

长江中下游平原升金湖流域硝酸盐来源解析及其不确定性*

崔玉环¹, 王杰^{2,3**}, 郝泷¹, 董斌¹, 高祥¹

(1: 安徽农业大学理学院, 合肥 230036)

(2: 安徽大学资源与环境工程学院, 合肥 230601)

(3: 安徽大学湿地生态保护与修复安徽省重点实验室, 合肥 230601)

摘要: 考虑流域地理特征的空间分异, 以升金湖流域人口/农业集约区大渡口(DDK)与森林子流域唐田河(TTH)为研究区, 利用贝叶斯同位素混合模型分别解析这2个子流域硝酸盐来源的贡献率, 并分析其不确定性。研究表明: (1) 地下水中, DDK、TTH 硝酸盐均主要来源于粪便/污水, 贡献率可达65%以上, 粪便/污水通过土壤下渗导致地下水硝酸盐富集。(2) 地表水中, DDK 硝酸盐主要来源于化学肥料, 贡献率约为56%; 而TTH 主要来源于土壤, 贡献率为44%; 化肥和粪便/污水在DDK的贡献率要高于TTH。(3) 无论是地表水还是地下水, 贡献率大的硝酸盐来源, 其不确定性较大, 这与流域土地利用方式、生活污染源以及土壤理化特性等因素的空间差异有关。

关键词: 硝酸盐氮同位素; 贝叶斯混合模型; 硝酸盐源解析; 不确定性; 升金湖流域

The contribution rates of nitrate sources and their uncertainties in Shengjin Lake Basin, middle and lower reaches of the Yangtze River Plain*

Cui Yuhuan¹, Wang Jie^{2,3**}, Hao Shuang¹, Dong Bin¹ & Gao Xiang¹

(1: *School of Science, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, P.R.China*)

(2: *School of Resources and Environmental Engineering, Anhui University, Hefei 230601, P.R.China*)

(3: *Anhui Province Key Laboratory of Wetland Ecosystem Protection and Restoration, Anhui University, Hefei 230601, P.R. China*)

Abstract: Considering the spatial differentiation of geographical characteristics in the basin, the population/agricultural intensive watershed (DDK) and a forest sub-watershed (TTH) in Shengjin Lake Basin selected as study areas, Bayesian isotope mixed models is used to analyse the contribution rates and uncertainties of potential nitrate sources in surface water and groundwater. For the groundwater type in the basin, nitrate in DDK and TTH are mainly comes from manure and sewage, with the contribution rate more than 65%, which is caused by the infiltration of manure and sewage through soil. For the surface water type, nitrate in DDK mainly comes from chemical fertilizer, with a contribution rate of 56%, while that in TTH mainly comes from soil with a contribution rate of 44%. The contribution of chemical fertilizer and manure and sewage in DDK is significantly higher than that in TTH. Whether for surface water or groundwater, the nitrate sources with the larger contribution rate have greater uncertainties, which are related to spatial differentiation in factors such as land use patterns, domestic pollution sources, and soil physicochemical characteristics.

Keywords: Nitrate isotopes; Bayesian mixed model; nitrate source identification; uncertainty; Shengjin Lake Basin

硝酸盐(NO_3^-)污染是一个严重的世界性难题, 开展流域硝酸盐来源研究对水污染控制具有重要的科学意义。传统的硝酸盐来源识别是将土地利用类型与水文地球化学理论相结合, 但受到硝酸盐迁移、转化过程

* 2020-01-20 收稿; 2020-05-20 收修改稿。

国家自然科学基金项目(41401022, 41801332)、安徽高校自然科学研究项目(KJ2019A0045)和精准林业北京市重点实验室项目(2015ZCQ-LX-01)联合资助。

** 通信作者; E-mail: wangjie@ahu.edu.cn.

的复杂性,和污染源分散性、隐蔽性的共同影响^[1],所得结论具有相当的不确定性.随着水体同位素测试手段不断完善,稳定同位素被认为是污染溯源的有效手段之一^[2-5].

由于不同地球化学过程^[6-7]、同位素分馏^[8]以及多种硝酸盐来源共存^[9],使得地表水、地下水中硝酸盐来源的追踪存在一定的不确定性.在开展流域水体硝酸盐不同来源贡献率的定量计算方面,早期采用的质量平衡混合模型存在较大的不确定性,而贝叶斯同位素混合模型(stable isotope analysis in R, SIAR)根据用户数据(混合数据、源同位素数据和分馏系数),可以较为准确地计算样品中不同来源的贡献率^[10].一些研究已经成功地应用 SIAR 追踪地表水、地下水中 NO_3^- -N 的不同来源,并计算其贡献比例^[11-14].Johannsen 等^[15]和张妍等^[16]研究发现,在以农业为主的流域,河流中硝酸盐与生活污水排放及有机肥施用有关.Mayer 等^[2]通过分析美国东北部 16 个流域硝酸盐氮氧同位素值,发现 $\delta^{15}\text{N}$ 与废水量和农业/城镇用地比率存在显著正相关关系.王静等^[17]在以城镇为主的巢湖支流店埠河流域研究发现,硝酸盐主要来源于粪肥污水.

受降水^[18]、水文地质条件^[19-20]、土地利用^[21-22]和水文过程^[23]的共同影响,水体中硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值的微小变化可能会引起源负荷比例计算结果的较大变化^[9].然而,已有研究往往从流域整体角度出发,很少考虑硝酸盐来源在流域内部的差异.因此,有必要考虑流域水体硝酸盐浓度及其氮氧同位素值的空间异质性,深入分析硝酸盐不同来源比例的空间分异特征及其不确定性,以期提高贝叶斯混合模型对流域硝酸盐来源贡献率的分配精度.

本研究选择长江中下游升金湖流域的两个子流域(大渡口,简称 DDK,为流域人口和农业集约区;唐田河,简称 TTH,属丘陵区森林子流域,森林覆盖占 60% 以上)为研究区,结合土地利用类型、水化学离子和硝酸盐氮氧同位素值,对比分析 DDK 和 TTH 两个子流域地表水、地下水中 NO_3^- -N 的空间分布特征.而后,利用贝叶斯同位素混合模型对 2 个子流域 NO_3^- -N 来源的贡献比率及其不确定性进行分析.该研究可为准确分配硝酸盐来源和有效控制氮污染提供有效手段,有助于流域制定适当管理方法和有效水质保护措施.

1 数据和方法

1.1 研究区介绍

升金湖流域位于安徽省池州市境内,地处 $30^\circ 15' \sim 30^\circ 30' \text{N}$, $116^\circ 55' \sim 117^\circ 15' \text{E}$,每年 5—8 月为丰水期,平均水位 12.5 m(吴淞高程),11 月—次年 4 月为枯水期,平均水位 8.9 m,其他时期为平水期,平均水位 11.3 m.年平均降水量约 1600 mm,且受亚热带季风影响,主要集中在夏季,约占 50%.大渡口子流域(DDK)位于流域下游升金湖与长江交汇处(图 1),流域面积为 157 km^2 ,为流域主要的人口聚集地和集约农业种植区,受人类活动影响较大.唐田河子流域(TTH)位于流域上游丘陵区(图 1),汇入升金湖下湖,流域面积为 107 km^2 ,其森林覆盖度占 60% 以上,人口较少且分散,受人为干扰较小.

根据 2014 年 4 月 10 日成像的国产高分一号影像遥感解译得到大渡口、唐田河 2 个子流域土地利用格局(图 2).经统计,大渡口子流域中农业用地、建设用地分别占子流域面积的 37% 和 22%,林地仅占 1% 左右;唐田河子流域中农业用地、建设用地分别占子流域面积的 13% 和 9%,林地占 66% 左右.

1.2 水样采集与分析

本文于 2017 年 4 月 13—15 日对这 2 个土地利用格局差异较大的大渡口子流域和唐田河子流域进行水文化学调查,共布设了 42 个采样点.其中,在 DDK 布设了 6 个地表水(简称 DDKs)采样点(Ch31、Ch32、Ch41、Ch11、Ch12 和 Ch21),21 个地下水(简称 DDKd)采样点(编号 D11~D48);在 TTH 布设了 6 个地表水(简称 TTHs)采样点(编号 C1~C6),9 个地下水(简称 TTHd)采样点(编号 D1~D9).地表水样均采集于流速较大的(Ch31、Ch32 和 Ch41 除外,处于基本不流通河道)地方,距岸边距离大于 2 m.地下水采样点除 D31(农田灌溉水井)以外,均为居民区地下水井,在水样采集时用小型抽水泵抽取水井底部水体,以减少水深差异对同位素值的影响.采样时用思拓力 S3 RTK 测定每个采样点的三维坐标,并计算水面高程,便于后期判定水位流向.

采样时,聚乙烯瓶用野外水冲洗后,从每个采样点收集 500 mL 水样品,在实验室用 $0.45 \mu\text{m}$ 玻璃纤维过滤器过滤后,进行水化学分析(例如总氮、无机氮、阳离子和阴离子).用于 $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- 和 $\delta^{18}\text{O}$ - NO_3^- 测试的水样在现场用 $0.45 \mu\text{m}$ 玻璃纤维滤膜过滤,然后用处理过的 20 mL 顶空瓶分装,样品测试前放置于 4°C 冰箱中冷

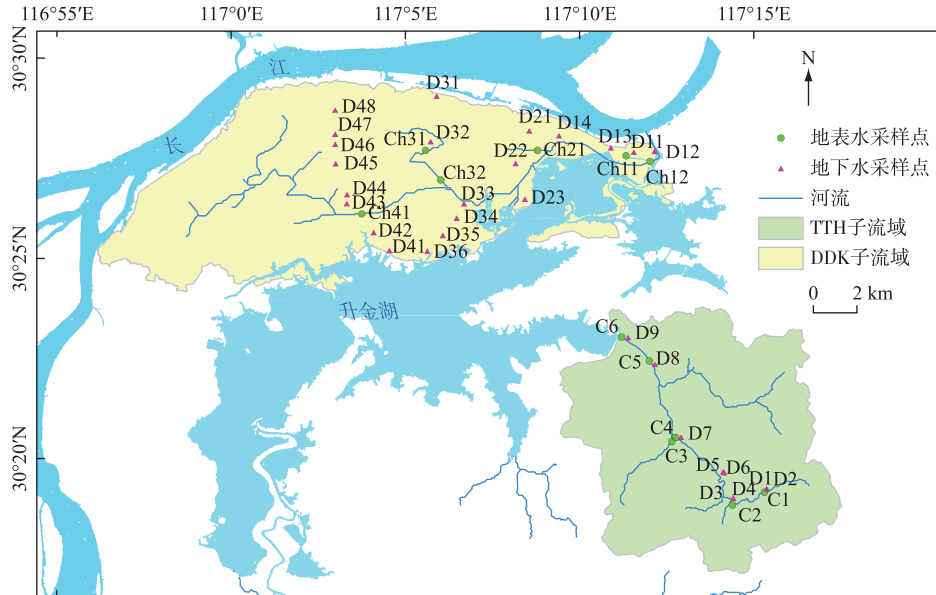


图 1 研究区及采样点分布

Fig.1 The distribution of water sampling sites in Shengjin Lake Basin

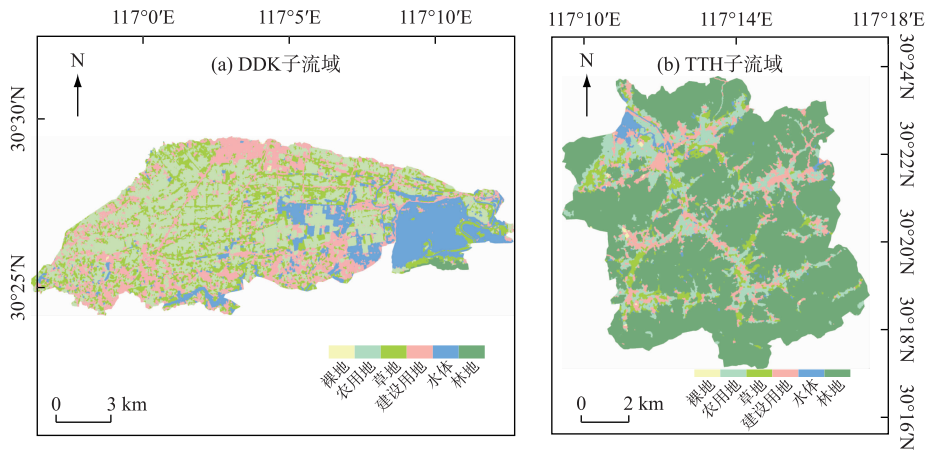


图 2 DDK、TTH 子流域土地利用格局

Fig.2 Land use patterns in DDK and TTH sub-watersheds

藏保存.

另外,本研究采集了不同土地利用类型的未施肥土壤(5个,距土壤表面10cm),当地化肥供应商处获得化肥样(5个).土壤样采用Rock等^[24]的方法制备,化肥样则采用Heaton等^[25]的方法制备.然后用0.45 μm 玻璃纤维滤膜过滤,用纯水处理过的20 mL顶空瓶分装并冷藏,用于 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ 测试.

1.2.1 水化学测试 水样的温度(T)、溶解氧(DO)、电导率(EC)和pH值使用SX736手持式多参数仪进行现场测量.总氮(TN)浓度采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法测定,硝态氮(NO_3^- -N)浓度用戴安ICS-1500离子色谱仪分析, $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度用分光光度法测定.所有水样进行阴阳离子平衡验证,保证可信的误差范围在±5%以内.

1.2.2 氮氧同位素测试 水体中硝酸盐氮、氧同位素测试均在中国农业科学院环境稳定同位素实验室完成. 利用特异性的反硝化细菌将硝态氮转化为 N₂O^[26], 利用 TraceGas 结合同位素质谱完成 N₂O 的 N、O 同位素的测定, 采用 USGS32、USGS34、USGS35 为标样, 用 2 点校正的方法对所测定的气体进行校正.

1.3 贝叶斯混合模型

贝叶斯混合模型可用于定量估算不同氮源的贡献比率^[10], 该模型基于狄利克雷分布, 在贝叶斯框架下构建了一个逻辑先验分布. 模型可表示为:

$$\begin{aligned}
 X_{ij} &= \sum_{k=1}^k P_k(S_{jk} + C_{jk}) + \varepsilon_{jk} \\
 S_{jk} &\sim N(\mu_{jk}, \omega_{jk}^2) \\
 C_{jk} &\sim N(\lambda_{jk}, \tau_{jk}^2) \\
 \varepsilon_{jk} &\sim N(0, \sigma_j^2)
 \end{aligned} \tag{1}$$

式中, X_{ij} 是混合物 i 同位素 j 的 δ 值, 其中 $i=1, 2, 3, \dots, N, j=1, 2, 3, \dots, J, P_k$ 是来源 k 的比率, 需要被模型估计; S_{jk} 是来源 k 同位素 j 的 δ 值, 服从均值为 μ_{jk} , 方差为 ω_{jk} 的正态分布; C_{jk} 是来源 k 同位素 j 的分馏系数, 服从均值为 λ_{jk} 方差为 τ_{jk} 的正态分布; ε_{jk} 是残余误差, 表示其他各个混合物间无法量化的变异, 其均值为 0, 标准差为 σ_j .

本研究利用由 R 包创建和运行的贝叶斯混合模型 (MixSIAR 版本 3.1.10)^[27] 来量化 4 种硝酸盐来源 (化学肥料 CF; 降水 NP; 污水/粪便 MS; 土壤 SN) 对水中硝酸盐的贡献, 4 种硝酸盐来源的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 数值范围见表 1, CF、SN 为依据本文实测数据并参考文献 [13] 得到, 其他数据均参考文献 [13].

表 1 不同 NO₃⁻-N 来源对应的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 取值范围*

Tab.1 Value ranges of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ corresponding to different NO₃⁻-N sources

NO ₃ ⁻ -N 来源	$\delta^{15}\text{N}/\text{‰}$			$\delta^{18}\text{O}/\text{‰}$		
	最大值	最小值	平均值±偏差	最大值	最小值	平均值±偏差
NP	6.6 ^a	-3.9 ^a	3.20±2.40 ^a	61.4 ^a	26.3 ^a	44.00±9.10 ^a
CF	4.7 ^a	-6.1 ^a	0.90 ±2.50 ^b	5.6 ^a	-2.9 ^b	-2.00±0.46 ^b
SN	7.2 ^a	1.4 ^a	4.00±1.5 ^b	5.6 ^a	-0.9 ^a	4.08±0.33 ^b
MS	23.1 ^a	7.4 ^a	16.30±5.70 ^a	12.3 ^a	2.8 ^a	7.00±2.70 ^a

* NP 为降水氮源, SN 为土壤氮源, CF 为化学肥料氮源, MS 为粪便/污水氮源, a 为参考文献 [13] 的取值, b 为实测所得数据.

2 结果分析

2.1 NO₃⁻-N、NH₃-N 浓度空间特征

表 2 列出了 2017 年 4 月中旬流域水样的水化学与同位素参数特征, 共 12 个地表水样 (主要分布区域为 DDKs 和 TTHs) 和 30 个地下水样 (主要分布区域为 DDKd 和 TTHd). 地表水 NO₃⁻-N 和 NH₃-N 浓度范围分别为 1.06~3.45 和 0.07~0.75 mg/L, 地下水为 1.80~18.86 和 0.05~0.27 mg/L. 无论是地表水还是地下水, NO₃⁻-N 浓度均明显高于 NH₃-N 浓度, 说明高 NO₃⁻-N 浓度是影响升金湖流域水质状况的主要因素.

流域地表水样的 NO₃⁻-N 浓度表现为 TTHs > DDKs. TTHs 为流域上游支流, 地形起伏较大, 采样期 4 月份降水较少, 地表水主要靠地下水补给, NO₃⁻-N 浓度受地下水中 NO₃⁻-N 的高浓度影响, Burns 和 Kendall^[28] 在美国东部森林流域内得到了类似的结论. 地表水样的 NH₃-N 浓度表现为 DDKs > TTHs, 大渡口地表水在春季受农业施肥的影响较大, NH₃-N 浓度较高. 流域地下水样的 NO₃⁻-N、NH₃-N 浓度均表现为 DDKd > TTHd, 其原因在于 DDK 村镇分布密集, 集约农业发达, 生活养殖污水以及农业面源污染远大于唐田河流域.

表 2 升金湖流域地表水、地下水的水化学与同位素参数

Tab.2 Hydro-chemical and isotope parameters of surface water and groundwater in Shengjin Lake Basin

流域	参数	TN/(mg/L)	NO ₃ ⁻ -N/(mg/L)	NH ₃ -N/(mg/L)	δ ¹⁵ N-NO ₃ ⁻ /‰	δ ¹⁸ O-NO ₃ ⁻ /‰
DDKs (n=6)	平均值	1.91	1.41	0.63	6.31	1.42
	最大值	2.08	1.95	0.75	8.64	2.85
	最小值	1.65	1.06	0.43	2.31	-1.48
DDKd (n=21)	平均值	7.50	7.28	0.17	14.66	8.27
	最大值	19.14	18.86	0.27	25.10	16.74
	最小值	1.89	1.80	0.07	5.46	3.79
TTHs (n=6)	平均值	2.16	2.01	0.25	4.71	5.77
	最大值	2.68	2.61	0.68	9.02	7.75
	最小值	1.74	1.53	0.07	2.68	2.70
TTHd (n=9)	平均值	5.30	5.11	0.13	9.71	7.51
	最大值	9.30	9.10	0.22	23.87	18.18
	最小值	3.02	2.51	0.05	4.31	3.83

2.2 δ¹⁵N-NO₃⁻和 δ¹⁸O-NO₃⁻空间特征

通过对 2 个子流域地表水、地下水样的 δ¹⁵N-NO₃⁻和 δ¹⁸O-NO₃⁻比重值分析(表 2). 其中,地表水样的 δ¹⁵N-NO₃⁻比重表现为:DDKs > TTHs,在 DDKs 和 TTHs 的取值范围分别为 2.3‰~8.6‰和 2.7‰~5.0‰. δ¹⁸O-NO₃⁻比重表现为 TTHs > DDKs,在 DDKs 和 TTHs 的取值范围分别为 -1.5‰~2.8‰和 4.6‰~7.7‰. 地下水样的 δ¹⁵N-NO₃⁻和 δ¹⁸O-NO₃⁻比重均表现为 DDKd > TTHd, δ¹⁵N-NO₃⁻在 DDKd 和 TTHd 的取值范围分别为 5.5‰~25.1‰和 4.3‰~23.9‰, δ¹⁸O-NO₃⁻值分别为 3.8‰~16.7‰和 5.0‰~18.2‰,这说明研究区地表水在采样季 NO₃⁻-N 可能的来源为土壤、粪肥和生活污水. 另外,化肥来源的 N 可以通过从土壤和不饱和带的生物过程(如硝化和可能的反硝化)进入地下水,进而随地表水和地下水的相互作用进入河流^[29].

2.3 流域 NO₃⁻-N 来源解析

受降水、水文地质、土地利用和水文过程的共同影响,硝酸盐浓度、氮氧同位素值及其来源具有较大的时空差异性. 因此,本文考虑到 DDK、TTH 子流域地理特征(土地利用、土壤理化特性等)的空间差异,采用贝叶斯同位素混合模型,结合表 1 中不同硝酸盐来源的同位素比重取值范围,对这 2 个子流域地表水、地下水样进行硝酸盐来源解析(图 3,表 3),以有效分析流域水体中硝酸盐来源的贡献率.

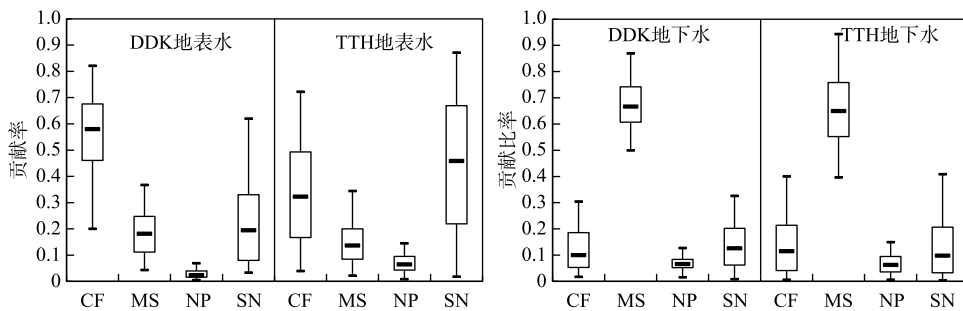
图 3 地表水、地下水 NO₃⁻-N 来源贡献率的箱线图

Fig.3 Boxplots of contribution rates of nitrate sources in surface water and groundwater

DDK 子流域地表水中 NO₃⁻-N 的主要来源有化学肥料(CF)、土壤(SN)和粪便/污水(MS),贡献率分别为 56%、23%和 18%;TTH 地表水主要来源有土壤和化学肥料,贡献率分别为 44%和 34%,而粪便/污水的贡献率仅为 15%. 因此,化学肥料是农业和人口集约区(DDK)地表水中 NO₃⁻-N 的主要贡献源,要高于森林小流域(TTH);而土壤和化学肥料是森林小流域(TTH)地表水中 NO₃⁻-N 的主要来源.

表3 地表水、地下水 NO_3^- -N 来源的平均贡献率和偏差

Tab.3 Average contribution rates and deviations of nitrate sources in surface water and groundwater

	不同氮源贡献率/%			
	CF	MS	NP	SN
DDK 地表水	56±16	18±8	3±2	23±17
TTH 地表水	34±19	15±8	7±4	44±26
DDK 地下水	12±8	68±9	7±3	13±9
TTH 地下水	14±14	66±14	7±4	13±12

TTH 子流域、DDK 子流域地下水中 NO_3^- -N 均主要来源于粪便/污水,贡献率差异不大,分别为 68%、66%。Han 等^[30]指出,随着近 20 年中国农业和经济的发展,从家庭和工业来源排放的污水总量估计约为 $4 \times 10^{10} \text{ m}^3$,粪肥/污水成为农业流域中 NO_3^- -N 污染的主要来源。因此,粪便/污水是整个升金湖流域地下水中硝酸盐的最大贡献者,其中在人口和农业集约区(DDK)的贡献率略大于森林小流域(TTH)。

3 讨论

3.1 不同子流域 NO_3^- -N 来源的差异性分析

许多研究表明土地利用方式与水体营养盐的关系在多个空间尺度上有所不同,且不同地区的污染源和流域特征存在较大差异^[31-32]。一般而言,与人类活动有关的土地利用模式(如农业、工业活动)对水质状况有负面影响,而自然景观(如森林、湿地)通常对水质有积极影响^[33]。接下来,本文对 DDK、TTH 这两个子流域硝酸盐来源的差异性进行比较,并结合流域土地利用模式分析其原因。

根据上文中 NO_3^- -N 来源的解析结果可知,对于地表水,DDK 子流域地表水的硝酸盐主要源于化学肥料(占比约 56%),而 TTH 子流域地表水的硝酸盐主要源于土壤(占比约 44%)。两者来源差异明显,这与土地利用类型有密切关系。由流域土地利用格局遥感解译结果(图 2)可看出,DDK 子流域的土地利用类型主要为农用地,施用化肥主要为复合肥和尿素、硝铵为主的氮肥,普遍存在施肥过量、利用率偏低^[34-35]的现象,是该区域地表水硝酸盐的主要来源;而 TTH 子流域中上游地区土地利用类型以森林为主,森林覆盖率高达 66%,农用地与居民地仅占 22%,来自降水沉降的大部分硝酸盐会渗入森林土壤,通过矿化和硝化作用释放出一些硝酸盐,因而该区域地表水硝酸盐主要源于森林土壤的硝化过程^[2,5]。

对于地下水,DDK 子流域地下水、TTH 子流域地下水的硝酸盐均主要来源于粪便/污水(占比分别为 68%、66%),受子流域土地利用类型空间差异的影响不明显。这主要和地表水通过土壤下渗转化为地下水有关。在实地调查中,两个子流域的地下水样大多来自于分布在村庄和城镇周围的水井。由于农村居民生活用水和牲畜养殖场的粪便/污水排放不畅,通过土壤下渗,导致地下水硝酸盐富集。其中,TTH 子流域为人口农业集中区,其建设用地所占比例要高于 TTH 子流域(图 3),导致粪便/污水的贡献度略高。在今后研究中,可以通过对水样进行聚类分组,进一步探究同一子流域地理特征的内部差异对流域硝酸盐来源解析的影响。

3.2 NO_3^- -N 来源的不确定性分析

理论上不同硝酸盐来源的贡献率之和等于 1,但是由于贝叶斯模型是一种随机统计变量模型,每个来源估计的贡献比率为一定范围内的概率分布,被称为贡献比率的不确定性。在 5%~95% 的累积概率快速增长阶段中,用累计贡献比率减去最小值并除以 90,以表征不确定性强度,并将其定义为不确定性指数(UI90)^[11]。本研究通过计算 UI90,衡量不同来源贡献比率的不确定性强度(图 4)。

从图 4 中可看出,在调查期间,DDK 子流域地表水 NP 源的贡献率最为稳定,其 UI90 值小于 0.01,MS 源、SN 源小于 0.09,CF 源的 UI90 值较大,约为 0.20。TTH 子流域地表水 NP 源的贡献率较稳定,其 UI90 值小于 0.03,MS 源的 UI90 值小于 0.04,CF 源小于 0.15,SN 源的 UI90 值较大,约为 0.18。DDK 子流域地表水样中 CF 源贡献率表现出较大不确定性,这主要与该子流域农业活动集中,且施肥强度不均有关。TTH 子流域地表水样中 SN 源贡献率表现出较大不确定性,这主要与丘陵区森林小流域土壤类型及其理化参数的内部差异有关。

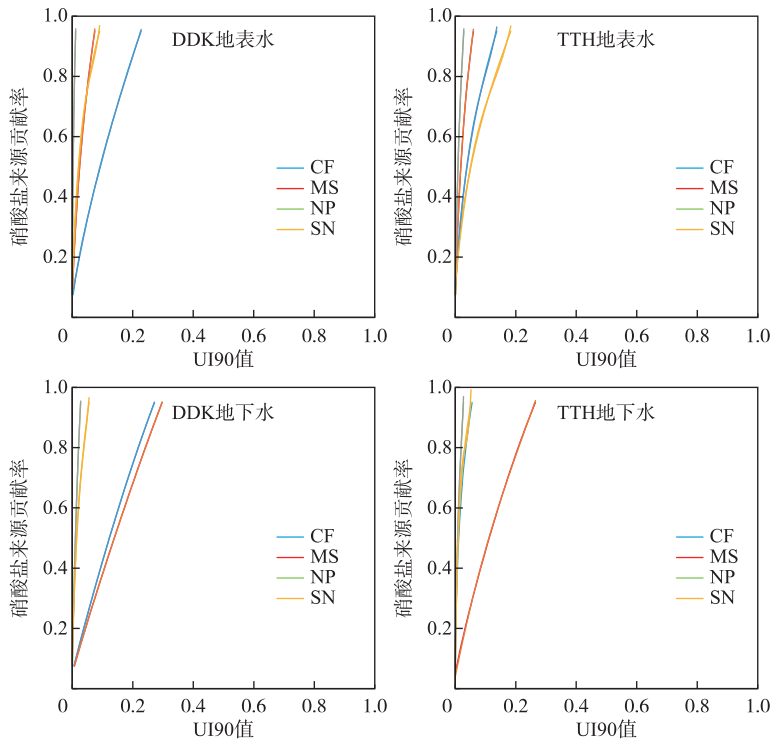


图4 地表水、地下水 NO_3^- -N 来源贡献率对应的 UI90 值

Fig.4 The UI90 values for the contribution rates of nitrate sources in surface water and groundwater

在调查期间,DDK 子流域地下水中 NP 和 SN 源的贡献率最为稳定,其 UI90 值均小于 0.06,CF、MS 源的 UI90 值最大,接近 0.25. TTH 子流域 CF、SN、NP 源的贡献率都很稳定,其 UI90 值均小于 0.03,MS 源的 UI90 值最大,达到 0.26. DDK 子流域地下水 CF、MS 源的贡献率不确定最大,这主要与该子流域内部农用地与居民区的聚集分布(图 2),导致农用化学肥料、农村生活污染源的空间差异有关,而以 TTH 子流域地下水 MS 源的贡献率不确定性最大,这可能与丘陵区森林小流域从上游到下游的农村生活污染源分布差异有关.

因此,本文考虑升金湖流域地理特征的空间分异,可在一定程度上弥补流域 NO_3^- -N 污染物来源的空间异质性对 SIAR 模型带来的影响,尤其是在水力传输复杂的地区,但个别来源仍存在一定的不确定性. 其中,土壤源的贡献率主要受土壤厚度、类型等理化参数的影响,存在较大的不确定性,可通过适当加密土壤源数据的采样,通过空间插值重新计算的方法减小其不确定性. 而粪便/污水贡献率和污染源的空间异质性有关,可考虑利用土地利用类型数据,重新分配区域的污染源取值范围.

4 结论

在升金湖流域中的人口/农业集约区(DDK)和森林小流域(TTH),硝酸盐浓度及其氮氧同位素值均存在很大的空间分异特征. 因此本文考虑到这两个子流域地理特征(如土地利用方式、土壤理化特性等)的差异,结合硝酸盐双重同位素值采用贝叶斯同位素混合模型,按照不同地理单元分析各子流域硝酸盐来源的贡献率及其不确定性.

对升金湖流域 NO_3^- -N 来源的解析结果表明,粪便/污水(MS)是人口/农业集约区、森林小流域地下水中 NO_3^- -N 的最主要来源(贡献率超过 65%). 在地表水中,人口/农业集约区 NO_3^- -N 主要源于化学肥料(CF),贡献率为 56%,明显高于森林小流域,而土壤(SN)贡献率在森林小流域高于人口/农业集约区.

通过不确定性分析发现,在地表水样中,人口/农业集约区 CF 源贡献率具有较大不确定性,而森林小流

域 SN 源贡献率表现出较大不确定性;在地下水样中,人口/农业集约区 CF、MS 源贡献率的不确定性最大,而森林小流域 MS 源贡献率的不确定性最大($U_{190_{\max}}$ 为 0.26)。流域内部土壤理化特性、土地利用方式等地理因素的空间差异,是引起流域硝酸盐来源解析不确定性的主要原因。

总之,考虑流域内部地理特征的空间差异,采用贝叶斯混合模型对流域内部子流域硝酸盐来源的贡献率进行分别解析,被证明是一种行之有效的氮源追踪方法。上述研究结论有助于更准确地识别和分配硝酸盐污染源贡献率,为流域制定适当的管理方法和有效的水质保护措施。

5 参考文献

- [1] He CS, Fu JF. Non-point source pollution control and management. *Chinese Journal of Environmental Science*, 1998, **19**(5): 87-91, 96. [贺缠生, 傅伯杰. 非点源污染的管理及控制. 环境科学, 1998, **19**(5): 87-91, 96.]
- [2] Mayer B, Boyer EW, Goodale C *et al* eds. Sources of nitrate in rivers draining sixteen watersheds in the northeastern US: Isotopic constraints. The nitrogen cycle at regional to global scales. Dordrecht: Springer Netherlands, 2002: 171-197.
- [3] Lee KS, Bong YS, Lee D *et al*. Tracing the sources of nitrate in the Han River watershed in Korea, using $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3$ and $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3$ values. *Science of the Total Environment*, 2008, **395**(2): 117-124.
- [4] Liu J, Chen ZY. Using stable isotope to trace the sources of nitrate in groundwater in Shijiazhuang. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2009, **30**(6): 1602-1607. [刘君, 陈宗宇. 利用稳定同位素追踪石家庄市地下水中的硝酸盐来源. 环境科学, 2009, **30**(6): 1602-1607.]
- [5] Kohl DH, Shearer GB, Commoner B. Fertilizer nitrogen: Contribution to nitrate in surface water in a corn belt watershed. *Science*, 1971, **174**(4016): 1331-1334. DOI: 10.1126/science.174.4016.1331.
- [6] Wijayanti Y, Nakamura T, Nishida K *et al*. Seasonal differences and source estimation of groundwater nitrate contamination. *Journal of Water and Environment Technology*, 2013, **11**(3): 163-174. DOI: 10.2965/jwet.2013.163.
- [7] Hernández-del AE, Menció AN, Gich F *et al*. Isotope and microbiome data provide complementary information to identify natural nitrate attenuation processes in groundwater. *Science of the Total Environment*, 2018, **613/614**: 579-591. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.09.018.
- [8] Zhang M, Zhi YY, Shi JC *et al*. Apportionment and uncertainty analysis of nitrate sources based on the dual isotope approach and a Bayesian isotope mixing model at the watershed scale. *Science of the Total Environment*, 2018, **639**: 1175-1187. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.05.239.
- [9] Ding JT, Xi BD, Xu QG *et al*. Application of stable isotope on nitrate pollution researches of surface water. *J Lake Sci*, 2013, **25**(5): 617-627. DOI: 10.18307/2013.0501. [丁京涛, 席北斗, 许其功等. 稳定同位素技术在地表水硝酸盐污染研究中的应用. 湖泊科学, 2013, **25**(5): 617-627.]
- [10] Parnell AC, Inger R, Bearhop S *et al*. Source partitioning using stable isotopes: Coping with too much variation. *PLoS ONE*, 2010, **5**(3): e9672. DOI: 10.1371/journal.pone.0009672.
- [11] Ji XL, Xie RT, Hao Y *et al*. Quantitative identification of nitrate pollution sources and uncertainty analysis based on dual isotope approach in an agricultural watershed. *Environmental Pollution*, 2017, **229**: 586-594. DOI: 10.1016/j.envpol.2017.06.100.
- [12] Xia YQ, Li YF, Zhang XY *et al*. Nitrate source apportionment using a combined dual isotope, chemical and bacterial property, and Bayesian model approach in river systems. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2017, **122**(1): 2-14. DOI: 10.1002/2016jg003447.
- [13] Zhang Y, Shi P, Li FD *et al*. Quantification of nitrate sources and fates in rivers in an irrigated agricultural area using environmental isotopes and a Bayesian isotope mixing model. *Chemosphere*, 2018, **208**: 493-501. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.05.164.
- [14] Jin ZF, Zhang WL, Zheng Q *et al*. Contribution of nitrogen sources in water sources by combining nitrogen and oxygen isotopes and SIAR. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2018, **39**(5): 2039-2047. [金赞芳, 张文辽, 郑奇等. 氮氧同位素联合稳定同位素模型解析水源地氮源. 环境科学, 2018, **39**(5): 2039-2047.]
- [15] Johannsen A, Dähnke K, Emeis K. Isotopic composition of nitrate in five German Rivers discharging into the North Sea. *Organic Geochemistry*, 2008, **39**(12): 1678-1689. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2008.03.004.
- [16] Zhang Y, Zhang QY, Li FD *et al*. Source identification of nitrate contamination of groundwater in Yellow River Irrigation

- Districts using stable isotopes and Bayesian model. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2019, **27**(3): 484-493. [张妍, 张秋英, 李发东等. 基于稳定同位素和贝叶斯模型的引黄灌区地下水硝酸盐污染源解析. 中国生态农业学报, 2019, **27**(3): 484-493.]
- [17] Wang J, Ye Y, Wang YQ *et al.* Using $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values to identify sources of nitrate in the Dianbu River in the Chao-hu Lake Basin. *Journal of Hydraulic Engineering*, 2017, **48**(10): 1195-1205. [王静, 叶寅, 王允青等. 利用氮氧同位素示踪技术解析巢湖支流店埠河硝酸盐污染源. 水利学报, 2017, **48**(10): 1195-1205.]
- [18] Fučík P, Zajíček A, Kaplická M *et al.* Incorporating rainfall-runoff events into nitrate-nitrogen and phosphorus load assessments for small tile-drained catchments. *Water*, 2017, **9**(9): 712. DOI: 10.3390/w9090712.
- [19] Ford WI, Husic A, Fogle A *et al.* Long-term assessment of nutrient flow pathway dynamics and in-stream fate in a temperate Karst agroecosystem watershed. *Hydrological Processes*, 2019, **33**(11): 1610-1628. DOI: 10.1002/hyp.13427.
- [20] Biddau R, Cidu R, da Pelo S *et al.* Source and fate of nitrate in contaminated groundwater systems; Assessing spatial and temporal variations by hydrogeochemistry and multiple stable isotope tools. *Science of the Total Environment*, 2019, **647**: 1121-1136. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.08.007.
- [21] Voss M, Deutsch B, Elmgren R *et al.* Source identification of nitrate by means of isotopic tracers in the Baltic Sea catchments. *Biogeosciences*, 2006, **3**(4): 663-676. DOI: 10.5194/bg-3-663-2006.
- [22] Bu HM, Song XF, Zhang Y *et al.* Sources and fate of nitrate in the Haicheng River basin in Northeast China using stable isotopes of nitrate. *Ecological Engineering*, 2017, **98**: 105-113. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2016.10.052.
- [23] Zhu YX, Chen L, Wang K *et al.* Evaluating the spatial scaling effect of baseflow and baseflow nonpoint source pollution in a nested watershed. *Journal of Hydrology*, 2019, **579**: 124221. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2019.124221.
- [24] Rock L, Ellert BH, Mayer B. Tracing sources of soil nitrate using the dual isotopic composition of nitrate in 2 M KCl-extracts. *Soil Biology and Biochemistry*, 2011, **43**(12): 2397-2405. DOI: 10.1016/j.soilbio.2011.08.016.
- [25] Heaton THE, Stuart ME, Sapiano M *et al.* An isotope study of the sources of nitrate in Malta's groundwater. *Journal of Hydrology*, 2012, **414** (415): 244-254.
- [26] Xue DM, Botte J, de Baets B *et al.* Present limitations and future prospects of stable isotope methods for nitrate source identification in surface- and groundwater. *Water Research*, 2009, **43**(5): 1159-1170. DOI: 10.1016/j.watres.2008.12.048.
- [27] Stock B, Semmens B. MixSIAR GUI User Manual, version 3.1.10. 2018. <https://cran.r-project.org/web/packages/MixSIAR/index.html>.
- [28] Burns DA, Kendall C. Analysis of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ to differentiate NO_3^- -sources in runoff at two watersheds in the Catskill Mountains of New York. *Water Resources Research*, 2002, **38**(5): 9-1-9-11. DOI: 10.1029/2001wr000292.
- [29] Ding JT, Xi BD, Gao RT *et al.* Identifying diffused nitrate sources in a stream in an agricultural field using a dual isotopic approach. *Science of the Total Environment*, 2014, **484**: 10-18. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.03.018.
- [30] Han ZY, Dan Z, Shi GZ *et al.* Characteristics and management of domestic waste in a rural area of the Tibetan Plateau. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2015, **65** (11): 1365-1375. DOI: 10.1080/10962247.2015.1078859.
- [31] Shen ZY, Hou XS, Li W *et al.* Impact of landscape pattern at multiple spatial scales on water quality: A case study in a typical urbanised watershed in China. *Ecological Indicators*, 2015, **48**: 417-427. DOI: 10.1016/j.ecolind.2014.08.019.
- [32] Wang P, Qi SH, Chen B. Characteristics of nitrate and nitrogen stable isotope in Ganjiang River under the influence of land use. *J Lake Sci*, 2015, **27**(6): 1011-1019. DOI: 10.18307/2015.0604. [王鹏, 齐述华, 陈波. 土地利用方式影响下的赣江硝态氮浓度和氮稳定同位素分布特征. 湖泊科学, 2015, **27**(6): 1011-1019.]
- [33] Shen ZY, Hou XS, Li W *et al.* Relating landscape characteristics to non-point source pollution in a typical urbanised watershed in the municipality of Beijing. *Landscape and Urban Planning*, 2014, **123**: 96-107. DOI: 10.1016/j.landurbplan.2013.12.007.
- [34] Ju XT, Gu BJ. Status-quo, problem and trend of nitrogen fertilization in China. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2014, (4): 783-795. [巨晓棠, 谷保静. 我国农田氮肥施用现状、问题及趋势. 植物营养与肥料学报, 2014, (4): 783-795.]
- [35] Anhui Provincial Bureau of Statistics ed. Statistical Yearbook of Anhui Province. Beijing: China Statistics Press, 2017. [安徽省统计局. 安徽省统计年鉴. 北京: 中国统计出版社, 2017.]