

白洋淀府河中氮的来源与迁移转化研究

王珺, 高高, 裴元生*, 杨志峰

(北京师范大学环境学院, 水环境模拟国家重点实验室, 北京 100875)

摘要:采用 $\delta^{15}\text{N}$ 示踪法对白洋淀府河中含氮污染物来源以及氮的沿程迁移转化进行了研究. 结果表明, 府河氨氮 (NH_4^+-N) 和硝氮 (NO_3^--N) 中 $\delta^{15}\text{N}$ 分别为 $1.35\text{‰} \sim 8.01\text{‰}$, $-6.69\text{‰} \sim 8.36\text{‰}$. 府河氮污染物的主要来源为保定市生产生活废水, 农业面源对河流氮污染的贡献不大. 枯水期, 府河水体与沉积物之间的物质和能量交换频繁, 硝化作用和反硝化作用受水体与沉积物二者的共同影响. 丰水期, 河流 NH_4^+-N 主要通过植物吸收去除; NO_3^--N 减少约 86.3%, 其中反硝化作用贡献为 44.6%, 水生植物吸收占到 55.4%. 因此, 通过恢复府河水生植物, 可以强化植物对河流 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 的吸收, 从而缓解白洋淀富营养化状况.

关键词: 河流; 氮同位素; 季节性; 来源; 迁移转化

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)12-2905-06

Sources and Transformations of Nitrogen in the Fuhe River of the Baiyangdian Lake

WANG Jun, GAO Gao, PEI Yuan-sheng, YANG Zhi-feng

(State Key Laboratory of Water Environment Simulation, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: The sources and transformations of nitrogen in the Fuhe River were investigated by application of nitrogen isotope methods. The results showed that the values of $\delta^{15}\text{N}$ in ammonium and nitrate were $1.35\text{‰} \sim 8.01\text{‰}$ and $-6.69\text{‰} \sim 8.36\text{‰}$, respectively. The industrial and municipal wastewater from the Baoding City contributed high ammonium to the river. In drying season, the processes of nitrification and denitrification were affected by both of water and sediment. In wetting season, ammonium was mainly absorbed by plants, and loss rate of nitrate was about 86.3%. The nitrate removal by denitrification reached 44.6%, whereas that by plant uptake was 55.4%, indicating the importance of vegetation in nitrogen removal. Thus, restoration of local vegetation in the river would be the key to relieve eutrophication in the lake.

Key words: river; nitrogen isotope; seasonal pollution; sources; transformations

营养盐浓度过高引发的水体富营养化是河流系统面临的重要难题, 含有大量氮、磷的污水排入加剧了河流污染问题. 传统观点认为河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, 但研究表明对于具有较浅的河床及较高的表面积与容积比的河道, 输入溪流中的氮素可发生活泼的生物地球化学转化反应, 如矿化、硝化、反硝化和生物吸收等过程, 并受外源输入和底泥再悬浮等过程控制^[1-3]. 但是由于缺乏有力的工具追踪氮素在水中的迁移和转化信息, 无机态氮沿河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, 人们逐渐认识到氮同位素组成不仅是判定氮素来源的有力工具, 同时也可以为氮的转化过程例如植物吸收和生物的硝化、反硝化等过程提供线索. Segal-Rozenhaimer 等^[4]研究约旦河时发现河流氨氮主要来源于污水排放, 并利用氮同位素来有效示踪河流沿程硝化过程的进行.

Deutsch 等^[5]利用氮同位素结合生物量分析方法研究易北河中氮素的去除途径, 结果表明在该河流中氮素主要通过植物吸收去除. 王吉莘等^[3]研究发现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 NO_3^--N 与 NH_4^+-N 浓度升高, 而 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值减小的主要原因. 因此利用氮稳定性同位素方法并结合其它分析实验方法可以阐明河流系统氮素的迁移与转化机制.

本研究利用 ^{15}N 同位素示踪法结合不同形态氮素浓度, 对白洋淀府河中含氮污染物来源进行辨析, 并根据季节性变化, 对河流中 NO_3^--N 与 NH_4^+-N 的动态变化进行分析, 以期对河流富营养化的治理提供科学依据.

收稿日期: 2010-01-06; 修订日期: 2010-04-05

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50979007); 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2008ZX07209-007)

作者简介: 王珺 (1983 ~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: junwang323@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: yspei@bnu.edu.cn

1 研究方法

1.1 研究区域

白洋淀位于华北平原的中部,多年平均降雨量 522.7 mm,降水量集中于 7、8 月,淀内平均水深 2 ~ 3 m^[6]. 近年来随着气候干旱趋势以及工农业用水量增加,白洋淀入淀河流水量减少,大多数河流已经断流. 其中,府河作为径流量最大的入淀河流,主要受纳保定市地区的生活污水和工业废水. 由于府河每年直接向白洋淀输送大量营养盐,已经严重威胁到白洋淀水环境和水生态安全.

1.2 样点布设与采样方法

在府河共设置 6 个监测断面,其中上游包括焦庄(1)和南孙村(2);中游包括望亭(3)和李庄(4);下游包括安州(5)和安新(6). 其中,焦庄、望亭、安州为保定市环境保护局设定的历史监测断面,取北淀内烧车淀(7)作为背景对照点,具体采样站位见图 1. 监测断面的设定主要考虑了府河排污口、沿程地形分布、流程距离等具有代表性的因素,并且与历史调查站位具有可比性. 监测站点涵盖了府河沿程典型区域,可以较为全面地反映白洋淀府河沿线区域的水环境及生态环境状况.

本研究在 2009 年枯水期(5 月)和丰水期(8 月)各采样 1 次. 每次调查均于各位点河道桥上采集 3 个表层水样(10 ~ 30 cm). 水样采集装置(有机玻璃采水器)及容器使用前均用 20% HCl 溶液浸泡,用蒸馏水冲净. 水样采集后,盛于聚乙烯瓶中,迅速带回实验室处理分析. 温度、pH 值和溶解氧(DO)现场测定. 采集 7 个断面的表层沉积物(< 10 cm)样品,每个样品由同一断面上的 3 个子样混合而成,样品在 0 ~ 4℃ 的冰箱中保存.

1.3 测试与分析方法

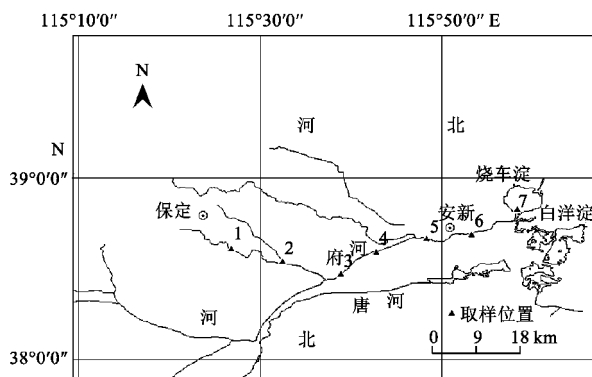


图 1 府河采样点示意

Fig. 1 Schematic graph of sampling sites in the Fuhe River

参考文献[7]测定水体中 TN(过硫酸钾-紫外分光光度法)、 NH_4^+ -N(纳氏试剂比色法)和 NO_3^- -N(酚二磺酸比色法). 沉积物样品经冷冻干燥,过 100 目筛后测定土壤 NH_4^+ -N(蒸馏法)和 NO_3^- -N(酚二磺酸比色法)^[8].

水体 NH_4^+ -N和 NO_3^- -N中 $\delta^{15}\text{N}$ 的测定参照文献[9,10],预处理使用色层法富集样品中的 NH_4^+ 和 NO_3^- . 阳离子交换柱使用 Biorad AG 50W-X8(100-200 目, H^+ 型)装 3 mL 于交换柱中;阴离子交换树脂使用 Dowex 1-X8,转型为 OH^- 型后同样装 3 mL 于交换柱中. 过柱采用自由重力法,交换柱的流速为 6 mL/min. 过柱后的阴离子交换树脂柱用 3 mol/L HCl 溶液进行洗脱. 将洗脱液放在冷水浴上,逐次向洗脱液中加入 Ag_2O (总计约 6.5 g),控制 pH 值为 5.5 ~ 6.0,并用过滤方法除掉 AgCl 沉淀. 将获得的 AgNO_3 滤液与过柱后的阳离子交换树脂冷冻干燥后,利用同位素质谱仪(Delta Plus XP)测定 ^{15}N . 按下式计算氮同位素值 $\delta^{15}\text{N}$:

$$\delta^{15}\text{N}(\text{‰}) = \left[\left(\frac{^{15}\text{N}/^{14}\text{N}}{^{15}\text{N}/^{14}\text{N}} \right)_{\text{样品}} / \left(\frac{^{15}\text{N}/^{14}\text{N}}{^{15}\text{N}/^{14}\text{N}} \right)_{\text{标准}} - 1 \right] \times 1000 \quad (1)$$

该方法测定 $\delta^{15}\text{N}$ 的标准偏差为 $\pm 0.2\text{‰}$.

2 结果与分析

2.1 河流 NH_4^+ -N和 NO_3^- -N浓度沿程变化特征

5 月处于府河的枯水期,降雨量较小,仅为 31.5 mm;DO 浓度在 1.62 ~ 5.67 mg/L 之间,平均值 3.98 mg/L. 如图 2 所示,水体中 NH_4^+ -N和 NO_3^- -N浓度的平均值分别为 22.19、1.43 mg/L. 采样点 1 紧邻保定, NH_4^+ -N浓度最高为 36.92 mg/L,而 NO_3^- -N浓度仅为 0.22 mg/L,为最低值. 采样点 2 的 NH_4^+ -N浓度为 20.02 mg/L 显著低于采样点 1,而 NO_3^- -N浓度则迅速上升至最高值 3.45 mg/L. 从采样点 3 开始, NH_4^+ -N和 NO_3^- -N浓度沿程逐渐降低. 采样点 6 是府河流入白洋淀的入汇口, NH_4^+ -N和 NO_3^- -N浓度最低,分别为 14.27、0.75 mg/L,其中 NH_4^+ -N浓度是背景对照点(采样点 7)的 9.4 倍.

8 月处于府河的雨季,降雨量达到 153.0 mm;DO 浓度在 0.92 ~ 3.97 mg/L 之间,平均值 1.74 mg/L. 水体 NH_4^+ -N浓度在 13.04 ~ 24.24 mg/L 之间,平均值 18.13 mg/L,低于枯水期. NO_3^- -N 浓度在 0.43 ~ 3.17 mg/L 之间,平均值 1.69 mg/L 之间. 丰水期水体 NH_4^+ -N和 NO_3^- -N浓度变化特征与枯水期相似,沿程逐渐降低. 采样点 1 例外,水体氨氮浓度

为 17.98 mg/L,略低于采样点 2.

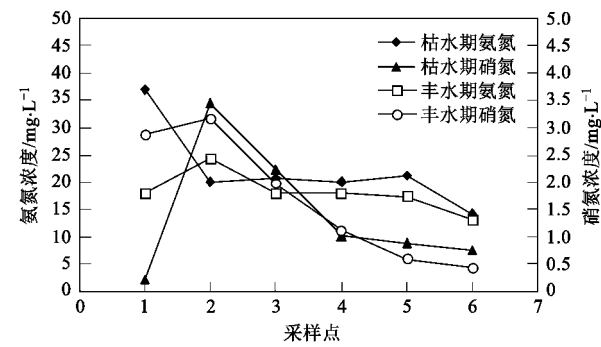


图2 府河水体 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度变化特征

Fig.2 Variation of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{NO}_3^-\text{-N}$ concentrations in the Fuhe River

2.2 沉积物 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度沿程变化特征

如图 3 所示,沉积物中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度季节性分布特征相似,沿程总体呈下降趋势,略有波动. 枯水期和丰水期 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度平均值分别为 61.01、55.59 mg/kg. 最高值集中于采样点 1,枯水期和丰水期分别为 97.65、131.47 mg/kg;最低值靠近采样点 6,枯水期和丰水期分别为 19.72、4.78 mg/kg.

沉积物中 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度季节性分布特征不明显. 枯水期 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度在 8.32 ~ 31.63 mg/kg之间,平均值为 18.76 mg/kg. 丰水期 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度为 0.59 ~ 25.97 mg/kg,平均值为 13.80 mg/kg,低于枯水期.

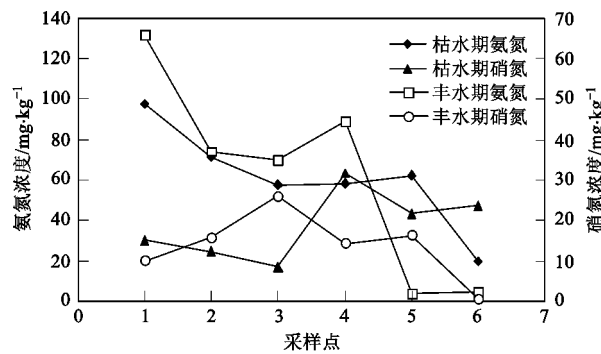


图3 府河沉积物 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度变化特征

Fig.3 Variation of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{NO}_3^-\text{-N}$ concentrations in the sediment of the Fuhe River

2.3 河流 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 中 $\delta^{15}\text{N}$ 沿程变化特征

如图 4 所示,河流中 $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+$ 和 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ 分别为 1.35‰ ~ 8.01‰和 -6.69‰ ~ 8.36‰. 枯水期 $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+$ 沿程逐渐上升,但在采样点 6 显著下降到最低值. 丰水期 $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+$ 在 4.23‰ ~ 5.60‰之间,升幅很小.

河流中 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ 季节性差异显著. 枯水期, $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ 最高值与最低值分别出现于采样点 2 和采样点 1. 从采样点 3 到采样点 6, $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ 沿程先下降后逐渐上升. 丰水期, $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ 在 -3.52‰ ~ 4.05‰之间,沿程逐渐上升.

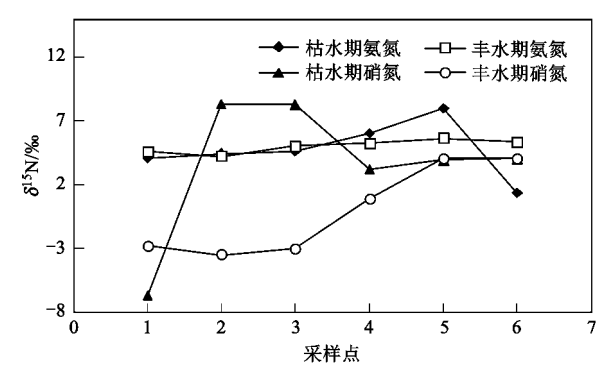


图4 府河水体 $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+$ 和 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ 变化特征

Fig.4 Variation of $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+$ and $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ in the Fuhe River

3 讨论

3.1 河流含氮污染物来源辨析

氮素在自然界存在多种同位素,其中 ^{14}N 和 ^{15}N 是稳定性同位素. 因为氮素在自然界参与了多种物理、化学和生物过程,导致分馏效应的发生. 不同来源的物质中氮同位素 $\delta^{15}\text{N}$ 值一般在一个特征范围内变化:天然土壤中 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 -4‰ ~ 4‰;无机化肥 $\delta^{15}\text{N}$ 值大多在 0‰ ± 3‰;土壤有机氮 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 -10‰ ~ 15‰^[11];人畜排泄物 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 10‰ ~ 20‰^[12],工业来源或其他生活垃圾 $\delta^{15}\text{N}$ 低于 10‰^[13]. 利用含氮物质 $\delta^{15}\text{N}$ 特征值范围,结合氮元素浓度,可以判别河流中含氮污染物的主要来源.

由于保定市生产生活废水主要在采样点 1 附近流入府河,导致其 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度明显偏高,而 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度显著偏低. 表明入流的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 尚未转化为 $\text{NO}_3^-\text{-N}$,河流氮污染以 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 污染为主,符合二级污水处理厂排水特征. 采样点 1 处 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度最高达 36.92 mg/L,基本可代表从保定市排入府河的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 总量. 其 $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+$ 为 4.11‰,在工业来源或生活垃圾 $\delta^{15}\text{N}$ 变化范围之内(< 10‰). 府河中游沿岸分布有耕地,化肥中过量的无机氮($\delta^{15}\text{N}$ 为 0‰ ± 3‰)可能随地表径流进入河流导致无机氮浓度递增, $\delta^{15}\text{N}$ 随之降低. 然而由图 4 可见,随着府河无机氮浓度的逐渐减少, $\delta^{15}\text{N}$ 沿程并未降低. 表明

随降雨径流进入河流的农业污染物浓度不高,面源污染对河流含氮污染物的贡献不大,因此保定市生产生活废水是府河的主要污染物来源。

采样点 7 作为淀内的对照位点,水体 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度和 $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 显著低于府河。枯水期和丰水期 $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 分别为 0.79‰ 和 2.07‰,处于无机化肥与天然土壤来源的特征值范围内。由于白洋淀淀区主要以农业为主,推测淀内含氮物质主要来源为农业土壤和化肥中过量氮素的流入。

3.2 河流 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 迁移转化过程

河流中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度降低的主要原因包括氨挥发,水生植物、细菌和真菌等吸收或发生硝化作用。氨挥发为一个物理化学过程,其发生程度受 pH 值影响很大。一般情况下,水溶液中的 NH_4^+ 转化为 NH_3 的 pH 值为 9.3^[14],在此临界值, pH 增加有利于氨挥发,而 pH 降低氨主要以离子态 NH_4^+ 存在,不考虑氨挥发的影响。府河水体 pH 值在 7.16 ~ 8.25 之间,基本可以排除氨挥发作用对 $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 的影响。有机氮的矿化作用会增加 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 中 ^{14}N 的比值,降低 $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$,由于府河水体有机氮沿程降幅很小 ($< 3 \text{ mg/L}$),对 $\delta^{15}\text{N}$ 变化的贡献不大。另外,在植物的吸收同化过程中,氮同位素分馏效应较弱^[15],因此引起 $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 变化的主要原因为硝化作用。由于同位素动力学效应,硝化过程中 ^{15}N 相对富集在未反应的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 中,引起水体中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度降低, $\delta^{15}\text{N}$ 值增加。

3.2.1 枯水期

与采样点 1 相比,采样点 2 中水体 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 减少达 45.8%;而 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 含量则增加约 14.5 倍。与此同时, $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 从 4.11‰ 上升至 4.45‰。水体 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 中 ^{15}N 的富集与浓度的降低,以及 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度的显著升高,表明河流中硝化过程的发生。由于污水处理厂排水中通常含有数量庞大、种类丰富的微生物,包括大量的氨氧化细菌^[16],硝化反应可在高 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度下较快进行, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 降解显著。从采样点 3 到采样点 5, $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 升高的同时, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度逐渐减小,但降幅较低,推测河流中硝化过程缓慢进行。在采样点 6,随着浓度的降低, $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 明显下降到 1.35‰, $\delta^{15}\text{N}$ 值介于河水与淀内水体二者之间。由于采样点 6 是府河流入白洋淀的入汇点, $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 的变化表明不同来源的水体发生了混合过程^[4],导致 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度与 $\delta^{15}\text{N}$ 值同时降低。

河流水体与沉积物中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度显著相关 (p

< 0.01 , $R^2 = 0.853$),表明在水-沉积物界面 NH_4^+ 吸附/解吸附过程活跃。从采样点 1 到采样点 2,沉积物中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度从 97.65 mg/L 下降至 71.09 mg/L,同样表明此区域硝化反应较活跃。有研究表明由于吸附过程的进行,水体中残余的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 会相对富集 ^{15}N ^[17],这或许是引起河流中 $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 升高的又一个原因。

3.2.2 丰水期

随着季节变化,丰水期温度升高,水体中 DO 值降低。硝化细菌正常代谢需要 DO,1 mg 氮素最多需要 4.5 mg DO 作为电子受体^[18]。为确保硝化作用彻底进行,大多建议系统中的 DO 保持在 2 mg/L 以上^[19]。而丰水期水体 DO 平均值仅为 1.74 mg/L,不利于硝化过程的进行。河流 $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 沿程基本保持稳定,表明丰水期府河硝化作用缓慢发生,对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度降低贡献很少。同时,在丰水期,河流水量最大,温度最高,大型水生植物、藻类等生长繁殖迅速,生物量达到最大值,对水体 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 大量吸收。由于植物吸收基本不会引起氮同位素分馏, $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 变化较小,因此丰水期植物吸收应是降低河流 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度的主要原因。另外,在丰水期河流水体与沉积物中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度无相关性。推测由于丰水期降雨增多,府河径流增大,水力停留时间缩短,导致河流水体与沉积物之间的物质和能量交换过程减弱,沉积物对水体中生化反应过程的影响随之降低。

3.3 河流 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 迁移转化过程

河流中 NO_3^- 可以被水生植物等吸收,也可通过反硝化作用消耗,并释放出氮气。在微生物反硝化作用的过程中,由于同位素动力学效应, ^{15}N 相对富集在未反应的 NO_3^- 中,引起水体中 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度降低, $\delta^{15}\text{N}$ 值增加。

3.3.1 枯水期

如前所述,从采样点 1 到采样点 2,枯水期由于硝化过程的进行,水体中 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度显著上升。如果在体系中只进行硝化过程,最终 NO_3^- 中 $\delta^{15}\text{N}$ 将接近于 NH_4^+ 中初始的 $\delta^{15}\text{N}$ ^[4]。然而采样点 2 的 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 高达 8.36‰,显著高于污染源中 $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 。表明除硝化作用外,河流中反硝化过程同时发生。同时, $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 与水体中 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度呈正相关 ($p < 0.05$, $R^2 = 0.475$), $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 富集系数为正,表明河流中硝化过程对 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 的影响^[20]。

由于反硝化作用多发生在厌氧环境,判断河流环境是否适合反硝化过程进行的主要依据是水中

DO,其多少是衡量水体自净能力的一个指标.在反硝化作用过程中, O_2 可与 NO_3^- -N竞争成为电子受体,从而影响反硝化作用的进行.经前人研究发现在DO值 $<0.2\text{ mg/L}$ 条件下,反硝化速率最理想.而Gillham等^[21]通过野外调查与统计分析,发现环境中反硝化作用的DO上限为 2.0 mg/L ;最近有研究发现在DO值介于 $2\sim6\text{ mg/L}$ 条件下仍有反硝化作用的存在,但速率较小^[22,23].府河作为缺氧型河流,上游位点DO值均低于 2 mg/L ,较适合反硝化过程发生.

在枯水期,河流 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 与沉积物中 NO_3^- -N浓度呈负相关关系.这表明水体中反硝化作用并不是 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 升高的唯一原因,沉积物表层较高的微生物活性与较低的DO值为反硝化过程的进行提供了良好的条件.

3.3.2 丰水期

在丰水期,水体中 NO_3^- -N浓度沿程基本呈降低趋势, $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 随之逐渐升高,二者相关性显著($p<0.01$, $R^2=0.887$),符合反硝化过程发生的特征.在丰水期,府河DO平均值为 1.74 mg/L ($<2\text{ mg/L}$),较有利于水体中反硝化过程的进行.此外,由于反硝化过程是一阶反应,反应速度受温度和电子供体等因素的影响,进而关系到反硝化分馏系数,如温度的升高会增加反硝化反应速率,从而减弱分馏效应.因此与枯水期相比较,在温度较高的丰水期,反硝化的分馏效应相对较弱, $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 变化范围小于枯水期.

由于在丰水期硝化作用对 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 影响较弱,近似可以忽略,因此河流 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 主要受制于反硝化作用.根据瑞利方程:

$$\delta = \delta_0 + \varepsilon(\ln N - \ln N_0) \tag{2}$$

式中, δ_0 、 δ 分别代表初始和残存 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值; N_0 、 N 分别代表初始和残存的 NO_3^- 浓度; ε 是氮同位素分馏系数.由图5可见,府河 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\ln N$ 存在较明显的负相关关系, ε 为 -4.16‰ ,接近地下水和湿地中 NO_3^- -N的分馏系数.根E 人研究报道,实验室中反硝化作用分馏系数介于 $-17\text{‰}\sim-29\text{‰}$ 之间^[24,25],地下水环境中 NO_3^- -N分馏系数介于 $-3.5\text{‰}\sim-16\text{‰}$ 之间^[25].Lund等^[26]研究发现人工湿地中 NO_3^- -N分馏系数为 -2.5‰ .分馏系数会受到体系中多种因素的影响,如基质浓度、DO、微生物活性、生物可利用碳源,以及研究区域地质水文等特征的影响,因此 NO_3^- -N分馏系数差异性较大,具体原因

还需进一步研究证实.

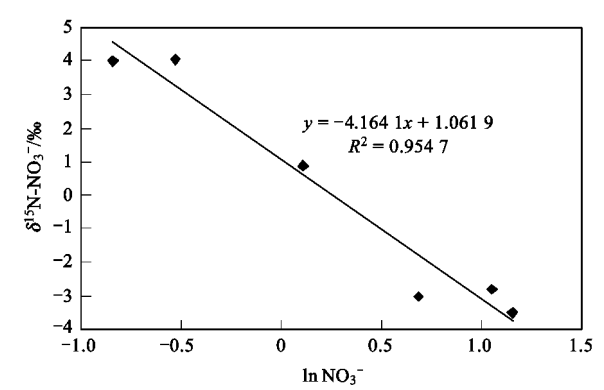


图5 丰水期 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 与 $\ln\text{NO}_3^-$ 变化关系
Fig.5 Relationship between $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ and $\ln\text{NO}_3^-$ in the Fuhe River in wetting season

河流中 NO_3^- -N主要通过反硝化作用和植物吸收从体系中脱除.由于反硝化作用的分馏系数 $\varepsilon=-17\text{‰}$ ^[24],而植物吸收基本不会引起氮同位素分馏($\varepsilon=0\text{‰}$),所以府河中 NO_3^- -N分馏系数 ε 为 -4.16‰ ,介于二者之间,受植物吸收和反硝化作用的共同影响.利用瑞利曲线(图6),根据Lund等^[26]所报道的计算方法,水体中 NO_3^- -N减少约86.3%,其中反硝化作用贡献为44.6%,水生植物吸收占到55.4%.

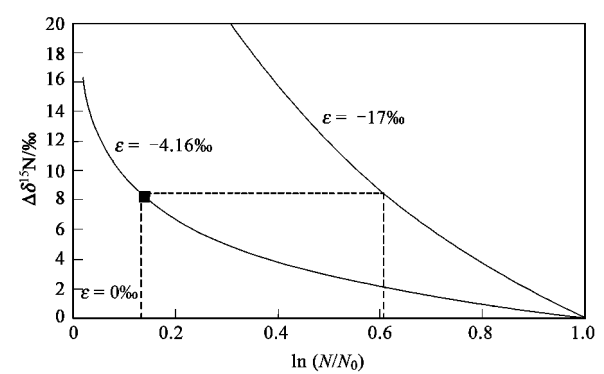


图6 丰水期 $\Delta\delta^{15}\text{N}$ 与 $\ln(N/N_0)$ 变化关系
Fig.6 Relationship between $\Delta\delta^{15}\text{N}$ and $\ln(N/N_0)$ in the Fuhe River in wetting season

4 结论

(1) 府河氮污染以 NH_4^+ -N污染为特征,污染物主要来源于保定市生产生活废水,农业面源污染对河流含氮污染物的贡献不大;白洋淀淀区主要以农业为主,推测淀内含氮物质主要来源于农业土壤和

化肥中过量氮素的流入。

(2) 枯水期,河流水体与沉积物之间的物质和能量交换频繁,硝化作用和反硝化作用受到水体与沉积物二者的共同影响。

(3) 丰水期,河流 NH_4^+ -N主要通过植物吸收去除; NO_3^- -N减少约 86.3%,其中反硝化作用贡献为 44.6%,水生植物吸收占到 55.4%。因此,通过修复府河流域植被,以强化植物吸收对河流 NH_4^+ -N和 NO_3^- -N的去除,是改善水体富营养化状况的有效途径。

参考文献:

- [1] Dodds W K, Evans-White M A, Gerlanc N M, *et al.* Quantification of the nitrogen cycle in a prairie stream [J]. *Ecosystems*, 2000, **3**(6): 574-589.
- [2] Tang C, Azuma K, Iwami Y, *et al.* Nitrate behaviour in the groundwater of a headwater wetland, Chiba, Japan [J]. *Hydrol Process*, 2004, **18**(16): 3159-3168.
- [3] 王吉幸, 曹文志, 朱木兰, 等. 五川源头溪流系统氮的迁移和转化[J]. *生态学报*, 2009, **29**(1): 351-358.
- [4] Segal-Rozenhaimer M, Shavit U, Vengosh A, *et al.* Sources and transformations of nitrogen compounds along the Lower Jordan River [J]. *J Environ Qual*, 2004, **33**(4): 1440-1451.
- [5] Deutsch B, Voss M, Fischer H. Nitrogen transformation processes in the Elbe River: distinguishing between assimilation and denitrification by means of stable isotope ratios in nitrate [J]. *Aquat Sci*, 2009, **71**(2): 228-237.
- [6] 赵翔, 崔保山, 杨志峰. 白洋淀最低生态水位研究[J]. *生态学报*, 2005, **25**(5): 1033-1040.
- [7] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [8] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. (第三版). 北京: 中国农业出版社, 1999.
- [9] Lehmann M F, Bernasconi S M, McKenzie J A. A method for the extraction of ammonium from freshwaters for nitrogen isotope analysis [J]. *Anal Chem*, 2001, **73**(19): 4717-4721.
- [10] 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 [J]. *J Hydrol*, 2000, **228**(1-2): 22-36.
- [11] Kendall C, McDonnell J J. Isotope tracers in catchment hydrology [M]. Amsterdam: Elsevier Science, 1998. 519-576.
- [12] Kreitler C W. Nitrogen isotope ratio studies of soil and groundwater nitrate from alluvial fan aquifers in Texas [J]. *J Hydrol*, 1979, **42**(1-2): 147-170.
- [13] 李思亮, 刘丛强, 肖化云, 等. $\delta^{15}\text{N}$ 在贵阳地下水氮污染源和转化过程中的辨识应用[J]. *地球化学*, 2005, **34**(3): 257-262.
- [14] Korom S F. Natural denitrification in the saturated zone: a review [J]. *Water Resour Res*, 1992, **28**(6): 1657-1668.
- [15] Clément J C, Holmes R M, Peterson B J, *et al.* Isotopic investigation of denitrification in a riparian ecosystem in western France [J]. *J Appl Ecol*, 2003, **40**(6): 1035-1048.
- [16] Cebon A, Berthe T, Garnier J. Nitrification and nitrifying bacteria in the lower Seine River and estuary (France) [J]. *Appl Environ Microb*, 2003, **69**(12): 7091-7100.
- [17] Böhlke J K, Smith R L, Miller D N. Ammonium transport and reaction in contaminated groundwater: application of isotope tracers and isotope fractionation studies [J]. *Water Resour Res*, 2006, **42**(5): W05411.
- [18] Alleman J E, Preston K. Behavior and physiology of nitrifying bacteria [R]. Second Annual Workshop on Commercial Aquaculture Using Water Recirculating Systems, Illinois State, 1991.
- [19] 张明. 硝化细菌应用技术研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2002.
- [20] Søvik A K, Mørkved P T. Use of stable nitrogen isotope fractionation to estimate denitrification in small constructed wetlands treating agricultural runoff [J]. *Sci Total Environ*, 2008, **392**(1): 157-165.
- [21] Gillham R W, Cherry J A. Field evidence of denitrification in shallow ground water flow systems [J]. *Water Pollut Res J Can*, 1978, **13**(1): 53-71.
- [22] Desimone L A, Howes B L. Nitrogen transport and transformation in a shallow aquifer receiving wastewater discharge: a mass balance approach [J]. *Water Resour Res*, 1998, **34**(2): 271-285.
- [23] 吴耀国. 地下水环境中反硝化作用[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2003, **3**(3): 27-31.
- [24] Blackmer A M, Bremner J M. Nitrogen isotope discrimination in denitrification of nitrate in soils [J]. *Soil Biol Biochem*, 1977, **9**(2): 73-77.
- [25] 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 [J]. *Plant Soil*, 1981, **62**(3): 413-430.
- [26] Lund L J, Horne A J, Williams A E. Estimating denitrification in a large constructed wetland using stable nitrogen isotope ratios [J]. *Ecol Eng*, 2000, **14**(1-2): 67-76.