

DOI: 10.5846/stxb201810122220

张妍, 毕直磊, 张鑫, 宋进喜, 李楠. 土地利用类型对渭河流域关中段地表水硝酸盐污染的影响研究. 生态学报, 2019, 39(12): - .
Zhang Y, Bi Z L, Zhang X, Song J X, Li N. Effects of land-use types on nitrate pollution of surface water in Guanzhong area in the Weihe River basin. Acta Ecologica Sinica, 2019, 39(12): - .

土地利用类型对渭河流域关中段地表水硝酸盐污染的影响研究

张 妍, 毕直磊, 张 鑫, 宋进喜*, 李 楠

西北大学城市与环境学院陕西省地表系统与环境承载力重点实验室, 西安 710127

摘要: 地表水硝酸盐(NO_3^-)污染会造成水生态环境损害, 引起水生态系统发生退化。通过溯源研究能够及时发现隐患和危害的源头, 对保障水生态环境安全具有重要的意义。本研究选取渭河流域关中段 13 个子流域为研究对象, 运用同位素方法结合水化学研究土地利用类型与地表水 NO_3^- 含量的关系, 准确识别 NO_3^- 的主要污染来源。研究结果表明, 整个流域 NO_3^- 含量范围为 4.2—150.1 mg/L, 平均含量 38.2 mg/L。约有 35.3% 的样品 NO_3^- 含量超过《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) 中硝酸盐的含量。渭河干流污染较支流严重, 南岸支流较北岸支流污染严重。渭河干流、支流的源头及上游区域 NO_3^- 浓度普遍较低, 说明受人类活动影响较小, 沿着河流流向, NO_3^- 浓度逐渐升高。耕地和城乡/工矿/居民用地面积与地表水 NO_3^- 浓度呈显著正相关 ($P < 0.05$), 相关系数分别为 0.627 和 0.830。而草地和林地与 NO_3^- 浓度呈显著负相关 ($P < 0.05$), 相关系数分别为 -0.775 和 -0.695。流域内, NO_3^- 污染来源主要为动物排泄物及生活污水和工业废水的排放。农业活动中化肥的施用也是 NO_3^- 升高的一个重要原因。根据流域污染溯源结果, 建议规范建设用地, 加强污水排放和畜禽粪便的管理, 同时提高化肥的使用效率, 以达到减少水生态环境损害的目的。

关键词: 土地利用; 地表水; 硝酸盐污染; 氮同位素; 溯源

Effects of land-use types on nitrate pollution of surface water in Guanzhong area in the Weihe River basin

ZHANG Yan, BI Zhilei, ZHANG Xin, SONG Jinxi*, LI Nan

Shaanxi Key Laboratory of Earth Surface System Environmental Carrying Capacity, College of Urban and Environmental Sciences, Northwest University, Xi'an 710127, China

Abstract: Land-use patterns changes dramatically have effects on the river water quality by altering the natural appearance, material circulation, and energy distribution of landscapes within watershed ecosystems. Nitrogen pollution is due to alteration of runoff, non-point source pollution production, and nutrient transportation driven by land-use changes. Nitrate pollution in rivers is becoming a serious problem, and excessively high levels of nitrate in rivers could lead to more virulent diseases and cause environmental and ecological problems. The pollution sources of river nitrate can be identified by the nitrogen isotopic composition of nitrate. In this study, thirteen subwatersheds are selected with surface water samples collected from Guanzhong area in the Weihe River basin in January 2016. Hydrochemical assessment and nitrogen isotopic measurement are made to determine the pollution levels of nitrate, investigate the effects of land-use types on river nitrogen pollution, and identify the principal sources of nitrate pollution in surface water. For the whole watershed, the nitrate concentration of surface water ranges from 4.2 mg/L to 150.1 mg/L, with the mean value of 38.2 mg/L. Approximately

基金项目: 国家自然科学基金项目(41601017); 陕西省自然科学基金基础研究项目(2017JQ4001); 陕西省水利厅科技项目(No.2018slkj-12)

收稿日期: 2018-10-12; **网络出版日期:** 2018-00-00

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: jinxisong@nwu.edu.cn

35.3% of the surface water samples exceed the maximum contaminant level (MCL) of nitrate for the environmental quality standards for surface water. The nitrate concentration of the Weihe River main stream, northern tributaries, and southern tributaries range from 9.6 mg/L to 82.5 mg/L, 4.2 mg/L to 86.4 mg/L, and 8.0 mg/L to 150.1 mg/L, with the average nitrate concentration of 47.9 mg/L, 33.1 mg/L, and 43.8 mg/L, respectively. About 40%, 33.3%, and 33.3% of surface water samples from the Weihe River main stream, northern tributaries, and southern tributaries, respectively, exceed the MCL. Nitrate content in the main stream is obviously greater than that in the tributaries. Nitrate pollution in the surface water around the mountainous areas was much less than that in other areas. The proportions of land-use types differ greatly among the subwatersheds, and the proportion of cropland is the largest, with the average value of 47.5%. The proportion of build-up land increases from upstream to downstream With rivers receiving municipal sewage along the flow directions. A correlation analysis shows that four land-use types (build-up land, cropland, forestland, and grassland) correlate well with nitrate variables, with the correlation coefficients of 0.830, 0.627, -0.695, and -0.775, respectively, an indication that farmland and built-up land uses have positive contribution to river nitrate pollution, whereas grassland and forestland use types have negative contribution to river nitrate pollution in the surface water. There is no significant effect of denitrification on the shift in N isotopic values. The $\delta^{15}\text{N}$ composition ranges from 0.7‰ to 19.1‰, with the average value of 10.3‰. Analyses of hydrochemistry and nitrogen isotopic composition indicate that the nitrate pollution in the Weihe River basin is significantly affected by human activities. Manure and sewage are considered to be the dominant sources of NO_3^- pollution of surface water in the whole basin, especially in the lower reaches (Xianyang, Xi'an, and Weinan sections). Chemical fertilizer is the other important nitrate contributor to rivers in the agricultural areas. It is suggested by this research that regulating build-up land uses, strengthening the management of manure and sewage, and improving the application rate of fertilizer should be the effective methods for controlling river nitrogen.

Key Words: land use; surface water; nitrate pollution; nitrogen isotope; source tracking

人类活动引起土地利用变化使水体受到不同程度的氮污染,导致地表水生态环境受到损害,乃至引起水生生态系统发生退化^[1]。硝酸盐(NO_3^-)是地表水氮污染的主要形式, NO_3^- 污染可导致水体富营养化并严重威胁饮用水安全^[2]。世界范围内的河流中接近 70%的氮是溶解性有机氮,而其生物可利用度只有 2%—16%, NO_3^- 是进入水环境中无机氮的主要成分,可被生物迅速利用^[3]。水体一旦受到 NO_3^- 污染,治理非常困难且费用昂贵,为此,追溯 NO_3^- 的来源显得尤为重要。只有很好的实现污染溯源,才可以及时切断污染源,防止污染情况进一步恶化;只有很好的实现污染溯源,才可以认定追究排污责任,对其进行更好的监管,减小水生态环境损害。

地表水 NO_3^- 来源包括自然来源和人为来源。自然来源有土壤氮矿化、丰氮区的地质沉积与大气沉降。人为来源主要包括农田施肥、化粪池排放、畜禽养殖、市政与工业污水的排放等^[4]。识别 NO_3^- 污染来源的传统方法是结合污染区域的土地利用类型与水中氮的化合物的浓度分析^[5]。 NO_3^- 污染具有多种来源,面源和点源污染经常会叠加出现,且涉及到复杂的氮循环过程,因此,仅使用常规化学方法难以准确辨别 NO_3^- 的来源^[6]。环境同位素技术为确定地表水中 NO_3^- 污染来源提供了一种直接、有效且较为精确的方法^[7]。基于不同来源的 NO_3^- 氮同位素($\delta^{15}\text{N}$)组成具有一定差异,可用于识别 NO_3^- 的来源和示踪氮循环过程。因而,氮同位素示踪技术被广泛应用^[8-11]。

渭河为黄河第一大支流,随着经济的快速发展和人口数量的日益增加,渭河两岸的工业废水、农业用水、生活污水等不加以处理就直接排入河流,另外,大量农田氮磷肥的过量使用随地表径流进入河流。导致渭河流域水体污染问题日趋严重^[12]。氮污染成为了渭河流域日益突出的水环境问题,大于 53%的氮来自于非点源污染,硝酸盐、氨氮和全氮主要来自于渭河和泾河^[13]。渭河支流泾河的 NO_3^- 浓度及其同位素组成受沿河

土地利用类型和人类活动影响严重^[14]。泾河、涝河和灞河各河段无机氮中硝态氮含量分别占无机氮含量的 92%、80% 和 98.40%^[15-17]。氮素由污染源到水体的过程中,历经了多种生化反应,这些生化反应受土地利用因素的影响^[18]。以往在利用同位素示踪研究忽略了这一重要影响因素。而且渭河流域 NO_3^- 污染的研究主要集中在渭河支流的 NO_3^- 含量监测及分布规律研究,对整个流域的 NO_3^- 与土地利用的响应关系以及 NO_3^- 的来源目前尚不清楚。因此,本文利用氮同位素技术结合水化学和土地利用类型进行地表水 NO_3^- 污染的生态环境损害溯源。旨在为评价人类活动对区域地表水硝酸盐污染的生态损害和防治地表水氮污染提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

渭河位于中国的西北地区,发源于今甘肃省定西市渭源县的鸟鼠山,主要流经今甘肃省、陕西省,在潼关县港口镇汇入黄河。渭河流域关中段($32.77^\circ\text{--}36.09^\circ\text{N}$, $105.86^\circ\text{--}111.55^\circ\text{E}$),主要流经关中平原,北岸为地势较为平缓的渭北高原,南岸为地势较陡的秦岭山脉,中部为地势低平的渭河谷地。流域内有着包括山地、黄土塬、丘陵和平原等地貌类型在内的复杂多样的地形地貌,地势西高东低。土壤类型以黄绵土、褐土、灰褐土为主。气候类型为大陆性季风气候,属于暖温带半湿润半干旱的气候带。年平均气温在 7.8°C 到 13.5°C 之间。全年渭河流域降雨分布规律为南多北少、西多东少,降雨量在 350–700 毫米之间^[19]。

渭河流域支流众多,水系分布呈扇形,属不对称水系。南岸支流包括石头河、黑河、灞河、沔河等(图 1)。南岸支流发源于秦岭山区,主要表现为水清、源短、流急,主要流经山区,比降较大,水流较为湍急,水资源较为丰富。渭河北岸分布着许多较大支流,包括泾河、金陵河、泾河、北洛河等。北岸支流发源于黄土高原和丘陵地带,比降偏小,水流含沙量大,尤其是渭河的最大支流泾河的年均径流量约为 $15.33 \times 10^8 \text{ m}^3$ ^[20]。

关中段渭河流域的土地利用类型分为耕地、林地、草地、水域、城乡/工矿/居民用地和未利用地 6 类(图 2)。土地利用方式影响污染物的排放和传输过程,对河流水质具有重要影响。不同分布格局下的土地利用方式会对水环境污染产生不同的影响。

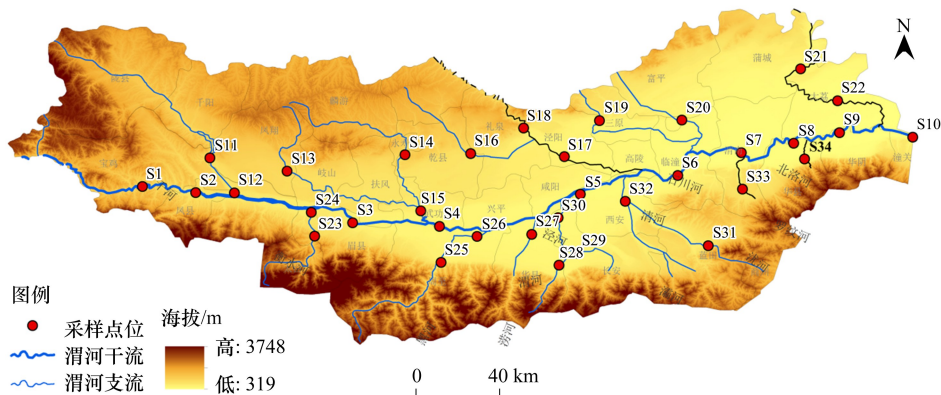


图 1 研究区位置及样点分布图 (S1—S34 表示采样点)

Fig.1 Location of the study area and distribution of surface water sampling sites (S1—S34 represent sample sites)

1.2 子流域划分

基于研究区的 DEM 数据 (DEM 为中国科学院计算机网络信息中心 ASTER GDEM 30 米分辨率高程数据),利用 Arcgis10.2.1 中的水文分析模块根据河流的流向、流量及河流长度等地形因素,将渭河流域关中段划分为 13 个子流域(图 2)。

1.3 样品的采集与分析

在划分的 13 个子流域内,根据渭河流域的水文地质条件,同时考虑布点的均匀性及可行性原则,于 2016 年 1 月共采集 34 个地表水样品,采样点分布如图 1 所示。其中干流、北岸支流和南岸支流分别采集 10 个、12

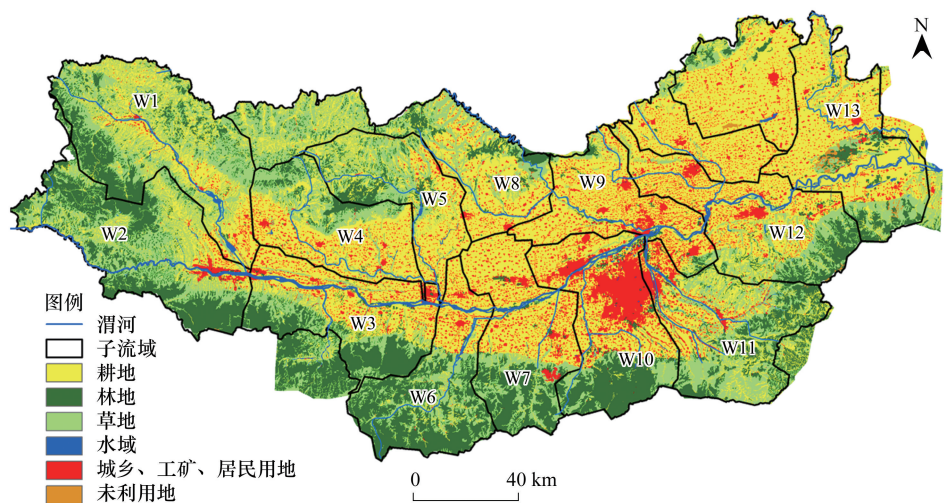


图 2 渭河流域关中段土地利用类型 (W1—W13 表示子流域)

Fig.2 Land-use types in the Weihe River basin in Guanzhong area in the Weihe River basin (W1—W13 represent subwatershed)

个和 12 个样品,由西向东分别编号为 S1—S10,S11—S22,S23—S34。用于水化学分析和氮同位素分析的水样分别用 250 mL 和 2.5 L 聚乙烯瓶采集。用 GPS(Trimble Juno 3B)定位每个采样点的位置并用便携式水质仪(HACH HQ40d)原位测试水温、pH、电导率(EC)、溶解氧(DO)和氧化还原电位(ORP)。所有水样均用 0.45 μ m 醋酸纤维膜进行过滤并在 4℃ 冰箱中保存。运用离子色谱仪(ICS-1000)测定 NO₃⁻ 和 Cl⁻ 浓度。用分光光度法测定氨态氮(NH₄⁺-N)和亚硝态氮(NO₂⁻-N)含量。所有地表水样品采用“离子交换法”前处理^[21]后,采用气体同位素质谱仪(MAT-253)进行 δ^{15} N 丰度测定。

1.4 数据分析与统计

实验数据采用 SPSS16.0 做描述性统计,采用 ArcGIS10.1 进行空间分析,使用 Sigmaplot10.0 软件作图。

2 结果与讨论

2.1 地表水基本理化性质及 NO₃⁻ 的空间分布

研究区地表水各项基本水质理化见表 1。pH 值范围在 6.5—8.9 之间,均值为 8.2。EC 值的范围为 185—2317 μ S/cm,平均值为 1007 μ S/cm。一般情况下,未受污染的水体其 EC 值通常小于 300 μ S/cm,随着人类活动的作用 EC 值会明显增高(金赞芳等, 2004)。可见研究区地表水人类活动的影响较大。ORP 范围为 3.7—97.4 mV,平均值为 50.4 mV。说明地表水总体呈一定的氧化性。DO 的范围为 4.6—12.9 mg/L,平均值为 9.8 mg/L。当水中 DO 含量大于 2 mg/L 时,不适合发生反硝化作用^[22]。

表 1 地表水基本理化性质统计特征

Table 1 The statistic characteristics of basic physicochemical characteristics in surface water

	酸碱度 pH value	电导率 Electrical conductivity/ (μ S/cm)	溶解氧 Dissolved oxygen/ (mg/L)	氧化还原电位 Oxidation reduction potential/mV	硝酸盐 Nitrate/ (mg/L)	氮同位素 Nitrogen isotope abundance/‰
最小值 Minimum value	6.5	185	4.6	3.7	4.2	0.7
最大值 Maximum value	8.9	2317	12.9	97.4	150.1	19.1
均值 Mean value	8.2	1007	9.8	50.4	38.2	10.3
超标率 Over-standard rate ¹					35.3%	

根据《地表水环境质量》(GB 3838—2002)中 NO₃⁻ 的含量标准值 10 mg/L(以氮计),相当于 NO₃⁻ 浓度为 45 mg/L。

由表 1 可知,NO₃⁻ 含量范围为 4.2—150.1mg/L,其中,渭河干流、北岸支流和南岸支流的 NO₃⁻ 含量范围分别为 9.6—82.5 mg/L,4.2—86.4 mg/L 和 8.0—150.1 mg/L,平均值分别为 47.9 mg/L、33.1 mg/L 和 43.8 mg/L。为研究方便,将 NO₃⁻ 水平划分为四个等级,I 级:0—9.9 mg/L,为优良;II 级:10—44.9 mg/L,为未受污染但有风险;III 级:45—89.9 mg/L,为一般污染;IV 级:≥ 90 mg/L,为严重污染。NO₃⁻ 含量范围为 4.2—150.1 mg/L,占 I 级(0—9.9 mg/L)、II 级(10—44.9 mg/L)、III 级(45—89.9 mg/L)、IV 级(≥ 90 mg/L)的水体分别为 14.7%, 50.0%, 32.4%, 2.9%(表 2)。从表 2 中可知,渭河干流 NO₃⁻ 超标率和平均含量均高于南北支流,说明渭河干流 NO₃⁻ 污染比支流严重。虽然南岸支流的平均值大于北岸支流,但从河流的流向来看,山区附近河流 NO₃⁻ 含量低于其他地区(图 3)。从超标率来看,干流中约 40%的水样 NO₃⁻ 含量处于 III 级、IV 级水平。北岸、南岸支流中处于 III 级、IV 级分别占 33.3%。研究区各采样点的 NO₃⁻ 含量差异较大,其中以 S34(罗纹河)最高,含量为 150.1 mg/L,S12(千河)次之,含量为 86.4 mg/L,S18(泾河)最低,含量为 4.2 mg/L(图 4)。

表 2 地表水硝酸盐含量的统计特征

Table 2 The statistic characteristics of nitrate concentrations in surface water

采样区域 Sampling area	样本数 Sample number	最小值	最大值	平均值	变异系数	硝酸盐分布 Nitrate distribution/%			
		Minimum value/ (mg/L)	Maximum value/ (mg/L)	Mean value/ (mg/L)	Coefficient of variation/ %	0—9.9 mg/L	10—44.9 mg/L	45—89.9 mg/L	≥90 mg/L
干流 Weihe main stream	10	9.6	82.5	47.9	13.3	10	50	40	0
北岸支流 Northern tributaries	12	4.2	86.4	33.1	23.4	25	41.7	33.3	0
南岸支流 Southern tributaries	12	8.0	150.1	43.8	38.4	8.3	58.4	25	8.3
整个流域 The whole basin	34	4.2	150.1	38.2	16.9	14.7	50	32.4	2.9

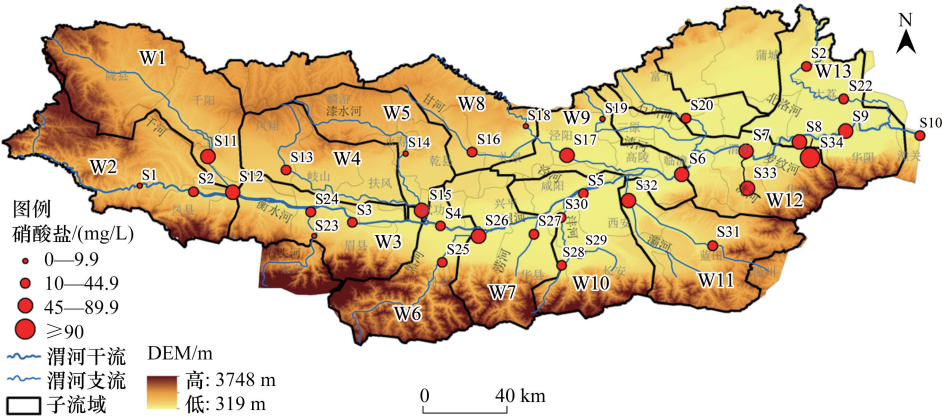


图 3 地表水硝酸盐空间分布图 (S1—S34 表示采样点;W1—W13 表示子流域)

从图 3 可以看出,渭河干流、支流的源头及上游区域 NO₃⁻ 浓度普遍较低,说明受人类活动影响较小。在这些区域生活的人口较少,所产生的生活垃圾、污水、动物排泄物以及工业废水排放均较少。流域内渭河首先进入宝鸡市,NO₃⁻ 浓度缓慢升高。到达千河与渭河干流的交汇处附近的水域时(S12),NO₃⁻ 含量迅速升高。进入宝鸡岐山、眉县时,NO₃⁻ 含量有轻微的减小趋势。之后随着农业用水与居民区生活污水的不断排入,渭河干流、支流与干流的交汇处附近的 NO₃⁻ 含量均处于较高值。随后由于数条 NO₃⁻ 含量浓度较低的支流河水的大量注入稀释,NO₃⁻ 浓度变化趋于平缓并开始有下降的趋势。此后,随着河水进入西安与渭南境内,NO₃⁻ 浓度又逐渐上升。该现象可能是由于沿河工业污染、农业污染以及人类生活污染共同造成的^[13,23]。渭河支流河水 NO₃⁻ 浓度普遍较低,NO₃⁻ 含量较低的支流河水汇入渭河对于河流整体的 NO₃⁻ 污染程度起到一定的缓解

作用。同时,由图 3 与 NO_3^- 含量的变异系数(C.V.)可知,研究区各采样点地表水 NO_3^- 含量变化较大。

2.2 地表水 NO_3^- 浓度对土地利用方式的响应关系

RDA 分析可以揭示土地利用(林地、草地、耕地、城乡/工矿/居民用地和未利用地)对河流水质(DO、EC、 Cl^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- -N、 NH_4^+ -N)的影响程度。RDA 分析表明:第一、二排序轴累积解释率分别为 61.2%和 10.2%(图 5)。土地利用因子与水质箭头之间的夹角可以表示两者的相关性,二者箭头之间的夹角小于 90° 表示它们之间呈正相关,大于 90° 为负相关,接近 90° 则相关性较弱。土地利用箭头的长短表示它对水质的影响程度,箭头越长则该因子对水质响应变量的解释量越大。耕地、城乡/工矿/居民用地和未利用地与地表水 NO_3^- 和 NH_4^+ -N 含量呈正相关,且相关程度较高。草地和林地与地表水 NO_3^- 和 NH_4^+ -N 含量呈负相关,与 DO 呈现正相关的关系。

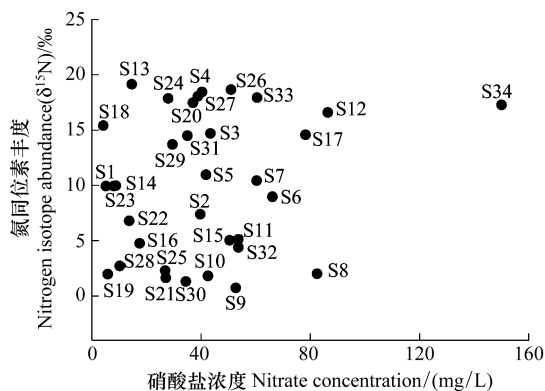


图 4 地表水中 $\delta^{15}\text{N}$ 与 NO_3^- 的关系 (S1—S34 表示采样点)

Fig.4 The plot between $\delta^{15}\text{N}$ and NO_3^- in surface water (S1—S34 represent sample sites)

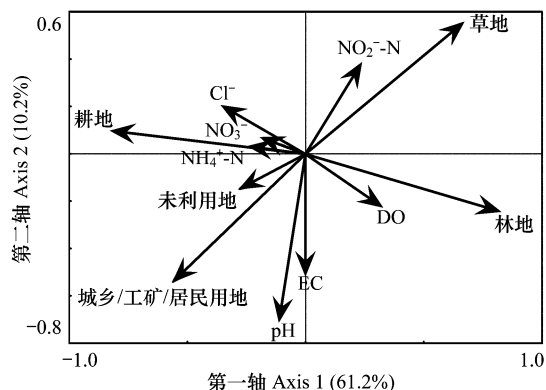


图 5 地表水水质指标与土地利用类型的 RDA 分析

Fig.5 Redundancy analysis for water quality indexes of surface water and land-use types

研究区内耕地所占比例最高,占得百分比含量范围在 19.4%—72.1%,平均为 47.5%,其次为草地、林地和城乡/工矿/居民用地,所占比例分别为 21.1%、20.6%和 9.2%。水域和未利用地共占 1.6%(图 6)。渭河上游地区(子流域 1 和 2)土地利用类型以草地和林地为主, NO_3^- 浓度含量均未超标, S1 和 S2 点位分别仅为 5.1 mg/L 和 39.7 mg/L(图 4)。由于林地对污染物的截留作用,进入河流的量减少,所以河流 NO_3^- 含量较低。渭河下游区(子流域 7、9、10 和 12)城乡/工矿/居民用地比例明显增加(图 6),主要是西安市、咸阳和渭南市随着城市的发展,建设用地增加,这就从一定程度上改变了流域水文循环、水土流失、养分迁移转化等生态过程,进而对河流水环境产生影响^[24]。

由表 3 可知,各种土地利用类型与地表水 NO_3^- 含量表现出不同的相关关系。其中,城乡/工矿/居民用地和耕地与地表水 NO_3^- 浓度呈正相关($P < 0.05$),相关系数分别为 0.830 和 0.627。草地和林地与地表水 NO_3^- 浓度呈负相关($P < 0.05$),相关系数分别为 -0.775 和 -0.695。其他研究也表明^[18,25-26],耕地和建设用地对河流氮污染有正向贡献,而林地对河流氮污染有负向贡献。采样点 S34 的 NO_3^- 含量最大,达 150.1 mg/L(图 3),其所在的子流域耕地面积占 68.4%,且周边存在大片居民

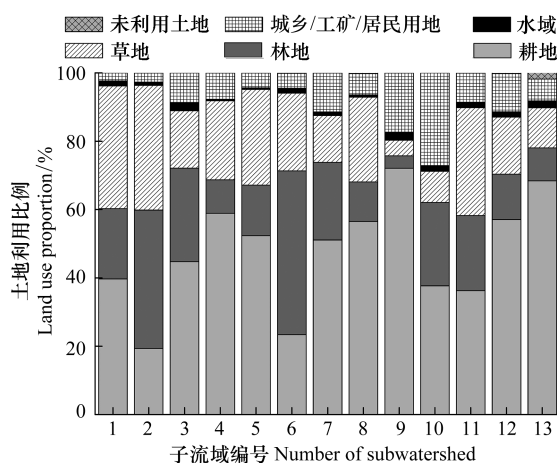


图 6 不同子流域土地利用百分比

Fig.6 Percentage of land-use types in different watersheds

住宅,农业化肥的使用和居民生活污水排放是地表水污染的主要来源。

表 3 土地利用类型与硝酸盐含量的相关性

Table 3 Pearson's correlation coefficients between land-use types and nitrate variables

	耕地 Cropland	林地 Forestland	草地 Grassland	水域 Water area	城乡/工矿/居民用地 Build-up land	未利用土地 Unused land
硝酸盐 Nitrate	0.627 *	-0.695 *	-0.775 *	-0.065	0.830 *	0.185

* 表示相关性达到 0.05 水平

总而言之,土地利用类型的改变会影响地表水中硝酸盐含量。由于林地和草地具有净化、截留污染物的作用^[27],因此,河流上游以及山区河流 NO₃⁻ 含量较低;而耕地土地截污能力下降,在发展农业的过程中,化肥、塑料的大量使用会影响水质;建设用地主要是居民生活用地和工业用地,城市生活污水和工业废水都会不可避免地进入河流,导致地表水 NO₃⁻ 含量超标水质恶化。

2.3 地表水 NO₃⁻ 的污染源解析

当 DO 浓度低于 2 mg/L 时可能会发生反硝化作用而使同位素分馏^[22]。研究区地表水 DO 含量范围在 4.6—20.6 mg/L,不利于发生反硝化,同时 δ¹⁵N 没有随 NO₃⁻ 的减少而增加(图 4),说明研究区不存在氮同位素分馏现象,δ¹⁵N 值基本反映了源的特征。研究区地表水 NO₃⁻ 的 δ¹⁵N 范围为 +0.7‰—+19.1‰,均值为 +10.3‰。本研究中 δ¹⁵N 的结果较本流域其他研究结果偏高。前人^[17, 28] 研究得出,泾河 δ¹⁵N 范围为 +3.5‰—+10.3‰,泾河 δ¹⁵N 范围为 +1.3‰—+9.2‰,涝河 δ¹⁵N 范围为 +2.9‰—+7.4‰。偏高的可能原因是 δ¹⁵N 丰度高的污染源的作用。来源于污水或动物粪肥的 δ¹⁵N 相对较高,含量范围在 +8.0‰—+20.0‰;而来源于化肥和土壤有机氮的 δ¹⁵N 范围分别约为 0.0‰—+2.0‰和 +2‰—+8‰^[6]。由图 7 可以看出,34 个样品中有 21 个样品 δ¹⁵N 落在 +8.0‰到 +20.0‰之间,说明研究区 NO₃⁻ 来源主要为动物排泄物及污水的排放。

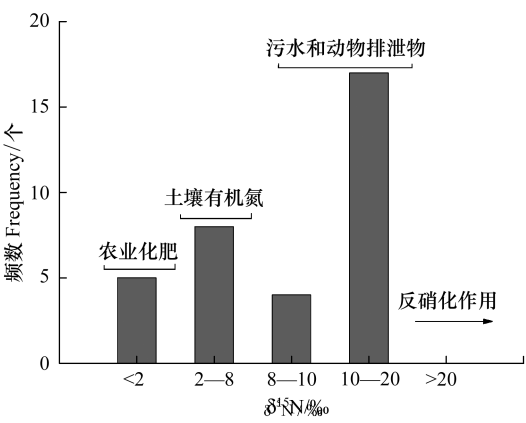


图 7 地表水硝酸盐的 δ¹⁵N 频数分布

Fig.7 Histograms of δ¹⁵N of nitrate in surface water

如果地表水中氮主要是来自动物排泄物和生活污水,则 NO₃⁻ 的 δ¹⁵N 值应大于 10.0‰。但是,如果地表水中氮主要来自工业废水,则 δ¹⁵N 值应低于 10.0‰^[7]。从图 8 可以看出,δ¹⁵N 值介于 +8.0‰—+10.0‰主要分布在子流域 W2(S1)、W12(S6)、W3(S23)和 W5(S14),这 4 个子流域内有大量的工厂,包括造纸厂、棉花工厂、水泥厂等,不断产生着大量的含氮工业废水,78% 的工业废水会直接排入渭河^[23]。δ¹⁵N 值介于 +10.0‰—+20.0‰的点位多分布在渭河下游,说明渭河下游区域地表水 NO₃⁻ 主要来源于动物排泄物和生活污水的排放。据统计资料^[29],渭河下游地区,尤其是渭南市、咸阳市和西安市家禽存栏数占流域总家禽存栏数的 78.4%;猪、牛、羊存栏数占总存栏数的 79.2%。这些家禽和牲畜产生的固态粪便直接堆积在堆肥流失,液态畜禽粪尿直接排入到河沟和渠道,这些废弃物将随降雨进入地表水。同时,渭河下游地区人口居住密集,会产生大量的生活污水。现在的渭河接纳了陕西省 86% 的生活污水^[23]。渭河流域年污水排放量超过 9.0×10⁸ 吨^[30]。采样中调查发现渭河下游一些小河段的河面上漂浮着白色泡沫,散发出难闻的气味,有些甚至出现鱼类等死亡的现象。渭河下游区域地表水 NO₃⁻ 含量较高(图 3),从 δ¹⁵N 值分布可以推测这种现象主要是由动物排泄物的随意堆放和高氮含量的生活污水排放引起的。

由图 7 和图 8 可知,部分样点的 δ¹⁵N 值落在农业化肥和土壤有机氮的范围内,说明农业活动也是研究区地表水 NO₃⁻ 的另一个重要来源。在正常条件下,大部分土壤有机氮缓慢转化为 NH₄⁺,NH₄⁺ 再被硝化细菌转化

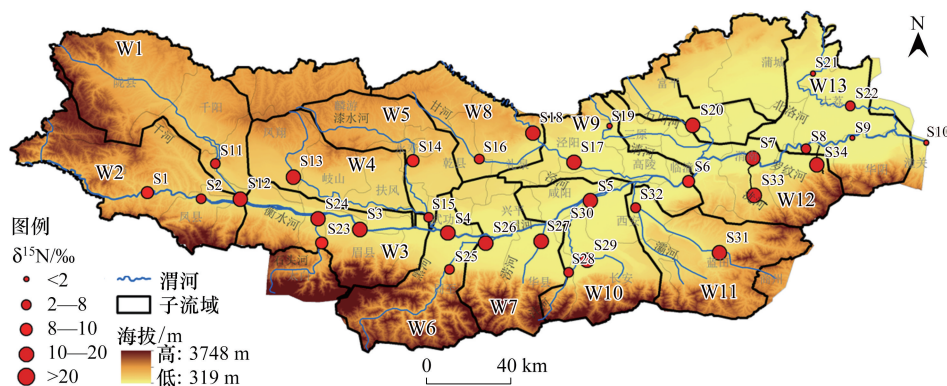


图8 地表水硝酸盐的氮同位素空间分布图 (S1—S34 表示采样点; W1—W13 表示子流域)

Fig.8 Spatial distribution of nitrogen isotope of nitrate in surface water (S1—S34 represent sample sites; W1—W13 represent subwatershed)

成 NO_3^- 。产物中 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值与土壤有机氮的 $\delta^{15}\text{N}$ 值相似^[7]。据调查,在大多乡村区域与城乡边缘区周围的采样点附近分布着大量的农田,以谷物、蔬菜、瓜果的种植为主,以农业污染为主的面源污染对水体影响较大。2015 年渭河流域关中段农业化肥施肥量达 164.35 万吨。由于植物对氮肥的吸收率只有 30% 左右,过量的未被吸收的肥料会残留于土壤当中随水流进入地表水,从而造成地表水中 NO_3^- 含量的增加^[4,6]。

3 结论

本文采用氮同位素技术结合水化学和土地利用研究了渭河流域关中段地表水中 NO_3^- 的污染状况, NO_3^- 对土地利用的响应关系,追溯地表水 NO_3^- 的污染来源。研究得出以下结论:

(1) NO_3^- 含量范围为 4.2—150.1 mg/L。流域大于三分之一的样品地 NO_3^- 超过《地表水环境质量标准》中规定的最大限值。渭河干流、北岸支流和南岸支流的 NO_3^- 含量范围分别为 9.6—82.5 mg/L, 4.2—86.4 mg/L 和 8.0—150.1 mg/L, 平均值分别为 47.9 mg/L, 33.1 mg/L 和 43.8 mg/L。渭河干流 NO_3^- 污染比支流严重, 虽然南岸支流的平均值大于北岸支流, 但从河流的流向来看, 山区附近河流 NO_3^- 含量低于其他地区。

(2) 土地利用类型的改变会影响地表水中 NO_3^- 含量的改变。城乡/工矿/居民用地和耕地与地表水 NO_3^- 浓度呈现显著的正相关关系 ($P < 0.05$), 相关系数分别为 0.830 和 0.627。草地和林地与地表水 NO_3^- 浓度呈现显著的负相关关系 ($P < 0.05$), 相关系数分别为 -0.775 和 -0.695。渭河下游区(西安市、咸阳和渭南市)建设用地比例增大, 地表水 NO_3^- 污染严重。

(3) 渭河干流、支流的源头及上游区域 NO_3^- 浓度普遍较低, 沿着河流流向, 不断有粪便、生活污水和工业废水、农业化肥的输入引起河流 NO_3^- 浓度升高。研究区地表水 NO_3^- 污染来源主要为动物排泄物及污水的排放。农业活动也是研究区地表水 NO_3^- 的另一个重要来源。应该从规范建设用地, 加强污水排放和畜禽粪便的管理, 同时提高化肥的使用效率三个方面, 来降低因地表水 NO_3^- 污染而产生水生态环境损害的风险。

参考文献 (References):

- [1] Li S L, Liu C Q, Li J, Xue Z C, Guan J, Liang Y C, Ding H, Li H B. Evaluation of nitrate source in surface water of southwestern China based on stable isotopes. *Environmental Earth Sciences*, 2013, 68(1): 219-228.
- [2] Domangue R J, Mortazavi B. Nitrate reduction pathways in the presence of excess nitrogen in a shallow eutrophic estuary. *Environmental Pollution*, 2018, 238: 599-606.
- [3] 丁京涛, 席北斗, 许其功, 高如泰, 卢义, 黄健, 刘鸿亮. 稳定同位素技术在地表水硝酸盐污染研究中的应用. *湖泊科学*, 2013, 25(5): 617-627.
- [4] Zhang Y, Shi P, Li F D, Wei A L, Song J X, Ma J J. Quantification of nitrate sources and fates in rivers in an irrigated agricultural area using

- environmental isotopes and a Bayesian isotope mixing model. *Chemosphere*, 2018, 208: 493-501.
- [5] 刘相超, 祖波, 宋献方, 夏军, 唐常源, 张依章. 三峡库区梁滩河流域水化学与硝酸盐污染. *地理研究*, 2010, 29(4): 629-639.
- [6] Zhang Y, Li F D, Zhang Q Y, Li J, Liu Q. Tracing nitrate pollution sources and transformation in surface- and ground-waters using environmental isotopes. *Science of the Total Environment*, 2014, 490: 213-222.
- [7] Yue F J, Liu X L, Li J, Zhu Z Z, Wang Z L. Using nitrogen isotopic approach to identify nitrate sources in waters of Tianjin, China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2010, 85(6): 562-567.
- [8] Li S L, Liu C Q, Li J, Liu X L, Chetelat B, Wang B L, Wang F S. Assessment of the sources of nitrate in the Changjiang River, China using a nitrogen and oxygen isotopic approach. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(5): 1573-1578.
- [9] Marconi D, Weigand M A, Rafter P A, McIlvin M R, Forbes M, Casciotti K L, Sigman D M. Nitrate isotope distributions on the US GEOTRACES North Atlantic cross-basin section: Signals of polar nitrate sources and low latitude nitrogen cycling. *Marine Chemistry*, 2015, 177: 143-156.
- [10] Yang Y Y, Toor G S. Sources and mechanisms of nitrate and orthophosphate transport in urban stormwater runoff from residential catchments. *Water Research*, 2017, 112: 176-184.
- [11] 张东, 杨伟, 赵建立. 氮同位素控制下黄河及其主要支流硝酸盐来源分析. *生态与农村环境学报*, 2012, 28(6): 622-627.
- [12] 郭巍. 水质水量结合评价渭河干流(陕西段)水资源变化. *水资源与水工程学报*, 2011, 22(5): 115-120, 125-125.
- [13] 董雯, 张振文, 孙长顺, 李怀恩. 1996-2009 年渭河干流氮素污染特征. *水土保持通报*, 2014, 34(5): 114-117.
- [14] Xing M, Liu W G. Using dual isotopes to identify sources and transformations of nitrogen in water catchments with different land uses, Loess Plateau of China. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(1): 388-401.
- [15] 邢萌, 刘卫国. 西安浐河、灞河硝酸盐氮同位素特征及污染源示踪探讨. *地球学报*, 2008, 29(6): 783-789.
- [16] 邢萌, 刘卫国. 浐河、灞河硝酸盐氮同位素特征比例—基于硝酸盐氮、氧同位素研究. *地球环境学报*, 2016, 7(1): 27-36.
- [17] 邢萌, 刘卫国, 胡婧. 浐河、涝河河水硝酸盐氮污染来源的氮同位素示踪. *环境科学*, 2010, 31(10): 2305-2310.
- [18] Bu H M, Zhang Y, Meng W, Song X F. Effects of land-use patterns on in-stream nitrogen in a highly-polluted river basin in Northeast China. *Science of the Total Environment*, 2016, 553: 232-242.
- [19] 张蓉珍, 张幸. 渭河流域陕西段近 50 年生态环境演变. *干旱区资源与环境*, 2008, 22(2): 37-42.
- [20] 张丽梅, 赵广举, 穆兴民, 高鹏, 孙文义. 基于 Budyko 假设的渭河径流变化归因识别. *生态学报*, 2018, 38(21): 7607-7617.
- [21] Silva S R, Ging P B, Lee R W, Elbert J C, Tesoriero A J, Inkpen E L. Forensic applications of nitrogen and oxygen isotopes in tracing nitrate sources in urban environments. *Environmental Forensics*, 2002, 3(2): 125-130.
- [22] Piña-Ochoa E, Álvarez-Cobelas M. Denitrification in aquatic environments: A cross-system analysis. *Biogeochemistry*, 2006, 81(1): 111-130.
- [23] 孙占超, 钱会, 孟祥仪. 渭河陕西段氨氮污染物时空特征分析. *华北水利水电大学学报: 自然科学版*, 2015, 36(5): 81-83.
- [24] 陈成龙, 高明, 倪九派, 谢德体, 邓华. 三峡库区小流域不同土地利用类型对氮素流失影响. *环境科学*, 2016, 37(5): 1707-1716.
- [25] Lee K S, Bong Y S, Lee D, Kim Y, Kim K. Tracing the sources of nitrate in the Han River watershed in Korea, using $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ values. *Science of the Total Environment*, 2008, 395(2/3): 117-124.
- [26] 项颂, 庞燕, 窦嘉顺, 吕兴菊, 薛力强, 储昭升. 不同时空尺度下土地利用对洱海入湖河流水质的影响. *生态学报*, 2018, 38(3): 876-885.
- [27] Piatek K B, Christopher S F, Mitchell M J. Spatial and temporal dynamics of stream chemistry in a forested watershed. *Hydrology and Earth System Sciences*, 2009, 13(3): 423-439.
- [28] Liu W G, Xing M. Isotopic indicators of carbon and nitrogen cycles in river catchments during soil erosion in the arid Loess Plateau of China. *Chemical Geology*, 2012, 296-297: 66-72.
- [29] 陕西省统计局. 陕西统计年鉴 2015. 北京: 中国统计出版社, 2015.
- [30] Xue Y, Song J X, Zhang Y, Kong F H, Wen M, Zhang G T. Nitrate pollution and preliminary source identification of surface water in a semi-arid river basin, using isotopic and hydrochemical approaches. *Water*, 2016, 8(8): 328.