千岛湖水体氮的垂向分布特征及来源解析

金赞芳,岑佳蓉,胡宇铭,郦林军,李非里* (浙江工业大学环境学院,浙江 杭州 310032)

摘要：选取千岛湖水深 0.2, 5, 10, 20, 30 和 40m 处水样进行分析,利用氮氧同位素和稳定同位素模型(SIAR)研究千岛湖水体氮(N)的垂向分布特征,分析水体 N 的来源并计算各 N 源的贡献率.结果表明,硝酸盐(NO_3^-)和溶解性有机氮(DON)是千岛湖水体总溶解氮(TDN)的主要形式,分别占溶解态 N 的 57.9%和 39.7%.千岛湖水体 $\delta^{15}N-NO_3^-$和 $\delta^{18}O-NO_3^-$的平均值分别为 4.5‰和 4.3‰.上层水体(0~10m)中,硝化作用和浮游植物的同化作用共同控制水体 N 的形态组成和氮氧同位素值($\delta^{15}N-NO_3^-$和 $\delta^{18}O-NO_3^-$)的变化.中层水体(10~30m)中,硝化作用是主要的生物地球化学过程,使得水体 NO_3^-含量增加而 $\delta^{18}O-NO_3^-$值减小.底层水体(30~40m)受到硝化作用、底泥 N 释放和反硝化作用的共同影响.化肥是千岛湖水体 NO_3^-的最主要来源,在 S1 和 S2 处的贡献率分别为 51.9%和 30.6%.新安江上游的农业面源污染使得 S1 处化肥贡献率远高于 S2.土壤 N 是仅次于化肥的第二大水体 NO_3^-来源,在 S1 和 S2 处的贡献率分别为 17.8%和 27.8%.此外,底泥对底层水体 NO_3^-的贡献不可忽视.

关键词：硝酸盐；垂向分布；氮同位素；氧同位素；稳定同位素模型

中图分类号：X524 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2019)08-3441-09

The vertical distribution of nitrogen and the nitrogen sources in Qiandao Lake. JIN Zan-fang, CEN Jia-rong, HU Yu-ming, LI Lin-jun, LI Fei-li* (College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China). *China Environmental Science*, 2019,39(8)：3441~3449

Abstract：Water samples were collected at the depths of 0.2, 5, 10, 20, 30 and 40m in Qiandao Lake. Concentrations of nitrogenous species and dual isotopes of nitrate ($\delta^{15}N-NO_3^-$ and $\delta^{18}O-NO_3^-$) were analyzed to identify the vertical distribution of nitrogen and the main nitrate sources. The results showed that nitrate (NO_3^-) and dissolved organic nitrogen (DON) were the major nitrogenous species, accounting for 57.9% and 39.7% of total dissolved nitrogen, respectively. The values of $\delta^{15}N-NO_3^-$ ranged from 3.8‰ to 5.8‰ with a mean of 4.5‰, and the values of $\delta^{18}O-NO_3^-$ varied from 2.1‰ to 5.9‰, with a mean of 4.3‰ in Qiandao Lake. In the upper water (0~10m), nitrification and assimilation of phytoplankton were the main biogeochemical processes. In the middle water (10~30m), nitrification was the dominant biogeochemical process with the increasing concentrations of nitrate and the decrease of $\delta^{18}O-NO_3^-$ values. The bottom water (30~40m) was affected by nitrification, nitrogen release from sediment and denitrification. The contributions of external sources (precipitation, sewage/manure, nitrogen fertilizer and soil nitrogen) and endogenous nitrogen source (sediment) were calculated by SIAR. It was showed that nitrogen fertilizer was the most important nitrate source in Qiandao Lake, accounting for 51.9% in S1 and 30.6% in S2. The agricultural non-point source pollution from Xinan River resulted in the higher contribution of nitrogen fertilizer in S1than that in S2. The effect of soil nitrogen was also significant for the NO_3^- in Qiandao Lake, contributing 17.8% in S1and 27.8% in S2. There was more serious soil erosion in S2in central lake which is surrounded by mountains with more cultivated land on hillside. In addition, the results suggested that the endogenous nitrogen source (sediment) can't be neglected in the bottom water of Qiandao Lake.

Key words：nitrate；vertical distributions；nitrogen isotopes；oxygen isotopes；SIAR

水体富营养化,特别是作为饮用水源的湖泊和水库的富营养化已成为我国乃至世界的突出环境问题之一[1-2].对于深水湖泊和水库,其水温随外部环境的季节变化而呈现季节性分层,并影响水体的理化特征和生物活动,从而影响水体N的垂向分布[3-5].因此,为控制深水湖泊和水库的N污染,水体N的垂向分布特征探究是必不可少的.

近年来,由于同位素测试技术的发展和成本的降低,氮氧同位素($\delta^{15}N-NO_3^-$和 $\delta^{18}O-NO_3^-$)被广泛应用于确定水体 N 的污染源及其生物地球化学过程[6-8].降雨、土壤 N、化肥、生活污水及有机肥和底泥释放等不同来源的硝酸盐(NO_3^-)具有不同的 $\delta^{15}N-NO_3^-$和 $\delta^{18}O-NO_3^-$值域,从而可以判断水体 N 的混合过程.在解析N的生物化学过程中,$\delta^{15}N-NO_3^-$和 $\delta^{18}O-NO_3^-$也得到了较好的应用[9-11].随着氮氧同位素解析 NO_3^-来源研究的深入,应用稳定同位素模型(SIAR)可实现 NO_3^-来源的定量分析[12-15].

收稿日期：2019-01-28

基金项目：国家自然科学基金资助项目(41673097,41373122,41273129)

* 责任作者, 教授, lifeili@zjut.edu.cn

千岛湖(新安江水库)是浙江省库容量最大的深水水库, 库容 $17.8\times10^9 m^3$[16].预计 2020 年建成的千岛湖配水工程将为杭州大部分地区及工程沿线区域提供饮用水[17].然而,千岛湖水体 N 污染长期存在,其总氮(TN)平均浓度为 0.93~1.04mg N /L,超过了Ⅱ类和Ⅲ类水体的要求,是千岛湖水体的首要污染物[18].千岛湖是典型的深水水库,水体分层影响水库水质变化.然而,目前对千岛湖水体营养盐的研究大多关注千岛湖的表层水体,鲜有研究关注营养盐的垂向分布并对其进行源解析.本文以千岛湖各深度水体为研究对象,通过对千岛湖水体水温、DO、叶绿素 a、N 的主要赋存形式和 NO_3^-氮氧同位素的分析,确定水体 N 的垂向分布特征及其影响因素,明析水体 NO_3^-的来源并探讨 N 的转化,同时应用 SIAR 模型计算各硝酸盐源的贡献率,以期为控制千岛湖水体 N 污染和保障杭州市人民用水安全提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

千岛湖(29°11′N~30°02′N, 118°34′E~119°15′E)位于浙江省淳安县,属于亚热带季风气候,年平均降雨量为 1636.5mm,降雨主要集中在 4~10 月.新安江是千岛湖最大的入库河流,约占入库地表径流量的 70%[19].根据《淳安县 2015 年土地利用变化情况分析报告》,林地是淳安县主要的土地利用方式,占全县总面积的 69%,其次为水库水面(11%)、园地(10%)、耕地(4%)、居住及工矿用地(2%)及其他(4%).

1.2 样品采集与分析

在 2017 年 10 月和 11 月,分别在 S1 和 S2 处进行分层水样采集(图 1).在水深 0.2, 5, 10, 20, 30 和 40m 处采集水样,现场测定水温(雷磁 JPB-607A)和 DO(雷磁 JPB-607A),随后存储在 500mL 聚乙烯样品瓶中并及时运回实验室进行处理.水样经 0.45 μm 滤膜过滤后,滤膜用于测定叶绿素 a[20],过滤后水样用于测定 TDN(HJ 636-2012),离子色谱仪(戴安 ICS-900)测定 NO_3^-、NO_2^-、NH_4^+和 Cl^-.氮氧同位素用细菌反硝化法测定[21],利用特定的反硝化菌,使得 NO_3^-转化为 N_2O,纯化后使用质谱仪(Delta V-Precon)测定 $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ 和 $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ 值,$\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ 和 $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$值的测定误差分别为±0.3‰和±0.5‰.10 月水样的 $\delta^{18}O\text{-}H_2O$ 采用 TC-EA 高温裂解制备出 CO 后通过同位素分析仪(Picarro L2140-i)测定同位素,误差范围为±0.1‰.同位素的相对比值用 δ 表示:

$$\delta\,(‰) = [(R_{sample}-R_{standard})/R_{standard}]\times1000 \quad (1)$$

式中:R_{sample} 为样品的 $^{15}N/^{14}N$ 或 $^{18}O/^{16}O$ 的比值.$R_{standard}$ 为标准大气氮(AIR)的 $^{15}N/^{14}N$ 和维也纳标准平均海水(VSMOW)的 $^{18}O/^{16}O$.

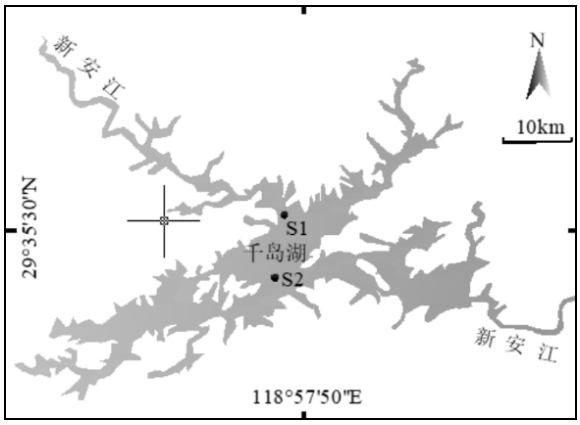

图 1 千岛湖采样点分布示意

Fig.1 Location of sampling sites in Qiandao Lake

1.3 SIAR 模型

SIAR 模型用于定量分析各 NO_3^-来源对千岛湖水体 NO_3^-的贡献率.SIAR 模型在计算源的贡献率时,将同位素分馏考虑在其中,且可解析 3 个以上的源[22].其表达式如下:

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^{k} p_k (S_{jk} + C_{jk}) + \varepsilon_{ij} \quad (2)$$
$$S_{jk} \sim N(\mu_{jk}, \omega^2_{jk})$$
$$C_{jk} \sim N(\lambda_{jk}, \tau^2_{jk})$$
$$\varepsilon_{jk} \sim N(0, \sigma^2_j)$$

式中:X_{ij} 表示第 i 个样品的第 j 种同位素值(i = 1, 2, 3, ..., N and j = 1, 2, 3, ..., J);S_{jk} 表示第 k 种源的第 j 种同位素值(k = 1, 2, 3, ..., K);μ_{jk}和 ω_{jk}分别是正态分布的平均值和方差;p_k 是第 k 个源的贡献率,由模型计算得到;C_{jk}是同位素 j 在第 k 源上的分馏系数;λ_{jk}和 τ_{jk}是正态分布的平均值和标准差;ε_{jk}为残差,表示各混合物之间未量化的变异,平均值为 0,标准差为 σ_j.在千岛湖水体中,降雨、生活污水及有机肥、化肥和土壤 N 是 4 个主要的水体 NO_3^-外源,底泥是千岛湖水体 NO_3^-来源的内源.

2 结果与分析

2.1 水温、DO 和叶绿素 a 的分层特征

受热力学控制,千岛湖作为一个大型深水水库,

上下层水体间发生一定程度的增温与冷却，使水温在垂直方向上呈现明显的温度分层现象,其中温度急剧变化的区域称为温跃层.由图 2 可以看出,2017 年 10 月、11 月间,2 个采样点水温存在明显的分层现象.千岛湖表层水(0~10m)水温在垂直方向基本稳定,水体在此区域垂向混合完全.表层水 10 月的水温在 24~26℃之间变化,11 月的水温在 21~23℃之间变化,水温随气温变化而变化.中层(10~30m)水体,水温随水体深度的增加快速下降,10 月份平均水温以 1.19℃/m 的速率下降,11 月份平均水温以 0.95℃/m 的速率下降,因此 10~30m 是千岛湖水体的温跃层.底层(30~40m)水体,10 月和 11 月 2 个采样点的水温无显著的时空变化,且水温的垂直变化较小,到 40m 深处时,水温基本稳定在 10.5℃.

千岛湖 DO 在水体垂直方向上变化显著,呈现明显的分层现象.表层(0~10m)水体,10 月、11 月水中 DO 基本饱和,变化范围为 7.1~8.4mg/L.中层(10~30m)水体 DO 变化显著,在 10~20m 水深之间,DO 随深度的增加迅速降低,S1 和 S2 的平均下降速率分别为 0.36 和 0.49mg/(L·m).在 20~30m 水深之间,S2 点 DO 随着深度的增加而升高,S1 点则呈现相反的变化趋势.底层(30~40m)水体,DO 逐渐趋于稳定.

叶绿素 a 是表征浮游植物生物量的主要指标.在千岛湖表层(0~10m)水体中,10 和 11 月水体的叶绿素 a 的含量分为 3.29 和 1.38μg/L.10 月水体叶绿素 a 含量显著高于 11 月.在 10m 水深以下,叶绿素 a 的含量随水深的增加而减小,在水深 10~20m 之间快速减小,随后趋于稳定,其含量稳定在 0.22μg/L 左右.

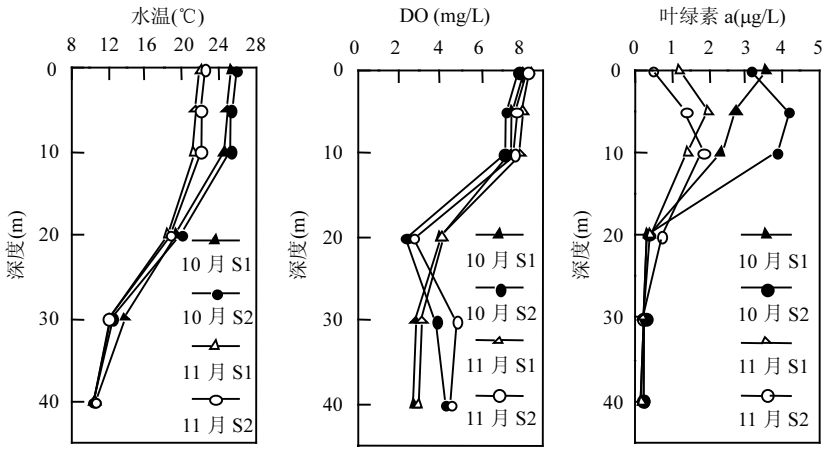

图 2　千岛湖水体水温、溶解氧(DO)和叶绿素 a 的垂直分布特征

Fig.2　The vertical distributions of water temperature, DO and Chlorophyll a in Qiandao Lake

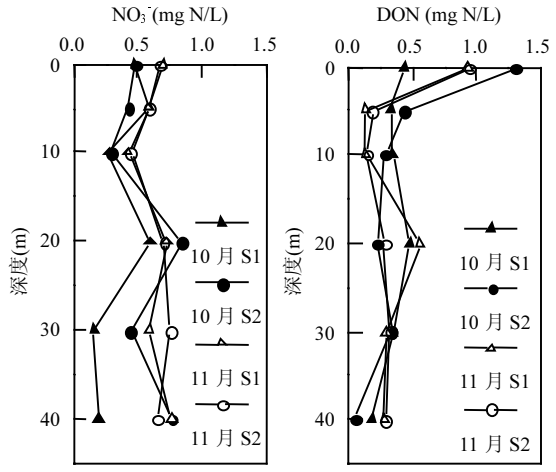

图 3　千岛湖水体 NO_3^-和 DON 的垂直分布特征

Fig.3　The vertical distributions of NO_3^- and DON in Qiandao Lake

2.2　TDN 的主要赋存形式

NO_3^-是水体中主要的 TDN,占 TDN 的 57.9%.由图 3 可知,S1 和 S2 的 NO_3^-浓度在空间上无明显差异,而在时间上变化明显.11 月水体 NO_3^-平均浓度为 0.63mg N/L,高于 10 月水体 NO_3^-的平均浓度(0.46mg N/L).在垂向变化上,10 月的变化较 11 月明显.在 0~10m 之间,10 和 11 月水体 NO_3^-基本均随水深的增加而减小,而在 10~20m 之间均随水深增加而增加.在 20m 以下,11 月水体 NO_3^-基本保持稳定,而 10 月水体 NO_3^-先减小后增加.

DON 也是水体 TDN 的主要形式,占 TDN 的 39.7%.在垂向分布上,总体上 DON 的最大值出现在水深 0.2m 处,在水深 40m 处 DON 含量较小.DON 的

垂向变化总体上呈现出随水深增加而减小的趋势.NH_4^+在千岛湖水体中含量较小,平均值为 23.3μg N/L,变化范围为 9.3~44.2μg N/L,占 TDN 的 2.5%. NO_2^-在千岛湖水体中基本未检出.

2.3 硝酸盐氮氧同位素

如图 4, 10 月 S1 的 $\delta^{15}N-NO_3^-$值在 4.1‰~5.1‰之间,平均值为 4.4‰,S2 的 $\delta^{15}N-NO_3^-$值在 3.9‰~5.7‰之间,平均值为 4.3‰.11 月 S1 的 $\delta^{15}N-NO_3^-$平均值为 5.0‰,变化范围为 4.5‰~5.2‰. S2 的平均 $\delta^{15}N-NO_3^-$值为 4.2‰,范围为 3.9‰~5.8‰.11 月 S1 的平均 $\delta^{15}N-NO_3^-$值要显著高于 S2 和 10 月 S1 处的平均 $\delta^{15}N-NO_3^-$值.在表层(0~10m)水体,S1 和 S2 总体变化较小,S1 的 $\delta^{15}N-NO_3^-$值高于 S2.在中层(10~30m)水体,11 月 S1 处 $\delta^{15}N-NO_3^-$值在 20~30m 之间随着深度的增加显著降低.在底层(30~40m)水体,$\delta^{15}N-NO_3^-$值空间分布显著变化,S1 和 S2 的 $\delta^{15}N-NO_3^-$值随水深增加而显著增加,且 10 月和 11 月 S1 的 $\delta^{15}N-NO_3^-$值在 40m 基本重合,平均值为 5.1‰,S2 的 $\delta^{15}N-NO_3^-$值在 40m 也基本重合,平均值为 5.8‰.

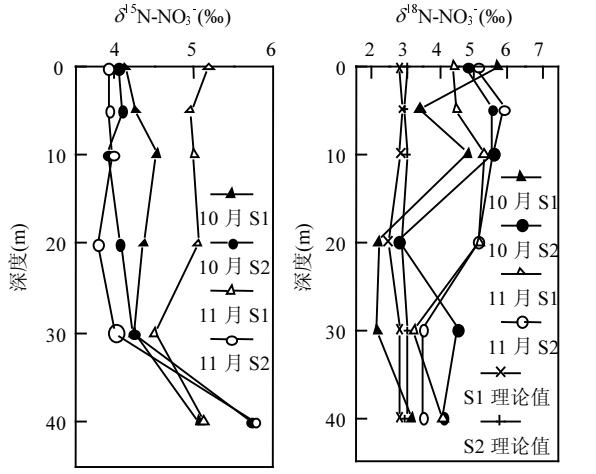

图 4 测定的 $\delta^{15}N-NO_3^-$和 $\delta^{18}O-NO_3^-$值以及理论 $\delta^{18}O-NO_3^-$值的垂向分布特征

Fig.4 The vertical distributions of the measured $\delta^{15}N-NO_3^-$ and $\delta^{18}O-NO_3^-$ values and the calculated $\delta^{18}O-NO_3^-$ values in Qiandao Lake

10 月,S1 的 $\delta^{18}O-NO_3^-$值的变化范围为 2.1‰~5.7‰,平均值为 3.6‰,S2 的 $\delta^{18}O-NO_3^-$值在 2.8‰~5.5‰之间变化,平均值为 4.5‰.11 月 S1 的 $\delta^{18}O-NO_3^-$值在 3.2‰~5.3‰之间变化,平均值为 4.5‰,S2 的 $\delta^{18}O-NO_3^-$值在 3.5‰~5.9‰之间变化,平均值为 4.8‰.总体来看,表层(0~10m)水体的 $\delta^{18}O-NO_3^-$值要高于其他水深的 $\delta^{18}O-NO_3^-$值.在中层(10~30m)水体,$\delta^{18}O-NO_3^-$值随着深度的增加逐渐减小.在底层(30~40m)水体,$\delta^{18}O-NO_3^-$值较低.

3 讨论

3.1 水温分层对 DO、叶绿素 a 和 N 在垂直剖面上的影响

在深水湖泊和水库中,水温分层对水体理化指标和生物活动具有一定影响[3-5,16,23].在 S1 和 S2 点,10 月和 11 月水体温跃层在水深 10~30m 之间.稳定的热力分层阻碍了水层之间的物质交换,使得水体 DO 和叶绿素 a 在垂向分布上变化明显,从而影响 N 在垂直剖面上的变化.

表层(0~10m)水体中,DO 在垂直方向上随深度的增加而略微降低,总体含量较高(7.1~8.4mg/L),高含量的 DO 主要来自于自然复氧以及浮游植物的光合作用[3,16].在表层水中,叶绿素 a 含量也较高,表明该水深区间浮游植物生物量较高.在水深 10~20m, DO 随深度的增加迅速降低,这可能是由于:水温突变引起的热力分层,阻碍了上下水团的交换;该层光照不足,浮游植物呼吸作用大于光合作用,消耗大量氧气;微生物分解生物残渣消耗氧气[3,16].一般在水深 20~30m,浮游植物减少使得水体有机物减少,从而减少了微生物分解有机质的活动,水体耗氧量减少,使得水体 DO 值有所回升.S1 点水深 20m 处并未出现该段水体 DO 的最低值,因为 S1 位于新安江汇入中心湖区的位置,而新安江给千岛湖带来了大量的营养盐和有机质,使得微生物在水深 20m 以下持续分解有机物,DO 含量持续降低,直至降至最低值后再随深度的增加而升高,根据何剑波[16]的研究,S1 点 DO 的最低值出现在 26~29m 处.

DO 主要通过影响水体微生物的活性和微生物的种群结构而影响硝化和反硝化的速率[24].水体中高的 DO 含量有利于水体硝化作用的进行,当 DO> 5mg/L 时,DO 对硝化作用无限制,而当 DO<1mg/L, 硝化作用将会受到很大程度的抑制[25].低的 DO 含量会促进反硝化作用的进行,反硝化作用的 DO 上限为 2mg/L,但有研究发现 DO 含量在 2~6mg/L 之间时,仍有较小速率的反硝化作用存在,这可能是由于

好氧反硝化细菌的存在[26].浮游植物通过同化作用吸收水体中的 NO_3^-和 NH_4^+,并向水体释放 DON,从而影响水体中 N 的赋存形态[27].此外,浮游植物残渣通过微生物的矿化作用和硝化作用,转化为溶解性 N,对水质产生影响.

河流和降雨冲刷土壤带来的土壤有机 N 和表层水体浮游植物产生的有机 N(同化作用)是千岛湖水体有机 N 的主要来源,因此 0.2m 处的表层水体 DON 含量较高.剧烈的氨化作用和硝化作用使表层水体 DON 含量随水深增加迅速降低,导致 5m 处的表层水体 DON 含量较低.在水深 5~20m,水温、DO 和叶绿素 a 均随水深增加而降低.在水深 20~40m,水温、DO 和叶绿素均维持在较低水平.较低含量的 DO 和低水温使得微生物代谢活动减弱,氨化和硝化速率均降低,水体 DON 含量随水深增加轻微减少.与此同时,水体 NO_3^-在垂向的变化趋势和 DON 相比,呈现一定的差异.在表层水体(0~10m)中,同化作用、氨化作用和硝化作用使得 NO_3^-随水深的增加而略微降低.在水深 10~20m,低水平的叶绿素 a 表明水体同化作用降低,氨化作用和硝化作用使得 NO_3^-增加. 20~40m 水深的水体氨化和硝化速率均降低,水体 NO_3^-含量随水深增加轻微减少.研究区域水体 DO 含量大于 2mg/L,反硝化作用不明显.当水深逐渐增加(>40m)直至接近水底,DO 含量不断减小,水体反硝化作用占据主导地位,将 NO_3^-还原成 N_2.千岛湖表层和上部中层水体(0~20m)中较高含量的叶绿素 a 和 DO 有利于同化作用和硝化作用的进行,硝化作用和浮游植物的同化作用优先吸收 NH_4^+,以至于 0~20m 水体中 NH_4^+浓度极低. 20m 以下水层中, 硝化作用占主导地位,水体中 NH_4^+保持在极低水平.可见,千岛湖水体溶解性无机 N 以 NO_3^-为主.

3.2　$\delta^{15}N-NO_3^-$和 $\delta^{18}O-NO_3^-$解析 NO_3^-的主要来源

如图 5 所示,其降水、化肥、土壤 N 和生活污水及有机肥的 $\delta^{15}N-NO_3^-$和 $\delta^{18}O-NO_3^-$值域来自参考文献[10,28-29],底泥的 $\delta^{15}N-NO_3^-$和 $\delta^{18}O-NO_3^-$值域来自参考文献[30].由图 5 可知,S1 和 S2 不同深度水样的 $\delta^{15}N-NO_3^-$和 $\delta^{18}O-NO_3^-$值主要落在化肥、土壤 N 和生活污水及有机肥区间内.千岛湖水体 $\delta^{15}N-NO_3^-$和 $\delta^{18}O-NO_3^-$值的变化范围在杭嘉湖地区的 4 个水库(青山水库、对河口水库、四岭水库和里畈水库)之间,表明本研究区域和这些水库有相同的 NO_3^-源[15].Cl^-是一种惰性离子,水体中的 Cl^-主要来源于人为污染源(生活废水、粪肥等).一般认为,水体中高的 NO_3^-/Cl^-值与低的 Cl^-表明水体中的 NO_3^-主要来源于化肥,而低的 NO_3^-/Cl^-值与高的 Cl^-表明生活污水及有机肥等人为污染源是主要的 NO_3^-来源[15,31].

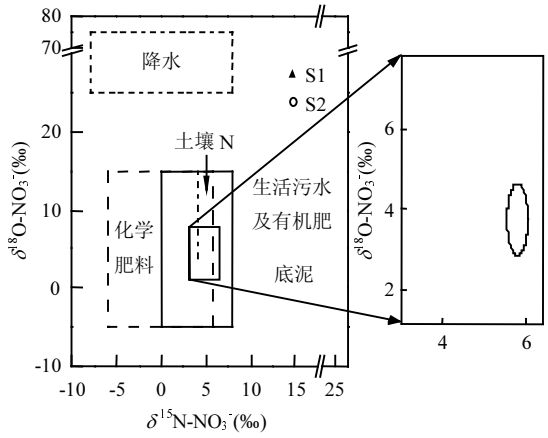

图 5　S1 和 S2 点的 $\delta^{15}N-NO_3^-$和 $\delta^{18}O-NO_3^-$值关系图

Fig.5　The relationship between the $\delta^{15}N-NO_3^-$ and $\delta^{18}O-NO_3^-$ values in S1and S2

在本研究中,水体中的 Cl^-均较低,表明生活污水及有机肥并不是千岛湖水体 NO_3^-的主要来源(图 6).千岛湖水体的 NO_3^-/Cl^-值和 Cl^-又与对河口水库、四岭水库和里畈水库相似[15],结合 $\delta^{15}N-NO_3^-$和 $\delta^{18}O-NO_3^-$值分析得出化肥、土壤 N 和降水对千岛湖水体 NO_3^-的影响更为突出.

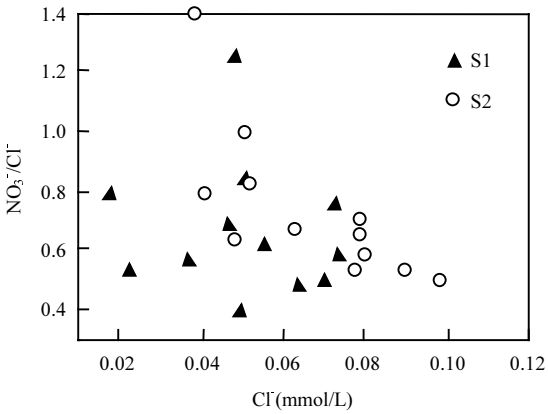

图 6　S1 和 S2 点的 NO_3^-/Cl^-与 Cl^-关系

Fig.6　The relationship between NO_3^-/Cl^- and Cl^- concentrations in S1 and S2

土地利用方式对水体 NO_3^-来源影响显著[15,29].在千岛湖流域,林地是最主要的土地利用方式,其次

为园地、耕地和农村居住区.千岛湖林业和农业生产中化肥的使用量为 310.29kg N/(hm^2·a),有机肥的使用量为 115.86kg N/(hm^2·a)[32].千岛湖流域处于丘陵地带,在高海拔地区主要以林业为主,而在缓坡地主要以果园等经济林为主,水土流失严重,地表径流携带大量土壤氮和施用在经济林中的化肥流入千岛湖.为满足千岛湖流域大量生态移民的生活需求,开垦出了大量耕地且主要集中在沿湖岸和河岸地区,耕地中大量施用化学肥料,并伴有小部分有机肥,使得大量 N 素随降水形成的地表径流进入千岛湖,是千岛湖水体 N 的重要来源.为保护千岛湖水质安全,流域内基本无工业区以及生活污水直排,但由于千岛湖地区旅游业迅速发展,大量游客进入湖区,使得生活污水对水体有一定影响[18].因此,化肥、生活污水及有机肥、土壤 N 和降水是千岛湖水体 N 的主要外源.这些外源 N 在水体中经过一系列反应,部分在湖泊底泥中累积,使得底泥具有较高的 N 含量.由于本文研究对象为各深度水体,较深处水体可能受到底泥 N 释放的影响,因此底泥 N 释放是水体 N 的一个重要内源[33-34].在水深 40m 处,S2 处水体 $\delta^{15}N-NO_3^-$ 值明显增高, 这可能是受到底泥 N 释放的影响(图 4).

3.3 $\delta^{15}N-NO_3^-$ 和 $\delta^{18}O-NO_3^-$ 解析 NO_3^- 的转化

各形态 N 的转化和各 N 源的混合作用是影响水体 N 含量和 NO_3^- 同位素组成的主要因素,其中硝化作用是水体 N 转化的一个重要途径.千岛湖水体 $\delta^{18}O-NO_3^-$ 值较低.根据 Xue 等[10]总结的硝化作用产生的 NO_3^- 的 $\delta^{18}O-NO_3^-$ 值范围为−10‰~10‰,本研究中所有样品水样 $\delta^{18}O-NO_3^-$ 小于 10‰,说明千岛湖水体存在强烈的硝化作用.在 NO_3^- 形成期间, NO_3^- 中的 1 个氧原子来自 DO($\delta^{18}O-O_2$=23.5‰),2 个氧原子来自水,有等式:$\delta^{18}O-NO_3^-=2/3(\delta^{18}O-H_2O)+1/3(\delta^{18}O-O_2)$[10]. 在千岛湖水体中,$\delta^{18}O-H_2O$ 在−8.0‰~−7.2‰之间变化,平均值为−7.5‰,根据上述等式可得理论 $\delta^{18}O-NO_3^-$ 值为 2.5‰~3.0‰,平均值为 2.9‰(图 4).千岛湖水体实际的 $\delta^{18}O-NO_3^-$ 值要高于理论的 $\delta^{18}O-NO_3^-$ 值,这是由于受到了来自于降水的高 $\delta^{18}O-NO_3^-$ 值的 NO_3^- 的影响.在表层水中,浮游植物生物量较高,其同化作用能够引起较大的同位素分馏,使得剩余 NO_3^- 中的 $\delta^{15}N$ 和 $\delta^{18}O$ 增加,这也是表层水体 $\delta^{18}O-NO_3^-$ 值较高的原因[9].

在水深 10~20m,实际 $\delta^{18}O-NO_3^-$ 值随深度增加而降低,S1 的实际 $\delta^{18}O-NO_3^-$ 值甚至要低于理论 $\delta^{18}O-NO_3^-$ 值,而 NO_3^- 的含量随水深增加而增加,DO 则快速减少(图 2,图 3),表明该水深区间发生了较强的硝化作用.水体 DO 含量的减少使得 $^{18}O-O_2$ 在硝化作用中的利用率减小,更多 $^{18}O-H_2O$ 参与硝化作用,实际 $\delta^{18}O-NO_3^-$ 值偏低[35].在水深 20~30m,10 月 S1 处实际 $\delta^{18}O-NO_3^-$ 值小于理论 $\delta^{18}O-NO_3^-$ 值,且 11 月 $\delta^{18}O-NO_3^-$ 值在此水深区间持续降低,表明硝化作用在此区间仍较强.随着水体分层的增强,由于水体下层 DO 的缺乏,硝化作用发生的最适场所向上迁移,温跃层更适合水体硝化作用的发生[36].在千岛湖水体中,10 月和 11 月的硝化作用主要发生在温跃层.在 10 月,S1 和 S2 的 $\delta^{18}O-NO_3^-$ 值在 10~20m 之间随水深的增加快速下降,平均 $\delta^{18}O-NO_3^-$ 值从 10m 的 5.2‰下降到 20m 的 2.5‰.而在 11 月,S1 和 S2 的 $\delta^{18}O-NO_3^-$ 值在 20~30m 之间变化较大,平均 $\delta^{18}O-NO_3^-$ 值从 20m 的 5.1‰下降到 30m 处的 3.4‰.10 月与 11 月 $\delta^{18}O-NO_3^-$ 值的变化差异可能是由于 10 月水体分层相比 11 月更加明显,硝化作用发生的最适环境向上迁移.$\delta^{15}N-NO_3^-$ 的值在 10~30m 之间没有出现明显下降,这与其他几个研究类似[36].反硝化作用是自然水体中去除 N 的主要过程,在反硝化过程中,NO_3^- 在反硝化细菌的作用下最终还原为 N_2O 和 N_2 而从水中逸出,NO_3^- 被消耗,使得剩余 NO_3^- 中的 $\delta^{15}N-NO_3^-$ 和 $\delta^{18}O-NO_3^-$ 增加,$\delta^{15}N-NO_3^-/\delta^{18}O-NO_3^-$ 大约为 2:1[11].在 S1 和 S2 点,40m 处 $\delta^{15}N-NO_3^-$ 值(5.1‰~5.8‰)比 0~30m 水体的 $\delta^{15}N-NO_3^-$ 值(3.8‰~5.2‰)都高,这可能是由于反硝化作用的存在.然而,在水深 30~40m,S1 点的 $\delta^{18}O-NO_3^-$ 值随深度的增加而增加,而 S2 点的 $\delta^{18}O-NO_3^-$ 值随着深度的增加轻微减小,且水体 NO_3^- 含量随深度的增加缓慢增加,这与反硝化作用使得 NO_3^- 含量下降而 $\delta^{18}O-NO_3^-$ 值增加的理论不符,表明在底层水体中还存在其他反应影响水体 NO_3^- 的含量以及其氮氧同位素值.由于底层水体与底部沉积物较接近,沉积物中含有大量含 N 物质,且其 $\delta^{15}N$ 值较高,释放到上覆水中,发生硝化作用.这一过程一方面使得底层水 $\delta^{15}N-NO_3^-$ 值升高,而另一方面,由于底部缺少 DO,使得更多 $^{18}O-H_2O$ 参与硝化反应,底部水体 $\delta^{18}O-NO_3^-$ 值降低[35].

在底层水体中,$\delta^{15}N-NO_3^-$ 和 $\delta^{18}O-NO_3^-$ 受到底

泥 N 释放、硝化作用和反硝化作用的共同影响.S1 处较低的 DO 含量限制了硝化作用的进行,使得 $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$主要受到反硝化作用的影响而升高,而 S2 处 DO 对硝化反应的抑制较小,使得 $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$主要受到硝化作用的影响而降低.

3.4　NO_3^-来源的贡献率

通过 SIAR 模型计算千岛湖水体 4 个外源(降水、生活污水及有机肥、化肥和土壤 N)和底泥对水体 NO_3^-的贡献率(由于分层数据少,不做分层 NO_3^-的贡献率计算).由于水体中 NH_4^+含量较小,硝化作用反应完全,硝化作用产生的分馏可忽略,且反硝化作用不显著,因此 C_{jk}=0.计算结果如图 7 所示,S1 处各 N 源的贡献率依次为:化肥(51.9%)>土壤 N(17.8%)>底泥(12.3%)>降水(9.1%)>生活污水及有机肥(8.9%).在 S2 处,各 N 源的贡献依次为:化肥(30.6%)>土壤 N(27.8%)>底泥(15.1%)>降水(14.0%)>生活污水及有机肥(12.5%).

在千岛湖水体中,化肥是水体 NO_3^-最主要的来源,S1 处化肥对水体的贡献显著高于 S2 处,这是由于 S1 处于新安江汇入千岛湖的位置,新安江作为千岛湖最主要的入湖径流,沿岸及其支流周围分布大量农田,农田中施用的化肥随农田径流进入新安江,使得新安江水体 N 水平较高,是千岛湖水体 N 的重要来源.因此千岛湖流域需要采取有效措施减少农业面源污染,可以通过使用缓释 N 肥、深施 N 肥提高 N 肥的利用效率,或通过建造生态拦截沟渠阻断 N 进入水体并在一定程度上对 N 进行回收.土壤 N 是千岛湖水体 NO_3^-的另一重要来源,且 S2 处土壤 N 的贡献率明显高于S1处,这是由于S2位于湖区中心,湖区周围的山体周边开垦出的缓坡地和耕地土壤侵蚀严重.因此应合理规划土地利用方式,从而减少水土流失.在 S1 和 S2 处,底泥对水体 NO_3^-的贡献率分别为 12.3%和 15.1%,表明底泥 N 释放对千岛湖水体 N 的影响不可忽视.然而,由于千岛湖水深较深,底泥 N 释放对底层水体影响较大,而对上层和中层水体影响较小,其对水体 N 相对较高的贡献率主要作用在底层水体,特别是水体底部(水深 40m 以下水体).因此,就千岛湖主要水体(上层、中层)而言,底泥对水体 N 的贡献较小.S2 处降雨的贡献要高于 S1 处降雨的贡献,表明 S1 处受到更多外源性 N 输入,这与 S1 受到新安江上游大量 N 输入有关.生活污水及有机肥对千岛湖水体 NO_3^-的贡献最小,且对 S2 的贡献高于 S1,这可能是由于 S2 处于湖区中心,游客大量出入千岛湖,增加了千岛湖水体 N 负荷.

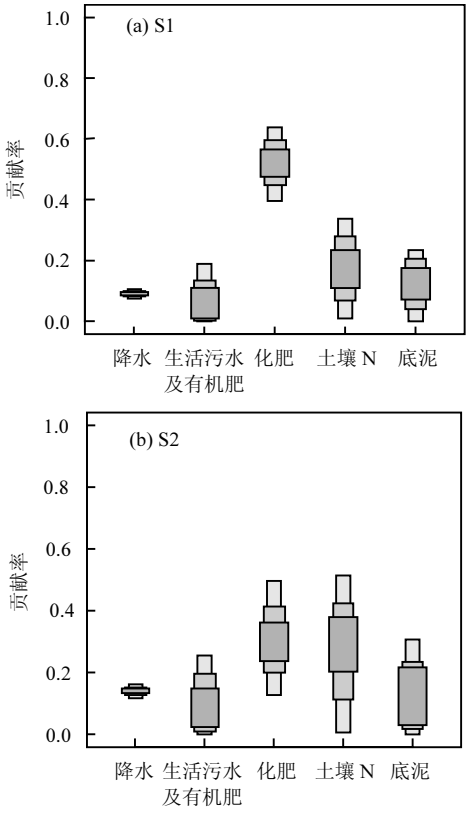

图 7　利用 SIAR 计算主要 NO_3^-源对千岛湖 NO_3^-的贡献率

Fig.7　Proportional contributions of the potential NO_3^- sources in Qiandao Lake estimated by the SIAR model

4　结论

4.1　水体的热力分层影响千岛湖水体 DO、叶绿素 a 和 N 的垂向分布特征.在表层水体(0~10m),浮游植物的同化作用和硝化作用使得水体溶解态 N 主要以 DON 和 NO_3^-的形式存在,分别占溶解态 N 的 57.9%和 39.7%.千岛湖水体 $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$值为 2.1‰~5.9‰且 DO 含量大于 2mg/L,表明硝化作用是水体 N 最主要转化过程,在 0~40m 水深区间均存在,且在 10~30m 水深区间处于主导地位.而在底层水体(30~40m)中,反硝化作用受到硝化作用和底泥 N 释放的影响.

4.2　千岛湖 N 污染严重,水体 $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$值为 3.9‰~5.8‰.化肥是千岛湖水体 N 最主要的来源,其对 S1 和 S2 处的贡献率分别为 51.9%和 30.6%,且新安江带来的农业面源污染对千岛湖水体 N 具有重

要影响.土壤 N 对千岛湖水体 N 的贡献仅次于化肥,分别为 17.8%(S1)和 27.8%(S2).此外,底泥 N 释放对千岛湖底层水体也具有一定影响.

参考文献:

[1] Yao X L, Zhang Y L, Zhang L, et al. A bibliometric review of nitrogen research in eutrophic lakes and reservoirs [J]. Journal of Environmental Sciences, 2017,66(4):274-285.

[2] 石效卷.中国饮用水水源环境安全 [J]. 中国环境管理干部学院学报, 2012,22(1):1-6.
Shi X J. The safety of drinking water sources in China [J]. Journal of EMCC, 2012,22(1):1-6.

[3] 吴志旭,刘明亮,兰 佳,等.新安江水库(千岛湖)湖泊区夏季热分层期间垂向理化及浮游植物特征 [J]. 湖泊科学, 2012,24(3):460-465.
Wu Z X, Liu M L, Lan J, et al. Vertical distribution of phytoplankton and physico-chemical characteristics in the lacustrine zone of Xin'anjiang Reservoir (Lake Qiandao) in subtropic China during summer stratification [J]. Journal of Lake Sciences, 2012,24(3):460-465.

[4] 邱晓鹏,黄廷林,曾明正.溶解氧对湖库热分层和富营养化的响应—以枣庄周村水库为例 [J]. 中国环境科学, 2016,36(5):1547-1553.
Qiu X P, Huang T L, Zeng M Z. Responses of dissolved oxygen on thermal stratification and eutrophication in lakes and reservoirs—An example in Zhoucun Reservoir in Zaozhuang City [J]. China Environmental Science, 2016,36(5):1547-1553.

[5] 夏品华,林 陶,李存雄,等.贵州高原红枫湖水库季节性分层的水环境质量响应 [J]. 中国环境科学, 2011,31(9):1477-1485.
Xia P H, Lin T, Li C X, et al. Features of the water column stratification and the response of water quality of Hongfeng reservoir in Guizhou, China [J]. China Environmental Science, 2011,31(9):1477-1485.

[6] Xu S, Kang P, Sun Y. A stable isotope approach and its application for identifying nitrate source and transformation process in water [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2015, 23(2):1133-1148.

[7] Li D, Jiang X, Zheng B. Using $\delta^{15}N$ and $\delta^{18}O$ Signatures to evaluate nitrate sources and transformations in four inflowing Rivers, North of Taihu Lake [J]. Water, 2017,9(5):345-360.

[8] Yue F J, Li S L, Liu C Q, 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):506-515.

[9] Swart P K, Evans S, Capo T, et al. The fractionation of nitrogen and oxygen isotopes in macroalgae during the assimilation of nitrate [J]. Biogeosciences, 2014,11(21):6147-6157.

[10] Xue D, Botte J, Baets B D, et al. Present limitations and future prospects of stable isotope methods for nitrate source identification in surface- and groundwater [J]. Water Research, 2009,43(5):1159-1170.

[11] Wenk C B, Zopfi J, Blees J, et al. Community N and O isotope fractionation by sulfide-dependent denitrification and anammox in a stratified lacustrine water column [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014,125:551-563.

[12] Yang L, Han J, Xue J, et al. Nitrate source apportionment in a subtropical watershed using Bayesian model [J]. Science of the Total Environment, 2013,463-464(5):340-347.

[13] Meghdadi A, Javar N. Quantification of spatial and seasonal variations in the proportional contribution of nitrate sources using a multi-isotope approach and Bayesian isotope mixing model [J]. Environmental Pollution, 2018,235:207-222.

[14] Zhang Y, Shi P, Li F, et al. Quantification of nitrate sources and fates in rivers in an irrigated agricultural area using environmental isotopes and a Bayesian isotope mixing model [J]. Chemosphere, 2018,208: 493-501.

[15] 金赞芳,张文辽,郑 奇,等.氮氧同位素联合稳定同位素模型解析水源地氮源 [J]. 环境科学, 2018,39(5):2039-2047.
Jin Z F, Zhang W L, Zheng Q, et al. Contribution of nitrogen sources in water sources by combining nitrogen and oxygen isotopes and SIAR [J]. Environmental Science, 2018,39(5):2039-2047.

[16] 何剑波.千岛湖水温、溶解氧及叶绿素 a 垂向特征研究 [D]. 杭州:浙江工业大学, 2014.
He J B. Vertical characteristics of water temperature, dissolved oxygen and Chlorophyll a in Qiandaohu Lake [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2014.

[17] 周 骅,徐锋杰,曹 彧.浅谈大型线性水利工程政策处理的工作机制—以杭州市第二水源千岛湖配水工程为例 [J]. 浙江水利科技, 2017,213:40-48.
Zhou Y, Xue F J, Cao Y. The Working Mechanism of large-scale linear hydraulic engineering policy—the water supply project of Qiandao Lake in the second water source of Hangzhou as an example [J]. Zhejiang Hydrotechnics, 2017,213:40-48.

[18] 张红举,彭树恒,周 娅,等.千岛湖现状污染负荷分析与限制排污总量研究 [J]. 水资源保护, 2014,30(4):53-56.
Zhang H J, Peng S H, Zhou Y, et al. Analysis of current pollutant loads and investigation of total pollutant discharge limits in Qiandao Lake [J]. Water Resources Protection, 2014,30(4):53-56.

[19] Zhou Y, Zhang Y, Jeppesen E, et al. Inflow rate-driven changes in the composition and dynamics of chromophoric dissolved organic matter in a large drinking water lake [J]. Water Research, 2016,100:211-221.

[20] 国家环境保护总局,水和废水监测分析方法编委会.水和废水监测分析方法 [M]. 4 版.北京:中国环境科学出版社, 2002:670-671.
National Environmental Protection Administration, Editorial Board for Water and Wastewater Monitoring and Analysis Methods. Water and wastewater monitoring and analysis methods [M]. Fourth edition. Beijing: China Environmental Science Press, 2002:670-671.

[21] Casciotti K L, Sigman D M, Hastings M G, et al. Measurement of the oxygen isotopic composition of nitrate in seawater and freshwater using the denitrifier method [J]. Analytical Chemistry, 2002,74(19): 4905-4912.

[22] Parnell A C, Inger R, Bearhop S, et al. Source Partitioning Using Stable Isotopes: Coping with Too Much Variation [J]. PLOS ONE, 2010,5(3):e9672.

[23] 黄廷林,曾明正,邱晓鹏,等.温带季节性分层水库浮游植物功能类群的时空演替 [J]. 中国环境科学, 2016,36(4):1157-1166.
Huang T L, Zeng M Z, Qiu X P, et al. Phytoplankton functional groups and their spatial and temporal distribution characteristics in a temperate seasonally stratified reservoir [J]. China Environmental

Science, 2016,36(4):1157-1166.

[24] 黄　健.间歇曝气条件下河流内源氮转化及微生物机制 [D]. 合肥:安徽大学, 2018.
Huang J. Research on transformation of endogenous nitrogen and mechanism of microorganism by intermittent aeration in polluted river [D]. Hefei: Anhui University, 2018.

[25] 陈藜藜.珠三角典型富营养化状态湖库的氮形态研究 [D]. 广州:暨南大学, 2015.
Chen L L. Research on nitrogen forms in typical entrophication lakes and reservoirs in the Pearl River Delta region [D]. Guangzhou: Jinan University, 2015.

[26] 司圆圆,陈兴汉,许瑞雯,等.好氧反硝化细菌脱氮研究进 [J]. 山东化工, 2018,47(4):157-158.
Si Y Y, Chen X H, Xu R W, et al. Progress on the studies of aerobic denitrifier [J]. Shandong Chemical Industry, 2018,47(4):157-158.

[27] Bronk D A, Glibert P M, Ward B B. Nitrogen Uptake, Dissolved Organic Nitrogen Release, and New Production [J]. Science, 1994, 265(5180):1843-1846.

[28] Michener R, Lajtha K. Stable isotopes in ecology and environmental science [M]. Oxford, UK: Blackwell, 2008,375-449.

[29] Jin Z, Zheng Q, Zhu C, et al. Contribution of nitrate sources in surface water in multiple land use areas by combining isotopes and a Bayesian isotope mixing model [J]. Applied Geochemistry, 2018,93:10-19.

[30] Wang Z J, Yue F J, Li S L, et al. Nitrate dynamics during impoundment and flood periods in a subtropical karst reservoir: Hongfeng Lake, Southwestern China [J]. Environmental Science Processes & impacts, 2018,20:1736-1745.

[31] Yue F J, Li S L, Liu C Q, 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):506-515.

[32] 孔樟良.建德市不同农作系统肥料结构的调查与分析 [J]. 农学学报, 2015,5(7):81-86.
Kong Z L. Investigation and analysis of fertilizer structure of different farming systems in Jiande City [J]. Journal of Agriculture, 2015,5(7): 81-86.

[33] 张　扬.不同盐度、底泥及扰动条件下再生水补水景观水体水质变化 [D]. 西安:西安建筑科技大学, 2017.
Zhang Y. Effect of different salinity, sediment and change rule on water quality variations of the pond replenished by reclaimed water [D]. Xian: Xi'an University of Architecture and Technology, 2017.

[34] 文帅龙,吴　涛,杨　洁,等.冬季大黑汀水库沉积物-水界面氮磷赋存特征及交换通量 [J]. 中国环境科学, 2019,39(3):1217-1225.
Wen S L, Wu T, Yang J, et al. Distribution characteristics and exchange flux of nitrogen and phosphorus at the sediment-water interface of Daheiting Reservoir in winter [J]. China Environmental Science, 2019,39(3):1217-1225.

[35] Buchwald C, Casciotti K L. Oxygen isotopic fractionation and exchange during bacterial nitrite oxidation [J]. Limnology and Oceanography, 2010,55(3):1064-1074.

[36] Bardhan P, Naqvi S W A, Karapurkar S G, et al. Isotopic composition of nitrate and particulate organic matter in a pristine dam reservoir of western India: implications for biogeochemical processes [J]. Biogeosciences, 2017,14(4):1-25.

作者简介：金赞芳(1976-),女,浙江湖州人,教授,博士,主要研究方向为流域氮循环.发表论文 50 余篇.

《中国环境科学》喜获
中国科协精品科技期刊 TOP50 项目资助

《中国环境科学》2015 年 6 月获得中国科协精品科技期刊 TOP50 项目资助.中国科协精品科技期刊 TOP50 项目按照"以奖促建"的原则,通过以奖代补方式,遴选支持一批高端精品科技期刊,形成学科导航期刊集群.推动其加快成长为促进科技知识生产传播的重要渠道、促进学术交流的重要平台和促进学术生态建设的苗圃花坛,为我国科技期刊的发展发挥示范引领作用.经过专家评审和公示,最终确定入选的期刊均为学术影响力强、引证指标好、在学术交流与学科建设中起到重要作用、服务科技工作者成效显著、学术出版道德规范的优秀中文科技期刊.