

同位素示踪解析北澄子河流域硝态氮污染贡献

高月香, 李想, 高田田, 张毅敏, 陈婷, 张志伟

引用本文:

高月香, 李想, 高田田, 张毅敏, 陈婷, 张志伟. 同位素示踪解析北澄子河流域硝态氮污染贡献[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(10): 2269–2276.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-0205>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

农业面源污染中氮排放时空变化及其健康风险评估研究——以淮河流域为例

宋大平, 左强, 刘本生, 邹国元, 刘东生

农业环境科学学报. 2018, 37(6): 1219–1231 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1374>

大沽河溶解态无机氮时空分布特征及来源探讨

夏云, 张波涛, 姜德娟

农业环境科学学报. 2020, 39(1): 182–190 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0809>

太湖地区农业源对水体氮污染的贡献——以宜溧河流域为例

罗永霞, 高波, 颜晓元, 姜小三, 遆超普

农业环境科学学报. 2015(12): 2318–2326 <https://doi.org/10.11654/jaes.2015.12.010>

大伙房水库控制流域水质变化及污染源识别

韩爽, 夏春龙, 王永东, 蔡喜运

农业环境科学学报. 2020, 39(7): 1568–1575 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0234>

细河流域农田土壤重金属污染评价及来源解析

宁翠萍, 李国琛, 王颜红, 李波, 田莉, 王世成

农业环境科学学报. 2017, 36(3): 487–495 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1222>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

高月香, 李想, 高田田, 等. 同位素示踪解析北澄子河流域硝态氮污染贡献[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(10): 2269–2276.
GAO Y X, LI X, GAO T T, et al. Isotopic tracer analysis of nitrate nitrogen pollution contribution in the Beichengzi River basin, China[J].
Journal of Agro-Environment Science, 2022, 41(10): 2269–2276.



开放科学 OSID

同位素示踪解析北澄子河流域硝态氮污染贡献

高月香¹, 李想^{1,2}, 高田田¹, 张毅敏^{1,2*}, 陈婷¹, 张志伟¹

(1. 生态环境部南京环境科学研究所, 南京 210042; 2. 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 南京 211800)

摘要:北澄子河流域是国家南水北调东线工程治污规划区,为解决北澄子河国控断面水质不能稳定达标问题,保障南水北调水质安全,开展流域内硝态氮污染溯源分析。本研究针对水产养殖废水、生活污水、畜禽养殖废水以及农田种植排放源4种污染源,采用稳定同位素技术和IsoSource模型,利用 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 比值、同位素比值等方法,定量解析北澄子河流域硝态氮污染来源。从空间分布来看,北澄子河上游硝态氮污染主要来源于水产养殖,沿上游至下游水体硝态氮含量受生活污水的影响逐渐增加;从时间分布来看,丰水期硝态氮污染贡献率最高的是水产养殖源,为26.3%~73.6%,平水期主要是水产养殖源和生活污水源,其贡献率分别为18.8%~37.2%和26.0%~35.6%,枯水期各污染源贡献率持平。总体上,北澄子河流域水体硝态氮污染源贡献率最高的是生活污水源和水产养殖源,其次是畜禽养殖源,农田种植源贡献率最低。

关键词:稳定同位素; IsoSource模型; 硝态氮; 贡献率

中图分类号: X52 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2022)10-2269-08 doi:10.11654/jaes.2022-0205

Isotopic tracer analysis of nitrate nitrogen pollution contribution in the Beichengzi River basin, China

GAO Yuexiang¹, LI Xiang^{1,2}, GAO Tian Tian¹, ZHANG Yimin^{1,2*}, CHEN Ting¹, ZHANG Zhiwei¹

(1. Nanjing Institute of Environmental Science, Ministry of Ecology and Environment, Nanjing 210042, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 211800, China)

Abstract: The Beichengzi River basin is the planned area for pollution control of the National South-to-North Water Diversion Project. Traceability analysis of nitrate nitrogen pollution in the basin was conducted to address the inability to stably maintain the standard of water quality in the state-controlled section of Beichengzi River, and to ensure the safety of water quality in the South-to-North Water Diversion Project. Based on the stable isotope technology and the IsoSource model, in this study, we used the $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ and isotope ratios to quantitatively analyze the Beichengzi River basin for four sources of nitrate nitrogen pollution: aquaculture wastewater, domestic sewage, livestock and poultry breeding wastewater, and farmland planting discharge sources. From the perspective of spatial distribution, the main source of nitrate nitrogen pollution in the upper reaches of the Beichengzi River originated from aquaculture, but the nitrate nitrogen content in the water body from upstream to downstream gradually increased owing to the influence of domestic sewage. From the perspective of time distribution, the highest pollution contribution rate, ranging from 26.3% to 73.6%, was from aquaculture in the high-water period. Aquaculture and domestic sewage were the main sources during the flat water period, and their contribution rates were 18.8%–37.2% and 26.0%–35.6%, respectively. In the drought period, the contribution rate of each pollution source was identical. Overall, in the Beichengzi River basin, the highest contribution rate of nitrate nitrogen pollution is from domestic sewage and aquaculture sources, followed by livestock and poultry breeding sources, with the lowest contribution rate is from farmland planting sources.

Keywords: stable isotope; IsoSource model; nitrate nitrogen; contribution rate

收稿日期: 2022-03-02 录用日期: 2022-05-16

作者简介: 高月香(1981—),女,江苏南京人,硕士研究生,副研究员,主要从事面源污染控制、湖泊生态修复及黑臭河道治理技术研究。

E-mail: gyx@nies.org

*通信作者: 张毅敏 E-mail: zym7127@163.com

基金项目: 国家科技重大专项课题(2017ZX07202006); 扬州市长江生态环境保护修复综合解决方案研究项目(CJZDGZYJ07)

Project supported: The National Science and Technology Major Project of the Ministry of Science and Technology of China (2017ZX07202006); Yangzhou Yangtze River Ecological Environmental Protection Restoration Comprehensive Solution Research Project (CJZDGZYJ07)

水体硝态氮污染一直以来备受关注,硝态氮浓度升高是近年来我国大部分地区普遍面临的水体问题,例如,巢湖4条入湖河流均存在不同程度的硝态氮污染^[1],太湖硝态氮污染严重^[2],西安主要河流硝态氮污染有加重趋势^[3]。硝态氮污染具有来源广、成分复杂等特点,天然土壤、农用化肥、人畜粪便及城市排污都是水体硝态氮污染的主要来源^[4]。传统氮源识别方法有清单法和水质调查法,这两种方法需要大量的野外实测数据和调查数据,结果易受产污系数等经验取值的影响,且未考虑污染物可能发生的化学反应对结果的影响^[5],识别结果较为粗糙^[6]。氮同位素示踪技术是基于不同来源的氮素有不同氮同位素组成和含氮物质间的分馏特征,利用 ^{15}N 来识别环境中氮来源的方法。

1971年 KOHL 等^[7]首次引入氮同位素技术用于密西西比河氮污染溯源;2001年邢光熹等^[8]利用稳定氮同位素技术对太湖地区水体进行了研究;2005年李思亮等^[9]利用 $\delta^{15}\text{N}$ 对贵阳地下水氮污染进行溯源解析,发现丰水期 $\delta^{15}\text{N}$ 值受农药、化肥影响明显,枯水期则以土壤有机氮为主;2008年高彦芳等^[10]利用 $\delta^{15}\text{N}$ 对重庆金佛山地下水氮污染进行示踪;2019年彭月等^[11]基于氮同位素模型解析探究社渚港中游地区硝态氮污染源的贡献率;2021年,钱睿智等^[12]利用 $\delta^{15}\text{N}$ 进行通扬运河污染负荷解析,证明该区域污染贡献率主要来自包括农村径流、农业化肥在内的农业面源污染;JIANG 等^[13]、MING

等^[14]、SHANG 等^[15]利用双稳定同位素技术进行水体硝态氮污染溯源。根据不同氮源的氮氧同位素值域,虽然能识别氮的主要来源,但无法确定不同氮源的贡献率。2020年,徐璐等^[16]利用 IsoSource 模型结合同位素技术对岩溶槽谷区硝态氮来源对地下水污染源贡献率进行计算,实现了硝态氮污染溯源的定量解析。

北澄子河流域是国家南水北调东线工程治污规划区中47个控制单元之一,三垛西大桥断面为国家淮河流域和南水北调东线控制断面,断面下游即为南水北调东线清水走廊的三阳河。北澄子河2016—2019年水质均为轻度污染。本文拟以北澄子河流域为研究对象,通过水化学分析、稳定氮同位素技术并借助数学模型方法,进行氮污染来源的解析,定量分析不同氮素污染源对硝态氮的贡献,明确主要污染来源,以期为北澄子河流域污染削减、断面达标及南水北调水质安全提供科学依据。

1 研究方法

1.1 研究区概况

北澄子河位于扬州市高邮市境内,是江苏省骨干河道。该河西起高邮新河,东至扬州、泰州市界,与南水北调干线——三阳河相交于三垛镇,高邮市境内全长34.4 km。流域内主要行政区有临泽镇、周山镇、甘垛镇、龙虬镇、卸甲镇、三垛镇、车逻镇、汤庄镇等8个乡镇,具体位置如图1所示。

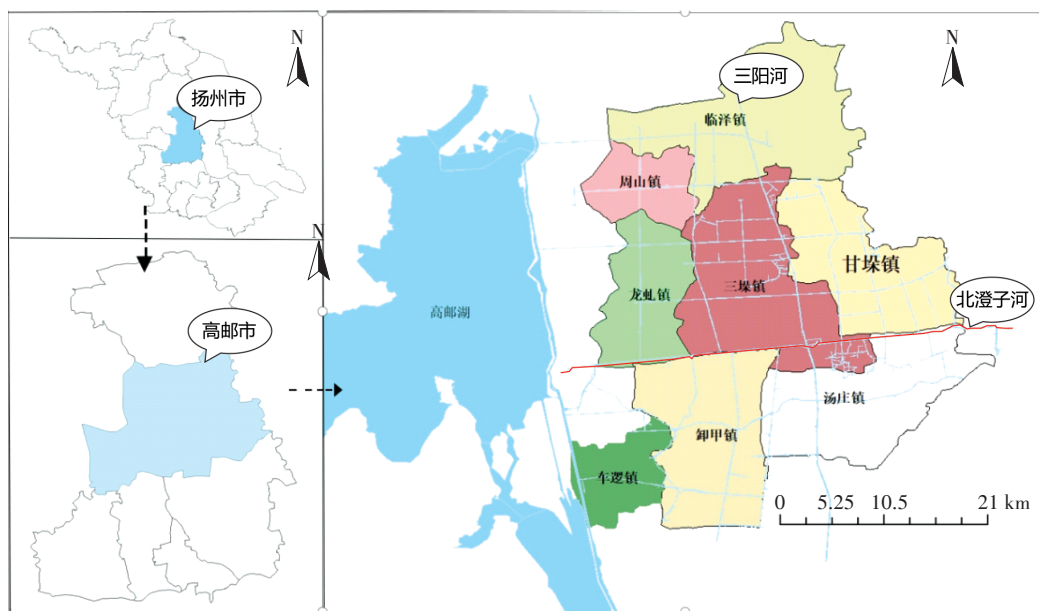


图1 研究区地理位置

Figure 1 Geographic location of the study area

北澄子河流域属于亚热带气候,气候温和、雨量充沛,常年主导风向为东南风,平均风速 $3.6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,多年平均气温 $14.8 \text{ }^{\circ}\text{C}$,年平均降水量约 $1\,000 \text{ mm}$ (主要集中在5—9月)。

根据江苏省水环境监测中心扬州分中心的监测结果,2016—2019年北澄子河水质为Ⅱ类~劣Ⅴ类,其中三垛西段以Ⅴ类~劣Ⅴ类为主,为轻度污染。根据水环境功能区的划分规定要求,三垛西大桥国控断面水质应达到《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)Ⅲ类水质标准,但近几年断面水质波动频繁^[17]。2017年冬季三垛西大桥断面出现水质不达标现象,主要污染物为总磷和氨氮;2018年三垛西大桥断面在多个月份出现超标现象,主要超标因子为总磷和溶解氧;2020年北澄子河水质全年平均值可达到Ⅲ类水水质标准,但在1、6月和7月水质类别为Ⅳ类,主要超标因子为氨氮、高锰酸盐指数和总磷。北澄子河水质不能稳定达标^[18],将严重威胁到南水北调东线工程的供水安全。

根据全国第二次污染源普查结果,核算出北澄子河流域的污染负荷,其中畜禽养殖、水产养殖、农田种植及生活污水等面源污染是流域主要污染来源,也是水质超标的主要原因。2018年流域内共有106个自然村,36.7万人,且以农村人口为主,生活污水进入农村集中式污水处理设施或者市政管网的户数仅占研究区总户数的5.47%,农村生活污水处理率较低,总氮排放量达 $1\,263.44 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$;畜禽养殖以鸡、猪、牛为主,年产粪尿可达35万t,而畜禽养殖综合污水利用率仅为60.88%,总氮排放量为 $914.18 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$;流域内水产养殖主要以鱼类、甲壳类、贝类以及其他淡水养殖水产品为主,其中罗氏沼虾养殖规模最大,北澄子河流域所在的高邮市罗氏沼虾养殖面积占全国养殖面积的1/4以上,水产养殖总氮排放量达 $6\,269.6 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$;流域农田面积约为 4.7 万 hm^2 ,农田径流总氮排放量为 $3\,813 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ 。经测算,三垛西大桥断面硝态氮通量达到了 $2\,916.85 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$,污染负荷压力大。

1.2 样品采集与测试

在北澄子河全线及其流域上共设置13个断面和采样点(表1):北澄子河全线共设置6个监测断面(s1~s6),利用采水器采集地表水水样,采样瓶密封避光保存;流域上设置面源污染采样点7个(m1~m7),采集流域内畜禽(猪、牛、鸡)粪便样品、农田土壤表层0~10 cm土样盛于自封袋,生活污水和水产养殖尾水利用采样瓶密封避光保存。在2020年8月到2021年1

表1 监测断面、采样点代号及名称

Table 1 Monitoring section, sampling site code and name

代号 Code	断面名称/污染类型 Section name/ Contamination type	备注 Remark
s1	公路桥断面	北澄子河在高邮市境内的起点
s2	珠光大桥断面	北澄子河高邮排污控制区监测断面
s3	三垛西大桥断面	国考断面
s4	北澄子河大桥断面	补充监测点位
s5	第一沟桥断面	省考断面
s6	河口大桥断面	北澄子河在高邮市境内的终点
m1~m3	畜禽粪尿	猪粪尿、牛粪尿和鸡粪
m4	生活污水	—
m5	表层土壤	0~10 cm
m6、m7	水产养殖尾水	蟹、罗氏沼虾

月期间进行3次采样,分别为8月(丰水期)、10月(平水期)、1月(枯水期)。采样点分布见图2。

将畜禽粪便样品和农田土壤样品研磨浸提制成液体样品,地表水和污水水样经聚碳酸酯膜过滤,对滤液及制备的液体样品采用氯型阴离子交换树脂处理,滤液冷冻干燥形成固体样品。完成样品前处理后,送入元素分析仪-同位素比质谱仪联机(FLASH 2000-Thermo Fisher DELTA V advantage,测定精度 $\delta^{15}\text{N} \leq \pm 0.1\text{‰}$)中测定氮同位素比值, NO_3^- 采用紫外分光光度法测定, Cl^- 采用离子色谱法测定。

1.3 分析方法

1.3.1 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 比值

$\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 的比值可作为指示硝态氮来源的一个辅助性的定性指标^[19-20]。 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 比值低且 Cl^- 浓度值高,表示硝态氮来自生活污水; $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 比值高且 Cl^- 浓度值低,通常表示大气沉降和化肥等面源是硝态氮的主要污染源。 Cl^- 浓度值相对较低且 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 比值相对较低,表明硝态氮来源于土壤有机氮; Cl^- 浓度值变化较小且 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 比值有明显的变化,说明水体发生了生物化学过程,如生物的反硝化过程^[19,21-22]。

1.3.2 同位素比值

引入 δ 来表示样品中同位素比值的变化(‰),其计算公式为:

$$\delta^{15}\text{N} = \left(\frac{R_{\text{样品}}}{R_{\text{标准}}} - 1 \right) \times 1000\text{‰} \quad (1)$$

式中: $R_{\text{样品}}$ 为样品中 ^{15}N 与 ^{14}N 的丰度之比; $R_{\text{标准}}$ 为标准物的 ^{15}N 与 ^{14}N 的丰度之比,本文采用大气氮标准^[23]。

1.3.3 污染源贡献率

在对水样硝态氮中氮同位素值进行测定的基础

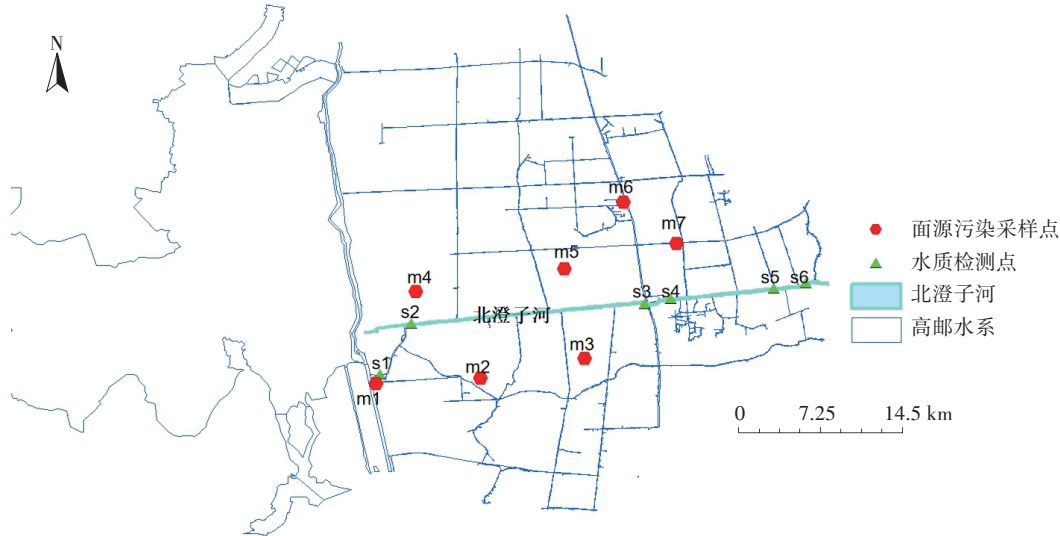


图2 北澄子河流域采样点示意图

Figure 2 Schematic diagram of sampling points in Beichengzi River basin

上,根据各污染源同位素比值,利用 IsoSource 模型对污染源贡献率进行定量分析^[24-26]。该模型基于同位素质量守恒进行迭代计算,通过混合同位素值和来源同位素值确定混合物中各来源的比例,其计算公式为:

$$Q = \frac{\left(\frac{100}{i}\right) + (s - 1)}{s - 1} = \frac{\left[\left(\frac{100}{i}\right) + (s - 1)\right]!}{\left(\frac{100}{i}\right)! \times (s - 1)!} \quad (2)$$

式中:Q 为组合数量;i 为增量参数,本研究中取值为 1%;s 为污染源数量,本研究中为 4。

将每一个组合的加权平均值与实际测定的同位素值进行比较,处于给定的忍受范围内(本研究设定质量平衡容忍参数取值为 0.05%)的组合被认为是可行解,在所有可行解中,对每种污染源贡献百分比出现的频率进行分析,从而得出主要污染源。

2 结果与分析

2.1 各时期各断面氮同位素比值分析

水体和污染源采样点氮同位素比值测定结果分别见表 2 和表 3。分析丰水期(8 月)、平水期(10 月)、枯水期(1 月)的 δ¹⁵N 特征值可以看出,3 个不同时间段的北澄子河 δ¹⁵N 特征值分别为 13.21‰~16.85‰、15.82‰~20.72‰、8.47‰~16.91‰,均值分别为 15.15‰±1.94‰、17.78‰±2.49‰、12.82‰±4.09‰。北澄子河全程各点位的 δ¹⁵N 测定情况显示,从上游公路桥断面(s1)到最下游的河口大桥断面(s6)的 δ¹⁵N 特征值分别为 12.26‰~20.27‰、10.80‰~18.42‰、

表2 水体采样点氮同位素比值(‰)

Table 2 Nitrogen isotope ratio of water sampling points(‰)

时期 Time	公路桥 s1	珠光 大桥 s2	三垛 西大桥 s3	北澄子 河大桥 s4	第一 沟桥 s5	河口 大桥 s6
丰水期 High-water period	15.00	16.08	13.21	16.85	13.44	16.31
平水期 Level period	20.27	18.42	15.82	18.01	16.52	17.65
枯水期 Drought period	12.26	10.80	16.91	8.47	15.33	13.16

表3 污染源氮同位素比值(‰)

Table 3 Nitrogen isotopic ratio of pollution sources(‰)

生活污水 Domestic sewage	水产养殖 Aquaculture	畜禽养殖 Livestock and poultry breeding	农田种植 Farmland planting
17.36	22.65	10.64	4.56

13.21‰~16.91‰、8.47‰~18.01‰、13.44‰~16.52‰、13.16‰~17.65‰,均值分别为 15.84‰±4.07‰、15.10‰±3.90‰、15.31‰±1.90‰、14.44‰±5.21‰、15.10‰±1.55‰、15.71‰±2.31‰。同一时期不同点位的 δ¹⁵N 差值较小,总体表现为平水期>丰水期>枯水期;但不同时期同一点位的 δ¹⁵N 差值较大,其中北澄子河大桥断面不同时期的 δ¹⁵N 差值最大,最大值出现在平水期,为 18.01‰,最小值出现在枯水期,为 8.47‰。生活污水、水产养殖、畜禽养殖和农田种植 4 类污染源的 δ¹⁵N 特征值为 4.56‰~22.65‰,农田种植污染源的 δ¹⁵N 特征值最小,水产养殖污染源的

$\delta^{15}\text{N}$ 特征值最大。

2.2 基于水化学分析法定性解析水体硝态氮来源

图3为 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 比值与 Cl^- 浓度之间的关系。根据皮尔逊相关性验证结果, $P<0.01$,说明 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 比值与 Cl^- 极显著相关。从图中可以看出,1月份公路桥段 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 比值高、 Cl^- 浓度低,说明硝态氮主要受大气沉降、化肥等面源污染的影响;珠光大桥、北澄子河大桥、三垛西大桥、第一沟桥、河口大桥断面随着 Cl^- 浓度的增加, $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 的比值依次降低,说明沿着北澄子河由上游至末端,生活污水对河流水质的影响越来越大。8月份公路桥段 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 比值高、 Cl^- 浓度低,说明硝态氮主要受大气沉降、化肥等面源污染的影响;珠光大桥、北澄子河大桥、第一沟桥、河口大桥断面 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 比值变化较小且相对较低, Cl^- 浓度变化也较小,说明北澄子河水体从上游至下游主要受到同一类污染源的影响,其可能是生活污水;三垛西大桥断面 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 比值降低、 Cl^- 浓度升高,说明三垛西大桥硝态氮受生活污水影响增加。10月份随着 Cl^- 浓度的增加,北澄子河大桥、公路桥、珠光大桥、河口大桥、第一沟桥、三垛西大桥点位的 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 比值略有降低且差别较

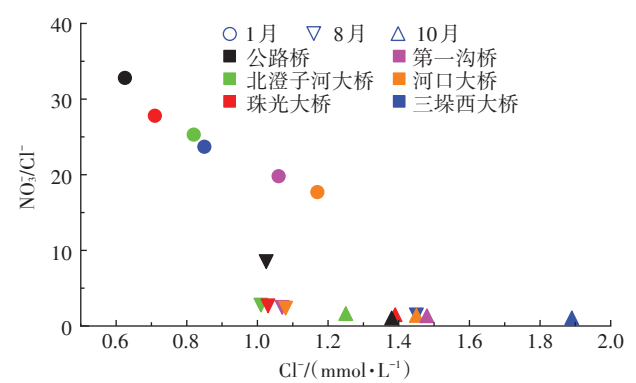


图3 水体硝态氮来源定性分析
Figure 3 Qualitative analysis of the sources of nitrate nitrogen in water bodies

小, Cl^- 浓度相对于其他两个月份浓度偏大,说明生活污水排放对北澄子河水质影响凸显。

2.3 基于 IsoSource 模型定量解析水体硝态氮来源

根据第二次全国污染源普查结果进行统计计算,得到北澄子河硝态氮污染物通量(表4)。北澄子河硝态氮年通量在3 000 t左右,其中枯水期硝态氮通量约为180 t·月⁻¹,丰水期和平水期均接近270 t·月⁻¹。硝态氮年通量以生活污水最高,占比接近30%,水产养殖次之,占比约为29%,畜禽养殖约为23%,农田种植业最低,仅占18%左右。分析发现硝态氮通量符合水期变化规律,丰水期硝态氮通量高、枯水期通量低,与区域降雨量和河道流量密切相关;但9月份之后进入平水期,河道流量降低,但污染物通量与丰水期通量接近,并未发生较大的变化,这可能是由于前期污染物在水体中累积所导致的。

图4为不同硝态氮污染源贡献率。分别对1、8、10月不同点位进行皮尔逊相关性验证,结果表明,同一水期不同点位污染物贡献率显著相关($P<0.05$)。8月份水产养殖、生活污水、畜禽养殖、农田种植污染源贡献率分别为26.3%~73.6%、15.5%~36.1%、6.6%~24.4%、4.2%~16.5%;10月份水产养殖、生活污水、畜禽养殖、农田种植污染源贡献率分别为18.8%~37.2%、26.0%~35.6%、16.4%~31.7%、10.8%~23.6%;1月份水产养殖、生活污水、畜禽养殖、农田种植污染源贡献率分别为11.3%~37.9%、16.3%~35.3%、16.2%~34.6%、10.7%~37.7%。8月份硝态氮污染源主要是水产养殖,其次为生活污水;公路桥断面作为北澄子河的源头,各硝态氮污染源中水产养殖污染贡献率最大,生活污水贡献率较低,从此断面向下游,生活污水贡献率增大,且稳定在30%左右;三垛西大桥断面畜禽养殖贡献率在6个断面中占比最高。10月份水产养殖源贡献率有下降趋势,各污染源贡献率差异不显著($P<0.05$);相对于丰水期,公路桥断面的水产养殖贡

表4 北澄子河硝态氮污染通量
Table 4 Nitrate nitrogen pollution flux in Beichengzi River

时间 Time	水产养殖 Aquaculture	生活污水 Domestic sewage	畜禽养殖 Livestock and poultry breeding	农田种植 Farmland planting
枯水期 Drought period/(t·月 ⁻¹)	84.60	52.02	26.28	17.28
丰水期 High-water period/(t·月 ⁻¹)	72.80	89.88	60.84	46.20
平水期 Level period/(t·月 ⁻¹)	59.94	72.09	75.33	62.64
年排放量 Annual emissions/(t·a ⁻¹)	857.56	893.82	684.36	533.40

注:丰水期为5—9月;枯水期为12—2月;平水期为3—4月和10—11月。
Note: The wet season is from May to September; the dry season is from December to February; the flat water season is from March to April and October to November.

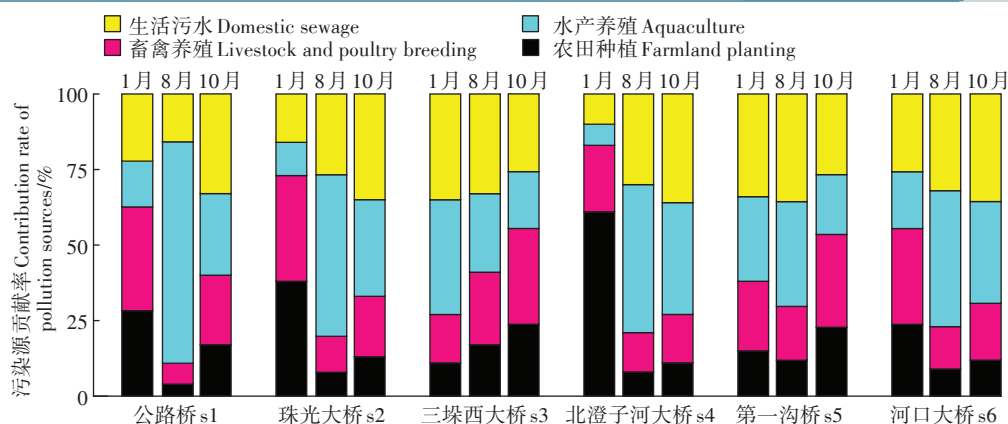


图4 硝态氮来源及其平均贡献率

Figure 4 Sources of nitrate nitrogen and their average contribution rates

献率有较为显著的降低,三垛西大桥和第一沟桥断面的主要污染源由丰水期的水产养殖转变为畜禽养殖。1月份水产养殖源的贡献率相对于丰水期和平水期较低;三垛西大桥断面以水产养殖源和生活污水源贡献率较大;在北澄子河大桥断面,农田种植贡献率出现异常值,这可能是由于水样受到污染,引起了结果不准确;排除北澄子河大桥的异常值,进行配对样本 T 检验,结果表明1月份(枯水期)各污染源贡献率无显著差异($P>0.05$)。

3 讨论

根据第二次全国污染源普查结果统计计算,北澄子河总氮年通量在4 000 t左右,其中硝态氮通量在75%以上,即约3 000 t,而枯水期硝态氮通量约为 $180 \text{ t} \cdot \text{月}^{-1}$,丰水期和平水期均约为 $270 \text{ t} \cdot \text{月}^{-1}$,根据IsoSource模型定量解析结果,在河流断面丰、平、枯3个时期,水产养殖平均贡献率分别为47.0%、28.0%、22.2%,生活污水的平均贡献率分别为28.9%、32.1%、26.7%,畜禽养殖平均贡献率分别为14.6%、23.4%、27.9%,农田种植平均贡献率分别为9.6%、16.5%、23.2%,年硝态氮通量以生活污水源和水产养殖源最高,占比均接近30%,畜禽养殖次之,农田种植业最低。丰水期以水产养殖源硝态氮污染贡献率最大,这可能是由于7—9月降雨量大,池塘养殖换水频率增大,且夏季是鱼类生长旺盛、耗氧量大、投饵量最大的时期,研究区域内的水产养殖模式较为粗放,饵料中大量营养盐物质未被水产品充分吸收消化,未经处理的池塘养殖废水随着降雨和换水大量外排造成了水体污染。另外北澄子河上游为高邮湖,2020年高邮湖湖体内仍有大量的围网养殖,这导致湖水总氮、总磷严重超标,也使得最上游接近高邮湖的公路桥断面

的水产养殖贡献率更为突出。平水期各硝态氮污染源贡献率差别较小,其中以生活污水源贡献率偏大,主要是因为北澄子河流域处于农村地区,农村污水收集和处理设施未实现乡镇全覆盖,且已建好的处理设施,因后期运行维护资金短缺,造成少数设施成为摆设。枯水期各硝态氮污染源贡献率无明显差别,表明各污染源对河流水质贡献较为平均。

根据硝态氮污染源贡献率的计算结果和污染物通量可知,生活污水和水产养殖对北澄子河流域水体污染物贡献比例最高,其次为畜禽养殖,农田种植业在各个时期的贡献率较低。同时该结果与水化学分析法定性解析结果基本拟合,表明控制北澄子河流域硝态氮污染,首先应从水产养殖源和生活污水源入手。

在滇池流域^[27]、乌梁素海流域^[28]等诸多流域中,生活污水都是硝态氮的主要污染源,这与本研究结果基本一致。粪便、有机肥与生活污水的氮同位素范围重叠且同位素组成相似,因此将其共同归入生活污水源^[29],生活污水源硝态氮含量高且排放量大,是控制硝态氮污染的关键。农田种植源在淮河流域、广西那辣流域等区域占比高达40%~50%^[19, 30-35],与北澄子河流域(10%~23%)存在较大差异,原因在于水产养殖是北澄子河流域主要经济来源之一,以2018年为例,农田种植业GDP仅为水产养殖业的87%左右。罗氏沼虾是高邮市水产业的特色品种,全市罗氏沼虾养殖面积占全国养殖面积的1/4以上,北澄子河流域罗氏沼虾及其他水产养殖业发达、养殖密度大,存在人工饲料转化率不高、未利用饵料以及水产品排泄物随水产养殖排水直接进入附近水体等问题^[36-40]。北澄子河流域水产养殖年投饲料总量达13.95万t,仅2018年总氮排放量就达到6 269.6 t,水产养殖源是北澄子河流域典型的硝态氮污染源,地域特征明显,贡献率较高。

4 结论

(1)针对水产养殖废水、生活污水、畜禽养殖废水以及农田种植排放源4种污染源,利用水化学分析、IsoSource模型等方法溯源发现水产养殖是北澄子河硝态氮的主要污染来源,且以上游公路桥和珠光大桥两个断面最高;由上游至下游水体硝态氮含量受生活污水的影响逐渐增加。

(2)对于不同时期硝态氮排放通量和污染源贡献率,水产养殖源和生活污水源硝态氮排放通量较高,特别是丰水期和平水期二者贡献率较大,贡献率均在30.0%左右,枯水期各污染源贡献率无明显差别。

(3)根据溯源分析结果,北澄子河全流域全时段都应加强水产养殖污染的管控,特别需加强丰水期上游水产养殖污染排放管理;平水期除水产养殖废水外,生活污水的总量控制和区域减量也应重点关注。

参考文献:

- [1] 刘姝,孔繁翔,蔡元锋,等.巢湖四条入湖河流硝态氮污染来源的氮稳定同位素解析[J].湖泊科学,2012,24(6):952-956. LIU S, KONG F X, CAI Y F, et al. Nitrogen stable isotope study on nitrate nitrogen pollution of four inflowing rivers of Lake Chaohu[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2012, 24(6):952-956.
- [2] 袁丽君,刘广,张泽洲,等.巢湖氮污染双同位素溯源与清单统计法对比研究[J].土壤,2018,50(4):738-745. YUAN L J, LIU G, ZHANG Z Z, et al. The comparison of dual isotope and budget statistics method for the sources of nitrogen pollution in Gehu Lake, Jiangsu[J]. *Soils*, 2018, 50(4):738-745.
- [3] 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[J].地球学报,2008,29(6):783-789. XING M, LIU W G. Nitrogen isotopic characteristics of nitrate and contamination source tracing of the Chanhe River and the Bahe River in Xi'an[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2008, 29(6):783-789.
- [4] 邵益生,纪杉.应用氮同位素方法研究污灌对地下水氮污染的影响[J].工程勘察,1992(4):37-41. SHAO Y S, JI S. Application of nitrogen isotope method to study the effect of sewage irrigation on nitrogen pollution of groundwater[J]. *Geotechnical Investigation & Surveying*, 1992(4):37-41.
- [5] 孙文青,陆光华,薛晨旺,等.基于稳定同位素技术识别河流硝酸盐污染源研究进展[J].四川环境,2019,38(3):193-198. SUN W Q, LU G H, XUE C W, et al. Research progress on identification of nitrate pollution sources in rivers by using stable isotope technique[J]. *Sichuan Environment*, 2019, 38(3):193-198.
- [6] DING J T, XI B D, XU Q G, et al. Assessment of the sources and transformations of nitrogen in a plain river network region using a stable isotope approach[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2015, 30(4):198-206.
- [7] KOHL D H, SHEARER G B, COMMONER B. Fertilizer nitrogen: Contribution to nitrate in surface water in a combelt watershed[J]. *Science*, 1971, 174(4016):1331-1334.
- [8] 邢光熹,曹亚澄,施书莲,等.太湖地区水体氮的污染源和反硝化[J].中国科学(B辑化学),2001,31(2):130-137. XING G X, CAO Y C, SHI S L, et al. Nitrogen pollution sources and denitrification in water in Taihu Lake area[J]. *Science in China (Series B)*, 2001, 31(2):130-137.
- [9] 李思亮,刘从强,肖化云,等. $\delta^{15}\text{N}$ 在贵阳地下水氮污染来源和转化过程中的辨识应用[J].地球化学,2005,34(3):257-262. LI S L, LIU C Q, XIAO H Y, et al. Using $\delta^{15}\text{N}$ to assess groundwater nitrogen pollution in Guiyang[J]. *Geochimica*, 2005, 34(3):257-262.
- [10] 高彦芳,沈立成,杨平恒. $\delta^{15}\text{N}$ 示踪检测重庆金佛山地下水的氮污染源[J].人民长江,2008(11):43-45. GAO Y F, SHEN L C, YANG P H. $\delta^{15}\text{N}$ trace nitrogen pollution sources of groundwater in Chongqing Jinfo Mt.[J]. *Yangtze River*, 2008(11):43-45.
- [11] 彭月,崔云霞,樊宁,等.基于稳定同位素模型解析农业污染河流氮源[J].环境污染与防治,2019,41(5):588-591. PENG Y, CUI Y X, FAN N, et al. Analysis of nitrogen sources in agriculturally polluted rivers based on stable isotope model[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2019, 41(5):588-591.
- [12] 钱睿智,陈静,王永东.基于氮同位素的通扬运河污染负荷解析[J].水资源保护,2021,37(4):121-126. QIAN R Z, CHEN J, WANG Y D. Analysis of pollution load of Tongyang Canal based on nitrogen isotope[J]. *Water Resources Protection*, 2021, 37(4):121-126.
- [13] JIANG H, LIU W, ZHANG J, et al. Spatiotemporal variations of nitrate sources and dynamics in a typical agricultural riverine system under monsoon climate[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, 93(7):98-108.
- [14] MING X, GROVES C, WU X, et al. Nitrate migration and transformations in groundwater revealed by dual nitrate isotopes and hydrochemistry in a karst world heritage site[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 735:138907.
- [15] SHANG X, HUANG H, MEI K, et al. Riverine nitrate source apportionment using dual stable isotopes in a drinking water source watershed of southeast China[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 724:137975.
- [16] 徐璐,蒋勇军,段世辉,等.基于双同位素($\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- - $\delta^{18}\text{O}$ - NO_3^-)和IsoSource模型的岩溶槽谷区地下水硝酸盐来源的定量示踪[J].环境科学,2020,41(8):3637-3645. XU L, JIANG Y J, DUAN S H, et al. Quantification of nitrate sources to groundwater in karst trough-valley areas based on dual stable isotopes of $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- and $\delta^{18}\text{O}$ - NO_3^- and the IsoSource model[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(8):3637-3645.
- [17] 王维来.高邮市城区污染强度与北澄子河环境容量的相关性[J].污染防治技术,2006,19(2):54-56. WANG W L. Interrelation between urban pollution intensity and environmental capacity of Beichengzi River in Gaoyou City[J]. *Pollution Control Technology*, 2006, 19(2):54-56.
- [18] 扬州市生态环境局.扬州市年度环境质量公报[R].扬州:扬州市生态环境局,2016—2020. Yangzhou Municipal Bureau of Ecology

- and Environment. Yangzhou City annual environmental quality bulletin[R]. Yangzhou: Yangzhou Municipal Bureau of Ecology and Environment, 2016—2020.
- [19] YUE F, LI S, LIU C, et al. Tracing nitrate sources with dual isotopes and long term monitoring of nitrogen species in the Yellow River, China[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1):8537.
- [20] Koba K, Tokuchi N, Wada E, et al. Intermittent denitrification: The application of a ^{15}N natural abundance method to a forested ecosystem[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(23):5043–5050.
- [21] 李艳利, 孙伟, 杨梓睿. 太子河流域中游地区河流硝酸盐来源及迁移转化过程[J]. 环境科学, 2017, 38(12):5039–5046. LI Y L, SUN W, YANG Z R. Identification of nitrate sources and transformation processes in midstream areas: A case in the Taizi River basin[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(12):5039–5046.
- [22] PANNO S V, HACKLEY K C, HWANG H H, et al. Determination of the sources of nitrate contamination in karst springs using isotopic and chemical indicators[J]. *Chemical Geology*, 2001, 179(1/2/3/4):113–128.
- [23] HEATON T H E. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: A review[J]. *Chemical Geology: Isotope Geoscience Section*, 1986, 59:87–102.
- [24] 盛婷. 基于氮氧同位素和 IsoSource 模型的农业区地下河硝酸盐来源研究[D]. 重庆: 西南大学, 2019. SHENG T. Nitrate–nitrogen pollution sources of an underground river in karst agricultural area using ^{15}N and ^{18}O isotope technique and IsoSource model[D]. Chongqing: Southwest University, 2019.
- [25] WU Y J, DU T S, LI F S, et al. Quantification of maize water uptake from different layers and root zones under alternate furrow irrigation using stable oxygen isotope[J]. *Agricultural Water Management*, 2016, 168:35–44.
- [26] 盛婷, 杨平恒, 谢国文, 等. 基于 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的农业区地下河硝酸盐污染来源[J]. 环境科学, 2018, 39(10):4547–4555. SHENG T, YANG P H, XIE G W, et al. Nitrate–nitrogen pollution sources of an underground river in karst agricultural area using ^{15}N and ^{18}O isotope technique[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(10):4547–4555.
- [27] 陈蓉, 王明果, 黄林培, 等. 滇池浮游植物碳氮同位素时空分布特征及其影响因子分析[J]. 中国环境科学, 2022, 42(2):843–853. CHEN R, WANG M G, HUANG L P, et al. Spatio-temporal distribution and influencing factors of stable carbon and nitrogen isotopes of phytoplankton in Dianchi Lake[J]. *China Environmental Science*, 2022, 42(2):843–853.
- [28] 王希欢. 乌梁素海流域氮污染来源的时空特征解析研究[D]. 北京: 中国环境科学研究院, 2021. WANG X H. Study on spatial and temporal characteristics of nitrogen pollution sources in Wuliangsu Hai Watershed[D]. Beijing: Chinese Research Academy of Environmental Sciences, 2021.
- [29] BIDDAU R, CIDU R, DA P S, et al. Source and fate of nitrate in contaminated groundwater systems: Assessing spatial and temporal variations by hydrogeochemistry and multiple stable isotope tools[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 647:1121–1136.
- [30] 廖曼, 马腾, 郑倩琳, 等. 淮河流域农业生态系统中地下水氮源追溯[J]. 中国生态农业学报(中英文), 2019, 27(5):665–676. LIAO M, MA T, ZHENG Q L, et al. Tracing groundwater nitrogen source in Huai River basin agro-ecosystem[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2019, 27(5):665–676.
- [31] ZHANG W S, SWANEY D P, LI X Y, et al. Anthropogenic point-source and non-point-source nitrogen inputs into Huai River basin and their impacts on riverine ammonia–nitrogen flux[J]. *Biogeosciences*, 2015, 12(14):4275–4289.
- [32] 黎静宜, 李勇, 黄智刚, 等. 甘蔗集约化种植区施肥显著增加入河硝态氮污染: 基于氮氧同位素的流域示踪[J]. 植物营养与肥料学报, 2022, 28(1):104–113. LI J Y, LI Y, HUANG Z G, et al. Fertilization in intensive sugarcane planting areas significantly increased riverine nitrate pollution: Evidenced by nitrogen and oxygen isotopes in a watershed[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2022, 28(1):104–113.
- [33] ZHANG Z C, CHEN X, CHENG Q B, et al. Coupled hydrological and biogeochemical modelling of nitrogen transport in the karst critical zone[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 732:138902.
- [34] ZHANG G G, LIU S S, QING T L, et al. The effect of the trench layout on the loss of nitrogen production and flow from the rainfall of oblique farmland[J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2021, 647(1):012192.
- [35] LI C, LI S L, YUE F J, et al. Identification of sources and transformations of nitrate in the Xijiang River using nitrate isotopes and Bayesian model[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 646:801–810.
- [36] 陈家长, 胡庚东, 瞿建宏, 等. 太湖流域池塘河蟹养殖向太湖排放氮磷的研究[J]. 农村生态环境, 2005(1):21–23. CHEN J Z, HU G D, QU J H, et al. TN and TP from pond crab farming in the Taihu valley[J]. *Rural Eco-Environment*, 2005(1):21–23.
- [37] TOVAR A, MORENO C, MANUEL M P, et al. Environmental implications of intensive marine aquaculture in earthen ponds[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2000, 40(11):981–988.
- [38] TOVAR A, MORENO C, MANUEL M P, et al. Environmental impacts of intensive aquaculture in marine waters[J]. *Water Research*, 2000, 34(1):334–342.
- [39] 吴艳丽, 顾明, 孙伟, 等. 水产养殖面源污染治理对策思路[J]. 南方农业, 2020, 14(26):205–206. WU Y L, GU M, SUN W, et al. Countermeasures for non-point source pollution control in aquaculture[J]. *South China Agriculture*, 2020, 14(26):205–206.
- [40] 孙传范. 微藻水环境修复及研究进展[J]. 中国农业科技导报, 2011, 13(3):92–96. SUN C F. Research progress on microalgae rehabilitation of water environment[J]. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 2011, 13(3):92–96.

(责任编辑: 李丹)