

基于水化学与氮氧同位素的丘陵区水库农业流域硝酸盐来源解析

高艺雄¹, 刘玉玉^{1,2}, 刘爱华³, 王 昊^{2,4}, 王 昕⁴,
姜 欣^{2,4*}, 张保祥⁴, 魏开学³

(1. 济南大学水利与环境学院, 济南 250022; 2. 山东省水利科学研究院博士后工作站, 济南 250014;
3. 济南市水利工程服务中心, 济南 250099; 4. 山东省水利科学研究院, 济南 250014)

摘 要: 硝酸盐污染是水库面临的主要环境问题之一。为解析丘陵区水库流域内硝酸盐来源, 该研究选取以农业为主的乔店水库流域为研究区域, 结合水化学分析、氮氧同位素示踪技术等方法, 利用 MixSIAR 贝叶斯混合模型, 定性和定量识别流域内硝酸盐来源及不同来源的贡献率。水化学分析结果表明, 流域内干支流水体水化学类型以 $\text{HCO}_3^- \text{SO}_4^{2-} \text{Ca}$ 型为主, 离子组成成分主要受岩石风化溶解控制。水中溶解无机氮的赋存形态主要为硝酸盐氮, 硝酸盐氮浓度变化主要受水文气象条件、土地利用类型以及人类活动的影响, 具体表现为冰封期>丰水期>消融期>枯水期>汛前期; 中上游硝酸盐浓度受小流域内土地利用影响变化较大。水体的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 均值表现为汛前期>消融期>枯水期>冰封期>丰水期; $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 均值表现为汛前期>枯水期>丰水期>冰封期>消融期。综合多种解析结果可知, 土壤氮和粪便与污水是导致流域硝酸盐浓度变化的最主要因素。MixSIAR 模型结果表明, 冰封期、消融期和枯水期的硝酸盐主要源自土壤氮和粪便与污水, 在冰封期和枯水期的土壤氮占比最高, 贡献率分别为 37% 和 36%。汛前期硝酸盐的来源中以粪便与污水为主, 且大气沉降的占比增高, 贡献率为 13%。丰水期受农业面源污染最为严重, 土壤氮和化肥对硝酸盐的贡献率分别为 41% 和 31%, 均为各时期最高。研究结果可为处于丘陵区的水库农业流域面源污染防治提供科学依据。

关键词: 硝酸盐; 氮; 同位素; 来源; 农业面源污染; MixSIAR 模型; 乔店水库

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202405007

中图分类号: X52; X832

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2024)-21-0202-10

高艺雄, 刘玉玉, 刘爱华, 等. 基于水化学与氮氧同位素的丘陵区水库农业流域硝酸盐来源解析[J]. 农业工程学报, 2024, 40(21): 202-211. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202405007 <http://www.tcsae.org>

GAO Yixiong, LIU Yuyu, LIU Aihua, et al. Nitrate source analysis in an agricultural basin of reservoir in hilly areas based on hydrochemistry, nitrogen and oxygen isotopes[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2024, 40(21): 202-211. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202405007 <http://www.tcsae.org>

0 引 言

水体硝酸盐污染已成为全球性环境问题^[1]。硝酸盐浓度过高会对水生态系统产生严重影响, 导致水体富营养化^[2]、藻类大量繁殖^[3]、生物多样性降低^[4]等问题。饮用水中硝酸盐浓度过高会增加人类患病的风险, 如诱发高铁血红蛋白、糖尿病和胃、肠道癌变等疾病^[5-6]。由于氮肥的大量使用, 农业活动密集的地区地表水和地下水中存在过量的硝酸盐, 对水生态系统、动植物健康和气候环境的影响引起了广泛关注^[7]。水中硝酸盐的来源十分广泛, 主要包括土壤氮和化肥、畜禽养殖粪便、生活污水与工业废水等^[8-9]。随着流域点源污染逐步得到控制, 面源污染已成为流域硝酸盐污染治理的重点和难点^[10-12]。

多种污染源的混合以及氮素可能发生的系列生物化

学反应, 导致传统的统计学方法和水化学分析法不能精确识别硝酸盐的来源^[13-14]。近年来, 利用同位素示踪技术识别硝酸盐的来源成为主流手段。早期研究多利用单一 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 来识别硝酸盐的来源^[15], 由于不同污染源的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值范围较大, 存在氮同位素值重叠的现象, 仅靠 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 识别硝酸盐来源存在局限性^[16]。随着同位素技术的发展, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 被引入与 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 同位素联用共同追溯硝酸盐来源, 两者结合可以更加细化硝酸盐污染源的同位素范围^[17-18]。虽然硝酸盐的氮氧同位素可以有效区分硝酸盐的不同潜在来源, 但其无法定量估算各潜在来源的贡献^[19]。为了解决这个问题, 学者们开发了使用许多环境示踪剂的混合模型, 包括质量平衡混合模型、IsoSource 模型和贝叶斯混合模型等。基于贝叶斯理论的 MixSIAR 模型融合了 MixSIR 和 SIAR 模型的优势, 增加了源数据的输入形式、随机效应分类变量和残差等模块, 考虑了多种来源的不确定性, 有效提高了水中硝酸盐来源定量解析的准确性^[20]。目前氮氧同位素联合 MixSIAR 模型已被应用于解析河流、水库和灌区等不同类型流域地表水和地下水体中的硝酸盐来源及其迁移过程^[21-23]。

全国共建有各类水库 9.8 万余座, 其中中小型水库

收稿日期: 2024-05-04 修订日期: 2024-08-28

基金项目: 国家自然科学基金项目 (42377077); 济南市水务科技项目 (JNSWKJ202202)

作者简介: 高艺雄, 研究方向为环境同位素示踪与应用研究。

Email: gaoyx0228@163.com

*通信作者: 姜欣, 博士, 高级工程师, 研究方向为水源地保护与水资源系统分析。Email: skyjiangxin@shandong.cn

占比超过 95%^[24]，在保障用水供给、维护生态平衡、发展社会经济等方面发挥巨大作用。作为饮用水水源地的中小型水库对面源污染的季节性变化更为敏感，集水区 内硝酸盐污染受地形地貌、降水规律、植被覆盖和产汇流特性等因素的综合影响，具有复杂性、间歇性、随机性、潜在性和污染负荷变幅大的特点^[25]。以往硝酸盐溯源研究多集中于单一或不同丰枯水文情形下，流域中不同硝酸盐来源贡献差异分析^[3, 21, 26]，对冻融过程、强降雨径流等特殊或随机性水文事件的影响考虑并不全面。

因此，本研究在常规水文期变化基础上，同时考虑流域内的冻融过程和强降雨径流事件的影响，开展典型农业流域硝酸盐溯源分析研究。选取以农业为主的乔店水库流域为研究区，通过采集 5 个时期的库区和入库河流水体的样品，测定其基本理化指标、水化学离子以及硝酸盐的氮氧同位素 ($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 、 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$)，结合 MixSIAR 模型明确硝酸盐的主要污染来源及其贡献率，以为农业区中小型水库硝酸盐污染的源头防控和流域水环境治理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

乔店水库 ($36^{\circ}11'12''\text{N} \sim 36^{\circ}15'02''\text{N}$, $117^{\circ}51'28''\text{E} \sim 117^{\circ}57'3''\text{E}$) 位于济南市钢城区牟汶河支流辛庄河上 (图 1)，是一座集防洪除涝、城市供水、农业灌溉等综合利用的中型水库。乔店水库流域属暖温带大陆性季风气候区，多年平均降水量为 750 mm 左右，且大部分降雨集中在汛期，占全年降水量的 70%~80%。水库控制流域面积 85 km²，兴利库容 2000 万 m³，总库容 2 799 万 m³，主要向济南市莱芜区大部分城乡地区供水。2023 年乔店水库全年来水量为 1 288 万 m³，其中向城市供水量为 1 232.63 万 m³，农业灌溉量为 39 万 m³。水库流域位于低山丘陵区，土地利用类型以耕地、林地和草地为主，占整个流域的 90% 以上 (图 1b)。研究区中林地大多为人工培育的经济林、果园以及近几年大面积种植的景观松，耕地农作物以花生、地瓜为主，局部有玉米和小麦种植。

1.2 样品采集与分析

根据流域水系特征，综合流域污染源分布以及土地利用情况，通过现场前期勘查，在研究区设置 16 个采样点，其中流域采样点为 Q1~Q12，水库采样点为 A1~A4，采样点分布详见图 1a。考虑不同水文期对面源污染排放的影响，分别在 2023 年 1 月 (冰封期)，3 月 (消融期)，6 月 (汛前期)，8 月 (丰水期)，11 月 (枯水期) 时段进行采样，如图 2 所示。其中 1 月设置 11 个样点，其余月份均设置 16 个样点，每次随机选择两个样点增加一个样品作为现场重复样，现场重复样的相对误差在 10% 以内。

在不同采样点采集水面下 0.5 m 处的水样 1 L，现场使用便携式水质参数仪监测水体的水温 (water temperature, WT)、pH 值、溶解氧 (dissolved oxygen, DO)、电导率 (electrical conductance, EC) 等理化指标。

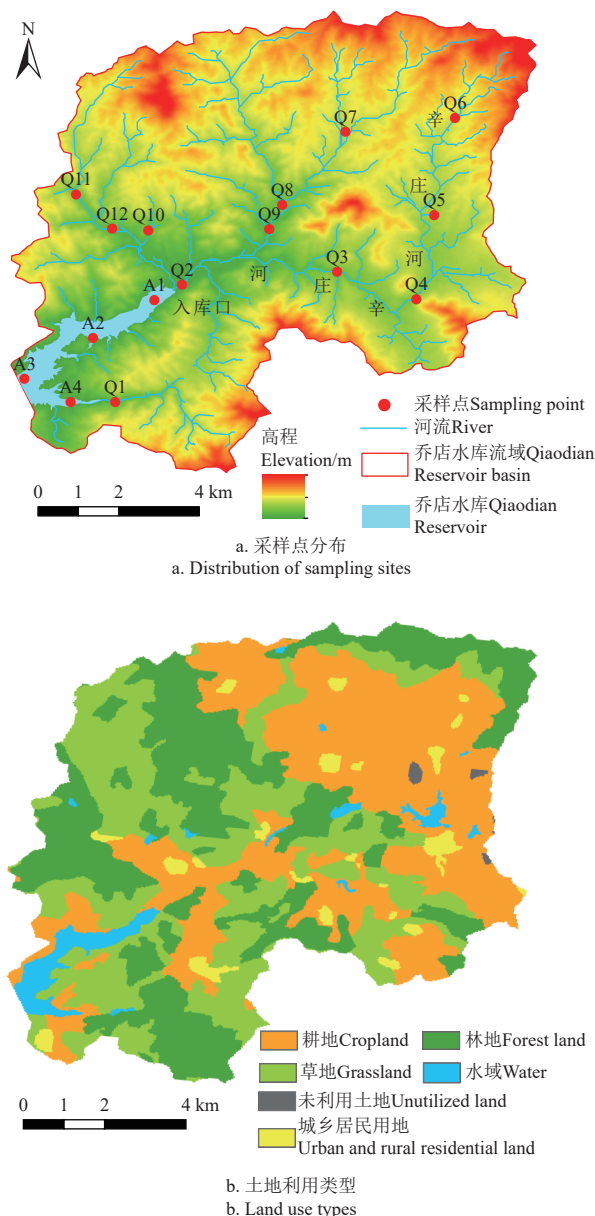


图 1 研究区采样点分布及土地利用类型

Fig.1 Distribution of sampling sites and land use types in the study area

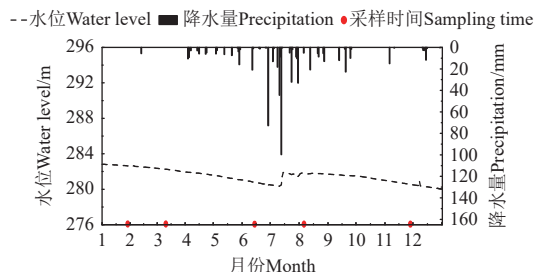


图 2 研究区 2023 年降水过程及乔店水库水位变化曲线
Fig.2 Precipitation in the study area in 2023 and water level change curve of Qiaodian Reservoir

水样经 0.45 μm 的滤膜过滤后装入 250 ml 聚乙烯瓶中，放置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 保温箱中保存，并及时送回实验室进行分析测试。其中水体阳离子 (K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+}) 和阴离子 (Cl^- 和 SO_4^{2-} 等) 使用离子色谱仪 (ICS-600, Dionex) 测定， HCO_3^- 采用稀硫酸-甲基橙滴定法测定。

总氮 (Total nitrogen, TN)、硝酸盐氮 (NO_3^- -N)、氨氮 (NH_3 -N) 采用气相分子吸收光谱法 (GMA 376, 北裕仪器) 测定。

使用同位素质谱仪 (MAT253, Thermo Fisher) 测定硝酸盐的氮氧同位素 $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- 和 $\delta^{18}\text{O}$ - NO_3^- , 测试标准偏差均为 0.2‰。同位素的相对比值根据式 (1) 计算:

$$\delta = ([R_{\text{样品}}/R_{\text{标准}}] - 1) \times 1000\text{‰} \quad (1)$$

式中 δ 值表示样品中两种同位素比值相对于某一标准对应比值的相对千分差, $R_{\text{样品}}$ 是样品和标准样品中重同位素与轻同位素的比值, 即 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 和 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 。 $R_{\text{标准}}$ 是标准样品中重同位素与轻同位素比值。氮同位素以标准大气 N_2 为参照标准, 氧同位素以维也纳标准平均海水 (Vienna standard mean ocean water, V-SMOW) 为参照标准。

1.3 硝化和反硝化作用识别

硝酸盐的氮氧同位素组成特征不仅受其来源的影响, 还受氮转化过程中所发生的生物化学反应: 如固氮作用、硝化作用、反硝化作用等都会引起同位素分馏, 从而影响同位素组成^[14,27]。其中微生物驱动的反硝化作用被普遍认为引起同位素分馏现象最为显著。

在硝化过程中, 微生物将水中的 NH_4^+ -N 转化为 NO_2^- -N, 再由 NO_2^- -N 转化为 NO_3^- -N, 硝化作用生成的硝酸盐中氧原子有 1/3 来源于氧气, 2/3 来源于水^[28]。

微生物介导的反硝化作用可将 NO_3^- -N 转化为 N_2 或 N_2O , 此过程中轻同位素 (^{14}N 和 ^{16}O) 会被优先利用, 导致 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值在反硝化作用下随 NO_3^- -N 浓度增加而降低^[29]。已有研究表明, 随 $\ln(\text{NO}_3^-$ -N) 的减小, 反硝化作用可促使 $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- 和 $\delta^{18}\text{O}$ - NO_3^- 值按线性增加, 其中斜率 ($\delta^{15}\text{N}/\delta^{18}\text{O}$) 大致在 1.3~2.1 之间^[30]。反硝化脱氮过程的同位素分馏遵循瑞利分馏, 可利用瑞利方程判断水体是否发生反硝化作用:

$$\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^- = \varepsilon \ln(\text{NO}_3^-/\text{N}) + \delta^{15}\text{N}_0 \quad (2)$$

$$\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^- = \varepsilon \ln(\text{NO}_3^-/\text{O}) + \delta^{18}\text{O}_0 \quad (3)$$

式中 $\delta^{15}\text{N}_0$ 和 $\delta^{18}\text{O}_0$ 分别为硝酸盐氮、氧同位素的最初组成值, ‰; ε 为富集系数。

1.4 MixSIAR 贝叶斯混合模型

基于 R 语言 (v4.3.1) 中的 MixSIAR 包对研究区水体硝酸盐污染来源的贡献率进行量化。模型表达式如下:

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^k P_k (S_{jk} + C_{jk}) + \varepsilon_{ij} \quad (4)$$

$$S_{jk} \sim N(\mu_{jk}, \omega_{jk}^2) \quad (5)$$

$$C_{jk} \sim N(\lambda_{jk}, \tau_{jk}^2) \quad (6)$$

$$\varepsilon_{ij} \sim N(0, \sigma_{ij}^2) \quad (7)$$

式中 X_{ij} 是混合样 i 中同位素 j 的值 ($i=1,2,3, \dots, N$; $j=1,2,3, \dots, J$); p_k 为源 k 的贡献率 ($k=1, 2, 3 \dots K$), 由 MixSIAR 模型计算得出; S_{jk} 为源 k 中同位素 j 的值, 服从平均值为 μ_{jk} 、标准差为 ω_{jk} 的正态分布; C_{jk} 是源 k 中同位素 j 的分馏系数, 服从平均值为 λ_{jk} 、标准差为 τ_{jk} 的正态分布; ε_{ij} 是残差, 表示不同样品之间未能确定的变量, 服从平均值为 0、标准差为 σ_{ij} 的正态分布^[20]。

2 结果与分析

2.1 水化学特征

研究区水体的水质指标、水化学离子组成数理统计结果见表 1。不同时期的水温变化范围为 0.4~31℃, 在冰封期水体温度最低。研究区水体整体呈弱碱性, pH 值在不同时期表现为冰封期>消融期>汛前期>枯水期>丰水期。溶解性总固体 (total dissolved solids, TDS) 表现为消融期>枯水期>冰封期>汛前期>丰水期。水体阴离子浓度的高低顺序为 $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{CO}_3^{2-}$, 阳离子浓度的顺序为 Ca^{2+} 最高, K^+ 最低, Na^+ 与 Mg^{2+} 较为接近。

表 1 不同时期水体的理化参数

Table 1 Physico-chemical parameters of water bodies in different periods

月份 Month	项目 Item	离子浓度 Ion concentration/(mg·L ⁻¹)								TN	TDS	pH 值 pH value	WT/℃	EC/ (μS·cm ⁻¹)
		K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻					
1	最大值	5.89	12.6	92.4	15.7	29.2	76.8	236	8.15	8.62	388	11.86	5.3	534
	均值	4.92	10.7	58.9	11.38	22.2	61.88	146	3.83	4.52	268	9.95	3.05	382
	最小值	4.17	8.49	35.7	8.22	18.2	44.3	86.8	0.58	1.31	187	7.39	0.4	244
3	最大值	3.8	16	97.3	13.5	29.2	73.8	239	8.86	8.98	458.68	10.85	16.7	573
	均值	2.07	11.92	60.58	9.81	22.19	57.97	141	3.51	4.07	309.25	9.5	11.52	374
	最小值	1.05	10.1	38.2	7.5	10.9	47.3	80.6	0.97	1.67	229.1	8.56	6.2	261
6	最大值	4.55	19.9	115	16	31.9	75.3	304	6.79	9.7	406	9.71	28.1	581
	均值	2.23	13.55	60.49	10.48	20.81	55.98	161	1.9	2.83	256.3	8.82	24.78	358
	最小值	0.89	11	39.5	7.98	10.6	41.5	120	0.08	0.14	184	7.88	13.8	250
8	最大值	5.41	14.3	90.8	12.7	20.9	54.3	238	6.53	6.45	344	9.31	31	465
	均值	3.19	11.57	46.63	9.68	17.05	43.93	121.5	3.57	4.12	213	8.65	27.92	289
	最小值	1.49	7.7	25.9	6.05	11.3	22.2	72	1.38	18.7	176	7.82	23.8	168
11	最大值	6.14	14.2	99	15.6	32.1	66.3	252	8.57	8.8	462	9.45	14.0	597
	均值	2.67	10.95	52.88	10.43	20.04	49	146	2.54	3.1	292	8.81	10.22	368
	最小值	1.23	7.57	36	7.8	10.7	30.8	94.4	0.56	0.2	214	7.74	5.3	259

注: TN 为总氮; TDS 为总溶解固体浓度; WT 为水温; EC 为电导度。

Note: TN is total nitrogen; TDS is total dissolved solids; WT is water temperature; EC is electrical conductivity.

2.2 水化学类型及离子来源解析

Piper 三线图可以体现水中溶解质载荷的相对丰度, 直观反映水中主要离子的组成特征^[31]。如图 3 所示, 研

究区不同时期的水化学组成较为集中, 其中阳离子集中分布在 Ca^{2+} 端, 阴离子集中分布在 HCO_3^- 端, 表明水中优势阳离子为 Ca^{2+} , 优势阴离子为 HCO_3^- , 其次是 SO_4^{2-} 。

因此水化学类型以 $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$ 型为主，总体上体现了水体主要受到碳酸盐岩的风化溶解，也有硫酸盐矿物的溶解参与。

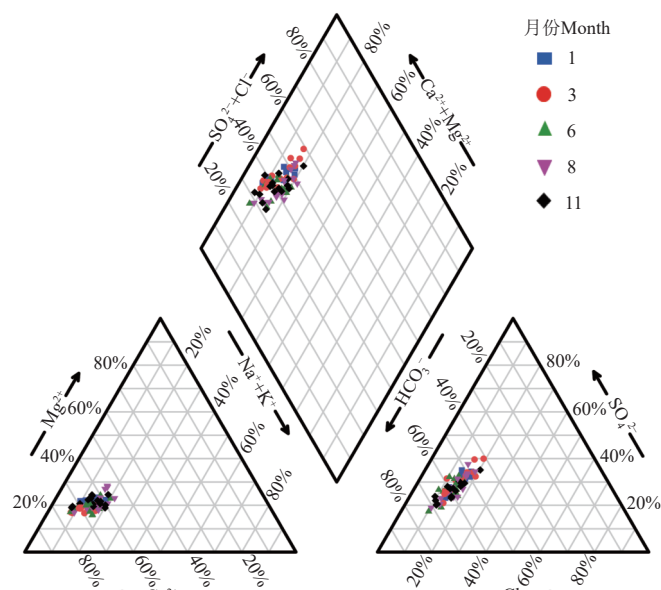


图 3 研究区水体 Piper 图

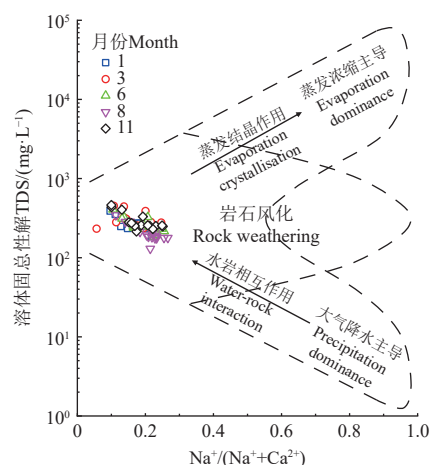
Fig.3 Piper diagram of water bodies in the study area

Gibbs 图是定性分析水化学成因的一种重要手段，分为大气沉降型、蒸发浓缩型、岩石风化型三类^[19,32]。研究区水体的 $\text{Cl}^-/(\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 比值绝大多数位于 Gibbs 左侧中部（图 4），表明其阴离子成分主要来源于岩石风化作用，受大气降水和蒸发浓缩的影响较低。水体的 $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 比值大部分位于 Gibbs 左侧中部，其中 8 月样点偏向水岩交互作用，表明阳离子成分主要来源于岩石风化作用，在丰水期雨水增加后，受水岩相互作用增强。

2.3 硝酸盐浓度和同位素的变化特征

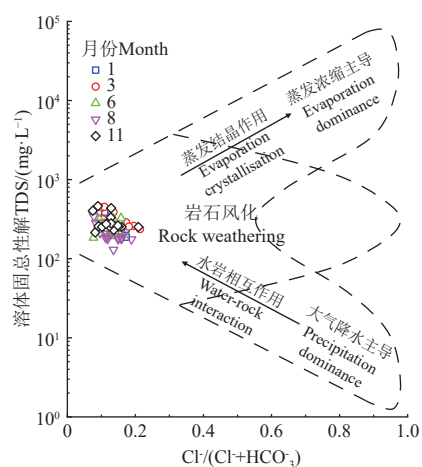
研究区水体的 TN 和 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度变化范围分别为 0.14~9.7、0.08~8.86 mg/L。平均浓度均表现为 1 月>8 月>3 月>11 月>6 月。各月 TN 平均浓度分别为 4.52、4.12、4.07、3.10、2.83 mg/L， $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 平均浓度 3.83、3.57、3.51、2.54、1.90 mg/L，占 TN 浓度的 82%。因此， $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 是研究区水中溶解氮素最主要的赋存形态。由图 5 可知，在不同时期，TN 与 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度的变化特征较为一致，在冰封期、消融期以及丰水期的 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度较高。

空间尺度上，Q3~Q6 河流段的 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度在 Q6 较高，在 Q5 降低，在 Q3、Q4 点上升，到入库口 Q2 浓度降低，总体上表现为先降低再增加又减小的趋势。在冰封期和丰水期的 Q7~Q9 河流段 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度呈现先增加后减少的趋势，其余时期在该河流段的 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度呈现逐渐减小的趋势。整体上 Q3~Q6 河流段 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度的空间变化差异最大，Q11~Q12 河流段的空间变化较平稳，河流的 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度高于库区。



a. 水化学组分 $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ 与 TDS 关系

a. $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ vs TDS of hydrochemical compositions



b. 水化学组分 $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ 与 TDS 关系

b. $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$ vs TDS of hydrochemical compositions

图 4 研究区水体 Gibbs 图

Fig.4 Gibbs diagram of water bodies in the study area

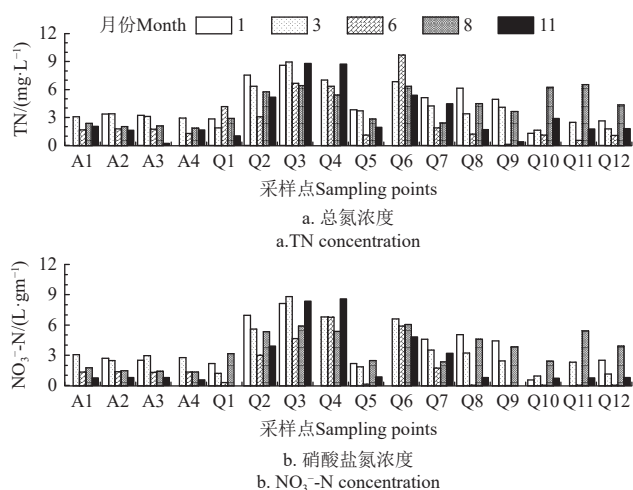


图 5 不同时期研究区 TN 和 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 特征

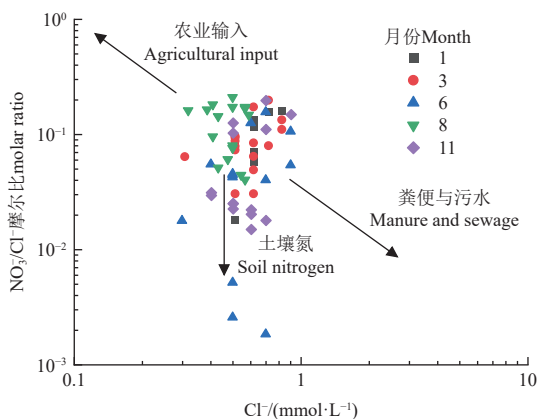
Fig.5 Characteristics of TN and $\text{NO}_3^- \text{-N}$ in the study area at different periods

总体上，水体的 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 平均值从大到小依次为汛前期 (9.61‰)、消融期 (9.11‰)、枯水期 (8.1‰)、冰封期 (7.18‰)、丰水期 (6.04‰)； $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ 均值

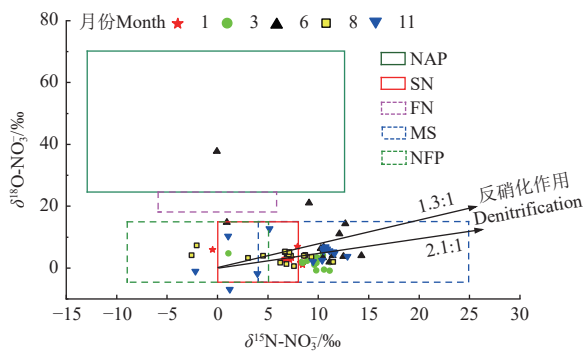
表现为汛前期 (9.52‰)、枯水期 (4.25‰)、丰水期 (3.74‰)、冰封期 (3.46‰)、消融期 (1.96‰)。可以看出, 不同时期 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值域范围变化较大, 表明硝酸盐的来源不具有单一性。

2.4 硝酸盐来源定性识别

Cl^- 是一种保守离子, 广泛存在于天然水体中, 利用 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 摩尔比与 Cl^- 的关系来识别水中硝酸盐来源的方法, 已被广泛应用^[19, 33-34]。一般情况下, 粪便与污水输入会引起水体中 Cl^- 浓度升高而 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 摩尔比值降低, 农业输入会引起 Cl^- 浓度降低而 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 摩尔比值升高^[30, 33-34]。图 6a 中, 8 月多数样点的 Cl^- 浓度低且 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 摩尔比较高, 则该时期水中 NO_3^- 受农业输入的影响较大。6 月部分样点的 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 摩尔比较低, 表明这些样点 NO_3^- 可能以土壤氮输入为主。



a. $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 摩尔比与 Cl^- 的关系
a. $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ molar ratio versus Cl^-



b. 硝酸盐氮、氧同位素关系
b. Nitrate nitrogen and oxygen isotope relationships

注: NAP 表示大气沉降中的 NO_3^- ; SN 表示土壤氮; FN 表示化肥中 NO_3^- ; MS 表示粪便与污水; NFP 表示肥料和降水中的 NH_4^+ 。
Note: NAP denotes NO_3^- in atmospheric deposition; SN denotes soil nitrogen; FN denotes fertilizers NO_3^- ; MS denotes manure and sewage; NFP denotes NH_4^+ in fertilizer and precipitation.

图 6 硝酸盐来源识别
Fig. 6 Identification of nitrate sources

硝酸盐的 ^{15}N 和 ^{18}O 同位素是理想的保守示踪剂, 能够提供硝酸盐来源以及氮的生物化学过程信息^[17]。不同硝酸盐来源具有不同的氮氧同位素组成, 来自大气沉降中硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 范围分别为 $-13\text{‰} \sim 13\text{‰}$ 和 $25\text{‰} \sim 70\text{‰}$, 化肥中硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 范围分别为 $-6\text{‰} \sim 6\text{‰}$ 和 $17\text{‰} \sim 25\text{‰}$, 肥料和降水、土

壤氮和粪便与污水中硝酸盐的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 范围为 $-5\text{‰} \sim 15\text{‰}$, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 范围分别为 $-9\text{‰} \sim 5\text{‰}$ 、 $0 \sim 8\text{‰}$ 、 $4\text{‰} \sim 25\text{‰}$ ^[14, 17, 29]。如图 6b 所示, 汛前期和丰水期样点的氮氧同位素比较分散, 说明这两个时期的硝酸盐来源较为复杂, 在空间上硝酸盐来源的贡献比例应存在较大差异。冰封期绝大多数样点的氮氧同位素分布在土壤氮和粪便与污水区间内; 消融期和枯水期大多数样点的氮氧同位素分布在粪肥与污水范围内, 少数分布在土壤氮区间。汛前期的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值明显高于其他 4 个时期, 表明大气沉降对该时期水体硝酸盐的贡献更为显著。原因可能是 6 月降雨量相比冰封期和消融期已经显著增大, 经过雨水沉降的积累, 大气沉降对硝酸盐的影响提升。丰水期相比其他 4 个时期, 氮氧同位素分布在土壤氮和化肥范围内的样点增加。表明在当地暴雨后, 大量雨水冲刷地面土壤, 携带土壤氮和化肥汇入河流库区中。

研究区水体样品的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值在汛前期最高, 在丰水期最低, 两者产生了较显著的差异。表明在汛前期粪便与生活污水对硝酸盐的影响较大, 暴雨过后, 来自肥料和降水中 NH_4^+ 对研究区硝酸盐浓度的影响提升。较为特别的是, Q1 点在 1 月、3 月和 8 月的 $\delta^{15}\text{N}$ 值均为最小, 分别为 -0.48‰ 、 1.09‰ 和 -2.57‰ 。Q1 点上游为国家森林公园, 无高 $\delta^{15}\text{N}$ 的污染源排放, 且根据 WANG 等^[35] 的研究, 温带地区森林叶片的 $\delta^{15}\text{N}$ 均值小于亚热带地区, 因此不同时期的 Q1 点 $\delta^{15}\text{N}$ 值很低。

总体而言, 研究区不同水文期的硝酸盐污染源存在较显著的变化。在降雨量较少, 水体流动性差的消融期和枯水期的硝酸盐主要来源于粪便与污水, 其次受土壤氮和化肥的影响。随着水体流动性恢复, 降雨量提升, 土壤氮和化肥对研究区硝酸盐的影响显著提升。

2.5 硝化与反硝化过程识别

从图 6b 中可看出, 在 5 个时期中, 6 月、8 月和 11 月的部分样点位于反硝化作用区间 ($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$: $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 位于 $1.3:1 \sim 2.1:1$ 之间) 内, 表明水体可能存在反硝化作用, 所以需要进一步对氮转化过程进行识别。

根据图 7a 可知, 这 5 个时期中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\ln(\text{NO}_3^-)$ 不存在负相关关系, 且研究区整体上处于富氧环境, 绝大多数样点 DO 浓度大于 3.0 mg/L , 说明流域水体发生反硝化作用的可能性较小。由图 7b, 冰封期和消融期流域的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 和 $\ln(\text{NO}_3^-)$ 呈显著负相关 ($P < 0.05$), 但冰封期、消融期的 ϵ 分别为 $-2.09\text{‰} \pm 0.36\text{‰}$ 、 $-2.15\text{‰} \pm 0.42\text{‰}$ 。根据前人研究, 在不同环境条件下反硝化作用引起 $\delta^{18}\text{O}$ 的 ϵ 范围为 $-18.3\text{‰} \sim -6.0\text{‰}$ ^[36]。由图 6b, 大部分水样的氮氧同位素值没有位于反硝化比值区间内, 而且冰封期和消融期的 ϵ 值也没有落在相应的范围内, 表明虽然存在脱氮过程, 但反硝化作用并不是主要原因。汛前期的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 和 $\ln(\text{NO}_3^-)$ 呈显著负相关, 但拟合度很差 ($R^2 = 0.36$), 丰水期和枯水期的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 和 $\ln(\text{NO}_3^-)$ 相关性较低, 表明这 3 个时期水体没有发生明显的反硝化作用。根据现有研究^[28], 由含氮化合物 (如化肥、动物粪便和生活污水) 经过硝化过程生成的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值的

范围为 -10‰ ~ 10‰ ，流域的部分时期氮氧同位素数值位于该范围内。因此，可以判定研究区水体反硝化作用不明显。

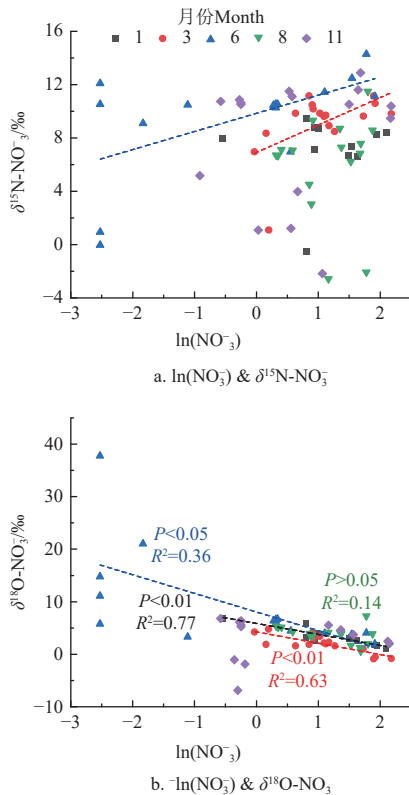


图 7 研究区水体相关关系图

Fig.7 Correlation map of water bodies in the study area

2.6 硝酸盐的贡献比例解析

通过前期调查分析，确定研究区水体的硝酸盐污染源主要来自化肥、大气沉降、土壤氮以及粪便与污水 4 个方面。不同来源硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 同位素特征值的平均值和标准差根据相关研究的结果确定^[29, 37-38]。由于流域内反硝化作用可忽略，因此将 MixSIAR 模型计算公式中的分馏因子 C_{jk} 设为 0，定量计算结果见图 8。

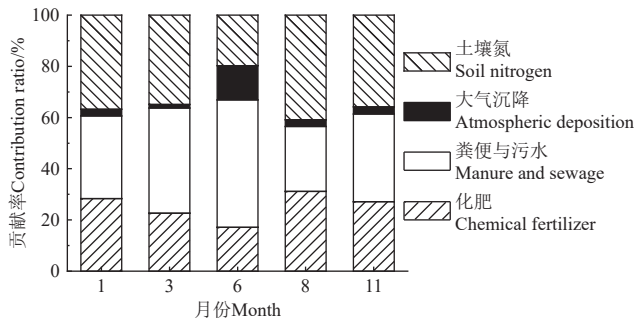


图 8 乔店水库流域硝酸盐潜在来源贡献率

Fig.8 Potential source contributions of nitrate in the Qiaodian Reservoir basin

土壤氮和粪便与污水对研究区硝酸盐的贡献率最高。在冰封期、消融期、汛前期、丰水期和枯水期中土壤氮对硝酸盐的贡献率分别为 37%、35%、20%、41% 和 36%；粪便与污水对硝酸盐的贡献率分别为 32%、41%、

50%、25% 和 34%。一般来说农业面源污染包括土壤氮和化肥输入，本研究中土壤氮流失主要源自旱地和林草地。区域土地利用类型的不同对农业面源污染具有较显著的影响^[39-40]。已有研究表明，旱地的氮流失大于林地和草地^[41-42]，并且土壤氮存量对农田氮素流失的贡献较大，施肥等外源输入对土壤易流失氮水平也具有较显著的影响^[43]。根据实地调查，流域内大量畜禽养殖粪便直接还田，会造成不同时期粪便与污水贡献率较高。从土壤氮和化肥流失以及动物粪便肥料的施用，均表明农业面源污染是流域水体硝酸盐浓度变化的一个主要因素。

丰水期的水体硝酸盐来源中，土壤氮的贡献率高达 41%，化肥的贡献率为 31%，均高于其他时期。旱地中氮素流失的主要驱动因子是施氮量和降水量，其氮素损失随种植季降水量的增加而增加^[44-45]，极端降雨事件也会极大促进丘陵坡面壤中流的产流及面源污染物的迁移^[46-47]。流域土地利用类型以旱地为主，并且种植各种农作物以及人工林，在春季施用较多的化肥。研究区林地天然林，占地面积仅次于旱地。根据研究^[48]，森林生态系统（植物+土壤）对铵态氮和硝态氮的总截留效率相近，但土壤吸收更多铵态氮，硝态氮会流失。地下水位较浅的河湖周边农田区域易发生季节性浅层地下水波动，其地下水位波动对农田土壤氮损失具有显著的影响^[49]。因此，丰水期土壤氮和化肥贡献率高的一个合理解释是：旱地在经历暴雨冲刷后，产生较严重的土壤侵蚀和土壤氮流失。高强度降雨下，尚未被旱地农作物所吸收的化肥以及林草地土壤中的硝态氮随径流汇入河流。由于丰水期的 TN 和 NO_3^--N 的浓度较高，土壤氮和化肥的贡献率均高于其他时期，结合上述讨论可知，丰水期受农业面源污染的影响最严重。本研究径流中氮流失的主要形态为 NO_3^--N ，这与前人的研究结果较为一致^[50-52]。因为土壤中 NO_3^--N 容易流失，而 NH_4^+-N 容易被土壤吸附^[53]；其次旱地的农业活动比较频繁^[54]，有利于土壤的硝化作用，促进 NH_4^+-N 向 NO_3^--N 转化。

汛前期研究区硝酸盐来源以粪便与污水为主，贡献率达到 50%。RAMOS 等^[55] 研究表明，低强度降雨下，耕地的土壤流失程度要远高于林草地，农业土壤流失量随降雨强度的增强而成倍增加，在高强度降雨下，会对林草地造成不同程度的土壤养分流失。6 月份之前降雨强度较小，降水首先被林草地的植物、枯落物所吸收以及浸润表层土壤，在持续低强度降雨下，旱地土壤的养分流失并不严重，源自土壤氮的硝酸盐比例并不高。而流域上游存在较多的养殖户，初期降雨会造成畜禽养殖动物粪便和生活污水的入河量增加，多重因素使得汛前期的硝酸盐源自粪便与污水的比例提高。不同时期大气沉降贡献率均为最低，其中汛前期大气沉降硝酸盐贡献率为 13%，高于丰水期。原因是大气沉降中的大部分硝酸盐会渗入土壤，并可能在地下水中积累，且多数大气沉降的硝酸盐随地表径流或基流汇入受纳水体之前，会被流域内的植物和微生物吸收转化^[22]。汛前期降雨量增加使 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值整体较高，受大气沉降氮比例增多。而

在丰水期, 高强度降雨所产生的径流同时携带大量土壤氮和化肥进入河流水系, 使源自大气沉降的硝酸盐占比降低。

冰封期和枯水期的硝酸盐不同来源占比较为一致, 两个时期土壤氮占比分别为 37% 和 36%; 粪便与污水占比分别为 32% 和 34%。一方面, 因为枯水期和冰封期的降水量都较低, 污染物随地表径流汇入河流的量基本相同。另一方面, 枯水期属于由前期降雨形成的地下径流为主导的河道基流, 冰封期是由冻土层下地下径流为主导^[56], 相差并不显著。从枯水期到冰封期, 水温降低抑制了水体微生物的活性, 硝酸盐的转化速率减慢^[57-58], 因此两个时期的硝酸盐来源较为相同。

3 结 论

1) 研究区水体呈弱碱性, 水化学类型主要为 $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$ 型, 离子成分主要受岩石风化作用控制, 在丰水期离子组成受水岩相互作用增加。流域土地利用类型以旱地为主, 其次为林地和草地。

2) 研究区水体 TN 浓度范围为 0.14~9.7 mg/L, 平均值为 3.71 mg/L; $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度范围为 0.08~8.86 mg/L, 平均值为 3.08 mg/L。水中溶解无机氮的主要赋存形态为 $\text{NO}_3\text{-N}$, TN 和 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度的时空变化特征较为一致, $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度在时间上表现为冰封期>丰水期>消融期>枯水期>汛前期; 空间上河道中上流 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度主要受汇水小流域内土地利用类型的影响。

3) 水体的硝酸盐主要来源为土壤氮、粪便与污水, 其次为化肥。借助 $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ 和 $\delta^{18}\text{O-NO}_3$ 与 $\ln(\text{NO}_3\text{-N})$ 的关系, 判断流域内水体没有发生明显的反硝化作用。MixSIAR 模型定量估算结果表明, 冰封期、消融期、汛前期、丰水期和枯水期土壤氮的贡献比例分别为 37%、35%、20%、41% 和 36%; 粪便与污水的贡献率为 32%、41%、50%、25% 和 34%, 说明土壤氮和粪便与污水是年内各时期水中硝酸盐的主要来源。丰水期硝酸盐浓度较高, 且土壤氮和化肥贡献率均为各时期最高, 该时期受农业面源污染的影响最大。汛前期粪便与污水对流域硝酸盐贡献率最高, 且该时期受大气沉降影响也最显著, 贡献率为 13%。

综上, 本研究在分析流域河流和水库的水化学特征的基础上, 采用同位素示踪和 MixSIAR 模型对流域硝酸盐源进行解析, 研究成果有助于准确识别硝酸盐来源贡献率与探究其转化机理, 可为农业区水库流域水环境保护和农业面源污染制定有效的防控对策提供参考。

【参 考 文 献】

- [1] GALLOWAY J N, TOWNSEND A R, ERISMAN J W, et al. Transformation of the nitrogen cycle: Recent trends, questions, and potential solutions[J]. *Science*, 2008, 320(5878): 889-892.
- [2] 张维理, 武淑霞, 冀宏杰, 等. 中国农业面源污染形势估计及控制对策 I. 21 世纪初期中国农业面源污染的形势估计[J]. *中国农业科学*, 2004, 37(7): 1008-1017.
ZHANG Weili, WU Shuxia, JI Hongjie, et al. Estimation of agricultural non-point source pollution in China and the alleviating strategies I. Estimation of agricultural non-point source pollution in China in Early 21 Century[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2004, 37(7): 1008-1017. (in Chinese with English abstract)
- [3] WANG Y J, PENG J F, CAO X F, et al. Isotopic and chemical evidence for nitrate sources and transformation processes in a plateau lake basin in Southwest China[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 711: 134856.
- [4] ISAZA D F G, CRAMP R L, FRANKLIN C E. Living in polluted waters: A meta-analysis of the effects of nitrate and interactions with other environmental stressors on freshwater taxa[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 261: 114091.
- [5] WARD M H, DEKOK T M, LEVALLOIS P, et al. Workgroup report: Drinking-water nitrate and health-recent findings and research needs[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2005, 113(11): 1607-1614.
- [6] 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.
- [7] SEBILO M, MAYER B, NICOLARDOT B, et al. Long-term fate of nitrate fertilizer in agricultural soils[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2013, 110(45): 18185-18189.
- [8] 韦英怀, 胡敏鹏, 陈丁江. 我国主要河流水系硝态氮污染特征及定量源解析[J]. *环境科学*, 2024, 45(2): 755-767.
WEI Yinghui, 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 with English abstract)
- [9] TORRES-MARTÍNEZ J A, MORA A, KNAPPETT P S K, et al. Tracking nitrate and sulfate sources in groundwater of an urbanized valley using a multi-tracer approach combined with a Bayesian isotope mixing model[J]. *Water Research*, 2020, 182: 115962.
- [10] 张维理, 徐爱国, 冀宏杰, 等. 中国农业面源污染形势估计及控制对策 III. 中国农业面源污染控制中存在问题分析[J]. *中国农业科学*, 2004, 37(7): 1026-1033.
ZHANG Weili, XU Aiguo, JI Hongjie, et al. Estimation of agricultural non-point source pollution in China and the alleviating strategies III. A review of policies and practices for agricultural non-point source pollution control in China[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2004, 37(7): 1026-1033. (in Chinese with English abstract)
- [11] 曹晓峰, 冀泽华, 兰华春, 等. 气候变化背景下我国湖库型水源富营养化控制与饮用水安全保障策略[J]. *中国工程科学*, 2022, 24(5): 34-40.
CAO Xiaofeng, JI Zehua, LAN Huachun, et al. Eutrophication control of lake/reservoir water sources and assurance of drinking water safety in china considering global climate change[J]. *Strategic Study of CAE*, 2022, 24(5): 34-40. (in Chinese with English abstract)
- [12] 刘连华, 张晴雯, 黄雪良, 等. 整建制全要素全链条农业面源污染综合防治的思考及实践[J]. *农业工程学报*, 2024, 40(10): 1-9.

- LIU Lianhua, ZHANG Qingwen, HUANG Xueliang, et al. Comprehensive prevention and control of agricultural non-point source pollution with whole factors and chain in an integrated system[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2024, 40(10): 1-9. (in Chinese with English abstract)
- [13] 马文娟, 刘丹妮, 杨芳, 等. 水环境中污染物同位素溯源的研究进展[J]. *环境工程技术学报*, 2020, 10(2): 242-250. MA Wenjuan, LIU Danni, YANG Fang, et al. Research progress in isotope methods for tracing contaminants in water environment[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2020, 10(2): 242-250. (in Chinese with English abstract)
- [14] 王诗绘, 马玉坤, 沈珍瑶. 氮氧稳定同位素技术用于水体中硝酸盐污染源解析方面的研究进展[J]. *北京师范大学学报 (自然科学版)*, 2021, 57(1): 36-42. WANG Shihui, MA Yukun, SHEN Zhenyao. Identification of nitrate source in receiving water with dual NO_3^- isotopes ($\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$)[J]. *Journal of Beijing Normal University (Natural Science)*, 2021, 57(1): 36-42. (in Chinese with English abstract)
- [15] 张妍, 张鑫, 毕直磊, 等. 渭河流域关中段地表水硝酸盐氮污染现状及其源解析[J]. *安全与环境学报*, 2018, 18(6): 2395-2400. ZHANG Yan, ZHANG Xin, BI Zhilei, et al. Nitrate nitrogen pollution and source trace in the surface water of Guanzhong area, Shaanxi, in the Weihe River Basin[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2018, 18(6): 2395-2400. (in Chinese with English abstract)
- [16] HU M M, WANG Y C, DU P C, et al. Tracing the sources of nitrate in the rivers and lakes of the southern areas of the Tibetan Plateau using dual nitrate isotopes[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 658: 132-140.
- [17] 徐志伟, 张心昱, 于贵瑞, 等. 中国水体硝酸盐氮氧双稳定同位素溯源研究进展[J]. *环境科学*, 2014, 35(8): 3230-3238. XU Zhiwei, ZHANG Xinyu, YU Guirui, et al. Review of dual stable isotope technique for nitrate source identification in surface-and groundwater in China[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(8): 3230-3238. (in Chinese with English abstract)
- [18] 徐璐, 蒋勇军, 段世辉, 等. 基于双同位素 ($\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- - $\delta^{18}\text{O}$ - NO_3^-) 和 IsoSource 模型的岩溶槽谷区地下水硝酸盐来源的定量示踪[J]. *环境科学*, 2020, 41(8): 3637-3645. XU Lu, JIANG Yongjun, DUAN Shihui, et al. Quantification of nitrate sources to groundwater in karst trough-valley Areas based on dual stable isotopes of $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- and $\delta^{18}\text{O}$ - NO_3^- and the IsoSource model[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(8): 3637-3645. (in Chinese with English abstract)
- [19] HE S, LI P Y, SU F M, et al. Identification and apportionment of shallow groundwater nitrate pollution in Weining Plain, northwest China, using hydrochemical indices, nitrate stable isotopes, and the new Bayesian stable isotope mixing model (MixSIAR)[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 298: 118852.
- [20] 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.
- [21] HAO Z, SHI Y, ZHAN X, et al. Quantifying and assessing nitrogen sources and transport in a megacity water supply watershed: Insights for effective non-point source pollution management with MixSIAR and SWAT models[J]. *Agricultural Water Management*, 2024, 291: 108621.
- [22] SHANG X, HUANG H, MEI K, et al. Riverine nitrate source apportionment using dual stable isotopes in a drinking water source watershed of southeast China[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 724: 137975.
- [23] WANG D, WU J H, LI P Y, et al. Seasonal nitrate variations, risks, and sources in groundwater under different land use types in a thousand-year-cultivated region, northwestern China[J]. *Environmental Research*, 2024, 251: 118699.
- [24] 中华人民共和国水利部. 2020 年全国水利发展统计公报[R]. 北京: 中国水利水电出版社, 2021.
- [25] 孙士咏. 长三角低山丘陵区典型水库水源地面源污染发生机制与特征[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2022. SUN Shiyong. Occurrence Mechanism and Characteristics of Non-Point Source Pollution in Typical Hilly Water Source Area of Reservoir in Yangzi River delta[D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry, 2022. (in Chinese with English abstract)
- [26] 孙文青, 陆光华, 薛晨旺. 雅鲁藏布江中下游含氮化合物的分布特征及来源解析[J]. *农业工程学报*, 2020, 36(14): 63-68. SUN Wenqing, LU Guanghua, XUE Chenwang. Distribution characteristics and source analysis of nitrogenous compounds in the Middle and Lower Reaches of the Yarlung Zangbo River of China[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2020, 36(14): 63-68. (in Chinese with English abstract)
- [27] 殷超, 杨海全, 陈敬安, 等. 基于水化学和氮氧同位素的贵州草海丰水期水体硝酸盐来源辨析[J]. *湖泊科学*, 2020, 32(4): 989-998. YIN Chao, YANG Haiquan, CHEN Jingan, et al. Tracing nitrate sources with dual isotopes and hydrochemical characteristics during wet season in Lake Caohai, Guizhou Province[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2020, 32(4): 989-998. (in Chinese with English abstract)
- [28] ANDERSSON K K, HOOPER A B. O_2 and H_2O are each the source of one O in NO_2^- produced from NH_3 by *Nitrosomonas*: ^{15}N -NMR evidence[J]. *FEBS Letters*, 1983, 164(2): 236-240.
- [29] XUE D, BOTTE J, DE BAETS B, et al. Present limitations and future prospects of stable isotope methods for nitrate source identification in surface- and groundwater[J]. *Water Research*, 2009, 43(5): 1159-1170.
- [30] LIU C Q, LI S L, LANG Y C, et al. Using $\delta^{15}\text{N}$ - and $\delta^{18}\text{O}$ -values to identify nitrate sources in karst ground water, Guiyang, southwest China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(22): 6928-6933.
- [31] PIPER, A M. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses[J]. *Transactions American Geophysical Union*, 1944, 25(6): 914-928.
- [32] GIBBS R J. Mechanisms controlling world water chemistry[J]. *Science*, 1970, 170(3962): 1088-1090.
- [33] CHEN Z X, YU L, LIU W G, et al. Nitrogen and oxygen isotopic compositions of water-soluble nitrate in Taihu Lake water system, China: implication for nitrate sources and biogeochemical process[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2014, 71(1): 217-223.
- [34] GUO Z F, YAN C Z, WANG Z S, et al. Quantitative

- identification of nitrate sources in a coastal peri-urban watershed using hydrogeochemical indicators and dual isotopes together with the statistical approaches[J]. *Chemosphere*, 2020, 243: 125364.
- [35] WANG X, JIANG Y, REN H Y, et al. Leaf and Soil $\delta^{15}\text{N}$ Patterns along elevational gradients at both treelines and shrublines in three different climate zones[J]. *Forests*, 2019, 10(7): 557.
- [36] JUNG H, KIM Y S, YOO J, et al. Seasonal variations in stable nitrate isotopes combined with stable water isotopes in a wastewater treatment plant: Implications for nitrogen sources and transformation[J]. *Journal of Hydrology*, 2021, 599: 126488.
- [37] ZHANG Y, SHI P, LI F D, et al. Quantification of nitrate sources and fates in rivers in an irrigated agricultural area using environmental isotopes and a Bayesian isotope mixing model[J]. *Chemosphere*, 2018, 208: 493-501.
- [38] 李艳利, 任世航, 闫瑞敏, 等. 氮和氧同位素示踪云台山地表水硝酸盐来源[J]. 环境科学学报, 2024, 44(4): 1-10.
LI Yanli, REN Shihang, YAN Ruimin, et al. Tracking nitrate sources of the surface water in the yuntai mountain scenic area by nitrogen and oxygen isotopes[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2024, 44(4): 1-10. (in Chinese with English abstract)
- [39] 李刚浩, 范先鹏, 夏颖, 等. 三峡库区典型流域水质时空特征及污染防控策略[J]. 农业工程学报, 2022, 38(17): 118-126.
LI Ganghao, FAN Xianpeng, XIA Ying, et al. Spatio-temporal characteristics of water quality and pollution prevention strategies in typical watersheds in the Three Gorges reservoir areas[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2022, 38(17): 118-126. (in Chinese with English abstract)
- [40] 吴志强, 潘林艳, 代俊峰, 等. 漓江流域岩溶与非岩溶农业小流域水体硝酸盐源解析[J]. 农业工程学报, 2022, 38(6): 61-71.
WU Zhiqiang, PAN Linyan, DAI Junfeng, et al. Nitrate source apportionment of water in karst and non-karst agricultural sub-basins in the Lijiang River Basin of Guilin, Guangxi, China[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2022, 38(6): 61-71. (in Chinese with English abstract)
- [41] 王道芸. 基于 InVEST 模型的海河流域农业面源污染负荷估算[D]. 抚州: 东华理工大学, 2020.
WANG Daoyun. Estimation of Agricultural Non-Point Source Pollution Load in Haihe River Basin Based on InVEST Model[D]. Fuzhou: East China University of Technology, 2020. (in Chinese with English abstract)
- [42] 李乐, 马巍, 勾蒙蒙, 等. 三峡库区典型流域硝态氮输出特征及归因分析[J]. 水土保持学报, 2022, 36(4): 74-84.
LI Le, MA Wei, GOU Mengmeng, et al. Export characteristics of nitrate-N and its dominant factors in typical basins of the three gorges reservoir area[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2022, 36(4): 74-84. (in Chinese with English abstract)
- [43] LI W C, XU W, YIN G F, et al. Critical processes and major factors that drive nitrogen transport from farmland to surface water bodies[J]. *Frontiers of Agricultural Science and Engineering*, 2023, 10(4): 541-552.
- [44] HOU P F, JIANG Y, YAN L, et al. Effect of fertilization on nitrogen losses through surface runoffs in Chinese farmlands: A meta-analysis[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 793: 148554.
- [45] 井光花, 于兴修, 刘前进, 等. 沂蒙山区不同强降雨下土壤的氮素流失特征分析[J]. 农业工程学报, 2012, 28(6): 120-125.
JING Guanghua, YU Xingxiu, LIU Qianjin, et al. Characteristics of soil nitrogen loss under different intense rainfalls in Yimeng mountainous area[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2012, 28(6): 120-125. (in Chinese with English abstract)
- [46] LIAO K H, LV L G, YANG G S, et al. Sensitivity of simulated hillslope subsurface flow to rainfall patterns, soil texture and land use[J]. *Soil Use and Management*, 2016, 32(3): 422-432.
- [47] LAI X, LIAO K, FENG H, et al. Responses of soil water percolation to dynamic interactions among rainfall, antecedent moisture and season in a forest site[J]. *Journal of Hydrology*, 2016, 540: 565-573.
- [48] GURMESA G A, WANG A, LI S, et al. Retention of deposited ammonium and nitrate and its impact on the global forest carbon sink[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 880.
- [49] CHEN A Q, ZHANG D, WANG H Y, et al. Shallow groundwater fluctuation: An ignored soil N loss pathway from cropland[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 828: 154554.
- [50] 李吉平, 徐勇峰, 陈子鹏, 等. 洪泽湖地区麦稻两熟农田和杨树林地氮磷径流流失特征研究[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2019, 43(1): 98-104.
LI Jiping, XU Yongfeng, CHEN Zipeng, et al. Characteristics of nitrogen and phosphorus runoff of wheat-rice double cropping field and poplar forest land in intersection area of Hung-tse Lake[J]. *Journal of Nanjing Forestry University (Natural Sciences Edition)*, 2019, 43(1): 98-104. (in Chinese with English abstract)
- [51] LU C D, ZHANG L Y, YAN K, et al. Influence of nitrogen wet deposition on nitrogen output in a typical watershed in the Three Gorges Reservoir Area[J]. *Journal of Mountain Science*, 2022, 19(8): 2214-2225.
- [52] 赵冰琴, 胡鑫凯, 高儒章, 等. 碎石含量对三峡库区坡耕地土壤氮磷流失特征的影响[J]. 农业工程学报, 2024, 40(3): 127-137.
ZHAO Bingqin, HU Xinkai, GAO Ruzhang, et al. Effects of gravel contents on the soil nitrogen and phosphorus loss of sloping farmland in Three Gorges Reservoir of China[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2024, 40(3): 127-137. (in Chinese with English abstract)
- [53] 司友斌, 王慎强, 陈怀满. 农田氮、磷的流失与水体富营养化[J]. 土壤, 2000, 32(4): 188-193.
- [54] 蔡祖聪, 赵维. 土地利用方式对湿润亚热带土壤硝化作用的影响[J]. 土壤学报, 2009, 46(5): 795-801.
CAI Zucong, ZHAO Wei. Effects of land use types on nitrification in humid subtropical soils of china[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2009, 46(5): 795-801. (in Chinese with English abstract)

- [55] RAMOS M C, LIZAGA I, GASPAR L, et al. Effects of rainfall intensity and slope on sediment, nitrogen and phosphorous losses in soils with different use and soil hydrological properties[J]. *Agricultural Water Management*, 2019, 226: 105789.
- [56] HU G, LI X, YANG X, et al. Identifying spatiotemporal patterns of hillslope subsurface flow in an Alpine Critical Zone on the Qinghai-Tibetan Plateau based on three-Year, High-Resolution field observations[J]. *Water Resources Research*, 2022, 58(11): e2022WR032098.
- [57] RODRIGUEZ-CABALLERO A, HALLIN S, PÅHLSON C, et al. Ammonia oxidizing bacterial community composition and process performance in wastewater treatment plants under low temperature conditions[J]. *Water Science and Technology*, 2012, 65(2): 197-204.
- [58] REINO C, SUÁREZ-OJEDA M E, PÉREZ J, et al. Kinetic and microbiological characterization of aerobic granules performing partial nitrification of a low-strength wastewater at 10°C[J]. *Water Research*, 2016, 101: 147-156.

Nitrate source analysis in an agricultural basin of reservoir in hilly areas based on hydrochemistry, nitrogen and oxygen isotopes

GAO Yixiong¹, LIU Yuyu^{1,2}, LIU Aihua³, WANG Hao^{2,4}, WANG Xin⁴, JIANG Xin^{2,4*},
ZHANG Baoxiang⁴, WEI Kaixue³

(1. School of Water Conservancy and Environment, University of Jinan, Jinan 250022, China; 2. Postdoctoral Station of Water Resources Research Institute of Shandong Province, Jinan 250014, China; 3. Jinan Water Conservancy Engineering Service Center, Jinan 250099, China; 4. Water Resources Research Institute of Shandong Province, Jinan 250014, China)

Abstract: Nitrate pollution is one of the major environmental issues in reservoirs. Small and medium-sized reservoirs are the sources of drinking water more sensitive to seasonal variations in diffuse pollution. This study aims to analyze the changes in nitrate sources in a reservoir in a hilly watershed under agricultural cultivation in different periods. The Qiaodian Reservoir basin was selected as the study area. 16 sites were set to collect the water samples in January (freeze-up period), March (ablation period), June (pre-flood period), August (high water period), and November (low water period) in 2023. These samples were examined for water quality indicators, major ion compositions, and nitrogen and oxygen isotopes. Different sources of nitrate contamination in the water and their contributions were identified using hydrochemistry analysis, the nitrogen and oxygen isotope tracer technique, and the Bayesian stable isotope mixing model (MixSIAR). Hydrochemical analysis showed that the hydrochemistry was dominated by the $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$ type in the study area, where the dissolution of rock weathering seriously controlled the ionic composition. The ionic sources were enhanced by water-rock interaction during the abundant water period. There were relatively consistent trends in the TN and $\text{NO}_3\text{-N}$ concentrations, with $\text{NO}_3\text{-N}$ emerging as the primary form of dissolved inorganic nitrogen. Hydrometeorological conditions, land use patterns, and anthropogenic activities primarily contributed to the fluctuations in the nitrate concentrations. There was dry land (35.8% of the watershed area) with various crops. Livestock farming existed in the villages, where more animal manure was applied to the farmland. The rest types of land use were forest land and grassland, which accounted for 29.6% and 28.5% of the watershed area, respectively. Temporally, the nitrate concentrations declined in the descending order of freeze-up period (3.83 mg/L), high water period (3.57 mg/L), ablation period (3.51 mg/L), low water period (2.54 mg/L), pre-flood period (1.90 mg/L). At the spatial scale, $\text{NO}_3\text{-N}$ concentrations were more variable in the upper and middle reaches of the watershed, while the downstream $\text{NO}_3\text{-N}$ concentrations were close to those in the reservoir area. The $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ mean values of nitrate were 9.61 ‰, 9.11 ‰, 8.1 ‰, 7.18 ‰, and 6.04 ‰ in the pre-flood, ablation, low water, freeze-up, and high water periods, respectively. The $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ mean values of nitrate were 9.52 ‰, 4.25 ‰, 3.74 ‰, 3.46 ‰, and 1.96 ‰ in the pre-flood, low water, high water, freeze-up, and ablation periods, respectively. The range of $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ values varied outstandingly in the different periods, indicating the multiple sources of nitrate. Various analyses showed that soil nitrogen, manure, and sewage were the pivotal contributors to nitrate concentration shifts within the reservoir basin. MixSIAR model was used to quantitatively assess the contribution rates of different nitrate sources. Nitrate was derived mainly from the soil nitrogen, manure, and sewage during the freeze-up, ablation, and low water periods. The proportions of nitrate sources were more consistent between the freeze-up and the low water period. Specifically, soil nitrogen contributed the highest proportion of nitrate to the watershed, 37% and 36%, respectively. Nitrate depended on the atmospheric deposition during the pre-flood period, accounting for 13%. There was the most severe loss of soil nitrogen during the high water period, when the highest contribution rates of nitrate from soil nitrogen and chemical fertilizer were 41% and 31%, respectively. This finding can provide a scientific basis for preventing and controlling surface pollution in the small and medium-sized reservoir watersheds in hilly agricultural areas.

Keywords: nitrate; nitrogen; isotopes; source; agricultural surface pollution; MixSIAR model; Qiaodian Reservoir