

DOI:10.3876/j.issn.1000-1980.2025.04.006

赣抚平原灌渠水体硝酸盐同位素组成与来源识别

宋祉君¹, 饶文波¹, 吴志华², 栗天宁³, 张弛¹, 雷祥¹

(1. 河海大学地球科学与工程学院, 江苏 南京 211100; 2. 江西省赣抚平原水利工程管理局, 江西 南昌 330096; 3. 生态环境部南京环境科学研究所, 江苏 南京 210042)

摘要: 为识别赣抚平原灌渠水体硝酸盐的来源, 分析了赣抚平原西总干渠水体春、秋两季 pH、电导率、溶解氧和 NO_3^- 质量浓度及其同位素组成($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 、 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$) 特征, 并采用贝叶斯稳定同位素混合(MixSIAR)模型定量分析了主要污染源的贡献。结果表明: 西总干渠水体硝化作用秋季略强于春季, 但整体极为微弱, 反硝化作用几乎不存在; 上游水、铵态氮肥、土壤氮、生活污水和粪肥、降水是西总干渠水体 NO_3^- 的主要来源; 上游水(贡献率大于 50%) 和人为影响(包括铵态氮肥、生活污水和粪肥, 贡献率大于 37%) 对整个灌渠水体 NO_3^- 起主导作用; 污染源对灌渠水体 NO_3^- 贡献率从大到小排序, 秋季为上游水、铵态氮肥、生活污水和粪肥、土壤氮、降水, 春季为铵态氮肥、上游水、生活污水和粪肥、土壤氮、降水; NO_3^- 来源贡献还与土地利用类型有关, 从乡村到城镇, 上游水、生活污水和粪肥的贡献率呈上升趋势, 而铵态氮肥则相反。

关键词: 赣抚平原; 灌渠水体; 氮氮同位素组成; MixSIAR 模型; 污染源识别

中图分类号: X52 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1980(2025)04-0047-09

Nitrate isotope compositions and source identification in irrigation canal water bodies of the Ganfu Plain

SONG Zhijun¹, RAO Wenbo¹, WU Zhihua², LI Tianning³, ZHANG Chi¹, LEI Xiang¹

(1. School of Earth Sciences and Engineering, Hohai University, Nanjing 211100, China;

2. Jiangxi Authority of Water Conservancy Project of the Ganfu Plain, Nanchang 330096, China;

3. Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment, Nanjing 210042, China)

Abstract: To identify the sources of nitrate in irrigation canal water bodies of the Ganfu Plain, pH, electrical conductivity, concentrations of dissolved oxygen and NO_3^- , and nitrate isotope compositions ($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$) in the West Main Canal of the Ganfu Plain during spring and autumn were analyzed. The contributions of the main pollution sources were quantitatively analyzed using the stable isotope analysis in R model based on Bayesian mixing (MixSIAR model). The results show that the nitrification in water bodies of the West Main Canal is slightly stronger in autumn than in spring but is overall weak in the two seasons, and denitrification is almost not observed. The sources of NO_3^- in water bodies of the West Main Canal mainly include the upstream water, ammonium-nitrogen fertilizer, soil nitrogen, domestic sewage and manure, as well as precipitation. The upstream water (with a contribution rate of greater than 50%) and human activities (including the ammonium-nitrogen fertilizer, domestic sewage, and manure, with a contribution rate of greater than 37%) play a dominant role in the NO_3^- concentration in the entire irrigation canal water body. The contribution rates of pollution sources to NO_3^- in the irrigation canal water body in descending order are as follows: upstream water, ammonium-nitrogen fertilizer, domestic sewage and manure, soil nitrogen, precipitation in autumn, and ammonium-nitrogen fertilizer, upstream water, domestic sewage and manure, soil nitrogen, precipitation in spring. In addition, the contribution of NO_3^- sources is associated with land use patterns. The contribution rates of upstream water and domestic sewage and manure show upward trends from rural to urban areas, while the contribution rate of ammonium-nitrogen fertilizer shows an opposite change.

Key words: the Ganfu Plain; irrigation canal water body; ammonium-nitrogen isotope composition; MixSIAR model; pollution source identification

基金项目: 江西省水利厅科技项目(202223YBKT34)

作者简介: 宋祉君(1998—), 男, 硕士研究生, 主要从事水文地球化学研究。E-mail: 1967689579@qq.com

通信作者: 饶文波(1973—), 男, 教授, 博士, 主要从事同位素水文与地球化学研究。E-mail: raowenbo@163.com

引用本文: 宋祉君, 饶文波, 吴志华, 等. 赣抚平原灌渠水体硝酸盐同位素组成与来源识别[J]. 河海大学学报(自然科学版), 2025, 53(4): 47-55.

SONG Zhijun, RAO Wenbo, WU Zhihua, et al. Nitrate isotope compositions and source identification in irrigation canal water bodies of the Ganfu Plain[J]. Journal of Hohai University(Natural Sciences), 2025, 53(4): 47-55.

灌渠是全球范围内灌区极为重要的供水工程,可为农业种植、居民生活及工业生产提供保障,在水资源高效利用和管理方面具有重要作用^[1]。随着经济的高速发展,硝酸盐(NO_3^-)污染导致渠系水质显著下降,对灌区用水安全构成了重大威胁^[2]。 NO_3^- 污染会直接导致水体酸化、富营养化和藻华^[3],用于农业灌溉和工业用途时,会阻碍农作物生长,腐蚀生产设备,从而降低作物产量、增加企业成本^[4]。最重要的是,长期饮用高 NO_3^- 质量浓度的水会导致蓝婴病、胃癌等多种疾病^[5]。因此,确定灌渠水体 NO_3^- 污染来源并控制其污染至关重要。

灌渠中 NO_3^- 来源多样,如农业径流、大气沉降、生活污水、市政和工业废水^[6]。 NO_3^- 在水体中也有不同程度的转化,如硝化和反硝化^[7]。由于 NO_3^- 污染的复杂性,准确确定 NO_3^- 的人为影响和来源具有挑战性^[8]。随着同位素技术的迅速发展,氮氧同位素组成($\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$)常被用于水体中硝酸盐来源的识别^[9]。当潜在污染源的同位素组成已知时,一种基于贝叶斯的混合模型即稳定同位素分析(stable isotope analysis in R, SIAR)模型可以在没有污染源限制和同位素分馏假设的情况下评估 NO_3^- 源分配^[10];Zhang 等^[11]通过 SIAR 模型解析发现,黄河下游高硝酸盐水平在低流量时期主要来自生活污水和粪肥,高流量时期主要来自土壤氮和化肥;张海林等^[12]指出趵突泉域岩溶水中的动物粪便和生活污水对 NO_3^- 污染的贡献率高达 51%;李智滔等^[13]通过 SIAR 模型分析出降水在鄱阳湖湿地 NO_3^- 来源中贡献最大,其次是化肥和土壤氮。现有研究对地表水中硝酸盐污染来源进行了深入研究,并取得了显著成果^[14-16]。灌渠水体也是地表水的一种形式,但其由人为调节,与河流等其他地表水在氮循环上存在一定的不同。目前,关于灌渠水体硝酸盐来源方面的研究较少。

赣抚平原灌区是中国南方最大的引水灌区,有东、西两条总干渠,承担农业灌溉、工业供水和居民饮用等多重任务。灌渠水体总氮(TN)质量浓度为 0.62~2.62 mg/L,接近中国地表水 V 类标准^[17]。西总干渠中氨氮(NH_4^+-N)、石油和粪便大肠菌群的浓度不同程度地超过中国地表水标准值^[18]。已有研究主要集中在水资源管理、水资源分配和灌溉渠漏水方面,很少有学者关注灌渠水体 NO_3^- 的人为影响和来源的定量识别^[19-21]。本文以西总干渠为研究对象,分析春、秋两季灌渠水体的理化参数和同位素特征,确定硝酸盐在空间上的分布规律,阐明影响水质的主要因素,并评价 NO_3^- 的转化,识别 NO_3^- 的污染源,以期为灌区水体硝酸盐污染防治提供科学指导。

1 研究区概况

赣抚平原灌区(28°10'N~28°48'N, 115°48'E~116°17'E)位于江西省中部偏北地区,包括赣江下游东岸和抚河下游东西两岸的三角洲地带,是以抚河为水源,以焦石闸、柴埠口为引水枢纽的大型灌区(图 1)。灌区地形平坦,地势开阔,地表水交错纵横,陆路、水路运输业发达,交通便利。灌区总面积约 2 000 km²,耕地面积 13.30 万 hm²,设计灌溉面积约 7.95 万 hm²,分为东、西两大总干渠,支渠 175 条,渠系建筑物 3 600 余座。灌区在解决区域洪涝灾害、干旱缺水、水环境恶化等问题中具有不可替代的作用,同时也是南昌市的应急备用水源。总干渠及其支流在周围的生态环境保护、水土保持等方面具有积极影响。其中,西总干渠比东总干渠更重要,素有“黄金水道”之称。

赣抚平原灌区位于亚热带湿润季风区,具有四季分明、气候温和、雨量充足等特点。年平均气温 17~18℃,南高北低,无霜期南部比北部长^[22]。灌区月平均气温变化较大,最低温出现在 1 月,为 4.92℃,最高温为 29.28℃,出现在 8 月^[23]。年均地表潜在蒸发量约



图 1 研究区概况
Fig. 1 Overview of study area

800 mm,夏季蒸发量约占全年总量的 41.6%,冬季蒸发量约占全年的 17.4%。年平均风速为 3.4 m/s,年平均日照 1 603.4 h,无霜期 260~280 d。平均年降水量为 1 076.8~1 991.8 mm,雨季集中在 5—7 月,11 月至翌年 1 月为旱季,降水量约占总量的 7.69%^[24]。

焦石闸至箭江闸为西总干渠的上游,这里有牧区、居民区、水田、森林。抚支故道位于箭江闸和岗前大坝之间,属于中上游,沿途有稻田、养鸡场、渔场和居民区。从岗前大坝到莲塘镇为中下游,有农业、水产养殖、住宅和城镇。莲塘镇到罗家集为下游,以城镇用地为主。总之,沿西总干渠流向,可划分 4 种土地利用模式:农牧区、农渔区、综合用地和城镇。

2 研究方法

2.1 样品采集与处理

2.1.1 水样采集

分别于 2022 年 9 月(秋季)和 2023 年 4 月(春季)采集了西总干渠的 23 个水体样品。A1 和 A2 采自灌渠的源头抚河;A3、A4、B1、B2、B3、B4、B5、C5、C6、C7、C8、C9、D1 和 D2 采自干渠;A5 采自上游农业径流;C1 和 C2 采自支渠二干渠;C3 和 C4 采自支渠三千渠;D3 采自支渠五千新一支;D4 采自支渠六干渠(图 1)。

样品采集严格遵守 HJ 494—2009《水质 采样技术指导》等相关指导,每个样品(500 mL)均使用有机玻璃取样器(B014502,上海洛可仪器有限公司)在水面以下 0.5~1.0 m 处收集。水样装入四川顺牛玻璃仪器有限公司生产的棕色玻璃瓶,在 4℃ 的车载冰箱中临时保存,并尽快送往实验室在 4℃ 条件下存储。现场使用便携式多参数检测仪(DZB-712F,上海英萨科学仪器有限公司)测量水样的 pH、溶解氧(DO)、电导率(Ec),精度分别为 ± 0.01 、 ± 0.3 mg/L 和 $\pm 1.0\%$ 。

2.1.2 样品处理与测试

水样通过 0.22 μm 有机过滤膜(瑞典爱斯基尔斯图纳公司)过滤,用于测量 NO_3^- 质量浓度、 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ 与 $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ 。 NO_3^- 质量浓度使用离子色谱仪(Aquion Dionex ICS-600,赛默飞世尔科技有限公司)测量,误差小于 3%。选取代表性样品(A2、A3、B1、B2、B3、B5、C5、C6、C8、D1、D2、D4)送到中国科学院南京土壤研究所,进行化学转化分析预处理^[25]后,使用同位素质谱仪(MTA-253plus,赛默飞世尔科技有限公司)测量一氧化二氮的 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 和 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比值,然后计算 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ 与 $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ 。其中, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 参考物为大气氮, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 参考物为维也纳标准海水,测量精度分别为 0.31‰和 0.55‰。用国际(USGS-35、IAEA-N3)和实验参考物校准经过空白校正后的 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ 与 $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$,测量值与参考值间的误差小于 1σ (σ 为标准差)。

2.2 数据分析与处理

贝叶斯稳定同位素混合(mixing stable isotope analysis in R, MixSIAR)模型是利用贝叶斯统计学,结合先验知识和观测数据,估计混合物中各组分的贡献比例^[26]。MixSIAR 模型考虑了同位素分馏的影响,通过引入分馏因子调整各组分的贡献比例,从而减小误差。此外,使用蒙特卡洛(Markov Chain Monte Carlo, MCMC)方法进行参数估计,通过生成大量的随机样本,得到各组分贡献比例的概率分布,并提供对贡献比例的概率分布估计,提高了准确性^[26]。本文以 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ 作为计算各端元贡献的输入参数。MCMC 方法设置为“normal”,Gelman(<1.05)和 Geweke 的诊断测试结果表明模型输出合理。

采用概率统计方法,基于每个污染源的累计概率分布,评估 MixSIAR 模型结果的不确定性,并引入不确定性指数(UI_{90})量化不确定度。 UI_{90} 是指在 90% 累计概率的快速增长段中最大值和最小值之间的贡献率之差再除以 0.9,即 0.95 累计概率分布减去 0.05 累计概率分布,并除以 $0.9^{[27]}$ 。 UI_{90} 能够消除小概率(10%)极值对结果的影响,并用于后验分布描述不确定性。

3 结果与分析

3.1 理化参数与氮氧同位素特征

3.1.1 理化参数特征

西总干渠水体 pH 在 6.5~8.4 之间,春季高于秋季,秋季整体呈下降趋势,春季变化较为稳定(图 2(a)(b))。不同土地利用条件下,春季上游农牧区、农渔区农业活动较多,农药、化肥等污染物排放对水体 pH 影响较大而秋季则相对较小。下游混合用地和城镇水体 pH 除受周边生活污水排放影响,也与上游水输入有

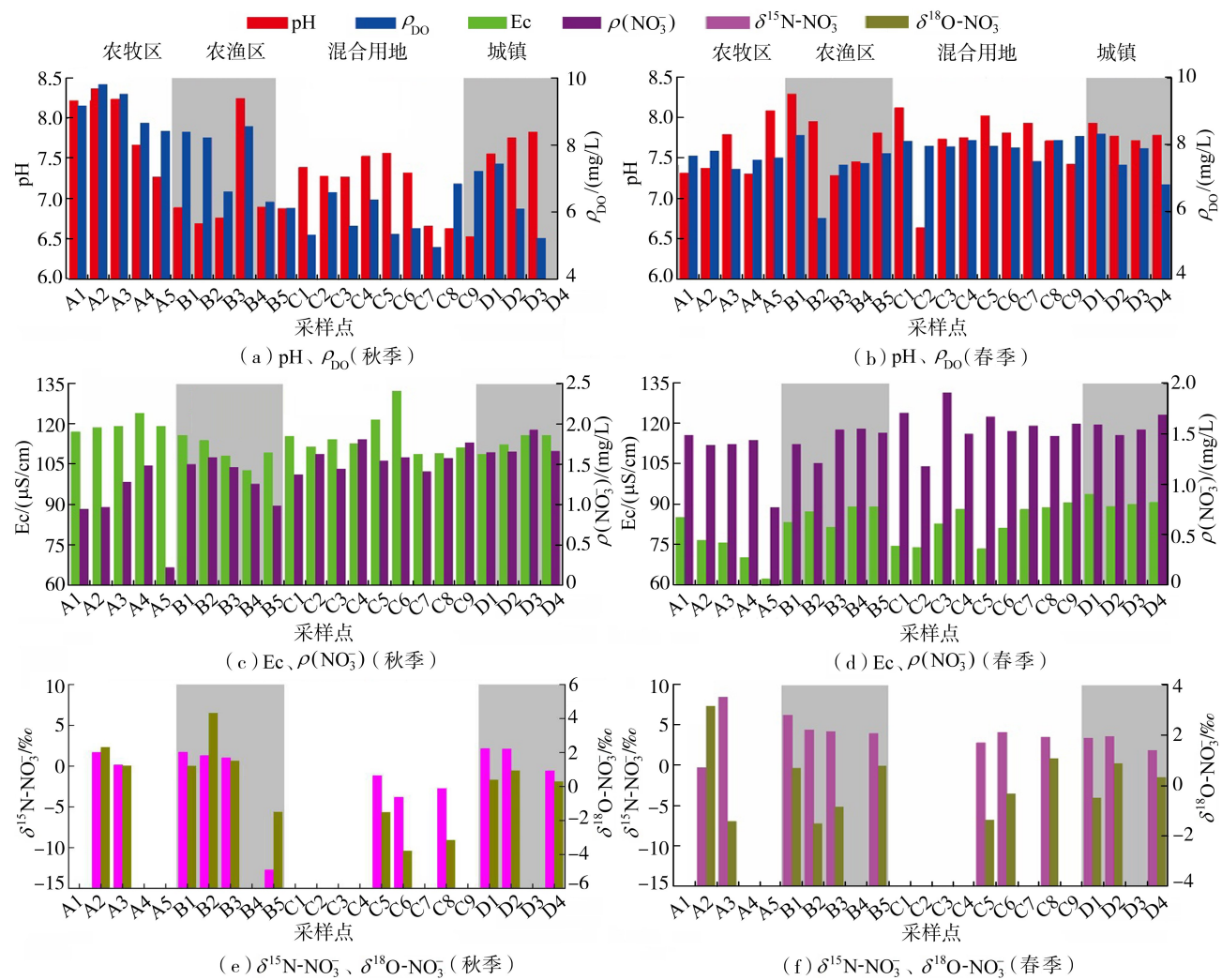


图 2 西总干渠水体理化参数、硝酸盐同位素特征

Fig. 2 Characteristics of chemical and physical parameters and nitrate isotopes in water bodies of the West Main Canal

关。西总干渠水体中 ρ_{DO} (ρ 为质量浓度)范围为5.0~9.8 mg/L,春季范围略大于秋季。秋季 ρ_{DO} 整体呈下降趋势,春季变化较为平缓(图2(a)(b))。西总干渠水体电导率(Ec)范围为70.2~132.3 $\mu\text{S}/\text{cm}$,秋季呈平缓下降趋势,春季变化复杂且幅度较大,秋季 Ec 高于春季(图2(c)(d))。西总干渠 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 在0.99~1.93 mg/L之间变化,远低于生活饮用水标准限值(10 mg/L)。秋季 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 整体起伏较小(图2(c)),农田径流(A5)的 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 均远低于灌渠水,推测当地农业施肥可能不是以硝态氮肥为主。春季西总干渠水体 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 较大,尤其农牧区表现明显。

3.1.2 硝酸盐同位素特征

秋季西总干渠水体 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 范围为-12.72‰~2.15‰,整体表现为下游低于上游(图2(e))。具体来讲,上游农牧区、农渔区的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 较高而下游混合用地和城镇较低,异常点为农渔区岗前大坝(B5),此处水体的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 极低。 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 在混合用地的下游有所上升,在罗家集(D4)处较低。春季西总干渠水体 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 范围为1.85‰~8.52‰,远高于秋季。除焦石闸(A2)外, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 顺着灌渠流向整体表现为下降趋势,在农牧区焦石闸(A2)至毛坊村(A3)上升,从农渔区至混合用地下降,至混合用地下游趋于稳定(图2(f))。焦石闸(A2)的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 在春季表现出一定程度的下降,可能是因为水体流速减慢使得 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 更有可能被微生物和植物吸收利用^[28]。

秋季西总干渠水体 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 范围为-3.79‰~4.32‰,整体表现为上游高而下游低(图2(e))。 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 在上游农牧区、农渔区较高,混合用地较低,至城镇段有所上升,在岗前大坝(B5)发生由高到低的转变。春季西总干渠水体 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 范围为-1.52‰~1.07‰,变化幅度较小。具体来讲,在农牧区焦石闸(A2)至

毛坊村(A3)区域逐渐降低,而在农渔区、混合用地及城镇段存在高-低交互变化规律(图 2(f))。此外,春季灌渠水体 $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ 在每一区段具有上游较低下游较高的特征。相比于秋季,春季西总干渠水体上、下游 $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ 均值分别有所降低和升高,表明季节变化可能影响西总干渠水体的氮循环^[29]。

3.2 硝化与反硝化作用

3.2.1 硝化作用

硝化作用通常发生在有氧环境中,是将水体中的氨氮逐步氧化为高氧化态硝态氮的过程,可表达为 $\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 = \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$ ^[30]。研究^[31]表明, ρ_{DO} 在 4~9 mg/L 和 pH 在 6.5~8 之间适宜硝化反应的进行。秋、春季西总干渠水体 ρ_{DO} 较高,均处于最优硝化反应范围内,适合硝化作用发生(图 3(a))。秋季西总干渠水体 ρ_{DO} 与 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 存在一定的相关性($r=-0.51, p<0.05$) (图 3(b))。这一结果表明:有氧环境中硝酸盐(NO_3^-)中氧原子部分来自水体中的溶解氧,因而秋季硝化作用对西总干渠水体 NO_3^- 有贡献。春季西总干渠水体 ρ_{DO} 与 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 呈现正相关关系,但相关性较差($r=0.25, p<0.05$),表明春季 NO_3^- 的形成与 DO 无明显关联。

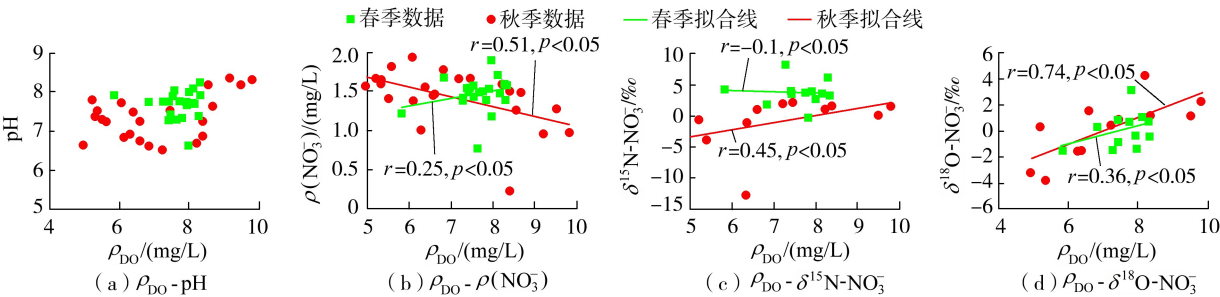


图 3 水化学指示氮转化关系

Fig. 3 Nitrogen conversion indicated by hydro-chemical information

从 ρ_{DO} 与 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ 之间的关系看,秋季表现出一定的正相关关系($r=0.45, p<0.05$) (图 3(c)),春季相关性极差($r=-0.1, p<0.05$),表明秋季硝化作用在西总干渠水体中更有可能发生。硝化作用的发生会使新生成的 NO_3^- 富集较轻的¹⁶O、¹⁷O,消耗 DO 的同时降低 $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$,二者呈现出正相关关系^[32]。秋季 ρ_{DO} 与 $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ 存在较好的正相关关系($r=0.74, p<0.05$),且春季水体 ρ_{DO} 与 $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ 间也存在一定的正相关关系($r=0.36, p<0.05$) (图 3(d)),表明灌渠水体中发生了硝化作用。 $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ 可能来自 DO,但不排除与大气沉降、光合作用、水岩作用等有关^[33]。硝化作用新形成的硝酸盐中的氧原子有 1/3 来自大气中的氧气(O_2),2/3 来自水体(H_2O),其中大气中的氧同位素($\delta^{18}\text{O}\text{-O}_2$)为 23.5‰^[34]。抚河中的氧同位素($\delta^{18}\text{O}\text{-H}_2\text{O}$)范围为-6.27‰~-4.31‰^[35],若硝化作用发生,则新形成的 $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ 理论值应在 3.65‰~4.96‰之间。然而,除秋季农渔区的魏家(B2)外,秋、春两季西总干渠水体样品 $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ 值均低于理论值,证明了西总干渠水体未发生明显的硝化作用,而仅在秋季农渔区有所表现。

3.2.2 反硝化作用

反硝化作用通常发生在厌氧环境中,是将硝态氮逐步还原为氮气或氮气化合物的过程,可表示为 $2\text{NO}_3^- + 5\text{H}_2 + 2\text{H}^+ = \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ^[36]。 ρ_{DO} 在 1~4 mg/L、pH 在 5.5~8 范围内适宜反硝化作用进行^[37]。如图 3(a)所示,所有样品的 ρ_{DO} -pH 均未处于最优反硝化作用区间,表明西总干渠水体环境不利于反硝化作用的发生。当 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ 与 $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ 比率在 1:1~2:1 之间时可能存在反硝化作用^[38]。由图 4(a)(b)可知,混合用地和城镇区部分水样的 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-/\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ 位于上述范围内,但也可能由固氮作用、岩石风化、沉淀作用等多种因素所导致,且混合用地和城镇位于灌渠下游,对西总干渠整体影响不大^[39]。反硝化作用会消耗 NO_3^- ,优先释放较轻的¹⁴N、¹⁶O、¹⁷O,使较重的¹⁵N、¹⁸O 富集在剩余的 NO_3^- 中,因而常伴随 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 与 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ 、 $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ 的负相关关系。春、秋季西总干渠水体 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 与 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ 并未表现出预期的负相关关系,且显著性差异较大,不能证明反硝化作用的发生(图 4(c))。此外,秋、春季的 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 与 $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ 相关性差($r=-0.11, r=-0.06$) (图 4(d)),也不能用于表明反硝化作用的存在。总体上,反硝化作用在西总干渠水体中几乎未发生。

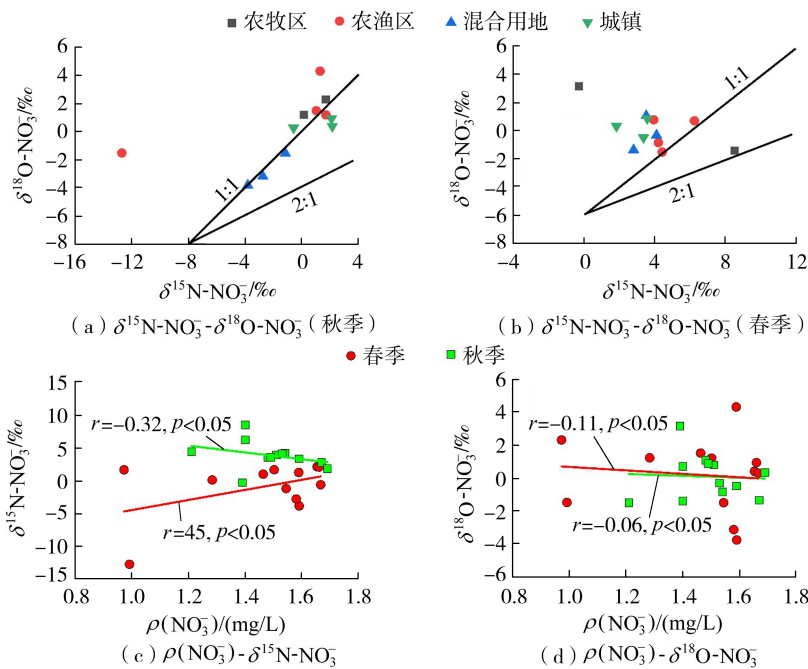


图 4 水体 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 、 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 、 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 之间的关系

Fig. 4 Relationships among $\rho(\text{NO}_3^-)$, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$, and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ in water body

3.3 硝酸盐来源识别与贡献率分配

3.3.1 硝酸盐来源识别

不同来源的 NO_3^- 具有不同的氮氧同位素组成^[40]。因此,根据 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 、 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 特征能有效识别水体中 NO_3^- 污染的来源及其迁移转化过程。由图 5 可知, NO_3^- 的来源与大气沉降、硝态氮肥及海水无关。秋季农牧区、农渔区的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 、 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 多位于铵态氮肥和土壤氮范围内,且在春季也有相似表现,表明多年的施肥导致土壤氮含量较高。秋季农牧区、农渔区部分样品位于生活污水和粪肥范围边界,而春季水样明显更靠近生活污水和粪肥范围区,表明整体均受到生活污水和粪肥的影响。秋季混合用地水样的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 、 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 全部位于铵态氮肥范围内,表明该区域虽然存在农业、渔业及居民用地,但其受铵态氮肥影响相对较大。春季混合用地则以铵态氮肥、土壤氮为主要输入源。秋、春两季中,铵态氮肥、土壤氮、生活污水和粪肥对城镇区水体 NO_3^- 的来源均有贡献。总体来说,灌渠水样接近于生活污水和粪肥范围,特别是在春季尤为明显,表明该污染源对西总干渠水体中的 NO_3^- 影响较大。

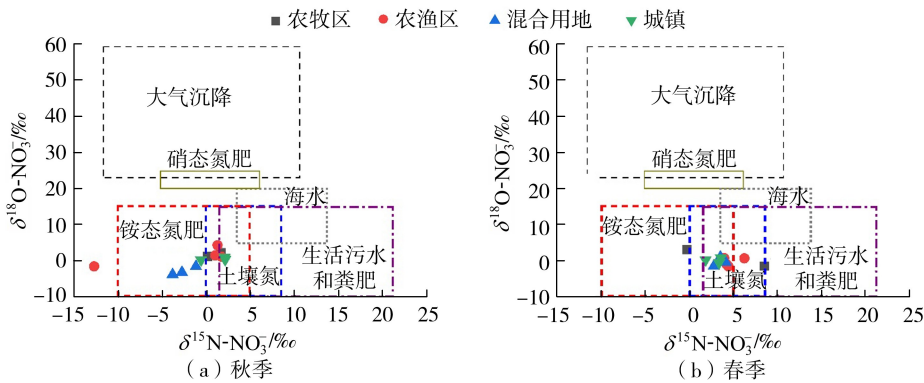


图 5 基于氮氧同位素的硝酸盐污染来源识别

Fig. 5 Source identification of nitrate pollution based on nitrogen and oxygen isotopes

3.3.2 硝酸盐贡献率的定量评估

3.3.2.1 基于 MixSIAR 模型的贡献率计算

经过同位素示踪,最终将上游水(抚河)、铵态氮肥、土壤氮、生活污水和粪肥、降水 5 个端元视为西总干

渠水体硝酸盐(NO_3^-)的主要来源。除了上述来源外,还将每个土地利用类型区段的上游水输入作为基础来源。利用 MixSIAR 模型进一步分析了不同季节、不同土地利用类型下各污染源对西总干渠水中 NO_3^- 的贡献率。由图 6 可知,人为来源,包括铵态氮肥、生活污水和粪肥的贡献率达到了西总干渠整体的 38.2%。秋季,上游水输入是最主要的 NO_3^- 来源,对西总干渠水体的平均贡献率为 46.9%~51.5%,其次是铵态氮肥,然后为生活污水和粪肥、土壤氮、降水。秋季水稻作物收割后,稻田中的遗留氮仍会通过地表径流流失到水渠中,因此铵态氮肥是主要的 NO_3^- 污染源。春季,铵态氮肥是西总干渠水体最大的 NO_3^- 来源,其次是上游水,上游水输入对农牧区、农渔区和混合用地的平均 NO_3^- 贡献率为 27.13%~30.9%。春季贡献率从大到小依次为铵态氮肥、上游水、生活污水和粪肥、土壤氮、降水。秋季,生活污水和粪肥、土壤氮及降水的平均 NO_3^- 贡献率分别为 6.2%~11.13%、7.3%~10.53%和 1.4%~1.73%,与春季相比有所降低,但秋季土壤氮在城镇的贡献率较高。西总干渠上游水输入对灌渠水体 NO_3^- 的输入春季低于秋季,表明春季人类活动比秋季更为强烈。西总干渠附近的蔬菜种植(肥料使用)、畜牧业(牛粪)和渔业(渔业废弃物)也可能是 NO_3^- 污染的主要来源^[41]。

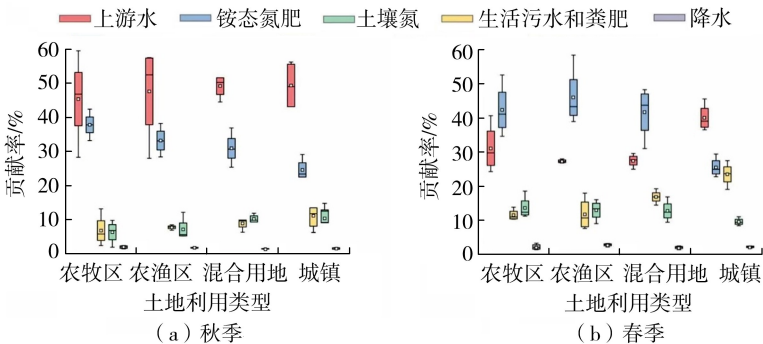


图 6 各污染源在不同季节、不同土地利用类型下的硝酸盐贡献率

Fig. 6 Nitrate contribution rates of each pollution source in different seasons and different land use patterns

3.3.2.2 MixSIAR 模型的不确定度

在利用 MixSIAR 模型进行贡献分配计算时,评估结果的不确定性可以展示模拟过程中可能存在的误差范围^[42]。由图 7 可知,考虑分馏的 MixSIAR 模型显示降水的贡献比例相对稳定,表现为低 UI_{90} 值(0.009),而上游水(UI_{90} 为 0.42)和铵态氮肥(UI_{90} 为 0.41)的不确定性较大,生活污水和粪肥(UI_{90} 为 0.042)、土壤氮(UI_{90} 为 0.066)显示较低的不确定度。不考虑同位素分馏的模型中,上游水、铵态氮肥、生活污水和粪肥、土壤氮及降水的 UI_{90} 值分别为 0.39、0.36、0.059、0.082、0.013。因此,在 MixSIAR 模型中考虑同位素分馏因子可以显著减少不确定性,从而提高模型的准确性。

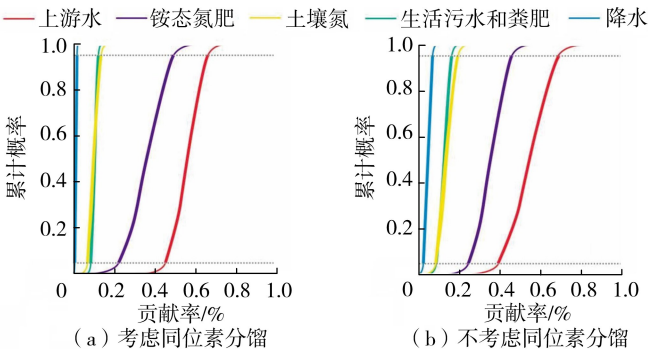


图 7 不同硝酸盐来源的累计概率分布

Fig. 7 Cumulative probability distributions for different nitrate sources

4 结 论

a. 西总干渠水体 pH 和 ρ_{DO} 上游大于下游,春季大于秋季;Ec 秋季大于春季; $\rho(\text{NO}_3^-)$ 下游大于上游,春季大于秋季。西总干渠水体 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 下游高于上游。 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 秋季上游高、下游低,春季上游低、下游高。

季节变化可能影响水体的氮循环。西总干渠水体硝化作用较弱,反硝化作用几乎不存在。

b. 秋季各污染源的贡献率从大到小排序为上游水、铵态氮肥、生活污水和粪肥、土壤氮、降水,春季从大到小排序为铵态氮肥、上游水、生活污水和粪肥、土壤氮、降水。

c. 上游水和铵态氮肥的不确定度较大,生活污水和粪肥、土壤氮的不确定度较低,降水的不确定度最低,且考虑同位素分馏系数的 MixSIAR 模型比不考虑分馏系数的不确定度更低。

参考文献:

[1] PENG Tao,DENG Hongwei. Comprehensive evaluation on water resource carrying capacity based on DPESBR framework;a case study in Guiyang,southwest China[J]. Journal of Cleaner Production,2020,268:122235.

[2] VAN METER K J,VAN CAPPELLEN P,BASU N B. Legacy nitrogen may prevent achievement of water quality goals in the Gulf of Mexico[J]. Science,2018,360(6387):427-430.

[3] BARROS R,ISIDORO D,ARAGÜÉS R. Irrigation management,nitrogen fertilization and nitrogen losses in the return flows of La Violada irrigation district (Spain)[J]. Agriculture,Ecosystems & Environment,2012,155:161-171.

[4] JUNTAKUT P,HAACKER E M K,SNOW D D,et al. Risk and cost assessment of nitrate contamination in domestic wells[J]. Water,2020,12(2):428.

[5] HAMEED A,NAZIR S,REHMAN J U,et al. Assessment of health hazards related to contaminations of fluorides,nitrates,and nitrites in drinking water of Vehari,Punjab,Pakistan[J]. Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal,2021,27(6):1509-1522.

[6] KUMAR A,AJAY A,DASGUPTA B,et al. Deciphering the nitrate sources and processes in the Ganga river using dual isotopes of nitrate and Bayesian mixing model[J]. Environmental Research,2023,216:114744.

[7] GAO Dengzhou,LIU Cheng,LI Xiaofei,et al. High importance of coupled nitrification-denitrification for nitrogen removal in a large periodically low-oxygen estuary[J]. Science of the Total Environment,2022,846:157516.

[8] ZHANG Xin,ZHANG Yan,SHI Peng,et al. The deep challenge of nitrate pollution in river water of China[J]. Science of the Total Environment,2021,770:144674.

[9] LI Jun,ZHU Danni,ZHANG Si,et al. Application of the hydrochemistry,stable isotopes and MixSIAR model to identify nitrate sources and transformations in surface water and groundwater of an intensive agricultural karst wetland in Guilin,China[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety,2022,231:113205.

[10] LE Fan,LI Rongfu,RUAN Xiaohong,et al. Isotopic tracing of nitrogen source and interaction between surface water and groundwater of a small valley plain in the Zhangxi watershed[J]. Applied Geochemistry,2023,151:105615.

[11] ZHANG Qianqian,WANG Huiwei,LIU Lu,et al. Multiple isotopes reveal the driving mechanism of high NO₃⁻ level and key processes of nitrogen cycling in the lower reaches of Yellow River[J]. Journal of Environmental Sciences,2024,138:597-606.

[12] 张海林,王重,林广奇,等. 济南趵突泉泉域岩溶水硝酸盐污染特征及其来源识别[J]. 中国岩溶,2022,41(6):998-1006. (ZHANG Hailin,WANG Zhong,LIN Guangqi,et al. Nitrate pollution characteristics and identification of nitrate sources in Baotu Spring area of Jinan[J]. Carsologica Sinica,2022,41(6):998-1006. (in Chinese))

[13] 李智滔,肖红伟,伍作亭,等. 基于水化学及氮氧同位素技术的硝酸盐来源解析:以鄱阳湖湿地为例[J]. 中国环境科学,2022,42(9):4315-4322. (LI Zhitao,XIAO Hongwei,WU Zuoting,et al. Hydrochemistry,nitrogen and oxygen isotope composition of nitrate to trace its source in Poyang Lake wetland[J]. China Environmental Science,2022,42(9):4315-4322. (in Chinese))

[14] SAKA D,ADU-GYAMFI J,SKRZYPEK G,et al. Disentangling nitrate pollution sources and apportionment in a tropical agricultural ecosystem using a multi-stable isotope model[J]. Environmental Pollution,2023,328:121589.

[15] 李林霞,李艳利,杨梓睿,等. 沁河上游硝酸盐的定量源解析及其季节性差异[J]. 环境科学研究,2021,34(11):2636-2644. (LI Linxia,LI Yanli,YANG Zirui,et al. Quantitative analysis and seasonal differences of nitrate sources in upper reaches of Qin River[J]. Research of Environmental Sciences,2021,34(11):2636-2644. (in Chinese))

[16] 任坤,潘晓东,彭聪,等. 氮氧同位素和水化学解析昭通盆地地下水硝酸盐来源及对环境的影响[J]. 中国地质,2022,49(2):409-419. (REN Kun,PAN Xiaodong,PENG Cong,et al. Identification of nitrate sources of groundwaters in the Zhaotong Basin using hydrochemistry,nitrogen and oxygen isotopes and its impact on the environment[J]. Geology in China,2022,49(2):409-419. (in Chinese))

[17] WU Zhihua,RAO Wenbo,ZHENG Fangwen,et al. Pollution source identification of nitrogen and phosphorus in the lower West Main Canal,the Ganfu Plain irrigation district (South China)[J]. Environmental Monitoring and Assessment,2023,195(8):

1011.

[18] 罗建云. 西总干渠水污染现状调查与评价[J]. 江西科学,2004,22(5):386-389. (LUO Jianyun. Investigation and assessment the present situation on water pollution of the West Zonggan Channel[J]. Jiangxi Science,2004,22(5):386-389. (in Chinese))

[19] 农翕智,李中安,靖争,等. 基于布谷鸟优化算法的灌区渠系输配水水量优化调控模型研究[J]. 人民珠江,2024,45(6):55-64. (NONG Xizhi,LI Zhongan,JING Zheng,et al. Study on optimal regulation model of water supply and distribution quantity in irrigation canal system based on Cuckoo optimization algorithm[J]. Pearl River,2024,45(6):55-64. (in Chinese))

[20] 张雪洁,张芮,张梅花,等. 基于模糊综合分析法的丰乐河灌区高效节水改造效益评价[J]. 水利规划与设计,2022(11):50-53. (ZHANG Xuejie,ZHANG Rui,ZHANG Meihua,et al. Efficiency evaluation of water saving reconstruction in Fenglehe irrigation system based on fuzzy comprehensive analysis method[J]. Water Resources Planning and Design,2022(11):50-53. (in Chinese))

[21] 卢兴超,徐宗学,施奇妙,等. 城市道路排水系统应对降雨的能力阈值及提升策略研究[J]. 水利水电科技进展,2025,45(2):46-53. (LU Xingchao,XU Zongxue,SHI Qimiao,et al. Research on capacity threshold and its improvement strategies for urban road drainage systems in response to rainfall[J]. Advances in Science and Technology of Water Resources,2025,45(2):46-53. (in Chinese))

[22] 曾伟清. 基于生态需水保障的赣抚平原灌区水资源优化配置研究[D]. 南昌:南昌大学,2023.

[23] WEI Guangfei,CAO Jingjing,XIE Hua,et al. Spatial-temporal variation in paddy evapotranspiration in subtropical climate regions based on the SEBAL model;a case study of the Ganfu Plain irrigation system,Southern China[J]. Remote Sensing,2022,14(5):1201.

[24] CAO Jingjing,CAI Xueliang,TAN Junwei,et al. Mapping paddy rice using Landsat time series data in the Ganfu Plain irrigation system,Southern China,from 1988-2017[J]. International Journal of Remote Sensing,2021,42(4):1556-1576.

[25] KUCUK E,PILEVNELI T,ONDER ERGUVEN G,et al. Occurrence of micropollutants in the Yesilirmak River Basin,Turkey[J]. Environmental Science and Pollution Research,2021,28(19):24830-24846.

[26] 裴东艳,谢磊,徐斌,等. 基于氮氧同位素技术的黄河上游清水河硝酸盐来源解析[J]. 中国环境科学,2022,42(9):4115-4121. (PEI Dongyan,XIE Lei,XU Bin,et al. Analysis of nitrate sources in the Qingshui River of the Yellow River with nitrogen and oxygen isotope technique[J]. China Environmental Science,2022,42(9):4115-4121. (in Chinese))

[27] JI Xiaoliang,SHU Lielin,CHEN Wenli,et al. Nitrate pollution source apportionment,uncertainty and sensitivity analysis across a rural-urban river network based on $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ isotopes and SIAR modeling[J]. Journal of Hazardous Materials,2022,438:129480.

[28] MACLEOD N A,BARTON D R. Effects of light intensity,water velocity,and species composition on carbon and nitrogen stable isotope ratios in periphyton[J]. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences,1998,55(8):1919-1925.

[29] AKERS P D,SAVARINO J,CAILLON N,et al. Photolytic modification of seasonal nitrate isotope cycles in East Antarctica[J]. Atmospheric Chemistry and Physics,2022,22(24):15637-15657.

[30] LOICK N,DIXON E,MATTHEWS G P,et al. Application of a triple ^{15}N tracing technique to elucidate N transformations in a UK grassland soil[J]. Geoderma,2021,385:114844.

[31] YIN Zhixuan,DOS SANTOS C E D,VILAPLANA J G,et al. Importance of the combined effects of dissolved oxygen and pH on optimization of nitrogen removal in anammox-enriched granular sludge[J]. Process Biochemistry,2016,51(9):1274-1282.

[32] YIN Chao,YANG Haiquan,WANG Jingfu,et al. Combined use of stable nitrogen and oxygen isotopes to constrain the nitrate sources in a Karst Lake[J]. Agriculture,Ecosystems & Environment,2020,303:107089.

[33] HARRIS S J,CENDÓN D I,HANKIN S I,et al. Isotopic evidence for nitrate sources and controls on denitrification in groundwater beneath an irrigated agricultural district[J]. Science of the Total Environment,2022,817:152606.

[34] KOU Xinyue,DING Junjun,LI Yuzhong,et al. Tracing nitrate sources in the groundwater of an intensive agricultural region[J]. Agricultural Water Management,2021,250:106826.

[35] BOTREL M,BRISTOW L A,ALTABET M A,et al. Assimilation and nitrification in pelagic waters:insights using dual nitrate stable isotopes($\delta^{15}\text{N},\delta^{18}\text{O}$) in a shallow lake[J]. Biogeochemistry,2017,135(3):221-237.

[36] LIU Xiaolong,HAN Guilin,ZENG Jie,et al. The effects of clean energy production and urbanization on sources and transformation processes of nitrate in a subtropical river system:insights from the dual isotopes of nitrate and Bayesian model[J]. Journal of Cleaner Production,2021,325:129317.

[17] SCHAFFNER J,STEINHARDT J. Numerical investigations of sewer flushing sunk waves-analysis of hydraulic boundary conditions and cleaning effectiveness[C]//8th International Conference on Urban Drainage Modelling. Tokyo:University of Tokyo,2009.

[18] GOORMANS T,ENGELEN D,BOUTELIGIER R,et al. Design of self-cleansing sanitary sewer systems with the use of flushing devices[J]. Water Science and Technology,2009,60(4):901-908.

[19] 刘翠云,张效华,杨钰婷,等. 雨水管道沉积物冲刷特性[J]. 安全与环境学报,2019,19(2):635-642. (LIU Cuiyun,ZHANG Xiaohua,YANG Yuting,et al. Analysis of scouring features of sedimental left-over elements in rainwater pipes[J]. Journal of Safety and Environment,2019,19(2):635-642. (in Chinese))

[20] SHIRAZI R H S M,CAMPISANO A,MODICA C,et al. Modelling the erosive effects of sewer flushing using different sediment transport formulae[J]. Water Science and Technology,2014,69(6):1198-1204.

[21] CAMPISANO A,CREACO E,MODICA C. Experimental and numerical analysis of the scouring effects of flushing waves on sediment deposits[J]. Journal of Hydrology,2004,299(3/4):324-334.

[22] CAMPISANO A,CREACO E,MODICA C. Dimensionless approach for the design of flushing gates in sewer channels[J]. Journal of Hydraulic Engineering,2007,133(8):964-972.

[23] CAMPISANO A,CREACO E,MODICA C. Laboratory investigation on the effects of flushes on cohesive sediment beds[J]. Urban Water Journal,2008,5(1):3-14.

[24] LIU Cuiyun,LYU Wenke,LIU Qi,et al. Analysis and calculation of sediment scouring rate at different locations of storm sewer[J]. Water Science and Technology,2021,84(6):1340-1353.

[25] GUO Qizhong,FAN Chiyuan,RAGHAVEN R,et al. Gate and vacuum flushing of sewer sediment;laboratory testing[J]. Journal of Hydraulic Engineering,2004,130(5):463-466.

[26] AKSOY H,SAFARI M J S,UNAL N E,et al. Velocity-based analysis of sediment incipient deposition in rigid boundary open channels[J]. Water Science and Technology,2017,76(9):2535-2543.

[27] SCHAFFNER J. Numerical investigations on the function of flush waves in a reservoir sewer[D]. Darmstadt:Technische Universität Darmstadt,2008.

[28] RODI W. Turbulence models and their application in hydraulics[M]. Boca Raton:CRC Press,1993:20-21.

[29] MEYER-PETER E,MULLER R. Formulas for bed-load transport[C]//IAHSR 2nd Meeting. Stockholm:IAHR,1948.

[30] 沙玉清. 泥沙运动学引论[M]. 北京:中国工业出版社,1965:170-172.

[31] 沙玉清. 泥沙运动的基本规律(一):物体的沉速[J]. 西北农学院学报,1956(3):1-15. (SHA Yuqing. Basic laws of sediment transport(1):sedimentation velocity of objects[J]. Journal of Northwest Agricultural University,1956(3):1-15. (in Chinese))

(收稿日期:2024 - 12 - 24 编辑:刘晓艳)

+++++

(上接第 55 页)

[37] ZHANG Kuo,LYU Liting,YAO Sai,et al. Effects of vibration on anammox-enriched biofilm in a high-loaded upflow reactor[J]. Science of the Total Environment,2019,685:1284-1293.

[38] LI Cai,JI Hongbing. Chemical weathering and the role of sulfuric and nitric acids in carbonate weathering: isotopes (^{13}C , ^{15}N , ^{34}S , and ^{18}O) and chemical constraints[J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 2016, 121(5): 1288-1305.

[39] ROY M K,ROY P C,REZA A H M S,et al. Water quality studies of the Kapadak River Basin, South-Western Bangladesh with special emphasis on environmental degradation[J]. Journal of the Geological Society of India,2019,94(6):624-634.

[40] CONTOSTA A R,ARNDT K A,CAMPBELL E E,et al. Management intensive grazing on New England dairy farms enhances soil nitrogen stocks and elevates soil nitrous oxide emissions without increasing soil carbon[J]. Agriculture, Ecosystems & Environment,2021,317:107471.

[41] HEJAZY M,NOROUZI R,ABDI F,et al. The impact of aquaculture activities on nitrogenous and phosphorous pollution of water resources in northern Iran[J]. Arabian Journal of Geosciences,2023,16(4):255.

[42] SHU Lielin,CHEN Wenli,LIU Yinli,et al. Riverine nitrate source identification combining $\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ with $\delta^{17}\text{O}\text{-NO}_3^-$ and a nitrification ^{15}N -enrichment factor in a drinking water source region[J]. Science of the Total Environment,2024,918:170617.

(收稿日期:2024 - 07 - 22 编辑:刘晓艳)