

夏云, 张波涛, 姜德娟. 大沽河溶解态无机氮时空分布特征及来源探讨[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(1): 182-190.

XIA Yun, ZHANG Bo-tao, JIANG De-juan. Spatiotemporal characteristics and sources of dissolved inorganic nitrogen in the Dagu River, Jiaodong Peninsula, China[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2020, 39(1): 182-190.

# 大沽河溶解态无机氮时空分布特征及来源探讨

夏云<sup>1,2</sup>, 张波涛<sup>1</sup>, 姜德娟<sup>2\*</sup>

(1. 青岛大学化学化工学院, 山东 青岛 266071; 2. 中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室, 中国科学院烟台海岸带研究所, 山东 烟台 264003)

**摘要:**入海河流的氮污染问题已引起全球关注。大沽河是胶州湾最大的入海河流, 河口附近海域无机氮和活性磷酸盐浓度多年不达标, 已成为陆源污染物控制入海的关键区域。为此, 本研究分别于2018年8月、10月和2019年1月在大沽河流域开展河流水样及可能污染源的样品采集工作, 运用非参数检验、聚类分析和Pearson相关分析等方法对大沽河河流溶解态无机氮(Dissolved inorganic nitrogen, DIN)浓度的时空差异、影响因素进行分析, 并对其主要来源进行探讨。结果表明, DIN浓度在研究期间表现出显著的季节差异( $P < 0.05$ ), 枯水期最高, 丰水期最低, 主要是受到降水、气温、溶解氧(DO)等因素的影响。DIN浓度的空间差异也比较明显, 其中, 上游水体 $\text{NO}_3^-$ -N浓度较高, 主要是受农业化肥施用和农村生活污水等非点源污染的影响; 支流水体 $\text{NH}_4^+$ -N含量相对较高, 主要受畜禽养殖废水等非点源和工业废水、污水处理厂出水等点源污染的共同影响; 中下游干流处DIN浓度较低, 主要是受闸坝的拦截和滞留效应的影响。

**关键词:**无机氮; 时空特征; 影响因素; 污染来源; 大沽河

中图分类号: X832 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2020)01-0182-09 doi:10.11654/jaes.2019-0809

## Spatiotemporal characteristics and sources of dissolved inorganic nitrogen in the Dagu River, Jiaodong Peninsula, China

XIA Yun<sup>1,2</sup>, ZHANG Bo-tao<sup>1</sup>, JIANG De-juan<sup>2\*</sup>

(1. College of Chemical Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China; 2. Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China)

**Abstract:** Rivers discharge large amounts of nitrogen into the oceans, which has caused increasing concern worldwide. The Dagu River is the largest river in the Jiaodong Peninsula, and the estuary has higher inorganic nitrogen and reactive phosphate concentrations than the environmental standard for long period. As such, the estuary is a critical zone to control the land-based sources of pollutants into the ocean. River water and possible pollutant sources were collected three times considering seasonal differences in 2018 and 2019 to determine the dissolved inorganic nitrogen (DIN) concentration. The spatiotemporal variation, controlling factors, and possible sources of DIN were analyzed using non-parametric test, cluster analysis, and Pearson correlation analysis. The DIN concentration exhibited a significant seasonal difference ( $P < 0.05$ ), which was high in the dry season and low in the wet season. The seasonal variations in DIN were mainly affected by precipitation, temperature, and dissolved oxygen (DO). Spatially, the upstream  $\text{NO}_3^-$ -N concentration was higher because of the potential non-point source emissions from fertilizer application and rural domestic wastewater discharge. The  $\text{NH}_4^+$ -N concentration was higher in the tributaries than in the main stream, which was attributed to the possible discharge of domestic sewage, industrial wastewater, and livestock wastewater. The DIN concentration was low in the middle and lower reaches owing to the interception and retention by cascade dams.

**Keywords:** dissolved inorganic nitrogen; spatiotemporal characteristics; influencing factors; pollution sources; Dagu River

收稿日期: 2019-07-22 录用日期: 2019-10-25

作者简介: 夏云(1995—), 女, 山东潍坊人, 硕士研究生, 主要从事河流和流域生物地球化学循环研究。E-mail: xiayun815@163.com

\*通信作者: 姜德娟 E-mail: djjiang@vic.ac.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(41671473)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(41671473)

入海河流的氮污染问题已引起全球的关注<sup>[1-2]</sup>。其中,溶解态无机氮(DIN)作为水体中氮素的重要存在形态<sup>[3]</sup>,浓度过高会对水生生态系统及人体健康构成威胁<sup>[4]</sup>。关于大、中、小型河流水体中DIN浓度的时空分布及来源解析,国内外已开展大量研究。研究表明,不同水域的DIN浓度、组成及其时空变化具有显著差异,造成这种差异的影响因素有自然因素和人为因素<sup>[1,3,5-6]</sup>。自然因素主要包括气象、地质、水文、植被、土壤、微生物等方面,人为因素主要包括污染源排放、闸坝修建、土地利用等方面<sup>[6-7]</sup>。其中,人为因素对河流DIN分布的影响更为显著。以往研究表明,工业废水和城镇污水等点源污染物的排放、农业农村污水等面源污染物的排放、高DIN负荷的城市径流、土地利用方式的转变以及闸坝的修建等人为作用均会直接或间接提升河流DIN浓度<sup>[1,8-10]</sup>。硝化作用、反硝化作用、同化作用等生物地球化学过程以及地表水和地下水间的水交换过程对河流DIN分布及迁移转化也产生影响<sup>[11-12]</sup>。因此,河流水体中DIN浓度及时空分布受多种因素的影响,表现出明显的区域差异性。揭示DIN的时空分布,并对其影响因素以及污染源进行剖析仍是各河流水体氮素污染问题亟待解决的关键。

大沽河位于胶东半岛,是青岛市的重要饮用水源地,所在流域是青岛市重要的粮食、蔬菜、水果基地<sup>[13-14]</sup>。近年来,受工农业快速发展的影响,大沽河遭受了不同程度的污染,尤其以DIN污染最为严重<sup>[14-15]</sup>。据2011—2017年《青岛市海洋环境公报》显示,胶州湾西北部的大沽河口附近海域DIN和活性磷酸盐浓度多年不达标,已成为陆源污染物控制入海的关键区域。为此,本研究以大沽河为研究对象,结合河流及相关污染源的实地调查数据,揭示河流水体中DIN的时空特征、控制因素,并对污染来源进行初步探讨。研究结果将为大沽河流域氮污染物的削减控制、水源地的水质安全以及陆源入海污染物的总量控制提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区概况

大沽河地处胶东半岛,发源于烟台市招远阜山西麓,于胶州市营海码头汇入胶州湾,是胶州湾最大的人海河流。该河干流全长179.9 km,流域总面积6 131.3 km<sup>2</sup>,主要支流有洙河、小沽河、五沽河、落药河、流浩河、南胶莱河、桃源河、云溪河等(图1)。大沽河流域四季分明,年平均气温为12℃,多年平均降

水量为688.2 mm,降水年际变化大且年内分配不均,汛期(6—9月)降水量占全年的73.7%<sup>[16]</sup>。流域地势北高南低,北部以山地和丘陵为主,南部为冲击平原,坡度自北向南逐渐变缓<sup>[14]</sup>。大沽河流域土地利用类型主要包括耕地、林地、水域、农村居民点和城镇裸岩等(土地利用数据根据2010年的Landsat TM遥感影像解译获得,分辨率为1:10万<sup>[17]</sup>)。上游土地利用类型以林地、农村居民点和耕地为主,中下游主要为农村居民点、耕地和城镇裸岩。大沽河流域建有大中型水库14座,滞洪区3座,干流建有闸坝19处<sup>[18]</sup>。近年来,除丰水期开闸放水外,河流多处于断流状态,属于典型的季节性河流。

### 1.2 样品采集与处理

分别于2018年8月(丰水期)、10月(平水期)及2019年1月(枯水期)在大沽河流域开展野外调查与水样采集工作,采集的水样有河流水和浅层地下水(深度7~8 m,以下简称地下水)。另外,也对城镇污水和大气降水等河流DIN可能污染源进行了样品的

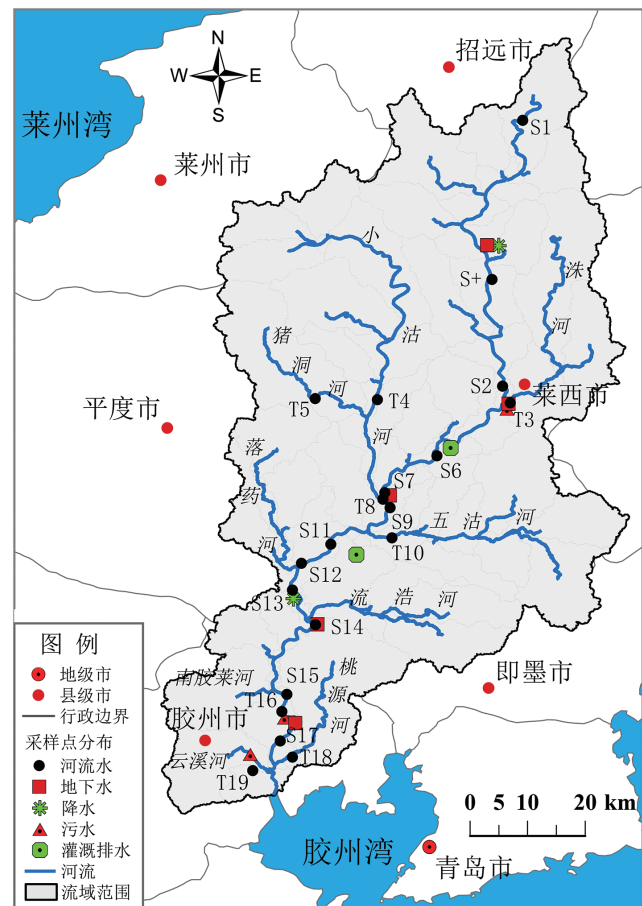


图1 大沽河流域及采样点位置示意图

Figure 1 Location map and sampling sites of Dagu River Basin

采集。样品个数及采样频率见表1,采样点位置如图1所示。

河流共设有20个采样点,干流12个(用“S”表示),支流8个(用“T”表示),分别于近左、右岸有明显水流处以及中泓线处采集表层以下50 cm处的水体样品,并应用YSI水质分析仪(YSI6600V2)对采样点的水温( $T$ )、pH、溶解氧(DO)等参数进行在线监测。所有样品采集后即刻置于4℃下冷藏。

表1 大沽河流域水样采集信息

Table 1 Water sampling information of Dagu River basin

样品 Sample	采样点个数 Number	采样时间 Date
河水	20	2018.08、2018.10、2019.01
浅层地下水	5	2018.08、2018.10、2019.01
大气降水(雨/雪)	2	2018.06—2019.01
污水处理厂排水	3	2018.05
灌溉排水	2	2018.04、2018.10

将每处采样点采集到的样品混合后通过0.45  $\mu\text{m}$ 的醋酸纤维膜过滤,然后使用AA3型连续流动分析仪(德国Seal公司)测定样品中的硝态氮( $\text{NO}_3\text{-N}$ )、氨氮( $\text{NH}_4\text{-N}$ )、亚硝态氮( $\text{NO}_2\text{-N}$ )浓度,检出限均为5  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,测定的相对标准偏差分别为2.2%、2.0%和3.9%。

### 1.3 研究方法

首先应用多样本非参数约克海尔-塔帕斯特拉检验(Jonckheere-Terpstra test)<sup>[19]</sup>对河流监测数据(表2)的季节差异性进行分析( $P<0.05$ )。然后,对不同时期河流监测断面的DIN浓度数据进行标准化处理,并采用离差平方和(Ward's method)和平方欧氏距离法(Squared Euclidean distance)进行聚类分析<sup>[20]</sup>,以识别河流不同监测断面DIN浓度的空间差异性。采用Pearson方法对DIN浓度分别与降水、气温等要素的相关性进行分析。本研究采用ArcGIS 10.2软件进行空间数据的处理,应用SPSS 23.0、MATLAB R2015b和Excel 2007等软件进行数据统计分析及图表绘制。

## 2 结果与分析

### 2.1 河流DIN浓度季节特征及形态组成

大沽河水体中硝态氮、氨氮、亚硝态氮以及DIN的浓度及组成如表2所示。DIN在丰水期、平水期、枯水期的平均浓度分别为2.10、2.37  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和5.68  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,呈现明显的季节差异( $P<0.05$ )。其中, $\text{NO}_3\text{-N}$ 在DIN中的含量最高,三个时期的平均浓度为3.03

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,其在丰水期、平水期、枯水期的浓度范围分别为0.03~16.08、0.03~16.41  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和0.01~23.33  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,平均值分别为1.70、2.19  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和5.20  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,也呈现出明显的季节差异( $P<0.05$ )。 $\text{NH}_4\text{-N}$ 在三个时期的浓度分别为0.02~2.06  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (丰水期)、0.02~2.24  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (平水期)和0.01~3.92  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (枯水期),平均值分别为0.36、0.17、0.44  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,因此 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度在枯水期最高,平水期最低。但季节差异性统计检验表明, $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度无明显季节差异。 $\text{NO}_2\text{-N}$ 在三个时期的浓度均较低,范围在0.000 6~0.42  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (平均值0.05  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),呈现 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 级别,且各时期 $\text{NO}_2\text{-N}$ 浓度无明显季节差异。

三个时期DIN组成均以 $\text{NO}_3\text{-N}$ 为主,平均所占比例为76.89%(表2)。其次是 $\text{NH}_4\text{-N}$ ,其占DIN的比例平均为20.31%。二者在DIN中的比例均表现出明显的季节差异( $P<0.05$ ),其中, $\text{NO}_3\text{-N}$ 所占比例在丰水期最低(67.52%),在枯水期最高(84.06%); $\text{NH}_4\text{-N}$ 所占比例则在丰水期最高(29.51%),在枯水期最低(14.08%)。相对而言, $\text{NO}_2\text{-N}$ 在DIN中的含量相对较低,对DIN浓度及季节差异的贡献不大。

根据《青岛市水功能区划》(青政办发[2017]8号),本研究中的1~16河流监测断面应符合《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中规定的氨氮以及硝酸盐浓度限值(分别为0.5  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和10  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,图2),17~19监测断面应执行《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)的IV类标准,其对氨氮浓度的规定限值为1.5  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (图2)。由图2所示,大沽河枯水期有25%的监测断面 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度超标,平水期与丰水期的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度超标比例均为5%,超标样点主要位于上游河段(图2a)。此外,丰水期和枯水期均有多个监测断面(如S2、T3、T10、S12、T19)的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度超出规定的浓度限值,超标比例均为15%(图2b)。

### 2.2 河流DIN浓度空间分布特征

由表2和图2所示,三个时期DIN浓度的空间变异系数均较大,介于132.17%~184.67%,说明大沽河DIN浓度具有较大的空间差异<sup>[21]</sup>,干流段总体上自上游至下游呈下降趋势。其中, $\text{NO}_3\text{-N}$ 与DIN浓度的空间变化特征相似,S1、S+、S2、T5等上游河段的样点在研究期间均有超出《生活饮用水卫生标准》(GB5749—2006)对 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度的规定限值,特别是S1点,在三个时期的平均值高达16.82  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。中下游 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度较高的点主要分布在支流(如T10),而在干流河段的浓度相对较低。 $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2\text{-N}$ 浓度的空间变

表2 大沽河 DIN 浓度及组成特征

Table 2 Statistics of DIN concentration and fraction characteristics of the Dagu River

时间 Date	项目类型 Type	温度 T/°C	DO/ mg·L <sup>-1</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> / mg·L <sup>-1</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> / mg·L <sup>-1</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> / mg·L <sup>-1</sup>	DIN/ mg·L <sup>-1</sup>	(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /DIN)/ %	(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /DIN)/ %	(NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /DIN)/ %
8月(n=19)	最大值	31.77	24.28	2.06	0.32	16.08	16.22	99.13	76.94	8.23
	最小值	24.62	2.26	0.02	0.000 6	0.03	0.05	19.48	0.43	0.43
	平均值	28.71	10.39	0.36	0.044	1.70	2.10	67.52	29.51	2.97
	标准偏差	2.32	6.38	0.60	0.07	3.76	3.88	21.98	21.71	2.37
	变异系数/%	8.07	61.41	169.98	167.71	221.08	184.67	32.55	73.58	79.80
10月(n=20)	最大值	20.71	19.07	2.24	0.42	16.41	16.49	99.55	51.79	18.63
	最小值	12.72	4.67	0.02	0.000 8	0.03	0.06	38.85	0.30	0.15
	平均值	18.68	11.77	0.17	0.064	2.19	2.37	79.09	17.34	3.57
	标准偏差	2.12	4.74	0.49	0.12	4.04	4.05	17.78	16.99	4.38
	变异系数/%	11.37	40.27	287.53	192.61	184.36	170.96	22.48	97.99	122.77
1月(n=20)	最大值	5.15	24.78	3.92	0.16	23.33	27.42	99.94	48.32	6.54
	最小值	0.43	6.53	0.01	0.001 7	0.01	0.03	48.74	0.03	0.03
	平均值	3.22	14.70	0.44	0.037	5.20	5.68	84.06	14.08	1.86
	标准偏差	1.38	3.92	0.99	0.04	6.99	7.51	15.35	14.16	1.66
	变异系数/%	42.85	26.65	224.37	119.44	134.32	132.17	18.26	100.60	89.54
三个时期平均值		16.87	12.29	0.32	0.05	3.03	3.38	76.89	20.31	2.80
季节差异显著度(P值)		<0.01	<0.01	0.275	0.655	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.149

化特征比较相似(图2),T3、S2、T10、S12、T19等点的NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N和NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N浓度相对较高。

对河流NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N浓度进行空间聚类分析,可将研究区划分为三类监测断面(图3):丰水期,第一类监测断面(I类)仅有S1点,第二类监测断面(II类)包含T3、T10、T19、S12点,第三类监测断面(III类)为剩余的15个样点;平水期,I类监测断面包含S1、T5、T10、S+,II类监测断面只有T19,III类为剩余的15个样点;枯水期,I类包含监测断面S1、T4、T5、T10、S+,II类包括监测断面S2、T3、T19,III类为剩余的12个样点。

各类监测断面的NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N和NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N平均浓度如图4所示,它们在三个时期I类断面的平均值分别为12.51、0.05 mg·L<sup>-1</sup>和0.05 mg·L<sup>-1</sup>,在II类断面的平均浓度分别为4.60、2.06 mg·L<sup>-1</sup>和0.22 mg·L<sup>-1</sup>,在III类断面的平均浓度分别为0.64、0.07 mg·L<sup>-1</sup>和0.03 mg·L<sup>-1</sup>。I类断面的NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N浓度较高,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N浓度和NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N浓度较低;II类监测断面的NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N浓度和NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N浓度较高,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N浓度居于I类和III类之间;III类断面NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N和NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N的浓度均较低。

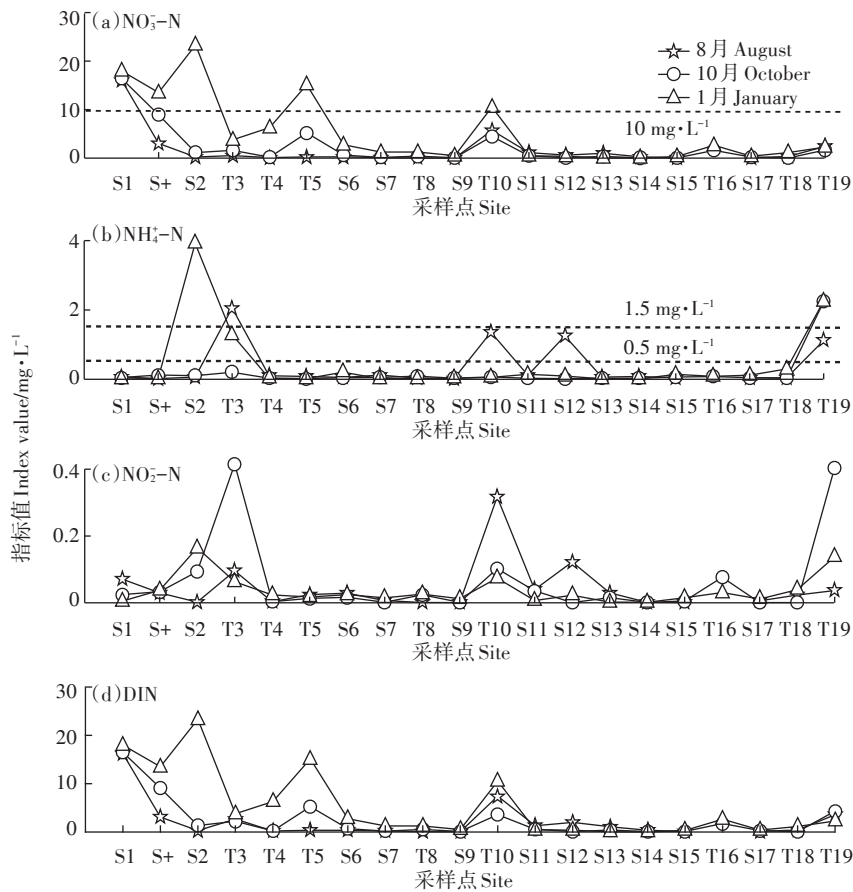
将各类监测断面的DIN浓度进行空间表达,如图5所示,由图可以看出,高含量NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N的污染断面(I类)多分布于上游地区,高含量NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N的污染断面

(II类)多分布于支流区域。值得注意的是,不同类监测断面在不同时期的空间分布有所差异,如I类断面在研究期间不断增加且向下游扩散,II类断面数量在平水期最少,这说明DIN在不同时期的污染程度及污染来源可能存在差异。

### 3 讨论

#### 3.1 河流水体中DIN来源分析

由表3可以看出,大沽河流域地下水、灌溉排水以及污水DIN浓度的平均值均高于河水。据Chen等<sup>[22]</sup>研究表明,通过淋滤作用进入地下水中的氮是河流氮素增加的主要来源之一。大沽河流域地下水中的NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N平均浓度高达38.39 mg·L<sup>-1</sup>(表3),因此地下水与河流水间的水力连接会提升河流中的NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N浓度。Lorite-Herrera等<sup>[2]</sup>的研究表明,农业活动中的施肥和灌溉会导致大量氮流失,从而增加地表水和地下水中的NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N浓度。大沽河流域灌溉排水中的NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N平均浓度为17.03 mg·L<sup>-1</sup>(表3),其尾水排入河流以及地下水中会提升相应水体中的NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N浓度。另外,本研究采集的污水处理厂排水中的NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N和NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N浓度均较高,其被排入河流中也会提升河流中的DIN浓度。综上,地下水与河流之间的水交换作用以及化肥的淋失、污水的排放等都会提高河流DIN负



图a中  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和图b中  $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的虚线分别对应《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中规定的硝酸盐和氨氮浓度限值,图b中  $1.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的虚线表示《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)对IV类水域规定的氨氮浓度限值  
The dotted lines of  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (a) and  $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (b) corresponded to the limits of nitrate and ammonia nitrogen concentration established by the Standards for Drinking Water Quality of China (GB 5749—2006) respectively, and the dotted line of  $1.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (b) was the limit of ammonia nitrogen concentration for the IV-level of Environmental Quality Standard for Surface Water of China (GB 3838—2002)

图2 河流 DIN 浓度时空变化

Figure 2 Temporal-spatial variation of dissolved inorganic nitrogen concentration in the Dagu River

荷。值得注意的是,本研究未对畜禽养殖废水进行取样分析,可能畜禽养殖废水对河流 DIN 分布也存在影响。

### 3.2 河流 DIN 浓度季节差异的影响因素分析

降水对河流氮的产生、迁移、转化及归趋等过程均会产生显著影响<sup>[1,23]</sup>。丰水期低硝态氮、高氨氮的降水(表3)进入大沽河,会使河水中  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度发生

表3 大沽河河水及可能来源的 DIN 浓度( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

Table 3 DIN concentrations of river water and its possible sources in the Dagu River( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

项目 Items	$\text{NO}_3^-$ -N	$\text{NH}_4^+$ -N	$\text{NO}_2^-$ -N	DIN
河水	3.03	0.32	0.05	3.4
降水	1.14	0.84	0.02	2
污水处理厂排水	10.71	1.84	0.02	12.57
灌溉排水	17.03	0.18	0.05	17.26
地下水	38.39	0.04	0.01	38.44

稀释,而使  $\text{NH}_4^+$ -N 浓度增加。另外,降水落到地面形成的径流,是面源污染的主要驱动力,其会携带大量面源污染物进入河流,也会导致畜禽养殖废水、污水处理厂排水等高氨氮污水满溢而被冲刷进入河流,从而增加河流水体中的  $\text{NO}_3^-$ -N 和  $\text{NH}_4^+$ -N 负荷<sup>[1,23]</sup>。表4为大沽河 DIN 浓度与降水量之间的 Pearson 相关分析结果,可以看出降水量与  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度之间呈显著负相关,但与  $\text{NH}_4^+$ -N、 $\text{NO}_2^-$ -N 浓度的相关性不明显,这说明降水对  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度的季节差异存在显著影响。虽然高含量  $\text{NH}_4^+$ -N 的降水能一定程度提升河流氨氮浓度,但影响并不明显。总的来说,丰水期丰富的降水会显著降低  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度,最终导致 DIN 浓度在丰水期最低,由此也说明降水对丰水期 DIN 的影响以稀释作用为主。

水温对 DIN 浓度变化也有影响。据 Painter<sup>[24]</sup>研

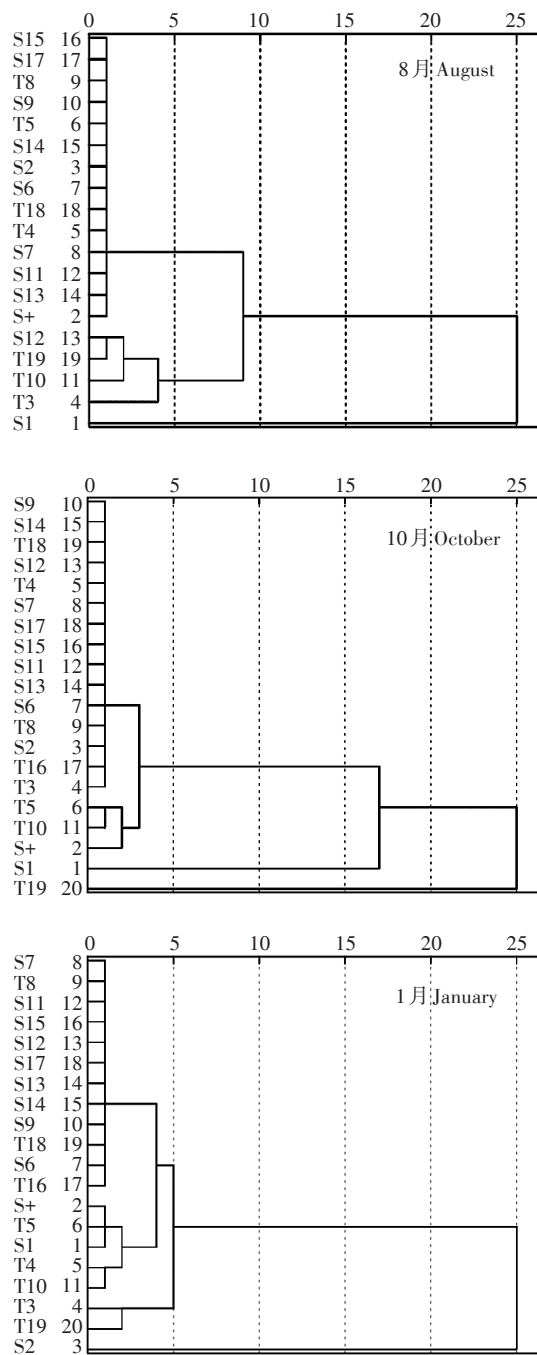


图3 大沽河不同时期 DIN 空间聚类树状图

Figure 3 Dendrogram of inorganic nitrogen concentration by cluster analysis in the Dagu River for different seasons

究发现,硝化细菌适宜的温度范围为 25~30 ℃,温度低于 5 ℃时硝化作用几乎停止。大沽河丰水期、平水期、枯水期的平均水温分别为 28.71、18.68 ℃和 3.22 ℃(表 2),因此,丰水期和平水期较枯水期更易发生硝化作用,这可能导致两个时期的  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度相对枯水期较低<sup>[25]</sup>。由表 4 可以看出,温度与  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度呈弱负相关,说明温度对  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度有一定影响,

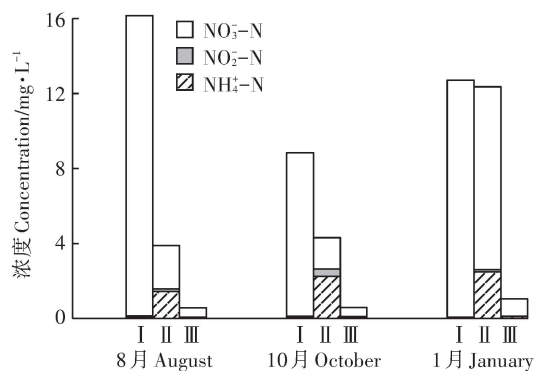


图4 大沽河三类监测断面的 DIN 平均浓度

Figure 4 DIN concentrations of different space clusters in the Dagu River

表4 无机氮浓度与降水量/温度的相关性分析

Table 4 Correlation between DIN concentration and rainfall/temperature

指标 Index	DIN	$\text{NO}_3^-\text{-N}$	$\text{NH}_4^+\text{-N}$	$\text{NO}_2^-\text{-N}$
温度	-0.96*	-0.97**	-0.584	0.172
降水量	-0.863	-0.879*	-0.481	-0.244

注: \*表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关; \*\*表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关。

Note: \* indicates a significant correlation at the 0.05 level(2-tailed), \*\* indicates a significant correlation at the 0.01 level(2-tailed).

但影响不明显。温度与 DIN 和  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  浓度之间呈显著负相关, DIN 和  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  浓度随温度的升高而降低。此外,大沽河河道中水生生物丰富,丰水期和平水期藻类、水生动植物的同化作用可能也会降低水体中 DIN 浓度<sup>[23,26]</sup>。

另外,早期研究表明,DO 也是水体中氮转化的主要影响因素之一,通常认为 DO 低于  $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  会发生反硝化作用<sup>[27]</sup>。研究期间大沽河各监测断面的 DO 浓度范围均在  $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  以上,部分断面可能因为光合作用等因素的影响导致 DO 处于过饱和状态(表 2)。总的来说,硝化作用和水生植物的同化作用可能是大沽河河流水体无机氮转化的重要过程。

### 3.3 河流 DIN 浓度空间差异的影响因素

三类监测断面中, I 类断面主要分布在大沽河上游河段,  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  浓度较高(图 5)。大沽河上游土地利用类型以耕地和农村居民点为主,分布有青岛市重要的粮食、蔬菜、水果基地,化肥施用量大,过量施用的化肥会通过农田径流的携带进入河流从而加剧河流水体的氮素污染<sup>[28-29]</sup>。另外,农村生活污水未经处理散乱排放,进入河流也会提升河流  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  浓度<sup>[30]</sup>。因此, I 类断面  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  浓度较高可能主要是由农业化

a.8月 August

b.10月 October

c.1月 January

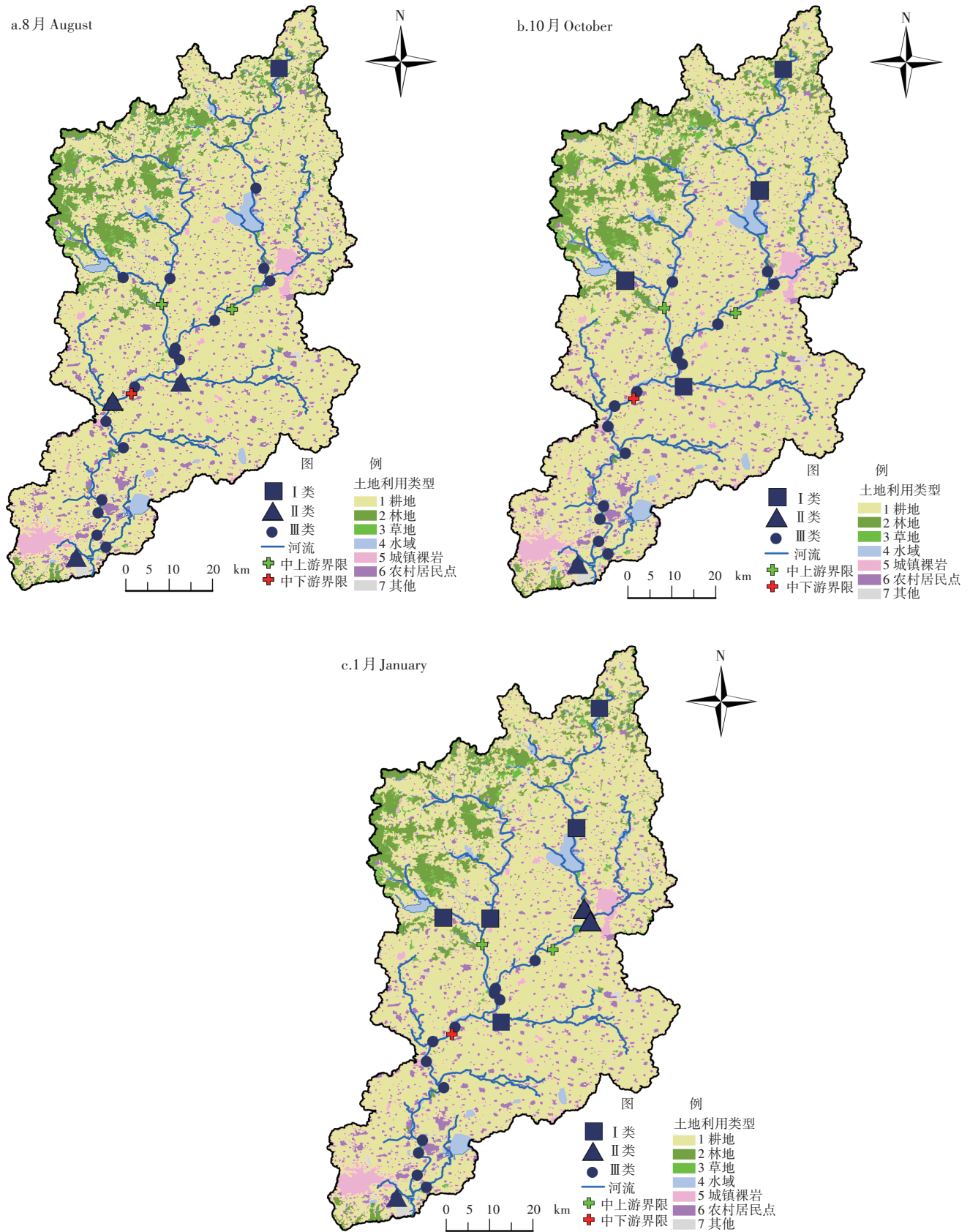


图5 河流DIN浓度空间聚类分布图

Figure 5 Distribution of spatial clustering result of DIN concentration in the Dagu River

肥施用、农村生活污水等非点源污染排放造成的。

Ⅱ类断面主要位于支流或支流汇入后的干流区域,  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  浓度较高。这些区域覆盖面积广, 涵盖人口多, 每日都有大量生活污水产生, 特别是莱西市畜禽养殖比较密集, 可能是导致 S2、T3、T10 点处氨氮浓度较高的主要原因之一。另外, 大沽河支流沿岸的工厂企业分布较多, 包括李哥庄镇工业园、南村工业园、胶州工业园等多个规模化工业园区, 涵盖皮革、电镀、印染、金属表面处理等多种高污染企业, 生产过程中排放的大量工业废水可能也是  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  含量较高的原因之一。例如, 洙河在丰水期和枯水期  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  浓度均超标, 主要可能是受畜禽养殖废水及工厂企业、居民生活污水排放的影响; 云溪河接纳胶州市污水处理厂及其他工厂企业污水排入,  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  浓度持续较高; 五沽河和落药河上游积攒的企业废水、生活污水以及禽畜废水等会在丰水期被冲刷至下游, 因此这两条河流汇入后的干流处(S12)在丰水期的氨氮含量较高。

Ⅲ类断面大部分位于中下游干流河段, DIN 浓度相对较低。干流建有众多闸坝, 闸坝的梯级拦蓄改变了河流的流动性, 降低了水力连通性, DIN 滞留效应明显; 同时水力停留时间增加, 期间发生的生物化学过程也可能会降低水体中的 DIN 浓度<sup>[31]</sup>。

综上所述, 受农业面源、畜禽废水、工业污水、污水处理厂排水、农村生活污水等污染的影响, 大沽河 DIN 浓度分布的空间差异比较明显。其中, 农村农业聚集区  $\text{NO}_3^--\text{N}$  浓度较高, 工业和城镇聚集区  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  浓度较高。

## 4 结论

(1) 大沽河河流 DIN 浓度季节差异显著 ( $P < 0.05$ ), 其季节特征呈现为枯水期 > 平水期 > 丰水期; 空间上, DIN 浓度在上游较高, 中下游较低。其中,  $\text{NO}_3^--\text{N}$  是河流水体中 DIN 的主要存在形态, 其在三个时期的平均占比为 76.89%; 其次是  $\text{NH}_4^+-\text{N}$ , 其在 DIN 中的平均所占比例为 20.31%。

(2) 河流 DIN 浓度的季节差异主要受降水、气温、溶解氧(DO)等因素的影响。其中, 降水的稀释作用及较高的气温是丰水期  $\text{NO}_3^--\text{N}$  及 DIN 浓度较低的主要原因, 硝化作用、同化作用也会对河流 DIN 浓度产生影响。

(3) 河流 DIN 浓度的空间分布特征与人为因素密切相关。上游水体中高浓度的  $\text{NO}_3^--\text{N}$  主要受农业化

肥施用和农村生活污水等非点源污染的影响。支流水体中的  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  含量相对较高, 主要受畜禽养殖废水等非点源以及工业废水、污水处理厂出水等点源污染的共同影响。中下游干流 DIN 浓度较低, 主要受梯级闸坝的拦截和滞留效应的影响。

## 参考文献:

- [1] Kuo N W, Jien S H, Hong N M, et al. Contribution of urban runoff in Taipei metropolitan area to dissolved inorganic nitrogen export in the Danshui River, Taiwan[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(1): 578-590.
- [2] Lorite-Herrera M, Hiscock K, Jiménez-Espinosa R. Distribution of dissolved inorganic and organic nitrogen in river water and groundwater in an agriculturally-dominated catchment, south-east Spain[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2009, 198(1-4): 335-346.
- [3] 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.  
HAN Mei, ZHOU Xiao-ping, CHENG Yuan-hua, et al. Study on the sources and characteristics of nitrogen in the major rivers of Taihu Lake[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2014, 27(12): 1450-1457.
- [4] Denk T R A, Mohn J, Decock C, et al. The nitrogen cycle: A review of isotope effects and isotope modeling approaches[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2017, 105: 121-137.
- [5] Gao Y X, Yu J H, Song Y Z, et al. Spatial and temporal distribution characteristics of different forms of inorganic nitrogen in three types of rivers around Lake Taihu, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26: 6898-6910.
- [6] Yang Y Y, Toor G S.  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  reveal the sources of nitrate-nitrogen in urban residential stormwater runoff[J]. *Environmental Science and Technology*, 2016, 50(6): 2881-2889.
- [7] 李发东, 冷佩芳, 张秋英, 等. 地表水硝酸盐污染影响因素的研究进展[J]. *石河子大学学报: 自然科学版*, 2017, 35(1): 1-11.  
LI Fa-dong, LENG Pei-fang, ZHANG Qiu-ying, et al. A review on the influence factors of nitrate pollution in surface-water[J]. *Journal of Shihezi University: Natural Science*, 2017, 35(1): 1-11.
- [8] Popescu R, Mimmo T, Dinca O R, et al. Using stable isotopes in tracing contaminant sources in an industrial area: A case study on the hydrological basin of the Olt River, Romania[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 533: 17-23.
- [9] 崔超, 刘申, 翟丽梅, 等. 兴山县香溪河流域农业源氮磷排放估算及时空特征分析[J]. *农业环境科学学报*, 2015, 34(5): 937-946.  
CUI Chao, LIU Shen, ZHAI Li-mei, et al. Estimates and spatio-temporal characteristics of nitrogen and phosphorus discharges from agricultural sources in Xiangxi River Basin, Xingshan County[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(5): 937-946.
- [10] Sferratore A, Billen G, Garnier J, et al. Modelling nutrient fluxes from sub-arctic basins: Comparison of pristine vs. dammed rivers[J]. *Journal of Marine Systems*, 2008, 73(384): 236-249.
- [11] Liu J, Shen Z Y, Yan T Z, et al. Source identification and impact of landscape pattern on riverine nitrogen pollution in a typical urbanized



- watershed, Beijing, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 628-629:1296-1307.
- [12] Hu M P, Liu Y M, Zhang Y F, et al. Coupling stable isotopes and water chemistry to assess the role of hydrological and biogeochemical processes on riverine nitrogen sources[J]. *Water Research*, 2019, 150: 418-430.
- [13] 刘贯群, 周书玉, 黄修东, 等. 多种方法识别青岛大沽河平原区地下水硝酸盐污染来源[J]. 环境科学学报, 2017, 37(1):347-356.  
LIU Guan-qun, ZHOU Shu-yu, HUANG Xiu-dong, et al. Multiple methods to recognize sources of underground water nitrate contamination in plain area of Dagu River, Qingdao, China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 37(1):347-356.
- [14] 吴家林. 大沽河流域氮磷关键源区识别及环境整治措施研究: 基于SWAT模型的氮磷排放数量核算的应用[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2013:3-4.  
WU Jia-lin. Identification of critical source areas of nitrogen and phosphorus in Dagu Watershed and the establishment of feasible environmental remediation measures: Application of SWAT modal in the calculation of the discharge amounts of nitrogen and phosphorus[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2013:3-4.
- [15] 刘洁, 郭占荣, 袁晓婕, 等. 胶州湾周边河流溶解态营养盐的时空变化及入海通量[J]. 环境化学, 2014, 33(2):262-268.  
LIU Jie, GUO Zhan-rong, YUAN Xiao-jie, et al. Temporal and spatial variation of nutrients in the rivers around Jiaozhou Bay and its fluxes into the sea[J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 33(2):262-268.
- [16] 盛茂刚, 黄修东, 左林远, 等. 大沽河流域近60年降水量时空变化特征分析[J]. 水资源与水工程学报, 2016, 27(2):65-68.  
SHENG Mao-gang, HUANG Xiu-dong, ZUO Lin-yuan, et al. Analysis of temporal and spatial variation characteristics of precipitation in Dagu River basin for recent 60 years[J]. *Journal of Water Resources and Water Engineering*, 2016, 27(2):65-68.
- [17] 吴莉, 侯西勇, 徐新良, 等. 山东沿海地区土地利用和景观格局变化[J]. 农业工程学报, 2013, 29(5):207-216.  
WU Li, HOU Xi-yong, XU Xin-liang, et al. Land use and landscape pattern changes in coastal areas of Shandong Province, China[J]. *Transactions of the CSAE*, 2013, 29(5):207-216.
- [18] 孙萌, 方渊, 孟赫. 大沽河水质自动监控点位布设初探[J]. 环境科学与管理, 2015, 40(6):117-120.  
SUN Meng, FANG Yuan, MENG He. Arrangement of automatic water monitoring point in Dagu River[J]. *Environmental Science and Management*, 2015, 40(6):117-120.
- [19] Huang, J, Li Y F, Li Z, et al. Spatial variations and sources of trace elements in recent snow from glaciers at the Tibetan Plateau[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25:7875-7883.
- [20] 彭月, 崔云霞, 樊宁, 等. 农业面源污染河流源解析及时空变化特征研究[J]. 环境保护科学, 2018, 44(3):47-52.  
PENG Yue, CUI Yun-xia, FAN Ning, et al. Study of the pollution sources and spatial-temporal variation characteristics of agriculture non-point source polluted rivers[J]. *Environmental Protection Science*, 2018, 44(3):47-52.
- [21] 高磊, 陈建耀, 王江, 等. 东莞石马河流域水化学特征时空差异及来源辨析[J]. 环境科学, 2015, 36(5):1573-1581.  
GAO Lei, CHEN Jian-yao, WANG Jiang, et al. Temporal-spatial variation and source identification of hydro-chemical characteristics in Shima River catchment, Dongguan City[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(5):1573-1581.
- [22] Chen D J, Shen H, Hu M P, et al. Legacy nutrient dynamics at the watershed scale: Principles, modeling, and implications[J]. *Advances in Agronomy*, 2018, 149:237-313.
- [23] Vrzel J, Vuković-Gačić B, Kolarević S, et al. Determination of the sources of nitrate and the microbiological sources of pollution in the Sava River Basin[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 573:1460-1471.
- [24] Painter H A. A review of the literature on inorganic nitrogen metabolism in microorganisms[J]. *Water Research*, 1970, 4(6):393-450.
- [25] 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*, 2017:1-11.
- [26] Bu H M, Song X F, Zhang Y, et al. Sources and fate of nitrate in the Haicheng River basin in Northeast China using stable isotopes of nitrate[J]. *Ecological Engineering*, 2017, 98:105-113.
- [27] Kendall C, Elliott E M, Wankel S D. Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems: In stable isotopes in ecology and environmental science[M]//Michener R, Lajtha K. Stable isotopes in ecology and environmental science, 2nd Edition, London: Blackwell Publishing, 2007:375-449.
- [28] Zhang Y, Li F D, Zhang Q Y, et al. Tracing nitrate pollution sources and transformation in surface- and ground-waters using environmental isotopes[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 490:213-222.
- [29] Ding J T, Xi B D, Gao R T, et al. Identifying diffused nitrate sources in a stream in an agricultural field using a dual isotopic approach[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 484:10-18.
- [30] 曹正梅, 张韬, 亓靓. 浅析大沽河流域水质状况及变化趋势[J]. 环境科学导刊, 2014, 33(1):42-44.  
CAO Zheng-mei, ZHANG Tao, QI Liang. Analysis of development trend and status of water quality of Dagu River[J]. *Environmental Science Survey*, 2014, 33(1):42-44.
- [31] 刘丛强, 汪福顺, 王雨春, 等. 河流筑坝拦截的水环境响应[J]. 长江流域资源与环境, 2009, 18(4):384-396.  
LIU Cong-qiang, WANG Fu-shun, WANG Yu-chun, et al. Water environment response of river damming interception[J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2009, 18(4):384-396.