

太湖氮污染双同位素溯源与清单统计法对比研究^①

袁丽君^{1,2}, 刘广^{1,2}, 张泽洲^{2,4}, 曹希^{2,5}, 高月香³, 袁林喜², 尹雪斌^{1*}

(1 中国科学技术大学地球和空间科学学院, 合肥 230026; 2 江苏省晒生物工程技术研究中心, 江苏苏州 215123; 3 国家环境保护总局南京环境科学研究所, 南京 210042; 4 中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室, 武汉 430074; 5 安徽理工大学地球与环境学院, 安徽淮南 232000)

摘要: 太湖位于我国江苏省, 湖区主要涉及常州市的武进区、金坛区以及无锡市的宜兴市。密集的人口和发达的工农业造成太湖水体中的氮素污染严重, 污染来源复杂。因此亟待识别水体中的氮素污染来源, 为氮素污染治理提供数据参考。本研究以生活污水、化学肥料及工业废水为硝态氮端元, 借助氮氧同位素端元混合模型计算出太湖区域生活污水、化学肥料及工业废水对太湖硝态氮污染负荷贡献率, 分别为 22.79%、33.25%、43.96%。同时本研究针对 2013 年整年太湖区域调研数据, 利用清单统计法, 从宏观上量化了一整年 3 种来源硝态氮负荷贡献量的绝对值, 并推算出相对值, 分别为 42.09%、48.11%、9.80%。两种方法以互补的方式对不同时间尺度上太湖硝态氮污染负荷进行了表征, 为太湖硝态氮污染的治理提供了科学参考。

关键词: 太湖; 硝酸盐氮氧同位素; 清单统计; 硝态氮负荷贡献率

中图分类号: X131.2 **文献标识码:** A

太湖是太湖上游重要的行蓄洪湖泊, 工业历史悠久, 承担区域供水、生态调节的重要作用。该区域主要包括常州市的武进区、金坛区以及无锡市的宜兴市。随着社会经济快速发展, 水环境污染问题也日益显著^[1]。其中工业点源污染、城镇生活污水污染和农业面源污染^[2-3]已成为太湖水环境污染的主要污染源。

近年研究结果表明, 太湖入湖河流水体中氮浓度严重超标, 总氮指标长期处于 V 类水质标准 (2 mg/L)^[4]且逐年增加^[1]。太湖水质水情不断恶化^[5], 威胁着人畜饮用水安全, 引起了社会各界的广泛关注^[6]。同时相关研究结果表明: 污染水体中溶解态无机氮(DIN)是氮的主要存在形式, 而其中又以硝态氮(NO₃⁻-N)为主^[7-8], 主要由于河流中土壤颗粒对氨态氮(NH₄⁺-N)有很强的吸附作用, 再加上挥发、硝化等一系列转化作用, 使得到达河湖中的 NH₄⁺-N 含量很低^[9]。而硝态氮进入人体后, 在肠胃中被还原成亚硝酸盐, 随后在血红蛋白作用下, 形成高铁血红蛋白, 这种化合物将堵塞氧气输送, 抑制人体细胞和组织的呼吸作用, 导致血液中乳酸、胆固醇和白血球增加, 蛋白质数

量减少, 从而引起肌肉痉挛和恶性肿瘤等疾病。现阶段我国饮用水水质标准硝酸根的限值为 10 mg/L。由于硝态氮污染来源不清晰, 其治理效果一直欠佳。因此, 有效识别不同污染源对水环境硝态氮贡献率势在必行, 从而有目的地限制和削减太湖上游区域硝态氮排放。

在现阶段的污染治理方面, 湖泊氮污染负荷的估算方式主要是利用排污系数和入水系数对区域调研数据进行清单统计, 分析不同污染源产生氮的排放负荷和入水负荷^[10-12], 其区域调研数据一般以年为周期。而近年来, 也陆续出现了利用同位素进行特定时间点硝态氮污染源溯源估算^[13-14]。由于不同污染源的氮氧稳定同位素特征值不受水环境其他物质浓度变化影响, 即同位素组成具有相对稳定性^[15-17], 这使利用同位素初步分析不同污染源对硝态氮污染贡献率成为可能^[13,18]。

本文以生活污水、化学肥料、工业废水为太湖主要污染源, 利用不同污染源氮氧同位素特征值建立污染源端元混合模型, 研究 2013 年 5 月太湖区域不同污染源对硝态氮污染的相对贡献率; 此外还利用清单

①基金项目: 国家青年自然科学基金项目(NNSFC31400091)和水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07101-007)资助。

* 通讯作者(xybyin@ustc.edu.cn)

作者简介: 袁丽君(1991—), 女, 安徽合肥人, 硕士, 主要从事水污染防治研究。E-mail: yuanliju@mail.ustc.edu.cn

统计法对漏湖区域调研数据进行分析,得到不同污染源对硝态氮污染贡献的相对比例,将两种方法结果进行比较,评价两种方法的优缺点,以期科学识别漏湖硝态氮污染负荷来源提供参考。

1 研究方法

1.1 样品采集和分析

1.1.1 样品采集 样品采集分为两部分,其中一部分为漏湖入湖河流水样采集:于2013年5月对漏湖的7条入湖河流水样进行采集,具体采样点见图1。另一部分是漏湖区域端元污染物采集:于2013年5月在漏湖区域内的武进区、金坛区以及宜兴市进行3种端元样品采集,样品具体来源为:生活污水样品采自常州市武进区的4座污水厂的进水口和出水口、1座垃圾填埋场以及3处农村生活污水;化学肥料样品采自当地市面上9个不同厂家生产的13种不同肥料,主要含氮肥料为尿素、氯化铵和硝酸钾;工业废水样品采自常州市和宜兴市4家典型纺织、化工工厂出水口,水中氮主要以铵盐形式存在。

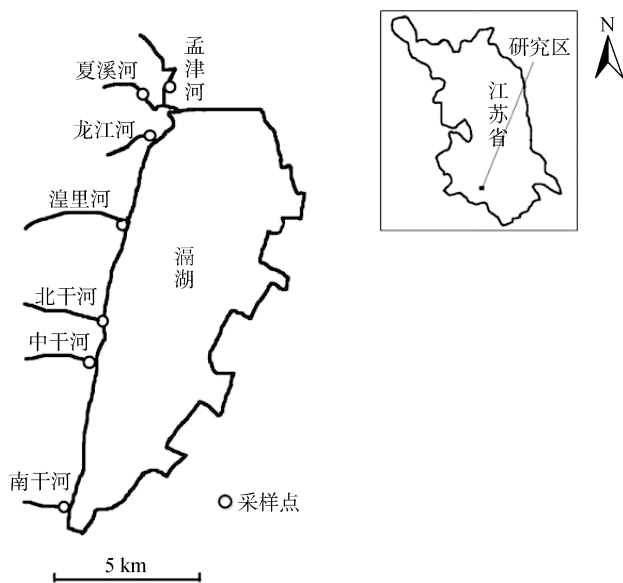


图1 漏湖采样点示意图
Fig. 1 Location of sampling sites in Gehu Lake

1.1.2 氮氧同位素分析 上述水样采集后迅速冷藏并送往实验室。水样过0.45 μm醋酸纤维素滤膜,过滤后放于4℃冷冻保存,备测。采样24 h内,用离子色谱仪进行 NO_3^- -N浓度测定。同位素分析样品采用改进后的Silva等^[19]提出的离子交换法进行样品前处理,处理后冷冻干燥。获取冷冻干燥后的固态 AgNO_3 ,使用Finnigan Delta Plus稳定同位素质谱仪进行氮氧同位素值测定。该方法采用的氮的参考标准

为国际上通用的同位素参考标准 IAEA-N3($\delta^{15}\text{N} = 4.7\text{‰}$)和本实验室标准 KNO_3 ($\delta^{15}\text{N} = 6.3\text{‰}$), $\delta^{15}\text{N}$ 的测定标准偏差为 $\pm 0.2\text{‰}$;氧同位素参考标准为 IAEA-N3($\delta^{18}\text{O} = 25.6\text{‰}$)和纤维素($\delta^{18}\text{O} = 29.0\text{‰}$), $\delta^{18}\text{O}$ 的测定标准偏差为 $\pm 1\text{‰}$ 。

本试验结果的氮氧同位素特征值以样品的 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 、 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比值相对于大气 N_2 、 O_2 的千分差来表示,即采用符号 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 表示。

1.2 区域排污数据来源

漏湖区域氮素污染主要来源于常州市的武进区、金坛区以及无锡市下辖宜兴市的工业废水、生活污水以及农业面源污染(包括种植业、畜牧养殖业、水产养殖业)的排放。

1.2.1 工业废水数据来源和统计方法 根据江苏省环保厅在太湖流域常州、苏州、无锡、镇江地区的典型工业园检测结果显示:2013年漏湖区域内工业废水直排量为3 092 960 t,其总氮浓度约为17.37 mg/L,铵态氮浓度为3.46 mg/L;污水处理厂排放量为13 807 040 t,而总氮浓度约为16.48 mg/L,铵态氮浓度为3.31 mg/L,总氮和铵态氮入水污染负荷计算方法参考《太湖流域江苏片区工业源污染负荷研究》^[20],计算公式如下:

$$R_{\text{氮排放负荷}} = W_{\text{直排量}} \times C_{\text{直排浓度}} + W_{\text{污水处理厂排放量}} \times C_{\text{污水处理厂浓度}} \quad (1)$$

1.2.2 生活污水数据来源和统计方法 2013年漏湖区域涉及武进区、金坛市和宜兴市,区域内有9个镇(开发区),合计总人口495 389人,依据《太湖流域主要入湖河流水环境综合整治规划编制技术规范》^[21],生活源总氮和铵态氮负荷排污系数分别为13.9、9.7 g/(人·d),生活源总氮和铵态氮负荷入水系数为0.7,采用以下公式进行总氮和铵态氮入水污染负荷计算:

$$R = 365 \lambda \theta M 10^{-6} \quad (2)$$

式中: R 为生活源氮入水负荷量; λ 为入水系数; θ 为居民生活源氮排放系数; M 为人口数目。

1.2.3 农业面源污染数据来源和统计方法 2013年漏湖区域内共有农田40 931 hm^2 。依据《太湖流域主要入湖河流水环境综合整治规划编制技术规范》^[21],农田污染源总氮和铵态氮排放系数分别为1.3、0.13 $\text{kg}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$,农田污染源总氮和铵态氮入河系数为0.1。

依据《太湖流域主要入湖河流水环境综合整治规划编制技术规范》^[21],畜禽养殖业猪污染源总氮和氨氮排放系数分别为22.7、9.46 g/(头·d),且按照如下关系换算成猪的量:30只蛋鸡=1头猪,60只肉鸡=1头猪,3只羊=1头猪,5头猪=1头牛,50只鸭=1

头猪, 40 只鹅=1 头猪, 60 只鸽=1 头猪, 并参照太湖流域相关规划进行养殖业污染源产生量的测算。畜牧养殖业污染源总氮和氨氮入河系数取 0.6。

2013 年太湖区域内水产养殖产量为 28 223.32 t, 依据《第一次全国污染源普查水产养殖业污染源产排污系数手册》^[22], 水产养殖总氮排污系数为 6.484 g/kg, 由于水产中存在硝化反应, 常年而言水体中无铵态氮, 水产养殖业污染源总氮入河系数取 0.6。

农业面源污染入水负荷计算公式如下:

$$R_i = \sum_{i=1}^3 A_i \times E_i \times \lambda_i \quad (3)$$

式中: R_i 为某种污染源氮入水负荷量; A_i 为种植面积、畜牧猪数量或水产养殖产量; E_i 为某种污染源氮排放系数; λ_i 某种污染源氮入水系数。

2 结果与分析

2.1 主要入湖河流对太湖硝态氮污染贡献

根据图 2A, 可以发现太湖入湖河流水体中硝态氮污染引起了氮浓度严重超标, 总氮指标一直处于 V 类水质标准(>2 mg/L)^[4], 不同河流的硝态氮浓度范围为 3.0 ~ 78.6 mg/L, 硝态氮浓度的差别体现了不同河流受硝态氮污染程度的不同。孟津河、夏溪河、龙

河、湟里河的硝态氮浓度相对于其他河流明显较高, 这主要由于孟津河、夏溪河、龙江河位于太湖上游北边区域, 靠近常州市, 人口密度大, 工业产业多。其中夏溪河硝态氮浓度异常高, 达到 78.6 mg/L, 这是由于沿河工业发达造成的; 湟里河水体中硝态氮浓度较高, 却不是受工业污水的影响, 因为其离工业区较远, 但沿河农业用地广泛, 种植业发达, 这是导致硝态氮污染的主要原因; 北干河、中干河、南干河水体中硝态氮浓度相对较低, 可能由于这 3 条河流位于太湖上游南侧, 该区域工业基地较少、人口密度相对较小, 只存在一些农业区域。

太湖入湖河流是太湖硝态氮污染的主要外源污染, 但每条入湖河流对太湖硝态氮污染的影响主要是由硝态氮浓度以及河流入湖通量这两个因素共同决定。由图 2A 可知, 太湖最主要入湖河流为湟里河、夏溪河、孟津河、干江河, 这几条河流的河道较宽、河水流速较快。综合硝态氮浓度和入湖通量两大影响因子, 7 条入湖河流产生的太湖硝态氮污染通量在图 2B 中表示, 其对太湖硝态氮污染贡献率依次为: 夏溪河(61.07%)>湟里河(27.76%)>孟津河(8.51%)>北干河(1.22%)>中干河(0.89%)>龙江河(0.28%)>南干河(0.26%)。

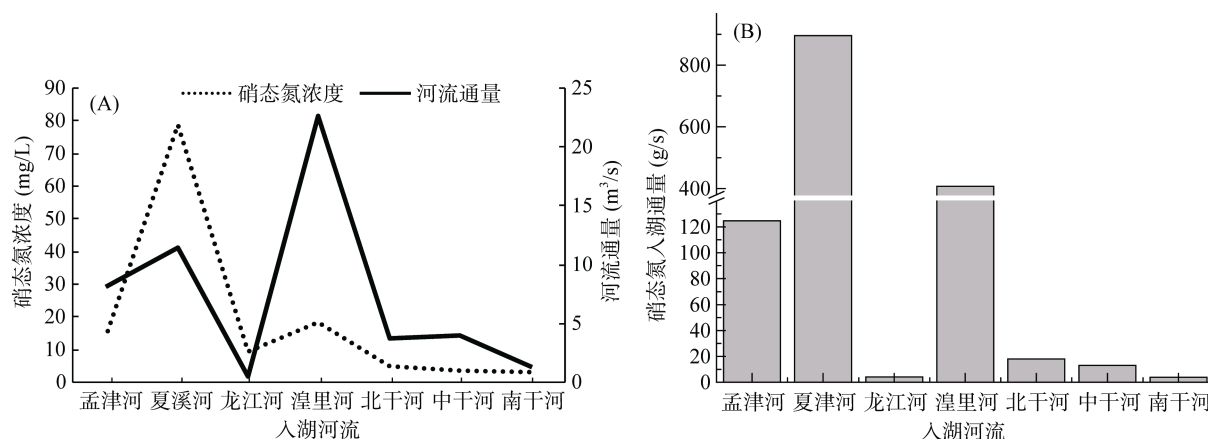


图 2 太湖入湖河流硝态氮浓度、河流流量(A)及硝态氮通量(B)

Fig. 2 Nitrogen concentration and flow rate of river into Taihu Lake(A) and their nitrogen fluxes(B)

2.2 利用氮氧同位素溯源太湖硝态氮污染各端元贡献率

2.2.1 太湖区域典型端元氮氧同位素特征值 研究发现人类生活污水、人类粪便、畜禽养殖类粪便这 3 类污染源的氮氧同位素值相近且不易区分^[23-24], 在此本研究把这 3 类污染源统称为生活污水。由于复杂、多变的来源使得生活污水的氮氧同位素值范围一般较广, 且氮同位素值较高^[25]。实地调研分析得到 $\delta^{15}\text{N}$ (‰) 的范围为 8.7‰ ~ 25.2‰。检测发现经过污

水厂处理之后的水体(污水厂出水)中硝酸盐氮氧同位素值较未经过处理前(污水厂进水)明显偏低, 前者 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 分别为 8.7‰ ~ 12.5‰、-0.7‰ ~ 0.9‰, 后者 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 分别为 16‰ ~ 25.2‰、1.5‰ ~ 6.9‰。结合 2013 年太湖区域实地调研, 发现该区域没有相应的污水收集管网系统, 绝大部分生活污水(包括人类生活污水、人类粪便、养殖类粪便)未经污水处理直接进入了河流中, 因此, 本研究采用未经处理的生活污水同位素值作为端元值。

尿素和铵盐以及少量硝酸盐是目前广泛采用的农用化学肥料的主要成分,而实地采样分析得到以尿素和铵盐为代表的化学肥料中氮的同位素值 $\delta^{15}\text{N}$ 为 $-2.0\text{‰} \sim 1.0\text{‰}$, 平均值为 $0.5\text{‰} \pm 0.9\text{‰}$ 。由于尿素和铵盐中本身不含有硝酸盐,需要通过硝化作用才能转化为硝酸盐,故无法直接测试此类污染源 $\delta^{18}\text{O}$ 值,但是根据硝化作用产生的硝酸根离子中一个氧原子来自大气 O_2 , 另外两个氧原子来自水^[26-27], 计算出其值为 -5.6‰ (理论值)。

本研究中部分企业加工过程中会使用含氮(铵盐和少量硝酸盐)的原材料, 这些原材料与氮化学肥料类似;其次,在化工、纺织等行业中,有机原材料的分解也会产生大量的含氮废水,主要形态为铵盐,这些废水中的氮同位素值介于生活污水和化学肥料的氮、氧同位素值之间。实地采样分析得到工业废水中硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值分别为 $4.1\text{‰} \pm 0.9\text{‰}$ 和 $1.5\text{‰} \pm 1.1\text{‰}$ 。

太湖区域生活污水、化学肥料、工业废水端元污染源样品同位素平均值在表 1 中显示,其中生活污水具有较高的 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值,化学肥料的偏低,与前人文献报道的范围基本一致^[26]。

表 1 不同污染源氮氧同位素特征值
Table 1 Nitrogen and oxygen isotopic values in different nitrogen sources

污染源种类	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)
生活污水	15.1 ± 5.1	1.7 ± 2.1
化学肥料	0.5 ± 0.9	-5.6
工业废水	4.1 ± 0.9	1.5 ± 1.1

2.2.2 太湖入湖河流中氮氧同位素特征 从图 3 可以看出,太湖入湖河流水样中 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值范围分别为 $1.09\text{‰} \sim 8.15\text{‰}$ 和 $-1.45\text{‰} \sim 10.6\text{‰}$, 该范围处于 3 种端元氮同位素特征值的总波动范围内,这表明:7 条入湖河流的硝态氮污染主要由所选取的 3 种端元污染源贡献,实验估算具有一定的代表性。同时,发现 7 条河流的硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值也具有较明显差异,这表明对于不同入湖河流,3 种端元污染源的硝态氮污染贡献率存在较大区别。南干河的硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值较其他河流显著偏高;夏溪河的硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 较其他河流则偏低;滄里河与北干河的硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值十分相近。鉴于生活污水具有较高的氮氧同位素值,上述现象说明:南干河的硝态氮污染可能主要由生活污水引起,其沿河的生活污水处理系统欠缺;夏溪河的生活污水则不是该河流的主要硝态氮污染源,可能因为该区靠近工业区,

其他类型的土地使用面积较少,工业废水是该河流硝态氮的主要污染源;而滄里河与北干河的氮氧同位素值相近,主要由于这两条河流所处地理位置相近,导致污染源组成成分也相近。

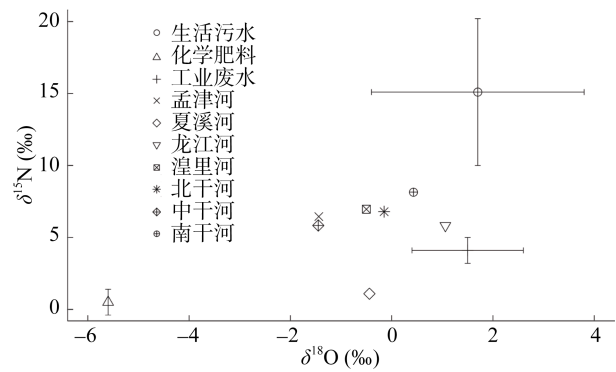


图 3 入湖河流及生活污水、化学肥料、工业废水中硝态氮的 $\delta^{15}\text{N}$ - $\delta^{18}\text{O}$ 散点图
Fig. 3 $\delta^{15}\text{N}$ - $\delta^{18}\text{O}$ plot of inflow rivers and different nitrogen sources

2.2.3 氮氧同位素端元混合模型溯源入湖硝态氮来源 由于不同污染源的 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值存在较大差异,而太湖入湖河流的 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 检测值代表着不同污染源对其硝态氮负荷贡献量的加权平均值,由此可以建立污染源端元混合模型^[27]。

假设:几种不同端元硝态氮污染负荷权重之和为 1;环境水样中硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值等于几种不同端元 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值加权平均数。模型表达式为:

$$\delta^{15}\text{N} = \sum f_i \times \delta^{15}\text{N}_i \tag{4}$$

$$\delta^{18}\text{O} = \sum f_i \times \delta^{18}\text{O}_i \tag{5}$$

$$1 = \sum f_i \tag{6}$$

式中: $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 为检出的入湖河流水样氮氧同位素值; f_i 为第 i 种端元所占的权重; $\delta^{15}\text{N}_i$ 为第 i 种端元的氮同位素特征值; $\delta^{18}\text{O}_i$ 为第 i 种端元的氧同位素特征值。

由图 4 可知,7 条太湖入湖河流孟津河、夏溪河、龙江河、滄里河、北干河、中干河和南干河中 3 种端元污染源对其硝态氮污染负荷贡献率存在较大差异。其中夏溪河、龙江河工业废水分别占河流硝态氮污染贡献率的 82%、76%,成为这两条河流的主要硝态氮污染源,这可能由于夏溪河、龙江河靠近常州市,工业发达,沿河土地主要用于工业生产造成的;而孟津河沿河周围农田较多,农业化学肥料成为该河流主要硝态氮污染源,约占 48%,同时由于人口密度大,生活污水处理排污分散且未纳入管网,生活污水成其第二大污染源;滄里河、北干河、中干河、南干河远离常州工业区,沿河土地主要是农业用地,人口密度相

对较小,但生活污水处理系统不完善,生活污水和农业化学肥料等面源污染成为这 4 条入湖河流硝态氮的主要污染源,且两者之和远大于工业废水带来的影响。

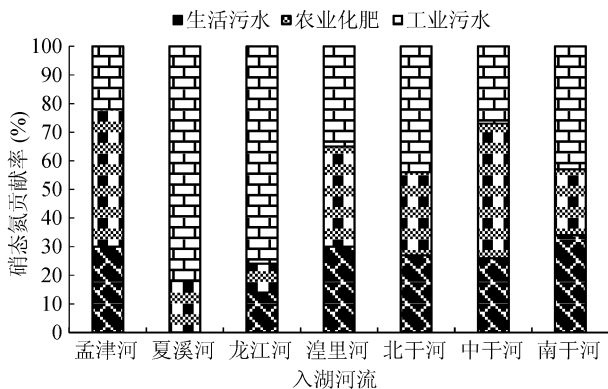


图 4 漏湖入湖河流不同来源硝态氮贡献率(%)
Fig. 4 The contribution rates of different nitrogen sources for NO₃-N in each inflowing river of Gehu Lake

尽管 3 种端元污染源对每条漏湖入湖河流的硝态氮污染贡献率存在差异,但由于每条入湖河流对漏湖硝态氮污染影响也存在区别,所以对于每条入湖河流中不同端元污染源对漏湖硝态氮污染贡献率也出现差异。本研究以每条入湖河流的硝态氮通量为权重,分别乘以对应入湖河流的不同端元对硝态氮污染贡献比例,最终计算出 3 种端元污染源对漏湖的硝态氮污染贡献率。计算得到的漏湖中生活污水、化学肥料、工业污水对硝态氮污染负荷贡献率分别为:

22.79%、33.25%、43.96%。根据 3 种端元污染源对漏湖硝态氮污染贡献率可知,工业废水是 2013 年 5 月漏湖硝态氮污染的主要污染源,占 43.96%,这是由于漏湖区域 5 月份工业生产较为活跃;化学肥料次之,占 33.25%,这主要由于该区域还有大量农田用于种植经济植物(如:草皮、景观植物、果树等),对肥料需求较高并可能造成较严重的流失。

2.3 利用清单统计计算漏湖区域端元硝态氮贡献率
从表 2 可以发现,2013 年农业面源污染对漏湖的硝态氮污染负荷贡献率最大,占 65%,其中以种植业为主要污染源,占 48.11%,这可能是由于面源污染本身危害严重、覆盖面广、治理难度大^[30]。对于 2013 年整个漏湖区域而言,农业面源污染仍是难以解决的首要污染源,其中追求种植业高产是造成化学肥料滥用的重要原因^[31-34],而畜牧业和水产养殖业的粪肥得不到有效处理则是另一个造成农业面源污染的原因。2013 年漏湖区域内,工业废水相较于农业面源污染对漏湖硝态氮贡献率较低,约占 9.80%,主要是因为虽然工业废水排放量大,但是其排污点集中且排污途径明确^[35],因而可以通过高效整治迅速降低其对漏湖硝态氮污染的贡献。生活污水为第三大污染源,约占 7.52%,且生活污水排放的硝态氮污染存在明显的区域性,主要由于武进区人口密度较金坛区、宜兴市大,特别是农村人口,因而武进区生活污水贡献的硝态氮污染比例明显大于其他两个地区之和,约占 4.45%。

表 2 2013 年漏湖区域统计概况(t/a)
Table 2 The statistical overview of Gehu Lake region in 2013

污染源		废水入河量	氨氮 入水负荷	总氮 入水负荷	硝态氮	
					入水负荷	贡献率(%)
工业废水	污水处理厂	13 807 040	45.31	227.6	182.29	7.94
	直排	3 092 960	10.79	53.7	42.91	1.87
	合计	16 900 000	56.1	281.3	225.2	9.80
生活污水	武进区	390.8	171.31	273.56	102.25	4.45
	金坛区	120.31	49.74	84.22	34.48	1.50
	宜兴市	137.38	60.1	96.17	36.07	1.57
	合计	648.5	281.15	453.95	172.8	7.52
	合计	648.5	281.15	453.95	172.8	7.52
农业面源污染	种植业	12 279	122.8	1 227.9	1 105.1	48.11
	畜牧养殖	607.58	151.4	364.55	213.15	9.28
	水产养殖	305	0	183.0	183	7.97
	合计	13 191.58	274.2	1 775.45	1 501.25	65

根据氮氧同位素示踪结果得出,漏湖区域内生活污水、化学肥料、工业污水对硝态氮污染负荷的相对贡献率分别为 22.79%、33.25%、43.96%。为了在同

一水平上进行比较,对清单统计数据进行调整,生活污水贡献的硝态氮污染负荷量即为生活污水贡献的硝态氮污染负荷量与农业面源污染中畜牧养殖业以

及水产养殖业贡献的硝态氮污染负荷量之和, 化学肥料贡献的硝态氮污染负荷量即为农业面源中的种植业贡献的硝态氮污染负荷量, 而工业污水贡献的硝态氮污染负荷量即为工业污染源产生的硝态氮污染负荷量, 调整区域调研处理数据, 得到生活污水、化学肥料、工业污水对硝态氮污染负荷的相对贡献率分别为 42.09%、48.11%、9.80%。

3 讨论

本研究污染源端元混合模型运用了氮氧同位素对 2013 年 5 月漏湖区域的硝态氮污染源进行溯源, 发现漏湖区域内生活污水、化学肥料、工业污水对硝态氮污染负荷的相对贡献率大小为: 工业污水>化学肥料>生活污水; 而清单统计针对 2013 年研究区域调研数据进行解析, 得到生活污水、化学肥料、工业污水对硝态氮污染负荷的相对贡献率大小为: 化学肥料>生活污水>工业污水。以上两种方法计算出的生活污水和工业污水对硝态氮污染的相对贡献率存在较大差异, 这主要由于污染源端元混合模型运用的是 2013 年 5 月漏湖区域污染源和漏湖入湖河流的氮氧同位素特征值, 反映的是漏湖区域 2013 年 5 月硝态氮污染源的即时效应, 该时间点正是漏湖区域 10 个不同级别的工业区(包括机械制造、纺织、电子、精密机械、化工、电线电缆制造)生产排污的高峰期, 因此, 在 2013 年 5 月漏湖区域的工业污水排放贡献的硝态氮远大于其他污染源; 而清单统计使用的区域调研数据是针对 2013 年整年, 其进行解析的结果是针对一年时间不同端元污染源对硝态氮污染的贡献量, 反映的是漏湖区域年平均效应, 综合了不同时间段内各种生产活动产生的硝态氮污染排放强度。可能在《太湖流域水环境综合治理总体方案(2013 年修编)》指导下, 太湖流域水环境综合治理行动有了更明确的方向, 特别是漏湖区域工业污染源得到了有效的监控, 使得之后工业污水贡献的硝态氮得到大幅度的缩减。

考虑两种方法本身的准确性存在一些不可避免的系统误差, 如: 利用不同端元污染源氮氧同位素存在差异溯源硝态氮污染源贡献率, 但端元污染物选取的样品个数有限, 必然造成试验数值与真实数值之间的值存在一定的差异; 同时对漏湖的 7 条入湖河流所采集的水样在同位素测定前需要进行前处理, 由于水样硝酸盐浓度较低, 导致试验采集的水样体积大, 前处理时间长, 长时间前处理过程中可能存在一定分馏反应, 导致试验偏差; 清单统计用的是区域统计数据,

其主要依赖于 2013 年一年的统计结果, 对于统计数据可能存在统计遗漏的现象, 且对于排污系数和入水系数的选取主要参照《太湖流域主要入湖河流环境综合整治规划编制技术规范》, 这对漏湖区域适用性可能存在偏差, 从而影响研究结果的准确性。以上因素是影响氮氧同位素和清单统计两种方法结果存在差距的原因。

除此之外, 两种方法都表明农业面源污染中种植业施用的肥料对 2013 年整个漏湖区域硝态氮污染的贡献率一直处于较高水平, 这与陆宏鑫等^[36]、洪燕婷和仇蕾^[37]、严成银等^[38]的研究结果相类似: 太湖流域农业面源污染占流域污染负荷的比例逐步提高, 已经成为太湖流域水污染物的主要来源。因此, 控制农业面源污染特别是化肥施用量将是未来治理漏湖硝态氮污染的首要任务。

以上两种方法在不同的时间尺度上为漏湖区域不同污染源产生的硝态氮污染负荷评价提供了有效的参考: 污染源端元混合模型可以利用较小的数据量和计算量对短时间内的不同来源硝态氮污染负荷贡献率进行监测; 清单统计结果则呈现出年际尺度上不同污染源对硝态氮污染负荷贡献量的绝对值且可以进行宏观分析。

4 结论

本研究对 2013 年 5 月 7 条漏湖入湖河流硝酸盐浓度以及氮氧同位素进行分析, 并对同年漏湖区域污染源调研数据进行清单统计, 得到以下初步结论:

1) 从 2013 年 5 月入湖河流硝态氮浓度和河流入湖通量数据可知, 7 条漏湖入湖河流对漏湖硝态氮污染贡献率存在明显差异, 贡献率依次为: 夏溪河(61.07%)> 湟里河(27.76%)> 孟津河(8.51%)> 北干河(1.22%)> 中干河(0.89%)> 龙江河(0.28%)> 南干河(0.26%)。

2) 利用漏湖区域氮氧同位素溯源法, 定量计算出 2013 年 5 月漏湖区域生活污水、化学肥料及工业污水污染源对硝态氮污染贡献率, 分别为 22.79%、33.25%、43.96%。

3) 清单统计解析了 2013 年年度漏湖区域生活污水、化学肥料及工业污水污染源产生的硝态氮负荷贡献率, 分别为 42.09%、48.11%、9.80%。

参考文献:

- [1] 汪院生. 漏湖水环境演变及其原因分析[J]. 水利规划与设计, 2013(8): 37-40

- [2] 张文艺, 刘明元, 罗鑫, 等. 水环境与水生态[J]. 中国农村水利水电, 2012, 9(47/48/49/50): 1007–2284
- [3] 杨寅群. 流域水环境系统模型研究及其应用[D]. 武汉: 武汉大学, 2012
- [4] 国家环境保护总局. 中华人民共和国地表水环境质量标准(GB 3838-2002)[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002
- [5] 夏舒燕. 论太湖流域水污染的综合治理[D]. 江苏苏州: 苏州大学. 北京: 中国标准出版社, 2012
- [6] 吴云波, 郑建平. 太湖入湖污染物控制对策研究[J]. 环境科技, 2010, 23(A01): 12–14
- [7] 陈沛沛. 黄河下游与长江流域营养盐变化规律的研究[D]. 山东青岛: 中国海洋大学, 2012
- [8] 韩梅, 周小平, 程媛华, 等. 环太湖主要河流氮素组成特征及来源[J]. 环境科学研究, 2014, 27(12): 1450–1457
- [9] 沃飞, 陈效民, 吴华山, 等. 太湖地区农田水环境中氮和磷时空变异的研究[J]. 中国生态农业学报, 2007, 15(6): 30–34
- [10] 姜滢, 王子博, 尤悦文, 等. 苏州市农业面源污染源解析与评价[J]. 农业资源与环境学报, 2015, 32(4): 363–369
- [11] 彭兆弟, 李胜生, 刘庄, 等. 太湖流域跨界区农业面源污染特征[J]. 生态与农村环境学报, 2016, 32(3): 458–465
- [12] 李翠梅, 张绍广, 姚文平, 等. 太湖流域苏州片区农业面源污染负荷研究[J]. 水土保持研究, 2016, 23(3): 354–359
- [13] 邢萌, 刘卫国. 沪河、甬河硝酸盐端元贡献比例——基于硝酸盐氮、氧同位素研究[J]. 地球环境学报, 2016, 7(1): 27–36
- [14] 王俊杰. 沈阳浑河傍河区域地下水氮素污染研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2013
- [15] Aravena R, Evans M, Cherry J A. Stable isotopes of oxygen and nitrogen in source identification of nitrate from septic systems[J]. Ground Water, 1993, 31(2): 180–186
- [16] Amberger A, Schmidt H L. Natürliche Isotopengehalte von Nitrat als Indikatoren für dessen Herkunft[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1987, 51(10): 2699–2705
- [17] Heaton TH. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: A review[J]. Chemical Geology: Isotope Geoscience Section, 1986, 59: 87–102
- [18] 李力, 任斐鹏, 王志刚, 等. 利用氮稳定同位素识别农业面源污染源的研究进展[J]. 长江科学院院报, 2014, 31(7): 21–28
- [19] Silva S, Kendall C, Wilkison D, et al. A new method for collection of nitrate from fresh water and the analysis of nitrogen and oxygen isotope ratios[J]. Journal of Hydrology, 2000, 228(1): 22–36
- [20] 颜润润, 晁建颖, 张磊, 等. 太湖流域江苏片区工业源污染负荷研究[J]. 中国农村水利水电, 2012(3): 39–43
- [21] 孙卫红, 程炜, 崔云霞, 等. 太湖流域主要入湖河流水环境综合整治[J]. 中国资源综合利用, 2009, 27(11): 39–42
- [22] 全国污染源普查水产养殖业污染源产排污系数测算项目组. 第一次全国污染源普查水产养殖业污染源产排污系数手册[Z]. 2009
- [23] 张翠云, 王昭, 程旭学. 张掖市地下水硝酸盐污染源的氮同位素研究[J]. 干旱区资源与环境, 2004, 18(1): 79–85
- [24] Wassenaar L I. Evaluation of the origin and fate of nitrate in the Abbotsford Aquifer using the isotopes of ^{15}N and ^{18}O in NO_3^- [J]. Applied Geochemistry, 1995, 10(4): 391–405
- [25] 肖化云, 刘丛强. 氮同位素示踪贵州红枫湖河流水季节性氮污染[J]. 地球与环境, 2004, 32(1): 71–75
- [26] 任玉芬, 贺成武, 王效科, 等. 氮氧同位素在城市地表水硝酸盐来源解析的应用进展[J]. Advances in Geosciences, 2012, 02(4): 183–186
- [27] Hollocher T C. Source of the oxygen atoms of nitrate in the oxidation of nitrite by *Nitrobacter agilis* and evidence against a P-O-N anhydride mechanism in oxidative phosphorylation[J]. Archives of biochemistry and biophysics, 1984, 233(2): 721–727
- [28] 徐志伟, 张心昱, 于贵瑞, 等. 中国水体硝酸盐氮氧双稳定同位素溯源研究进展[J]. 环境科学, 2014, 35(8): 3230–3238
- [29] Kendall C. Tracing nitrogen sources and cycling in catchments[M]. Amsterdam: Elsevier, 1998: 519–576
- [30] 张维理. 中国农业面源污染形势估计及控制对策 I. 21 世纪初期中国农业面源污染的形势估计[J]. 中国农业科学, 2004, 37(7): 1009–1009
- [31] 陈贵, 施卫明, 赵国华, 等. 太湖地区主栽高产水稻品种对土壤和肥料氮的利用特性研究[J]. 土壤, 2016, 48(2): 241–247
- [32] 李忠芳, 姜翼来, 李慧, 等. 长期施肥下我国南方不同轮作制度水稻的高产稳产性分析[J]. 土壤, 2015, 47(5): 830–835
- [33] 赵伟, 梁斌, 周建斌. 施入 ^{15}N 标记氮肥在长期不同培肥土壤的残留及其利用[J]. 土壤学报, 2015, 52(3): 587–596
- [34] 王敬, 程谊, 蔡祖聪, 等. 长期施肥对农田土壤氮素关键转化过程的影响[J]. 土壤学报, 2016, 53(2): 292–304
- [35] 崔键, 马友华, 赵艳萍, 等. 农业面源污染的特性及防治对策[J]. 中国农学通报, 2006, 22(1): 335–340
- [36] 陆宏鑫, 吕伟娅, 严成银, 等. 太湖流域农业面源污染防治研究现状与展望[J]. 西南给排水, 2013(3): 42–47
- [37] 洪燕婷, 仇蕾. 太湖流域农业面源污染防治措施研究分析[J]. 环境科技, 2015, 28(3): 17–21
- [38] 严成银, 吕伟娅, 李蒙正, 等. 太湖流域农业面源污染及控制技术[J]. 农技服务, 2013(1): 76–78

The Comparation of Dual Isotope and Budget Statistics Method for the Sources of Nitrogen Pollution in Gehu Lake, Jiangsu

YUAN Lijun^{1,2}, LIU Guang^{1,2}, ZHANG Zezhou^{2,4}, CAO Xi^{2,5}, GAO Yuexiang³,
YUAN Linxi², YIN Xuebin^{1*}

(1 School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 2 Jiangsu Bio-Engineering Research Centre of Selenium, Suzhou, Jiangsu 215123, China; 3 Nanjing Institute of Environmental Sciences, State Environmental Protection Administration, Nanjing 210042, China; 4 State Key Laboratory of Bio-Geology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 5 School of Earth and Environment, Anhui University of Science & Technology, Huainan, Anhui 232000, China)

Abstract: Gehu Lake, which water system consists of Jintan and Wujin districts, Changzhou and Yixing cities, located at Jiangsu Province in East China. The dense population and well-developed industry and agriculture have led to heavy nitrogen pollution with complex nitrogen sources in Gehu Lake. Therefore, it is necessary to distinguish the contributions of each nitrogen source for nitrogen pollution control. In this study, domestic sewage, fertilizer and industrial waste water were employed as nitrogen end members. The end-member mixing model of nitrogen and oxygen isotopes showed that nitrogen contributions from sewage, fertilizer and industrial waste water were 22.79%, 33.25%, and 43.96%, respectively. Meanwhile, the budget analysis on government statistical data and quantified the absolute nitrogen load of different sources in 2013 disclosed that nitrogen contributions were 42.09%, 48.11% and 9.80%, respectively. These two methods characterize nitrogen contributions from sewage, fertilizer and industrial waste water in Gehu Lake at different time scales and provide scientific references for nitrogen pollution remediation.

Key words: Gehu Lake; Nitrogen and oxygen isotopes; Budget analysis; Contribution rate of nitrogen load