

DOI:10.3880/j.issn.1004-6933.2023.06.021

三峡库区表层沉积物有机碳、氮同位素特征及 对有机质来源的指示

茅昌平¹, 肖 衡¹, 王 帅², 贾志敏¹, 王 耀¹, 饶文波¹

(1. 河海大学地球科学与工程学院, 江苏 南京 211100; 2. 黄河生态环境科学研究所, 河南 郑州 450003)

摘要:为了阐明三峡库区表层沉积物有机质来源及其季节变化,基于2017年测定的三峡库区夏季和冬季干、支流表层沉积物样品中总有机碳(TOC)和总氮(TN)质量分数以及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$,根据 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 和碳氮比确定了有机质来源范围,并运用 $\delta^{15}\text{N}$ 进行辅助分析,利用贝叶斯混合模型量化了三峡库区内有机质不同来源的贡献。结果表明:三峡库区表层沉积物中TOC和TN质量分数分别为0.79%~1.46%和0.07%~0.13%,夏季TOC质量分数略低于冬季,TN质量分数无季节差异; $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 值的范围分别为-26.35‰~-24.70‰和2.59‰~5.67‰,无季节差异;三峡库区表层沉积物有机质夏季主要来自土壤有机质和河流浮游生物,冬季以土壤有机质和水生维管束植物为主;两个季节污水有机质来源占比均处于第4位,三峡库区存在明显外源污染,主要与人工氮肥和生活污水有关,不存在明显季节变化。

关键词:表层沉积物;碳同位素;氮同位素;有机质;三峡库区

中图分类号:X142;X524 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-6933(2023)06-0160-09

Characteristics of organic carbon and nitrogen isotopes in surface sediment of Three Gorges Reservoir region and their implications for sources of organic matter//MAO Changping¹, XIAO Heng¹, WANG Shuai², JIA Zhimin¹, WAN Yao¹, RAO Wenbo¹ (1. School of Earth Sciences and Engineering, Hohai University, Nanjing 211100, China; 2. Yellow River Ecological and Environmental Science Research Institute, Zhengzhou 450003, China)

Abstract: In order to clarify the sources and their seasonal variations of organic matter in surface sediment in the Three Gorges Reservoir region, the mass fractions of total organic carbon (TOC) and total nitrogen (TN) and their $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ and $\delta^{15}\text{N}$ isotopes in surface sediment samples from the mainstream and tributaries of the Three Gorges Reservoir region were measured in the summer and winter of 2017. The source ranges of organic matter were determined according to $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ and the C/N ratio, with $\delta^{15}\text{N}$ used for auxiliary analysis, and the Bayesian mixed model was used to quantify the contributions of different sources of organic matter in the Three Gorges Reservoir region. The results showed that the mass fractions of TOC and TN in surface sediment of the Three Gorges Reservoir region were 0.79% to 1.46% and 0.07% to 0.13%, respectively. The mass fraction of TOC in summer is slightly lower than that in winter, and that of TN has no seasonal difference. The ranges of $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ and $\delta^{15}\text{N}$ were -26.35‰ to -24.70‰ and 2.59‰ to 5.67‰, respectively, without seasonal difference. The organic matter of surface sediment in the Three Gorges Reservoir region mainly comes from soil organic matter and river plankton in summer, and soil organic matter and aquatic vascular plants dominate in winter. The proportion of sewage organic matter takes the fourth place in summer and winter, and further analysis with $\delta^{15}\text{N}$ reveals that there is obvious external pollution in the Three Gorges Reservoir region, which is mainly related to artificial nitrogen fertilizer and domestic sewage, without obvious seasonal variation.

Key words: surface sediment; carbon isotope; nitrogen isotope; organic matter; Three Gorges Reservoir region

世界上最大的水利工程——三峡大坝自建成以来,其所造成的生态环境影响一直备受关注^[1]。自三峡大坝蓄水以来,三峡库区水质富营养化以及水华现象时有发生^[2]。三峡库区泥沙淤积问题也逐

基金项目:江苏省自然科学基金项目(BK20191304);科技部重点研发项目(2016YFC0401703)

作者简介:茅昌平(1981—),男,副教授,博士,主要从事地质环境及水文地球化学研究。E-mail:maochangping@hhu.edu.cn

渐凸显,自 2003 年三峡水库蓄水运行至 2020 年底,三峡水库累积淤积量为 19.768 亿 $t^{[3]}$ 。相关研究表明,库区泥沙大量淤积会降低水体透明度和复氧速度,泥沙本底和吸附的外来污染物在温度、pH 值变化时会发生解吸作用,向水体释放大量营养物质^[4]。三峡库区水质变化势必会对三峡大坝下游水生态环境造成影响^[5-6]。因此,了解人为影响对河流环境和相关生态系统健康的损害至关重要。尽管长江一直备受关注,但是三峡库区碳、氮循环动力学仍存在知识空区,而通过测定碳、氮源和三峡库区有机物的变化,可以弥补这一领域的不足。

河流沉积物可以根据碳氮比(C/N)和碳、氮稳定同位素组成进行有机物示踪,而在河流沉积物中,总有机碳(TOC)和总氮(TN)是其中重要组成部分,在河流沉积物有机质来源鉴定中作用较大^[7]。不同来源有机质 C/N 值不同,通常海洋有机质和陆地有机质 C/N 值分别为 5~8 和 15 以上^[8],在人类活动影响下,河流沉积物往往表现出比海洋沉积物更高的 TOC 和 TN 含量^[9]。有机质碳同位素($\delta^{13}C_{org}$)特征和 C/N 值常用于评估生态系统中有机物来源,而氮同位素($\delta^{15}N$)特征则多用于评估人为排放和水生生物的营养结构^[10]。此前,Guo 等^[11-14]将碳、氮同位素与 C/N 值相结合对河湖沉积物有机质来源进行了分析,取得了较好的研究效果。

截至目前,已有许多学者对三峡库区沉积物中有机质来源进行了研究,如 Zhang 等^[15-16]根据对碳元素的研究阐述了三峡大坝对河流有机质的影响,Grabb 等^[17]将溶解态氮和颗粒态氮相结合分析了三峡大坝与长江的氮地球化学循环,但这些研究往往局限于单一元素方法,本文尝试通过结合 C/N 值和稳定碳、氮同位素进一步阐明三峡库区有机质来源及其季节变化。

本文收集了三峡库区云阳至秭归段干、支流夏季和冬季表层沉积物,对其中的 TOC、TN 含量及其同位素组成($\delta^{13}C_{org}$ 和 $\delta^{15}N$)进行了分析,探讨粒度对沉积物碳、氮含量及其同位素组成的影响,揭示三峡库区沉积物中有机质来源及其季节变化,为三峡库区生态环境状况和生物地球化学循环研究提供参考依据。

1 研究区概况

三峡库区位于长江中上游交界处($29^{\circ}16'N \sim 31^{\circ}25'N, 106^{\circ}E \sim 110^{\circ}10'E$),全长 660 km,正常蓄水位(175 m)时,水库水域面积 1 080 km^2 ,库容 393 亿 $m^3^{[18]}$ 。三峡库区地跨湖北省及重庆市 20 个区县,总面积约 5.5 万 m^2 。库区盆地上中游为砂岩和

泥岩,下游为碳酸盐岩和碎屑岩,该盆地土壤的发育主要基于岩石的风化作用,土壤类型包括紫色土、水稻土、石灰岩土和黄壤^[19]。该区域为亚热带季风气候,年均气温 18.3 $^{\circ}C$,年均降水量 1 100 mm。农田和森林是三峡库区主要土地利用类型,占比分别为 36.57% 和 46.88%,农业和种植业是该地区主要经济活动,三峡库区以水稻、小麦、花生、玉米、柑橘、茶叶和药用植物闻名^[20]。

在三峡大坝建成之前,由于自然洪水,三峡库区最高水位出现在夏季,而在冬季水位降至最低水平。三峡大坝建成后,由于大坝的调节,在一个年度周期中,水位会在冬季上升,夏季降至最低水平。水位波动的变化与自然季节变化相反,被称为反季节性^[21]。此外由于三峡库区支流流速更低,富营养化现象相比干流出现更加频繁,例如香溪河存在严重的水华现象^[2]。

2 材料与方法

2.1 样品采集

分别在 2017 年 7 月(夏季,低水位)和 12 月(冬季,高水位)采集云阳至秭归段 8 个干流点和沿途 9 条支流的样品,乘坐长江水环境监测中心监测船靠近采样点河道中心进行采样,其中支流采样点位选择距河口以上 5 km 处。用分层采样器采集柱状沉积物,采集深度距离水面 13~71 m,取顶部 0~10 cm 作为表层沉积物,样品采集后立即用聚乙烯自封袋封存,共采集 34 个表层沉积物样品,采样点具体位置如图 1 所示,其中干流采样点为 M1~M8,支流采样点为 T1~T9。

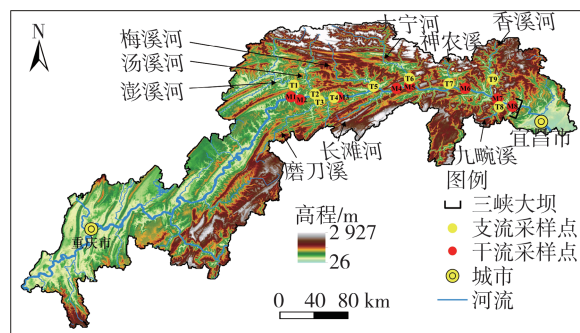


图 1 三峡库区采样分布

Fig. 1 Distribution of sampling points in Three Gorges Reservoir region

2.2 分析方法

有机质的测定采用烧失法,具体操作步骤为:将准确称量的样品置于马弗炉中,在 550 $^{\circ}C$ 下烧 4 h 后取出,冷却后称量,通过前后的质量差得到有机质的质量分数,测试精度在 5% 以上^[22]。

取 2 g 左右沉积物样品,用 10% HCl 溶液浸泡 24 h,使其充分反应以除去无机碳,离心并用去离子水反复清洗,直到上清液呈中性^[23]。将样品冻干,研磨过 200 目筛,用于 TOC、TN、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 的测定。利用中国科学院地球化学研究所环境化学国家重点实验室的元素分析仪 (VarioMacro-CHNS) 测量 TOC、TN,分析精度为 $\pm 8\%$ 。采用熔封石英高温燃烧法^[24],通过气体质谱仪 (MAT-252) 测量 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$,计算公式为

$$w = \left(\frac{R_{\text{sa}} - R_{\text{st}}}{R_{\text{st}}} \right) \times 1000\text{‰} \quad (1)$$

式中: w 为 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 或 $\delta^{15}\text{N}$ 值; R_{sa} 为 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 或 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 的测量值; R_{st} 为 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 或 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 的标准值,对应国际标准美洲白垩系 Pee Dee 组拟箭石或大气中的氮标准,分别以国际纤维素标准 IAEA-C₃ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值为 -24.91‰) 和标准硝酸钾 ($\delta^{15}\text{N}$ 值为 1.92‰) 为参考,分析误差小于 0.10‰ 。

2.3 粒度数据来源

沉积物粒度组分为黏粒、粉砂粒和砂粒,粒度数据来源于前期研究^[25],主要用来确定沉积物粒度对有机质含量的影响。

2.4 数据处理

2.4.1 贝叶斯同位素混合模型

贝叶斯同位素混合模型可用于估计不同来源对混合物的贡献,与传统混合模型相比具有一个关键优势:能够将固定和随机效应作为协变量来解释混

合比例的可变性,同时引入马尔科夫链蒙特卡洛 (Markov chain Monte Carlo, MCMC) 方法解决后验分布问题,通过信息标准计算多个模型的相对支持度^[26]。

贝叶斯同位素混合模型 (MixSIAR, 版本 3.1.11) 以沉积物各端元的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 和 C/N 值作为输入参数,计算各端元具体贡献份额。MCMC 参数设置为 “very long”,并使用 Gelman-Rubin 和 Geweke 诊断测试确定输出是否合理。该方法利用 R 语言,在 RStudio2022 中编写并运行完成。

2.4.2 相关性分析

数据符合正态分布,因此采用皮尔逊相关系数来确定沉积物粒度对有机质分布的影响,用单因素方差分析不同采样点及两个季节沉积物中有机质含量的显著差异,均使用 SPSS25.0 软件进行分析。

3 结果与分析

3.1 沉积物中 TOC 和 TN 质量分数变化特征

三峡库区各采样点表层沉积物有机质指标测量结果如表 1 所示。三峡库区不同干、支流表层沉积物中 TOC 质量分数明显不同,在季节上也存在一定差异。表层沉积物中 TOC 质量分数范围为 $0.79\% \sim 1.46\%$,平均值为 $1.145\% \pm 0.15\%$ 。从季节变化看,夏季 TOC 平均质量分数 ($1.13\% \pm 0.15\%$) 略低于冬季 ($1.14\% \pm 0.16\%$),季节差值在 $0.20\% \sim 0.38\%$ 之间。两个季节中,干流 (M1 ~ M8) 沉积物中

表 1 三峡库区各采样点表层沉积物有机质指标测量结果

Table 1 Measurement results of organic matter indexes in surface sediment in Three Gorges Reservoir region

位置	采样点	TOC 质量分数/%		TN 质量分数/%		$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值/‰		$\delta^{15}\text{N}$ 值/‰		C/N 值	
		夏季	冬季	夏季	冬季	夏季	冬季	夏季	冬季	夏季	冬季
干流	M1	1.32	1.42	0.12	0.13	-25.40	-25.54	4.02	4.10	11.00	10.92
	M2	1.22	1.22	0.11	0.11	-25.32	-25.61	3.75	3.99	11.09	11.09
	M3	1.01	1.05	0.09	0.10	-25.71	-25.59	3.92	4.03	11.22	10.50
	M4	1.20	0.82	0.12	0.07	-25.50	-25.48	4.85	3.49	10.00	11.71
	M5	0.79	1.09	0.07	0.12	-24.70	-25.40	2.59	4.57	11.29	9.08
	M6	1.13	0.99	0.13	0.10	-25.50	-25.17	5.67	4.33	8.69	9.90
	M7	0.99	1.18	0.11	0.11	-25.05	-25.31	4.61	3.99	9.00	10.73
	M8	1.13	1.07	0.12	0.11	-25.45	-25.35	4.89	4.61	9.42	9.73
支流	T1	1.08	1.11	0.11	0.10	-25.74	-25.49	4.46	4.75	9.82	11.10
	T2	1.09	1.17	0.09	0.10	-25.10	-25.73	3.58	2.87	12.11	11.70
	T3	1.04	1.34	0.12	0.12	-25.82	-25.32	4.87	3.91	8.67	11.17
	T4	1.18	1.18	0.11	0.12	-25.65	-25.70	3.89	3.93	10.73	9.83
	T5	1.21	1.41	0.11	0.09	-25.38	-24.90	3.55	3.57	11.00	15.67
	T6	1.17	0.93	0.09	0.08	-25.53	-25.35	4.02	3.41	13.00	11.63
	T7	1.04	1.00	0.13	0.12	-25.94	-26.35	3.93	3.51	8.00	8.33
	T8	1.26	1.22	0.12	0.09	-26.29	-24.83	3.11	3.99	10.50	13.56
	T9	1.46	1.25	0.13	0.12	-25.71	-25.67	4.04	4.19	11.23	10.42
平均值		1.14	1.14	0.11	0.11	-25.52	-25.46	4.10	3.96	10.40	11.00
标准偏差		0.15	0.16	0.02	0.02	0.37	0.34	0.74	0.48	1.33	1.69

TOC 质量分数的平均值均小于支流 (T1 ~ T9), 变异系数大于支流。从空间变化来看, 靠近坝体的采样点 TOC 含量总体较高。

三峡库区表层沉积物中 TN 质量分数范围为 0.07% ~ 0.13%, 平均值为 0.11% ± 0.02%。从季节变化来看, 夏季沉积物中 TN 含量大部分都略大于冬季, 但差异很小, 除了曲尺乡 (M4) 和巫山县 (M5) 季节差值达到 0.05%, 其他采样点都在 0.01% ~ 0.03% 之间, 不存在明显的季节差异 ($p > 0.05$)。两个季节沉积物中 TN 质量分数在干流和支流上的平均值基本相等, 支流 TN 质量分数变化更小。

本文结果与 Ding 等^[27] 研究结果中三峡库区 TOC 质量分数 (0.73% ~ 1.17%) 和 TN 质量分数 (0.10% ~ 0.13%) 差异不大。

3.2 沉积物 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 和 C/N 值变化特征

三峡库区沉积物中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值范围为 -26.35‰ ~ -24.70‰, 平均值为 -25.49‰ ± 0.35‰ (表 1), 各采样点 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值差异很小, 说明库区沉积物中碳来源大致相同。同时, 沉积物中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值季节差异不明显 ($p > 0.05$)。三峡库区沉积物中 $\delta^{15}\text{N}$ 值在 2.59‰ ~ 5.67‰ 之间, 平均值为 4.03‰ ± 0.62‰ (表 1), 各采样点 $\delta^{15}\text{N}$ 值波动比较大。从季节变化来看, 夏季沉积物中 $\delta^{15}\text{N}$ 平均值略高于冬季, 两个季节平均值分别为 4.10‰ ± 0.74‰ 和 3.96‰ ± 0.48‰, 季节差异较小 ($p > 0.05$)。从空间变化来看, 三峡库区干流两个季节都是距离坝体最远的采样点 $\delta^{15}\text{N}$ 值最低, 而支流则呈现出相反的趋势, 这与 Grabb 等^[17] 研究结果一致。

三峡库区表层沉积物的 C/N 值在 8.00 ~ 15.67 之间, 平均值为 10.70 ± 1.53, 冬季 C/N 平均值略高于夏季。

本文不同采样点的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 值在不同河流之间存在差异, 这表明不同河流的有机质来源不同。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 值的变化表明, 三峡库区表层沉积物中的有机质是多种来源的混合物, 因此, 使用混合模型详细讨论三峡库区有机质来源。

3.3 沉积物粒度对有机质含量与 TOC、TN 质量分数及其同位素组成的影响

沉积物特性, 例如粒度、比表面积和矿物组成^[28], 是控制沉积物中有机质的重要因素。一般而言, 小颗粒沉积物对有机质吸附能力较强。Keil 等^[29] 在密西西比河、黄河、飞河和亚马孙河流域均发现粒度和有机质含量具有显著的负相关关系; 而马倩倩等^[30] 在长江流域中发现有机碳与黏土含量呈显著正相关关系。但三峡库区沉积物却表现出不同特征, 呈现出明显的季节变化。相关性季节分析结果表明 (表 2), 夏季有机质质量分数和 $\delta^{15}\text{N}$ 与中值粒径、TN 质量分数与黏土和砂含量、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 与砂含量之间均存在相关性 ($p < 0.05$), 但在冬季有机质组成与粒度之间不存在相关性^[25]。

本文结果与其他在长江流域得到的有机质与粒度存在显著相关性的结果不太一致, 这可能与三峡库区独特的水文条件有关。由于三峡库区夏季雨量丰富, 三峡大坝放水调节洪峰, 使三峡库区内河流流速变大, 三峡库区上游大颗粒泥沙汇入库区, 此时有机质被吸附到粒径更小的黏土颗粒上, 因此, 能够观察到沉积物粒径与有机质含量间的相关性。而冬季三峡库区蓄水, 导致库区内河流流速变缓, 库区内大颗粒沉积物大幅度减少, 这种相关性发生改变。

3.4 三峡库区表层沉积物中有机质来源

3.4.1 有机质来源定性分析

为了对三峡库区表层沉积物来源进行定性分析, 首先需要确定三峡库区有机质潜在来源。根据

表 2 不同季节三峡库区表层沉积物有机质指标与粒度指标皮尔逊相关性分析

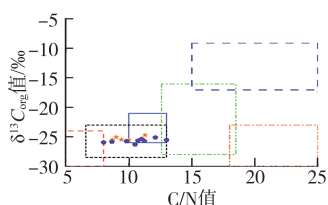
Table 2 Analysis of Pearson correlation between organic matter indexes and grain size indexes of surface sediment in Three Gorges Reservoir region in different seasons

指标	皮尔逊相关性系数									
	有机质 质量分数	TOC 质量 分数	TN 质量 分数	C/N	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$	$\delta^{15}\text{N}$	中值粒径	黏土含量	粉砂含量	砂含量
有机质质量分数		0.54 *	0.69 **	-0.33	-0.42	0.36	0.55 *	0.26	-0.13	-0.32
TOC 质量分数	(0.49 *)		0.60 *	0.23	-0.44	0.12	0.04	0.31	-0.10	-0.48
TN 质量分数	(0.37)	(0.52 *)		-0.64 **	-0.59 *	0.58 *	0.15	0.53 *	-0.31	-0.53 *
C/N	(0.09)	(0.41)	(-0.56 *)		0.28	-0.58 *	-0.16	-0.31	0.27	0.16
$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$	(0.42)	(0.25)	(-0.42)	(0.69 **)		-0.16	0.20	-0.31	0.05	0.57 *
$\delta^{15}\text{N}$	(0.45)	(0.07)	(0.37)	(-0.34)	(0.22)		0.49 *	0.34	-0.20	-0.33
中值粒径	(-0.24)	(-0.19)	(0.01)	(-0.23)	(-0.11)	(-0.02)		-0.16	0.11	0.13
黏土含量	(0.23)	(0.01)	(0.05)	(-0.01)	(-0.10)	(0.13)	(-0.44)		-0.88 **	-0.47
粉砂含量	(-0.26)	(-0.03)	(0.01)	(-0.08)	(0.01)	(-0.13)	(0.48 *)	(-0.99 **)		-0.01
砂含量	(0.05)	(0.10)	(-0.35)	(0.45)	(0.47)	(-0.12)	(0.03)	(-0.62 **)	(0.49 *)	

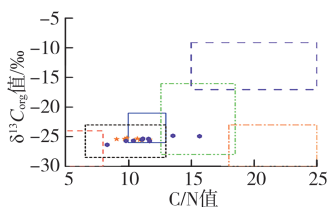
注: * 和 ** 分别表示在 0.05 级别和 0.01 级别相关性显著 (双尾); 括号中数值为冬季相关性系数, 其他为夏季相关性系数。

前人研究结果^[30], 河流有机质潜在来源主要包括: 陆生高等植物(C3 和 C4 植物, 其中 C3 植物主要包括乔木, 如松树等; C4 植物主要是秸秆植物, 如玉米等)、大气沉降、土壤有机质、水生维管束植物、河流浮游生物和藻类。三峡库区各支流有机质来源差异性较大, 同位素信号极为复杂, 仅靠碳同位素很难分辨有机质来源, 而 C/N 值可以保存有机质来源信息^[31]。因此, 本文将 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 和 C/N 值相结合探讨有机质的不同来源, 并运用 $\delta^{15}\text{N}$ 进行辅助分析。结合相关区域前期研究, 选择了最终端元, 包括土壤有机质、水生维管束植物^[32]、河流浮游生物^[33]、C3 和 C4 植物^[34] 以及污水有机质^[35]。各端元分布如图 2 所示。

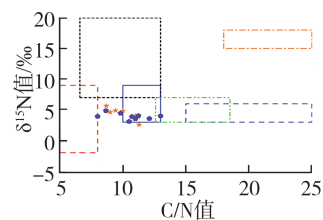
— 土壤有机质 - - C4 植物 * 干流采样点
- - 河流浮游生物 - - - 污水有机质 • 支流采样点
- - C3 植物 - - - 水生维管束植物



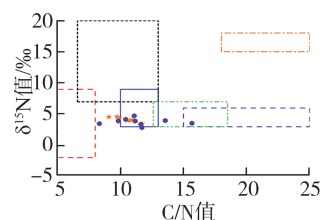
(a) 夏季 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 和 C/N 值



(b) 冬季 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 和 C/N 值



(c) 夏季 $\delta^{15}\text{N}$ 和 C/N 值



(d) 冬季 $\delta^{15}\text{N}$ 和 C/N 值

图 2 三峡库区夏季和冬季表层沉积物 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 和 C/N 值、 $\delta^{15}\text{N}$ 和 C/N 值端元散点图

Fig. 2 Scatter plots of $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ versus C/N ratio and $\delta^{15}\text{N}$ versus C/N ratio of surface sediment in Three Gorges Reservoir region in summer and winter

基于 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 和 C/N 值(图 2(a) 和(b)), 根据采样点与各端元范围的对应关系, 认为三峡库区表层沉积物中有机质主要有 4 种来源: 土壤有机质、水生维管束植物、污水有机质和河流浮游生物, 而 C3、C4 植物贡献较小。库区沉积物中有机质来源主要有 5 种情况: ① 土壤有机质是大部分河流主要有机物来源, 且不受季节变化影响; ② 以水生维管束植物为主, 如冬季的梅溪河(T5) 和香溪河(T8); ③ 以污水有机质为主, 主要有秭归(M8)、夏季的绿竹筏村(M3) 和屈原镇(M7)、冬季的神农溪(T7) 和巫山县(M5), 值得注意的是, 这些采样点大部分位于人口聚集区并且靠近坝体, 受人类活动影响强烈; ④ 以河流浮游生物为主, 主要有夏季的神农溪(T7); ⑤ 介于以上 4 种来源之间, 例如冬季的大宁河(T6)。

从图 2(c) 和(d) 可以看出, 约有 8~9 个样本点的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 C/N 值超出了所选端元范围, 由 $\delta^{15}\text{N}$ 和 C/N 值组合源识别的缺陷所致, 即 $\delta^{15}\text{N}$ 值变化范围比 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值更大, 导致部分样品不在端元范围内, 但能够进行辅助分析。如图 2(c) 所示, 夏季神农溪(T7) 的有机质来自河流浮游生物, 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 和 C/N 值分析相比, 去除了污水有机质来源贡献。此外, 从图 2(c) 和(d) 可以看出, 土壤有机质和水生维管束植物仍是河流沉积物有机质主要来源, 而污水有机质贡献减小。

大部分河流有机质来源受季节变化影响较小, 应该注意的是, 三峡库区干流沉积物总体上比支流呈现出更多的污水有机质来源, 而支流受到水生维管束植物的影响更大, 这些结果与 Ding 等^[27] 研究结果一致。为了获得更加精确的结论, 需要量化描述各端元对三峡库区沉积物的贡献。

3.4.2 有机质来源定量计算

由于表层沉积物中的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 和 C/N 值能够代表短期内水体有机质的输入^[36], 因此将沉积物样品和不同端元的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 和 C/N 值作为参数, 利用 MixSIAR 贝叶斯同位素混合模型量化了三峡库区表层沉积物有机质不同来源的占比(图 3), 各端元输入值为平均值和标准差。结果表明, 夏季三峡库区表层沉积物有机质主要来自土壤有机质(占比为 20.1%~42.4%) 和河流浮游生物(占比为 16.7%~47.7%); 其次是水生维管束植物(占比为 13.8%~26.1%) 和污水有机质(占比为 8.0%~18.2%); C3、C4 植物来源占比都很小, 分别为 3.9%~7.2% 和 2.0%~3.5%, 可以忽略不计。冬季三峡库区表层沉积物有机质主要来自土壤有机质(占比为 22.0%~39.3%) 和水生维管束植物(占比为 18.3%~

39.6%),其次是河流浮游生物(占比为11.0%~42.0%)和污水有机质(占比为9.0%~17.2%),C3、C4植物贡献都很小,占比分别为3.9%~5.9%和2.0%~4.3%,同样可以忽略不计。冬季有机质来源与夏季大致相同,与定性分析结果一致。但夏季到冬季河流浮游生物来源占比明显下降,平均值由28.6%下降到21.8%;水生维管束植物占比提高,平均值由17.2%上升到22.1%。

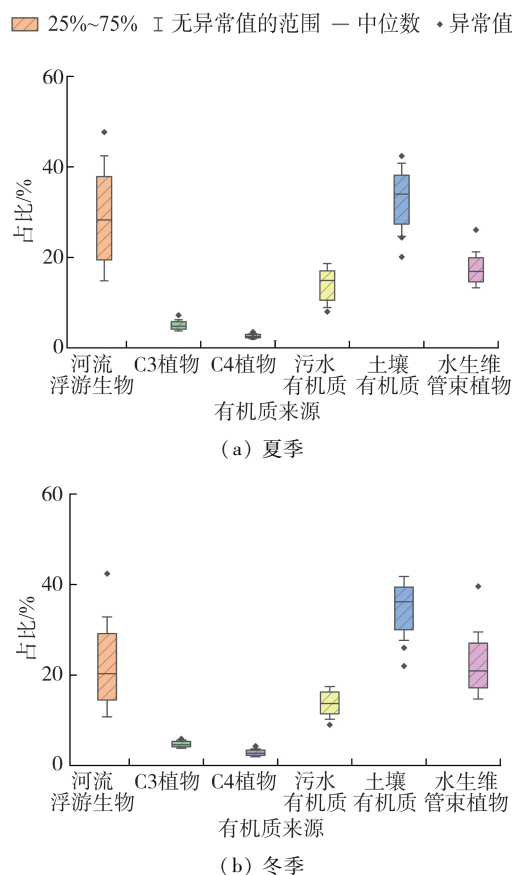


图3 三峡库区表层沉积物有机质来源占比

Fig.3 Proportion of different sources of organic matter in surface sediment of Three Gorges Reservoir region

根据不同河流有机质来源占比(图4),有机质来源季节差异在梅溪河(T5)尤为明显,夏季到冬季梅溪河浮游生物来源占比由22.7%下降到11.0%,而水生维管束植物来源占比则由16.7%上升到39.6%,这与定性分析结果一致。这种差异一方面是由于受气候因素的影响,冬季温度较低,水体中营养物质含量较低,不适宜浮游生物生长,导致冬季三峡库区河流浮游生物量减少,这与孙晓梅等^[37]所测得的长江浮游生物量季节分布结果一致,且冬季低温环境下微生物活力远低于夏季,进而影响水生维管束植物碎屑的分解^[38]。另一方面,水生维管束植物来源占比升高与三峡大坝冬季蓄水有关,有研究表明水生维管束植物降解过程受到水动力条件及原位降解等因素的影响,水体溶解氧含量随着水深增

加而下降,导致微生物活性降低,进而抑制有机碎屑的分解^[39]。同时,表层沉积物沉积时间随水深增加而延长^[40],因此,三峡大坝冬季高水位影响了水生维管束植物碎屑降解和沉积过程。

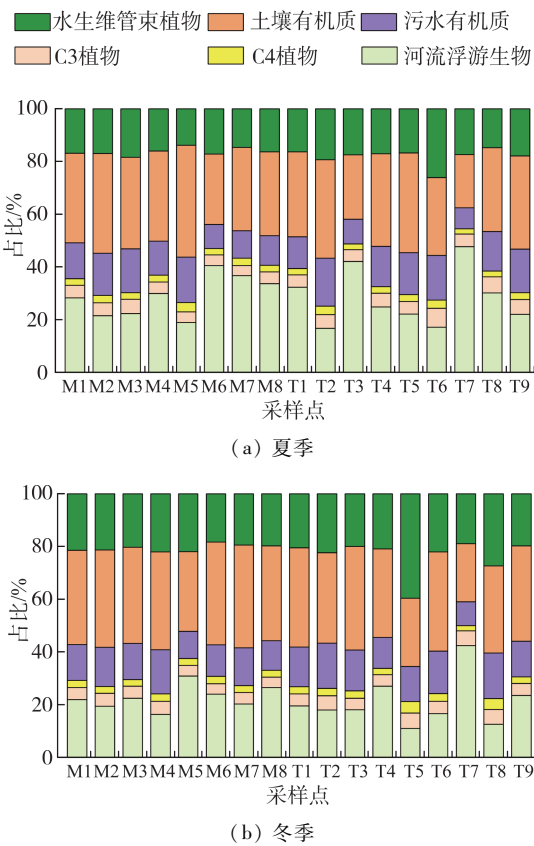


图4 三峡库区各干、支流表层沉积物有机质来源占比
Fig.4 Proportion of different sources of organic matter in surface sediment of main stream and tributaries in Three Gorges Reservoir region

从图4可以看出,神农溪(T7)的河流浮游生物来源占比最大,这与前文结论一致。然而,在定性分析中,大多数沉积物样品中并没有明显表现出河流浮游生物来源,与定量分析结果不一致,表明单纯的定性分析忽视了河流浮游生物的同化作用,这种作用通常是由于修建水库增加了浮游生物原位初级生产,随着时间推移,这种原位初级生产的增加将导致原生有机质沉积增加^[41]。也就是说,三峡大坝的修筑,确实对三峡库区表层沉积物有机质来源产生了一定影响,这种影响与其他人为活动直接造成的影响不同,是通过对河流生物的作用间接影响河流有机质组成与分布。

3.5 氮污染来源的同位素示踪

三峡库区表层沉积物中,污水有机质来源占比处于第4位且不受季节变化影响,冬夏两季平均来源占比均为13.8%,远高于C3、C4植物,在一些河流中,污水有机质来源占比甚至超过了河流浮游生物和水生维管束植物,例如夏季的巫山县(M5)、汤溪河(T2),冬季

的曲尺乡(M4)、大宁河(T6)和香溪河(T8)。

根据氮同位素对污染物质来源示踪原理^[42],对三峡库区污染物来源进一步分析。沉积物中氮同位素信息反映出陆生和水生输入沉积物的相对分布,外源输入中氮负荷增加,例如农业化肥和生活污水排放^[43]会导致 $\delta^{15}\text{N}$ 值升高。陆源有机质的 $\delta^{15}\text{N}$ 值范围为 $-10\text{‰} \sim 10\text{‰}$ ^[44],人工合成氮肥的 $\delta^{15}\text{N}$ 值在 $-4\text{‰} \sim 4\text{‰}$ 之间^[45],土壤有机氮硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 值在 $4\text{‰} \sim 9\text{‰}$ 之间^[46],人类和动物排泄的废物中硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 值在 $10\text{‰} \sim 20\text{‰}$ 之间^[47],大气沉降中硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 值在 $0.2\text{‰} \sim 0.8\text{‰}$ 之间^[48]。三峡库区沉积物中 $\delta^{15}\text{N}$ 值在 $2.59\text{‰} \sim 5.67\text{‰}$ 之间,平均值为 4.03‰ ,与 Grabb 等^[17]2016 年对三峡库区水体样品测得的 $\delta^{15}\text{N}$ 值($5.8\text{‰} \sim 7.1\text{‰}$)相比总体偏低,这种同位素特征的变化差异是由于样品类型不同造成的,也可能是由于三峡库区内环境条件的总体变化,同时也包含了特定取样年份特有的趋势。

根据不同来源的 $\delta^{15}\text{N}$ 值范围,三峡库区沉积物中氮素总体上源自土壤有机质,这与前文研究结果一致。值得注意的是,在所有采样点中,近 33% 采样点的 $\delta^{15}\text{N}$ 值明显低于 4‰ (表 1),也就是说,这些河流受人工合成氮肥影响严重,同时,这些站点的污水有机质占比明显偏高(图 4),例如夏季的巫山县(M5)、长滩河(T4),冬季的曲尺乡(M4),而云阳下游(M2)、汤溪河(T2)、大宁河(T6)和香溪河(T8)两个季节的 $\delta^{15}\text{N}$ 值均低于 4‰ ,污水有机质占比均高于 15%。根据 Grabb 等^[17]的研究结果,三峡库区内硝酸盐污染主要来源于氮肥(占比为 17.1% ~ 51.3%,平均值 33.7%)和污水有机质(占比为 21.1% ~ 46.7%,平均值 34.5%)。总体上,库区中氮素来源主要为人工合成氮肥和生活污水,受农业面源污染影响较大。

此前有报道指出,三峡库区内 52% 的 TN 来自农业径流污染,且耕地面积主要分布在长江中上游,占库区总面积的 37% ~ 38%^[49],由于库区土壤侵蚀带走了肥沃的表层土壤和表层的养分,必须增加化肥的施用以满足作物生长的需要^[50],过量施用氮肥可能是三峡库区氮素污染的重要原因。此外,三峡库区可能保留了相当一部分的氮输入,有持续向水体中释放氮的风险^[17]。因此,库区需要适当对耕作方式进行调整并实行更加精细的氮肥管理以降低污染。

4 结 语

本文评估了三峡库区表层沉积物中 TOC、TN 及其同位素分布,探究了三峡库区沉积物有机质分布、季节变化及其来源。三峡库区表层沉积物 TOC 和

TN 质量分数分别为 0.79% ~ 1.46% 和 0.07% ~ 0.13%,夏季 TOC 质量分数略低于冬季,TN 质量分数无季节差异。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 值的范围分别为 $-26.35\text{‰} \sim -24.70\text{‰}$ 和 $2.59\text{‰} \sim 5.67\text{‰}$ 。基于 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 和 C/N 值明确了三峡库区沉积物有机质的主要来源,夏季主要是土壤有机质和河流浮游生物,冬季以土壤有机质和水生维管束植物为主,有机质来源存在明显的季节差异。污水有机质来源贡献率处于第 4 位,不受季节变化影响,运用 $\delta^{15}\text{N}$ 进一步分析发现三峡库区存在明显外源污染,主要由人工氮肥和生活污水排放造成的,库区有必要实行更加精细的氮肥管理以降低污染。

参考文献:

- [1] 纪道斌,成再强,龙良红,等. 三峡水库不同运行期库首水温分层特性及生态效应[J]. 水资源保护,2022,38(3): 34-42. (JI Daobin, CHENG Zaiqiang, LONG Lianghong, et al. Characteristics of thermal stratification in head area of Three Gorges Reservoir and ecological effects in different operation periods [J]. Water Resources Protection, 2022, 38(3): 34-42. (in Chinese))
- [2] 潘保柱,刘心愿. 长江流域水生态问题与修复述评[J]. 长江科学院院报,2021,38(3): 1-8. (PAN Baozhu, LIU Xinyuan. A review of water ecology problems and restoration in the Yangtze River Basin [J]. Journal of Yangtze River Scientific Research Institute, 2021, 38(3): 1-8. (in Chinese))
- [3] 中华人民共和国水利部. 三峡工程公报 2020[R]. 北京: 中华人民共和国水利部, 2020.
- [4] 施媛媛,李一平,罗凡,等. 桉树人工林区水库底泥氮、磷和有机质时空分布特征[J]. 水资源保护,2018,34(5): 69-75. (SHI Yuanyuan, LI Yiping, LUO Fan, et al. Distribution of nitrogen, phosphorus and organic matter in sediments of reservoir in eucalyptus plantation [J]. Water Resources Protection, 2018, 34(5): 69-75. (in Chinese))
- [5] 张蔚,郁夏琰,徐怡,等. 三峡流量调节对长江口潮汐不对称的影响[J]. 河海大学学报(自然科学版),2020,48(2): 143-149. (ZHANG Wei, YU Xiayan, XU Yi, et al. Influence of discharge regulation by Three Gorges Dam on tidal asymmetry in Yangtze Estuary [J]. Journal of Hohai University (Natural Sciences), 2020, 48(2): 143-149. (in Chinese))
- [6] 侯利军,杨善印,陈达,等. 长江下游段岸线保护范围界定研究[J]. 河海大学学报(自然科学版),2022,50(6): 18-24. (HOU Lijun, YANG Shanyin, CHEN Da, et al. Study on definition of shoreline protection scope for the lower reaches of the Yangtze River [J]. Journal of Hohai University (Natural Sciences), 2022, 50(6): 18-24. (in Chinese))

- [7] 盛恩国,刘斌,张忠义,等.喀斯特地区供水水库营养演化历史重建[J].中国环境科学,2020,40(12):5403-5412. (SHENG Enguo, LIU Bin, ZHANG Zhongyi, et al. Reconstruction of trophic state changes in a karst water-supply reservoir[J]. China Environmental Science, 2020, 40(12):5403-5412. (in Chinese))
- [8] MEYERS P A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes [J]. Organic Geochemistry, 1997, 27 (5/6): 213-250.
- [9] GAO Xuelu, YANG Yuwei, WANG Chuanyuan. Geochemistry of organic carbon and nitrogen in surface sediments of coastal Bohai Bay inferred from their ratios and stable isotopic signatures [J]. Marine Pollution Bulletin, 2012, 64(6):1148-1155.
- [10] KE Zhixin, TAN Yehui, HUANG Liangmin, et al. Spatial distributions of $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ and C/N ratios in suspended particulate organic matter of a bay under serious anthropogenic influences: Daya Bay, China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2017, 114(1):183-191.
- [11] GUO Qingjun, WANG Chunyu, WEI Rongfei, et al. Qualitative and quantitative analysis of source for organic carbon and nitrogen in sediments of rivers and lakes based on stable isotopes [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, 195:110436.
- [12] DUAN Lizeng, ZHANG Hucai, CHANG Fengqin, et al. Isotopic constraints on sources of organic matter in surface sediments from two north-south oriented lakes of the Yunnan Plateau, Southwest China [J]. Journal of Soils and Sediments, 2022, 22(5):1597-1608.
- [13] 季宁宁,刘永,王圣瑞.洱海悬浮颗粒物和表层沉积物有机碳氮同位素来源特征及水质指示意义[J].湖泊科学,2022,34(1):118-133. (JI Ningning, LIU Yong, WANG Shengrui. The sources characteristics of stable isotope organic carbon and nitrogen in suspended particles and surface sediments in Lake Erhai and their water quality implications[J]. Journal of Lake Sciences, 2022, 34(1):118-133. (in Chinese))
- [14] WANG X H, XU Y J, ZHANG L. Watershed scale spatiotemporal nitrogen transport and source tracing using dual isotopes among surface water, sediments and groundwater in the Yiluo River Watershed, Middle of China [J]. Science of the Total Environment, 2022, 833:155180.
- [15] ZHANG Longjun, XUE Ming, WANG Min, et al. The spatiotemporal distribution of dissolved inorganic and organic carbon in the main stem of the Changjiang (Yangtze) River and the effect of the Three Gorges Reservoir [J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 2014, 119(5):741-757.
- [16] WANG Kai, PANG Yu, GAO Cheng, et al. Hydrological management affected dissolved organic matter chemistry and organic carbon burial in the Three Gorges Reservoir [J]. Water Research, 2021, 199:117195.
- [17] GRABB K C, DING Shuai, NING Xiaoyan, et al. Characterizing the impact of Three Gorges Dam on the Changjiang (Yangtze River): a story of nitrogen biogeochemical cycling through the lens of nitrogen stable isotopes [J]. Environmental Research, 2021, 195:110759.
- [18] 邹家祥,翟红娟.三峡工程对水环境与水生态的影响及保护对策[J].水资源保护,2016,32(5):136-140. (ZOU Jiaxiang, ZHAI Hongjuan. Impacts of Three Gorges Project on water environment and aquatic ecosystem and protective measures [J]. Water Resources Protection, 2016, 32(5):136-140. (in Chinese))
- [19] BAO Yuhai, GAO Peng, HE Xiubin. The water-level fluctuation zone of Three Gorges Reservoir: a unique geomorphological unit [J]. Earth-Science Reviews, 2015, 150:14-24.
- [20] MA Xiao, LI Ye, LI Bolin, et al. Nitrogen and phosphorus losses by runoff erosion: field data monitored under natural rainfall in Three Gorges Reservoir Area, China [J]. Catena, 2016, 147:797-808.
- [21] WILLISON J H M, LI Ruoxi, YUAN Xingzhong. Conservation and ecofriendly utilization of wetlands associated with the Three Gorges Reservoir [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, 20 (10): 6907-6916.
- [22] BERGLUND B E. Handbook of holocene palaeoecology and palaeohydrology [M]. Chichester: John Wiley and Sons, 1986.
- [23] MIDWOOD A J, BOUTTON T W. Soil carbonate decomposition by acid has little effect on $\delta^{13}\text{C}$ of organic matter [J]. Soil Biology and Biochemistry, 1998, 30(10):1301-1307.
- [24] STRAUSS H, MOORE T B. Abundances and isotopic compositions of carbon and sulfur species in whole rock and kerogen samples [M]//SCHOPF J W, KLEIN C. The Proterozoic Biosphere: A Multidisciplinary Study. Cambridge: Cambridge University Press, 1992:709-798.
- [25] WANG Shuai, RAO Wenbo, QIAN Jin, et al. Phosphorus species in bottom sediments of the Three Gorges Reservoir during low and high water level periods [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27 (15): 17923-17934.
- [26] STOCK B C, JACKSON A L, WARD E J, et al. Analyzing mixing systems using a new generation of Bayesian tracer mixing models [J]. PeerJ, 2018, 6:e5096.
- [27] DING He, ZHU Changfeng, ZHANG Kai, et al. Source and composition of sedimentary organic matter in the head of Three Gorges Reservoir: a multiproxy approach using

- $\delta^{13}\text{C}$, lignin phenols, and lipid biomarker analyses [J]. *Acta Geochimica*, 2017, 36 (3) :452-455.
- [28] GALY V, BEYSSAC O, FRANCE-LANORD C, et al. Recycling of graphite during himalayan erosion: a geological stabilization of carbon in the crust [J]. *Science*, 2008, 322 (5903) :943-945.
- [29] KEIL R G, MAYER L M, QUAY P D, et al. Loss of organic matter from riverine particles in deltas [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61 (7) :1507-1511.
- [30] 马倩倩, 魏星, 吴莹, 等. 三峡大坝建成后长江河流表层沉积物中有机物组成与分布特征 [J]. *中国环境科学*, 2015, 35 (8) :2485-2493. (MA Qianqian, WEI Xing, WU Ying, et al. Composition and distribution of organic matter in the surface sediments of the Changjiang River in post-Three Gorges Dam period [J]. *China Environmental Science*, 2015, 35 (8) :2485-2493. (in Chinese))
- [31] MEYERS P A, ISHIWATARI R. Lacustrine organic geochemistry: an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments [J]. *Organic Geochemistry*, 1993, 20 (7) :867-900.
- [32] 卢凤云, 刘竹青, 季宏兵. 潮白河上游有机质的碳、氮稳定同位素分析及来源探讨 [J]. *中国科学: 地球科学*, 2012, 42 (12) :1912-1922. (LU Fengyun, LIU Zhuqing, JI Hongbing. Carbon and nitrogen isotopes analysis and sources of organic matter in the upper reaches of the Chaobai River near Beijing, China [J]. *Science China: Earth Sciences*, 2012, 42 (12) :1912-1922. (in Chinese))
- [33] THORP J H, DELONG M D, GREENWOOD K S, et al. Isotopic analysis of three food web theories in constricted and floodplain regions of a large river [J]. *Oecologia*, 1998, 117 (4) :551-563.
- [34] BOUTTON T W. Stable carbon isotope ratios of natural materials: II. atmospheric, terrestrial, marine, and freshwater environments [M]//COLEMAN D C, FRY B. *Carbon Isotope Techniques*. London: Academic Press, 1991:173-185.
- [35] BIANCHI T S, MITRA S, MCKEE B A. Sources of terrestrially-derived organic carbon in lower Mississippi River and Louisiana shelf sediments: implications for differential sedimentation and transport at the coastal margin [J]. *Marine Chemistry*, 2002, 77 (2/3) :211-223.
- [36] KRULL E, HAYNES D, LAMONTAGNE S, et al. Changes in the chemistry of sedimentary organic matter within the Coorong over space and time [J]. *Biogeochemistry*, 2009, 92 (1/2) :9-25.
- [37] 孙晓梅, 刘绍平, 段辛斌, 等. 长江中游江段浮游生物群落结构及其与环境因子的关系 [J]. *淡水渔业*, 2021, 51 (3) :3-12. (SUN Xiaomei, LIU Shaoping, DUAN Xinbin, et al. Plankton community structure and its relationship with environmental factors in the middle reaches of the Yangtze River [J]. *Freshwater Fisheries*, 2021, 51 (3) :3-12. (in Chinese))
- [38] BATTLE J M, MIHUC T B. Decomposition dynamics of aquatic macrophytes in the lower Atchafalaya, a large floodplain river [J]. *Hydrobiologia*, 2000, 418 (1) :123-136.
- [39] FREEMAN C, OSTLE N J, FENNER N, et al. A regulatory role for phenol oxidase during decomposition in peatlands [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2004, 36 (10) :1663-1667.
- [40] 王心怡, 李中乔, 金海燕, 等. 应用木质素示踪楚科奇海表层沉积物中有机碳的来源和降解程度 [J]. *海洋学报*, 2017, 39 (10) :19-31. (WANG Xinyi, LI Zhongqiao, JIN Haiyan, et al. Sources and degradation of organic carbon in the surface sediments across the Chukchi Sea, insights from lignin phenols [J]. *Haiyang Xuebao*, 2017, 39 (10) :19-31. (in Chinese))
- [41] WU Ying, EGLINTON T I, ZHANG Jing, et al. Spatiotemporal variation of the quality, origin, and age of particulate organic matter transported by the Yangtze River (Changjiang) [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2018, 123 (9) :2908-2921.
- [42] ŽVAB ROŽIČ P, DOLENEC T, LOJEN S, et al. Using stable nitrogen isotopes in *Patella* sp. to trace sewage-derived material in coastal ecosystems [J]. *Ecological Indicators*, 2014, 36 :224-230.
- [43] 王毛兰, 赖建平, 胡珂图, 等. 鄱阳湖表层沉积物有机碳、氮同位素特征及其来源分析 [J]. *中国环境科学*, 2014, 34 (4) :1019-1025. (WANG Maolan, LAI Jianping, HU Ketu, et al. Compositions and sources of stable organic carbon and nitrogen isotopes in surface sediments of Poyang Lake [J]. *China Environmental Science*, 2014, 34 (4) :1019-1025. (in Chinese))
- [44] GEARING J N. The use of stable isotope ratios for tracing the nearshore-offshore exchange of organic matter [M]//JANSSON B O. *Coastal-Offshore Ecosystem Interactions*. Berlin: Springer, 1988:69-101.
- [45] HEATON T H E. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: a review [J]. *Chemical Geology: Isotope Geoscience Section*, 1986, 59 :87-102.
- [46] MARIOTTI A, LANDREAU A, SIMON B. ^{15}N isotope biogeochemistry and natural denitrification process in groundwater: application to the chalk aquifer of northern France [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1988, 52 (7) :1869-1878.
- [47] RUIZ-FERNÁNDEZ A C, HILLAIRE-MARCEL C, GHALEB B, et al. Recent sedimentary history of anthropogenic impacts on the Culiacan River Estuary, northwestern Mexico: geochemical evidence from organic matter and nutrients [J]. *Environmental Pollution*, 2002, 118 (3) :365-377.

(下转第 194 页)

- Comparative application of different base flow segmentation methods in the transition zone between Qinling Mountains and Loess Plateau and its evolution law [J]. Journal of North China University of Water Resources and Electric Power (Natural Science Edition), 2022, 43 (3): 1-10. (in Chinese))
- [21] 吕向林,姬世保,仇亚琴,等. 汾河流域上游基流特征及其影响因素[J]. 水资源保护, 2022, 38(2): 147-153. (LU Xianglin, JI Shibao, QIU Yaqin, et al. Characteristics of base flow in upstream of Fen River Basin and its influencing factors[J]. Water Resources Protection, 2022, 38(2): 147-153. (in Chinese))
- [22] SMAKHITIN VU. Low flow hydrology: a review[J]. Journal of Hydrology, 2001, 240(3/4): 147-186.
- [23] 胡彩虹,姚依晨,刘成帅,等. 降雨雨型对城市内涝的影响[J]. 水资源保护, 2022, 38(6): 15-21. (HU Caihong, YAO Yichen, LIU Chengshuai, et al. Effects of rainfall patterns on urban waterlogging [J]. Water Resources Protection, 2022, 38(6): 15-21. (in Chinese))
- [24] 宋为威,逢勇. 不同行政区入秦淮河污染物通量分担率研究[J]. 水资源保护, 2018, 34(3): 91-95. (SONG Weiwei, PANG Yong. Study on pollutant flux sharing rate of different administrative areas in Qinhuai River [J]. Water Resources Protection, 2018, 34(3): 91-95. (in Chinese))
- [25] 严长安,杜展鹏,姚波,等. 滇池宝象河流域氮磷流失空间格局解析[J]. 环境科学研究, 2020, 33(12): 2695-2704. (YAN Chang'an, DU Zhanpeng, YAO Bo, et al. Spatial pattern analysis of nitrogen and phosphorus losses in Baoliang River watershed of Dianchi Lake [J]. Research of Environmental Sciences, 2020, 33(12): 2695-2704. (in Chinese))
- [26] 程国微,杜展鹏,严长安,等. 水质监测频率与极端气候对高原湖泊入湖河流氮磷通量估算的影响[J]. 环境科学学报, 2020, 40(11): 3982-3989. (CHENG Guowei, DU Zhanpeng, YAN Chang'an, et al. Impacts of water quality monitoring frequency and extreme climate on the estimation of nitrogen and phosphorus fluxes in river of Plateau Lake basin [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2020, 40(11): 3982-3989. (in Chinese))
- [27] 喻一,宋芳,赵志杰,等. 深圳河口口近 10 年典型污染物通量变化研究[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2020, 56(3): 460-470. (YU Yi, SONG Fang, ZHAO Zhijie, et al. A study of pollutant loads variations in Shenzhen River estuary in recent decade [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2020, 56(3): 460-470. (in Chinese))
- [28] 陈炼钢,陈俊鸿,陈黎明,等. 基于 LOADEST 和卡尔曼滤波的河流污染通量过程估算[J]. 水利水电技术, 2019, 50(10): 138-144. (CHEN Liangang, CHEN Junhong, CHEN Liming, et al. Estimation on river pollution flux based on LOADEST and Kalman filtering [J]. Water Resources and Hydropower Engineering, 2019, 50(10): 138-144. (in Chinese))
- [29] 金亚楠,张柏发,郝韵,等. 基于 LOADEST 模型和小波变换的河流氮磷污染动态分析[J]. 浙江农业学报, 2020, 32(9): 1692-1701. (JIN Yanan, ZHANG Baifa, HAO Yun. Dynamic analysis of river nitrogen and phosphorus pollution based on LOADEST model and wavelet transform [J]. Acta Agriculturae Zhejiangensis, 2020, 32(9): 1692-1701. (in Chinese))
- [30] 李秦. 西南山区城市河流健康评价研究: 以普洱市思茅河为例[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2019.
- [31] SCHILLING K, ZHANG Youkuan. Baseflow contribution to nitrate-nitrogen export from a large, agricultural watershed, USA [J]. Journal of Hydrology, 2004, 295(1/2/3/4): 305-316.
- [32] JIANG Jin, AN Na, ZHANG Yi, et al. Influence of rainfall run-off in hydrologic process on non-point pollution [J]. Agricultural Science & Technology, 2012, 13(2): 380-383, 444.
- [33] 沈泓. 双港流域河流磷污染的特征与源解析研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2021.
- [34] 李文超,雷秋良,翟丽梅,等. 流域氮素主要输出途径及变化特征[J]. 环境科学, 2018, 39(12): 5375-5382. (LI Wenchao, LEI Qiuliang, ZHAI Limei, et al. Seasonal changes of the pathways of nitrogen export from an agricultural watershed in China [J]. Environmental Science, 2018, 39(12): 5375-5382. (in Chinese))
- (收稿日期: 2023-02-02 编辑: 熊水斌)

(上接第 168 页)

- [48] SIGMAN D M, ALTABET M A, FRANCOIS R, et al. The isotopic composition of diatom-bound nitrogen in Southern Ocean sediments [J]. Paleoceanography, 1999, 14(2): 118-134.
- [49] 林晓,史书,木志坚,等. 稻田空间分布格局对三峡库区农业小流域径流氮排放的影响[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2017, 39(6): 28-35. (LIN Xiao, SHI Shu, MU Zhijian, et al. Impact of spatial distribution pattern of paddy fields on runoff nitrogen export from a small agricultural watershed in the Three Gorges Reservoir area [J]. Journal of Southwest University (Natural Science Edition), 2017, 39(6): 28-35. (in Chinese))
- [50] ZHAO Yunyun, ZHENG Binghui, JIA Haifeng, et al. Determination sources of nitrates into the Three Gorges Reservoir using nitrogen and oxygen isotopes [J]. Science of The Total Environment, 2019, 687: 128-136.
- (收稿日期: 2022-09-27 编辑: 施业)