

浦阳江中下游氮分布特征及来源解析

张毅敏^{1,2,3}, 桂浩翔^{1,2}, 陈婷², 张志伟², 高月香^{2,4}, 于江华¹

(1. 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 江苏 南京 210044; 2. 生态环境部南京环境科学研究所, 江苏 南京 210042; 3. 宁夏大学地理科学与规划学院, 宁夏 银川 750021; 4. 河海大学环境学院, 江苏 南京 210098)

摘要: 基于2022—2023年绍兴市浦阳江中下游水体中TN、NO₃⁻、NO₂⁻和NH₄⁺质量浓度数据, 分析了氮污染的主要形态、质量浓度和负荷的空间分布, 并通过正向溯源法(现场监测、产排污系数法、SWAT模型)及反向溯源法(氮氧稳定同位素方法)探讨了氮污染来源。结果表明: 地表水氮污染以硝态氮为主, 旱季TN质量浓度显著高于雨季($p < 0.05$), 城镇及农业分布地区氮素指标质量浓度高于其他区域; 2022年流域内TN负荷以生活源(58.7%)为主, 其次为农业源(39.5%); TN高负荷地区主要分布在人口密集的浦阳江下游干流沿岸以及农田分布较多的子流域; TN负荷与降水量之间存在较强的正相关性($p < 0.01$), 并在雨季的6月达到最高值; 城市化程度和生活区集群对 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值有较大影响, 流域硝酸盐来源以生活污水为主(平均占比54.5%); 不同支流的硝酸盐来源也存在差异, 土地利用类型及城镇化水平是主要驱动因素。

关键词: 氮负荷; 硝酸盐来源; 稳定同位素; SWAT模型; 浦阳江流域

中图分类号: X52

文献标志码: A

文章编号: 1004-6933(2024)06-0206-09

Distribution patterns and source analysis of nitrogen in middle and lower reaches of the Puyang River//ZHANG Yimin^{1,2,3}, GUI Haoxiang^{1,2}, CHEN Ting², ZHANG Zhiwei², GAO Yuexiang^{2,4}, YU Jianghua¹ (1. College of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China; 2. Nanjing Institute of Environmental Science, MEE, Nanjing 210042, China; 3. School of Geography and Planning University, Ningxia University, Yinchuan 750021, China; 4. School of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: Based on the data of total nitrogen (TN), nitrate (NO₃⁻), nitrite (NO₂⁻), and ammonium (NH₄⁺) mass concentrations in the middle and lower reaches of the Puyang River in Shaoxing City from 2022 to 2023, this study analyzes the primary forms, concentration levels, and spatial distribution of nitrogen pollution. The sources of nitrogen pollution were investigated by using both forward tracing methods (field monitoring, emission coefficient approach, and SWAT model) and reverse tracing methods (nitrogen and oxygen stable isotope methods). The results indicate that nitrogen pollution in surface water is predominantly in the form of nitrate nitrogen, with TN mass concentrations in the dry season significantly higher than that in the rainy season ($p < 0.05$). Higher nitrogen levels were observed in urban and agricultural areas compared to other regions. In 2022, domestic sewage sources accounted for the largest share of TN load (58.7%), followed by agricultural sources (39.5%). Areas with high TN load were concentrated along the densely populated lower reaches of the Puyang River and in sub-watersheds with extensive farmland. There was a strong positive correlation between TN load and precipitation ($p < 0.01$), reaching the highest value in June during the rainy season. The degree of urbanization and residential clustering significantly influenced $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ values, with domestic sewage identified as the primary source of nitrate in the watershed (averaging 54.5%). The sources of nitrate in different tributaries also vary, driven largely by land use types and urbanization levels.

Key words: nitrogen load; source of nitrogen; stable isotopes; SWAT model; Puyang River Watershed

人类的生产活动向环境中排放了大量的硝酸盐(NO₃⁻), 过量的NO₃⁻通过地表或地下径流进入到河

湖水体, 最终汇入海洋。水中NO₃⁻含量的增大会导致水体富营养化, 引发河湖蓝藻及海洋赤潮, 对水生

基金项目: 全国第二次污染源普查农业源入水污染负荷核算项目(2110399); 江苏省研究生科研与实践创新计划项目(SJCX23_0413)

作者简介: 张毅敏(1965—), 女, 研究员, 博士, 主要从事流域水生态保护与修复研究。E-mail: zym7127@163.com

通信作者: 高月香(1981—), 女, 副研究员, 硕士, 主要从事流域水生态保护与修复研究。E-mail: gyx@nies.org

态系统产生负面影响。此外,饮用水中的高含量 NO_3^- 甚至与人类的多种疾病有密切关联^[1]。

按照排放方式,水体中的氮素主要来源有点源污染和非点源污染^[2]。点源污染主要为经污水处理厂处理后排入水体的生活污水、集中式畜禽养殖场尾水及工业废水等,非点源污染则主要来自农业施肥、分散式畜禽养殖、部分农村生活污水以及大气沉降等^[3]。目前,污染物负荷估算和污染来源识别的方法可分为正向溯源及反向溯源^[4]。正向溯源从污染源的角度出发,模拟水体污染物的迁移转化过程,侧重于预测接纳水体的污染物质量浓度、负荷及过程识别,常见方法有产排污系数法^[5]和数学模型法^[6-8]。产排污系数法多为单一指数,如输出系数法、水质指数法等,该类方法简单但准确度低^[9-10];数学模型法是基于应用场景和地理尺度选取模型,常见的数学模型包括 MIKE、SWAT、SWMM 等^[11-12]。正向溯源机理性强但参数多且过程复杂^[13-16],溯源的对象有限。反向溯源是基于污染源指纹图谱特征,从接纳水体的污染物特征角度来追溯其来源信息,定性或定量分析污染源与水体污染物之间的因果关系及贡献大小,常见方法包括多元统计法、稳定同位素方法和三维荧光光谱等^[17-18],多用于对农业非点源和各种工业点源污染物贡献率的计算,如 Chen 等^[19]利用氮氧稳定同位素结合 MixSIAR 模型对矿区地表水 NO_3^- 来源和转化过程进行研究,发现化肥和生活污水贡献了大部分 NO_3^- ,硝化作用是土壤中氮素的主要转化途径。

杭州湾地区城市化进程快,人类活动密集,地表水污染问题严重,区域水体污染的防治为重点关注问题。浦阳江是注入杭州湾的入海河流之一,沿江分布有大面积的城镇及农业种植区,TN 污染问题较突出,2021—2022 年国控涓池断面 TN 质量浓度平均值为 2.9 mg/L,超标率为 62.5% (当地 TN 控制目标值为 2.5 mg/L),地表水 TN 污染问题亟须解决。本文基于 2022—2023 年浦阳江中下游的水质监测数据,综合运用正向溯源法(现场监测、产排污系数法、SWAT 模型)及反向溯源法(氮氧稳定同位素方法),系统性地研究浦阳江流域河流中氮污染的主要形态、质量浓度及负荷空间分布特征,以及各种氮来源的贡献度,以期制定有效的氮污染管理措施提供理论支撑。

1 研究区概况及样品采集和测定

1.1 研究区概况

浦阳江水系属钱塘江流域,经杭州湾汇入东海,河流主体位于浙江省绍兴市诸暨市,在诸暨市内集

水面面积约 2 190 km²,主要支流有开化江、五泄江、枫桥江等(图 1)。流域地处亚热带季风气候区,多年平均气温 16.3℃,年平均降水量 1 373.6 mm^[20]。流域由东部会稽山低山丘陵、西部龙门山低山丘陵、中部浦阳江河谷盆地和北部河网平原组成^[21],城镇及人口主要分布在干流中下游,沿河分布有农业种植区。

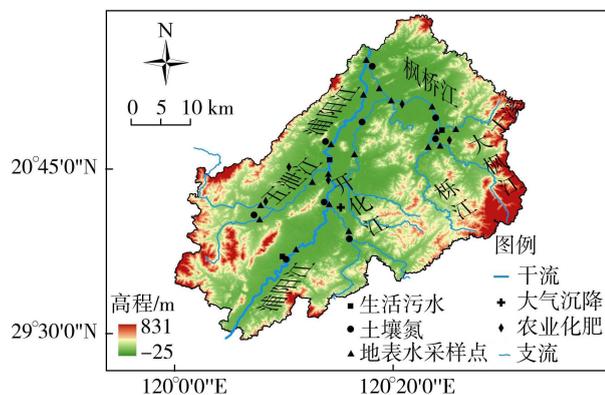


图 1 浦阳江流域及采样点分布

Fig. 1 Distribution of water sampling sites in the Puyang River Watershed

1.2 样品采集

2022 年(7 月、9 月、12 月)和 2023 年(4 月、8 月、12 月)共进行了 6 次监测采样,并根据实际降水情况将监测期分为雨季(2022 年 7 月、9 月,2023 年 8 月)和旱季(2022 年 12 月,2023 年 4 月、12 月)。共布设 18 个河流(地表水)采样点(图 1),每个采样点分别在水体表层 0.5 m 处采集水样 500 mL。此外,还收集了土壤氮(9 个)、农业化肥(5 个)、大气沉降(3 个)及生活污水(9 个)样本。其中土壤氮样品从代表不同土壤利用类型的地点采集,农业化肥购自当地农资经营部,设置大气沉降装置以收集干湿沉降样品。所有液体样品均通过 0.45 μm 纤维素滤膜现场过滤,过滤后的样品装入聚乙烯塑料瓶中,24 h 内运送到实验室储存在 -20℃ 以下的冰箱中。所有固体样品经过冷冻干燥和筛选之后,用于测量物理化学指标和稳定同位素。

1.3 样品测定

使用便携式多参数水质分析仪(Professional Plus, YSI, 美国)现场测定 pH 值、温度(T)、溶解氧(DO)、电导率和氧化还原电位,仪器在测定之前进行校准。使用连续流动分析仪(Skalar San++, 相对标准偏差小于或等于 1.5%)测定 TN、 NH_4^+-N 、 NO_3^--N 和 NO_2^--N 的含量。

样品的同位素组成($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 、 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$)利用稳定同位素比值质谱仪(MAT253, Thermo Fisher, 美国)测定。采用反硝化细菌法^[22]进行前处理,通过

金黄色假单胞菌将 NO_3^- 转化为一氧化二氮(N_2O)，分离纯化后进入稳定同位素比值质谱仪进行检测。

2 研究方法

2.1 TN 负荷核算

基于历年《绍兴市统计年鉴》等资料中的绍兴市浦阳江流域污染源相关基础数据,对绍兴市浦阳江流域 2022 年农业源(种植业、畜禽养殖业、水产养殖业)、生活源(城镇生活污水及农村生活污水)和工业源污染物进行 TN 负荷计算。各项污染源的具体计算方法及参数参考生态环境部于 2021 年 6 月发布的《排放源统计调查产排污核算方法和系数手册》。

2.2 SWAT 模型构建

2.2.1 数据来源

通过收集浦阳江流域相关空间数据及属性数据构建 SWAT 模型。其中,空间数据包括流域数字高程数据(DEM)、河网水系分布、土地利用类型和土壤类型等,属性数据包括流域气象资料、土壤属性、水文资料、污染源数据。

DEM 为美国国家航空航天局的全球 12.5 m 分辨率数据。土地利用类型数据来自中国科学院地理科学与资源研究所的 2020 年国家尺度 1:10 比例尺土地利用遥感监测数据库(CNLUCC)。土壤数据由土壤空间数据和土壤属性数据组成,其中土壤空间数据来自世界土壤数据库(HWSD V1.2),中国数据源来自中国科学院南京土壤研究所提供的 1:100 万全国第二次土地调查数据;土壤属性数据来自世界土壤数据库(HWSD V2.0),土壤的阴离子交换孔隙度和湿密度等数据直接由 HWSD V2.0 数据库获取,土壤层结构、有效持水量、饱和导水率使用 SPAW 软件计算,土壤侵蚀力根据经验公式^[23]计算。研究区的气象数据来自欧洲中期天气预报中心(ECMWF)日尺度数据集。

2.2.2 模型建立

基于 DEM 和实测河网水系图对研究区进行子流域划分,共将浦阳江流域划分为 35 个子流域。将土地利用类型、土壤属性和坡度等土壤参数阈值设定为 10%,将 35 个子流域划分为 261 个水文响应单元。

2.2.3 模型率定与验证

采用诸暨市浣纱桥水文站 2015—2022 年实测流量数据对径流模拟结果进行率定和验证。其中,2015 年为预热期,2016—2020 年为率定期,2021—2022 年为验证期。以浣纱桥 2018—2022 年 TN 监测数据对 TN 模拟结果进行率定和验证,其中 2018 年为预热期,2019—2021 年为率定期,2022 年

为验证期。径流及 TN 的率定参数根据文献[24-25]进行选择,分别确定 10 个径流率定参数及 11 个 TN 率定参数,并利用 SWAT-CUP2012 软件进行参数敏感性排序和参数最优值确定。以决定系数(R^2)和纳什效率系数(NSE)对模型结果进行评价,一般来说,当 R^2 大于或等于 0.6 并且 NSE 大于或等于 0.5 时,可认为模型的拟合结果可信^[26]。

2.3 贝叶斯同位素混合模型

本研究使用 R 语言中的稳定同位素混合模型(MixSIAR 模型)量化 5 种主要的硝酸盐来源(大气沉降、生活污水、土壤氮、农业化肥和畜禽粪便)对浦阳江中下游水体硝酸盐的贡献率。MixSIAR 模型是基于贝叶斯混合模型开发的,该模型通过狄利克雷分布构建贝叶斯先验过程,再利用贝叶斯方法使用完整的源数据来生成源贡献的后验分布^[27]。

3 结果与分析

3.1 氮质量浓度时空分布特征

由表 1 可知,地表水整体呈弱酸性或中性(pH 值为 5.9~7.5),平均值为 6.7,整体波动较小。 ρ_{DO} 范围为 3.1~19.4 mg/L,不同季节波动较大:其中,雨季 ρ_{DO} 总体偏低,平均值为 4.8 mg/L;旱季 ρ_{DO} 较高,平均值为 10.8 mg/L,水体整体处于好氧环境,有利于水体中硝化作用的发生。

ρ_{TN} 为(2.81±0.88)mg/L,其中雨季为(2.44±0.72)mg/L,旱季为(3.19±0.82)mg/L(表 1),整体上旱季 TN 质量浓度高于雨季,且差异显著($p < 0.05$)。雨季多处于夏秋季节,河水温度较高,微生物更为活跃,使 TN 分解较快。且雨季水量较大,对河流的 TN 能够起到一定的稀释作用。此外,旱季河流 TN 质量浓度较高的原因,还可能是 11 月和 4 月有农业施肥活动,河水氮质量浓度会受到农业化肥的影响,过剩的氮素会通过地表径流或地下径流进入水体。由图 2 可知,流域的 4 条主要支流中,东江 TN 质量浓度最高,为(2.98±0.80)mg/L,开化江 TN 质量浓度最低,为(2.11±0.76)mg/L,这是由于开化江流经区域居民点及耕地较少,人类活动产生的干扰有限。由于浦阳江下游干流部分流经诸暨市城区,经济发展效应和人口规模效应对水质改善往往呈负向效应^[28],因此 TN 质量浓度较高。 NO_3^- -N 在 TN 中所占的比例最大(64%±13%),是研究区水体氮的主要存在形式。雨季、旱季 NO_3^- -N 质量浓度分别为(1.54±0.64)、(2.12±0.72)mg/L,旱季 NO_3^- -N 质量浓度高于雨季,但无显著性差异($p > 0.05$)。 $\rho(\text{NO}_3^-$ -N)的时空变化特征与 ρ_{TN} 一致。

表 1 浦阳江中下游流域采样期间的理化指标

Table 1 Physical and chemical indicators in middle and lower reaches of the Puyang River Watershed during sampling period

采样时间	统计值	$T/^\circ\text{C}$	pH 值	$\rho_{\text{DO}}/(\text{mg/L})$	$\rho(\text{NO}_3^-)/(\text{mg/L})$	$\rho(\text{NO}_2^-)/(\text{mg/L})$	$\rho(\text{NH}_4^+)/(\text{mg/L})$	$\rho_{\text{TN}}/(\text{mg/L})$
2022 年 7 月	最小	27.9	6.2	3.9	0.71	0.02	0.05	1.42
	最大	33.7	7.3	5.4	2.53	0.15	0.39	3.38
	平均	31.6	6.9	4.4	1.55	0.08	0.19	2.52
2022 年 9 月	最小	25.1	6.7	4.4	0.25	0.02	0.05	0.84
	最大	28.1	7.4	8.0	3.37	0.54	0.41	4.23
	平均	26.5	7.0	5.7	1.84	0.15	0.13	2.71
2023 年 8 月	最小	25.9	6.5	3.1	0.53	0.01	0.09	0.87
	最大	34.6	7.5	7.0	1.96	0.07	0.68	3.08
	平均	29.7	6.7	4.2	1.24	0.04	0.35	2.09
雨季	平均	29.3	6.9	4.8	1.54	0.09	0.19	2.44
	标准差	0.1	1.3	0.4	0.64	0.10	0.17	0.72
2022 年 12 月	最小	10.9	5.9	5.7	1.20	0.02	0.06	1.73
	最大	15.0	6.4	16.3	3.40	0.11	0.66	3.92
	平均	12.5	6.1	9.7	2.53	0.06	0.28	3.09
2023 年 4 月	最小	18.5	6.5	5.0	1.03	0.01	0.01	1.94
	最大	21.6	7.3	10.3	3.00	0.06	0.91	4.55
	平均	20.0	6.8	7.0	1.82	0.04	0.47	3.26
2023 年 12 月	最小	6.9	6.8	9.0	1.13	0.01	0.25	1.81
	最大	14.6	6.9	19.4	3.61	0.10	1.68	5.30
	平均	9.8	6.9	15.6	2.01	0.05	0.93	3.22
旱季	平均	14.1	6.6	10.8	2.12	0.05	0.56	3.19
	标准差	4.6	0.4	4.5	0.72	0.02	0.41	0.82

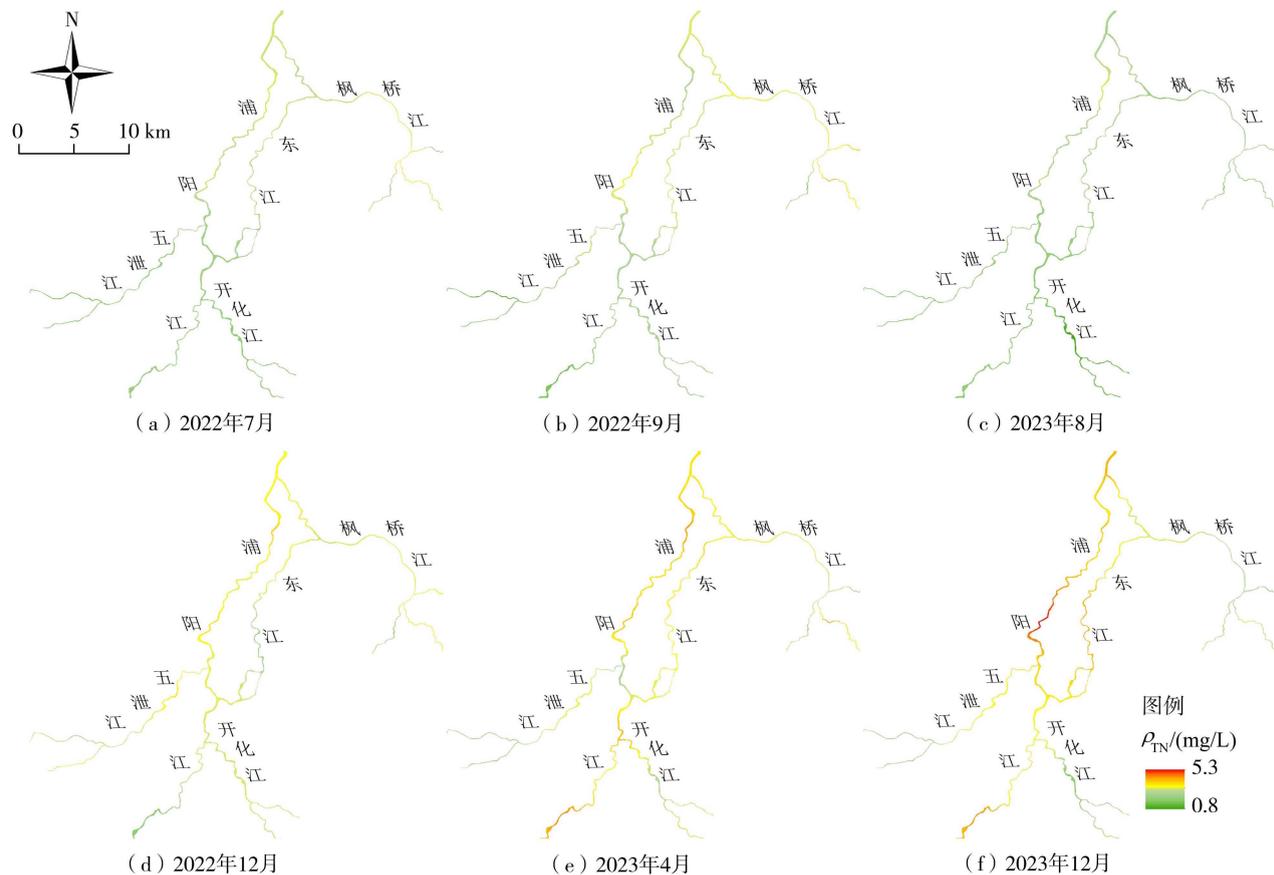


图 2 浦阳江流域 TN 质量浓度时空分布

Fig. 2 Spatiotemporal distribution of TN concentration in the Puyang River Watershed

3.2 TN 负荷核算及时空分布特征

3.2.1 TN 负荷核算

基于产排污系数法,得到 2022 年浦阳江流域 TN 负荷核算结果:农业源中的种植业、畜牧养殖业、水产养殖业的 TN 排放量分别为 846.1、30.9、76.3 t,生活源的城镇、农村生活污水的 TN 排放量分别为 892.4、522.3 t,工业源(集中式污染治理设施)的 TN 排放量为 42.5 t。流域水体 TN 来源以生活源为主(58.7%),其次是农业源(39.5%),工业源最少(1.8%)。生活源中,以城镇生活污水来源占比居多(63.1%);农业源中,以种植业来源居多(88.8%)。

3.2.2 TN 负荷时空分布

SWAT 模型的率定与验证结果见表 2。径流与 TN 负荷的率定和验证结果均符合要求,说明模型在研究区域内有较好的适用性。

表 2 SWAT 模型的率定及验证结果

Table 2 Calibration and verification results of SWAT model

模拟期	径流		TN	
	R^2	NSE	R^2	NSE
率定期	0.75	0.73	0.60	0.50
验证期	0.76	0.60	0.85	0.68

如图 3 所示,各子流域年单位面积 TN 负荷范围为 $(12.00 \pm 3.00) \text{ kg/hm}^2$,差异性较大。TN 高负荷地区主要分布在人口密集的浦阳江下游干流沿岸,如 5、10、11、14、16 号子流域,其次为农田分布较多的 31、33 和 35 号子流域。根据 TN 负荷核算结果,流域内生活源的 TN 排放量(1414.7 t)远大于种植业 TN 排放量(846.1 t),因而人口密集的浦阳江下游干流沿岸地区 TN 流失更加明显。研究^[25]表明,表层土壤的 TN 流失量与其含量成正比。氮肥是我国农业地区使用量最大、使用频次最高的肥料,

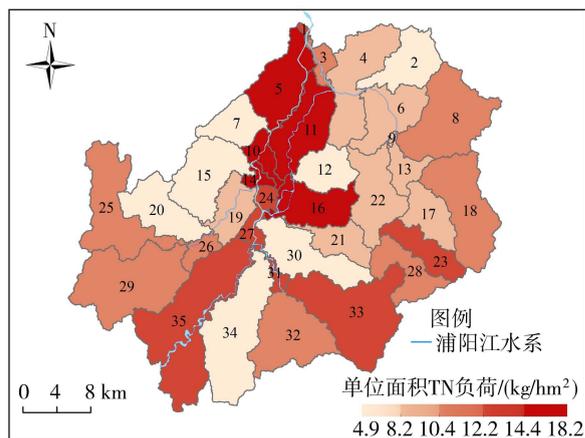


图 3 浦阳江流域 2022 年 TN 负荷空间分布

Fig. 3 Spatial distribution of TN load in the Puyang River Watershed in 2022

是农业面源污染的主要来源^[29]。我国的氮肥施用量居世界首位,而利用率仅为 28%~41%^[30],未利用的氮肥进入农田土壤后会随着径流进入水体,因此农业发达地区 TN 负荷往往越高,Wang 等^[31],在对长江流域氮负荷时空变化的研究中也得出相似结论。此外,受到支流汇流的影响,干流下游的子流域 TN 负荷高于上游的子流域 TN 负荷。

图 4 为浦阳江流域 2022 年月降水量与月平均流量、月 TN 负荷的年内变化。浦阳江流域属亚热带季风气候,每年 5—9 月为雨季。受到降雨及径流的影响,TN 负荷在雨季的 6 月达到最高值。TN 负荷与降水量之间存在较强的正相关性($p < 0.01$),降水量和降雨强度的增加更容易造成地表冲刷和土壤侵蚀,土壤中的氮跟随径流进入水体,造成 TN 负荷增大,同时降水量的增加还会导致河道水力停留时间减少,降低水体自净能力,从而增大 TN 负荷^[32]。在雨季适当削减化肥用量或采取有效的营养物拦截措施能够减少土壤中 TN 的流失^[33]。月 TN 负荷与月降水量的相关性比与河流月平均流量的相关性更高,这是由于径流量虽然由降水过程驱动,同时也受到土壤含水量、地下水特征、水库调节等多种因素的影响^[34]。汇水区 TN 负荷越大,河流 TN 质量浓度通常就越高。但是研究区 TN 负荷在雨季较大,而 TN 质量浓度在旱季较高,这是由于雨季内高流量稀释了河流的 TN,而当旱季 TN 质量浓度足够高时,流量对其的稀释作用会减弱甚至消失^[31]。

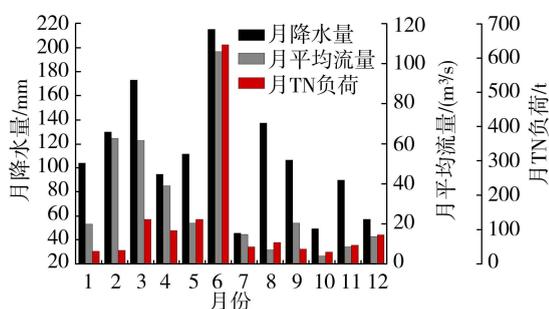


图 4 浦阳江流域月降水量与月平均流量、月 TN 负荷的年内变化

Fig. 4 Intra-annual variations of monthly precipitation, average monthly flow, and monthly TN load in the Puyang River Watershed

3.3 水体 NO_3^- 的来源解析

3.3.1 NO_3^- 氮氧同位素特征

浦阳江流域雨季 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 为 $(6.04 \pm 3.91) \text{ ‰}$,旱季为 $(10.19 \pm 3.47) \text{ ‰}$;雨季 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 为 $(1.44 \pm 2.05) \text{ ‰}$,旱季为 $(6.07 \pm 1.47) \text{ ‰}$ 。氮氧稳定同位素变化范围较大,说明地表水受到多种氮来源的影响。

雨季 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 显著低于旱季($p < 0.01$),这是由于与生活污水和粪便来源相比,土壤氮和化肥中的 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 通常较低^[35],而雨季地表径流容易对土壤及种植业土地造成冲刷,造成水体 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 降低。旱季处于冬春季节,雨量减少使河道中水量降低,生活污水占比增大,而生活污水中的 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 通常较高,造成水体 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 升高。空间上,浦阳江下游干流及五泄江沿岸分布着较大面积的城镇用地以及3座污水处理厂,这些区域的 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 较大,相比之下,受人类活动影响较小的支流枫桥江流域以及开化江流域的 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 较小,这说明 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 与城市化程度和生活区能很好地对应。

雨季 $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ 普遍较低,这可能是夏季高温期间硝化作用更加强烈导致的^[36]。在地表水中,硝化细菌利用周围空气中约1/3的氧原子和周围水中2/3的氧原子将铵氧化为 NO_3^- ^[37],因此水体中硝化作用产生的 $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ 的理论值可以根据当地 H_2O 中的 $\delta^{18}\text{O}$ 值和空气中 $\delta^{18}\text{O-O}_2(+23.5\text{‰})$ ^[38]进行估算。研究区雨季水体 $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ 值范围为 $-7.62\text{‰} \sim -6.28\text{‰}$,因此雨季原位硝化产生的 $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ 的理论范围为 $-7.62\text{‰} \sim +3.65\text{‰}$ 。本文雨季大部分点位的值均位于该范围内,说明水体发生了硝化作用。

基于研究区内各污染源的氮氧同位素特征值,结合文献中氮来源的典型范围进行对比确定各项氮来源范围值域(图5)。整体上,浦阳江流域水体 NO_3^- 来源主要为土壤氮、农业化肥、生活污水及畜禽粪便。雨季多数监测点位于土壤氮及其与生活污水、畜禽粪便的重叠区域,少数监测点位于土壤氮及其与农业化肥的重叠区域,旱季则基本位于土壤氮及其与生活污水、畜禽粪便的重叠区域。表明生活污水和畜禽粪便是研究区内 NO_3^- 的主要来源,但是在雨季,会受到土壤氮和农业化肥的一定影响。

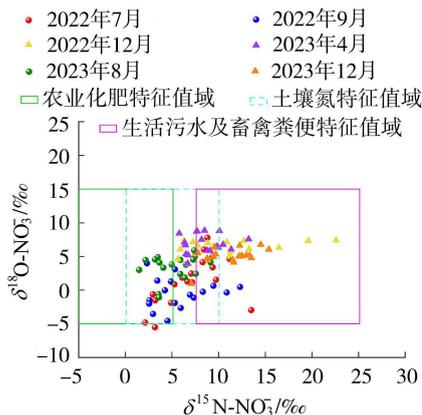


图5 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ 双源图

Fig. 5 Double source diagram of $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$

3.3.2 NO_3^- 来源计算

氮能够在不同的界面进行输送,并发生扩散、转化或滞留。农业系统中的氮不仅能够通过地表径流进入地表水体,还可以纵向迁移进入地下水。因此在对 NO_3^- 来源进行分类时,必须考虑地下水中氮的来源。根据Jin等^[20]的研究,诸暨市地下水潜在污染源为农业活动、生活污水及畜禽粪便(总贡献率71.90%),此外,地下水污染风险还受到水文地质条件的影响(总贡献率77.62%)。因此,本文在对潜在氮源进行分类时,地下水中氮的来源以该研究作为参考,在MixSIAR模型设定大气沉降、生活污水、农业化肥、畜禽粪便和土壤氮5种潜在氮源(图6)。

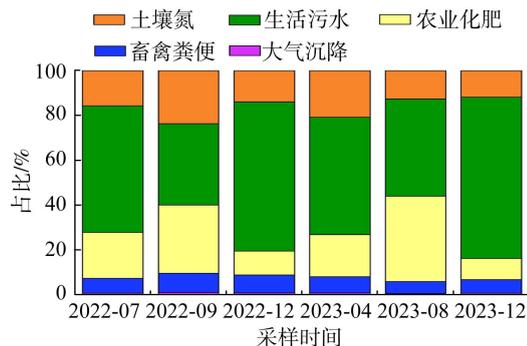


图6 浦阳江流域 NO_3^- 来源贡献率

Fig. 6 Contribution rate of NO_3^- sources in the Puyang River Watershed

雨季(2022年7月、2022年9月、2023年8月)水体中氮来源以生活污水为主(45.4%),其次是农业化肥(29.6%)、土壤氮(17.3%)、畜禽粪便(6.8%)、大气沉降(0.9%),旱季(2022年12月、2023年4月、2023年12月)水体中氮来源也以生活污水为主(63.6%),其次是土壤氮(15.4%)、农业化肥(13.0%)、畜禽粪便(7.0%)、大气沉降(1.0%)。生活污水在雨季和旱季的 NO_3^- 来源中均占据主导地位(平均占比54.5%),这与利用产排污系数法计算的浦阳江流域TN负荷结果一致(生活源占比58.7%)。韦英怀等^[39],对2000—2022年我国167条主要水系的河流硝态氮质量浓度和硝态氮的氮氧同位素等数据进行统计分析,发现生活污水及畜禽粪便是长江水系、海河水系、辽河水系以及东南诸河水系硝态氮的主要来源(>50%)。农业化肥和土壤有机氮也是区域内 NO_3^- 的重要来源,且其在雨季的占比高于旱季,这与使用氮氧稳定同位素识别的研究区内双同位素值向土壤氮和农业化肥延伸的结果一致(图5)。

不同河段地表水的 NO_3^- 来源贡献率也存在差异(图7)。在雨季,农业化肥是枫桥江和开化江的主要来源,分别占29.3%和39.1%,生活污水是五

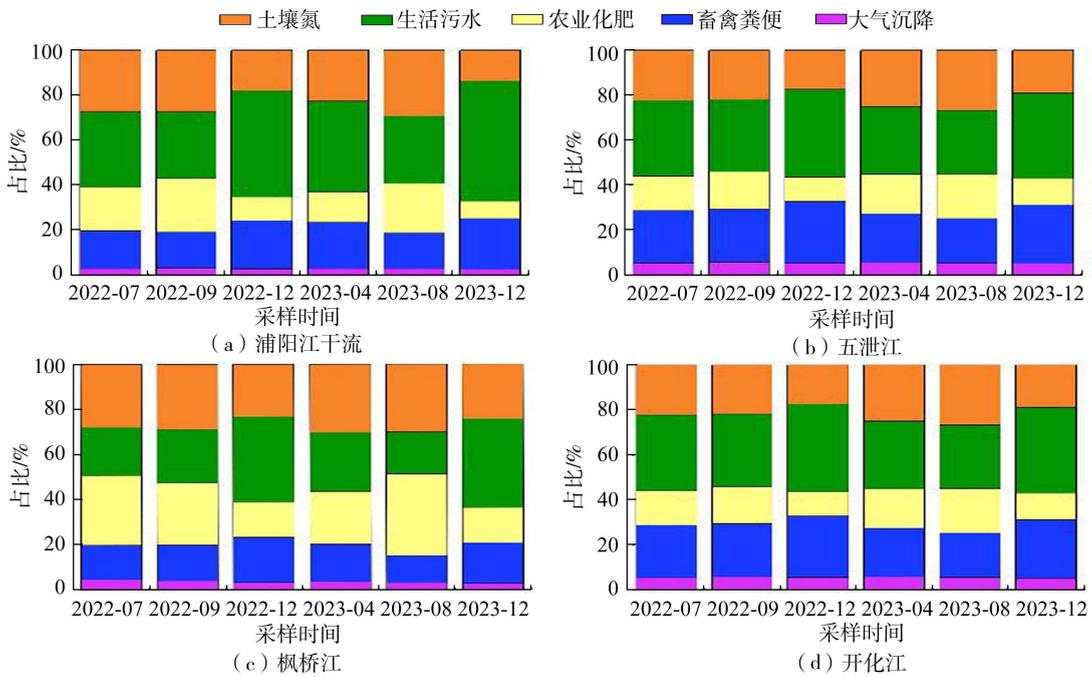


图7 浦阳江干流及主要支流 NO_3^- 来源贡献率

Fig. 7 NO_3^- source contribution rate in the mainstream and major tributaries of the Puyang River

泄江和浦阳江干流的主要来源,分别占 31.6% 和 37.3%;而在旱季,浦阳江干流和各支流的主要 NO_3^- 来源均为生活污水,且枫桥江及开化江的农业化肥贡献率高于五泄江及浦阳江干流。土地利用方式和城镇化水平是主要影响因素。研究区内城镇集中分布于浦阳江干流沿岸以及支流五泄江,而支流枫桥江及开化江流域内以农业种植区和林地为主,城镇化水平低。农业过程施用的氮肥只有部分可以被作物吸收转化,其余则以 N_2O 的形式排放到大气,或者通过微生物转化以 NO_3^- 的形式淋洗到地下或通过径流进入地表水。因此在农业种植区,地表水 NO_3^- 来源会受到农业化肥及土壤氮的一定影响。且受降雨冲刷影响,进入河流的地表径流携带的有机质含量增加,使其在雨季的占比较旱季更高。

4 结论

a. 浦阳江流域氮污染以硝态氮污染为主。水体中的氮浓度具有显著的时空分布特征。旱季氮素质量浓度显著高于雨季($p < 0.05$),浦阳江下游干流以及东江的各氮素指标质量浓度高于其他区域,人类活动是该地区氮素质量浓度高的主要原因。

b. 2022 年绍兴市浦阳江流域 TN 负荷以生活源(58.7%)为主,其次为农业源(39.5%)。流域内各子流域的 TN 负荷空间差异性较大, TN 高负荷地区主要分布在人口密集的浦阳江下游干流沿岸以及农田分布较多的子流域,干流下游子流域 TN 负荷高于上游子流域 TN 负荷。TN 负荷与降水量之间

存在较强的正相关($p < 0.01$),并在雨季的 6 月达到最高值。在雨季适当削减化肥用量或采取有效的营养物质拦截措施能够减少 TN 的流失。

c. $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 的分布具有时空差异性,旱季 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值显著高于雨季($p < 0.01$);浦阳江下游干流及五泄江沿岸等人口密集区 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值较高,表明城市化程和生活区集群对 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值有影响。MixSIAR 模型结果表明,流域 NO_3^- 来源整体以生活污水为主(平均占比 54.5%)。

参考文献:

- [1] WARD M H, JONES R R, BRENDER J D, et al. Drinking water nitrate and human health; an updated review[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2018, 15(7):1557.
- [2] MAGUIRE T J, SPENCER C, GRGICAK-MANNION A, et al. Distinguishing point and non-point sources of dissolved nutrients, metals, and legacy contaminants in the Detroit River[J]. Science of the Total Environment, 2019, 681:1-8.
- [3] QU H J, KROEZE C. Past and future trends in nutrients export by rivers to the coastal waters of China[J]. Science of the Total Environment, 2009, 408(9):2075-2086.
- [4] GONG Xionghu, ZHAO Zhonghua, ZHANG Lu, et al. North-south geographic heterogeneity and control strategies for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chinese lake sediments illustrated by forward and backward source apportionments[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022,

- [5] 陈武权,杨庆榜,杨斌. 基于产排污系数法的鄱阳湖滨湖区总磷排放量测算研究[J]. 环境污染与防治, 2022, 44(7): 960-965. (CHEN Wuquan, YANG Qingbang, YANG Bin. Calculation of total phosphorus emission in Poyang Lake lakeside area based on pollution generation and discharge coefficient method [J]. Environmental Pollution & Control, 2022, 44 (7): 960-965. (in Chinese))
- [6] CHEN Kai, LIU Qimeng, PENG Weihua, et al. Source apportionment of river water pollution in a typical agricultural city of Anhui Province, eastern China using multivariate statistical techniques with APCS-MLR [J]. Water Science and Engineering, 2023, 16(2) :165-174.
- [7] LU Zhaojie, LIU Qingyang, XIONG Ying, et al. A hybrid source apportionment strategy using positive matrix factorization (PMF) and molecular marker chemical mass balance (MM-CMB) models [J]. Environmental Pollution, 2018, 238:39-51.
- [8] ZHANG Man, CHEN Xiaolong, YANG Shuihua, et al. Basin-scale pollution loads analyzed based on coupled empirical models and numerical models [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2021, 18(23) :12481.
- [9] 李建勋,李明万,刘晓雨,等. 基于输出系数法的陕西农业面源污染负荷研究[J]. 生态与农村环境学报, 2023, 39(4) :523-529. (LI Jianxun, LI Mingwan, LIU Xiaoyu, et al. Reaearch on agricultura non-point source pollution load in Shanxi based output coefficient method [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2023, 39 (4) : 523-529. (in Chinese))
- [10] 张皓,罗鑫,潘晨,等. 水质指数法在行政交界断面污染溯源中的应用[J]. 中国人口·资源与环境, 2015, 25 (增刊 1):199-202. (ZHANG Hao, LUO Xin, PAN Chen, et al. Application of water quality index assessment method in tracing to source of administrative border section pollution [J]. China Population, Resources and Environment, 2015, 25(Sup1) :199-202. (in Chinese))
- [11] 李发文,陶仁杰. 变化环境下子牙河流域水文过程影响要素分析 [J]. 水资源保护, 2023, 39 (5) : 9-17. (LI Fawen, TAO Renjie. Analysis of factors influencing hydrological processes in the Ziya River Basin under changing environment [J]. Water Resources Protection, 2023, 39(5) :9-17. (in Chinese))
- [12] 王鹏,董国庆,阴祖荣,等. 面向复杂情景的 SWMM 水质参数敏感性分析 [J]. 河海大学学报 (自然科学版), 2023, 51(5) :31-37. (WANG Peng, DONG Guoqing, YIN Zurong, et al. Sensitivity analysis of water quality parameters in SWMM for complex scenarios [J]. Journal of Hohai University (Natural Sciences), 2023, 51 (5) : 31-37. (in Chinese))
- [13] 陈焰,夏瑞,王璐,等. 基于 SWMM-EFDC 耦合模拟的新凤河流域水环境治理工程效应评估 [J]. 环境工程技术学报, 2021, 11 (4) : 777-788. (CHEN Yan, XIA Rui, WANG Lu, et al. Effects assessment of water environment treatment projects based on SWMM-EFDC coupling simulation in Xinfeng River Basin [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2021, 11(4) :777-788. (in Chinese))
- [14] 王辉,雷蕊宇,樊冬玲,等. 基于 MIKE21 的骆马湖汛期总磷模拟及优化调控研究 [J]. 环境监测管理与技术, 2023, 35 (6) : 65-70. (WANG Hui, LEI Ruiyu, FAN Dongling, et al. Simulation and optimum control of total phosphorus in flood season of Luoma Lake based on MIKE21 [J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2023, 35 (6) : 65-70. (in Chinese))
- [15] RANJITH S, ANAND V S, KESHAHA K P S, et al. Water quality model for streams: a review [J]. Journal of Environmental Protection, 2019, 10(12) :1612-1648.
- [16] ZHANG Shan, CHENG Guanhui, TAN Qian, et al. An agro-hydrological process-based export coefficient model for estimating monthly non-point source loads in a semiarid agricultural area [J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 385:135519.
- [17] LIN Yuye, HU En, SUN Changshun, et al. Using fluorescence index (FI) of dissolved organic matter (DOM) to identify non-point source pollution: The difference in FI between soil extracts and wastewater reveals the principle [J]. The Science of the Total Environment, 2022, 862:160848.
- [18] MEKONNEN H A, JEMILA M, MERSHA H M, et al. Spatiotemporal variation in urban wastewater pollution impacts on river microbiomes and associated hazards in the Akaki catchment, Addis Ababa, Ethiopia [J]. The Science of the Total Environment, 2022, 826:153912.
- [19] CHEN Xing, JIANG Chunlu, ZHENG Liugen, et al. Identification of nitrate sources and transformations in basin using dual isotopes and hydrochemistry combined with a Bayesian mixing model: application in a typical mining city [J]. Environmental Pollution, 2020, 267: 115651.
- [20] JIN Lin, YE Hongyu, SHI Yasheng, et al. Using PCA-APCS-MLR model and SIAR model combined with multiple isotopes to quantify the nitrate sources in groundwater of Zhuji, East China [J]. Applied Geochemistry, 2022, 143:105354.
- [21] 王旭滢,阮跟军,马婷,等. 基于水文水动力模型的浦阳江流域洪水情景模拟 [J]. 中国农村水利水电, 2021 (2) :113-118. (WANG Xuying, RUAN Genjun, MA Ting, et al. Flood scenario simulation based on hydrologic-hydrodynamic integrating model in Puyang River

- Catchment[J]. *China Rural Water and Hydropower*, 2021 (2): 113-118. (in Chinese))
- [22] SIGMAN D M, CASCIOTTI K L, ANDREANI M, et al. A bacterial method for the nitrogen isotopic analysis of nitrate in seawater and freshwater [J]. *Analytical Chemistry*, 2001, 73(17): 4145-4153.
- [23] 杨苗苗, 杨勤科, 张科利, 等. 砾石含量对土壤可蚀性因子估算的影响[J]. *土壤学报*, 2021, 58(5): 1157-1168. (YANG Miaomiao, YANG Qinke, ZHANG Keli, et al. Effects of content of soil rock fragments on calculating of soil erodibility[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2021, 58(5): 1157-1168. (in Chinese))
- [24] 刘武, 沈吉敏, 陈忠林. 基于 SWAT 模型的东北地区某流域面源污染研究[J]. *东北水利水电*, 2020, 38(11): 42-44. (LIU Wu, SHEN Jimin, CHEN Zhonglin. Study on non-point source pollution in a basin of Northeast China based on SWAT model[J]. *Water Resources & Hydropower of Northeast China*, 2020, 38(11): 42-44. (in Chinese))
- [25] 王慧勇, 遆超普, 王良杰, 等. 基于 SWAT 模型的典型农业小流域氮污染时空分布特征及关键源解析[J]. *湖泊科学*, 2022, 34(2): 517-527. (WANG Huiyong, TI Chaopu, WANG Liangjie, et al. Spatiotemporal distribution characteristics and key sources of nitrogen pollution in a typical agricultural watershed based on SWAT model[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2022, 34(2): 517-527. (in Chinese))
- [26] LIU Yaoze, WANG Ruoyu, GUO Tian, et al. Evaluating efficiencies and cost-effectiveness of best management practices in improving agricultural water quality using integrated SWAT and cost evaluation tool[J]. *Journal of Hydrology*, 2019, 577: 123965.
- [27] 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.
- [28] 陈亚松, 闫玉亭, 朱雅婷, 等. 重庆主城区降雨径流污染特征及其社会影响因素分析[J]. *水资源保护*, 2024, 40(2): 117-125. (CHEN Yasong, YAN Yuting, ZHU Yating, et al. Characteristics of rainfall-induced runoff pollution and its social influencing factors in main urban area of Chongqing City[J]. *Water Resources Protection*, 2024, 40(2): 117-125. (in Chinese))
- [29] 胡诗瑶, 王沛芳, 胡斌, 等. 农田退水中氮磷与吡虫啉的光催化水循环协同净化试验研究[J]. *河海大学学报(自然科学版)*, 2024, 52(2): 35-42. (HU Shiyao, WANG Peifang, HU Bin, et al. Experimental study on photocatalytic water-circulating synergistic purification of nitrogen phosphorus and imidacloprid in receding water of farmland [J]. *Journal of Hohai University (Natural Sciences)*, 2024, 52(2): 35-42. (in Chinese))
- [30] 张俊, 王小昌, 崔晓路, 等. 灌溉量和氮肥增效剂对夏玉米产量及水肥利用的影响[J]. *干旱地区农业研究*, 2024, 42(1): 123-132. (ZHANG Jun, WANG Xiaochang, CUI Xiaolu, et al. Effects of irrigation amount and nitrogen synergists on yield and utilization of water and fertilizer of summer maize [J]. *Agricultural Research in the Arid Areas*, 2024, 42(1): 123-132. (in Chinese))
- [31] WANG Ai, YANG Dawen, TANG Lihua. Spatiotemporal variation in nitrogen loads and their impacts on river water quality in the upper Yangtze River Basin[J]. *Journal of Hydrology*, 2020, 590: 125487.
- [32] 陆昊, 杨柳燕, 杨明月, 等. 太湖流域上游降水量对入湖总氮和总磷的影响[J]. *水资源保护*, 2022, 38(4): 174-181. (LU Hao, YANG Liuyan, YANG Mingyue, et al. Influence of rainfall in upper reaches of the Taihu Basin on inflow fluxes of total nitrogen and total phosphorus into Taihu Lake [J]. *Water Resources Protection*, 2022, 38(4): 174-181. (in Chinese))
- [33] 黄维, 贾仰文, 黄国如, 等. 红枫湖流域非点源污染时空分布及管理措施[J]. *水资源保护*, 2022, 38(5): 190-195. (HUANG Wei, JIA Yangwen, HUANG Guoru, et al. Spatiotemporal distribution and control measures of non-point source pollution in the Hongfeng Lake Basin [J]. *Water Resources Protection*, 2022, 38(5): 190-195. (in Chinese))
- [34] WANG Qingrui, LIU Ruimin, MEN Cong, et al. Effects of dynamic land use inputs on improvement of SWAT model performance and uncertainty analysis of outputs [J]. *Journal of Hydrology*, 2018, 563: 874-886.
- [35] LIU Yingbo, YUAN Yusen, ZHANG Liang, et al. Exploring the differences of moisture traceability methods based on MixSIAR model under different nitrogen applications of wheat in the Arid Region of Northwest China [J]. *Agricultural Water Management*, 2024, 294: 108716.
- [36] YI Qitao, CHEN Qiuwen, HU Liuming, et al. Tracking nitrogen sources, transformation, and transport at a basin scale with complex plain river networks[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(10): 5396-5403.
- [37] ANDERSSON K K, HOOPER A B. O₂ and H₂O are each the source of one O in NO₂⁻ produced from NH₃ by *Nitrosomonas*: ¹⁵N-NMR evidence[J]. *Febs Letters*, 1983, 164(2): 236-240.
- [38] VENKITESWARAN J J, BOECKX P, GOODDY D C. Towards a global interpretation of dual nitrate isotopes in surface waters [J]. *Journal of Hydrology*, 2019, 4(C): 100037.
- [39] 韦英怀, 胡敏鹏, 陈丁江. 我国主要河流域硝态氮污染特征及定量源解析[J]. *环境科学*, 2024, 45(2): 755-767. (WEI Yinghuai, HU Minpeng, CHEN Dingjiang. Nitrate pollution characteristics and Its quantitative source Identification of major river systems in China [J]. *Environmental Science*, 2024, 45(2): 755-767. (in Chinese))

(收稿日期: 2024-04-20 编辑: 刘晓艳)