

巢湖四条入湖河流硝态氮污染来源的氮稳定同位素解析*

刘 姝^{1,2}, 孔繁翔², 蔡元锋², 阳 振², 王济奎¹, 史小丽^{2**}

(1: 南京工业大学理学院, 南京 210009)

(2: 中国科学院南京地理与湖泊研究所湖泊与环境国家重点实验室, 南京 210008)

摘 要: 采用氮稳定同位素技术对巢湖四条主要污染输入河流(南淝河、十五里河、派河和双桥河)的氮污染状况和硝态氮来源进行研究. 结果表明, 巢湖四条入湖河流氮污染最严重的是十五里河, 其次是南淝河和派河, 双桥河的污染相对较轻. 硝态氮的稳定同位素分析结果表明, 巢湖四条入湖河流的硝态氮污染物在季节上受到不同因子的影响. 十五里河和南淝河的硝态氮污染主要来源于城市生活污水和工业废水; 派河的硝态氮污染在冬季主要来源于工业废水, 春季来源于农业面源, 而在夏季主要受到雨水的影响; 双桥河的硝态氮污染冬、春季主要来源于农业面源, 夏季主要受雨水的影响. 此外本研究结果还表明巢湖四条主要入湖河流的氮污染源主要为铵态氮, 因此今后要对铵态氮的来源进行同位素示踪.

关键词: 巢湖; 氮稳定同位素; 入湖河流; 硝态氮

Nitrogen stable isotope study on nitrate nitrogen pollution of four inflowing rivers of Lake Chaohu

LIU Shu^{1,2}, KONG Fanxiang², CAI Yuanfeng², YANG Zhen², WANG Jikui¹ & SHI Xiaoli²

(1: *College of Sciences, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, P. R. China*)

(2: *State Key Laboratory of Lake Science and Environment, Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, P. R. China*)

Abstract: Nitrogen isotopic technique was used to study the nitrate pollution of four inflowing rivers of Lake Chaohu in different seasons. Our results showed that River Shiwulihe was the most polluted river, while River Shuangqiaohe as the least polluted one. Nitrogen Stable isotopic values demonstrat that nitrate sources differ in various seasons for those four rivers. The dominate pollution sources of nitrate for River Shiwulihe and River Nanfeihe are human sewage and industry discharge. In the case of River Paihe, nitrate is mainly derived from industry discharge in winter, which is originated from agriculture and rainfall in spring and summer, respectively. For River Shuangqiaohe, nitrate contamination is mainly caused by agriculture in winter and spring, but is influenced by rainfall in summer. In addition, our results imply that ammonium is the main nitrogen pollution compound in those four rivers, and $\delta^{15} \text{NH}_4^+$ value should be detected for the identification of ammonium sources in further study.

Keywords: Lake Chaohu; nitrogen stable isotope; inflowing rivers; nitrate nitrogen

巢湖流域位于安徽省中部, 属长江水系(31°25'28" ~ 31°43'28"N, 117°16'54" ~ 117°51'46"E), 流域面积 769.55 km², 平均水深 3 m 左右. 巢湖流域内共有大小河流 33 条, 监测资料表明, 通过入湖河道进入湖泊水体的主要污染物占总入湖量的 55%. 裕溪闸建立后, 巢湖由过水性河流浅水湖成为人工控制的半封闭性水域, 污染开始严重. 其中污染最严重的几条河流为巢湖西北部入湖的南淝河、十五里河、派河及东部入湖的双桥河, 均为劣 V 类水(图 1), 其主要的污染物为氮、磷^[1]. 污染源结构复杂, 主要包括农业面源、污水厂尾水、城镇地表径流、工业点源等. 因此研究各输入河流的氮污染状况对弄清巢湖污染物的负荷有着重要的意义, 并为进一步制定污染控制和水体修复方案提供依据.

* 国家水体污染控制与治理科技重大专项项目(2012ZX07103002)资助. 2011-12-13 收稿; 2012-04-12 收修改稿. 刘姝, 女, 1985 年生, 硕士研究生; E-mail: sue19851201@163.com.

** 通信作者; E-mail: xlshi@niglas.ac.cn.

大多数陆地物质的氮稳定同位素组成有一定的范围,而且不同来源的氮稳定同位素组成一般不相同,因此氮稳定同位素能较好地用来示踪氮素的来源,该方法已经在国外被普遍应用^[2-3]。国内也相继报道了一些利用氮稳定同位素示踪法解析氮污染来源的研究。例如利用氮稳定同位素示踪贵州红枫湖河流季节性氮污染^[4],城市地下水硝酸盐污染及其成因^[5],西安浐河、涝河等城市河流硝酸盐污染来源^[6]。本研究首次利用硝态氮中的氮稳定同位素对南淝河、十五里河、派河和双桥河进行示踪研究,解析四条河流入湖口的硝态氮不同季节的污染来源,弄清这四条污染河流对巢湖氮污染的影响,为巢湖的综合治理提供依据。

1 采样与分析方法

1.1 采样

在不同季节采集南淝河、十五里河、双桥河和派河距离入湖口约 100 m 处的河道水样,时间分别为 2010 年 12 月、2011 年 4 月及 8 月。河流的主要污染一般来源于城市污水处理厂尾水、工业污水和农业面源污染^[7],于是在 2011 年 5 月采集不同污染源的水样,具体为:稻田水、雨水、金钟造纸厂、江淮汽车厂、安化污水处理厂和三小郢污水处理厂。现场用多功能水质参数仪(YSI6600-V2, USA)原位测定溶解氧、浊度、水温、pH 等理化参数。

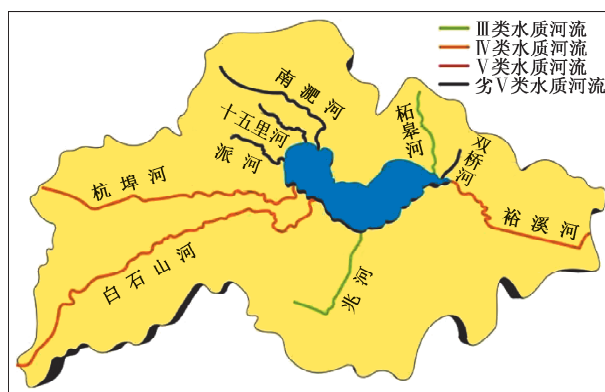


图 1 巢湖主要入湖河流分布

Fig. 1 Distribution of main inflowing rivers of Lake Chaohu

使用 10 L 塑料桶采集水样,尽快运回实验室进行处理,如当天无法处理则放置冰箱冷冻保存。使用 Millipore 可调转速蠕动泵和过滤器及混合纤维素酯微孔滤膜(孔径 0.45 μm , 尺寸 150 mm)对水样进行过滤,然后将水样送至分析测试中心测定硝态氮($\text{NO}_3^- \text{-N}$)、铵态氮($\text{NH}_4^+ \text{-N}$)和亚硝态氮($\text{NO}_2^- \text{-N}$)浓度。

1.2 $\delta^{15}\text{NO}_3^-$ 的测定

在离子交换柱中加入 5 ml 阴离子交换树脂,用 5 ml 1.25 mol/L CaCl_2 过柱保证交换柱上的 Cl^- 充足,随后用 5 ml 去离子水洗涤 5 次去除多余的 Cl^- ,交换柱上保留 0.5 ml 去离子水,保证树脂充分含水。将过滤后的水样通过处理好的阴离子交换柱以收集 NO_3^- ,水样的用量通过水样测定的 NO_3^- 浓度计算得到,保证树脂能收集到 100 ~ 200 μmol 的 NO_3^- 。水样全部通过交换柱后,用 15 ml 3 mol/L HCl 分 3 次洗脱树脂,洗脱液被收集于烧杯中。将含有洗脱液的烧杯放在冷水浴中,向烧杯中缓慢加入共计 6.5 g 的 Ag_2O ,同时用玻璃棒进行搅拌,碾压烧杯底部的块状粉末使反应完全,最终生成 AgNO_3 和 AgCl 。通过滤纸(本实验中所使用滤纸为定性滤纸,直径 15 cm)去除 AgCl 沉淀,并用去离子水多次洗涤滤纸,收集滤液,放置冰箱冷冻完全后冷冻干燥(因 AgNO_3 对光敏感,此后过程中注意避光)后,送至湖泊与环境国家重点实验室测定 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值^[8]。

2 结果与讨论

2.1 主要污染源的氮含量及硝态氮稳定同位素特征

本研究采集并分析了多种主要污染来源的水样,水质检测结果(表 1)表明,城市污水处理厂尾水中的氮

浓度最高,其中硝态氮浓度为 9.37 mg/L,铵态氮浓度为 7.98 mg/L. 由于国内现存的许多污水处理厂采用的是传统推流曝气式二级生物处理法,主要处理对象是有机污染物和悬浮物,而氮磷的去除率非常低^[9],因此尾水中的氮浓度相对较高. 化工厂污水处理厂尾水中铵态氮含量最高,达到 14.40 mg/L,并且亚硝态氮含量高于硝态氮含量,这可能是由于在废水处理中引入了反硝化过程. 汽车工业污水中的氮含量也相对较高,并且几乎全部来源于铵态氮,这可能是由于涂装废水中含有大量有机溶剂,COD 浓度较高,污水中的有机氮在厌氧条件下通过铵化作用生成铵,使得铵态氮成为主要氮污染源^[10]. 稻田水中的无机氮主要来源于化肥,由于原料合成氨水的比例较高,铵态氮的含量远高于硝态氮含量. 造纸厂污水处理厂尾水的总无机氮浓度高,硝态氮浓度为 8.21 mg/L,约为铵态氮浓度的 2 倍. 雨水中的硝态氮浓度高于铵态氮浓度.

表 1 不同污染源氮特征解析

Tab. 1 Characteristics of nitrogen from different pollution sources

污染源	NO ₃ ⁻ -N/ (mg/L)	NO ₂ ⁻ -N/ (mg/L)	NH ₄ ⁺ -N/ (mg/L)	δ ¹⁵ N _{NO₃⁻ / ‰}
造纸厂污水处理厂尾水	8.21	0.312	4.39	20.30
城市污水处理厂尾水	9.37	0.526	7.98	19.90
化工厂污水处理厂尾水	0.14	0.405	14.40	10.10
汽车厂污水	—	0.005	11.00	17.90
稻田水	0.08	0.030	6.34	8.11
雨水	1.57	0.002	0.08	9.98

的 δ¹⁵N_{NO₃⁻} 约为 8‰,表明本研究采集的稻田水的硝酸盐更多的来源于土壤有机物,而非无机化肥^[12]. 雨水中的硝酸盐主要源于大气中的 NO_x,因此 NO_x 的 δ¹⁵N 值直接影响硝酸盐的 δ¹⁵N 值. 燃烧释放的 NO_x 的 δ¹⁵N 值范围较宽,煤炭火力发电厂所释放的 NO_x 的 δ¹⁵N 值 (6‰ ~ 13‰) 高于机动车辆所释放的 δ¹⁵N (-13‰ ~ -2‰),因此巢湖雨水中的硝酸盐污染主要来源于发电厂^[13-14].

2.2 巢湖入湖河流硝酸盐浓度及 δ¹⁵N_{NO₃⁻} 特征

巢湖主要四条入湖河流入湖口的氮污染物浓度差别较大,其中十五里河的污染最严重,双桥河的污染相对较轻,同时不同河流在污染物浓度和来源上也表现出了各自的季节差异. 现实环境中的氮是各种生物、化学和物理过程共同作用的结果,这就限制了通过 δ¹⁵N 值判断氮来源的应用. 因此如果要准确解释河水中氮的来源,应该结合河流的可能污染来源、水质特征等因子^[1,13].

十五里河的硝态氮浓度最高,在 4 月份达到 6.77 mg/L,铵态氮污染也很严重,8 月份高达 20.60 mg/L. 3 个季节 δ¹⁵N_{NO₃⁻} 的平均值为 20.60‰,最低值为 14.40‰. 工业企业的污水处理厂和城市生活污水处理厂的硝态氮浓度和铵态氮浓度都很高,并且 δ¹⁵N_{NO₃⁻} 值也在 20.0‰左右(表 1),这表明十五里河的氮污染源主要是生活污水和工业企业废水^[15-16]. 十五里河位于合肥市西南郊,流经高新区、政务区和滨湖新区汇入巢湖,由于上游天鹅湖修建了景观水体,来水断流,导致上游无自然基流,主要来水依旧是生活污水直排以及污水处理厂的尾水,因此“十二五”期间应加大治理力度.

南淝河是巢湖上游支流之一,西起董铺水库,流经合肥市,向南注入巢湖. 除丰水期外,基本上无环境用水(生态需水)水源补给,地表水径流量小,河流生态系统始终不能处于良性发展状态. 合肥市大部分工矿企业均集中在南淝河下游两岸,此外合肥市区近百万人口的生活污水排放也带来了较大压力,使南淝河成为合肥市工业和生活污水的“排水沟”,导致巢湖西北部水域水质环境严重恶化. 本研究结果显示南淝河铵态氮在整个氮源的比例高达 99.0%,并且 δ¹⁵N_{NO₃⁻} 值在四条河流中最高,3 个月的平均值达到了 25.30‰,春季最高值达到了 34.70‰,表明南淝河主要氮污染来自于城市生活污水^[15-16]. 此外南淝河溶解氧浓度低,水体有机质浓度远远高于其它三条河流,因此南淝河的反硝化反应可能很活跃,导致南淝河较低的硝态氮浓度

生命活动和非生命活动过程中¹⁵N 的分馏导致不同氮污染源有不同的¹⁵N/¹⁴N 值. 虽然水中 δ¹⁵N_{NO₃⁻} 与氮循环过程中氮的转化有关,如硝化、反硝化、NH₄⁺挥发等,但通常认为人造化肥中 δ¹⁵N_{NO₃⁻} 为 -1‰ ~ 2‰,土壤有机物中 δ¹⁵N_{NO₃⁻} 为 2‰ ~ 8‰,人类和动物废弃物中 δ¹⁵N_{NO₃⁻} 为 8‰ ~ 20‰^[11]. 本研究的稳定同位素测定结果表明造纸厂污水处理厂和城市污水处理厂尾水中的 δ¹⁵N_{NO₃⁻} 高于其它污染来源,在 20‰左右. 其次是汽车厂污水,δ¹⁵N_{NO₃⁻} 值为 17.9‰. 化工厂污水处理厂尾水和雨水的 δ¹⁵N_{NO₃⁻} 约为 10‰. 稻田水中的

和较高的 $\delta^{15}\text{NO}_3^-$ 值. 夏季南淝河的氮污染物浓度比冬、春季低, 并且夏季 $\delta^{15}\text{NO}_3^-$ 值也相对低些(表 2), 这可能是因为夏季较多的雨水会稀释河流中的氮污染物浓度, 同时雨水中的 $\delta^{15}\text{NO}_3^-$ 值约为 10.0‰, 雨水的混合使得河水中的 $\delta^{15}\text{NO}_3^-$ 值下降. 因此“十二五”期间应加强对城市生活污水排放的管理.

表 2 巢湖主要四条入湖河流氮污染来源的组成特征

Tab. 2 Characteristics of nitrogen concentrations and main pollution sources in the four inflowing rivers of Lake Chaohu

河流	采样时间	$\text{NO}_3^- \text{-N}/(\text{mg/L})$	$\text{NH}_4^+ \text{-N}/(\text{mg/L})$	$\delta^{15}\text{NO}_3^- / \text{‰}$	$\delta^{15}\text{NO}_3^-$ 平均值/‰
十五里河	冬 2010-12	2.19	15.80	14.40	20.60
	春 2011-04	6.77	2.44	25.90	
	夏 2011-08	1.69	20.60	21.50	
南淝河	冬 2010-12	0.0339	9.78	28.00	25.30
	春 2011-04	0.0273	9.52	34.70	
	夏 2011-08	0.0017	1.74	13.10	
派河	冬 2010-12	1.26	8.20	13.20	8.53
	春 2011-04	1.55	2.88	1.58	
	夏 2011-08	0.0007	1.20	10.80	
双桥河	冬 2010-12	0.5040	3.79	3.84	4.53
	春 2011-04	0.0067	5.63	0.13	
	夏 2011-08	0.2360	0.02	9.62	

派河流经肥西县, 汇入巢湖. 派河的主要污染源是肥西上派镇工业废水、生活污水及农田回水. 派河氮污染物浓度在冬季最高, 并且铵态氮浓度远高于硝态氮浓度, 冬季 $\delta^{15}\text{NO}_3^-$ 值为 13.20‰, 表明此时硝酸盐主要来源于工业废水. 春季铵态氮比冬季有所下降, 硝态氮浓度略有升高, 此时 $\delta^{15}\text{NO}_3^-$ 值为 1.58‰, 氮污染源主要受到春季施肥的影响. 夏季派河硝态氮和铵态氮浓度都有所下降, 同时 $\delta^{15}\text{NO}_3^-$ 值为 10.80‰(表 2), 表明夏季丰水期雨水对派河硝态氮影响较大. “十五”期间, 由于肥西县政府加大了对肥西上派镇工业企业排污的监督管理, 关停了一些小造纸厂和小化工厂, 使工业企业污染源得到有效控制, 派河水质呈显著好转趋势. 目前以农田回水等为特征的面源污染是派河作为城郊河流最突出的氮污染源, “十二五”期间应加强对这方面的管理.

双桥河氮污染物的浓度是巢湖四条主要入湖河流中最小的河流. 冬季 $\delta^{15}\text{NO}_3^-$ 值为 3.84‰, 春季 $\delta^{15}\text{NO}_3^-$ 值低至 0.13‰, 表明冬、春季氮污染主要受农业化肥的影响. 夏季 $\delta^{15}\text{NO}_3^-$ 值上升至 9.62‰(表 2), 与自然雨水的 $\delta^{15}\text{NO}_3^-$ 值相近, 表明此时氮污染主要受到雨水的影响. 双桥河位于原巢湖市区西北部, 流经城北工业区, 由于该区域污水管网不够完善, 长期以来流域内大量企事业单位的污水直接排入双桥河, 导致双桥河严重污染, 入湖口水面水质长期为劣 V 类, 是巢湖污染的一个重要污染源. 由于双桥河的入湖口距离原巢湖市自来水厂取水口直线距离不足 1 km, 双桥河的污染直接威胁着居民生活用水安全, 因此国家在“十一五”期间加大了双桥河的整治力度. 通过完善双桥河流域污水管网建设, 截断污水排入, 对污染底泥进行清淤, 对堤岸进行生态修复, 在入湖口建设净化污水人工湿地, 这些措施使双桥河水质在“十一五”期间有明显的改善. 本研究表明, 目前双桥河的污染主要来源于农业面源, 因此在“十二五”期间应加大对农业面源污染的控制.

3 结论

- 1) 巢湖四条主要入湖河流氮污染最严重的是十五里河, 其次是南淝河和派河, 双桥河的污染相对较轻.
- 2) 水体硝态氮同位素分析结果表明, 四条主要入湖河流的硝态氮污染物在不同季节受到不同因子的影响. 十五里河和南淝河的硝态氮污染主要来源于城市生活污水; 派河的硝态氮污染在冬季主要来源于工业废水, 春季来源于农业面源, 而在夏季主要受到雨水的影响; 双桥河的冬、春季硝态氮污染主要来源于农业面源, 夏季主要受雨水的影响.
- 3) 巢湖四条主要入湖河流铵态氮污染严重, 下一步需要对铵态氮的来源进行同位素示踪.

4 参考文献

- [1] 王绪伟,王心源,史杜芳. 巢湖污染现状与水质恢复措施. 环境保护科学, 2007, **33**(4):13-15.
- [2] Townsend-Small A, McCarthy MJ, Brandes JA *et al.* Stable isotopic composition of nitrate in Lake Taihu, China, and major inflow rivers. *Hydrobiology*, 2007, **581**: 135-140.
- [3] Chang CCY, Kendall C, Silva SR *et al.* Nitrate stable isotopes: tools for determining nitrate sources among different land uses in the Mississippi River Basin. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 2002, **59**(12):1874-1885.
- [4] 肖化云,刘丛强. 氮同位素示踪贵州红枫湖河流季节性氮污染. 地球与环境, 2004, **32**:71-75.
- [5] 赵新锋,陈法锦,陈建耀. 城市地下水硝酸盐污染以及成因分析. 水文地质工程地质, 2008, **3**:87-91.
- [6] 邢 萌,刘卫国,胡 婧. 浐河、涝河河水硝态氮污染来源的氮同位素示踪. 环境科学, 2010, **31**(10):2305-2310.
- [7] 邢 萌,刘卫国. 西安浐河、灞河硝态氮同位素特征及污染源示踪探讨. 地球学报, 2008, **29**(6):783-789.
- [8] Silva SR, Kendall C, Wilkison DH *et al.* A new method for collection of nitrate from freshwater and the analysis of nitrogen and oxygen isotope ratios. *Journal of Hydrology*, 2000, **228**: 22-36.
- [9] 郝晓地,张自杰. 水体氮污染及其防治对策. 环境污染与防治, 1990, **12**(4):25-27.
- [10] 王献平,陶 冶,李 韧等. 汽车工业涂装废水水质特征及治理措施探讨. 郑州轻工业学院学报:自然科学版, 2007, **22**(4):38-40.
- [11] McClelland JW, Valiela I, Michener RH. Nitrogen-stable isotope signatures in estuarine food webs: A record of increasing urbanization in coastal watersheds. *Limnology and Oceanography*, 1997, **42**(5): 930-937.
- [12] 黄东迈,朱培立. 有机氮各化学组分在土壤中的转化与分配. 江苏农业学报, 1986, **2**(2):17-25.
- [13] Xiao HY, Liu CQ. Sources of nitrogen and sulfur in wet deposition at Guiyang, southwest China. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**: 5121-5130.
- [14] Macko SA, Ostrom NE. Pollution studies using nitrogen isotopes. In: Lajtha K, Michener RM eds. Stable isotopes in ecology and environmental science. Oxford: Blackwell Scientific Publishers, 1994: 45-62.
- [15] Xing GX, Cao YC, Shi S *et al.* N pollution sources and denitrification in waterbodies in Taihu Lake region. *Science in China Series B: Chemistry*, 2001, **44**(3): 304-314.
- [16] Liu CQ, Li SL, Lang YC *et al.* Using $\delta^{15}\text{N}$ - and $\delta^{18}\text{O}$ -values to identify nitrate sources in Karst ground water, Guiyang, Southwest China. *Environmental Science and Technology*, 2006, **40**: 6928-6933.