

利用氮氧同位素解析赤水河流域水体硝酸盐来源及其时空变化特征

任奕蒙¹, 岳甫均^{1,*}, 徐 森¹, 陈赛男¹, 王忠军², 李思亮¹

(1.天津大学 表层地球系统科学研究院,天津 300072;
2.中国科学院地球化学研究所,贵阳 550081)

摘要:赤水河流域作为长江上游重要的水源涵养区,其生态环境状况及水环境质量备受关注。为了了解流域河水氮素来源,本次研究利用硝酸盐稳定同位素(¹⁵N、¹⁸O)示踪技术并结合流域土地利用类型空间分布分析了赤水河流域丰水期与枯水期干流及主要支流河水硝酸盐来源与转化过程。结果表明,流域水体 NO₃⁻ 浓度具有明显的时空变化,其中丰水期 NO₃⁻ 浓度要高于枯水期,喀斯特区域的 NO₃⁻ 浓度要高于非喀斯特区域。流域干、支流水体 δ¹⁵N-NO₃⁻、δ¹⁸O-NO₃⁻ 季节性差异明显,丰水期支流 δ¹⁵N-NO₃⁻ 差异较大,干流差异较小,而枯水期支流 δ¹⁵N-NO₃⁻ 差异较小,干流差异较大。结合氮氧同位素和土地利用信息发现,丰水期支流 NO₃⁻ 受其土地利用方式的影响,其来源具有多样性;干流 NO₃⁻ 浓度则主要受支流混合作用影响。枯水期干流 NO₃⁻ 受流域人为活动影响较为显著,点源输入造成水体氮同位素分布范围较宽,主要来源表现为生活污水和土壤有机氮;而支流 NO₃⁻ 多表现为土壤有机氮来源,部分支流受流域内城镇影响,生活污水对河流 NO₃⁻ 贡献较大。流域水体氮污染控制应以农业面源氮流失为主,同时严格控制点源污染的输入。

关键词: 硝酸根;氮氧同位素;氮来源;土地利用;赤水河

中图分类号: X142 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9250 (2019) 06-0820-09 **doi:** 10.14050/j.cnki.1672-9250.2019.47.139

河流是陆地向海洋输送物质与能量的主要通道,其水体物质的地球化学组成既包含了流域的背景环境信息,也包含了流域物质运移和生态环境变化信息,如人为活动对流域影响的信号^[1]。在开展河流水环境质量的 研究中,有关水体富营养化的氮元素及其形态研究尤为重要。随着愈加频繁的人为干扰使得进入河流的含氮物质持续上升,NO₃⁻ 正成为河流、湖泊水环境问题的主要污染物质。Beusen 等^[2] 计算发现 20 世纪进入河流的总氮量不断增加,由 34 Tg/a (1900 年) 增至 64 Tg/a (2000 年)。过量的 NO₃⁻ 进入水体,既反映了土壤的养分流失,也引起河流湖泊富营养化和水生生态系统的破坏等环境问题。因此,明确河流 NO₃⁻ 的主要来源及转化过程,将有助于氮素的流域环境管理及流域水环境 NO₃⁻ 的污染管控。

河流生态系统中氮的主要来源包含降雨、土壤有机氮、化肥及生产生活废水等^[3],且表现出多种形态共存、受多种生物地球化学过程影响的特点。稳定同位素技术作为研究元素循环及其生物地球化学过程的有效手段,已被广泛应用。不同来源的硝酸盐氮素具有相异的同位素组成,利用 δ¹⁵N 可以区分化肥、土壤有机氮和生活污水这三种来源的河流 NO₃⁻ 以及多种来源的混合情况。如农业施用的合成氮肥具有与大气相近的氮同位素组成(0‰),而农业施用粪肥通常会富集重的氮同位素(¹⁵N)^[3];Oelmann 等人^[4] 的研究表明,经过农田径流的 δ¹⁵N 通常为 -6‰~6‰,其中包括化肥来源的 NO₃⁻ 和土壤有机氮来源的 NO₃⁻;Gaouzi 等^[5] 研究表明生活污水的 δ¹⁵N 为 10‰~25‰。

然而单一同位素难以反映氮在生物化学转化

收稿日期:2019-06-26;改回日期:2019-08-14

基金项目:国家自然科学基金中英重大国际合作项目(41571130072);国家重点研发计划项目(2016YFA060100)和天津大学自主创新基金项目(2019XZS-0016)。

第一作者简介:任奕蒙(1994-),女,硕士研究生,主要从事流域氮循环研究。E-mail:15535358156@163.com。

* 通讯作者:岳甫均(1985-),男,副教授,主要从事流域氮循环及环境效应研究。E-mail:fujun_yue@tju.edu.cn。

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

过程中的同位素分馏问题^[6],而硝酸盐双同位素可有效识别水体氮转化过程对硝态氮同位素组成的影响。如经硝化过程形成的硝酸盐氧同位素组成($-10‰\sim 15‰$)与大气沉降的硝酸盐氧同位素组成($> 45‰$)具有明显差异,因此利用硝酸盐双同位素组成可有效区分不同氮源的贡献。此外,含氮物质在微生物作用下在水-土-气界面间相互转化,包含了诸如矿化、硝化、反硝化及挥发等过程,均会影响到硝酸盐同位素组成。如反硝化作用会使未反应的 NO_3^- 中富集重的 ^{15}N 、 ^{18}O ,同时以近2:1的比值富集;铵在经硝化作用形成硝酸盐的过程中,有来自氧气和水体氧原子的贡献,且发现在形成过程中作为中间体的 NO_2^- 存在与水体氧原子交换的现象,从而导致较低的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 。因此可以根据硝酸盐双同位素组成、水化学组成和水体同位素组成甄别水体硝酸盐来源及其转化过程^[7]。

赤水河流域矿产资源和自然旅游资源丰富,盛产竹制品、烤烟、中草药等特色农产品,特别是以茅台为代表的酿酒业发达,具有极高的经济效益潜

力^[8-9]。然而,随着社会经济的发展,水体具有逐渐趋于恶化的态势^[10],资源开发与环境保护协调发展成为当下需要攻克的经济环境问题。本次研究通过分析丰水期和枯水期两个季节赤水河流域水体的水化学参数、硝酸盐氮氧同位素组成以及土地利用类型等数据,探讨赤水河流域水体氮的来源及其生物地球化学过程,分析流域土地利用类型对氮素来源的影响,以为流域水环境保护提供科学参考并丰富流域氮的生物地球化学循环研究。

1 样品采集与分析方法

赤水河又称美酒河、美景河、英雄河,是长江上游唯一没有修筑水坝的一级支流。赤水河发源于云南省镇雄县鱼洞乡,上中游以贵州省茅台镇为界,中下游以赤水市为界,于四川省合江县处汇入长江,全长约444.5 km,落差1588 m,年平均径流总量为 $1.01\times 10^{10}\text{ m}^3$,流域覆盖面积约18852 km²。其中上游主要支流有雨河、鱼洞河、威信河、母享河、倒流河、堡合河、二道河、白沙河、九仓河、五马

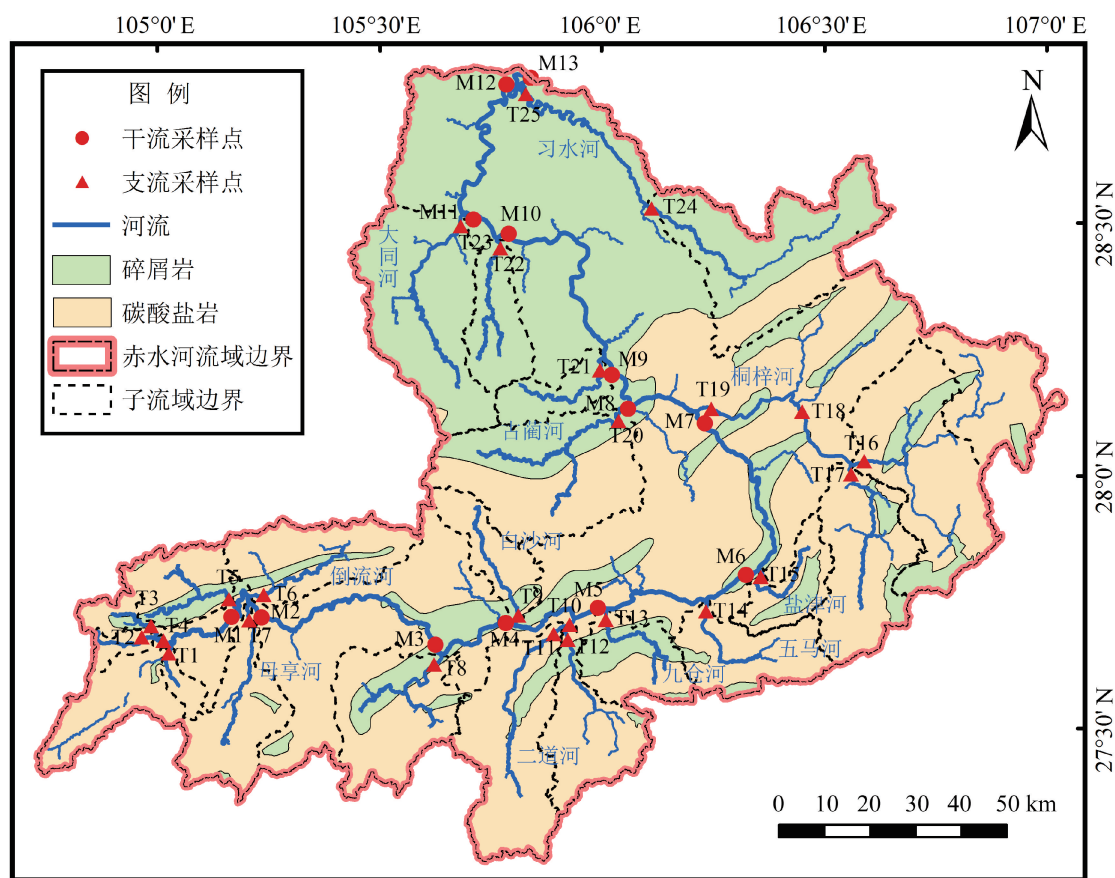


图1 赤水河流域采样点分布图

Fig.1 Locations of sampling sites in the Chishui river watershed

河等,中游主要支流有盐津河、桐梓河、古蔺河等,下游主要支流有同民河、凤溪河、大同河、习水河等。流域上中游地区以喀斯特地貌为主,山地众多,地势陡峻,沟壑纵横,地表土壤层薄且易发生土壤流失^[11];下游地区则属于非喀斯特地貌,地势相对平坦。流域属大陆季风气候,年降雨量丰富(800~1 200 mm)^[9],主要集中在5~10月份。赤水河源头至上游地区人口较为密集,主要发展农业、采矿业及化工产业等,对流域生态环境具有一定的破坏;中游作为水资源保护地区,以发展特色农业为主;中下游地区以仁怀市为中心着重发展白酒酿造及附加产业,而生产废水的不规范排放也为该地区的河流系统带来点源污染^[12]。

本研究于2017年7月和2018年1月对赤水河干流及习水河、古蔺河、桐梓河等主要支流表层河水进行采集,共采集干流水样13个(M1~M13),支流河水样品25个(T1~T25),其中干流采样点设置在支流汇入之前的位置,采样点分布如图1所示。采集的水样均用0.45 μm滤膜过滤并密封装入100 mL的聚乙烯瓶中避光冷藏保存。保存的样品用于硝态氮、铵态氮浓度测试以及硝酸根的氮氧同位素值分析。

NO_3^- 、 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 的浓度使用荷兰SKALAR SAN++连续流动分析仪进行测定。其中, NO_3^- 浓度用铜镉柱还原法转化为 NO_2^- 后利用磺胺-盐酸萘乙二胺法进行测定; NH_4^+ 浓度测定方法为次溴酸钠氧化法, PO_4^{3-} 浓度的测定方法为钼锑抗分光光度法。

水的氧同位素($\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$)测定使用激光同位素分析仪。 NO_3^- 的氮氧同位素($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 、 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$)测定使用反硝化细菌法测定。反硝化细菌在缺乏 N_2O 还原酶的条件下可将 $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ 转化为 N_2O ,用连续气体同位素质谱仪可以测试 N_2O 的同位素组成,从而得出 $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ 的氮氧同位素值^[13]。样品的测试结果用空白和标准溶液进行校正,最终样品的氮氧同位素组成以同位素千分偏差(δ)来表示,其计算公式为:

$$\delta(\text{‰}) = (R_{\text{sample}}/R_{\text{standard}} - 1) \times 1000 \quad (1)$$

式中, R_{sample} 指样品的 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 或 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, R_{standard} 指大气中 N_2 的 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 和维也纳标准平均海水(V-SMOW)中O的 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 。

利用Arcgis 10.2提取流域水文与地理信息数据。基于数字高程模型(DEM)数据通过水文分析

工具提取了河流网络并进行子流域分割,选择赤水河流域的20条主要支流所在子流域作为分析土地利用对 NO_3^- 影响的研究区(如图1);利用Landsat 8 OLI遥感影像提取流域土地利用数据,将赤水河流域的土地利用类型划分为农业用地、林地、草地、建设用地四种类型并得出各子流域的土地利用类型所占比例。

2 结果与讨论

2.1 河水营养盐浓度的时空变化特征

根据赤水河各采样点的硝态氮浓度数据得出,有4/5的样品硝酸盐含量超过我国《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)中V类水总氮标准限值(2 mg/L,即143 μmol/L)。赤水河丰水期 NO_3^- 浓度为89~543 μmol/L,平均浓度为254 μmol/L,枯水期 NO_3^- 浓度为59~370 μmol/L,平均浓度为223 μmol/L,整体上赤水河 NO_3^- 浓度低于受人为扰动较大的黄河(477 μmol/L)及主要支流^[14-15],高于长江(42~83 μmol/L)^[16],也高于农业活动较为频繁的松花江上游(137 μmol/L)^[17]。图2显示赤水河丰水期干流的 NO_3^- 浓度从上游至下游逐渐降低直至趋于稳定,上游支流硝酸盐浓度整体上高于中游远高于下游。已有针对喀斯特农业区的硝态氮浓度时空变化研究表明,喀斯特地区硝酸盐浓度呈现雨季降水集中期比冬季枯水期高的特点^[18],由此得出赤水河干流丰水期 NO_3^- 浓度高于枯水期、支流上中游丰水期 NO_3^- 浓度高于枯水期(图3)的原因与流域上中游喀斯特农业区广泛分布有关(图1)。而下游支流丰水期 NO_3^- 浓度低于枯水期的原因可能与密集分布的降雨稀释作用有关^[19]。有研究表明赤水河流域上中游贵州省境内水土流失严重且主要以水力侵蚀为主^[20],该地区山地众多、土壤层薄,疏幼林地和坡耕地分布广泛,其中坡耕地占总耕地的70%以上^[21],因而在降雨集中的5~10月份土壤侵蚀作用增强,造成上中游河流的 NO_3^- 浓度高的原因是土壤氮素的流失,这与秦立等^[11]对赤水河氮素输出影响研究的结果一致。枯水期农业活动减少,污水排放对河流硝酸盐污染影响变大,故在人口密集的中游盐津河、桐梓河、古蔺河(T15、T18、T19、T20)等支流检测到 NO_3^- 浓度比上游部分支流略高,此外干流受支流汇入产生稀释的作用导致沿程 NO_3^- 浓度逐渐降低。

PO_4^{3-} 浓度丰、枯水期的平均浓度分别为3.7

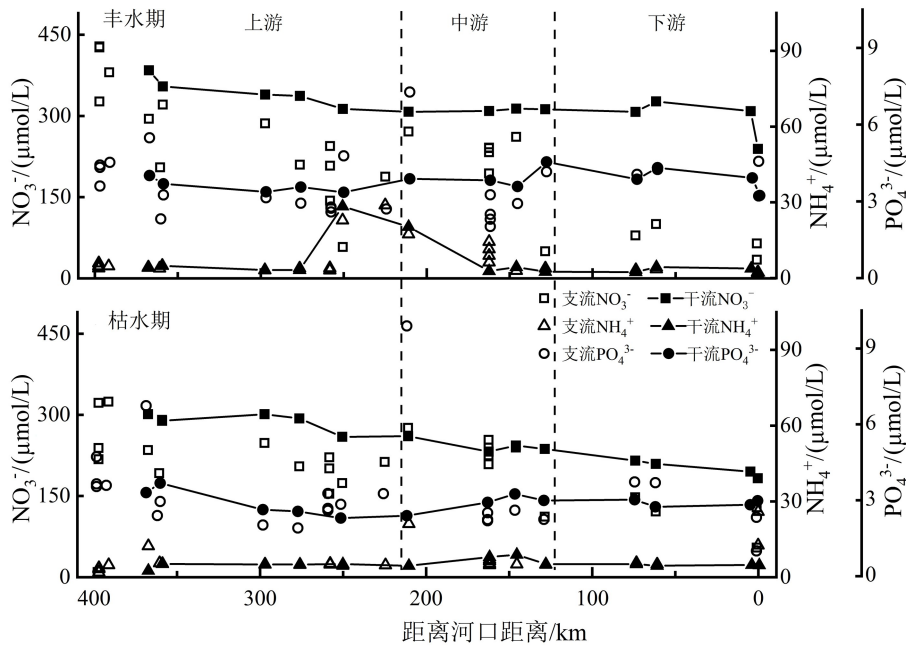


图 2 赤水河流域 NO₃⁻、NH₄⁺、PO₄³⁻ 含量丰水期与枯水期空间变化特征

Fig.2 The spatial variation of NO₃⁻, NH₄⁺ and PO₄³⁻ concentrations during wet seasons and dry seasons in the Chishui river watershed

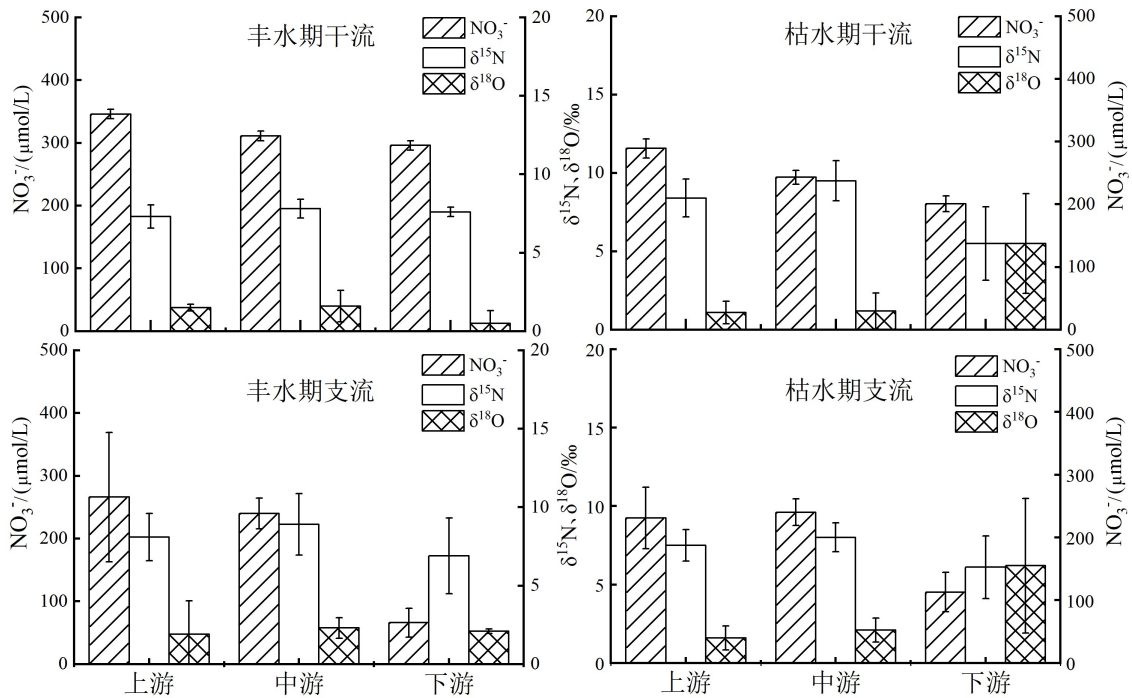


图 3 赤水河上、中、下游 NO₃⁻ 浓度及氮氧同位素变化图

Fig.3 NO₃⁻ concentration and dual nitrate isotopes in the upper, middle and down streams of the Chishui river

μmol/L 和 3.1 μmol/L,沿程变化趋势为上游逐渐下降而中游升高,之后再下降,且各点丰水期浓度略高于枯水期;这与流域的 NH₄⁺ 浓度的空间变化呈现一

致性,如 NH₄⁺ 整体上较低,丰水期个别干流采样点和支流的浓度较高,可能与该河段的人为污染有关;丰、枯水期的平均浓度分别为 7.0 μmol/L 和 6.5 μmol/L

L。造成中游 PO_4^{3-} 与 NH_4^+ 浓度升高的原因应当为中游地区人口密度较大,城镇点源输入有关。

2.2 硝酸盐同位素组成特征及氮转化过程分析

赤水河丰水期 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 分别为 $3.6\text{‰} \sim 12.8\text{‰}$ (平均为 7.8‰) 和 $-1.0\text{‰} \sim 7.3\text{‰}$ (平均为 1.4‰), 枯水期 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 分别为 $1.8\text{‰} \sim 11.7\text{‰}$ (平均为 7.5‰) 和 $-0.7\text{‰} \sim 12.4\text{‰}$ (平均为 2.1‰); 氮氧同位素值与同样流经西南喀斯特地区的西江相近 ($7.3\text{‰}; 1.9\text{‰}$), 低于同样为长江上游支流乌江的氮氧同位素值 ($11.1\text{‰}; 7.8\text{‰}$)^[16, 22]。流域硝酸盐氮氧同位素的时空变化特征见图 3, 丰水期干流硝酸盐氮氧同位素的沿程变化不明显; 中游 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 的平均值略高于上游和下游, 下游 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的平均值低于上、中游; 丰水期支流 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 的沿程变化比干流大, 中游的平均值大于上游大于下游, 而 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的沿程变化不显著, 中游略大于下游大于上游。枯水期干流的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 空间差异性增强, 中游的平均值最高, 其次为上游, 下游的值比较低, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的变化趋势则为下游高于上、中游; 而枯水期支流 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 的沿程变化比干流小, 由大到小依次为中游、上游和下游, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的变化趋势与干流相似, 下游高于上、中游。

硝化作用指铵态氮氧化为硝态氮的过程, 通常发生在土壤和水体中^[3]。一般认为经硝化作用形成的 NO_3^- 所结合的氧原子来自大气中的 O_2 和水体(土壤水)氧原子且比例为 $1:2$ 。由此得出硝化形成 NO_3^- 的 $\delta^{18}\text{O}$ 的理论计算公式为^[23-24]:

$$\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^- = 1/3\delta^{18}\text{O}-\text{O}_2 + 2/3\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O} \quad (2)$$

式中, $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 通常在 $-25\text{‰} \sim 4\text{‰}$ 之间, 大气的 $\delta^{18}\text{O}-\text{O}_2$ 取 23.5‰ ^[3], 则计算得出 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的范围为 $-8.8\text{‰} \sim 10.5\text{‰}$ ^[24]。本研究中, 除枯水期 M10 干流采样点 (10.8‰) 和 T23 支流采样点 (12.4‰), 其余采样点的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 落在理论范围内(图 4), 说明赤水河硝酸盐主要转化过程以硝化作用为主。

丰水期干流采样点数据分布在 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 理论值线上下, 说明丰水期干流的 NO_3^- 大多由微生物硝化过程产生, 而超过一半采样点的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值低于理论值, 这可能是由于微生物在硝化作用过程中结合了更多来自 H_2O 的氧原子, 从而使生成的 NO_3^- 的 $\delta^{18}\text{O}$ 偏低^[25]。

与丰水期的结果不同, 图 4 显示枯水期各采样

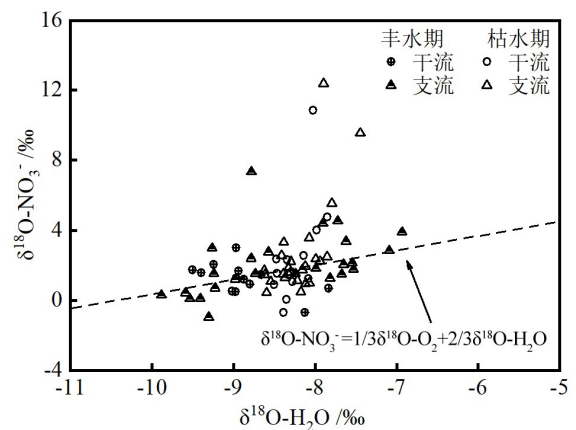


图 4 赤水河流域水体 $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 与 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的关系

Fig.4 The relationship between $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ in the Chishui river watershed

点的分布明显偏离 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 理论直线, 有 4、5 个采样点数据分布在距离直线较远的上方, 但各点测得的 $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 的差异很小。 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 显著高于硝化作用公式计算的理论值的原因可能是干旱条件下水分蒸发导致土壤水的 $\delta^{18}\text{O}$ 升高, 从而硝化生成的 NO_3^- 的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 会偏高^[16], 另外反硝化和雨水中硝酸盐残留也可能会导致这部分硝酸盐富集重的同位素。

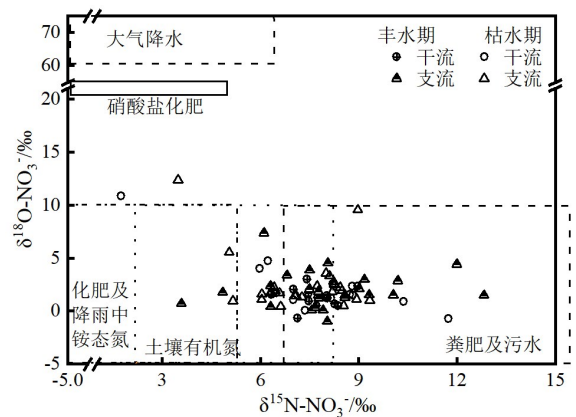


图 5 赤水河流域水体硝酸盐氮氧同位素关系图

Fig.5 The relationship of dual nitrate isotopes in the Chishui river watershed

2.3 流域河水硝酸盐来源的时空差异

流域内硝酸盐的主要来源包括降雨、土壤有机氮、化肥、动物粪肥及生产生活污水。不同端元的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 典型范围如图 5 所示^[3, 26]。丰水期干流的氮氧同位素值集中分布在土壤有机氮和动物粪便及生活污水来源的重叠范围内, 各采样点之间

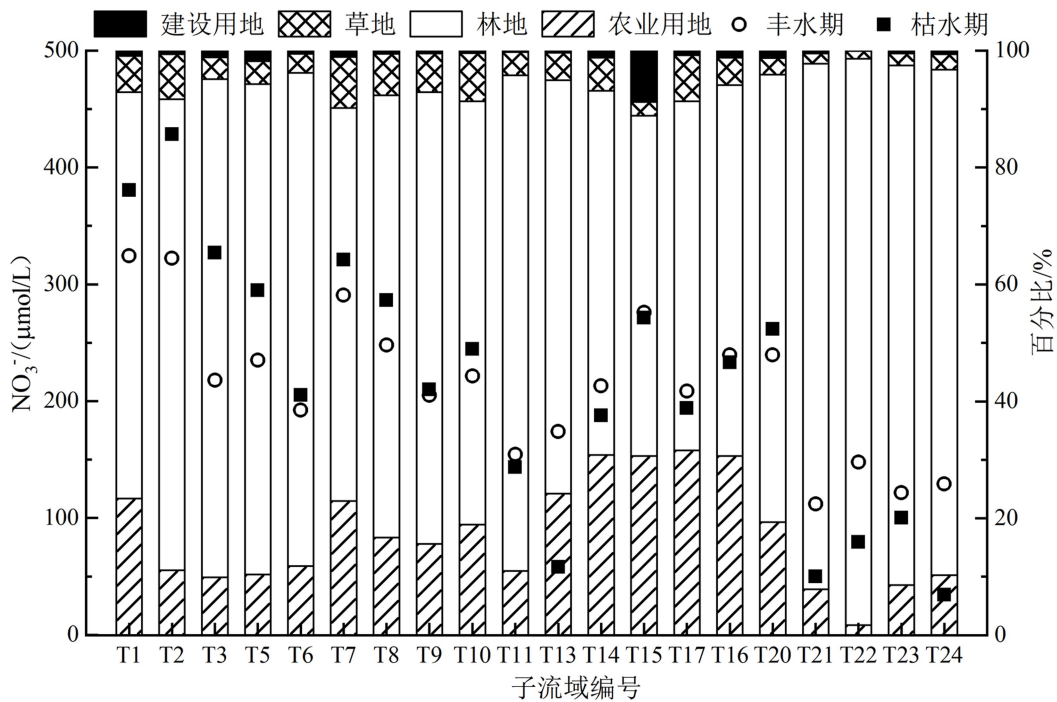


图 6 支流 NO₃⁻ 浓度与所在流域土地利用关系

Fig.6 NO₃⁻ concentrations and land uses of sub-catchments in the Chishui river watershed

的差异小,可能受到多种来源的混合作用影响,丰水期支流的氮氧同位素分布比干流分散。已有研究得出贵州地区化肥的 $\delta^{15}\text{N}$ 为 $0\text{‰} \pm 1.4\text{‰}$ ^[27],但在我国西南地区,铵的挥发作用使得硝化形成的 NO₃⁻ 富集¹⁵N,从而导致化肥来源的 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 提高至 4.2‰ ^[22],故 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 较低的支流(T22、T23)的硝酸盐来源可能为化肥和土壤有机氮。由图 6 的土地利用数据可知,氮氧同位素值落在动物粪便及生活污水范围内的支流采样点主要分布于上游农业

区(T5~T9)、中游仁怀市等人口密集区(T13~T16)和下游古蔺县(T20~T21)等地;上述支流的 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 主要指示了丰水期土壤所流失的有机粪肥来源,这与陈惟财等人对九龙江无人区小流域硝酸盐来源夏季河流 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 偏高(7.92‰)的原因相一致^[28]。特别地,T14 和 T15 支流的 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 明显高于其它采样点,而该两点对应子流域的居住用地比例显著高于其余子流域(图 6),说明除有机肥来源以外,生活污水也是人口密集区夏季河流硝酸盐

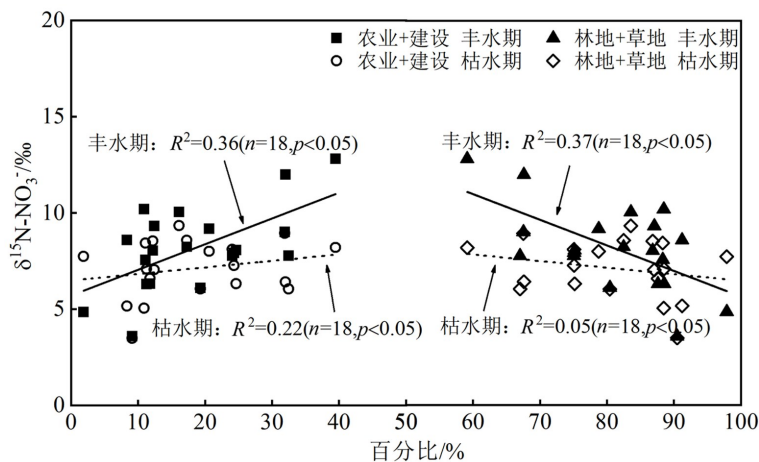


图 7 支流 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 与所在流域土地利用关系

Fig.7 The relationship between $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ and land uses of sub-catchments in the Chishui river catchment

的主要来源之一。

枯水期干流氮氧同位素空间差异显著,说明降雨量减少了径流量使得河流的混合作用减弱,不同河段硝酸盐来源受支流影响显著。位于下游河段的M10采样点的 NO_3^- 具有 $\delta^{15}\text{N}$ 低而 $\delta^{18}\text{O}$ 高的特点,该点所处子流域(T21和T22)林地占比很高,附近人为活动少。邢萌等人^[29]研究发现,浐河、灞河的源头植被覆盖较好、人口稀少,河流冬季 NO_3^- 同位素氮组成偏负。这与本研究相似,该类型流域水体硝酸盐来源多与降水和土壤有机氮的贡献有关。硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 偏高($> 8\text{‰}$)而 $\delta^{18}\text{O}$ 偏低($-0.7\text{‰} \sim 2.5\text{‰}$)的干流采样点有M2~M4、M6~M8和M11,是流域内几个主要县市所在区域(古蔺县、仁怀市、赤水市),属较为典型城镇生活污水贡献^[16]。其余干流采样点的硝酸盐氮氧同位素组成受土壤有机氮和生活污水的混合。相反地,枯水期支流的氮氧同位素组成差异没有干流显著,主要分布在土壤有机氮和动物粪便及生活污水的范围内(图5),表明 NO_3^- 的主要来源为土壤有机氮和生活污水,特别是个别支流具有较正的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 。此外,注意到T23支流具有较低 NO_3^- 浓度与 $\delta^{15}\text{N}$,较高的 $\delta^{18}\text{O}$,可能与降水来源的硝酸盐的滞留有关。

2.4 赤水河流域土地利用分布对河流硝酸盐浓度及来源的影响

流域内的土地利用方式会影响河流水质以及硝酸盐氮氧同位素组成^[17, 30]。图6为各子流域 NO_3^- 浓度数据以及土地利用数据,图中显示林地占比面积普遍较高的几个下游子流域支流 NO_3^- 浓度均偏低,如丰水期与枯水期最小值分别在T24与T21;而居住用地显著高于其余子流域的T15的 NO_3^- 浓度在丰、枯水期的中游区域均达到最高水平,由此可知土地利用方式与河流硝酸盐含量和来源具有一定程度的相关性,即林地占比较高的子流域,硝酸盐浓度低于居住用地占比较高的子流域。图7为各子流域农业+建设用地占比和林地+草地占比与 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 的相关性分析,其中农业+建设用地表征人为改造的土地类型,而林地+草地为自然土地类型。由图可知丰水期 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 与农业+建设用地占比呈显著正相关($R^2=0.36, p<0.05$)。如前

文所述有机粪肥为丰水期赤水河流域支流 NO_3^- 的来源之一,且有机粪肥来源的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 与生活污水来源的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 范围一致($8\text{‰} \sim 15\text{‰}$),故农业用地与建设用地的占比情况可综合反映这两种来源的贡献情况。由图7所示的显著正相关性可看出随子流域农业与建设用地占比增加,对应支流的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 随之增加,故人为带来的农业活动与生产活动是引起赤水河流域 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 变化的主要控制因素;相反地,丰水期 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 与林地+草地占比呈显著负相关($R^2=0.37, p<0.05$),表明自然植被占比较高的情况下, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 会较低,更接近土壤有机氮的同位素值($3\text{‰} \sim 8\text{‰}$)。Wong等^[31]通过建立农业用地与 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 的线性关系得出丰水期农业活动主导河流 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 的变化,这与本文得出的结论相近。枯水期河流 NO_3^- 的主要来源为土壤有机氮和生活污水且各支流无明显差异,故枯水期子流域土地利用类型与支流的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 无明显的相关关系。

3 结论

本次研究通过分析赤水河干流及其主要支流不同季节水体营养盐浓度及其硝酸盐同位素组成,得出以下结论:

1) 丰水期河流硝酸盐浓度要高于枯水期,上中游河段硝酸盐浓度高于下游,这与流域内喀斯特地貌分布相吻合,表明喀斯特地区氮素的流失要高于非喀斯特地区。

2) 根据硝酸盐氮氧同位素组成及土地利用信息,丰水期支流硝酸盐的来源受有机肥的影响较大,并且受不同支流所在流域土地利用方式影响而具有一定的空间差异,干流的硝酸盐来源则主要受支流混合作用的影响。枯水期支流硝酸盐以土壤有机氮或生活污水为主要来源,且受到沿河土地利用方式的影响,干流硝酸盐浓度的空间差异与人为活动影响密切相关。

3) 丰水期赤水河流域硝酸盐受上中游喀斯特农业输入影响显著,下游人为输入明显,枯水期则受人为活动影响较为显著,因此流域水体氮污染治理应针对上游喀斯特地貌区农业氮素流失及中下游点源排放进行管控。

参 考 文 献

[1] 刘丛强. 生物地球化学过程与地表物质循环——西南喀斯特流域侵蚀与生源要素循环[M]. 北京: 科学出版社, 2007.

- [2] Beusen A H W, Bouwman A F, Van Beek L P H, et al. Global riverine N and P transport to ocean increased during the 20th century despite increased retention along the aquatic continuum [J]. *Biogeosciences*, 2016, 13(8): 2441–2451.
- [3] Kendall C, Elliott E M, Wankel S D. Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems[M]. *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*, Second Edition. Blackwell, 2008.
- [4] Oelmann Y, Kreutziger Y, Bol R, et al. Nitrate leaching in soil: Tracing the NO_3^- sources with the help of stable N and O isotopes [J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2008, 39(12): 3024–3033.
- [5] Gaouzi F Z J E, Sebilo M, Ribstein P, et al. Using $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values to identify sources of nitrate in karstic springs in the Paris basin (France) [J]. *Applied Geochemistry*, 2013, 35(3): 230–243.
- [6] Kohl D H, Shearer G B, Commoner B. Fertilizer nitrogen: Contribution to nitrate in surface water in a corn belt watershed [J]. *Science*, 1971, 174(4016): 1331.
- [7] Panno S V, Hackley K C, Kelly W R, et al. Isotopic evidence of nitrate sources and denitrification in the Mississippi River, Illinois [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2006, 35(2): 495–504.
- [8] 陈明华, 张玻华, 朱勤. 赤水河流域经济社会发展方式研究 [J]. *人民长江*, 2013, 44(10): 121–124.
- [9] 翟红娟, 邱凉. 赤水河流域水资源保护与开发利用 [J]. *环境科学与管理*, 2011, 36(8): 38–40.
- [10] 任晓冬, 黄明杰. 赤水河流域产业状况与综合流域管理策略 [J]. *长江流域资源与环境*, 2009, 18(2): 97–103.
- [11] 秦立, 付宇文, 吴起鑫, 等. 赤水河流域土地利用结构对氮素输出的影响 [J]. *长江流域资源与环境*, 2019, 28(1): 175–183.
- [12] 张丛林, 王毅, 乔海娟, 等. 酒类企业对赤水河流域水环境的影响 [J]. *水资源保护*, 2015, 31(4): 62–66.
- [13] 岳甫均, 李思亮, 刘丛强, 等. 利用反硝化细菌法测试水体硝酸盐氮氧同位素 [J]. *生态学杂志*, 2012, 31(8): 2152–2157.
- [14] 张东, 杨伟, 赵建立. 氮同位素控制下黄河及其主要支流硝酸盐来源分析 [J]. *生态与农村环境学报*, 2012, 28(6): 622–627.
- [15] 孟志龙, 杨永刚, 秦作栋, 等. 汾河下游流域水体硝酸盐污染过程同位素示踪 [J]. *中国环境科学*, 2017, 37(3): 1066–1072.
- [16] Li S L, Liu C Q, Li J, et al. Assessment of the sources of nitrate in the Changjiang River, China using a nitrogen and oxygen isotopic approach [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(5): 1573–1578.
- [17] Yue F J, Liu C Q, Li S L, et al. Analysis of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ to identify nitrate sources and transformations in Songhua River, Northeast China [J]. *Journal of Hydrology*, 2014, 519:329–339.
- [18] Wang Z J, Yue F J, Li S L, et al. Nitrate dynamics during impoundment and flood periods in a subtropical karst reservoir: Hongfeng Lake, Southwestern China [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2018, 20(12): 1736–1745.
- [19] Yue F J, Li S L, Zhong J, et al. Evaluation of factors driving seasonal nitrate variations in surface and underground systems of a karst catchment [J]. *Vadose Zone Journal*, 2018, 17(1).
- [20] 邹翔, 薛小红, 赵健. 赤水河流域水土流失特点与分区防治研究 [J]. *长江科学院院报*, 2010, 27(8): 12–15.
- [21] 蔡宏, 林国敏, 康文华. 赤水河流域中上游坡地景观特征对河流水质的影响 [J]. *地理研究*, 2018, 37(4): 704–716.
- [22] Li C, Li S L, Yue F J, et al. Identification of sources and transformations of nitrate in the Xijiang River using nitrate isotopes and Bayesian model [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 646:801–810.
- [23] 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.
- [24] Pardo L H, Kendall C, Pett-ridge J, et al. Evaluating the source of streamwater nitrate using $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in nitrate in two watersheds in New Hampshire, USA [J]. *Hydrological Processes*, 2004, 18(14): 2699–2712.
- [25] Yue F J, Li S L, Liu C Q, et al. Using dual isotopes to evaluate sources and transformation of nitrogen in the Liao River, Northeast China [J]. *Applied Geochemistry*, 2013, 36:1–9.
- [26] Silva S R, Kendall C, Wilkison D H, et al. A new method for collection of nitrate from fresh water and the analysis of nitrogen and oxygen isotope ratios [J]. *Journal of Hydrology*, 2000, 228(1): 22–36.
- [27] 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.
- [28] 陈惟财, 陈伟琪, 张珞平, 等. 九龙江流域地表水中硝酸盐来源辨析 [J]. *环境科学*, 2008, 29(6): 1484–1487.
- [29] 邢萌, 刘卫国. 泸河, 灞河硝酸盐端元贡献比例—基于硝酸盐氮, 氧同位素研究 [J]. *地球环境学报*, 2016, 7(1): 27–36.
- [30] 陈多多. 基于土地利用与氮稳定同位素的赣江硝酸盐污染源识别 [D]. 南昌:江西师范大学, 2015.
- [31] Wong W W, Pottage J, Warry F Y, et al. Stable isotopes of nitrate reveal different nitrogen processing mechanisms in streams across a land use gradient during wet and dry periods[J]. *Biogeosciences*, 2018, 15(13): 3953–3965.

Temporal and Spatial Variation of Nitrate Sources in the Chishui River Watershed based on Isotope Approach

REN Yimeng¹, YUE Fujun¹, XU Sen¹, CHEN Sainan¹, WANG Zhongjun², LI Siliang¹

(1. Institute of Surface-Earth System Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China)

Abstract: The Chishui river watershed is an important water conservation area of the Yangtze River Basin with very high economic values, its ecological service function and water environment quality such have attracted more and more public attentions. To understand water quality of this watershed, the nitrate pollution resulted from human activities was studied from the perspectives of sources and transformation processes of nitrate using approaches of stable isotopes (^{15}N , ^{18}O) in nitrate and land uses during wet season and dry season. Nitrate concentrations showed significant spatial and temporal heterogeneity, nitrate concentrations were higher in wet season than in dry season and higher in karst areas than in non-karst areas. The seasonal variations of dual isotopes of nitrate in the mainstream and tributaries were different, for example, the variation of N isotope compositions was small in tributary samples and big in mainstream samples during wet seasons, but the scenario was reversed during dry seasons. The data of land use and dual nitrate isotopes suggested that nitrate sources of tributaries varied and depended largely on the land use, while nitrate sources of the mainstream were mixtures of tributaries contributions. During dry seasons, nitrate in tributaries derived mainly from soil organic nitrogen and showed obvious signals of anthropology activities since the tributaries located mostly in developed areas. To manage the nitrogen pollution in the Chishui river watershed, more attentions on the upper and middle stream where the karst landscape widely spreads should be paid. Meanwhile, the controlling of point sources in the downstream of the Chishui river watershed is also important.

Key words: nitrate; nitrogen and oxygen isotope; nitrogen sources; land use; Chishui River Watershed