张而弛,王 希,徐 晶,等.北方岩溶区地表水硝酸盐分布特征及来源解析——以卧虎山水库流域为例 [J]. 中国环境科学, 2025,45(9):4965-4974.
Zhang E C, Wang X, Xu J, et al. Distribution characteristics and source analysis of nitrate in surface water of the northern karst region: A case study of the Wohushan Reservoir Basin [J]. China Environmental Science, 2025,45(9):4965-4974.

北方岩溶区地表水硝酸盐分布特征及来源解析
——以卧虎山水库流域为例

张而弛,王 希,徐 晶*,丛 鑫,徐征和,徐立荣,刘博文,梁星棋,刘梦雨 (济南大学水利与环境学院,山东 济南 250022)

摘要：北方岩溶区存在着潜在的硝酸盐污染风险,系统探究该区域地表水硝酸盐时空分布特征及其污染源解析,对于及时识别污染隐患并精准定位污染源头具有重要意义.以北方岩溶区典型流域卧虎山水库流域为研究对象,对流域内 3 条主要河流锦阳川、锦云川、锦绣川均匀布点,分别于枯水期、平水期、丰水期采集了该流域干流及其主要支流的18个地表水样品,共54组.结合水化学方法、冗余分析(RDA)、氮氧同位素技术及贝叶斯同位素混合(SIAR)模型,阐明了流域硝酸盐在复杂地表水环境中的时空分布特征及主要来源,定量计算了各污染源的贡献比例.结果表明:①研究区水化学条件适合硝化反应的发生,3 个时期的氨氮和亚硝态氮浓度均较低;枯水期硝酸盐平均浓度高于平、丰水期;锦绣川上游 3 个时期硝态氮均较低,下游(S7-9)枯、平水期硝态氮浓度显著增高,而丰水期硝态氮浓度空间差异性较小,在锦阳川(X2、X3)和锦云川(Y2、Y3)处相对较高.②研究区 3 个时期的硝酸盐迁移转化过程中,同化、反硝化作用不明显,主要以硝化作用为主.③丰水期地表水硝酸盐以面源污染贡献为主,土壤有机氮的贡献率为 62.81%;平水期污染源贡献率受多方面影响,其中土壤和粪肥污水贡献率较高,分别为 48.85%和 21.96%;枯水期来源主要为生活污水排放,贡献率为 68.03%.研究结果为我国北方岩溶区硝酸盐污染防治及水环境保护提供科学依据.

关键词：北方岩溶区；卧虎山水库流域；硝酸盐；氮氧同位素；贝叶斯同位素混合模型(SIAR)
中图分类号：X524 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)09-4965-10

Distribution characteristics and source analysis of nitrate in surface water of the northern karst region: A case study of the Wohushan Reservoir Basin. ZHANG Er-chi, WANG Xi, XU Jing*, CONG Xin, XU Zheng-he, XU Li-rong, LIU Bo-wen, LIANG Xing-qi, LIU Meng-yu. (School of Water Conservancy and Environment, University of Jinan, Shandong Jinan 250022,China). *China Environmental Science*, 2025,45(9)：4965~4974

Abstract：There is the potential for nitrate contamination in the northern karst area. Systematically investigating the spatiotemporal pattern of surface water nitrate and the sources of pollution is extremely important for the timely recognition of the pollution hazard and the accurate location of the sources of pollution. Based on the representative watershed in the northern karst area, the Wuhushan Reservoir Basin, this study carried out evenly distributed sampling on the three main rivers of Jinyangchuan, Jinyunchuan, and Jinxiuchuan. A total of 54surface water samples from 18points along the major streams and primary tributaries were collected in the dry season, normal season, and wet season. By combining hydrochemical analysis, redundancy analysis (RDA), nitrogen and oxygen isotope methods, and the Bayesian isotope mixing model (SIAR), the study outlined the spatiotemporal pattern characteristics of nitrate in the basin's intricately interconnected surface water system and quantitatively estimated the contribution rates of different sources of pollution. The results showed that: ① The hydrochemical conditions in the research area were favorable for nitrification, with low ammonium and nitrite nitrogen contents persistently throughout the three seasons. Average nitrate contents in the dry season were greater than the normal season and wet season. Nitrate contents remained low in the upper reaches of Jinxiuchuan throughout the periods, while the downstream segments (S7-S9) had much higher nitrate contents in the dry season and normal season. Spatial differences in nitrate contents in the wet season narrowed, with relatively high contents at stations X2 and X3 in Jinyangchuan, Y2 and Y3 in Jinyunchuan. ② During the entire course of the three seasonal periods, assimilation and denitrification did not play a dominant role in the nitrate transport and transformation process, with the prevalence of nitrification. ③ During the wet season, nitrate in surface water in the study area came mainly from non-point source pollution, of which soil organic nitrogen was 62.81%. Pollution sources in the normal season were richer in composition, with soil and manure/sanitary sewerage supplying 48.85% and

收稿日期：2025-02-26
基金项目：国家自然科学基金资助项目(42007153);山东省自然科学基金资助项目(ZR2021ME145);济南大学 2023 年学科交叉会聚建设项目(XKJC-202305)

* 责任作者, 副教授, stu_xuj@ujn.edu.cn

21.96%, respectively. Sewage from household discharge was the major source in the dry season, which contributed to the surface water nitrate to the extent of 68.03%. These discoveries provide scientific support for the prevention of nitrate pollution and environmental protection of surface water in the northern karst area in China.

Key words: northern karst region; Wohushan Reservoir Basin; nitrate; nitrogen and oxygen isotopes; bayesian isotopic mixing model (SIAR)

人类活动所产生的水体硝酸盐污染是北方岩溶区所面临最普遍的水环境问题之一[1].高浓度硝酸盐不仅会诱发水体富营养化、水质退化和水生生物死亡等水环境问题,而且人们长期饮用含高浓度硝酸盐的水,会对当地居民的身体健康产生影响,甚至引发食道癌、高铁血红蛋白症和糖尿病等多种疾病[2].北方岩溶地区由于其特殊的地质结构体系,使水体硝酸盐污染状况变得更为复杂.因此,明晰北方岩溶区水体中的硝酸盐污染来源和迁移转化过程,对整个岩溶水系统的水污染防治和居民的健康安全都具有不可忽视的现实意义.

传统识别水体中硝酸盐来源的方法主要是利用水化学和水动力模型,但由于硝酸盐迁移转化过程复杂,并且污染源具有分散性、隐蔽性,所得结论往往存在较大的不确定性[3].随着同位素测试技术的不断完善,水体硝酸盐氮氧同位素联合测定在识别水体硝酸盐来源上显示出明显的优越性[4].研究者们提出利用氮氧同位素技术和统计模型定量计算不同特征水体的硝酸盐来源[5],已开发了多种污染源定量解析模型,如质量平衡模型、IsoSource 模型、SIAR 模型和 MixSIAR 模型等[6],并有学者将其应用于北方岩溶区地下水硝酸盐污染溯源[7].其中,SIAR 模型能够通过贝叶斯方法充分考虑这些不确定性,合理解析多种硝酸盐来源的贡献比例,北方岩溶区的数据往往含有不同来源同位素的混合信号,相比质量平衡模型和 IsoSource 模型较为简单[8],难以反映数据不确定性和 MixSIAR 模型结构复杂、计算要求高[9],SIAR 模型能更准确地处理这种多源混合情况,提供更可靠的定量结果,帮助揭示硝酸盐污染的成因和演化过程[10].

已有研究发现,北方岩溶区岩溶水硝酸盐污染主要来源包括有机肥施用、污水排放和土壤氮等[11];枯水期硝酸盐不同污染来源的贡献率差异不大,丰水期主要来源于土壤有机氮和化肥,这与降水稀释效应和生物循环过程增强密切相关[12];硝化作用在该地区生物地球化学循环转化过程起了主导作用[13].但目前研究普遍集中在岩溶地下水领域,对于北方岩溶区地表水硝酸盐的研究尚未明晰[14-15].考虑到岩溶区独特的地质结构,地表水与地下水联系紧密,污染物易经过地表、地下“双通道”进入岩溶含水层[16-17].因此,研究该区域地表水的硝酸盐时空分布特征及其来源解析,能够为整个岩溶水系统的水化学演化趋势分析、岩溶泉水的保护等提供理论依据.

水库是重要的地表水源地,在供水及防洪等方面都发挥重要的作用.2023 年《中国生态环境状况公报》显示,在 205 个开展营养状态监测的重要湖泊(水库)中,中度富营养状态占 3.9%,轻度占 23.4%.水体中含氮物质是导致富营养化的关键成分.卧虎山水库流域是北方岩溶区典型水库流域,更是济南市泉水和饮用水的重要水源地,其水质保护对保障居民用水安全和改善人们的生活质量具有重要意义[18].流域出口处的卧虎山水库是济南市两座大型水库之一,承担着城市供水、防洪、灌溉以及补充水源等多项重要任务[19].但近年来,该地区对土地的不合理开发以及对农药化肥的过量使用,造成大量农药化肥随径流进入流域水体,加之旅游业的迅猛发展,生活污水随意排放等问题,都为该区域带来了潜在的硝酸盐污染风险[20].

因此,针对卧虎山水库流域地表水硝酸盐浓度上升的污染现状,本研究综合利用水化学分析、稳定同位素技术和同位素源解析模型等手段,对卧虎山水库流域地表水硝酸盐污染的时空分布、迁移转化过程以及污染源贡献率进行了详细的解析,旨在为该流域及其所代表的北方岩溶区流域的地表水和地下水硝酸盐污染防治和水土生态治理提供理论基础,具有重要的理论意义和应用价值.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

卧虎山水库流域位于济南市南部山区,所处位置为 116.94°~117.34°E,36.33°~36.59°N,总面积约

539.45km^2(图 1).该流域地处泰山北麓,位于泰山与黄河之间的山前平原交接地带,地势南高北低[21].该地区属于暖温带季风气候区,夏季高温多雨,冬季寒冷干燥,年平均降水量约为 687.7mm.流域内主要河流有锦阳川、锦云川和锦绣川,并称为 “南山三川”,最终共同汇入卧虎山水库,不仅为流域内抗旱供水提供了重要保障,还为济南市城市生活供水发挥了重要作用[22].

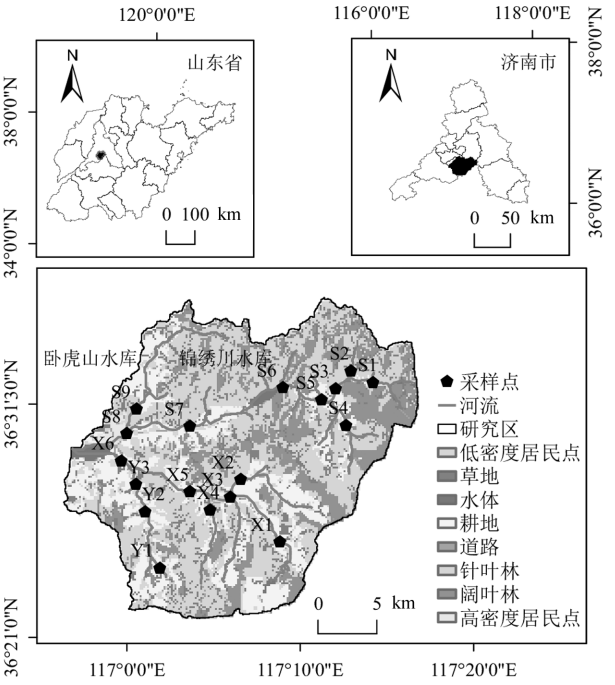


图 1　研究区土地利用类型与采样点分布示意

Fig.1　Schematic diagram of land use types and sampling point distribution in the study area

图中 X、Y、S 分别表示锦阳川、锦云川、锦绣川

土地利用类型影响污染物的排放和传输过程,对防止当地水环境污染具有重要意义[23].本文利用的遥感数据下载于“地理空间数据云”(http://www.gscloud.cn),首先借助 ENVI 软件对下载的遥感影像进行辐射校正,去除影像上的噪声等;然后通过遥感解译,结合野外考察等方法,获取卧虎山流域的土地利用数据,并依据国家土地利用分类标准、多光谱遥感特征指标及实地样方验证,可将卧虎山水库流域的土地利用类型分为水体、耕地、针叶林、阔叶林、其他草地、道路、高密度居民区和低密度居民区 8 类,其中针叶林和耕地面积及占比最多,分别为 214.79km^2(39.79%)和 122.57km^2(22.71%).

1.2　样品采集与分析

对卧虎山水库流域进行子流域划分,结合流域特征、污染源分布及土地利用,对流域内 3 条主要河流(锦阳川、锦云川、锦绣川)均匀布点(图 1).分别于 2022 年 1 月(枯水期)、5 月(平水期)、7 月(丰水期)采集了该流域干流及其主要支流的 18 个地表水样品,共 54 组;同时对周边区域未施肥土壤、粪肥、生活污水、化肥和降水等进行样品采集.每个取样点取 2 个平行样进行相关指标的测定.现场测定水温(T)、pH 值、溶解氧(DO)等指标.水样采集后,样品储存于 500mL 聚乙烯瓶中,低温密封储存,并及时送回实验室进行分析.

氨氮(NH_4^+−N)的测定采用纳氏试剂分光光度法,检出限为 0.025mg/L;亚硝态氮(NO_2^-−N)的测定采用分光光度法,检出限为 0.003mg/L;硝态氮(NO_3^-−N)的测定采用紫外分光光度法,检出限为 0.05mg/L;氯离子(Cl^-)的测定采用银量法进行滴定,检出限为 0.7mg/L;δD−H_2O 和 $\delta^{18}O$−H_2O 通过稳定同位素质谱仪(MAT253)测量.氮、氧同位素($\delta^{15}N$−NO_3^-、$\delta^{18}O$−NO_3^-)的测定样品经过预处理后,在充入 N_2 保证无其他因素干扰情况下,通过反硝化细菌将硝酸盐转为 N_2O,并提取和纯化,最后用稳定同位素质谱仪(MAT253)测量,采用国际标准 IAEA−NO_3、USGS32、USGS34、USGS35 矫正.测试精度为±0.4‰.

1.3　冗余分析

基于冗余分析(RDA)探讨卧虎山流域土地利用类型与地表水水质指标的关系[24].响应变量为水质因子,解释变量为土地利用类型面积百分比.通过多元回归拟合响应变量,结合主成分分析提取排序轴,利用置换检验模型及轴的显著性.分析过程中,利用 R 语言 vegan 包实现变量筛选、模型拟合和二维排序图绘制,从而定量揭示土地利用类型对水质的影响及主要驱动因子.土地利用因子可以通过它们箭头间的夹角来表示与水质指标的相关性.当两个箭头之间的夹角小于 90°时,说明二者之间存在正相关关系;夹角大于 90°则表示二者呈负相关;而当夹角接近 90°时,则表明两者之间的相关性较弱.箭头的长度表示该影响因子所占比重,箭头越长表示影响程度越高[25].

1.4　稳定同位素混合模型

本研究使用稳定同位素混合模型 SIAR 计算硝酸盐各来源的贡献比例.SIAR 模型定义了 k 个来源、n 个混合物以及 j 个同位素,并考虑同位素分馏效应的影响,其模型形式可以表示为:

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

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

$$C_{jk}\sim N(\lambda_{jk},\tau_{jk}^2) \quad (3)$$

$$\varepsilon_{jk}\sim N(0,\sigma_j^2) \quad (4)$$

式中:X_{ij} 是混合物 i 中的第 j 种同位素值,i=1,2,3,…,N;j=1,2,3,…,J;P_k 为端元 k 的贡献比例;S_{jk} 为第 k 个来源的第 j 种同位素值,服从平均值为 μ_{jk},标准方差为 ω^2_{jk};C_{jk} 为端元 k 在 j 同位素上的分馏系数;服从平均值为 λ_{jk},标准方差为 τ^2_{jk};ε_{ij} 为残差,表示不同样品之间未能确定的变量,服从平均值为 0、标准方差为 σ^2_j.

2 结果与讨论

2.1 地表水理化特征及氮素时空变化特征

对研究区 3 个时期枯水期、平水期和丰水期水质数据分析得出,pH 值时空差异不大,均呈现出弱碱性特征.枯、平、丰 3 个时期溶解氧(DO)变化范围分别为 10.03~14.62, 6.91~16.50 和 5.07~10.06mg/L,平均浓度表现为枯水期(12.75mg/L)>平水期(10.14mg/L)>丰水期(8.00mg/L),是由于枯水期流量小、水温低,水体滞留时间长且氧溶解度较高,有利于大气复氧;而丰水期虽然湍流增强,但降雨稀释和有机质输入增加了耗氧量,同时水温升高降低了氧溶解度.3 个时期 DO 浓度均大于《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)[26]Ⅲ类水质标准,这种持续的富氧状态为硝化反应提供了理想环境[27].

各时期地表水无机氮浓度存在时空差异(图 2).氨氮和亚硝态氮 3 个时期浓度均较低,其浓度变化范围分别为 0.025~0.300 和 0.003~0.200mg/L,氨氮平均浓度表现为平水期(0.110mg/L)>丰水期(0.038mg/L)>枯水期(0.026mg/L),亚硝态氮表现为丰水期(0.067mg/L)>平水期(0.023mg/L)>枯水期(0.011mg/L).研究区硝态氮时空分布特征如图 3 所示,枯、平、丰 3 个时期浓度变化范围分别为 4.09~19.30, 0.02~17.63 和 3.14~10.60mg/L,平均浓度表现为枯水期(9.44mg/L)>丰水期(6.00mg/L)>平水期(5.00mg/L),标准偏差表现为平水期(4.92mg/L)>枯水期(4.69mg/L)>丰水期(1.86mg/L).硝态氮受时空影响的变化较大,时间尺度上,研究区多年平均降水量是 731.34mm,降水量年内分布多集中在 6~9 月份(丰水期),占全年降水量的 73.51%,且丰水期气温较高,蒸发作用较强.相反枯水期无有效降水,降雨的稀释作用较弱,因此导致枯水期硝态氮浓度相对较高.空间尺度上,由于年降水量在研究区的空间分布不均,由东向西逐渐递减[28],导致锦绣川上游 3 个时期硝态氮均较低,下游(S7-9)枯、平水期硝态氮浓度显著增高,而丰水期硝态氮浓度空间差异性相对较小,在锦阳川(X2、X3)和锦云川(Y2、Y3)处相对较高.结合 3 条河流的土地利用可以得出,锦绣川上游多被阔叶林和针叶林覆盖,而林地具有一定的净化和截留污染物的作用,因此上游 3 个时期硝态氮浓度均较低;下游卧虎山水库附近是居民高度集中区,存在农药和化肥的过量使用和生活污水的肆意排放的现象[20],因此造成下游枯、平水期硝态氮浓度显著增高.而锦阳川和锦云川沿线多为耕地和低密度居民点,硝态氮浓度可能受农业活动影响较大.

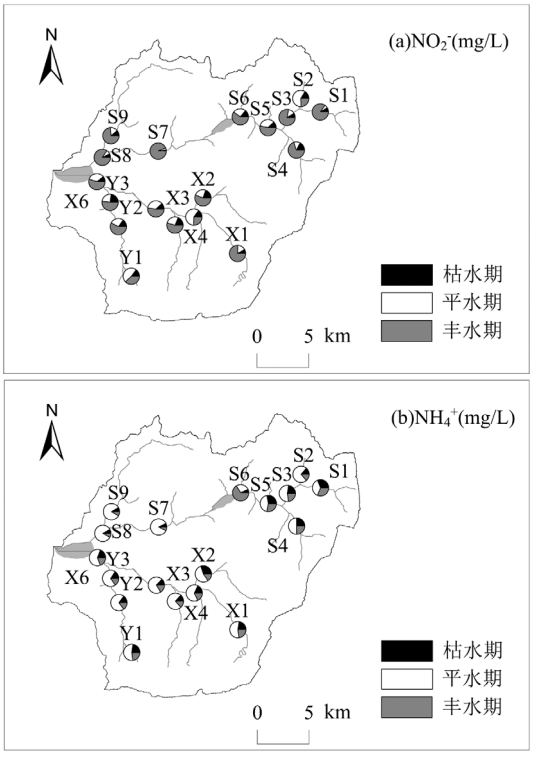


图 2 研究区氨氮和亚硝态氮时空对比

Fig.2 Spatial and temporal comparison of ammonia and nitrite nitrogen in the study area

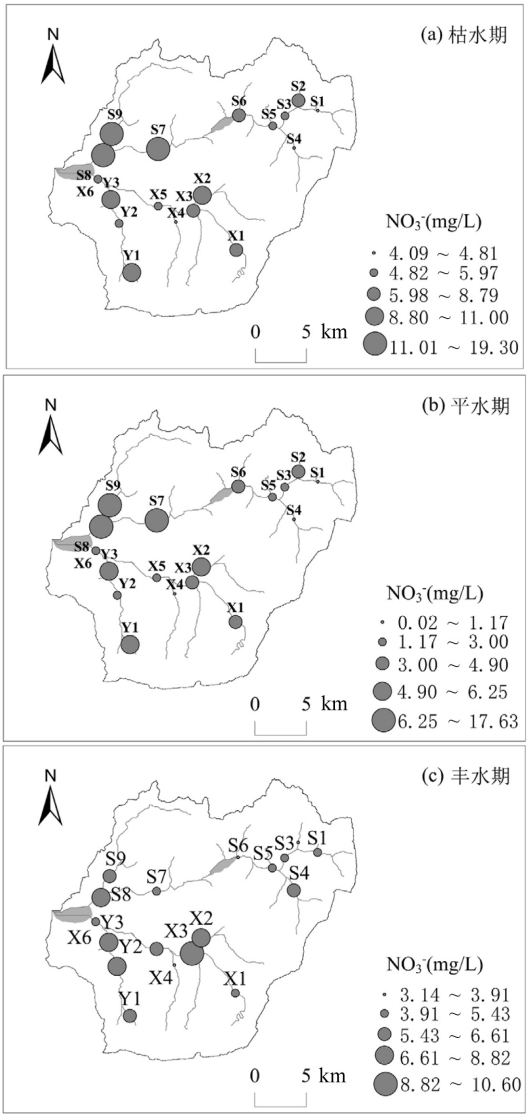


图 3　研究区硝态氮时空分布特征

Fig.3　Spatial and temporal characteristics of nitrate nitrogen distribution in the study area

2.2　地表水硝酸盐浓度与土地利用方式的关系

地表水水质指标与土地利用类型的 RDA 分析如图 4 所示,3 个时期的土地利用方式中,耕地和居民用地与地表水 NO_3^-–N 含量均呈显著正相关,而草地、林地、道路对地表水 NO_3^-–N 呈负相关.主要是由于林地和草地具有净化、截留污染物的作用,因此,河流上游以及山区河流硝态氮含量较低;而耕地土地截污能力下降,由于在发展农业的过程中,化肥、塑料的大量使用会影响水质;道路主要是居民生活用地和工业用地,城市生活污水和工业废水都会不可避免地进入河流,导致地表水硝酸盐含量超标,水质恶化[9,25,28].近年来,卧虎山水库流域河流沿岸的土地不合理开发利用,加之农药和化肥的过量使用和生活污水的肆意排放[20],在一定程度上改变了流域的水文循环、水土流失以及养分的迁移和转化等过程,进而对河流的水环境产生了影响,因此人类活动成为该流域水体硝酸盐浓度升高的主要原因.地表水中 Cl^-浓度相对稳定,常被用于示踪生活污水及农用化肥等人为活动对水体的影响.研究区地表水 NO_3^-–N 和 Cl^-呈较强正相关,表明地表水中 NO_3^-–N 和 Cl^-具有相同的来源,与生活污水输入及农业活动密切相关.

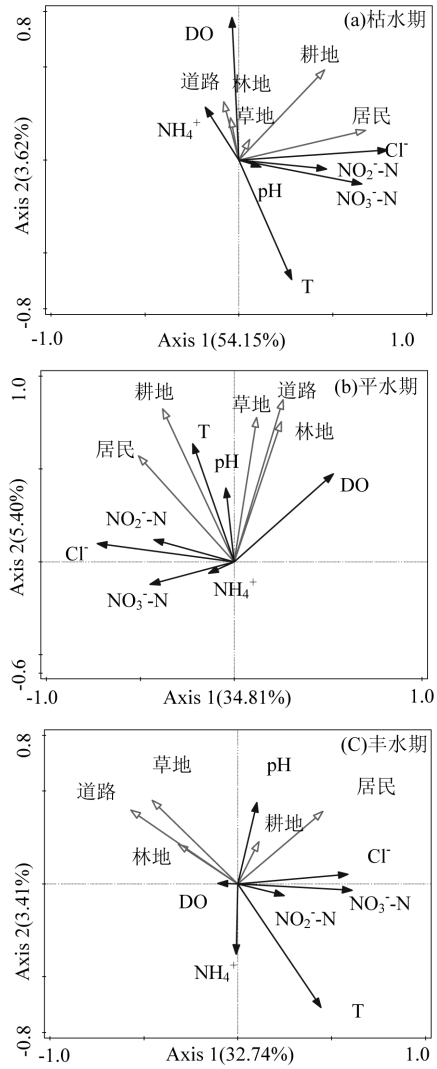


图 4　地表水水质指标与土地利用类型的 RDA 分析

Fig.4　RDA analysis of surface water quality indicators and land use types

为便于计算分析,将土地利用中的高密度居民区和低密度居民区合并为居民,针叶林和阔叶林合并为林地

2.3　地表水硝酸盐来源定性解析

水体中氢氧同位素关系可以反映地表水受蒸

发作用影响的强弱[29],结果如图 5 所示,研究区不同时期地表水受蒸发作用影响变化明显.研究区结果与胡海英等人[30]的结论一致,温度越高,氢氧同位素关系线斜率越小;不同时期斜率表现为枯水期>平水期>丰水期,且丰水期尤为明显,斜率仅有 4.85,表明受蒸发作用影响较大.过量氘 D 大小可间接反映水汽来源地区的温度、湿度等综合环境指标,经计算丰水期过量氘达 22.72‰,远大于全球均值 10‰,这也同样表明丰水期受蒸发作用影响较大.同时,卧虎山水库流域地表水硝酸盐氮氧同位素来源解析如图 6 所示,可以看出,3 个时期硝酸盐氮氧同位素均不位于降水范围内,原因可能是枯、平水期降雨本身较少,而丰水期地表温度较高蒸发量大,水分循环较为剧烈,蒸发过程中质量较小的氢原子先蒸发,质量较大的氘就会被富集[31],表明研究区地表水硝酸盐来源基本不受降雨影响.

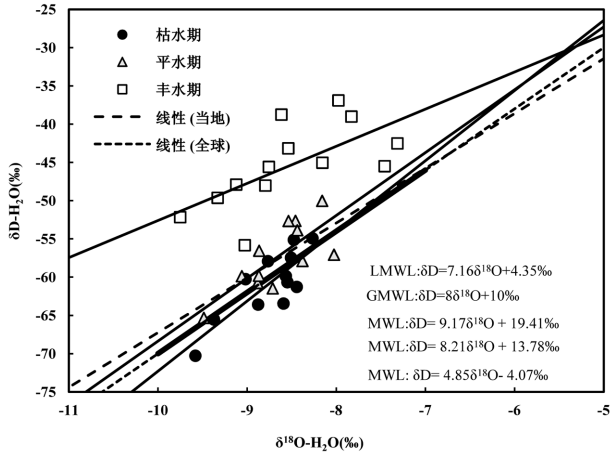


图 5 研究区地表水氢氧同位素关系

Fig.5 Correlation between hydrogen and oxygen isotopes in surface water of the study area

Cl^-具有较稳定的化学性质且来源广泛,在硝酸盐溯源中可以根据 NO_3^-/Cl^-和 Cl^-浓度的关系来判别污染来源[32].NO_3^-/Cl^-高,Cl^-浓度低,表明其来源主要为农业污染,如化肥等;NO_3^-/Cl^-低,Cl^-浓度高,表明其来源主要为粪便和生活污水;NO_3^-/Cl^-低,Cl^-浓度低说明土壤有机氮是 NO_3^-的主要来源[33].如图 7 所示,丰水期样点大多处于低 Cl^-浓度、高 NO_3^-/Cl^-区域,部分处于低 Cl^-浓度、低 NO_3^-/Cl^-区域,表明其地表水硝酸盐污染来源以农业化肥施用和土壤有机氮为主.枯、平水期大多处于高 Cl^-浓度、低 NO_3^-/Cl^-区域,则说明平水期硝酸盐来源以粪便和生活污水为主[34].

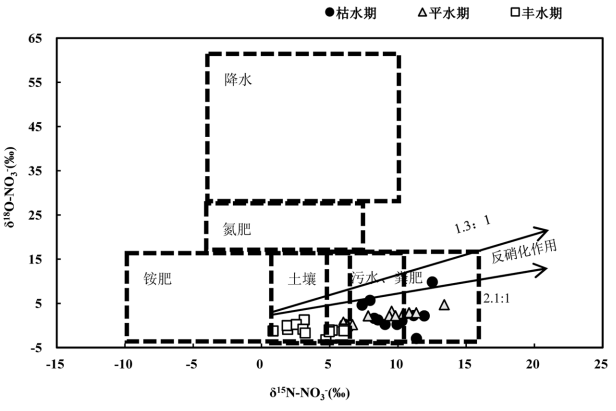


图 6 研究区地表水 $\delta^{18}O-NO_3^-$与 $\delta^{15}N-NO_3^-$关系

Fig.6 Relationship between $\delta^{18}O-NO_3^-$ and $\delta^{15}N-NO_3^-$ for surface water in the study area

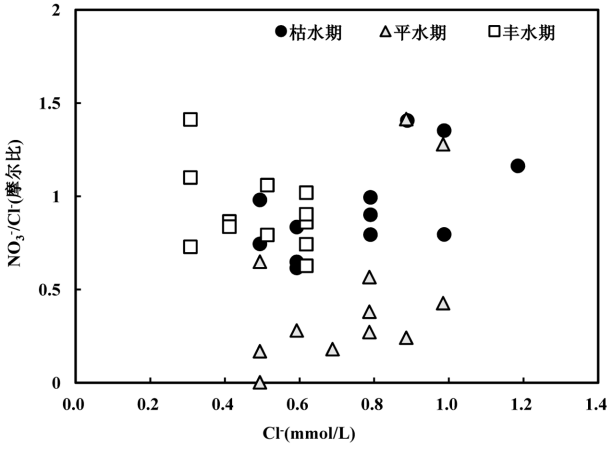


图 7 研究区地表水 NO_3^-/Cl^-摩尔比与 Cl^-的关系

Fig.7 Plot of NO_3^-/Cl^- molar ratio versus Cl^- concentration in surface waters of the study area

通过比较不同来源的氮氧同位素特征可以追踪硝酸盐的潜在来源.硝酸盐氮氧同位素范围由典型范围值绘出,研究区不同时期地表水氮氧同位素分布存在较大差异,说明不同时期的硝酸盐污染源存在较显著的差异.丰水期氮氧同位素值主要分布于土壤和铵肥之间,原因可能是研究区以裸露灰岩山地为主,地形坡度较大,水土流失严重,加之农业耕作和丰水期雨量增多,加剧了土壤氮和化肥流失.枯、平水期氮氧同位素值主要分布于污水、粪肥典型值范围内,平水期部分位于土壤和铵肥之间,可能是枯水期时几乎无有效降水,部分地区居民集中,生活废水污染加剧,造成了点源污染.平水期降雨逐

渐增多,雨水冲刷地面土壤,携带部分土壤氮和化肥汇入河流库区中.

总体而言,枯、平水期由于降雨量少,生活废水污染加剧,硝酸盐主要来源是粪便与污水,其次受土壤氮和化肥的影响.丰水期随着降雨量增多,土壤氮和化肥对研究区硝酸盐的影响占主导地位.

2.4　地表水硝酸盐迁移转化过程研究

同化作用是否发生可以通过对比不同 NO_3^-浓度范围内的氮氧同位素进行测定[35],当 NO_3^-浓度较高(>10μmol/L)时,$\delta^{18}O/\delta^{15}N$ 约为 1: 1,当 NO_3^-浓度较低(1~10μmol/L)时,$\delta^{18}O/\delta^{15}N$ 接近 2: 1.研究区 3 个时期的地表水 NO_3^-浓度几乎都大于 10μmol/L,且 3 个时期的整体 $\delta^{18}O/\delta^{15}N$ 均小于 1:1,因此判断在取样期间研究区内并未发生明显同化作用,同化作用的分馏系数 C_{jk}=0.

已有研究表明反硝化作用发生时硝酸盐的 $\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$和 $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$会同时发生富集,导致水体中 NO_3^-浓度降低,两者的增长速率比值通常为 1.3:1~2.1:1 之间[36],研究区几乎全部采样点都在反硝化作用范围之外.此外,反硝化作用还可以由 $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$、$\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$值是否与 $\ln(NO_3^-)$形成显著反相关关系来判别.如图 8 所示,平水期氮、氧同位素均与 $\ln(NO_3^-)$呈微弱反相关关系;丰、枯水期氮同位素数据与 $\ln(NO_3^-)$分别呈正相关和微弱反相关关系,氧同位素数据与 $\ln(NO_3^-)$呈强反相关关系,但是其相关性(R^2=0.212 和 0.0471)均较低.因此,推测研究区地表水氮迁移转化过程中反硝化作用不明显,反硝化作用产生的分馏作用 C_{jk}=0.

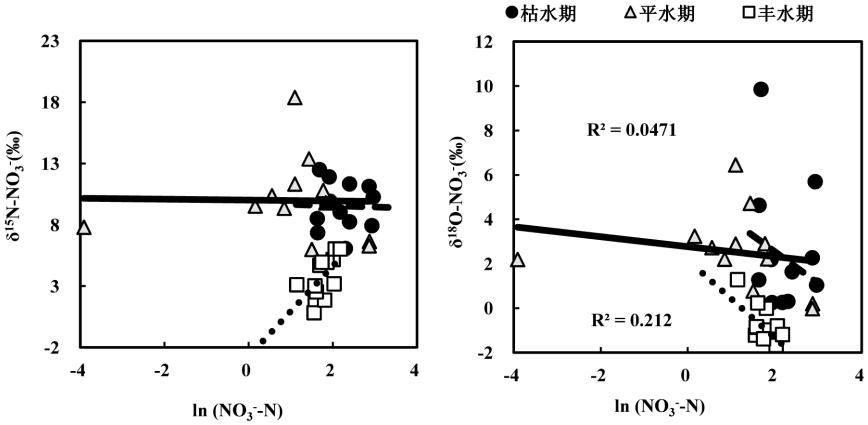


图 8　研究区地表水 $\ln(NO_3^-\text{-}N)$与 $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$、$\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$关系

Fig.8　Plot of $\ln(NO_3^-\text{-}N)$ versus $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$、$\delta^{15}N\text{-}NO_3^-$ for surface water in the study area

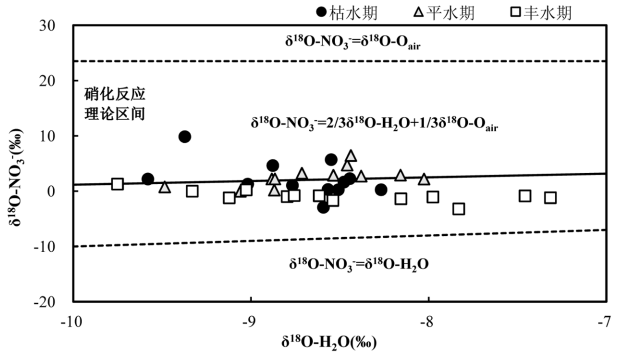


图 9　研究区地表水 $\delta^{18}O\text{-}H_2O$ 与 $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$关系

Fig.9　Relationship between $\delta^{18}O\text{-}H_2O$ and $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$ in surface water of the study area

硝化作用的发生机理是其中 1/3 的氧原子来自于氧气,另外 2/3 的氧原子来自于水体[37].如图 9 所示,3 个时期的取样点数据均在硝化理论线的附近,并且几乎所有数值均在硝化作用的 $\delta^{18}O\text{-}NO_3^-$理论值−10‰~+10‰之间.表明 3 个时期硝化作用在硝酸盐地表水转化过程中均起主导作用.

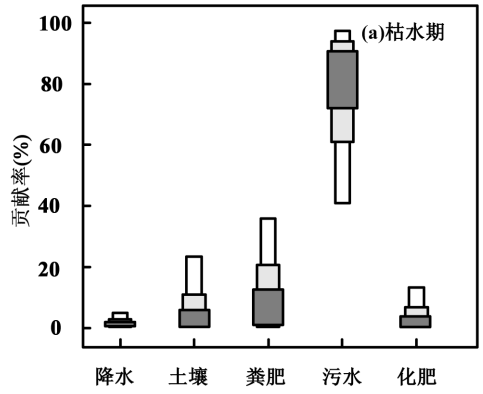
综上所述,研究区 3 个时期的硝酸盐迁移转化过程中,同化、反硝化作用不明显,主要以硝化作用为主,而当硝化作用完全进行时,其分馏系数很小.因此,本研究中硝酸盐氮氧同位素值未受到明显分馏效应影响.

2.5　地表水硝酸盐污染源贡献率解析

将土壤有机氮、大气沉降、粪肥/生活污水和化肥的初始同位素特征值和方差代入 SIAR 模型中,得出不同硝酸盐来源对研究区地表水硝酸盐的贡献

比例.由于该流域地表水中的同化、反硝化作用不明显,将 C_{jk} 设为 0.从氮氧同位素典型范围值中判断枯水期来源基本全部为污水和粪肥,为了更明确的区分枯水期地表水中硝酸盐污染来源,枯水期的贡献率解析中将污水和粪肥作为两个污染源分析.

分析结果如图 10 所示,研究区不同时期硝酸盐污染来源的贡献率结果差异较大,结合研究区的土地利用可以得出,卧虎山流域多被阔叶林和针叶林覆盖,而林地具有一定的净化和截留污染物的作用,加之丰水期降雨量较大,起到一定稀释作用,因此丰水期土壤有机氮(62.81%)和化肥(27.99%)成为主要污染源.该结果与前人结论一致[13-17].一般来说北方雨季会造成粪便、有机肥、化肥等进入水体,但由于本研究区位于济南南部山区,降雨侵蚀力较大且增长趋势明显,更易发生水土流失[38],丰水期雨量丰沛,冲刷作用强烈,极易发生土壤侵蚀及土壤氮的流失;高强度降雨下,尚未被农作物吸收的化肥以及林草地土壤中的硝态氮容易随径流汇入河流,因此丰水期硝酸盐污染受农业面源污染影响最大.而随着枯水期雨量的减少,低强度降雨下,耕地的土壤流失程度要远高于林草地[39],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,农田土壤有机氮和化肥不易随径流流入河流,加之下游卧虎山水库附近的居民高度集中区,存在生活污水的肆意排放的现象,因此造成下游枯水期硝态氮浓度显著增高,污水(68.03%)占据枯水期污染源的主导地位.而锦阳川和锦云川沿线多为耕地和低密度居民点,农药和化肥的过量使用导致硝态氮浓度受一定程度农业活动影响,因此平水期污染源贡献率中土壤有机氮(48.85%)和粪肥污水(21.96%)相对较高,说明平水期受农业活动和人类活动的共同影响.



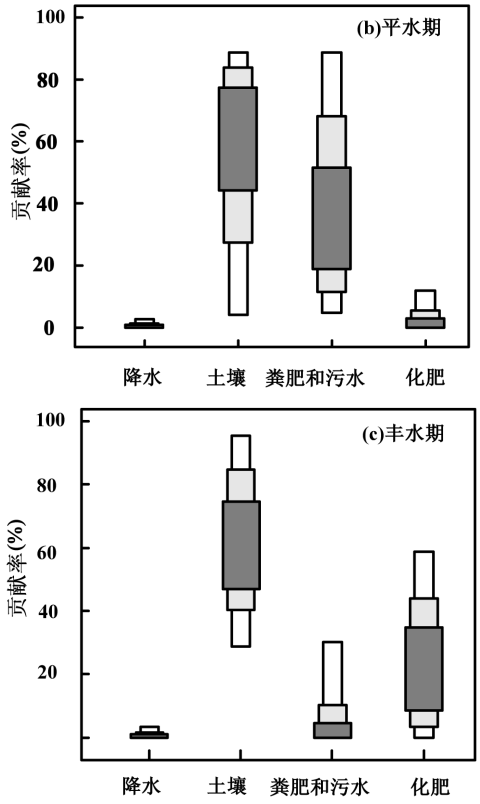


图 10 SIAR 模型计算各污染源的贡献率

Fig.10 SIAR model estimating the contribution of each pollutant source

箱线图由浅到深分别表示 50%、75%、90%的置信度区间

3 结论

3.1 亚硝态氮和氨氮浓度整体较低,而硝态氮时空差异显著:时间上,枯水期浓度高于平、丰水期;空间上,锦绣川上游浓度较低,下游(S7-9)枯/平水期显著升高,而丰水期空间差异较小,但锦阳川(X2、X3)和锦云川(Y2、Y3)浓度相对较高.

3.2 研究区 3 个时期的硝酸盐迁移转化过程中,同化、反硝化作用不明显,主要以硝化作用为主,硝酸盐氮氧同位素值未受到明显分馏效应影响.

3.3 硝酸盐来源呈现季节性差异:丰水期以农业面源为主,土壤有机氮(62.8%)和化肥(28.0%)起主导作用;平水期受土壤(48.9%)和粪肥污水(22.0%)共同影响;枯水期则主要来自生活污水(68.0%).

参考文献:

[1] 高旭波,王万洲,侯保俊,等.中国北方岩溶地下水污染分析 [J]. 中国岩溶, 2020,39(3):287-298.
Gao X B, Wang W Z, Hou B J, et al. Analysis of karst groundwater

pollution in northern China [J]. China Karst, 2020,39(3):287−298.

[2] 李　严,曹明达,靳孟贵,等.湖北泉水河流域水化学特征和硝酸盐来源示踪 [J]. 地球科学−中国地质大学学报, 2020,45(3):1061.
Li Y, Cao M, Jin M G, et al. Hydrochemical characteristics and nitrate source tracing in the Quanshui River Basin of Hubei Province [J]. Earth Science−Journal of China University of Geosciences, 2020,45(3): 1061.

[3] 纪晓亮,舒烈琳,陈　铮,等.楠溪江硝态氮来源定量识别及其不确定性分析 [J]. 中国环境科学, 2021,41(8):3784−3791.
Ji X L, Shu L L, Chen Z, et al. Quantitative identification of nitrate nitrogen sources and uncertainty analysis in Nanxi River [J]. China Environmental Science, 2021,41(8):3784−3791.

[4] 邢子康,余钟波,衣　鹏,等.基于氮氧同位素解析不同降雨条件下硝酸盐污染源 [J]. 环境科学, 2021,42(12):5796−5803.
Xing Z K, Yu Z B, Yi P, et al. Analysis of nitrate pollution sources under different rainfall conditions based on nitrogen and oxygen isotopes [J]. Environmental Science, 2021,42(12):5796−5803.

[5] Ning J, Li P Y, Wu J H, et al. Source apportionment of groundwater nitrate pollution in irrigation districts along the Jing River, Guanzhong Basin: Insights from hydrochemistry, isotopes, and the MixSIAR model [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025,13 (3):116231−116231.

[6] Li L X, Li P Y, Tian Y, et al. Nitrate sources and transformation in surface water and groundwater in Huazhou District, Shaanxi, China: integrated research using hydrochemistry, isotopes and MixSIAR model. [J] Environmental research, 2024,263(P1):120052.

[7] Li L X, Li P Y, He S, et al. Groundwater nitrate pollution source apportionment under varying land use/land cover patterns [J]. Exposure and Health, 2024,17(2):1−17.

[8] 张列宇,马阳阳,李国文,等.稳定同位素技术在水体硝酸盐污染源解析中的研究进展 [J]. 环境工程技术学报, 2023,13(4):1373−1383.
Zhang L Y, Ma Y Y, Li G W, et al. Research progress on stable isotope techniques in tracing nitrate pollution sources in water bodies [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2023,13(4):1373−1383.

[9] 宋洪运,彭　辉,王　硕,等.基于稳定同位素的水体硝酸盐溯源研究进展 [J]. 环境污染与防治, 2024,46(8):1200−1207.
Song H Y, Peng H, Wang S, et al. Progress in nitrate source tracing in water bodies based on stable isotopes [J]. Environmental Pollution and Prevention, 2024,46(8):1200−1207.

[10] 涂春霖,陈庆松,尹林虎,等.我国地下水硝酸盐污染及源解析研究进展 [J]. 环境科学, 2024,45(6):3129−3141.
Tu C L, Chen Q S, Yin L H, et al. Progress of groundwater nitrate pollution and source analysis in China. Environmental Science [J]. 2024,45(6):3129−3141.

[11] 张海林,王　重,林广奇,等.济南趵突泉泉域岩溶水硝酸盐污染特征及其来源识别 [J]. 中国岩溶, 2022,41(6):998−1006.
Zhang H L, Wang Z, Lin G Q, et al. Characteristics of nitrate pollution in karst water of Jinan Baotu Springs and identification of its sources [J]. Karst in China, 2022,41(6):998−1006.

[12] 张　结.济南泉域岩溶水硝酸盐和硫酸盐来源识别及升高机理研究 [D]. 武汉:中国地质大学, 2022.
Zhang J. Identification of the sources and mechanisms of increase of nitrate and sulfate in karst groundwater of Jinan spring area [D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2022.

[13] 王开然,陈华伟,吴　振,等.济南泉域岩溶水系统硝酸盐空间分布及溯源解析 [J]. 环境化学, 2024,43(3):961−973.
Wang K R, Chen H W, Wu Z, et al. Spatial distribution and traceability of nitrate in the karst water system of Jinan spring area [J]. Environmental Chemistry, 2024,43(3):961−973.

[14] Liang H, Li P Y, Tian Y, et al. Hydrochemical characteristics, groundwater nitrate sources and potential health risks in a typical alluvial plain of northwest China [J]. Physics and Chemistry of the Earth, 2025,139:103903−103903.

[15] Alam K M S, Li P Y, Rahman M, et al. Key factors affecting groundwater nitrate levels in the Yinchuan Region, Northwest China: research using the eXtreme Gradient Boosting (XGBoost) model with the SHapley Additive exPlanations (SHAP) method [J] Environmental pollution (Barking, Essex : 1987), 2024,364(P1):125336.

[16] 杨丽芝,刘春华,祁晓凡.济南泉水水化学特征变异研究 [J]. 水资源与水工程学报, 2016,27(1):59−64.
Yang L Z, Liu C H, Qi X F. Study on variation of chemical characteristics of Jinan spring water. Journal of Water Resources and Water Engineering [J]. 2016,27(1):59−64.

[17] 赵　然,韩志伟,田永著,等.岩溶流域地表水和地下水硝酸盐来源定量识别 [J]. 中国环境科学, 2020,40(4):1706−1714.
Zhao R, Han Z W, Tian Y, et al. Quantitative identification of nitrate sources in surface water and groundwater in karst basins [J]. China Environmental Science, 2020,40(4):1706−1714.

[18] 马玉亮.济南泉域岩溶水水文地球化学及其环境意义 [D]. 青岛:青岛大学, 2017.
Ma Y L. Hydrogeochemistry of karst groundwater in the Jinan spring area and its environmental significance [D]. Qingdao: Qingdao University, 2017.

[19] 高新潮.锦绣川水库多目标供水优化调度及预警研究 [D]. 济南:济南大学, 2021.
Gao X C. Research on multi−objective water supply optimization scheduling and early warning for Jinxiuchuan Reservoir [D]. Jinan: University of Jinan, 2021.

[20] Zhao J, Cao F, Wang J, et al. Hydrological Simulation of Wohushan Reservoir Basin Based on NAM Model [J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2021,647(1):012202,doi:10.1088/1755−1315/647/1/012202.

[21] 胡　刚,宋　慧,石星军,等.基于RUSLE的卧虎山水库流域土壤侵蚀特征分析 [J]. 地理科学, 2018,38(4):610−617.
Hu G, Song H, Shi X J, et al. Analysis of soil erosion characteristics in the watershed of Wohushan Reservoir based on RUSLE [J]. Geoscience, 2018,38(4):610−617.

[22] 杨姗姗,徐征和,孔　珂,等.基于 SWAT 模型的卧虎山水库流域径流模拟 [J]. 中国农村水利水电, 2013,(5):11−14,19.
Yang S S, Xu Z H, Kong K, et al. Runoff simulation of Wohushan Reservoir basin based on SWAT model [J]. China Rural Water Resources and Hydropower, 2013,(5):11−14,19.

[23] 骆蒙蒙,吴雅睿.自然保护区人类活动干扰状况及思考——以宁夏沙坡头自然保护区为例 [J]. 区域治理, 2019,(46):67−71.
Luo M M, Wu Y R. Disturbance of human activities in nature reserves

and their thinking: A case study of Shapotou Nature Reserve in Ningxia [J]. Regional Governance, 2019,(46):67-71.

[24] Zhang J, Li S, Dong R, et al. Influences of land use metrics at multi-spatial scales on seasonal water quality: A case study of river systems in the Three Gorges Reservoir Area, China [J]. Journal of Cleaner Production, 2019,206:76-85,doi:10.1016/j.jclepro.2018.09.179.

[25] 张 妍,毕直磊,张 鑫,等.土地利用类型对渭河流域关中段地表水硝酸盐污染的影响 [J]. 生态学报, 2019,39(12):4319-4327.
Zhang Y, Bi Z L, Zhang X, et al. Effects of land use type on nitrate pollution in surface water in the Guanzhong section of the Weihe River Basin [J]. Acta Ecologica Sinica, 2019,39(12):4319-4327.

[26] GB 3838-2002 地表水环境质量标准 [S].
GB 3838-2002 Environmental quality standards for surface water [S].

[27] Wang J L, Yang N. Partial nitrification under limited dissolved oxygen conditions [J]. Process Biochemistry, 2004,39(10):1223-1229,doi:10.1016/S0032-9592(3)00249-8.

[28] 徐 晶.卧虎山流域气候及土地利用变化对土壤侵蚀的影响研究 [D]. 济南:济南大学, 2018.
Xu J. Study on the impact of climate and land use change on soil erosion in the Wohushan Basin [D]. Jinan: University of Jinan, 2018.

[29] 张洪森,角媛梅,徐秋娥,等.滇池流域土地利用变化及其对水质影响研究综述 [J]. 人民长江, 2023,54(12):65-73.
Zhang H S, Jiao Y M, Xu Q E, et al. A review of land use change and its impact on water quality in the Dianchi Lake Basin [J]. Yangtze River, 2023,54(12):65-73.

[30] 许金昭,刘桂建,司 雯,等.安徽涡河流域水化学与同位素特征及水体转化关系 [J]. 环境科学, 2024,45(6):3196-3204.
Xu J Z, Liu G J, Si W, et al. Water chemistry and isotopic characteristics and water transformation relationship in the vortex River Basin of Anhui Province [J]. Environmental Science, 2024,45(6):3196-3204.

[31] 胡海英,包为民,王 涛,等.水体蒸发中瑞利分馏公式的模拟及实验验证 [J]. 水利学报, 2007,(S1):314-317.
Hu H Y, Bao W M, Wang T, et al. Simulation and experimental verification of Rayleigh fractionation formula in water evaporation [J]. Journal of Hydraulic Engineering, 2007,(S1):314-317.

[32] 董一慧,刘春篁,昝金晶,等.鄱阳湖流域浅层地下水硝酸盐氮时空分布特征与来源 [J]. 长江流域资源与环境, 2021,30(12):2972-2981.
Dong Y H, Liu C H, Zan J J, et al. Temporal and spatial distribution characteristics and sources of nitrate nitrogen in shallow groundwater in the Poyang Lake Basin [J]. Resources and Environment in the Yangtze Basin, 2021,30(12):2972-2981.

[33] 王 刚,高宏斌,龙 焙,等.硝酸盐同位素耦合多示踪剂溯源地下水硝酸盐污染研究进展 [J]. 应用生态学报, 2024,35(4):970-984.
Wang G, Gao H B, Long B, et al. Research progress on nitrate isotope coupling multi-tracer traceability of groundwater nitrate pollution [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2024,35(4):970-984.

[34] 张升东.基于环境同位素的锦绣川流域水循环规律研究 [D]. 济南:济南大学, 2014.
Zhang S D. Study on water cycle patterns in the Jinxiuchuan Basin based on environmental isotopes [D]. Jinan: University of Jinan, 2014.

[35] Swart P K, Evans S, Capo T, et al. The fractionation of nitrogen and oxygen isotopes in macroalgae during the assimilation of nitrate [J]. Biogeosciences, 2014,11(21):6147-6157,doi:10.5194/bg-11-6147-2014.

[36] Xing M, Liu W. Using dual isotopes to identify sources and transformations of nitrogen in water catchments with different land uses, Loess Plateau of China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016,23(1):388-401,doi:10.1007/s11356-015-5268-y.

[37] 魏守才,刘京涛,夏江宝,等.基于氮氧同位素示踪的滨州市水体硝酸盐污染来源解析 [J]. 北京师范大学学报(自然科学版), 2021,57(1):29-35.
Wei S C, Liu J T, Xia J B, et al. Analysis of nitrate pollution sources in water in Binzhou City based on nitrogen and oxygen isotope tracing [J]. Journal of Beijing Normal University (Natural Science Edition), 2021,57(1):29-35.

[38] 徐 晶,徐征和,李 伟,等.济南市 1970~2016 年降雨侵蚀力时空变化 [J]. 山地学报, 2018,36(3):391-400.
Xu J, Xu Z H, Li W, et al. Spatial and temporal variation of rainfall erosive power in Jinan City from 1970 to 2016 [J]. Journal of Mountain Geography, 2018,36(3):391-400.

[39] Ramos M C, Lizagz 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.

作者介绍: 张而弛(2000-),男,山西晋城人,硕士,主要从事水文及水资源研究.16603569560@163.com.