

# 基于 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 及质量平衡混合模型 对浑河沈抚段氮素溯源研究

傅金祥,单敬敬,袁雅姝,吴睿,方珍,孙剑平

(沈阳建筑大学市政与环境工程学院,辽宁 沈阳 110168)

**摘要** 目的 研究浑河流域沈抚段氮污染现状,分析区域内氮污染来源,并估算其贡献率,实现准确追踪和定量外来性氮的目的,从而更好控制进入浑河流域的氮负荷.

**方法** 应用氮、氧同位素技术结合质量平衡混合模型,以浑河流域沈抚段地表水作为研究对象,分三个水期对研究区域内的水体样品和周边主要污染源样品进行采集及检测分析,并通过质量平衡混合模型对区域内几个重要端元的贡献率进行量化估算.

**结果** 在枯水期、平水期、丰水期,水体样品中 $\delta^{15}\text{N}$ 值分布范围分别为0.231%~1.511%、0.102%~1.364%、0.309%~1.788%, $\delta^{18}\text{O}$ 值分布范围分别为-0.343%~0.766%、-0.526%~0.404%、-0.461%~0.838%;综合污水、农业化肥和大气降水对氮污染的贡献率分布范围分别为12%~83%、4%~76%和2%~22%.  
**结论** 浑河流域沈抚段大部分水域氨氮和总氮超出地表水Ⅳ类标准的限值,氮污染严重.干流水体氮污染源主要来自周边综合污水的排放,其次来自化学肥料的淋洗和大气降水.

**关键词** 浑河流域沈抚段;氮、氧同位素技术;质量平衡混合模型;氮的贡献率

中图分类号 X522

文献标志码 A

## Study on Nitrogen Source of Shenfu Section of Hunhe River Basin Based on $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$

FU Jinxiang, SHAN Jingjing, YUAN Yashu, WU Rui, FANG Zhen,  
SUN Jianping

(School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168)

**Abstract:** This paper studies the current situation of nitrogen pollution in Shenfu section of Hunhe River basin, analyzes the source of nitrogen pollution in the area and estimates its contribution rate, and realizes the purpose of tracking and quantifying the external nitrogen accurately, so as to better control the nitrogen load into the Hunhe River basin. The method uses nitrogen and oxygen isotope techniques combined with the mass balance model, the surface water of Shenfu section in

收稿日期:2017-03-13

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项项目(2014ZX07202-011);住房和城乡建设部科技计划项目(2015-K7-006)

作者简介:傅金祥(1955—),男,教授,主要从事水污染控制理论与技术方面研究.

Hunhe River Basin was used as the object of study. The water samples and the main pollution sources samples in the study area were collected and tested in three water periods. And the contribution rate of several important end elements in the region was quantitatively estimated by the mass balance hybrid model. The distribution range of  $\delta^{15}\text{N}$  in the water samples was 0.231% ~ 1.511%, 0.102% ~ 1.364%, 0.309% ~ 1.788%, and the distributions of  $\delta^{18}\text{O}$  were -0.343% ~ 0.766%, -0.526% ~ 0.404%, -0.461% ~ 0.838%, respectively, in the dry season, normal season, and wet season. The distribution rate of integrated wastewater, agricultural fertilizers and atmospheric precipitation to nitrogen pollution is 12% ~ 83%, 4% ~ 76% and 2% ~ 22% respectively, and the distribution rate of nitrogen pollution is about 12% ~ 83%, 4% ~ 76% and 2% ~ 22%. The ammonia-nitrogen and total-nitrogen pollution in the water of the Shenfu section of the Hunhe River basin are much higher than that of the surface water IV, and the nitrogen pollution is mainly from the surrounding integrated wastewater discharge, followed by the leaching and precipitation of chemical fertilizers.

**Key words:** Hunhe river basin between shenyang and fushun; nitrogen and oxygen isotope techniques; mass balance hybrid model; contribution rate of nitrogen

辽宁省是农业大省,是我国重要的商品粮生产基地和工业生产基地<sup>[1]</sup>. 该地区经济发达,人口密集,生活用水和工业用水量大,水资源开发利用程度高,但其本身水资源贫乏,是我国严重缺水地区之一. 浑河对辽宁省而言,是非常重要的—条河流,浑河经过辽宁中部的城市地带,这里是传统的重工业区,人口密集,大量的城市废水被排放到其中<sup>[2]</sup>. 同一河流几十公里之内就流经沈阳、抚顺和其他几座城市,上游城市排放的污染物还没有完全净化干净<sup>[3]</sup>,就进入到了下游城市,下游城市又会排入大量的废水,废水的不断积累从而加剧了水环境污染. 研究区域—浑河流域沈抚段,正面临严重的水环境质量问题,其中氨氮超标最为严重,区域内河流水生态环境的安全性存在较大风险,并面临着严重威胁.

为实现国家和辽宁省有关规划提出的“浑河流域生态好转、城市段生态景观化总体目标要求,保证把沈抚连接带建成生态新城镇,浑河建成新的生态景观河”,迫切需要相关方面的技术支撑来解决水环境问题. 基于此,笔者采用水化学结合氮、氧同位素示踪技术<sup>[4-5]</sup>对浑河流域沈抚段氮污染现状进行研究,旨在弄清浑河流域沈抚段水体中氮的

时空分布特征、区域内的氮污染来源,并利用氮、氧同位素技术结合质量平衡模型估算研究区域内氮污染源的贡献比例,来实现准确追踪和定量化外来性氮的目的,从而更好控制进入浑河流域的氮负荷.

## 1 试 验

### 1.1 采样点布置

浑河流域沈抚段支流较多、河网密布,其中最主要的几条支流为张官河、杨官河、满堂河、白沙河、旧站河、李石河、仁镜河、友爱河和莲岛河. 在实地调研的基础上,结合谷歌卫星地图,选取对浑河水质污染影响较突出且具有代表性的仁镜河、旧站河、友爱河及莲岛河作为影响浑河沈抚段水质的重点支流. 对实地考察的情况进行分析,对浑河流域沈抚段重点支流汇入点和干流进行布点监测,具体布点情况及位置见图1.

分别于枯水期、平水期和丰水期对研究区域进行采样,选取 G1 ~ G10 等 10 个采样点共 60 个水样来反应浑河流域沈抚段的水质情况. 选取 P1、P2、P3、Z1、Z2、Z3、Z4 等 7 个具有代表性的采样点共 17 个水样用于浑河流域沈抚段水体中典型污染源综合污水来源,土壤取自研究区域内农田(黑土为主)及

河流周边土壤;化学肥料取自沈阳市面销售点销售的复合肥、尿素等化肥;大气降水取自课题研究期间沈阳市降雨及降雪样品,作为判断水体中硝酸盐氮来源的依据. 研究区域采样点位置及坐标见表1.

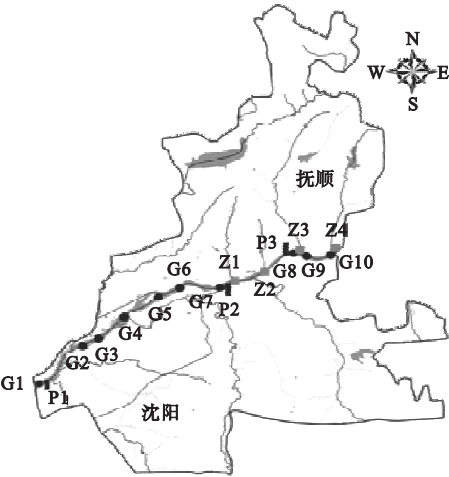


图1 研究区域采样点水系图

Fig.1 Water system diagram of sampling point in study area

表1 采样点名称及坐标

Table 1 The name of each sampling point

编号	名称	位置	坐标
G1	长青桥	干流	N41°45′ 10.45″ E123°29′ 32.06″
G2	王家湾橡胶坝	干流	N41°46′ 4.78″ E123°32′ 3.92″
G3	新立堡大桥	干流	N41°46′ 25.36″ E123°33′ 13.2″
G4	东陵大桥	干流	N41°48′ 37.1″ E123°34′ 33.7″
G5	干河子拦河坝	干流	N41°49′ 24.1″ E123°36′ 34.5″
G6	伯官大桥	干流	N41°49′ 46.1″ E123°39′ 30.3″
G7	高坎桥	干流	N41°49′ 50.8″ E123°39′ 39.6″
G8	高阳橡胶坝	干流	N41°49′ 53.68″ E 123°40′ 4.34″
G9	浑河大桥	干流	N41°51′ 37.43″ E123°44′ 59.53″
G10	和平桥	干流	N41°51′ 37.0″ E123°46′ 29.9″
P1	长青排污口	排污口	N41°45′ 8.40″ E123°29′ 35.09″
P2	下伯官排污口	排污口	N41°49′ 53.5″ E 123°40′ 4.7″
P3	高阳坝排污口	排污口	N41°51′ 35.5″ E123°42′ 30.5″
Z1	旧站河	支流	N41°51′ 11.8″ E123°41′ 33.4″
Z2	仁镜河	支流	N41°51′ 35.5″ E123°42′ 30.5″
Z3	友爱河	支流	N41°51′ 45.4″ E123°44′ 44.5″
Z4	莲岛河	支流	N41°51′ 51.7″ E123°46′ 51.2″

1.2 分析项目及检测方法

水样的 pH、温度和  $\rho(\text{DO})$  等参数采用便携式水质参数测定仪和便携式酸度计现场测定. 其他水质指标检测分析方法依据文献 [6], 并严格执行国家规定的相应规范标准, 具体项目及检测方法见表2.

表2 水质分析项目及检测方法

Table 2 Analysis project of water quality and testing methods

项目	检测方法
$\text{NO}_2^- - \text{N}$	N - (1 - 萘基) - 乙二胺分光光度法
$\text{NO}_3^- - \text{N}$	紫外分光光度法
$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	纳氏试剂光度法
TN	过硫酸钾氧化 - 紫外分光光度法
$\text{COD}_{\text{Cr}}$	重铬酸钾法

采集的水样经 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤后, 装于聚乙烯瓶中保存在  $-18\text{ }^\circ\text{C}$  的冷冻柜中, 用于氮、氧同位素值的预处理. 笔者采用两步化学还原法, 完成  $\text{NO}_3^-$  到  $\text{N}_2\text{O}$  的转换, 首先利用镉粉将  $\text{NO}_3^-$  还原成  $\text{NO}_2^-$ , 然后使用  $\text{NaN}_3$  将  $\text{NO}_2^-$  还原成  $\text{N}_2\text{O}$ , 再进行 IRMS 分析, 利用质谱仪同时测定氮、氧同位素值. 大气降水和化学肥料做同样的处理.

土壤中  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  同位素的测定基本过程: 首先利用 KCl 提取土壤的  $\text{NO}_3^- - \text{N}$ , 并测定  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  质量浓度, 然后采用生物法将样品中  $\text{NO}_3^-$  转化为  $\text{N}_2\text{O}$ , 最后利用痕量气体测定系统、同位素质谱仪测定  $\text{N}_2\text{O}$  气体氮、氧同位素值. 具体测定同位素值所需设备如表3所示.

表3 测定同位素值的主要设备

Table 3 The main equipment for determining isotope values

主要设备	规格、型号
流动注射分析仪	Lachant QC8000
超声清洗器	YL - 060S
痕量气体测定系统	Trace Gas
同位素质谱仪	Isoprime - 100

1.3 研究区域基本水质参数分析

水环境的基本水质参数,特别是水温、pH、溶解氧(DO)、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - N 和 COD<sub>cr</sub>等因素对水体中营养盐的迁移和转化十分重要<sup>[7]</sup>. 为了反映基本水质参数对水体中各种形态氮之间转化迁移的影响,笔者对研究区域水体

的水温、pH、 $\rho(\text{DO})$ 、 $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$  和  $\rho(\text{COD}_{\text{cr}})$ 等水质指标进行了检测.

枯水期、平水期和丰水期的数据分别来自2015年12月-2016年12月一年内实际调研数据,研究区域水体的基本水质参数测定结果见表4.

表4 研究区域基本水质参数

Table 4 Basic water quality parameters in study area

采样点	水温/℃			PH			$\rho(\text{DO})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$			$\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$			$\rho(\text{COD}_{\text{cr}})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$		
	枯水期	平水期	丰水期	枯水期	平水期	丰水期	枯水期	平水期	丰水期	枯水期	平水期	丰水期	枯水期	平水期	丰水期
G1	1.65	9.96	25.1	7.03	6.81	6.75	7.1	8.32	5.48	1.74	2.05	1.78	58.7	56	43.35
G2	1.45	10.65	25.25	7.02	7.05	7.2	8.41	7.79	8.87	1.69	2.09	1	42.7	37.35	37.35
G3	1.8	9.8	25.15	7.05	6.89	7.07	7.79	8.86	5.84	1.88	1.23	0.7	53	45.35	42
G4	2.05	10.45	25.65	7.56	7.11	7.15	8.51	7.94	6.62	1.59	0.93	0.6	43.15	46.65	29.15
G5	1.3	10.9	25.4	7.58	7.11	7.17	8.17	6.76	5.94	1.89	1.48	0.91	59.35	41.35	32
G6	2	9.5	24.45	7.35	7.49	7.05	6.9	8.2	3.45	2.61	2.22	1.43	73.5	47.35	32.7
G7	2.2	9.9	24.8	7.71	7.34	7.05	7.22	6.95	5.36	2.16	2.33	2	48	63.5	42
G8	4.95	12.85	25.35	7.75	7.71	7.73	9.17	9.1	8.89	2.73	1.23	1.18	62	77	60.5
G9	3.9	14.06	25.55	7.5	7.2	7.14	8.51	7.9	7	3.18	2.75	0.95	70	49.85	30
G10	3.5	12.45	25.1	7.52	7.37	7.28	7.22	7.38	6.63	1.34	1.45	0.93	57.15	54.65	37.3
均值	2.48	11.05	25.18	7.4	7.21	7.16	7.92	7.9	6.41	2.08	1.83	1.15	56.76	51.91	40.64

由表4可知,在丰水期、平水期、枯水期,研究区域内水体的水温、pH、 $\rho(\text{DO})$ 、 $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 和 $\rho(\text{COD}_{\text{cr}})$ 总体呈降低的趋势,且具有显著的季节性变化.其中水体的表层水温分布在1.3~25.65℃;pH分布在6.75~7.75,属于中性偏碱性; $\rho(\text{DO})$ 分布在3.45~9.18 mg/L, $\rho(\text{DO})$ 随着水体表层水温逐渐上升而渐渐降低; $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 分布在0.6~3.18mg/L,  $\rho(\text{COD}_{\text{cr}})$ 分布在29.15~73.5 mg/L. 研究区域内大部分水体的 $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 和 $\rho(\text{COD}_{\text{cr}})$ 都超出《地表水环境质量标准》(GB3838—2002)的Ⅳ类水的标准限值.

2 试验结果与分析

2.1 浑河流域沈抚段水体中不同形态氮的时空分布

研究区域水体中的 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 、

$\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 、 $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 和 $\rho(\text{TN})$ 范围分别为0.055~0.13 mg/L、0.87~4.90 mg/L、0.60~3.18 mg/L和1.6~7.15 mg/L,平均质量浓度分别为0.086 mg/L、3.05 mg/L、1.53 mg/L和4.56 mg/L.  $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 在枯水期、平水期和丰水期的平均质量浓度分别为0.090 mg/L、0.087 mg/L和0.079 mg/L; $\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 平均质量浓度分别为3.90 mg/L、3.21 mg/L和1.75 mg/L; $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 平均质量浓度分别为2.08 mg/L、1.83 mg/L和1.15 mg/L; $\rho(\text{TN})$ 平均质量浓度分别为5.61 mg/L、4.90 mg/L和2.82 mg/L. 通过对不同水期下采集样品的测定结果进行分析,得出不同形态氮的时空分布特征如图2所示.

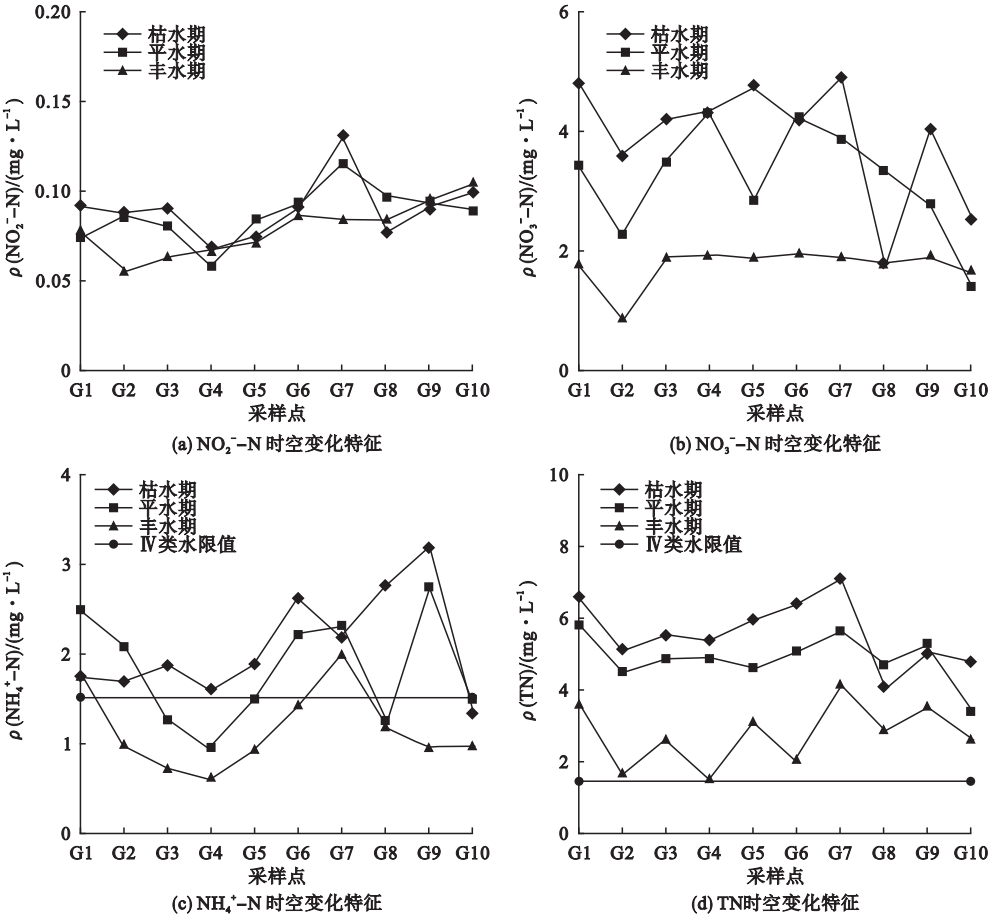


图2 研究区域水体中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和TN的时空变化特征

Fig. 2 The spatial and temporal variation of  $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  and TN in the study area

由图2可知,在枯水期、平水期、丰水期,研究区域内 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 、 $\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 、 $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 和 $\rho(\text{TN})$ 总体均呈现增长的趋势,其中 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 、 $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 和 $\rho(\text{TN})$ 季节性分布特征相似,而 $\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 季节性分布特征不明显。

由图2(a)可知, $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 最大值为枯水期的G7采样点,高达0.13  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。由于 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 很不稳定,一般在天然水体中其质量浓度不超过0.1  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,但G7采样点在枯水期和平水期的 $\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 相对较高,均超过0.1  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,表明该点在进行采样前的数月水体已受到含氮有机物的污染,调查显示,直接影响因素为下伯官排污口。

由图2(b)可知,G1、G7采样点 $\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 相对较高,其中G7采样点在枯

水期质量浓度高达4.9  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。水体受污主要是周边工业废水及生活污水的排放导致,另外,排污口污水的集中排放对水体水质的影响也很大。

由图2(c)可知, $\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 最大值为枯水期的G9采样点,高达3.18  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,超出地表水V类标准限值(2.0  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )1.59倍。G6、G8、G9等取样点氨氮质量浓度均较高,调查显示,河流周边居民较为密集,未经任何处理的生活污水、畜禽粪便直接排放;另外,支流及排污口对干流水质的影响也不容忽视。

由图2(d)可知, $\rho(\text{TN})$ 最大值为枯水期的G7采样点,高达7.15  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。一般情况下,随着河流由下向上的走向,水质会越来越好,但G7和G8等采样点的总氮质量浓度却



比下游高,由于周围汇入的支流、排污口的水质差,影响了采样点的水质.

判断水体中氮的来源,主要依靠于不同来源的氮污染物中  $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  的分布值相对明确这一特点. 通过研究区域不同形态氮的时空分布特征、气候和土地利用类型,选取综合污水、大气降水、化学肥料作为研究区域典型氮污染源的主要端元. 在不同水期,选取具有代表性的采样点进行采样工作,并检测其水样中的氮、氧同位素值,了解同位素的分布情况.

2.2 不同水期下水体中氮、氧同位素值的分布

浑河流域沈抚段典型特征源综合污水、农业化肥料、土壤和大气降水的氮同位素值  $\delta^{15}\text{N}$  分别分布在  $0.944\% \sim 2.421\%$ 、 $-0.523\% \sim 0.185\%$ 、 $0.376\% \sim 0.739\%$ 、 $-0.103\% \sim 0.193\%$ . 特征源综合污水的氧同位素值  $\delta^{18}\text{O}$  分布在  $-0.042\% \sim 0.753\%$ , 而特征源农业化肥料和特征源土壤中硝酸盐的氧同位素值  $\delta^{18}\text{O}$  按理论接近  $-0.56\%$ .

将文中实测数据与已有研究中对主要特征污染源氮、氧同位素值的分布图相结合<sup>[8-9]</sup>, 给出较为符合实际的浑河流域沈抚

段水体中典型污染源的氮、氧同位素值分布图(见图3).

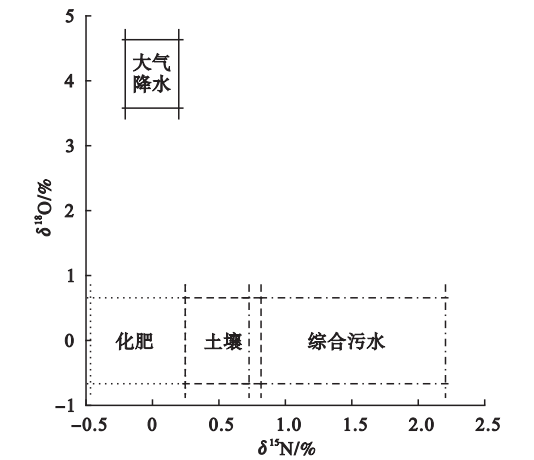


图3 浑河流域沈抚段典型污染源的  $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  特征值范围

Fig. 3 The characteristic value of  $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  in the study area

在枯水期、平水期和丰水期选取区域内10个具有代表性的采样点,检测其水样中的氮、氧同位素值,并结合浑河流域沈抚段典型污染源的氮、氧同位素分布图,明确枯水期区域内水体中氮、氧同位素值的分布特征,确定浑河流域沈抚段枯水期水体中氮污染的主要来源. 三个水期的氮、氧同位素值如表5所示.

表5 三个水期中  $\text{NO}_3^-$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  特征值  
Table 5 The values of  $\text{NO}_3^-$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  during the three periods

采样点	$\rho(\text{NO}_3^-)/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$			$\delta^{15}\text{N}/\%$			$\delta^{18}\text{O}/\%$		
	枯水期	平水期	丰水期	枯水期	平水期	丰水期	枯水期	平水期	丰水期
G1	7.1	4.1	3.11	1.429	0.7	1.346	-0.343	0.404	-0.461
G2	5.3	3.8	1.4	0.91	0.334	0.85	0.526	0.024	0.838
G3	4.5	2.1	2.15	0.988	0.102	0.444	0.675	0.012	0.284
G4	5.5	5	2.06	1.254	0.946	0.875	-0.099	-0.526	0.153
G5	5.7	3.6	2.19	1.511	0.292	0.309	0.342	0.076	0.046
G6	4.3	5.5	2.35	0.86	0.871	1.265	0.766	-0.364	0.042
G7	6.2	3.9	2.01	1.141	1.364	0.913	0.122	-0.329	0.564
G8	1.9	0.9	2.24	0.71	1.287	0.733	-0.076	-0.210	-0.01
G9	4.2	3.4	2.3	0.231	0.145	0.79	0.189	0.256	0.425
G10	5.2	4	1.96	1.06	0.656	1.788	0.634	0.392	-0.024
平均值	$5.19\pm1.58$	$3.63\pm1.32$	$2.06\pm0.42$	$1.019\pm0.371$	$0.67\pm0.451$	$0.931\pm0.436$	$0.274\pm0.376$	$-0.037\pm0.342$	$0.186\pm0.362$

2.2.1 枯水期水体中氮、氧同位素值的分布

由表5可知,研究区域枯水期采样点的硝酸盐氮的质量浓度为1.9~7.1 mg/L,平均值为 $(5.19 \pm 1.58)$  mg/L; $\delta^{15}\text{N}$ 分布在0.231%~1.511%,平均值为 $(1.019 \pm 0.371)\%$ ; $\delta^{18}\text{O}$ 分布在-0.343%~+0.766%,平均值为 $(0.274 \pm 0.376)\%$ .整个研究区域内的硝酸盐氮和氮、氧同位素值随流域沿程的变化趋势不明显.

图4为枯水期水体中 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 分布.由图可知,G9采样点的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为0.231%, $\delta^{18}\text{O}$ 值为0.189%,落于化学肥料的 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 分布范围内,说明G9采样点水体受到化学肥料的影响较大.G1、G2、G3、G4、G5、G6、G7、G10采样点的 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 均落于综合污水中 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 分布范围内,表明这些采样点附近水域主要受到流域周边综合污水排放的影响.G8采样点的 $\delta^{15}\text{N}$ 值介于土壤 $(0.519 \pm 0.193)\%$ 和综合污水 $(1.832 \pm 0.463)\%$ 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值,说明这个采样点附近水域受到土壤氮或综合污水影响的可能性很大<sup>[10-13]</sup>.此外, $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 的相关性很小. $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}$ 的比值不在1.3~2.1内<sup>[14]</sup>,所以枯水期水体中硝酸盐氮没有受到水体中微生物的反硝化作用的影响<sup>[15]</sup>.

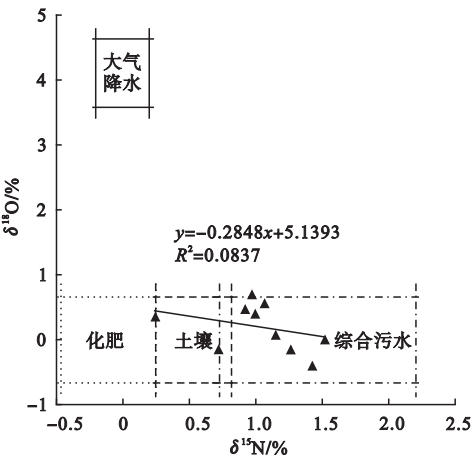


图4 枯水期水体中 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 分布

Fig. 4 The distribution of  $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  during the dry period

根据上述数据分析可知,浑河流域沈抚段水体中的氮、氧同位素值相对较大,说明研究区域水体氮污染严重.研究区域中下游G1、G2、G3、G4、G5、G6、G7采样点的 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 具有明显的综合污水的特征,故可判断枯水期水体中氮污染主要是来自流域周边综合污水的排放.

2.2.2 平水期水体中氮、氧同位素值的分布

由表5可知,研究区域平水期采样点的水样中硝酸盐氮的质量浓度分布在0.9~5.5 mg/L,平均值为 $(3.63 \pm 1.32)$  mg/L,相较枯水期而言,硝酸盐氮质量浓度有所降低; $\delta^{15}\text{N}$ 分布在0.102%~1.364%,平均值为 $(0.67 \pm 0.451)\%$ ; $\delta^{18}\text{O}$ 分布在-0.526%~0.404%,平均值为 $(-0.037 \pm 0.342)\%$ ,氮、氧同位素值和硝酸盐氮的趋势一样,相较枯水期的数据而言有所降低.整个研究区域内的硝酸盐氮和氮、氧同位素值随流域沿程的变化趋势不明显.

图5为平水期水体中的 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 分布.由图可知,G3、G9采样点的 $\delta^{15}\text{N}$ 值偏小,具有化学肥料同位素特征值的特点,说明这几个采样点附近的流域受到化学肥料的影响较大.调查发现,这两个采样点周边农田分布较多,所以可判断农业化肥的淋洗对其有很大影响.而G4、G6、G7、G8采样点的 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 都落于综合污水中 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 分布范围内,表明这些采样点附近水域主要受到流域周边污水排放的影响.G1、G2、G5、G10采样点的 $\delta^{15}\text{N}$ 值介于土壤 $(0.519 \pm 0.193)\%$ 和综合污水 $(1.832 \pm 0.463)\%$ 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值之间,说明这个采样点附近水域受到土壤氮或综合污水影响的可能性很大.同理, $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}$ 比值没有落于1.3~2.1内,硝酸盐氮没有受到水体中微生物反硝化作用的影响.

总体而言,浑河流域沈抚段水体中的硝酸盐氮和氮、氧同位素值相较枯水期的数据有所降低.研究区域水体中的氮素主要是来自流域周边污水的排放和农业化肥的淋洗.

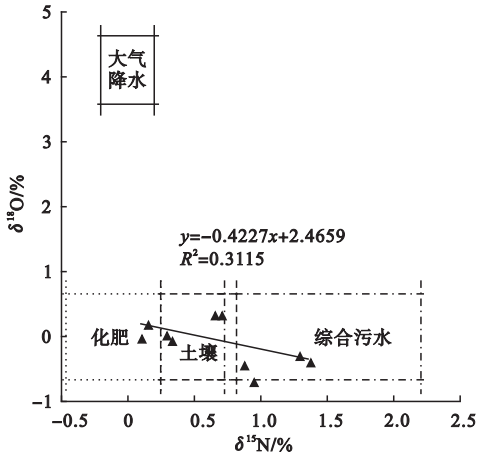


图5 平水期水体中的 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 分布

Fig. 5 The distribution of  $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  during the flat water period

2.2.3 丰水期水体中氮、氧同位素值的分布

由表5可知,研究区域丰水期采样点的硝酸盐氮的质量浓度分布在1.4 ~ 3.11 mg/L,平均值为 $(2.06 \pm 0.42)$  mg/L. 相较枯水期和平水期,硝酸盐氮质量浓度有所降低,可能是雨水稀释导致.  $\delta^{15}\text{N}$  分布在0.309% ~ 1.788%,平均值为 $(0.931 \pm 0.436)\%$ ;  $\delta^{18}\text{O}$  分布在 $-0.461\% \sim 0.838\%$ ,平均值为 $(0.186 \pm 0.362)\%$ . 丰水期的氮、氧同位素值要低于枯水期、高于平水期. 整个研究区域内的硝酸盐氮和氮、氧同位素值随流域沿程的变化趋势不明显.

图6为丰水期水体中的 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 分布. 由图可看出,G3、G5采样点的 $\delta^{15}\text{N}$ 值偏小,介于化肥 $(-0.169 \pm 0.354)\%$ 和土壤 $(0.519 \pm 0.193)\%$ 的 $\delta^{15}\text{N}$ 之间,说明该采样点的硝酸盐氮可能来自化学肥料或土壤. G1、G4、G6、G7、G10采样点的 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 均落于综合污水中 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 分布范围内,表明这些采样点附近水域主要受到周边污水排放的影响. G2采样点就 $\delta^{15}\text{N}$ 值而言,具有综合污水的特点,但是 $\delta^{18}\text{O}$ 值明显偏大,一方面,可能是地球的化学作用导致的同位素值的富集;另一方面,可能是有其他硝酸盐氮来源的存在. G8、G9采样点的 $\delta^{15}\text{N}$ 值介于土壤

$(0.519 \pm 0.193)\%$ 和综合污水 $(1.832 \pm 0.463)\%$ 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值之间,说明这个采样点附近水域受到土壤氮或综合污水影响的可能性很大. 同理, $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}$ 比值不在1.3 ~ 2.1,所以丰水期水体中硝酸盐氮不具备微生物反硝化作用的特点.

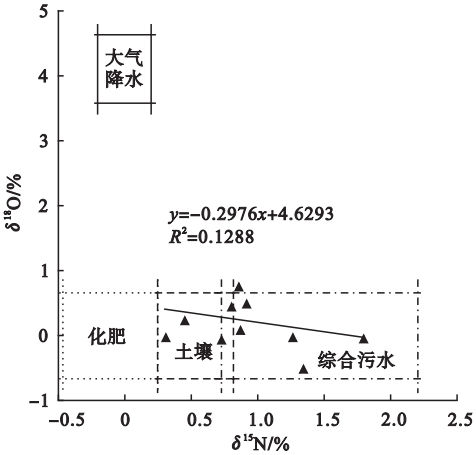


图6 丰水期水体中的 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 分布

Fig. 6 The distribution of  $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$  during the wet period

总体而言,浑河流域沈抚段水体中的硝酸盐氮相较枯水期和平水期的数据有所降低,这可能是受丰水期雨水稀释作用的影响;而氮、氧同位素值低于枯水期、高于平水期的值. 研究区域水体中的氮素主要是来自流域周边综合污水的排放和农业化肥的淋洗.

2.3 不同水期下主要端元对水体氮污染的贡献率

为了进一步定量分析浑河流域沈抚段水体中氮污染的来源,笔者引用质量平衡模型<sup>[16-20]</sup>,并将其与氮、氧同位素技术相结合,更好地确定水体中氮的主要来源,并估算不同端元对水体中硝酸盐氮的贡献率.

质量平衡模型数学表达式为

$$\delta^{15}\text{N} = \sum f_i \delta^{15}\text{N}_i, \tag{1}$$

$$\delta^{18}\text{O} = \sum f_i \delta^{18}\text{O}_i, \tag{2}$$

$$\sum f_i = 1. \tag{3}$$

式中: $f_i$ 为不同端元所占的权重; $\delta^{15}\text{N}_i$ 、 $\delta^{18}\text{O}_i$ 为不同端元的氮、氧同位素的平均特征值.



2.3.1 枯水期主要端元对水体氮污染的贡献率

图 7 为枯水期水体中不同端元的贡献率. 由图可知,研究区域枯水期综合污水、化学肥料和大气降水对氮污染的贡献率分布分别在 29% ~ 83%、17% ~ 53% 和 2% ~ 16%. 其中,G1、G2、G3、G4、G5、G6、G7、G10 采样点综合污水的贡献率最大;其次是化学肥料,主要表现在 G8、G9 采样点;最后是大气降水.

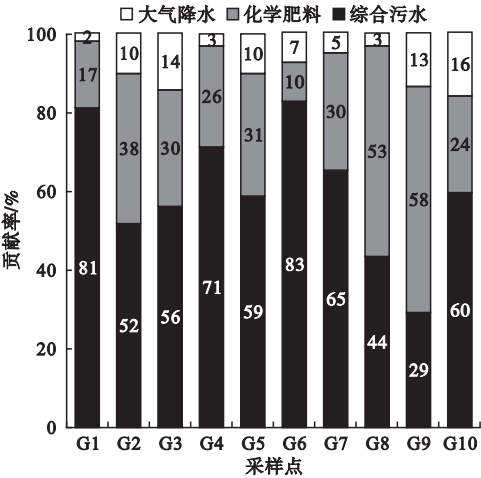


图 7 枯水期水体中不同端元的贡献率

Fig. 7 The contribution proportion of different nitrogen source during the dry period

从空间分布上分析,G1、G10 采样点综合污水对氮污染的贡献率均达 80% 以上,由于该区域周围居民密集且集中,人为造成的外来污染较多,而长青桥排污口和下伯官排污口污水的汇入对它们的影响也较大. 枯水期化学肥料对氮污染贡献率的最大值为 58%,具体体现在 G9 采样点. 总体而言,研究区域枯水期水体中的氮污染主要的贡献来自综合污水和化学肥料.

2.3.2 平水期主要端元对水体氮污染的贡献率

图 8 为平水期水体中不同端元的贡献率. 由图可知,研究区域平水期综合污水、化学肥料和大气降水对氮污染的贡献率分布分别 12% ~ 77%、16% ~ 76% 和 4% ~ 14%.

G4、G6、G7、G8、G10 采样点综合污水的贡献率最大;其次化学肥料也贡献了相当大的一部分氮,主要表现在 G1、G2、G3、G5、G9 采样点;最后大气降水仅为研究区域水体贡献了小部分的氮.

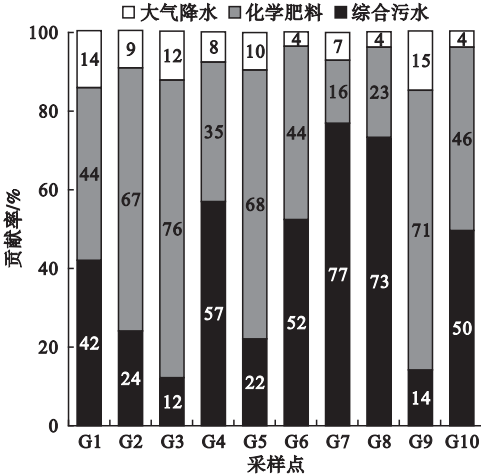


图 8 平水期水体中不同端元的贡献率

Fig. 8 The contribution proportion of different nitrogen source during the flat water period

从空间分布上分析,G2、G3、G5、G9 采样点化学肥料对氮污染的贡献率都在 60% 以上,由于这几个采样点附近是农村生活区和农业区,在平水期(春季)农田大量施用化肥,化学肥料的淋洗作用增强. 平水期综合污水对氮污染贡献率的最大值为 77%,具体体现在 G8 采样点.

总体而言,研究区域平水期水体中的氮污染主要来自于综合污水和化学肥料,且平水期化学肥料的贡献率较枯水期而言有所增加,这是由于农业化肥的淋洗作用增强所致.

2.3.3 丰水期主要端元对水体氮污染的贡献率

图 9 为丰水期水体中不同端元的贡献率. 由图可知,研究区域丰水期综合污水、化学肥料和大气降水对氮污染的贡献率分布分别为 23% ~ 78%、4% ~ 65% 和 2% ~ 22%. G1、G2、G4、G6、G7、G9、G10 采样点综合污水的贡献率最大;其次是化学肥料,主要表现在 G3、G5、G8 采样点;大气降水仅为研究区

域水体贡献了小部分的氮。

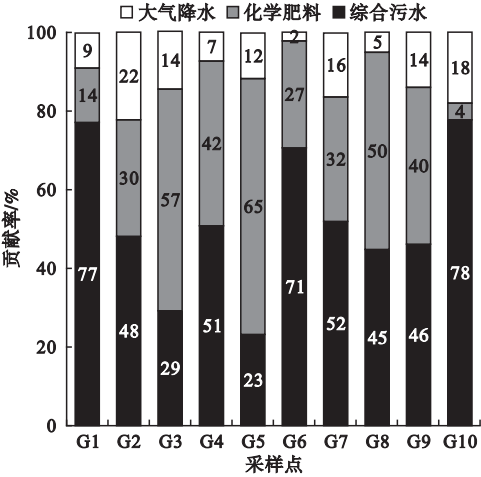


图 9 丰水期水体中不同端元的贡献率

Fig. 9 The contribution proportion of different nitrogen source during the dry period

从空间分布上分析,G1、G6、G10 采样点综合污水对氮污染的贡献率均达 70% 以上,由于该区域周围居民密集且集中,人为造成的外来污染较多,长青桥排污口和下伯官排污口污水的汇入对其影响也不容忽视. 丰水期化学肥料对氮污染贡献率的最大值为 65%,具体体现在 G5 采样点.

总体而言,研究区域丰水期水体中的污染源主要来自于综合污水和化学肥料,丰水期大气降水的贡献率较枯水期和平水期而言有所增加,这是由于丰水期降雨较频繁且时间密集所致.

3 结 论

(1)对研究区域水体中不同形态氮的时空分布特征进行分析,数据显示,在枯水期、平水期、丰水期,各种无机氮的质量浓度均呈现增长的趋势. 区域内大部分水域的氨氮和总氮含量超出了地表水Ⅳ类标准的限值.

(2)研究区域水体中硝酸盐氮的氮、氧同位素值分布具有明显的时空分布特征,在枯水期、平水期、丰水期,总体呈现出降低的趋势. 根据氮、氧同位素值的分布情况显示,区域内水体的氮污染主要来自综合污水、农

业化肥及大气降水.

(3)基于质量平衡混合模型对研究区域水体中氮污染贡献率进行估算,数据显示水体中的氮污染主要来自综合污水,其次是化学肥料,大气降水也贡献了一部分的氮. 其中,综合污水、农业化肥和大气降水的贡献率分布范围分别为 12% ~ 83%、4% ~ 76% 和 2% ~ 22%.

参考文献

[ 1 ] 刘立权,宋国献,韩冰,等. 辽宁省实施国家农业综合开发水土保持项目的成效及经验[J]. 中国水土保持,2015(1):25-27.  
(LIU Liquan, SONG Guoxian, HAN Bing, et al. Effect and experience of implementing national agricultural comprehensive development soil and water conservation project in Liaoning province [J]. Soil and water conservation in China,2015(1):25-27.)  
[ 2 ] 卢抒桢. 辽河流域重金属污染分析及风险评估[D]. 北京:北京交通大学,2014.  
(LU Shuyi. Pollution analysis and risk assessment of heavy metals in Liaohe river basin[D]. Beijing:Beijing Jiaotong University,2014.)  
[ 3 ] 郑斌. 中国城市群环境合作机制构建研究[D]. 青岛:中国海洋大学,2008.  
(ZHENG Bin. Study on the construction of environmental cooperation mechanism of urban agglomeration in China [D]. Qingdao: Ocean University of China,2008.)  
[ 4 ] 袁雅姝,方珍,傅金祥. 浑河流域沈抚段枯水期氮污染特征研究[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版),2016,32(4):726-736.  
(YUAN Yashu, FANG Zhen, FU Jinxiang. Characteristics of nitrogen pollution in Shen Fu section of Hunhe river basin during dry season [J]. Journal of Shenyang construction university(natural science),2016,32(4):726-736.)  
[ 5 ] 张俊萍. 利用 N、O 同位素技术研究太尉运河中氮的分布特征及来源[D]. 淮南:安徽理工大学,2015.  
(ZHANG Junping. The distribution characteristics and sources of N、O isotopes of nitrogen in Tai Li canal [D]. Huainan: Anhui University of Science And Technology,2015.)  
[ 6 ] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京:中国环境科学出版社,2002.  
(State Environmental Protection Administration. Water and wastewater monitoring and a-

- analysis [M]. Bingjing: Environmental & Science, 2002. )
- [7] 付丹. 黄河兰州段水体磷素(P)污染水平及其传输通量的研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2008.  
(FU Dan. Study on phosphorus (P) pollution level and its transport flux in Lanzhou section of the Yellow River [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2008. )
- [8] XUE D, BOTTE M, BAETS J, et al. Present limitations and future prospects of stable isotope methods for nitrate source identification in surface and ground water [J]. Water research 2009, 43(5): 1159 – 1170.
- [9] LEE K S, BONG Y S. Tracing the sources of nitrate in the Han river watersheds in Korea, using  $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$  and  $\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3$  values [J]. Science of the total environment, 2008, 395(2/3): 117 – 124.
- [10] 蔡晔, 林怡雯. 利用改进的内梅罗指数法模型评价苏州市内外城河水质[J]. 化学分析计量, 2015(2): 84 – 87.  
(CAI Ye, LIN Yiwen. Suzhou city river water quality evaluation and using the Nemero index method improved model [J]. Chemical analysis and measurement, 2015(2): 84 – 87. )
- [11] VIVIANA R, ELISA S, ENRICO A. The use of nitrate to identify contamination sources in the Bou-Areg aquifer [J]. Earth and planetary science, 2013(7): 729 – 732.
- [12] YANG Y Y, TOOR G S.  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  reveal the sources of nitrate-nitrogen in urban residential storm water runoff [J]. Environmental science & technology, 2016, 50(6): 2881 – 2889.
- [13] 陈凌霄. 水化学和氮同位素结合的方法评价西湖水质、预测氮污染源并估算污染物入湖通量[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2014.  
(CHEN Lingxiao. Evaluation of water quality in West Lake, prediction of nitrogen pollution sources and estimation of pollutant inflow into lake by water chemistry and nitrogen isotope combination method [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2014. )
- [14] CHEN Zixiang, LIU Guang, LIU Weiguo, et al. Identification of nitrate sources in Taihu lake and its major inflow rivers in China, using  $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3$  和  $\delta^{18}\text{O} - \text{NO}_3$  values [J]. Water science & technology, 2016, 66(3): 536 – 542.
- [15] 贺晓蕾, 张彦. 同位素示踪技术在环境领域中的应用研究 [J]. 环境科技, 2011, 24(5): 70 – 73.  
(HE Xiaolei, ZHANG Yan. Application of isotope tracer technique in environmental field [J]. Environmental science & technology, 2011, 24(5): 70 – 73. )
- [16] PENG T R, WANG C H, SU S M, et al. Identification of groundwater sources of a local-scale creep slope: using environmental stable isotopes as tracers [J]. Journal of hydrology, 2010, 381(1/2): 151 – 157.
- [17] MAURYA A S, SHAHL M, DESHPANDE R D, et al. Hydrograph separation and precipitation source identification using stable water isotopes and conductivity: river Ganga at Himalayan foothills [J]. Hydrological processes, 2011, 25(10): 1521 – 1530.
- [18] VANDERZALM J L, JEUKEN B M, WISCHUSEN J D H, et al. Recharge sources and hydrogeo chemical evolution of groundwater in alluvial basins in arid central Australia [J]. Journal of hydrology, 2011, 397(1/2): 71 – 82.
- [19] PENG T S, LU W C, CHEN K Y, et al. Groundwater-recharge connectivity between a hills-and-plains' area of western Taiwan using water isotopes and electrical conductivity [J]. Journal of hydrology, 2014, 517(1/4): 226 – 235.
- [20] 刘建, 刘丹. 基于稳定环境同位素质量平衡模型的隧道涌水来源识别 [J]. 现代隧道技术, 2015, 52(6): 106 – 110.  
(LIU Jian, LIU Dan. Source identification of tunnel water gushing based on stable environmental isotope mass balance model [J]. Modern tunnel technology, 2015, 52(6): 106 – 110. )