

五川源头溪流系统氮的迁移和转化

王吉苹¹, 曹文志^{2,*}, 朱木兰¹, 王巧稚², 黄一山²

(1. 厦门理工学院水资源环境研究所, 厦门 361005;

2. 厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室, 环境科学研究中心, 厦门 361005)

摘要: 利用氮稳定同位素法、综合常规水样监测以及微环境培养方法探讨了五川农业溪流沿程氮的迁移转化过程。结果表明, 溪流沿程 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度变化范围为 $0.5 \sim 4.5 \text{ mg L}^{-1}$, 平均为 1.26 mg L^{-1} , 且多数月份总体上呈逐渐升高的趋势, 同时 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 存在降低趋势, 两者呈线性负相关 ($R^2 > 0.80$), 表现明显的硝化过程典型特征。各采样点的 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 DO 、 DOC 浓度与 $\text{NO}_3\text{-N}$ 也存在一定的线性相关关系, 说明了硝化过程的发生和氮在不同形态之间的转化。溪流水体微环境培养实验证明了水体中的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度在培养期内并无明显变化, 以上数据和关系充分表明了流域沿程地表径流氮素输入和溪流系统沉积物和水体界面的硝化过程共同作用可能是五川溪流沿程 $\text{NO}_3\text{-N}$ 与 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度升高, 而 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值减小的主要原因。因此, 在农业流域的污染源评价中, 需要重新审视和调查河道系统内部氮的转化和贡献。

关键词: 源头溪流; $\delta^{15}\text{N}$; 硝化; 迁移转化

文章编号: 1000-0933(2009)01-0351-08 中图分类号: Q178, X522 文献标识码: A

Nitrogen transports and transformations in the Wuchuan headwater stream

WANG Ji-Ping¹, CAO Wen-Zhi^{2,*}, ZHU Mu-Lan¹, WANG Qiao-Zhi², HUANG Yi-Shan²

1 Water Resources and Environmental Institute, Xiamen University of Technology, Xiamen 361005, China

2 State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Environmental Science Research Center, Xiamen University, Xiamen 361005, China

Acta Ecologica Sinica, 2009, 29(1): 0351 ~ 0358.

Abstract: Nitrogen isotope and traditional water sampling, together with microcosm incubations were used to investigate processes of nitrogen downstream transports and transformations within the Wuchuan stream. Results showed $\text{NO}_3\text{-N}$ concentrations varied downstream ranging from 0.5 to 4.5 mg L^{-1} for most of sampling months with a mean of 1.26 mg L^{-1} in the stream. However, nitrate isotope $\delta^{15}\text{N}$ decreased downstream, comparing to increased trend in $\text{NO}_3\text{-N}$ concentration. The relationship between downstream $\text{NO}_3\text{-N}$ concentrations and nitrate $\delta^{15}\text{N}$ with a R^2 exceeding 0.8 can be characterized as a typical process of nitrification. The relationships between $\text{NO}_3\text{-N}$ concentrations and $\text{NO}_2\text{-N}$, dissolved oxygen, dissolved organic carbon concentrations for the sampling sites also indicated strong nitrification processes and consequent nitrogen transformations between nitrogen forms in the stream. Microcosm study of surface water from the stream showed that no significant change in $\text{NH}_4\text{-N}$ and $\text{NO}_3\text{-N}$ concentrations occurred during the five-day incubations. All the information and relationships showed that the downstream increases in $\text{NH}_4\text{-N}$ and $\text{NO}_3\text{-N}$ concentrations, and the downstream decreases in nitrate $\delta^{15}\text{N}$ within the stream obviously resulted from the nitrogen input from surface runoff flowing into the channel, and also nitrogen transformations by nitrification occurred between stream sediment and overlying water within the channel. Therefore, it is essential to take the sources from nitrogen transformations within streams into account and to evaluate their contributions in pollution assessments at catchment scales.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40671116); 福建省自然科学基金重点资助项目(D0720002); 国家教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目; 福建省高校新世纪优秀人才支持计划资助项目; 厦门市科技计划指导性资助项目(3502Z20077014)

收稿日期: 2007-08-18; 修订日期: 2008-01-07

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: wzcao@xmu.edu.cn

Key Words: headwater stream; $\delta^{15}\text{N}$ value; nitrification; transports and transformations

地表径流和地下潜流携带源头流域陆地生态系统的水分和氮等营养元素进入溪流河道之后,传统观点认为源头溪流沿河道纵向剖面是一个相对不活泼的载体,各形态氮素之间的转化是一个保守的过程,但研究表明源头溪流因具有较浅的河床及较高的表面积与容积比的河道,输入溪流中的 NH_4^+ 和 NO_3^- 可发生活泼的生物地球化学转化反应,如生物吸收、铵化、硝化和反硝化等过程,并受外源输入和底泥的再悬浮过程控制^[1~7]。

由于缺乏有力的工具追踪氮素在水中的迁移和转化信息,无机态氮沿溪流路径的生物地球化学循环至今为止仍然不是很清晰。20 世纪 70 年代以来,人们逐渐认识到硝酸盐中的氮同位素组成不仅是判定其来源的有力工具,而且可以为氮的转化过程例如氨的挥发、植物吸收和生物硝化、反硝化过程提供线索^[8]。因此利用氮稳定同位素方法并结合其它分析实验方法可以阐明溪流系统氮素的迁移与转化机制。

本文旨在对典型源头农业流域——五川溪流的地表无机氮素,主要指铵氮($\text{NH}_4\text{-N}$)和硝氮($\text{NO}_3\text{-N}$)的动态变化进行分析,探讨该溪流氮素在河道系统中的迁移与转化特征。

1 原理与方法

1.1 溪流系统氮的生物地球化学过程

溪流系统的 NH_4^+ 在沿河的迁移过程中易被沉积物吸附,藻类植物、细菌和真菌等吸收或发生硝化和反硝化作用。矿化作用则主要发生在河床底部,产生 NH_4^+ ,并可转化成 NO_3^- 。 NO_3^- 容易被异养生物吸收,也易被河床底部沉积物的反硝化作用消耗,并释放出氮气。同时,由于水与沉积物间隙水中元素的交换作用,沉积物的 NH_4^+ 和 NO_3^- 又可以再悬浮到水体中,是河床底部生物有机质的吸收、矿化、反硝化等作用的综合结果^[9]。

反硝化的典型特征是伴有同位素分馏,在此过程中,轻同位素 ^{14}N 被微生物优先新陈代谢而消耗,并转化为 N_2 和 N_2O 。由于此效应可引起系统中的 NO_3^- 富含重同位素 ^{15}N ^[10~13];硝化过程则相反,系统中的 NH_4^+ 的轻同位素 ^{14}N 被优先氧化,使 NO_3^- 富含轻同位素,因此随着硝化过程的持续发生, NO_3^- 浓度增加, $\delta^{15}\text{N}$ 值减小^[14~16];而植物的吸收过程虽可降低 NO_3^- 的浓度,但不发生同位素分馏,因此, $\delta^{15}\text{N}$ 的值不发生变化^[12]。

1.2 研究区概况

研究区五川流域位于福建省九龙江中上游,南靖县城的东南部,地处东经 $117^\circ 29'$,北纬 $24^\circ 26'$ 。流域面积为 1.88 km^2 ,属亚热带海洋性气候,多年平均降雨量 1720 mm 。流域土地利用以林地(42.7%)和果园(40.2%)为主,其次是香蕉(7.5%),另有少量的水稻、蔬菜、水(渔)塘和居住地。流域耕作土壤主要是洪积和冲积物上发育的水稻土,有机质含量在 $10\sim 20\text{ g kg}^{-1}$ 左右,pH 值为 $4.0\sim 4.8$,平均 4.3。土壤质地主要是沙土、壤质沙土或沙壤土,土壤肥力较低^[17,18]。该流域已经积累较多的定位研究工作,如对流域大气干湿沉降和地表降雨径流氮磷的流失特征分析、流域氮收支的估算、面源污染模型的开发与应用等^[18~22]。

1.3 采样方案与实验方法

考虑流域土地利用方式,在五川溪流沿程布设采样点用酸洗后的聚乙烯瓶采集水样,SA、SB 为 2006 年 9 月新加样点(图 1),浅层地下水采样井位布设情况见图 1。流域采样点的水文背景条件和水化学特征以及水样具体采集方法见 Cao 等人的描述^[22]。水质常规分析采样时间为 2005 年的除 6 和 10 月(台风等原因)的每月基流期,水样采集后冰冻,并于 24h 内在实验室内处理并测定。稳定同位素的采样分析时间为 2005 年的 4~9 月,2006 年的 9 月和 12 月以及 2007 年 1 月。

1.3.1 常规分析

地表水与地下水的样品首先经过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的醋酸纤维滤膜过滤后,采用紫外分光光度法测定硝氮($\text{NO}_3\text{-N}$)的浓度,纳氏试剂光度法测定铵氮($\text{NH}_4\text{-N}$)的浓度,硝酸银滴定法测定氯化物(Cl^-)的浓度^[23]。

1.3.2 硝态盐(NO_3^-)中 $\delta^{15}\text{N}$ 的测定

硝酸盐(NO_3^-)中氮同位素比值($\delta^{15}\text{N}$)的测定采用了改进的离子交换-扩散法^[24,25]。先将经过滤后的水样通过 Al_2O_3 层析柱,除去水样中干扰离子交换的杂质,然后通过阴离子交换树脂(AG1-X8, Bio-Rad)色层柱,

用 40 mL 2 mol L⁻¹ KCl 溶液进行洗脱,得到浓缩的 NO₃⁻ 溶液。在浓缩液中加入定氮合金和 MgO 粉末,使 NO₃⁻ 还原成 NH₃,恒温震荡扩散 10 d,用稀硫酸吸收挥发出来的 NH₃。得到的铵盐加入次溴酸盐溶液,把 NH₄⁺ 氧化成 N₂,经质谱仪(MAT-251)进行测定。

1.3.3 微环境培养实验

为消除溪流沉积物的影响,采集了溪流源头(S1)和出口(S5)样点表层水样进行室内微环境培养实验^[26]。

将水样放入 250 ml 锥形瓶,瓶口用 2 层纱布包裹,防止灰尘进入,瓶体用铝箔纸包好以避光,将锥形瓶放入恒温振荡器中,设置温度为 20 ℃,转速 80 r·min⁻¹,模拟去除浮游植物光合作用和自然状态下溪流水体的流动情况。将振荡器放在通风处培养 4~5 d,每天同一时间取样测定 NO₃-N 和 NH₄-N 浓度。测定方法同上。

2 结果与分析

2.1 溪流 NO₃-N 和 NH₄-N 的沿程变化特征

2005 年五川溪流源头(S1)到出口(S5)的 NO₃-N 浓度变化范围为 0.5~4.5 mg L⁻¹,平均值 1.26 mg L⁻¹,最高浓度值出现在 2 月份的 S3 样点,最低值也出现在 1 月份的 S3。NH₄-N 浓度在 0.05~1.57 mg L⁻¹ 内变化,平均值 0.51 mg L⁻¹,最高浓度值出现在 8 月份的 S5 样点,最低值出现在 7 月份的 S1。总体来看,溪流中 NO₃-N 浓度大于 NH₄-N 浓度,其浓度波动幅度也大。从溪流上游到下游沿程来看,多数月份的 NO₃-N 浓度均表现为递增的趋势(图 2),NH₄-N 浓度沿程逐月也均存在明显递增(图 3),中间仅有个别采样点位的浓度异常。S1~S5 样点 NH₄-N 和 NO₃-N 的 2005 年平均浓度(10 个月的算术平均值)也呈现升高趋势。这种变化趋势是由于农业流域多通道输入贡献以及溪流河道中多种生物地球化学过程综合作用的结果。

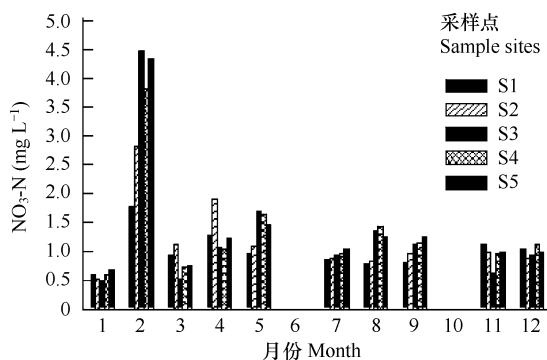


图2 五川溪流 NO₃-N 浓度变化特征(2005)

Fig. 2 Monthly NO₃-N concentrations in 2005

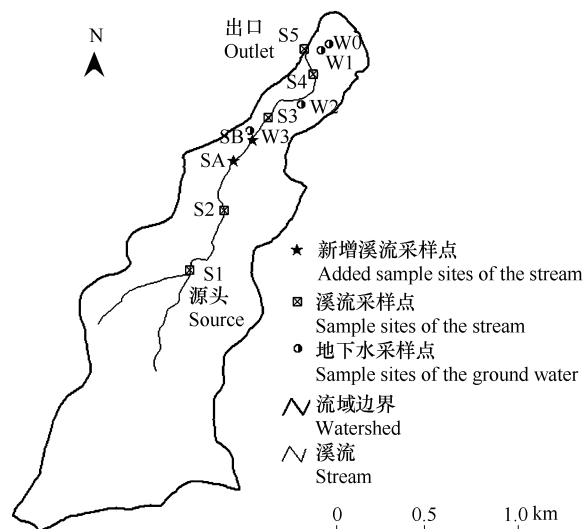


图1 五川流域溪流和地下水采样点

Fig. 1 Sample sites for stream and groundwater in the Wuchuan catchment

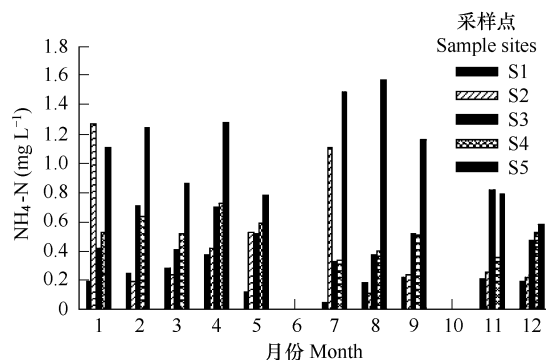


图3 五川溪流 NH₄-N 浓度变化特征(2005)

Fig. 3 Monthly NH₄-N concentrations in 2005

2.2 地表径流的氮素输入

流域沿程农业土地利用方式的变化和人类活动将会影响溪流水体的氮循环过程。S1~S5 样点周围多为耕地或鱼塘,沿程从上游到下游耕地面积的增加及农业活动的频繁,可能是 NO₃-N 和 NH₄-N 浓度升高的原因之一。

五川流域的主要氮素输入为碳胺和尿素等含氮肥料的施用^[18],水解后均会生成 NH₄⁺,由于流域土壤偏酸性(pH 4.0~4.8,平均 4.3),晶层一面的 OH 原子团全部离解,土壤胶体带正电荷^[27, 28],NH₄⁺ 不易被土壤

吸附。因此,随沿程耕地面积的增加,过量的 NH_4^+ 随地表径流逐渐进入溪流导致水体 NH_4^+ 浓度递增。稳定同位素分析表明, NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值除 2006 年 9 月 24 日的部分样点的 $\delta^{15}\text{N}$ 值大于 14‰,符合有机粪肥来源氮的特征外,其余样点和采样时间的 $\delta^{15}\text{N}$ 值在 -2.4‰~9.88‰之间变化,符合无机化肥来源(-7‰~+5‰)和土壤有机氮来源(-3‰~+8‰)的特征^[29]。说明化肥随地表径流流失,是溪流沿程 $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度变化的原因之一。

2.3 地下潜流补给

因 Cl^- 的生物地球化学行为比较稳定,结合常规分析实验可以作为判别地下潜流来源的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 是否补给溪流的辅助工具^[30]。2006 年的 4 月和 8 月、2007 年的 1 月测定的溪流样点 S1~S5 和浅层地下水井位 W0~W3 中的 Cl^- 浓度结果表明,湿润季节(4、8 月份)溪流 Cl^- 浓度大致小于浅层地下水中浓度(表 1),而相应的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度大部分高于浅层地下水,说明浅层地下水并非溪流中 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的主要来源。而干旱季节(1 月份)两者的 Cl^- 和相应的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度接近(表 1),浅层地下水与溪流之间可能存在水体和物质的交换。

因此,浅层地下水的补给可能会稀释溪流中溶解态氮的浓度,不可能导致溪流中的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 和 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度升高。浅层地下水的稳定同位素分析表明,W0、W2 和 W3 水样中 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值分别为 6.73‰、8.00‰和 8.95‰,均接近溪流水体硝态氮的 $\delta^{15}\text{N}$ 值,也说明了地下潜流的补给并非溪流 $\text{NO}_3\text{-N}$ 和 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度沿程升高的直接原因。

表 1 溪流和浅层地下水 Cl^- 与 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度 (mg L^{-1})

Table 1 $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NH}_4\text{-N}$ and Cl^- concentrations of Wuchuan stream and groundwater

采样点 Sample sites	4 月 (2006) April 2006			8 月 (2006) August 2006			1 月 (2007) January 2007		
	$\text{NH}_4\text{-N}$	$\text{NO}_3\text{-N}$	Cl^-	$\text{NH}_4\text{-N}$	$\text{NO}_3\text{-N}$	Cl^-	$\text{NH}_4\text{-N}$	$\text{NO}_3\text{-N}$	Cl^-
S1	0.35	0.89	2.79	0.08	0.42	0.00	0.26	0.33	25.80
S2	0.29	0.87	4.65	0.23	0.56	0.97	0.38	0.44	48.37
S3	0.44	0.85	N*	0.76	1.12	0.97	1.40	0.47	22.57
S4	0.66	0.89	N	0.66	1.07	0.97	1.45	0.48	39.77
S5	1.63	0.99	N	0.13	0.74	0.97	2.17	0.66	3.22
W0	0.35	0.18	13.95	0.25	0.14	9.66	0.37	0.11	32.25
W1	0.49	0.59	23.25	0.29	0.88	53.12	0.89	1.26	41.92
W2	1.75	0.19	2.79	1.58	0.10	N*	1.37	0.09	37.09
W3	0.49	0.22	3.72	0.01	0.08	2.90	0.42	0.08	72.02

* N 表示浓度低于方法的检测限 N represents concentrations for $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, Cl^- are lower than detectability of the experimental method

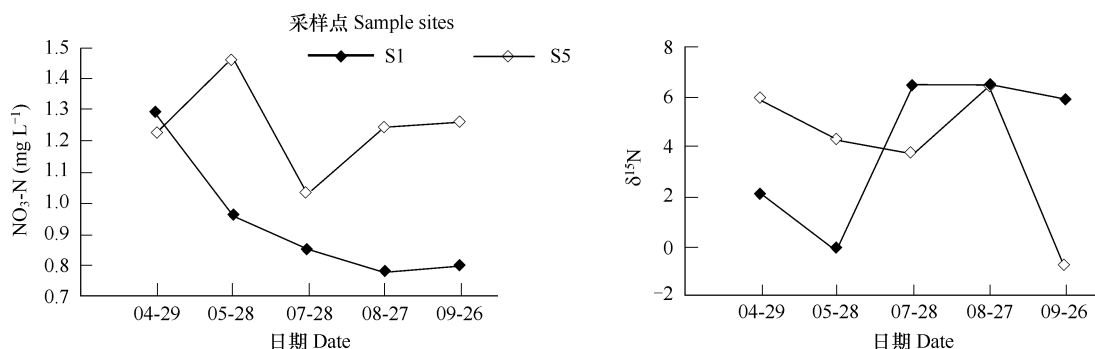
2.4 溪流的硝化作用

溪流沿程的硝化作用可使 NH_4^+ 氧化成 NO_3^- , 因此硝化作用也可能是河道沿程 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度增加的原因之一。

2.4.1 溪流源头和出口 $\text{NO}_3\text{-N}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 的变化特征

2005 年 4 月到 9 月溪流源头(S1)和出口(S5)采样点的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度和 $\delta^{15}\text{N}$ 的测定表明源头 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度从 4 月份的 1.29 mg L^{-1} 减小为 9 月份的 0.80 mg L^{-1} , 减小趋势明显; $\delta^{15}\text{N}$ 值从 4 月份的 2.07‰减小为 5 月份的 -0.19‰, 7、8、9 月份又增加到 6‰以上。而出口处 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度变化范围为 $0.85 \sim 1.46 \text{ mg L}^{-1}$, 先增大后减小再增大, 变化规律不显著; $\delta^{15}\text{N}$ 值从 4 月份的 5.89‰减小为 9 月份的 -0.756‰(图 4)。以上数据说明 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度和 $\delta^{15}\text{N}$ 值在季节时间尺度上没有明显的变化规律。

然而, 比较溪流源头和出口的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度与 $\delta^{15}\text{N}$ 值发现, 在 7~9 月份, 流域出口的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度均高于源头, 而 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值却均低于源头。这说明溪流随着 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度沿程增加的同时, $\delta^{15}\text{N}$ 值不断地减小, 表现出硝化过程的典型特征^[14, 15]。

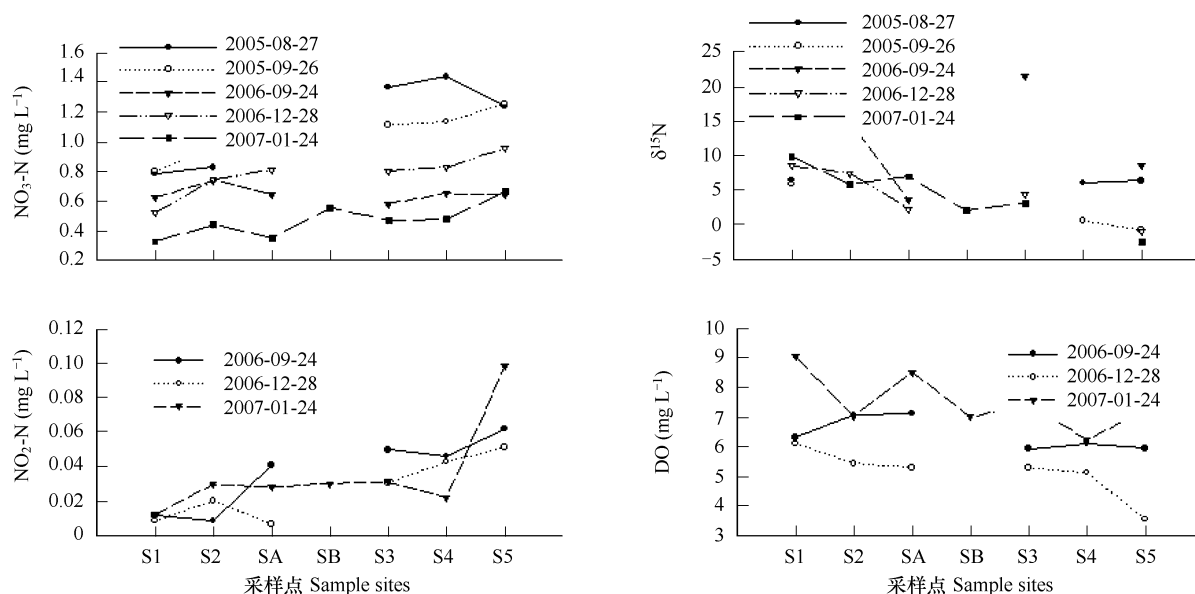
图4 五川溪流源头(S1)和出口(S5)采样点 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 值随时间变化特征Fig. 4 Downstream variation in $\text{NO}_3\text{-N}$ and $\delta^{15}\text{N}$ within the Wuchuan stream

2.4.2 溪流沿程 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、DO 和 $\delta^{15}\text{N}$ 的变化

为了进一步证明硝化作用在溪流沿程氮的迁移转化过程中的作用,相应地在溪流原采样点位 S2 ~ S3 之间、新增采样点位 SA、SB(图1),进一步分析了氮的各形态、溶解氧(DO)、溶解有机碳(DOC)浓度和 $\delta^{15}\text{N}$ 值。

(1) $\text{NO}_3\text{-N}$ 与其 $\delta^{15}\text{N}$

总体来说,溪流较低 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度的点一般对应着较高的 $\delta^{15}\text{N}$ 值,即随着 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度的升高, $\text{NO}_3\text{-N}$ 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值不断降低,表现为较明显的硝化特征(图5)。2006年12月28日和2007年1月24日 $\text{NO}_3\text{-N}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 的线性关系也证明了硝化作用的存在,其 R^2 分别为0.81和0.95(图6)。2005年8月27日 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度沿程 S1 ~ S4 处呈逐渐升高趋势, $\text{NO}_3\text{-N}$ 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值也从溪流源头的6.47‰降到S4处的6.08‰,表现为较弱的硝化特征,但从S4到S5, $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度反而降低, $\delta^{15}\text{N}$ 值升高到6.37‰,这是因为富含有机态氮(有机肥的施用)的地表径流直接排入造成的。2006年9月24日的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 与 $\delta^{15}\text{N}$ 沿程变化趋势不明显。 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度沿程先增大后减小,而其 $\delta^{15}\text{N}$ 值沿程先减小后增大,且3个点位的 $\delta^{15}\text{N}$ 值超过14‰,表现出明显的有机肥特征(+7‰ ~ +25‰)。

图5 五川溪流沿程 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、DO 和 $\delta^{15}\text{N}$ 的变化Fig. 5 Downstream variation in $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, DO and $\delta^{15}\text{N}$ within the Wuchuan stream

综上所述, $\text{NO}_3\text{-N}$ 与 $\delta^{15}\text{N}$ 沿程的变化趋势说明溪流河道的硝化作用明显, 是沿程 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度增加的主要原因之一。

(2) $\text{NO}_3\text{-N}$ 与 $\text{NO}_2\text{-N}$ 浓度

NO_2^- 是硝化过程的中间产物, 是由硝化作用中慢反应 $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^-$ 氧化过程产生的, 由亚硝化细菌参与, 决定着硝化作用的速度, 而接下来的 $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ 氧化过程, 由硝化细菌参与, 速度相对较快。

2006 年 9 月 24 日 $\text{NO}_2\text{-N}$ 浓度沿溪流河道从 0.0085 mg L^{-1} 到 0.0617 mg L^{-1} 之间变化, 总体呈上升趋势, 但 $\text{NO}_3\text{-N}$ 沿程升高趋势不明显 (图 5)。2006 年 12 月 28 日和 2007 年 1 月 24 日两次采样的结果均表明, $\text{NO}_2\text{-N}$ 浓度沿程总体呈上升趋势, $\text{NO}_3\text{-N}$ 与 $\text{NO}_2\text{-N}$ 均呈线性正相关, 但 R^2 不同 (图 7)。

综上所述, 溪流较高的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度一般对应着较高的 $\text{NO}_2\text{-N}$ 浓度, 即随着 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度的升高, $\text{NO}_2\text{-N}$ 也不断升高, 两者呈线性正相关。这可能是随着溪流系统中沿程硝化反应的进行, $\text{NO}_3\text{-N}$ 不断产生的同时, 中间产物 NO_2^- 也不断被释放。

(3) $\text{NO}_3\text{-N}$ 与 DO

硝化作用是耗氧过程, 因此溪流中溶解氧 (DO) 的含量可影响硝化反应的强度^[31]。由于五川流域溪流具较浅的河道, 出口流动性较好, 测定的基流流速为 $1.78 \sim 98.9 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, 算术平均为 $21.6 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ 。水体的溶解氧 (DO) 充足, 一般均高于 5 mg L^{-1} , 且从流域上游至下游呈现递减的总体趋势 (图 5), 即各采样点 $\text{NO}_3\text{-N}$ 与相应的 DO 浓度呈负相关 (图 8), 这说明随着溪流沿程硝化过程的发生, $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度逐渐成高, 而 DO 被逐渐消耗。

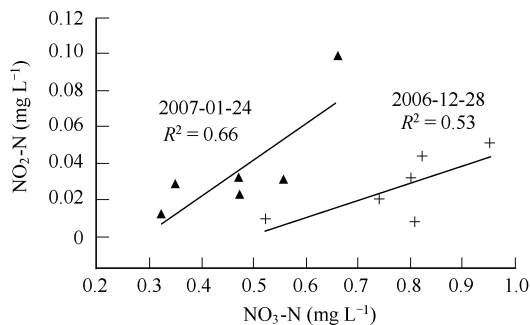


图 7 $\text{NO}_3\text{-N}$ 与 $\text{NO}_2\text{-N}$ 浓度值线性趋势

Fig. 7 Linear relationship between $\text{NO}_3\text{-N}$ and $\text{NO}_2\text{-N}$ concentrations

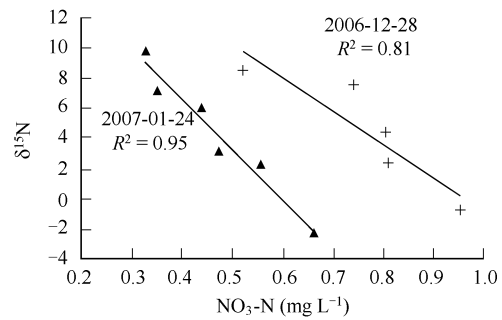


图 6 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度与 $\delta^{15}\text{N}$ 值线性趋势

Fig. 6 Linear relationship between $\text{NO}_3\text{-N}$ concentrations and $\delta^{15}\text{N}$

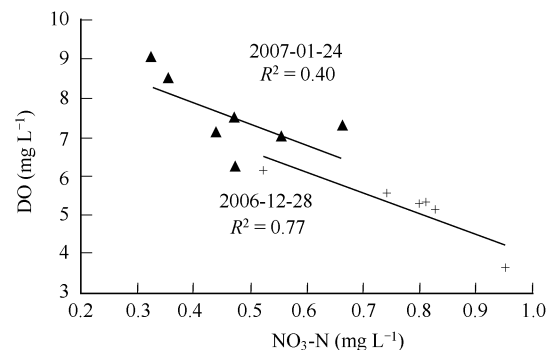


图 8 $\text{NO}_3\text{-N}$ 与 DO 浓度值线性趋势

Fig. 8 Linear relationship between $\text{NO}_3\text{-N}$ and DO concentrations

(4) $\text{NO}_3\text{-N}$ 与 DOC

溶解有机质为反硝化提供碳源, 是影响硝化速率的因素之一。五川溪流各采样点溶解有机碳 (DOC) 浓度在 $350.65 \sim 672.44 \mu\text{mol L}^{-1}$ 范围内变化, 平均为 $536.02 \mu\text{mol L}^{-1}$ (表 2), 溪流从上游到下游有减小趋势, 这一趋势有利于沿程硝化反应的进行, 原因是当碳源丰富时, 异氧生物细菌的数量会超过自养细菌, 而阻碍硝化过程的进行^[32]。

2.4.3 溪流系统 $\text{NO}_3\text{-N}$ 与 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度动态变化

室内微环境培养实验表明在培养的时间内 $\text{NO}_3\text{-N}$ 和 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度变化不大 (图 8), 说明了五川溪流水体氮素在一定的时

积物与水体界面的强度^[26, 29, 33]。这也是具有较浅河床的源头溪流往往具有较强硝化作用的原因之一^[9]。

表 2 五川溪流各采样点 DOC 含量 (μmol L⁻¹)
Table 2 DOC concentrations of sample sites within the Wuchuan stream (μmol L⁻¹)

采样点 Sample sites	S1	S2	SA	SB	S3	S4	S5	平均 Mean
DOC	673.44	351.65	603.29	638.38	523.71	484.29	484.37	536.02

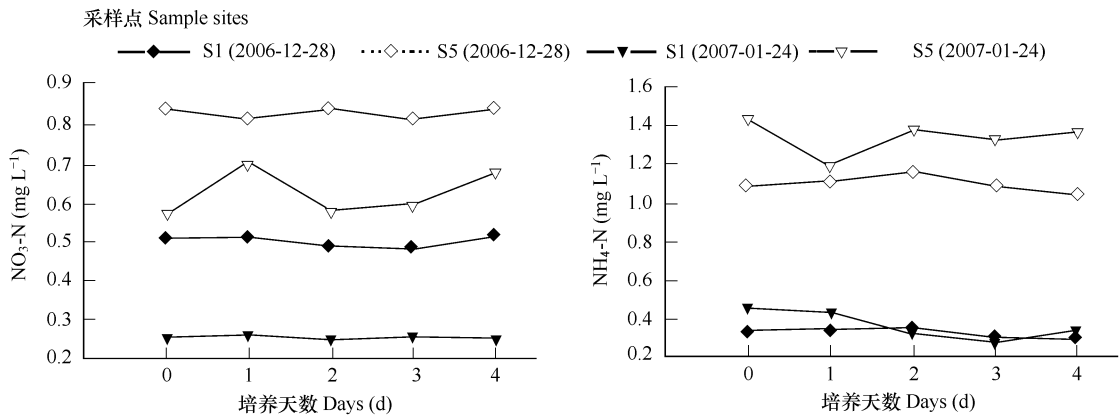


图 9 NO₃-N 和 NH₄-N 浓度变化曲线(微环境培养)
Fig. 9 Variation in NO₃-N and NH₄-N concentrations of microcosm incubations

2.5 溪流的反硝化作用

从测定的 NO₃-N 浓度的沿程逐渐升高的趋势,以及 NO₃⁻ 的 δ¹⁵N 逐渐降低变化趋势来看,尽管溪流系统的硝化和反硝化过程往往是耦合发生的,但反硝化作用表现不明显,受到了一定程度的抑制。

2.6 溪流的生物吸收作用

溪流的沿程的生物吸收作用能使 NH₄-N 和 NO₃-N 浓度降低,但不会影响 NO₃⁻ 的 δ¹⁵N 值的变化^[12],因此生物吸收作用不是溪流 NO₃-N 和 NH₄-N 浓度沿程升高的主要原因。

3 结论

由于在流域的污染源评价中,往往可能忽略河道系统内部氮的转化和贡献^[34]。而本文利用稳定同位素、综合实验以及微环境培养实验的方法,说明了流域沿程地表径流氮素输入和溪流系统沉积物和水体界面的硝化过程共同作用可能是五川溪流沿程 NO₃-N 与 NH₄-N 浓度升高,而 NO₃⁻ 的 δ¹⁵N 值减小的主要原因。因此,在农业流域的污染源评价中,需要重新审视和调查河道系统内部氮的转化和贡献。

References:

[1] Dent C L, Grimm N B. Spatial heterogeneity of stream water nutrient concentrations over successional time. *Ecology*, 1999, 80(7): 2283—2298.
[2] Peterson B J, Bahr M, Kling G W. A tracer investigation of nitrogen cycling in a pristine tundra river. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 1997, 54(10): 2361—2367.
[3] Alexander R B, Smith R A, Schwarz G E. Effect of stream channel size on the delivery of nitrogen to the Gulf of Mexico. *Nature*, 2000, 403(6771): 758—761.
[4] Mulholland P J, Tank J L, Sanzone D M, *et al.* Nitrogen cycling in a forest stream determined by a ¹⁵N tracer addition. *Ecological Monographs*, 2000, 70(3): 471—493.
[5] Dodds W K, Evans-White M A, Gerlanc N M, *et al.* Quantification of the nitrogen cycle in a prairie stream. *Ecosystems*, 2000, 3(6): 574—589.
[6] Hamilton S K, Tank J L, Raikow D F, *et al.* Nitrogen uptake and transformation in a midwestern US stream: A stable isotope enrichment study. *Biogeochemistry*, 2001, 54(3): 297—340.
[7] Tang C, Azuma K, Iwami Y, *et al.* Nitrate behaviour in the groundwater of a headwater wetland, Chiba, Japan. *Hydrological Processes*, 2004, 18(16): 3159—3168.

- [8] Mayer B, Boyer E W, Goodale C, *et al.* Sources of nitrate in rivers draining sixteen watersheds in the northeastern U. S. : Isotope constrains. *Biogeochemistry*, 2002, 57/58: 171 — 197.
- [9] Peterson B J, Wollheim W M, Mulholland P J, *et al.* Control of nitrogen export from watersheds by headwater streams. *Science*, 2001, 292 (5514): 86 — 90.
- [10] Blackmer A M, Bremner J M. Nitrogen isotope discrimination in denitrification of nitrate in soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 1977, 9: 73 — 77.
- [11] Mariotti A, Germon J C, Leclerc A. Nitrogen isotope fractionation associated with the $\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}$ step of denitrification in soils. *Canada Journal of Soil Science*, 1982, 62: 227 — 241.
- [12] Mariotti A, Landreau A, Simon B. Sup ^{15}N isotope biogeochemistry and natural denitrification process in ground water: application to the chalk aquifer of norther France. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1988, 52(7): 1869 — 1878.
- [13] Botcher J, Strebel O, Voerkelius S, *et al.* Using isotope fractionation of nitrate-Nitrogen and nitrate-oxygen for evaluation of microbial denitrification in a sandy aquifer. *Journal of Hydrology*, 1990, 114: 413 — 424.
- [14] Delwiche C C, Steyn P L. Nitrogen isotope fractionation in soils and microbial reactions. *Environmental Science and Technology*, 1970, 4: 929 — 935.
- [15] Mariotti A, Germon J C, Hubert P, *et al.* Experimental determination of nitrogen kinetic isotope fractionation: some principles; illustration for the denitrification and nitrification processes. *Plant Soil*, 1981, 62: 423 — 430.
- [16] Yoshida N. ^{15}N -depleted N_2O as a product of nitrification. *Nature*, 1988, 335: 528 — 529.
- [17] Cao W, Zhu H, Chen S. Impacts of urbanization on topsoil nutrient balances—a case study at a provincial scale from Fujian, China. *Catena*, 2007, 69 (1): 36 — 43.
- [18] Cao W, Hong H, Yue S, *et al.* Nutrient loss from an agricultural catchment and landscape modeling in southeast China. *Bulletin of Environmental Toxicology*, 2003, 71 (4): 761 — 767.
- [19] Cao W, Hong H, Zhang Y, *et al.* AGNPS Testing AGNPS for water quality modeling in agricultural catchment in southeast of China. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2002, 22 (4): 537 — 540.
- [20] Cao W, Hong H, Zhang Y, *et al.* Nutrient export patterns from an agricultural catchment in southeast China. In: Chen Y., Takarra K., Cluckie I., *et al.* eds. *GIS and Remote Sensing in Hydrology, Water Resources and Environment*. UK: IAHS Press, 2004. 336 — 342.
- [21] Cao W, Hong H, Yue S. Modelling agricultural nitrogen contributions to the Jiulong River estuary and coastal water. *Global and Planetary Change*, 2005, 47 (2-4): 111 — 121.
- [22] Cao W, Hong H, Zhang Y, *et al.* Anthropogenic nitrogen sources and exports in a village-scale catchment in southeast China. *Environmental Geochemistry and Health*, 2006, 28(1/2): 45 — 51.
- [23] Environment Protection Bureau, Editorial Board of Water and Waste Water Monitoring Analysis Method. *Water and waste water monitoring analysis method*, The fourth edition. Beijing: China Environmental Science Press, 2002. 279.
- [24] Xiao H, Liu C. Discussion on a method for preparation nitrate in water samples for $\delta^{15}\text{N}$ analysis. *Rock and Mineral Analysis*, 2002, 21(2): 105 — 108.
- [25] Silva S R, Kendall C, Wilkison D H, *et al.* A new method for collection of nitrate from fresh water and the analysis of nitrogen and oxygen isotope ratios. *Journal of Hydrology*, 2000, 228(1-2): 22 — 36.
- [26] Pauer J J, Auer M T. Nitrification in the water column and sediment of a hypereutrophic lake and adjoining river system. *Water Research*, 2000, 34(4): 1247 — 1254.
- [27] Dai S G. *Environmental Chemistry*. Beijing: Higher Education Press, 2003.
- [28] Li X H. *Soil Chemistry*. Beijing: Higher Education Press, 2003.
- [29] Townsend M A, Young D P, Macko S A. Use of nitrogen-15 natural abundance method to identify nitrate sources in Kansas groundwater. *Waste Research Technology*, 2002 Proceedings.
- [30] Kellman L M, Hillaire-Marcel C. Nitrate cycling in streams: using natural abundances of NO_3^- ^{15}N to measure *in-situ* denitrification. *Biogeochemistry*, 1998, 43: 273 — 292.
- [31] Ii H, Hirata T, Matsuo H, *et al.* Surface water chemistry, particularly concentrations of NO_3^- and DO and $\delta^{15}\text{N}$ values, near a tea plantation in Kyushu, Japan. *Journal of Hydrology*, 1997, 202 (1-4): 341 — 352.
- [32] Starry O S, Valett H M, Schreiber M E. Nitrification rates in a headwater stream: influences of seasonal variation in C and N supply. *Journal of the North American Benthological Society*, 2005, 24(4): 753 — 768.
- [33] Xia X H, Yang Z F, Huang G H, *et al.* Nitrification in natural waters with high suspended-solid content — A study for the Yellow River. *Chemosphere*, 2004, 57(8): 1017 — 1029.
- [34] Puckett L J. Identifying the major sources of nutrient water pollution. *Environmental Science and Technolgy*, 1995, 29: 408 — 414.

参考文献:

- [19] 曹文志, 洪华生, 张玉珍, 等. AGNPS 在我国东南亚热带地区的检验. *环境科学学报*, 2002, 22 (4): 537 ~ 540.
- [23] 国家环保总局和《水和废水监测分析方法》编委会. *水和废水监测分析方法*, 第4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 279.
- [24] 肖化云, 刘丛强. 水样硝酸盐氮同位素分析预处理方法探讨. *岩矿测试*, 2002, 21(2): 105 ~ 108.
- [27] 戴树桂主编. *环境化学*. 北京: 高等教育出版社, 2003.
- [28] 李学垣主编. *土壤化学*. 北京: 高等教育出版社, 2003.