魏 健,陈莉莉,陈君君,等.基于稳定同位素的水库硝酸氮上游来流溯源方法 [J]. 中国环境科学, 2026,46(3):1543-1553.
Wei J, Chen L L, Chen J J, et al. Source apportionment methods for upstream inflows of nitrate nitrogen in the reservoir using stable isotopes [J]. China Environmental Science, 2026,46(3):1543-1553.

基于稳定同位素的水库硝酸氮上游来流溯源方法

魏 健[1],陈莉莉[2],陈君君[2],谢蓉蓉[1,3],李家兵[1,3],马晓丹[1,3],吴琼瑶[1],石成春[2*] (1.福建师范大学环境与资源学院,碳中和现代产业学院,福建 福州 350007；2.福建省环境科学研究院,福建省环境工程重点实验室,福建 福州 350013；3.福建师范大学,数字福建环境监测物联网实验室,福建省污染控制与资源循环利用重点实验室,福建 福州 350007)

摘要: 以闽江流域水口水库(SR)及上游来流(T1~T3)为研究对象,采用贝叶斯同位素混合模型(MixSIAR),通过传统硝酸氮氮氧稳定同位素和构建的水氢氧稳定同位素-硝酸氮浓度两种方法对水库非汛期和汛期上游来流来水的硝酸氮贡献进行溯源分析,采用完全混合模型和 MixSIAR 的偏差信息准则(DIC)值对两种方法结果进行验证.结果表明:区域非汛期硝酸氮浓度高于汛期,上游来流沙溪 T3 毗邻工业区,周边建设用地比例最高,具有最大的硝酸氮污染.汛期 T3 和 SR 的 $\delta^{18}O-NO_3^-$和所有点位 $\delta^{18}O-H_2O$、$\delta D-H_2O$ 均出现降低,表明水氢氧同位素低的降雨携带低 $\delta^{18}O-NO_3^-$的污染源进入水体.两种溯源方法在汛期溯源结果相当,最大误差仅为 13.04%,但非汛期溯源结果存在显著差异,0 分馏条件下硝酸氮氮氧稳定同位素结果为:T2(49.4%)>T3(26.1%)>T1(24.5%);水氢氧稳定同位素-硝酸氮浓度为:T3(44.8%)>T1(29.6%)>T2(25.6%).本研究构建的氢氧稳定同位素-硝酸氮浓度方法 DIC 均低于不同分馏条件下传统硝酸氮氮氧稳定同位素方法,并采用完全混合模型验证水库的硝酸氮浓度误差在汛期和非汛期仅为 1.22%和 0.89%,表明新建的溯源方法具有最高的可信度,同时该方法可推广至其他污染物的溯源分析,为流域水量、水质混合及污染物流域管控提供了一种解决方法.

关键词: 稳定同位素；MixSIAR 模型；来流贡献溯源；硝酸氮
中图分类号: X524 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2026)03-1543-11

Source apportionment methods for upstream inflows of nitrate nitrogen in the reservoir using stable isotopes. WEI Jian[1], CHEN Li-li[2], CHEN Jun-jun[2], XIE Rong-rong[1,3], LI Jia-bing[1,3], MA Xiao-dan[1,3], WU Qiong-yao[1], SHI Cheng-chun[2*] (1.Carbon Neutral Modern Industry College, College of Environmental Science and Engineering, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China；2.Fujian Provincial Key Laboratory of Environmental Engineering, Fujian Academy of Environmental Sciences, Fuzhou 350013, China；3.Fujian Provincial Key Laboratory of Pollution Control and Resource Recycling, Digital Fujian Internet-of- things Laboratory of Environmental Monitoring, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China). *China Environmental Science*, 2026,46(3)：1543~1553

Abstract：In this study, the ShuiKou Reservoir (SR) in the Min River Basin and its upstream inflows (T1~T3) were selected as the research area. The Bayesian Isotope Mixing Model (MixSIAR) was employed to conduct source apportionment of nitrate contributions during both non-flood and flood seasons. Two approaches were implemented: conventional nitrate nitrogen-oxygen isotopes and a newly developed "water hydrogen-oxygen stable isotope-nitrate concentration" method. The results from both methods were validated through a complete mixing model and the deviation information criterion (DIC) values from MixSIAR. The findings revealed that nitrate nitrogen concentrations in non-flood seasons exceeded those in flood seasons. Among the upstream inflows, the Shaxi River (T3), which is adjacent to an industrial area and has the highest proportion of construction land in its vicinity, demonstrated the most severe nitrate pollution. During flood seasons, a decline of $\delta^{18}O-NO_3^-$ values in T3and SR were observed, alongside a reduction in both water $\delta^{18}O-H_2O$ and $\delta D-H_2O$ values within the entire research area. The results indicated that rainfall with lower $\delta^{18}O-H_2O$ and $\delta D-H_2O$ signatures brought pollutants with lower $\delta^{18}O-NO_3^-$ to the research area. Secondly, both methods showed comparable source apportionment results during flood seasons (maximum error 13.04%), but exhibited significant discrepancies in non-flood seasons. Conventional isotope analysis under 0fractionation yielded contributions: T2 (49.4%) > T3 (26.1%) > T1 (24.5%), whereas the new method indicated: T3 (44.8%) > T1 (29.6%) > T2 (25.6%). Thirdly, the novel method demonstrated superior reliability, with lower DIC than those obtained using conventional methods under different fractionation. The nitrate concentration errors validated by the complete mixing model at merely 1.22% (flood season) and 0.89% (non-flood season). Those further confirmed its highest credibility. This methodology shows potential for extension to other pollutant source tracking studies, providing solution for watershed water quantity-quality integration and pollution control management.

Key words：stable isotopes；MixSIAR model；inflow contribution apportionment；nitrate nitrogen
收稿日期: 2025-08-07
基金项目: 福建省公益类科研院所专项(2023R1014001)

* 责任作者, 教授级高工, 296342165@qq.com

水库硝酸氮污染除水库内部的污染输入外,还包括上游来流的污染贡献,具有多样性、多源性的特点[1].目前大多数研究只关注水库内污染源的输入[2],包括粪污[3-4]、土壤氮[5]和大气沉降[6]等,对来流的硝酸氮污染溯源较少.传统的溯源方法主要有污染因子特征分析法[7]、GIS 技术空间分析法[8]等.污染因子特征分析法难以区分同源污染物,无法反映污染物迁移过程中的转化规律[9];GIS 技术空间分析法由于遥感影像分辨率低或监测点密度小导致误差较大[10].在对来流-干流的预测中,以往多研究使用复杂模型和方法计算各流域污染物通量得到各来流对干流的污染贡献,例如,通过建立一维水动力-水质耦合模型,结合高分辨率监测数据,模拟不同水文条件下化学需氧量、硝酸氮等污染物的时空通量变化[11];基于水质-水量同步监测数据,采用负荷持续时间曲线法(LDC)计算氮磷通量[12]等.随着稳定同位素的发展,贝叶斯同位素混合模型(MixSIAR)结合各来流潜在源以及地表水的硝酸氮氮氧稳定同位素特征值 $\delta^{15}N-NO_3^-$ 和 $\delta^{18}O-NO_3^-$,考虑硝化反硝化作用的发生来推断同位素分馏情况,获得了硝酸氮来流的污染贡献关系[13].硝酸氮氮氧稳定同位素溯源在污染源识别中具有显著优势,但应用仍存在三大局限:一是结果难以验证,缺乏像水化学质量平衡那样直观的验证手段;二是分馏效应复杂,硝化、反硝化等过程会显著改变同位素初始值,导致较大不确定性;三是对数据质量依赖性强,需要精确的端元值且对混合物值的变化敏感[14],因此在复杂水文条件下准确性有一定限制.水氢氧稳定同位素($\delta^{18}O-H_2O$ 与 $\delta D-H_2O$)分馏机制简单清晰,主要受物理过程控制,在水量贡献溯源上已有成功应用[15],且常被用来判断流域中降水与蒸发对河流硝酸氮污染的影响[16],将 $\delta^{18}O-H_2O$ 与 $\delta D-H_2O$)与污染物浓度结合,可构建一种原理清晰、且溯源结果可验证的溯源方法,克服传统硝酸氮氮氧稳定同位素溯源的不足.

考虑到硝酸氮氮氧稳定同位素溯源的局限性和不可验证性,本研究以水口水库以及上游来流为研究对象,测定了汛期和非汛期的硝酸氮、硝酸氮氮氧稳定同位素及水氢氧稳定同位素的组成特征,基于 MixSIAR 模型,提出了水氢氧稳定同位素与硝酸氮浓度联用溯源方法,采用传统硝酸氮氮氧稳定同位素和新构建的水氢氧稳定同位素-硝酸氮溯源方法,分别对水库来流来水进行非汛期和汛期的硝酸氮溯源分析,基于完全混合模型的验证[17],旨在证实水氢氧稳定同位素-硝酸氮溯源的可靠性及可推广性,为流域各类污染源溯源提供参考.

1 材料和方法

1.1 研究区域概况

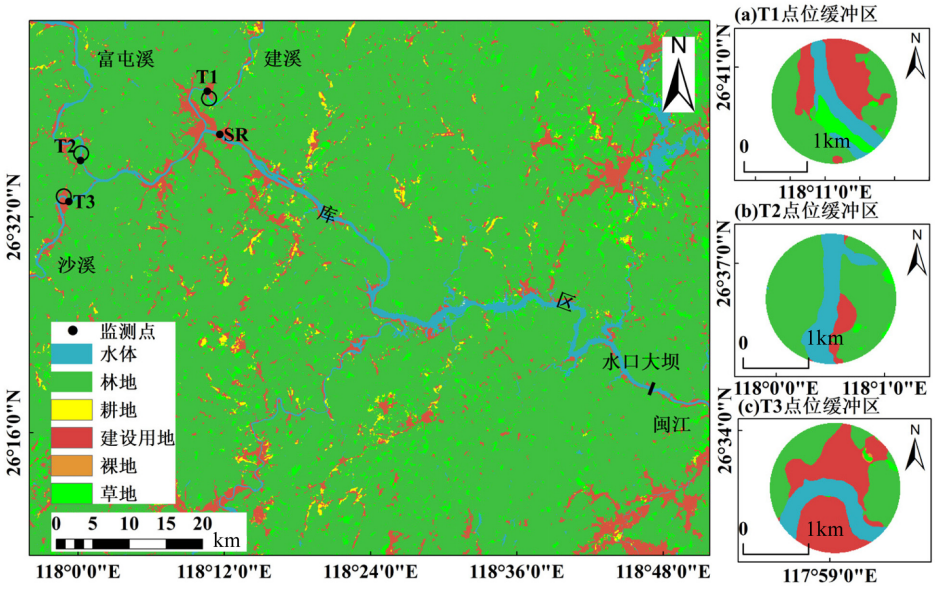


图 1 研究区域监测点与土地利用类型分布

Fig.1 Monitoring sites and distribution of land use types in the study area

水口水库位于中国福建省,为河道型水库,库区面积 99.6km^2,集水面积 52438km^2,最大库容量 2.6×10^{9}m^3[18].水口水库上游 3 个来流分别是建溪、富屯溪以及沙溪.建溪是闽江上游三大溪中最大的溪流,为树枝状水系,水系源头在武夷山脉和仙霞岭余脉,流域面积 16396km^2,占闽江流域的 27%;富屯溪是福建省北部重要的河流,全长约 285km,流域面积达 13733km^2,占闽江流域总面积的 22.51%;沙溪全长 319km,流域面积 11793km^2,占闽江流域总面积 19.33%,3 个来流交汇后形成水口水库,水库总氮常年超Ⅲ类水质标准,主要氮组分为 NO_3^-,整个区域峰值最高达 1.66mg/L[19],近坝区域 NO_3^- 均高于 0.6mg/L[20],此外秋季易出现低氧问题[22].

1.2　样品采集和分析

分别于 2023 年 12 月 10 日 14:00(非汛期,水库大坝下泄流量:647.3m^3/s)和 2024 年 5 月 13 日 14:00(汛期,水库大坝下泄流量:1930.4m^3/s),选择水库起始点位(SR)及上游来流建溪(T1)、富屯溪(T2)和沙溪(T3)进行水样采样(图 1).各来流设置一个采样点,为保证采样至分析全过程的数据质量与可靠性,每个点位重复采集断面中泓线水面下 0.5m 处水样 2 次,装于聚乙烯瓶内,冷藏保存带回实验室进行分析处理.

采用便携式溶氧测定仪(雷磁 JPB−607A,上海)测定溶解氧(DO)浓度.采用紫外分光光度法〔HJ/T346−2007《水质 硝酸盐氮的测定 紫外分光光度法(试行)》〕测定硝酸氮(NO_3^-)浓度[22].另一部分于 24h 内采用 0.22μm 滤膜过滤后装于 100mL 聚乙烯塑料瓶中,送往中国农业科学院环境稳定同位素实验室进行 $\delta^{15}N-NO_3^-$、$\delta^{18}O-NO_3^-$(−30℃冷冻保存)和 $\delta D-H_2O$、$\delta^{18}O-H_2O$(−4℃冷冻保存)测定.$\delta^{15}N-NO_3^-$和 $\delta^{18}O-NO_3^-$测定利用特殊的反硝化细菌活化并进行浓缩,随后通过自制吹扫设备去除 N_2O,再加入样品将其还原为 N_2O.利用痕量气体分析仪(TraceGas)−同位素比质谱仪(IRMS)测定,采用 USGS−32、USGS−34、USGS−35 为标样,用 2 点校正法对所测气体进行校正.$\delta D-H_2O$、$\delta^{18}O-H_2O$ 的测定使用超低压真空蒸馏冷冻原理,使水分在超低压的环境中蒸发、在低温环境中冷凝,去除样品中的杂质和盐分,将样品中的水分无分馏、无损失的提取、收集,后进入水同位素分析仪(Picarro−L1115−I)采用波长扫描光腔衰荡光谱技术进行 $\delta D-H_2O$、$\delta^{18}O-H_2O$ 同位素测定,样品使用国际标准物质 GISP 和 V−SMOW 对 $\delta D-H_2O$、$\delta^{18}O-H_2O$ 进行校对,测试精度可以达到±0.5‰和±0.1‰.稳定同位素的实验测定表达是将样品测定值与国际标准值进行比对,以‰计.

$$\delta=\left(\frac{Y}{B}-1\right)\times 1000 \tag{1}$$

式中:δ 为样品中同位素的比值(‰),即样品同位素比值相对于参照标准的同位素比值的千分偏差;Y 和 B 分别为样品和标准样品中 $^{15}N/^{14}N$ 或 $^{18}O/^{16}O$.$\delta^{15}N$ 和 $\delta^{18}O$ 的参照标准分别是大气氮(N_2)和维也纳标准平均海水(V−SMOW).

测定同期 TN、NO_2^-−N、Cl^-、F^-、K^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}等指标.TN 采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法测定(HJ636−2012);NO_2^-−N 指标采用分子吸收分光光度法测定(GB7493−87);F^-和 Cl^-等阴离子指标采用离子色谱法测定(HJ84−2016),K^+、Mg^{2+}和 Ca^{2+}等阳离子指标采用离子色谱法测定(HJ812−2016).

1.3　采样点缓冲区的土地利用类型确定

研究表明,在 1000m 尺度空间范围内,不同土地利用类型对水体质量的作用存在显著差异,其中城镇建设用地、旱田和水田的关联性尤为突出[21].在 1000m 缓冲区尺度下,土地利用与河流水质的相关性最高,并且不同的土地利用指标对水质有不同的尺度效应[22].为量化不同监测断面周边的土地利用类型,参考郭羽羽等[23]设置缓冲区方法,以来流监测点上游 1000m 处为圆心,取半径为 1000m 的圆形缓冲区(图 1)进行监测断面土地利用类型比较分析.运用 ArcGIS 统计每个缓冲区范围内不同土地利用类型占比.

1.4　贝叶斯混合模型(MixSIAR)

贝叶斯同位素混合模型(MixSIAR)借助贝叶斯框架,构建了一个逻辑先验分布来计算地表水混合物中各种污染源来源的比例,并将同位素分馏过程考虑进去,适合处理多种污染源存在的情况.硝酸氮氮氧稳定同位素污染溯源仅使用 MixSIAR 可直接利用硝酸氮氮氧稳定同位素解析来流硝酸氮组成,而水氢氧稳定同位素溯源则利用水氢氧稳定同位素解析来流水量权重.MixSIAR 模型可表示为:

$$X_{hj}=\sum_{k=1}^{k}p_k(S_{jk}+C_{jk})+\varepsilon_{jk}$$
$$S_{jk}\sim N(\mu_{jk},\omega_{jk}^2)$$
$$C_{jk}\sim N(\lambda_{jk},\tau_{jk}^2)$$
$$\varepsilon_{hj}\sim N(0,\sigma_j^2) \quad (2)$$

式中:X_{hj} 是混合物样本 j 同位素的数值,其中硝酸氮氮氧稳定同位素污染溯源中采用 $\delta^{15}N-NO_3^-$、$\delta^{18}O-NO_3^-$,水氢氧稳定同位素溯源采用 $\delta D-H_2O$、$\delta^{18}O-H_2O$;P_k 表示来流 k 的贡献比例,其中硝酸氮氮氧稳定同位素污染溯源计算可得到各来流硝酸氮权重,水氢氧稳定同位素溯源计算可得到各来流水量权重,权重均由 SIAR 模型运算获取;S_{jk} 为 k 来流的 j 同位素的数值;C_{jk} 为 k 来流 j 同位素的分馏因子;ε_{hj} 为单个混合物中未能确定的变量,代表剩余误差[5].使用 R 语言(4.3.3 版本)作为模型运行平台对数据进行分析计算.

1.5 水氢氧稳定同位素-硝酸氮浓度溯源

水氢氧稳定同位素-硝酸氮浓度溯源采用公式(3)由“水氢氧稳定同位素溯源”获得的水量权重结合硝酸盐浓度进行各来流硝酸盐权重计算:

$$P_{in}=\frac{P_{iw}\cdot\rho_{in}}{\sum_{i=1}^{i}P_{iw}\cdot\rho_{in}}\times100\% \quad (3)$$

式中:P_{in} 是来流 i 对干流的硝酸氮贡献比例;P_{iw} 是来流 i 对干流的水量贡献比例;ρ_{in} 是来流 i 的硝酸氮浓度.当公式(3)推广到其他污染物溯源中,P_{in} 和 ρ_{in} 分别是该污染物的贡献比例和来流污染物的浓度.

本方法获得的硝酸盐溯源结果可采用公式(4)与硝酸氮氮氧稳定同位素的溯源结果进行误差分析:

$$\gamma=\left|\frac{P_{ik}-P_{in}}{P_{in}}\right|\times100\% \quad (4)$$

式中:γ 为两种溯源方法的相对误差;P_{ik} 为硝酸氮氮氧稳定同位素污染溯源方法得到的来流硝酸氮贡献比例;P_{in} 为水氢氧稳定同位素-硝酸氮浓度溯源方法得到的来流硝酸氮贡献比例.

1.6 溯源结果准确性验证方法

1.6.1 偏差信息准则(DIC) MixSIAR 模型输出的 DIC 值高度依赖于数据的特性、模型的复杂度以及输入数据的质量,可用来判断模型的拟合优度,DIC 越低表示模型拟合越好,计算公式为:

$$\mathrm{DIC}=\dot{D}+pD$$
$$\dot{D}=E\left[D(\theta)\right]$$
$$D(\theta)=-2\cdot\log\left[p(y/\theta)\right]$$
$$pD=\dot{D}-D(\theta) \quad (5)$$

式中:$\dot{D}$ 为后验平均偏差,表示模型的拟合优度;pD 为有效参数数量,表示模型的复杂度;$p(y/\theta)$是给定参数 θ 时数据的似然函数;$E[D(\theta)]$是偏差的后验期望值,通过对后验分布采样计算;$D(\theta)$是在后验均值参数 θ 下的偏差.

1.6.2 完全混合模型 完全混合模型主要用于描述污染物在水体或其他介质中的分布和迁移规律.假设污染物在系统中能够瞬间均匀分布,忽略空间上的浓度差异,适用于稳态、持久性污染物的溯源研究,而非持久性有机物的混合体积或距离较小时也具备一定适用性[24].支流来流的完全混合模型公式为:

$$C_t=\sum_{i=1}^{i}\left(C_i\cdot\alpha_i\right) \quad (6)$$

式中:C_t 为混合后 SR 点位的污染物浓度;C_i 为各来流实测污染物浓度;α_i 为来流溯源流量比例.

模型验证采用相对误差计算,公式为:

$$\mu=\left|\frac{C_r-C_t}{C_r}\right|\times100\% \quad (7)$$

式中:μ 为完全混合模型计算值与实际值的相对误差;C_r 为 SR 点位污染物的实际监测浓度.

1.7 数据统计与分析

计算每次实验重复样品的平均值和标准偏差.采用 IBM SPSS Statistics 27 对原始数据进行单因素 ANOVA 分析及事后多重比较.

2 结果与分析

2.1 硝酸氮与稳定同位素组成特征

2.1.1 硝酸氮浓度特征 研究区域硝酸氮非汛期浓度为 1.02~1.31mg/L,平均值为(1.12±0.14)mg/L;汛期浓度为 0.73~0.95mg/L,平均值为(0.82±0.10)mg/L(图 2).汛期硝酸氮普遍较非汛期低主要由于汛期降水的稀释作用影响.T3 来流硝酸氮浓度均高于其他两条来流(P<0.01),结合来流缓冲区的土地利用类型分布(图 3)可知,T3 的建设用地占比(53.03%)远高于其他两条来流(T1 和 T2 分别为 24.06%、4.27%),已有调查表明工业与城镇用地的氮负荷分别为 1313.98,4583.51hm^2/kg,远高于耕地(216.28hm^2/kg)与林地(−69.20hm^2/kg)[25],因此 T3 在非汛期和汛期均表现

出最大的硝酸氮污染.

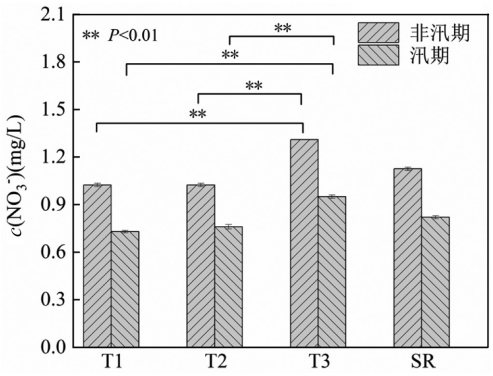


图 2　研究区域硝酸氮组成特征

Fig.2　Composition of nitrate nitrogen in the study area

2.1.2　稳定同位素组成特征　由图 4 可知:非汛期研究区域 $\delta^{15}N-NO_3^-$为 5.12‰~6.91‰,平均(6.24±0.79)‰;$\delta^{18}O-NO_3^-$ 为 −0.05‰~1.98‰, 平 均 (1.14±0.86)‰;汛期内 $\delta^{15}N-NO_3^-$为 2.28‰~5.16‰,平均(3.75±1.33)‰,$\delta^{18}O-NO_3^-$ 为 0.46‰~2.25‰, 平 均(1.39±0.78)‰.由于雨水具有较地表水低的 $\delta^{15}N-NO_3^-$值、高的 $\delta^{18}O-NO_3^-$值[26],各来流汛期 $\delta^{15}N-NO_3^-$均低于非汛期($p<0.01$).来流 T3 和 SR 的 $\delta^{18}O-NO_3^-$值表现为下降则是降雨携带更多的低 $\delta^{18}O-NO_3^-$值的污染源(如氮肥和土壤氮)进入水体.

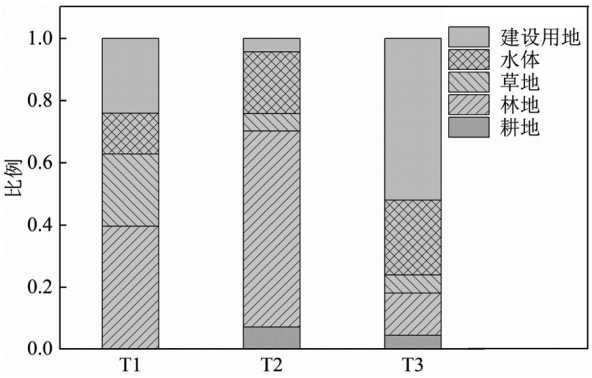


图 3　来流缓冲区土地利用类型比例

Fig.3　Land use composition in the inflow catchment

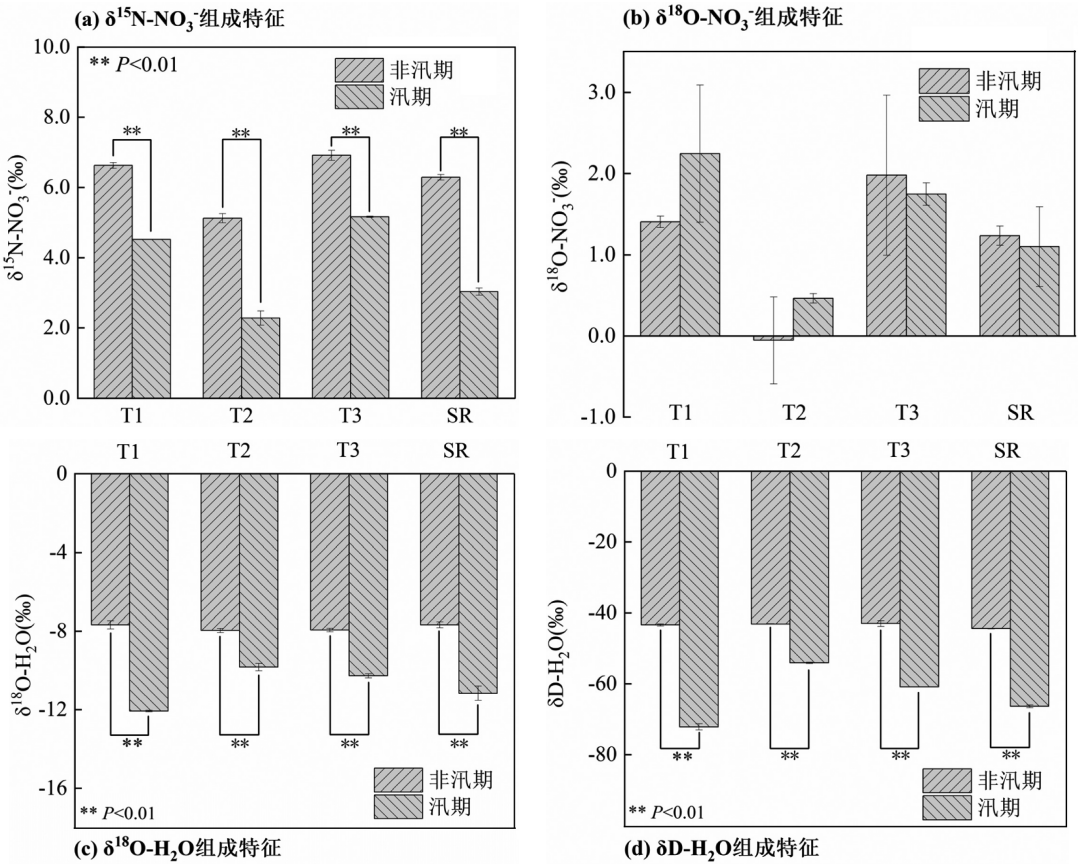


图 4　研究区域稳定同位素组成特征

Fig.4　Stable isotopic composition of the study area

非汛期 $\delta^{18}O-H_2O$ 为 −7.98‰~−7.68‰, 平 均 (−7.82±0.16)‰,$\delta D-H_2O$ 为−44.42‰~−43.01‰,平均

(−43.50±0.64)‰.汛期 $\delta^{18}O-H_2O$ 为−12.07‰~−9.83‰,平均(−10.84±0.99)‰.$\delta D-H_2O$ 是−72.18‰~−54.11‰,平均(−63.39±7.71)‰.在非汛期各点位的 $\delta^{18}O-H_2O$ 与 $\delta D-H_2O$ 基本相当,表明研究区域主要受地下水补给的影响,其来源和混合过程较为缓慢.汛期各点位的 $\delta^{18}O-H_2O$ 与 $\delta D-H_2O$ 较非汛期降低,并表现出明显差异($p<0.01$),表明汛期降水是各点水氢氧稳定同位素变化的主要贡献来源[27],因为降水的 $\delta^{18}O-H_2O$ 与 $\delta D-H_2O$ 较地表水更低,同时各点位汇水面积不同将导致各点位的水氢氧稳定同位素存在地区差异,大汇水面积区域因水汽长距离输送,导致降水 $\delta^{18}O-H_2O$ 更贫化,而小汇水区降水 $\delta^{18}O-H_2O$ 较高[10].

2.2 基于硝酸氮氮氧稳定同位素的来流溯源

在初始氨氧化阶段,微生物对 $\delta^{14}N$ 表现出选择性利用倾向,同位素分馏程度可达 15‰~30‰;当该反应未完全进行时,剩余 NH_4^+的 $\delta^{15}N$ 将明显上升,而生成 NO_3^-的 $\delta^{15}N$ 与初始值相近;若反应完全进行,同位素分馏效应可能因均化减弱.因此,硝化反应的程度和环境条件将决定分馏效应的强弱.反硝化作用的发生则会引起硝酸氮氮氧稳定同位素的分馏与富集,并影响溯源模型的准确度[28].通过研究区域硝酸氮氮氧稳定同位素及硝酸氮关系图可知,除汛期一个监测值 $\delta^{15}N-NO_3^-/\delta^{18}O-NO_3^-$在 1:1.3~1:2.1 外,其他点位均大于 1:2.1(图 5(a)),表明除汛期该点位外,研究区域未发生反硝化作用[29-30],Patricia 等[31]发现自然水体中 NO_3^-大于 10nmol/L(即 0.62 μg/L)时反硝化过程的同位素分馏信号可能减少;Chen 等[32]研究发现 DO 高于 4.0mg/L 时反硝化作用被抑制,因此低氧条件的反硝化反应更活跃.研究区域 NO_3^-均高于 10nmol/L,DO 均高于 4.0mg/L(图 2 和表 1),与其他[31-32]研究的水质条件一致,同时通过经典瑞利方程对汛期的硝酸氮氮氧稳定同位素进行分析(图 5(b、c))发现,汛期 $\delta^{15}N-NO_3^-$和 $\delta^{18}O-NO_3^-$与 $\ln(NO_3^--N)$均未存在显著的负相关关系,因此可判断研究区域汛期并未发生反硝化作用.

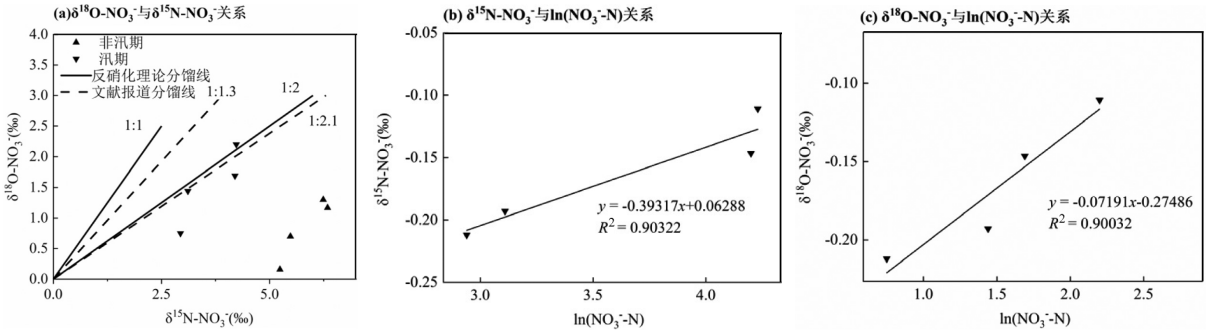


图 5 研究区域硝酸氮氮氧稳定同位素及硝酸氮关系分布

Fig.5 Distribution of nitrate nitrogen concentration and associated N−O isotope signatures in the study area

表 1 研究区域溶解氧浓度(mg/L)

Table 1 Dissolved oxygen concentration in the study area(mg/L)

点位	非汛期	汛期
T1	8.48±0.03	4.70±0.00
T2	7.06±0.22	5.85±0.07
T3	6.70±0.14	4.55±0.07
SR	7.08±0.04	4.95±0.21

由于研究区域内不发生反硝化作用,采用 MixSIAR 对 SR 的硝酸氮进行来流来水溯源时,模型分馏系数取 0、1:2 和 1:1,溯源结果见表 2.

表 2 非汛期/汛期来流溯源贡献比例计算结果(%)

Table 2 Source contribution proportions during non−flood and flood seasons(%)

溯源方法	溯源对象	非汛期			汛期		
		T1	T2	T3	T1	T2	T3
硝酸氮氮氧稳定同位素	硝酸氮(0 分馏)	23.40±0.06	55.80±0.06	20.80±0.05	24.50±0.05	49.40±0.08	26.10±0.04
	硝酸氮(1:2 分馏)	48.5±0.08	28.5±0.07	25.0±0.06	24.2±0.05	58.7±0.09	17.1±0.05
	硝酸氮(1:1 分馏)	53.9±0.09	24.0±0.05	22.1±0.06	21.7±0.05	63.7±0.08	14.6±0.04
水氢氧稳定同位素−硝酸氮浓度	水量	32.80±0.09	28.40±0.08	38.80±0.10	29.40±0.07	45.90±0.07	24.70±0.04
	硝酸氮	29.60±0.09	25.60±0.08	44.80±0.10	26.90±0.07	43.70±0.07	29.40±0.04

0 分馏条件下,非汛期上游来流来水对水库的硝酸氮贡献分别是:T2(55.8%,σ^2=0.06)>T1(23.4%,σ^2=0.06)>T3 (20.8%,σ^2=0.05);汛期来流贡献表现为T2(49.4%, σ^2=0.08)>T3(26.1%,σ^2=0.04)>T1(24.5%,σ^2=0.05).分馏系数改变为 1:2 和 1:1 时,非汛期 T1 的贡献显著提高(23.4%提高至48.5%和53.9%),汛期则表现为 T2 贡献提高(49.4%提高到 58.7%和 63.7%).由图 5 可知,汛期监测值的 $\delta^{15}N-NO_3^-/\delta^{18}O-NO_3^-$比例相较于非汛期,更加接近于各条分馏线.

2.3　基于水氢氧稳定同位素-硝酸氮浓度的溯源

水氢氧稳定同位素在水循环过程中的分馏效应主要受物理过程控制[33],分馏过程相对稳定被广泛用于水源追踪,反映水体的来源和混合过程[34].本研究提出水氢氧稳定同位素结合污染物浓度进行来流污染源溯源,以硝酸氮为例,首先基于水氢氧稳定同位素采用 MixSIAR 对水库上游来流来水进行水量溯源(设置分馏系数为 0),由表 2 可知:非汛期上游来流对水库的水量贡献为 T3(38.8%,σ^2=0.10)>T1(32.8%,σ^2=0.09) > T2(28.4%,σ^2=0.08),汛期为 T2(45.9%,σ^2=0.07) > T1(29.4%,σ^2=0.07) > T3(24.7%,σ^2=0.04).通过与研究区域多年降水线对比[35]可知(图 6):研究区域非汛期和汛期的水氢氧稳定同位素线性关系分别为:$\delta D=1.73\delta^{18}O-57.01$ 与 $\delta D=8.84\delta^{18}O+16.49$.非汛期水氢氧稳定同位素线性关系斜率(−1.73)远低于多年降水线(8.84),采样当天大坝下泄流量为 647.3m^3/s 且前后 3d 均无降雨,表明流域来水流量较少且无降水补给,采样当天气温为 25.6 ℃、湿度为 46%表明蒸发作用较强,因此可推断研究区域水主要来自于地下水.汛期水氢氧稳定同位素线性关系斜率与大气降水线一致但截距较大,表明汛期水主要来自于海洋地区的降水[36].水库的上游来流水量溯源也体现了 T3 具有更强的地下水补给能力,导致非汛期水量贡献最大.T2 的地形坡度较大导致其汛期具有较高的地表径流响应能力,因此其汛期水量贡献最大[37].

根据来流来水量贡献结合硝酸氮浓度,采用式(4)计算得到非汛期硝酸氮各来流的贡献比例(表 2)为:T3(44.8%, σ^2=0.10) > T1(29.6%,σ^2=0.09) > T2(25.6%,σ^2=0.08);汛期贡献比例为:T2(43.7%,σ^2=0.07) > T3(29.4%,σ^2=0.04) > T1(26.9%,σ^2=0.07).对该结果采用完全混合模型进行 SR 硝酸氮浓度验证(表 3),非汛期和汛期来流完全混合后的水库硝酸氮浓度与实测浓度误差仅为 0.89%和 1.22%,表明“水氢氧稳定同位素-污染物浓度”可以较好的反应硝酸氮的来流来水溯源.

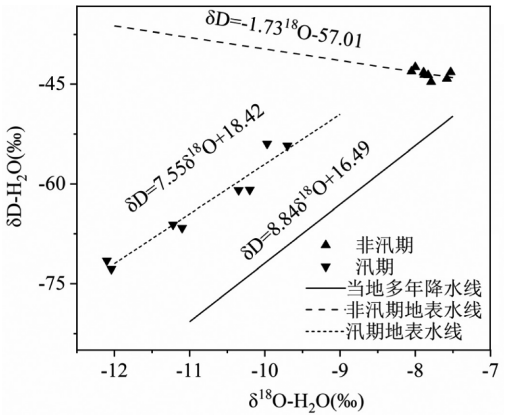


图 6　研究区域水氢氧稳定同位素分布

Fig.6　Spatial distribution of $\delta D-H_2O$ and $\delta^{18}O-H_2O$ in the study area

表 3　基于完全混合模型的水氢氧稳定同位素-污染物浓度溯源结果验证

Table 3　Validating source tracing results via a fully mixed model with isotopic and pollutant concentrations

指标	非汛期			汛期		
	溯源混合后浓度 (mg/L)	实测浓度 (mg/L)	误差 (%)	溯源混合后浓度 (mg/L)	实测浓度 (mg/L)	误差 (%)
NO_3^-	1.13	1.12	0.89	0.81	0.82	1.22
TN	1.43	1.31	9.16	1.39	1.39	0.00
NO_2^-	0.033	0.031	6.45	0.031	0.035	11.43
Cl^-	9.11	9.11	0.00	8.91	7.54	18.17
F^-	0.80	0.91	12.09	0.83	0.88	5.68
K^+	1.86	1.75	6.29	5.35	5.45	1.83
Mg^{2+}	2.99	2.92	2.40	2.47	2.28	8.33
Ca^{2+}	9.82	9.06	8.39	6.54	6.06	7.92

2.4　水氢氧稳定同位素-污染物溯源方法的应用

由表 4 可知:总氮(TN)非汛期 T3 点位浓度最高,汛期 T2 点位浓度最高.汛期整体略低于非汛期,变化幅度较小.SR 点位在非汛期和汛期均处于中等水平. NO_2^-浓度较低,变化范围小.非汛期与汛期中 T3 点位浓度均最高,汛期整体略高于非汛期.浓度较高,变化幅度大.氯离子(Cl^-)T1 点位浓度始终最低,T2、T3、SR 点位较高.由于稀释作用影响,汛期整体略低于非汛期.F^-浓度较低,变化平稳.T3 点位在两个采样期中浓度均最高.受降雨冲刷或农业

面源污染影响,K^+、T2、T3、SR 点位汛期浓度显著高于非汛期.Mg^{2+}浓度变化稳定,汛期略低于非汛期.Ca^{2+}非汛期浓度明显高于汛期,T3 点位浓度变化最大.

由表 3 可知:在其他污染物溯源推广的应用中,溯源结果的最大相对误差为 18.17%(汛期 Cl^-),汛期 NO_2^-和非汛期 F^-为 11.43%和 12.09%,其余污染物的相对误差均小于 10%(0.00~9.16%),表明该方法在其他污染物的溯源推广中也有较低的相对误差,具备较好的应用价值.

表 4 研究区域非汛期和汛期其他污染物浓度(mg/L)

Table 4 Concentrations of additional pollutants in the study area during non-flood and flood seasons(mg/L)

采样期	点位	TN	NO_2^-	Cl^-	F^-	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
非汛期	T1	1.12±0.02	0.017±0.001	4.06±0.16	0.67±0.01	1.13±0.10	2.93±0.02	8.03±1.18
	T2	1.31±0.02	0.033±0.001	11.09±1.31	0.75±0.07	1.23±0.01	2.75±0.01	7.52±0.42
	T3	1.79±0.01	0.046±0.001	11.92±1.47	0.95±0.20	2.95±0.08	3.22±0.01	13.01±0.26
	SR	1.31±0.02	0.031±0.000	9.11±0.30	0.91±0.01	1.75±0.26	2.92±0.07	9.06±0.83
汛期	T1	1.16±0.12	0.024±0.001	5.84±0.06	0.78±0.07	2.30±0.20	2.41±0.04	5.35±0.54
	T2	1.54±0.06	0.030±0.003	10.27±0.88	0.82±0.08	6.13±0.49	2.31±0.11	6.75±0.42
	T3	1.34±0.01	0.037±0.000	9.36±0.65	0.90±0.07	6.69±0.49	2.78±0.08	7.24±1.41
	SR	1.39±0.06	0.035±0.001	7.54±0.59	0.88±0.11	5.46±0.57	2.27±0.18	6.05±0.51

3 讨论

3.1 两种溯源方法的比较

两种方法均采用了 MixSIAR 模型溯源,其模型拟合效果指标 DIC 也可评估结果的可靠性(图 7),由图 7 可知:使用硝酸氮氮氧同位素数据集进行溯源,非汛期和汛期的 0 分馏条件下 DIC 分别为(127.4±5.7)和(84.0±9.1),1:2 分流条件下为(145.9±3.0)和(105.3±6.3),1:1 分馏条件下为(153.1±3.3)和(116.1±6.7).1:2 分馏和 1:1 分馏 DIC 较 0 分馏条件下显著提高(P<0.01、P <0.05)(图 7),表明同位素分馏的不确定性一定程度降低模型的准确度,结合 2.2 节研究区未发生反硝化反应,判定分馏系数为 0 的模型运行更加准确.水氢氧稳定同位素非汛期和汛期的 DIC 分别为(113.4±6.8)和(66.3±14.0),较 0 分馏条件下的硝酸氮氮氧稳定同位素拟合显著低(P<0.05).Kim[38]在 SIAR 模型的 DIC 值研究中经过多次迭代运算后得到最小的 DIC 值(239.11),水氢氧稳定同位素的 MixSIAR 模型更低的 DIC 表明其拟合效果更好,水氢氧同位素区分不同来源或过程时具有更高的分辨能力[39],主要由于贝叶斯混合模型的性能依赖于同位素数据的区分度[40],而水氢氧同位素分馏机制简单,源信号更清晰,模型不确定性更低[41].模型汛期的 DIC 值均低于非汛期,表明汛期具有更差异化的稳定同位素特征,因此模型的拟合效果也更好[42],与完全混合模型验证的结果一致.

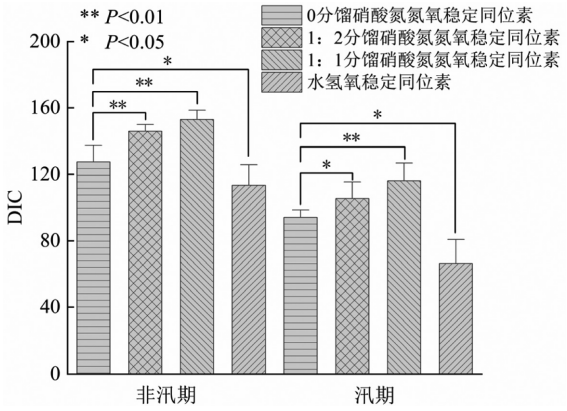


图 7 各时期不同溯源方法的 DIC 指数

Fig.7 DIC values from various tracing methods for each study period

采用水氢氧稳定同位素-硝酸氮浓度的来流溯源结果与 0 分馏条件下传统的硝酸氮氮氧稳定同位素溯源在汛期的溯源结果几乎相当,采用式(7)对比两种不同的溯源方法进行相对误差计算,相对误差最大为 13.04%.非汛期两种方法的溯源结果有较大差异,水氢氧稳定同位素-硝酸氮浓度的溯源结果为 T3(44.8%)>T1(29.6%)>T2(25.6%),而 0 分馏条件下硝酸氮氮氧稳定同位素溯源结果为 T2 (55.8%)>T1(23.4%)>T3(20.8%),采用式(7)计算的两种溯源结果相对误差为 20.95%~117.9%.由于本研究新建的水氢氧稳定同位素-硝酸氮浓度溯源方法结果可采

用完全混合模型进行验证,通过来流−干流完全混合模型验证非汛期水库硝酸氮误差仅为 0.89%,而硝酸氮氮氧同位素溯源结果无法通过原理模型佐证准确性,仅能通过敏感性分析或与其他数据对比来评估合理性[43].Li 等[28]使用水化学指标验证硝酸氮氮氧同位素溯源结果,相关性为 0.78;Scanlon 等[44]使用长期监测数据验证硝酸氮氮氧同位素溯源变化趋势,发现同位素预测的农业污染贡献率与化肥施用量变化显著相关(R^2=0.71). Wang 等[45]比较 MixSIAR 与 IsoSource 模型时,氢氧同位素数据在 MixSIAR 中表现出更低的均方根误差,表明其拟合效果更优.本研究中,两种方法在非汛期的溯源结果出现显著差异,“水氢氧稳定同位素−硝酸氮浓度”的溯源采用完全混合模型验证的低误差可表明该方法溯源结果更为准确,同时表明传统的硝酸氮氮氧稳定同位素的溯源存在一定的使用限制条件,如本研究的非汛期准确性较差.

3.2　基于水氢氧稳定同位素的污染物溯源方法的可推广性

目前有同位素且可以测量的污染物种类较少,对重金属、有机物等污染物常用的化学特征分析法、正矩阵分解法或微生物基因溯源方法数据依赖性较强,操作繁琐,实现成本较高.例如:陈平等[46]通过化学指纹法对土壤中多环芳烃(PAHs)的来源进行了识别,共测定 42 个土壤样本的 16 种 PAHs,该方法需庞大的数据支持并建立完善的本地污染源指纹库,否则误差较高,本研究仅 4 个点位的重复水样无法实现污染源的指纹库溯源.Song 等[47]通过正矩阵分解法,结合颗粒物中总元素和可溶性元素的信息对 $PM_{2.5}$ 进行溯源,其解析结果受到输入数据质量、模型假设以及因子数量选择等因素的影响,存在不确定性,正矩阵分解法是一种通过矩阵组和进行推断的方法,其结果无法直接验证,同样本研究从数据量上无法进行矩阵运算,并且在方法上可通过完全混合模型对溯源结果进行科学验证.Zachery 等[48]利用污染源特异性微生物群落作为生物标志物,溯源生活污水、农业径流中的抗生素抗性基因,量化污水与养殖污染贡献,由于微生物群落易受温度、pH 值等影响,标记基因可能衰减,同时高通量测序和分析成本较高,水氢氧稳定同位素性质稳定,分析成本也远低于微生物高通量测序成本.

基于水氢氧稳定同位素的溯源方法不仅可以对硝酸氮溯源,同步测定水氢氧稳定同位素和需要溯源的污染物浓度,即可改用该方法推广进行其他污染物的溯源,本质是一种水量−污染物联动的新溯源方法.水氢氧稳定同位素不易受分馏影响,在自然界中稳定存在,模型数据需求量小.正矩阵分解法缺乏明确的物理化学机制支持,水氢氧稳定同位素−污染物溯源法与水化学质量法原理一致均基于质量守恒定律,但由于水氢氧稳定同位素的引入使水量的确定更加准确,并可解决一些无法进行流量监测的水源具有优越性.在研究区域其他污染物溯源的验证中,水库的污染物浓度溯源相对误差最大仅为 15.35%,在模型预测分析领域处于较低的误差范围[49],表明水氢氧稳定同位素−污染物浓度的溯源方法可以广泛应用于流域干流的各来流污染溯源,由于该方法基于完全混合模型,因此该方法适用于稳态持久性有机物,对于非持久性有机物,当混合体积或距离较小时,也具备较大适用性[24].

4　结论

4.1　研究区域非汛期 NO_3^-−N 浓度为 1.02~1.31mg/L,$\delta^{15}N-NO_3^-$为 5.12‰~6.91‰,$\delta^{18}O-NO_3^-$为 −0.05‰~1.98‰,$\delta^{18}O-H_2O$ 为 −7.98‰~−7.68‰,$\delta D-H_2O$ 为 −44.42‰~−43.01‰;汛期 NO_3^-−N 浓度为 0.73‰ ~0.95mg/L,$\delta^{15}N-NO_3^-$ 为 2.28‰~5.16‰,$\delta^{18}O-NO_3^-$为 0.46‰~2.25‰,$\delta^{18}O-H_2O$ 为−12.07‰~−9.83‰,$\delta D-H_2O$ 是−72.18‰~−54.11‰.由于来流 T3 的土地利用类型建设用地占比最大,其 NO_3^-−N 浓度为 3 条来流最高.雨水输入导致汛期 NO_3^-−N 和水氢氧同位素值出现一定程度降低.

4.2　采用传统的硝酸氮氮氧同位素对水库的硝酸氮溯源,在 0 分馏条件下非汛期贡献比例:T2(55.8%)、T1(23.4%)和 T3(20.8%);汛期贡献比例 T2(49.4%)、T3(26.1%)和 T1(24.5%).采用“氢氧稳定同位素−硝酸氮浓度”对各来流硝酸氮非汛期溯源结果为:T3(44.8%)、T1(29.6%)和 T2(25.6%);汛期为:T2(43.7%)、T3(29.4%)和 T1(26.9%).两种溯源结果在非汛期存在显著差异.

4.3　采用 MixSIAR 模型的 DIC 值分析和完全混合模型验证可知水氢氧稳定同位素−硝酸氮浓度的溯源结果具有可验证性及更高的拟合效果,而传统的

硝酸氮氮氧稳定同位素溯源方法在非汛期具有一定的使用限制.本研究基于水氢氧稳定同位素提出的水量-水质联动溯源法可推广至其他污染污的溯源分析中,完善目前无同位素污染物或低浓度无法测试同位素的污染溯源研究,为流域水量、水质混合及污染物流域管控提供了一种解决方法.

参考文献:

[1] 真 翎,吴贤忠,李家兵,等.闽江感潮河段夏秋季涨落潮河水稳定同位素(N/D/O-18)组成特征解析 [J]. 环境科学学报, 2022,42(5):314-324.
Zhen L, Wu X Z, Li J B, et al. Characteristics of stable isotopes (N/D/O-18) composition of tideway water in the Minjiang River during summer and autumn [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2022, 42(5):314-324.

[2] 徐奇峰,夏 云,李书鉴,等.无定河流域地表水硝酸盐浓度的时空分布特征及来源解析 [J]. 环境科学, 2023,44(6):3174-3183.
Xu Q F, Xia Y, Li S J, et al. Spatial-temporal distribution characteristics and source analysis of nitrate concentration in surface water of the Wuding River Basin [J]. Environmental Science, 2023, 44(6):3174-3183.

[3] 邵益生,纪 杉.应用氮同位素方法研究污灌对地下水氮污染的影响 [J]. 工程勘察, 1992,4:37-41.
Shao Y S, Ji S. Application of nitrogen isotope method to study the impact of sewage irrigation on nitrogen pollution of groundwater [J]. Geotechnical Investigation & Surveying, 1992,(4):37-41.

[4] 张璐瑶,岳甫均,李 军,等.莱州湾入海河流河口氮来源及转化过程的同位素解析 [J]. 中国环境科学, 2025,45(2):981-990.
Zhang L Y, Yue F J, Li J, et al. Isotopic analysis of nitrogen sources and transformation processes in the coastal river estuaries of Laizhou Bay [J]. China Environmental Science, 2025,45(2):981-990.

[5] 李学先,吴 攀,查学芳.基于水化学及稳定同位素的岩溶山区城镇水体硝酸盐来源示踪 [J]. 环境科学学报, 2021,41(4):1428-1439.
Li X X, Wu P, Zha X F. Tracing the sources of nitrate in urban waters in karst mountainous areas based on hydrochemistry and stable isotopes [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2021,41(4):1428-1439.

[6] Tian S C, Gaye B, Tang J H, et al. A nitrate budget of the Bohai Sea based on an isotope mass balance model [J]. Biogeosciences, 2022, 19(9):2397-2415.

[7] 冯玉婷.地表水中重金属污染因子分布特征分析 [J]. 中国资源综合利用, 2024,42(11):22-25.
Feng Y T. Analysis of distribution characteristics of heavy metal pollution factors in surface water [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2024,42(11):22-25.

[8] Ismail S, Ahmed M F. GIS-based spatio-temporal and geostatistical analysis of groundwater parameters of Lahore region Pakistan and their source characterization [J]. Environmental Earth Sciences, 2021, 80(21):1-26.

[9] 谢慧钰,胡 梅,嵇晓燕,等.2011~2019 年鄱阳湖水质演化特征及主要污染因子解析 [J]. 环境科学, 2022,43(12):5585-5597.
Xie H Y, Hu M, Ji X Y, et al. Evolution characteristics and main pollution factors of water quality in Poyang Lake from 2011 to 2019 [J]. Environmental Science, 2022,43(12):5585-5597.

[10] Abdulaziz A M, Hurtado J M, Faid A. Hydrogeological characterization of Gold Valley: an investigation of precipitation recharge in an intermountain basin in the Death Valley region, California, USA [J]. Hydrogeology Journal, 2012,20(4):701-718.

[11] 朱 嵩,刘国华,王立忠,等.水动力-水质耦合模型污染源识别的贝叶斯方法 [J]. 四川大学学报(工程科学版), 2009,5:30-35.
Zhu S, Liu G H, Wang L Z, et al. Bayesian method for pollution source identification in hydrodynamic-water quality coupled model [J]. Journal of Sichuan University (Engineering Science Edition), 2009, 41(5):30-35.

[12] Patil A, Deng Z Q. Temporal scale effect of loading data on instream nitrate-nitrogen load computation [J]. Water Science and Technology, 2012,66(1):36-44.

[13] 陈诗文,袁旭音,金 晶,等.西苕溪支流河口水体营养盐的特征及源贡献分析 [J]. 环境科学, 2016,37(11):4179-4186.
Chen S W, Yuan X Y, Jin J, et al. Characteristics and source contribution of nutrients in the estuary of a tributary of Xitiaoxi River [J]. Environmental Science, 2016,37(11):4179-4186.

[14] 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 Z W, Zhang X Y, Yu G R, et al. Research advances in the application of dual nitrate isotopes ($\delta^{15}N$ and $\delta^{18}O$) to trace nitrate sources in water of China [J]. Environmental Science, 2014,35(8): 3230-3238.

[15] 谢成玉,肖 薇,徐敬争,等.氢和氧稳定同位素示踪湖泊蒸发的对比研究 [J]. 海洋与湖沼, 2019,50(1):74-85.
Xie C Y, Xiao W, Xu J Z, et al. A comparative study of lake evaporation tracing using hydrogen and oxygen stable isotopes [J]. Oceanologia et Limnologia Sinica, 2019,50(1):74-85.

[16] 李 静,吴华武,周永强.长江中下游地区丰水期河湖水氢氧同位素组成特征 [J]. 环境科学, 2020,41(3):1176-1183.
Li J, Wu H W, Zhou Y Q. Characteristics of hydrogen and oxygen isotope composition of river and lake water in the middle and lower reaches of the Yangtze River during wet season [J]. Environmental Science, 2020,41(3):1176-1183.

[17] 真 翎.闽江感潮河段基于稳定同位素的硝酸氮污染及水团混合溯源研究 [D]. 福州:福建师范大学, 2023.
Zhen L. Study on nitrate pollution and water mass mixing tracing based on stable isotopes in the tidal reach of Minjiang River[D]. Fuzhou: Fujian Normal University, 2023.

[18] 林峰艺,陈兴伟,刘继辉,等.闽江水口水库溶解氧的时空分布规律 [J]. 亚热带资源与环境学报, 2023,18(3):63-70.
Lin F Y, Chen X W, Liu J H, et al. Spatiotemporal distribution of dissolved oxygen in Shuikou Reservoir of Minjiang River [J]. Journal of Subtropical Resources and Environment, 2023,18(3):63-70.

[19] Wei J, Waniek J J, Kuss J, et al. Dynamics of oxygen and the physicochemical response in two comparative hypoxia regions [J]. Oceans, 2025,6(3):54.

[20] 真 翎,谢蓉蓉,石成春,等.夏季水口水库近坝段水质变化及其影响因素分析 [J]. 生态与农村环境学报, 2023,39(7):943-953.
Zhen L, Xie R R, Shi C C, et al. Analysis of water quality changes and influencing factors in the near-dam section of Shuikou Reservoir in summer [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2023,39(7): 943-953.

[21] 杨 洁,许有鹏,高 斌,等.城镇化下河流水质变化及其与景观格局关系分析——以太湖流域苏州市为例 [J]. 湖泊科学, 2017,29(4): 827-835.
Yang J, Xu Y P, Gao B, et al. River water quality change and its relationship with landscape pattern under urbanization: A case study in Suzhou City, Taihu Lake Basin [J]. Journal of Lake Sciences, 2017,

29(4):827−835.

[22] Shi P, Zhang Y, Li Z B, et al. Influence of land use and land cover patterns on seasonal water quality at multi−spatial scales [J]. Catena, 2016,151.

[23] 郭羽羽,李思悦,刘　睿,等.黄河流域多时空尺度土地利用与水质的关系 [J]. 湖泊科学, 2021,33(3):37−748.
Guo Y Y, Li S Y, Liu R, et al. Relationship between land use and water quality at multiple spatiotemporal scales in the Yellow River Basin [J]. Journal of Lake Sciences, 2021,33(3):737−748.

[24] 陈云波.完全均匀混合质量平衡水质模型在滇池中的应用 [J]. 环境科学研究, 1999,12(5):53−55.
Chen Y B. Application of completely uniform mixed mass balance water quality model in Dianchi Lake [J]. Research of Environmental Sciences, 1999,12(5):53−55.

[25] 李彦旻,崔胜辉,汤剑雄.厦门市土地利用及氮负荷变化研究 [J]. 环境科学学报, 2020,40(1):353−360.
Li Y M, Cui S H, Tang J X. Study on land use and nitrogen load change in Xiamen City [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2020,40 (1):353−360.

[26] Liu X, Song L, Michalski G, et al. Important contributions of non−fossil fuel nitrogen oxides emissions [J]. Nature Communications, 2021,12:704.

[27] Gibson J J, Edwards T W D, Birks S J, et al. Progress in isotope tracer hydrology in Canada [J]. Hydrological Processes, 2005,19(1):303−327.

[28] 刘音利,廖忠鹭,王芃玮,等.平原河网溶解无机氮来源的稳定同位素示踪——以温瑞塘河为例 [J]. 中国环境科学, 2024,44(12):6874−6885.
Liu Y L, Liao Z L, Wang P W, et al. Tracing dissolved inorganic nitrogen sources in plain river networks using stable isotopes: a case study of the Wen−Rui Tang River [J]. China Environmental Science, 2024,44(12):6874−6885.

[29] Liu C Q, Li S L, Lang Y C, et al. Using $d^{15}N-$ and $d^{18}O-$values to identify nitrate sources in karst ground water, Guiyang, Southwest China [J]. Environmental Science & Technology, 2006,40:6928−6933.

[30] 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.

[31] Patricia S, Susanne R, Diana B. Further optimisation of the denitrifier method for the rapid ^{15}N and ^{18}O analysis of nitrate in natural water samples [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2020, 35(1):e8931.

[32] Chen X, Ren M X, Li G L, et al. Identification of nitrate accumulation mechanism of surface water in a mining−rural−urban agglomeration area based on multiple isotopic evidence [J]. Science of The Total Environment, 2024,912:169123.

[33] 郭　鑫,李文宝,杜　蕾,等.内蒙古夏季大气降水同位素特征及影响因素 [J]. 中国环境科学, 2022,42(3):1088−1096.
Guo X, Li W B, Du L, et al. Characteristics and influence factors for the hydrogen and oxygen isotopic of precipitation in inner Mongolia [J]. China Environmental Science, 2022,42(3):1088−1096.

[34] Bowen G J, Revenaugh J. Interpolating the isotopic composition of modern meteoric precipitation [J]. Water Resources Research, 2003, 39(10):1299.

[35] Craig H. Isotopic variations in meteoric waters [J]. Science, 1961, 133(3465):1702−1703.

[36] Araguás−Araguás L, Froehlich K, Rozanski K. Deuterium and oxygen−18isotope composition of precipitation and atmospheric moisture [J]. Hydrological Processes, 2000,14(8):1341−1355.

[37] Xue D, Botte J, DeBaets 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.

[38] Kim C. Deviance information criteria for mixtures of distributions [J]. Communications in Statistics − Simulation and Computation, 2019, 1:1−14.

[39] Phillips D L, Gregg J W. Source partitioning using stable isotopes: coping with too many sources [J]. Oecologia, 2003,136(2):261−269.

[40] 王艳碧,周忠发,孔　杰,等.基于水化学与氮氧同位素的喀斯特山区水体硝酸盐来源示踪与估算——以平寨水库为例 [J]. 中国环境科学, 2023,43(10):5265−5276.
Wang Y B, Zhou Z F, Kong J, et al. Tracing and estimation of nitrate sources based on hydrochemistry and nitrogen and oxygen isotopes in karst mountainous water: A case study of the Pingzhai reservoir [J]. China Environmental Science, 2023,43(10):5265−5276.

[41] Parnell A C, Phillips D L, Bearhop S. Bayesian stable isotope mixing models [J]. Environmetrics, 2013,24(6):387−399.

[42] Gat J R. Oxygen and hydrogen isotopes in the hydrologic cycle [J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 1996,24(1):225−262.

[43] Parnell A C, Inger R, Bearhop S, et al. Source partitioning using stable isotopes: coping with too much variation [J]. PLoS ONE, 2010, 5(3):e9672.

[44] Scanlon B R, Reedy R C, Stonestrom D A, et al. Impact of land use and land cover change on groundwater recharge and quality in the southwestern US [J]. Global Change Biology, 2005,11(10):1577−1593.

[45] Wang J, Lu N, Fu B J. Inter−comparison of stable isotope mixing models for determining plant water source partitioning [J]. Science of the Total Environment, 2019,666:685−693.

[46] 陈　平.上海市城区道路绿化带土壤多环芳烃来源识别与解析 [J]. 浙江农业科学, 2020,61(7):1380−1383.
Chen P. Source identification and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in road greenbelt soils in urban area of Shanghai [J]. Zhejiang Agricultural Sciences, 2020,61(7):1380−1383.

[47] Song Y, Zhang Y H, Xie S D, et al. Source apportionment of $PM_{2.5}$ in Beijing by positive matrix factorization [J]. Atmospheric Environment, 2009,40(8):1526−1537.

[48] Zachery R S, Rachel J B, Phoenix S, et al. Microbial source tracking using quantitative and digital PCR to identify sources of fecal contamination in stormwater, river water, and beach water in a great lakes area of concern [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2018,84(20):e01634−18.

[49] 逄　敏,谢蓉蓉,朱天依,等.靖江市某电镀集中区典型重金属迁移转化模型参数灵敏性分析 [J]. 环境科学学报, 2021,41(12),5107−5116.
Pang M, Xie R R, Zhu T Y, et al. Sensitivity analysis of parameters in the migration and transformation model of typical heavy metals in a electroplating concentrated area of Jingjiang City [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2021,41(12):5107−5116.

作者简介：魏　健(2001−),男,福建漳州人,福建师范大学硕士研究生,主要研究方向为流域污染物溯源.发表论文 1 篇.303621499@qq.com.