

三峡水库不同调度期水体氮形态时空分布特征

时 瑶^{1,2}, 赵艳民^{1,2}, 秦延文^{1,2}, 马迎群^{1,2},
韩超南³, 张 雷^{1,2}, 杨晨晨^{1,2}, 刘志超^{1,2}

(1. 中国环境科学研究院 环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012;

2. 中国环境科学研究院 水环境管理研究室, 北京 100012; 3. 南京林业大学 土木工程学院, 南京 210037)

摘 要: 为了深入探究三峡水库氮形态污染特征, 采用野外调查和室内实验相结合的方法, 系统分析了三峡水库 4 个调度期 8 个断面的水质监测数据, 对水体氮形态浓度和时空分布特征和氮形态之间及其与水体环境因子之间的相关性进行了研究。结果表明: TN-N 浓度范围为 1.45~5.34 mg/L, 超过国际公认的发生富营养化阈值, 其主要形态为 TDN-N, TDN-N 主要形态为 DIN-N, DIN-N 主要形态为 NO_3^- -N, 氮形态分布受水体 pH 值和 EC 的影响较为显著。蓄水期、低水位期和泄水期 TN-N, TDN-N, NO_3^- -N 两两之间显著正相关, 三者具有一定的同源性。空间上, 4 个调度期 TN-N, TDN-N, NO_3^- -N 沿程分布趋势相似, 从朱沱至寸滩整体呈先升后降的趋势; NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 变化幅度不大, 空间差异可能主要受人类活动污染输入影响。季节上, TN-N, TDN-N, NO_3^- -N, NH_4^+ -N 变化趋势相似, 表现为“高水位期>低水位期”, NO_2^- -N 表现相反。季节变化可能主要与水库调度运行模式和气温、降雨等季节性因素有关。

关键词: 三峡水库; 氮形态; 水库调度期; 空间分布; 季节分布

中图分类号: X524

文献标识码: A

文章编号: 1005-3409(2021)06-0009-08

Spatiotemporal Distribution of Nitrogen Forms in Water in Different Scheduling Periods of the Three Gorges Reservoir

SHI Yao^{1,2}, ZHAO Yanmin^{1,2}, QIN Yanwen^{1,2}, MA Yingqun^{1,2},
HAN Chaonan³, ZHANG Lei^{1,2}, YANG Chenchen^{1,2}, LIU Zhichao^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese

Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. Water Environmental

Management and Research Center, Chinese Research Academy of Environmental Sciences,

Beijing 100012, China; 3. School of Civil Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: In order to explore the pollution characteristics of nitrogen form in the Three Gorges Reservoir, a combination of field surveys and laboratory experiments was used to systematically analyze the water quality monitoring data of eight sections of the Three Gorges Reservoir in four scheduling periods. The concentration and spatiotemporal distribution characteristics of different nitrogen forms were studied, and the correlations between different nitrogen forms and environmental factors were also studied in four scheduling periods of the Three Gorges Reservoir. The results indicated that the concentration of TN-N in water of the Three Gorges Reservoir were 1.45~5.34 mg/L, which exceeded the internationally recognized threshold level of eutrophication, TDN-N was the main chemical species of TN-N, DIN-N was the main chemical species of TDN-N, NO_3^- -N was the main chemical species of DIN-N; the distribution of nitrogen forms was significantly affected by pH value and EC of the water; significant positive correlations among TN-N, TDN-N and NO_3^- -N were found during the storage period, low water level period, and drainage period of the Three Gorges Reservoir, indicating that TN-N, TDN-N and NO_3^- -N might share the same source; similar patterns of spatial distribution in water were observed for TN-N, TDN-N and NO_3^- -N, and an upward trend and then a downward trend were found from the upstream Zhutuo section to Cuntan section; ammonium nitrogen (NH_4^+ -N)

收稿日期: 2020-10-26

修回日期: 2020-12-07

资助项目: 国家重点研发计划项目“三峡水库运行背景下水污染综合调控模式研究”(2017YFC0404702)

第一作者: 时瑶(1982—), 女, 山东日照人, 硕士, 工程师, 主要从事流域水环境科学研究。E-mail: shiyao0204@163.com

通信作者: 秦延文(1973—), 女, 山东青岛人, 博士, 研究员, 主要从事流域水环境风险评估预警研究。E-mail: qinyw@craes.org.cn

and nitrite nitrogen (NO_2^- -N) did not show significant change; spatial differences might be mainly attributed to the pollution input by human activities; similar patterns of seasonal distribution in water were observed for TN-N, TDN-N, NO_3^- -N and NH_4^+ -N, showing the following decreasing order: high water level period > low water level period; seasonal trend of NO_2^- -N was shown as the opposite. The seasonal changes might be mainly related to the operation mode of reservoir and seasonal factors such as temperature and rainfall.

Keywords: Three Gorges Reservoir; nitrogen forms; reservoir scheduling periods; spatial distribution; seasonal distribution

氮是重要的营养元素,也是影响和控制水体富营养化的重要因素^[1]。氮素通过氨化、硝化和反硝化作用,以多种形态参与生物过程,并逸入大气发生交换,成为水体初级生产力关键的限制性因素之一^[2-6]。氮形态在同一水体不同时间、不同水深的变化差异较大,不同形态的氮参与生物地球化学循环的作用不同,对水体富营养化的贡献亦不同,仅仅研究氮的总量难以判断氮素对水环境的影响^[7-8]。因此,阐明水体氮形态组成特征与时空变化规律,对水体富营养化防治具有重要意义。

三峡工程是我国也是世界上最大的水利枢纽工程,总库容为 393 亿 m^3 。三峡工程蓄水运行后,长江上游干流重庆江津至湖北宜昌段形成狭长型河道水库——三峡水库 ($105^\circ 44'$ — $111^\circ 39'$ E, $28^\circ 32'$ — $31^\circ 44'$ N),全长 667 km,水域面积 1 080 km^2 ,控制流域面积 100 万 km^2 。2003 年 6 月,三峡水库首次蓄水运行,坝前水位为 135 m。2006 年 9 月,三峡水库坝前水位提升至 156 m。2008 年 10 月,三峡水库坝前水位提升至 175 m。之后每年 2—6 月(泄水期),坝前水位逐渐降至汛限水位 145 m;7—8 月(低水位期),坝前水位保持在最低水位 145 m;9—10 月(蓄水期),坝前水位逐渐升高至 175 m;11 月—次年 1 月(高水位期),坝前水位保持在最高水位 175 $\text{m}^{[9-10]}$ 。三峡水库蓄水位每年在 145~175 m 范围内周期性调动,呈现“枯水期高水位,丰水期低水位”的反季节调度特征^[10]。

三峡水库反季节调度运行减缓了库区干支流水体流速,对干支流水体营养结构和营养水平产生影响^[10]。因此,水库建设会导致水位上升,流速减缓,水体的滞留时间显著增加,在这种情况下,导致河流对氮、磷的输送能力受阻,营养盐在水域局部容易积累^[11]。三峡水库的氮、磷营养盐变化特征、污染来源等逐渐成为环境工作者研究的热点问题。郑丙辉等^[12]对三峡水库主要入库河流(长江、嘉陵江、乌江)中氮、磷营养盐形态组成、分布及污染来源进行了研究;王丽婧等^[13]对三峡水库蓄水运行初期(2003—2012 年)水环境演变特征进行了剖析,尤其对上游、

干支流营养盐变化特征及来源进行了研究;杨凡等^[14]对三峡库区不同河段支流丰水期氮、磷营养盐和叶绿素 a 浓度的空间分布特征进行了研究;秦延文等^[15]对三峡水库进入正常蓄水运行后,三峡水库及上游氮、磷营养盐变化特征进行了分析研究,并提出了相应对策建议。然而,对于水库周期性蓄水、泄水的反季节水位调节下,三峡水库 4 个完整调度期及水位变化条件下氮形态时空分布特征及水环境污染研究却较少报道。本文以三峡水库上游河流及干流表层水体为研究对象,按照三峡水库蓄水期、高水位期、低水位期和泄水期 4 个调度期,对其表层水体的 5 种主要氮形态(TN-N, TDN-N, NO_3^- -N, NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N)的空间分布和季节变化特征进行研究,并分析不同氮形态之间及与水体环境因子(pH 值、水温、DO、EC)之间的相关性,以期为三峡水库及其上游水体富营养化评价和氮污染治理提供参考,同时也可作为研究区域水体氮形态的转化规律提供依据。

1 材料与方法

1.1 断面设置

本研究分别于 2014 年 10 月(蓄水期)、2015 年 1 月(高水位期)、2015 年 7 月(低水位期)和 2016 年 4 月(泄水期)在三峡水库开展 4 次野外采样调查,在三峡水库上游入库河流(长江上游、嘉陵江和乌江)及水库干流(重庆江津至湖北宜昌段)共设置 8 个水质采样监测断面:朱沱、北碚、武隆、寸滩、清溪场、晒网坝、秭归、南津关。其中,朱沱、北碚和武隆断面分别为上游长江、嘉陵江和乌江的入库断面,寸滩和清溪场断面是入库断面,晒网坝断面为库区中部断面,秭归断面为坝前断面,南津关断面是出库断面。具体断面及站点设置见图 1。

1.2 样品采集与处理

采用卡盖式采水器采集表层水样,每个断面采集 3 个平行样品。采样时先放掉少量水样,混匀后,取一部分水样立即装于聚乙烯瓶中,4℃ 冷藏保存;取一部分水样立即用 0.45 μm 醋酸纤维微孔滤膜过滤,滤液装于聚乙烯瓶中,加入 2 滴氯仿,4℃ 冷藏保存。

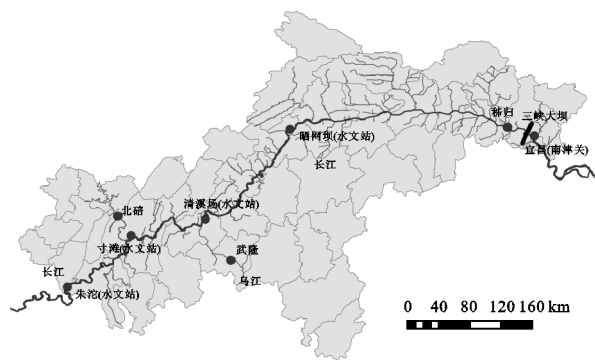


图1 三峡水库上游入库河流及水库干流采样断面分布

1.3 分析方法

(1) 水体氮形态的测定。取经 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤后加入氯仿 4°C 冷藏保存的水样,采用 QUAATRO 型营养盐自动分析仪(德国 BRAN LUEBBE 公司)测定溶解态无机氮(DIN-N)浓度,包括亚硝酸盐(NO_2^- -N)、氨氮(NH_4^+ -N)、硝酸盐(NO_3^- -N)的浓度。

分别取过滤后水样和未过滤原水样,采用碱性过硫酸钾消解,使用 QUAATRO 型营养盐自动分析仪分别测定水样中总溶解态氮(TDN-N)和总氮(TN-N)的浓度。

(2) 水质常规参数测定。采用 YSI 便携式多参数水质监测仪(美国 YSI6600V2 型),在采样现场即时监测表层水体的水温、pH 值、溶解氧(DO)和电导率(EC)等水质参数。

1.4 数据收集及处理

收集 2015 年三峡水库 4 个水文站[朱沱、寸滩、清溪场和晒网坝(万县)]流速数据,数据资料来源于《中华人民共和国水文年鉴(长江上游干流分册)》(2010—2016 年)^[16]。

样品采集和测定所得全部数据经输入计算机后,运用 Excel 2003 和 SPSS 16.0 等软件进行统计分析处理。

2 结果与分析

2.1 水文、水质参数基本特征

三峡水库蓄水以后,形成了库区河道型水库与坝下天然河道两种状态,其水文水质参数也呈现出不同的变化特征^[17]。2015 年三峡水库干流各水文站水体流速分布情况见图 2。可以看出,水体流速总体呈先上升后下降的变化趋势,1—7 月(枯水期—丰水期)逐渐升至最高值($2.54\ \text{m/s}$);8—12 月(丰水期—枯水期)逐渐降至最低值($0.10\ \text{m/s}$)。三峡水库从库尾的寸滩站、清溪场至库中的万县站,流速呈逐渐减缓的纵向分布特征。长江上游朱沱站水体流速相对较大,丰水期可达 $2.54\ \text{m/s}$,平水期和枯水期最小流速

为 $1.01\ \text{m/s}$ 。而万县站和清溪场站流速较小,2 月最小流速分别为 $0.10\ \text{m/s}$ (万县), $0.21\ \text{m/s}$ (清溪场)。可见,水库水位的反季节变化特征,使得蓄水期和高水位期库区水体流速减缓,水体滞留时间逐渐延长;泄水期和低水位期库区水体流速逐渐加快,水体滞留时间逐渐缩短^[9]。

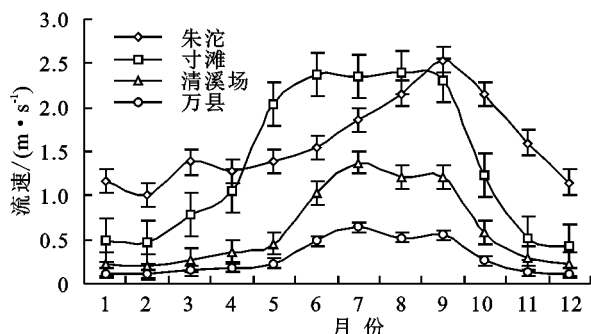


图2 2015 年三峡水库各水文站水体流速变化

三峡水库 4 个水库调度期水质参数统计结果见表 1。可以看出,研究区域水温范围为 $10.67\sim 27^\circ\text{C}$,不同调度期水温差异明显。pH 值范围为 $5.87\sim 8.73$,整体处于中性偏碱性水平。EC 变化范围为 $290.6\sim 488.9\ \mu\text{S/cm}$,高水位期 EC 值最高。DO 浓度范围为 $5.06\sim 9.70\ \text{mg/L}$,存在明显的季节性变化,高水位期,研究区域水温低,DO 高;低水位期则水温高,DO 低,与冬、夏季日照强度不同导致表层水体复氧能力不同有关^[9]。

2.2 水体氮形态含量组成特征

由表 2 可知,4 个调度期水体 TN-N 浓度范围为 $1.45\sim 5.34\ \text{mg/L}$,平均值为 $2.72\ \text{mg/L}$,且均高于国际公认发生富营养化阈值($\text{N} < 0.2\ \text{mg/L}$)^[18]。TDN-N 浓度范围为 $0.53\sim 3.72\ \text{mg/L}$,平均值为 $2.14\ \text{mg/L}$,占 TN-N 浓度的百分比为 $28.05\%\sim 99.79\%$,平均为 79.15% ,说明三峡水库水体 TN-N 形态主要以 TDN-N 为主,高水位期 TDN-N 所占比例高于低水位期。 NH_4^+ -N、 NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 含量之和即为溶解态无机氮(DIN-N)的含量,DIN-N 含量以及 NO_3^- -N、 NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 含量所占比例不仅能够反映氮素的转化情况,而且与浮游植物生长繁殖密切相关^[12]。DIN-N 浓度范围为 $0.18\sim 3.43\ \text{mg/L}$,平均值为 $1.73\ \text{mg/L}$,占 TDN-N 浓度的百分比为 $22.12\%\sim 98.69\%$,平均为 78.35% ,说明 TDN-N 以 DIN-N 为主要形态,高含量的 DIN-N 能够保证浮游生物对氮的吸收利用。

从 DIN-N 的组成看(图 3), NO_3^- -N 浓度范围为 $0.04\sim 3.33\ \text{mg/L}$,平均值为 $1.50\ \text{mg/L}$,占 DIN-N 浓度百分比为 $20.44\%\sim 97.08\%$,平均为 82.42% 。说明三峡水库水体 DIN-N 的组成主要以 NO_3^- -N 为

主。有氧条件下,水体中的 NO_3^- -N 最稳定^[19]。蓄水期、高水位期、低水位期和泄水期水体 NO_3^- -N 所占比例随着水位的变化,呈现先下降后上升的趋势,高水位期 NO_3^- -N 所占比例高于低水位期。DIN-N 的另一种成分 NH_4^+ -N 浓度范围为 0.06~0.38 mg/L,平均值为 0.18 mg/L,占 DIN-N 浓度百分比为 2.85%~67.82%,平均为 13.82%。 NH_4^+ -N 与 NO_3^- -N 所占比例变化趋势不同,呈现先上升后下降的趋势,低水

位期 NH_4^+ -N 所占比例高于高水位期。 NO_2^- -N 浓度范围为 0~0.26 mg/L,平均值为 0.05 mg/L。作为硝化与反硝化作用的中间产物, NO_2^- -N 由于其不稳定性,加之水体流速快^[20], NO_2^- -N 浓度明显低于 NH_4^+ -N 和 NO_3^- -N。三峡水库水体 NO_2^- -N 占 DIN-N 浓度百分比为 0~16.63%,平均为 3.76%。 NO_2^- -N 所占比例随水位变化呈现先下降后上升的趋势,低水位期 NO_2^- -N 所占比例高于高水位期。

表 1 水质参数统计结果

| 参数 | 项目 | 蓄水期 | 高水位期 | 低水位期 | 泄水期 |
|---------------------------|-----|-----------|-------------|-----------|-------------|
| 水温/℃ | 范围 | 20.3~22.8 | 10.67~14.82 | 21~27 | 15.1~19 |
| | 平均值 | 21.48 | 13.42 | 24.55 | 17.18 |
| pH 值 | 范围 | 7.90~8.08 | 5.87~6.03 | 7.16~8.45 | 7.90~8.73 |
| | 平均值 | 8.03 | 5.94 | 7.71 | 8.24 |
| DO/(mg·L ⁻¹) | 范围 | 6.93~9.70 | 8.26~9.39 | 5.06~7.48 | 6.05~9.35 |
| | 平均值 | 8.12 | 8.93 | 5.65 | 8.32 |
| EC/(μS·cm ⁻¹) | 范围 | 324~396 | 454.4~488.9 | 308~404 | 290.6~384.8 |
| | 平均值 | 348.67 | 471.46 | 360.38 | 328.09 |

表 2 4 个水库调度期不同氮形态浓度

| | | mg/L | | | |
|--------------------|-----|-----------|------------|------------|-----------|
| 指标 | 项目 | 蓄水期 | 高水位期 | 低水位期 | 泄水期 |
| TN-N | 范围 | 1.81~4.09 | 2.49~5.34 | 1.45~3.69 | 1.99~4.02 |
| | 平均值 | 2.46 | 3.24 | 2.34 | 2.84 |
| TDN-N | 范围 | 1.72~3.72 | 1.90~3.43 | 0.53~3.06 | 1.27~3.23 |
| | 平均值 | 2.23 | 2.60 | 1.68 | 2.05 |
| DIN-N | 范围 | 1.38~3.43 | 1.26~3.17 | 0.18~2.61 | 1.21~3.08 |
| | 平均值 | 1.86 | 2.02 | 1.20 | 1.85 |
| NO_3^- -N | 范围 | 1.16~3.33 | 1.03~2.90 | 0.04~2.47 | 0.94~2.67 |
| | 平均值 | 1.65 | 1.78 | 1.05 | 1.53 |
| NH_4^+ -N | 范围 | 0.10~0.25 | 0.06~0.36 | 0.12~0.14 | 0.07~0.38 |
| | 平均值 | 0.18 | 0.22 | 0.13 | 0.18 |
| NO_2^- -N | 范围 | 0~0.14 | 0.001~0.05 | 0.002~0.06 | 0.05~0.26 |
| | 平均值 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.14 |

通过上述分析可知,三峡水库水体 TDN-N 和 NO_3^- -N 所占比例均表现为高水位期高于低水位期。三峡水库的反季节调度特征使得河流的丰水期对应低水位期,枯水期对应高水位期,即 TDN-N 和 NO_3^- -N 所占比例均表现为枯水期高于丰水期,这可能主要与枯水期外源性氮输入有关,枯水期水位提升,流速减缓,水力停留时间增加,污染物滞留系数变大,导致自净能力下降^[21],加之工业废水和生活污水的排放,从而使得 NO_3^- -N 所占比例较高。而丰水期受到降水的稀释作用影响,相比枯水期 NO_3^- -N 所占比例有所减少。由于 DIN-N 的主要形式为 NO_3^- -N,TDN-N 的主要形式为 DIN-N,因此 TDN-N 和 NO_3^- -N 二者变化趋势一致。与此相反, NO_2^- -N 和 NH_4^+ -N 所占比例则均表现为低水位期高于高水位

期,即丰水期高于枯水期。这可能是由于丰水期水温较高,有机质极易氧化分解,细菌活动加强也会加速有机质的降解^[22],从而释放出 NH_4^+ -N,同时较高的水温导致 NH_4^+ -N 部分被氧化成 NO_2^- -N^[23],使得 NO_2^- -N 和 NH_4^+ -N 所占比例较高。

2.3 水体氮形态空间分布特征

从图 4 可以看出,由于受到研究区域地形环境、水动力学特征、水体生物活动及污染来源等因素的影响,研究区域不同调度期水体氮形态分布差异较为显著。

蓄水期水体 TN-N,TDN-N 和 NO_3^- -N 沿程分布趋势相似,从上游朱沱至入库寸滩断面整体呈先上升后下降的趋势,而后呈缓慢波动变化趋势,并均在武隆断面出现最高值。 NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 沿程变化幅度不大,其均在北碚断面出现最高值。高水位期水

体 TDN-N 和 NO_3^- -N 沿程分布趋势相似,从朱沱至寸滩断面呈先上升后下降的趋势,而后呈波动变化趋势,最高值均出现在武隆断面。 TN-N 从朱沱至清溪场断面呈现先上升后下降的变化趋势,最高值出现在寸滩断面。 NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 呈现相反的变化趋势,变化幅度较小,最高值分别出现在北碚断面和寸滩断面。低水位期水体 TN-N 、 TDN-N 、 NO_3^- -N 沿程分布趋势相似,整体呈现先上升后下降的循环变化

趋势,最高值出现在武隆断面。 NH_4^+ -N 全程变化平稳,波动不大,最高值出现在武隆断面。 NO_2^- -N 呈现波峰与波谷交替出现的特征,最高值出现在南津关断面。泄水期水体 TN-N 、 TDN-N 、 NO_3^- -N 沿程分布趋势相似,整体呈现先上升后下降的循环变化趋势,最高值出现在清溪场断面。 NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 变化趋势相似,波动幅度不大,最高值分别出现在朱沱和清溪场断面。

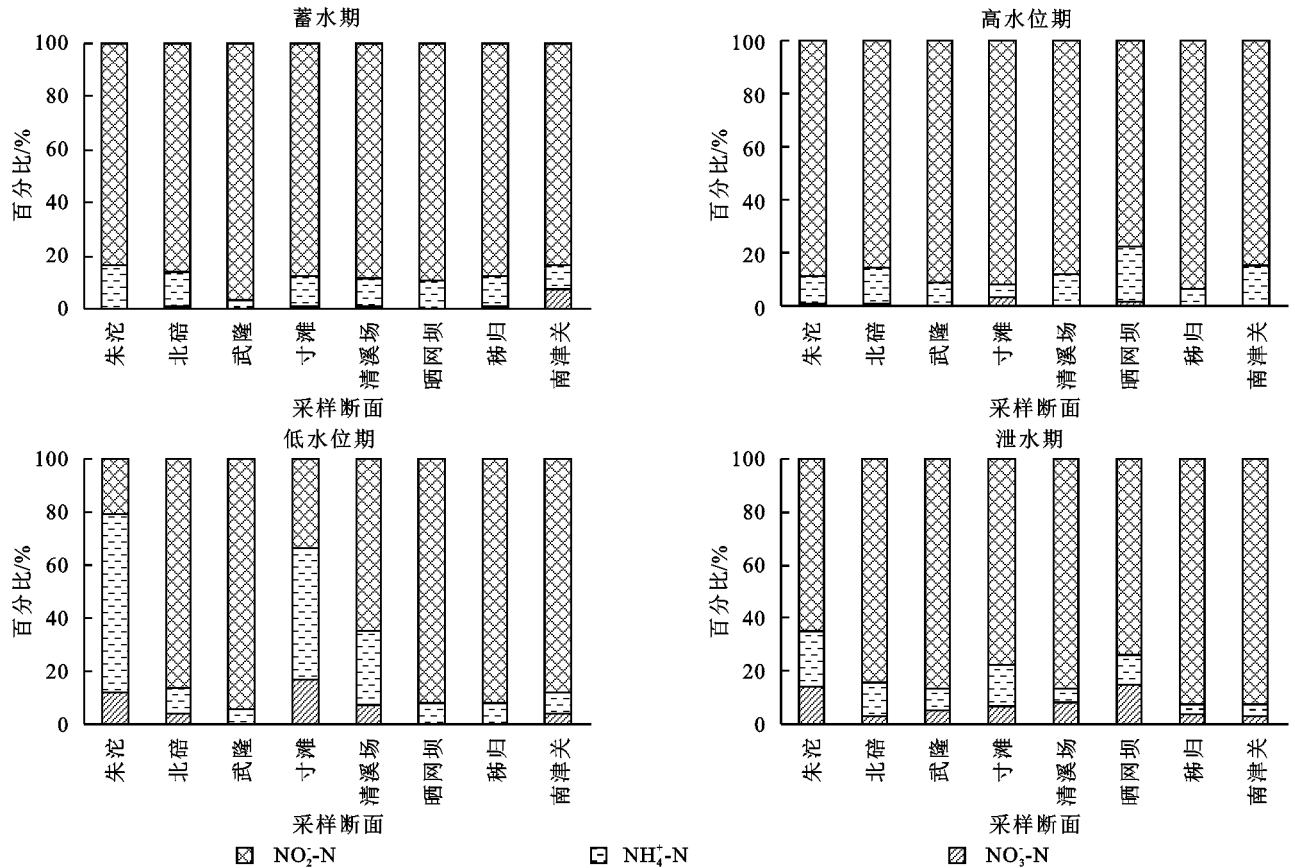


图3 DIN组成百分含量的空间分布

整体来看,三峡水库4个调度期水体 TN-N 、 TDN-N 、 NO_3^- -N 空间分布趋势相似,这主要与 TN-N 、 TDN-N 、 NO_3^- -N 组成特征有关,即从上游朱沱至入库断面寸滩整体呈先上升后下降的变化趋势,且最高值主要出现在武隆和清溪场断面,此结果亦与郑丙辉等^[12]研究结果较为一致。 NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 变化幅度不大,其高值分布于除晒网坝和秭归断面外的其余6个断面。其中,朱沱断面 NH_4^+ -N 平均浓度最高,清溪场断面 NO_2^- -N 平均浓度最高。地表水体中的氮素,除极少部分来自天然背景外,主要由人为活动输入,其中又以农业种植施肥后的水土流失、城镇生活垃圾和工业生产排放为最主要的形式^[24]。已有研究表明,三峡水库入库河流中 TN-N 的主要来源包括农田径流、城市污水和城市径流^[25-26]。 NO_3^- -N 主要来源于农业种植化肥过度使用、河道污水灌溉、垃圾填埋场

等^[25,27-28]。 NH_4^+ -N 则主要来自工业废水、城市生活污水、有机垃圾和畜禽粪便以及农业种植使用化肥^[25,27-28]。此次现场调查发现上游朱沱、北碚、武隆和清溪场断面水体较浑浊,采样周边存在大片农田、码头和水面餐饮、游船等人为活动情形,进一步说明上述采样断面水体中氮形态浓度较高与农业面源、生活污水等人为活动有关。同时,蓄水期、高水位期和低水位期三峡库区、出库干流水体 TDN-N 、 NO_3^- -N、 NH_4^+ -N 平均浓度均低于长江上游、乌江和嘉陵江,这可能是由于乌江、嘉陵江流域周边多为农业种植区,农田过度使用化肥导致无机氮含量较高^[12]。

2.4 水体氮形态季节变化特征

在季节变化上,由表2可知,三峡水库4个调度期水体 TN-N 和 NH_4^+ -N 平均浓度季节变化均表现为:高水位期>泄水期>蓄水期>低水位期, NO_3^- -N

和 TDN-N 的季节变化为:高水位期>蓄水期>泄水期>低水位期,NO₂⁻-N 的季节变化为:泄水期>蓄水期>低水位期>高水位期。三峡水库水体氮形态平均浓度季节变化见图 5。从图 5 可以看出,TN-N,TDN-N,NO₃⁻-N,NH₄⁺-N 季节变化趋势相似,随着水体水位的变化,整体呈现先上升后下降,而后上升的变化趋势。高水位期 TN-N,TDN-N,NO₃⁻-N 和 NH₄⁺-N 含量均高于低水位期。三峡水库氮素的季节性变化与不同季节的气候条件特别是降雨量变化有关。三峡水库的运行方式使得高水位期对应季节上的枯水期,低水位期正好处于雨水充沛的丰水期,即枯水期 TN-N,TDN-N,NO₃⁻-N,NH₄⁺-N 平均浓

度高于丰水期,这种变化特征与东江干流氮形态含量季节变化特征较为一致^[24]。陈静生等^[29]对长江氮污染的研究中也有枯水期水体中氮含量明显比丰水期高的类似结论。这可能是由于一方面丰水期雨水大量汇入上游来水,相比枯水期稀释了陆源输入氮浓度。另一方面丰水期水温较高,适宜的温光条件使藻类等浮游植物迅速生长,从而大量消耗了 NH₄⁺-N 和 NO₃⁻-N 等无机氮素^[30-31]。另外,枯水期水流减缓,水体滞留时间延长,加之营养盐的输入以及工业废水和生活污水的排放一般不会减少,使得流域内氮营养元素输入大于输出^[32],从而导致枯水期 TN-N,TDN-N,NO₃⁻-N 和 NH₄⁺-N 含量较高。

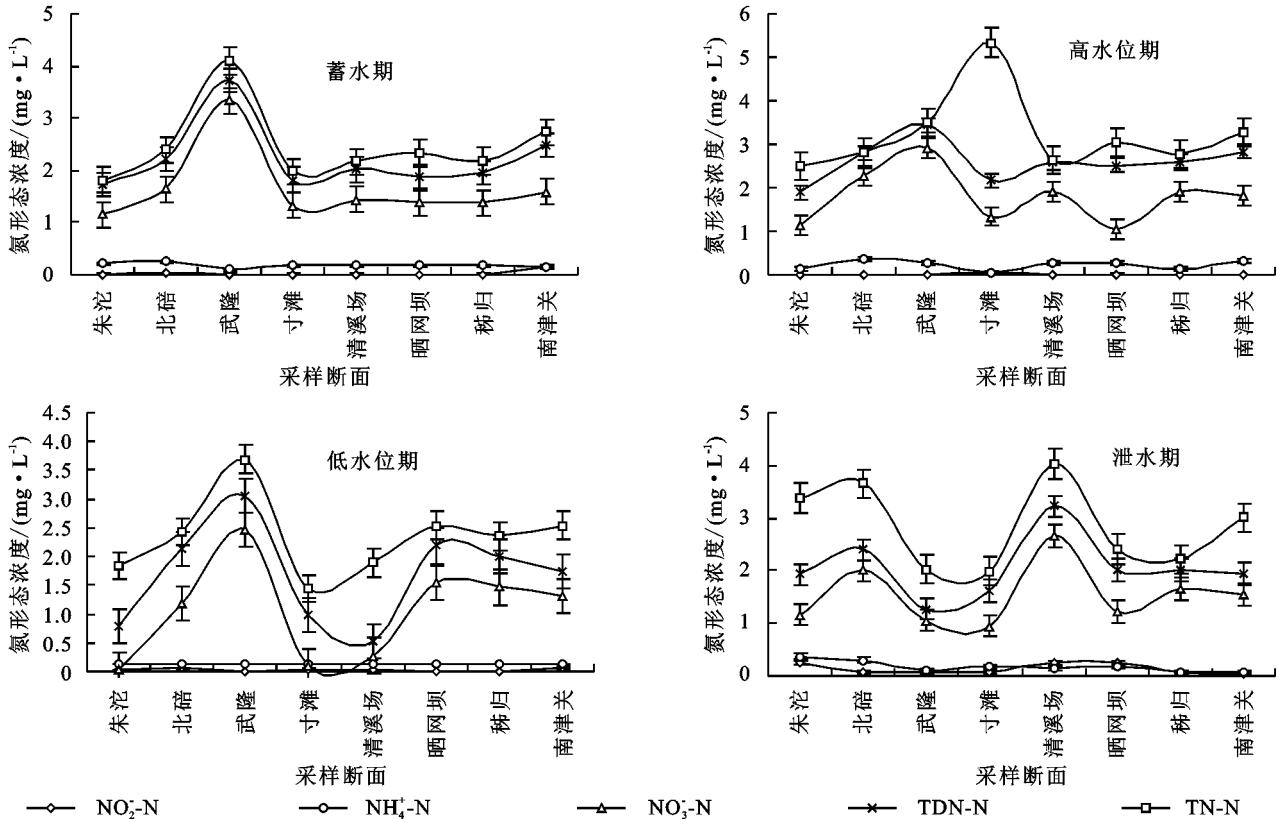


图 4 4 个水库调度期水体氮形态沿程分布

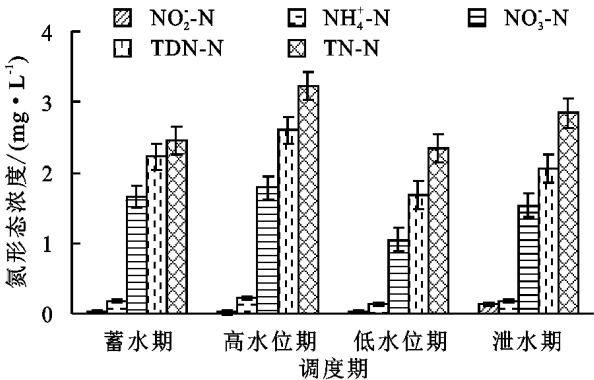


图 5 水体氮形态的季节分布

由表 2 和图 5 可知,NO₂⁻-N 相比其他氮形态季节变化表现平稳,呈现先下降后上升的变化趋势,低

水位期 NO₂⁻-N 平均浓度高于高水位期。NO₂⁻-N 是氮循环的中间体,是不稳定的化学形态,可以作为 NH₄⁺-N 的氧化或 NO₃⁻-N 的还原后的一种过渡形式^[33]。低水位期水体中 NO₂⁻-N 的浓度较高,可能是由于低水位期水温最高,亚硝化作用增强^[20],从而导致 NO₂⁻-N 浓度升高。

2.5 水体基本理化因子与氮形态分布特征的关系

水体氮形态分布主要受外源性输入氮素、沉积物内源释放氮素以及水体生物硝化和反硝化的多重作用影响^[34]。氮素输入后经过复杂的生物地球化学过程,其含量及形态分布受水体理化性质的影响。为此,本研究分析了不同氮形态之间,以及水体主要理

化因子(pH 值、水温、DO、EC)与各氮形态之间的相关性,结果见表 3。

表 3 氮形态与水体环境因子及氮形态之间的相关性分析

| 调度期 | 项目 | pH 值 | 水温 | DO | EC | NO ₃ ⁻ -N | NH ₄ ⁺ -N | NO ₂ ⁻ -N | TDN-N | TN-N |
|------|---------------------------------|-----------|---------|--------|----------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------|------|
| 蓄水期 | NO ₃ ⁻ -N | -0.970 ** | 0.146 | -0.247 | 0.920 ** | 1 | | | | |
| | NH ₄ ⁺ -N | 0.936 * | -0.002 | -0.298 | -0.473 | -0.711 * | 1 | | | |
| | NO ₂ ⁻ -N | 0.389 | 0.543 | -0.590 | 0.190 | -0.075 | -0.064 | 1 | | |
| | TDN-N | -0.959 * | 0.178 | -0.264 | 0.929 ** | 0.977 ** | -0.716 * | 0.137 | 1 | |
| | TN-N | -0.961 * | 0.134 | -0.151 | 0.882 * | 0.972 * | -0.755 * | 0.116 | 0.989 ** | 1 |
| 高水位期 | NO ₃ ⁻ -N | -0.643 | 0.044 | 0.001 | -0.435 | 1 | | | | |
| | NH ₄ ⁺ -N | -0.606 | -0.384 | -0.285 | -0.379 | 0.456 | 1 | | | |
| | NO ₂ ⁻ -N | 0.816 * | -0.274 | 0.372 | 0.653 | -0.561 | -0.582 | 1 | | |
| | TDN-N | -0.794 * | 0.099 | -0.207 | -0.615 | 0.878 ** | 0.657 | -0.584 | 1 | |
| | TN-N | 0.429 | 0.116 | 0.350 | 0.299 | -0.086 | -0.426 | 0.758 * | -0.076 | 1 |
| 低水位期 | NO ₃ ⁻ -N | -0.071 | -0.498 | 0.314 | 0.234 | 1 | | | | |
| | NH ₄ ⁺ -N | -0.553 | -0.443 | 0.500 | -0.084 | 0.439 | 1 | | | |
| | NO ₂ ⁻ -N | 0.371 | 0.618 | 0.218 | -0.529 | -0.432 | -0.355 | 1 | | |
| | TDN-N | -0.065 | -0.514 | 0.431 | 0.111 | 0.963 ** | 0.564 | -0.377 | 1 | |
| | TN-N | -0.234 | -0.561 | 0.357 | 0.382 | 0.949 ** | 0.378 | 0.410 | 0.901 ** | 1 |
| 泄水期 | NO ₃ ⁻ -N | -0.212 | 0.359 | -0.292 | 0.787 * | 1 | | | | |
| | NH ₄ ⁺ -N | 0.029 | 0.819 * | -0.556 | 0.446 | -0.052 | 1 | | | |
| | NO ₂ ⁻ -N | -0.196 | 0.468 | 0.117 | 0.184 | 0.224 | 0.467 | 1 | | |
| | TDN-N | -0.365 | 0.567 | -0.250 | 0.807 * | 0.932 ** | 0.158 | 0.503 | 1 | |
| | TN-N | 0.112 | 0.661 | -0.457 | 0.817 * | 0.776 * | 0.476 | 0.458 | 0.829 * | 1 |

注：* 表示 $p < 0.05$ ，** 表示 $p < 0.01$ 。

从表 3 可以看出,蓄水期 TN-N,TDN-N,NO₃⁻-N,NH₄⁺-N 与 pH 值之间均呈现显著相关性,说明 pH 值可能是影响 TN-N,TDN-N,NO₃⁻-N,NH₄⁺-N 分布的重要因子。TN-N,TDN-N,NO₃⁻-N 与 EC 之间均呈现显著正相关性,说明 EC 对 TN-N,TDN-N,NO₃⁻-N 分布起到一定作用。氮形态与水温、DO 之间均没有显著的相关性,说明水温、DO 对蓄水期氮形态分布的影响较小。氮形态之间的相关性主要表现为 TN-N,TDN-N,NO₃⁻-N 两两之间均存在显著的正相关性,说明它们具有很好的同源性。NH₄⁺-N 与 NO₃⁻-N 之间呈现显著的负相关性,研究区域蓄水期的平均 DO 是 8.12 mg/L,研究表明,在有氧的条件下,NH₄⁺-N 经亚硝酸细菌和硝酸细菌的作用转化为 NO₃⁻-N,由于硝化作用,水体 NH₄⁺-N 和 NO₃⁻-N 含量变化趋势相反^[35]。NH₄⁺-N 和 TDN-N,TN-N 均呈显著性负相关性也佐证了此观点。

高水位期 TDN-N,NO₂⁻-N 与 pH 值之间均呈现显著性相关性,说明 pH 值可能是影响 TDN-N,NO₂⁻-N 分布的重要因子。氮形态与水温、DO、EC 之间均不存在显著的相关性,说明水温、DO、EC 对高水位期氮形态的分布影响较小。氮形态之间的相关性主要表现为 TDN-N 与 NO₃⁻-N 之间呈现高度显著性正相关性,说明它们具有一定的同源性。TN-N,NO₂⁻-N 之间

存在显著的正相关性,说明 TN-N,NO₂⁻-N 受到其他因素影响,外源性氮源的污染占主导地位。

低水位期各种氮形态与 pH 值、水温、DO、EC 之间均没有显著的相关性,说明水体环境因子对氮形态分布影响较小。氮形态之间的相关性主要表现为 TN-N,TDN-N,NO₃⁻-N 两两之间均存在显著的正相关性,进一步说明它们之间具有较好的同源性。

泄水期各种氮形态与 pH 值、DO 之间均没有显著的相关性,说明 pH 值、DO 对泄水期氮素分布影响较小。NH₄⁺-N 与水温之间呈现显著的正相关性,说明水温可能是影响 NH₄⁺-N 分布的重要因子。TN-N,TDN-N,NO₃⁻-N 均与 EC 之间呈现显著的正相关性,这与蓄水期相关性表现一致,说明 EC 对 TN-N,TDN-N,NO₃⁻-N 分布具有重要作用。研究表明,EC 不仅可用于判定三峡库区干流回水到达区域,对藻类聚集以及水华暴发区域均有一定的指示作用^[36]。氮形态之间的相关性主要表现为 TN-N,TDN-N,NO₃⁻-N 两两之间均存在显著的正相关性,这与蓄水期和低水位期的相关性表现一致,进一步说明 TN-N,TDN-N,NO₃⁻-N 具有一定的同源性。本研究的水体氮形态组成特征发现水体 TN-N 的组成均以 TDN-N 为主,TDN-N 的主要组成形态是 NO₃⁻-N,也从一定程度上证明了这一点。

3 结论

(1) 研究区域水体 TN-N 组成以 TDN-N 为主, TDN-N 组成以 DIN-N 为主, DIN-N 组成主要以 NO_3^- -N 为主, TDN-N, DIN-N 和 NO_3^- -N 分别占 TN-N, TDN-N 和 DIN-N 的平均百分比均超过 65%。

(2) 空间分布上, 研究区域水体 TN-N, TDN-N, NO_3^- -N 空间分布趋势相似, 从朱沱至寸滩整体呈先上升后下降的变化趋势, 最高值主要出现在武隆和清溪场。 NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 最高值则分别出现在朱沱和清溪场。研究区域水体中氮主要来源于农业面源污染及周边生产生活污水排放, 流域周边的人类活动、以及农业对水质的影响应该加以重视。

(3) 季节分布上, TN-N, TDN-N, NO_3^- -N 和 NH_4^+ -N 季节变化趋势相似, 高水位期平均浓度均高于低水位期。 NO_2^- -N 则表现为低水位期平均浓度高于高水位期。季节变化受季节性影响与水库运行调度交互影响较为显著, 建议针对不同调度期氮污染物变化特征制定对应的污染控制策略。

(4) 相关性分析表现为蓄水期、低水位期和泄水期 TN-N, TDN-N, NO_3^- -N 两两之间均存在显著的正相关性。 NH_4^+ -N 仅与蓄水期 TN-N, TDN-N, NO_3^- -N 之间呈显著的负相关性。 NO_2^- -N 仅与高水位期 TN-N 之间存在显著的正相关性。 pH 值对蓄水期和高水位期氮形态的分布起着重要的作用, EC 对蓄水期和泄水期氮形态的分布起着重要的作用, 水温和 DO 对氮形态分布的影响则较小。

参考文献:

- [1] Wang L Q, Liang T, Zhong B Q, et al. Study on nitrogen dynamics at the sediment-water interface of Dongting Lake, China [J]. *Aquatic Geochemistry*, 2014, 20: 501-517.
- [2] 金相灿, 屠清瑛. 湖泊富营养调查规范 [M]. 2 版. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [3] Hamilton S K, Tank J L, Raikow D F, et al. Nitrogen uptake and transformation in a midwestern U. S. stream: A stable isotope enrichment study [J]. *Biogeochemistry*, 2001, 54(3): 297-340.
- [4] 沈志良. 长江无机氮的分布变化和迁移 [J]. *海洋与湖沼*, 2003, 34(14): 355-363.
- [5] Galloway J N, Dentener F J, Capone D G, et al. Nitrogen cycles: past, present, and future [J]. *Biogeochemistry*, 2004, 70: 153-226.
- [6] 曾巾, 杨柳燕, 肖琳, 等. 湖泊氮素生物地球化学循环及微生物的作用 [J]. *湖泊科学*, 2007, 19(4): 381-389.
- [7] 吕晓霞, 宋金明, 袁华茂, 等. 南黄海表层沉积物中氮的潜在生态学功能 [J]. *生态学报*, 2004, 24(8): 1635-1642.
- [8] 潘伟亮, 何强, 艾海男, 等. 重庆典型区域雨水管道沉积物中氮磷污染特征分析 [J]. *环境科学学报*, 2015, 35(1): 257-261.
- [9] 韩超南. 三峡水库磷的输移转化特征及其影响机制研究 [D]. 北京: 清华大学, 2018.
- [10] 秦延文, 韩超南, 郑丙辉, 等. 三峡水库水体溶解磷与颗粒磷的输移转化特征分析 [J]. *环境科学*, 2019, 40(5): 2152-2159.
- [11] 李俊龙, 郑丙辉, 张铃松, 等. 中国主要河口海湾富营养化特征及差异分析 [J]. *中国环境科学*, 2016, 36(2): 506-516.
- [12] 郑丙辉, 曹承进, 秦延文, 等. 三峡水库主要入库河流氮营养盐特征及其来源分析 [J]. *环境科学*, 2008, 29(1): 1-6.
- [13] 王丽婧, 李虹, 杨正健, 等. 三峡水库蓄水运行初期 (2003—2012 年) 水环境演变特征的“四大效应” [J]. *环境科学研究*, 2020, 33(5): 1109-1118.
- [14] 杨凡, 杨正健, 纪道斌, 等. 三峡库区不同河段支流丰水期叶绿素 a 和营养盐的空间分布特征 [J]. *环境科学*, 2019, 40(11): 4944-4952.
- [15] 秦延文, 赵艳民, 马迎群, 等. 三峡水库氮磷污染防治政策建议: 生态补偿 · 污染控制 · 质量考核 [J]. *环境科学研究*, 2018, 31(1): 1-8.
- [16] 中华人民共和国水利部水文局. 中华人民共和国水文年鉴: 长江上游干流分册 [Z]. 北京: 中华人民共和国水利部水文局, 2010—2016.
- [17] Wu J G, Huang J H, Han X G, et al. Three-Gorges Dam-experiment in habitat fragmentation [J]. *Science*, 2003, 300(5623): 1239-1240.
- [18] 金相灿, 刘淑坤, 张宗涉. 中国湖泊环境 [M]. 北京: 海洋出版社, 1995.
- [19] 范成新, 相崎守弘. 好氧和厌氧条件对霞浦湖沉积物—水界面氮磷交换的影响 [J]. *湖泊科学*, 1997, 9(4): 337-342.
- [20] 潘晨, 陶玉炎, 耿金菊, 等. 京杭运河常州段氮形态的时空分布特征研究 [J]. *环境科学与管理*, 2013, 38(7): 17-22.
- [21] 汪剑, 郭沛涌, 钟燕华, 等. 厦门两水库冬季水体氮的空间分布及相关环境因子 [J]. *生态学杂志*, 2011, 30(8): 1751-1756.
- [22] 张正斌. 海洋化学 [M]. 北京: 海洋出版社, 1984.
- [23] 傅瑞标, 沈焕庭. 长江河口淡水端溶解态无机氮磷的通量 [J]. *海洋学报*, 2002, 24(4): 34-43.
- [24] 廖剑宇, 彭秋志, 郑楚涛, 等. 东江干流水体氮素的时空变化特征 [J]. *资源科学*, 2013, 35(3): 505-513.
- [25] 国家环境保护总局. 长江三峡工程生态与环境监测公报 [R]. 北京: 国家环境保护总局, 2005.
- [26] 三峡水库水污染控制课题技术领导小组. 三峡水库水污染控制研究总报告 [R]. 北京: 三峡水库水污染控制课题技术领导小组, 2003.