

基于水环境化学及稳定同位素联合示踪的土地利用类型对地下水体氮素归趋影响

路 路^{1,2}, 戴尔阜², 程千钉³, 邬真真³

(1. 生态环境部环境规划院战略规划部, 北京 100012; 2. 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101; 3. 北京师范大学环境学院, 北京 100875)

摘要: 识别复杂土地利用类型对地下水体氮素归趋的影响一直是非点源污染研究中的重点及难点。本文采用水环境化学及同位素联合示踪法对具有复杂地类的三江平原阿布胶河流域地下水体中氮素归趋进行解析研究。结果表明: 研究区域内地下水体中存在严重的氮素污染, 部分点位超出标准限值近4倍。土地利用类型不仅是氮素浓度和水化学类型演变的主导因素, 而且对地下水体氮素循环过程及氮素来源产生了重要的影响。其中: 在林地区域内, 硝态氮占主导, 氮素主要来源于土壤有机氮硝化; 在城镇区域内, 硝态氮超标, 具有较高的氯离子浓度, 主要来源于粪便及废水, 受硝化过程所控制; 在水田区域: 铵态氮超标, 具有较高的硝酸盐同位素值($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$)且二者存在显著的线性关系, 表明存在着显著的反硝化过程。在旱田区域, 硝态氮占主导, 氮素来源及循环过程较为复杂, 受反硝化及雨水混合过程等多重影响, 难以单一使用同位素示踪法进行溯源解析。通过联合水化学解析法能进一步揭示该区域氮素污染主要来源于肥料施用。因此, 通过联合示踪法能够补充复杂土地利用区域氮素来源识别工作的缺陷, 提升地下水体氮素归趋识别的精度。

关键词: 地下水体氮素; 土地利用; 同位素; 归趋; 多变量统计分析

DOI: 10.11821/dlxb201909013

1 引言

土地利用类型是影响集约化农区内地下水体氮素污染的重要因素之一^[1]。三江平原是中国“新增千亿斤粮食建设规划”的核心区域。受人类高强度农业开发活动的干扰, 三江平原地区原生生态系统向农业生态系统大规模转变。这一过程打破了长期历史条件下形成的生态和水文平衡, 破坏了原有的元素平衡, 加快了氮素等营养物质的输移过程^[2-3]。同时, 不合理开采地下水使得区域性地下水位持续下降, 加上大量农药化肥的使用, 土壤中大量溶解态氮素向地下水运移, 从而导致地下水环境质量持续恶化^[4-5]。

近年来, 区域内正在实施大规模的“旱改水”工程, 下垫面条件(如土地类型、地膜覆盖)的变化势必会对地下水补、径、排条件产生重要的影响, 而施肥状态以及土壤水分环境的改变将直接影响到硝酸盐向地下水体的输入通量^[6-7]。集约化农业活动所引发

收稿日期: 2018-05-31; 修订日期: 2019-07-31

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(41701559); 中国博士后科学基金项目(2016LH0002, 2017M620890)

[Foundation: National Natural Science Youth Foundation of China, No.41701559; Postdoctoral Science Foundation of China, No.2016LH0002, No.2017M620890]

作者简介: 路路(1985-), 男, 博士, 主要从事土地利用变化下的环境效应研究。E-mail: lulu@igsnr.ac.cn

通讯作者: 戴尔阜(1972-), 男, 博士, 研究员, 博导, 主要从事土地利用及气候变化对生态系统影响研究。

E-mail: daief@igsnr.ac.cn

的地下水体中氮素污染早已经被农业、环境等研究领域证实^[8-10], 对于地下水体氮素的来源以及削减机制等相关信息仍缺少深入细致的调查研究, 为何不同土地利用类型下地下水体氮素污染存在显著差别? 大规模的土地变化对该区域地下水体中氮素污染的影响机制是什么? 以上问题目前仍然难以做出合理科学的解释。同时, 由于大规模的农业活动, 原始的景观生态结构被改变, 单一自然的生态环境被替换为更为复杂的生态环境, 而这些具有混合土地利用类型的流域往往使得进行氮素归趋解析变得更为复杂^[11-12]。

随着检测技术的进步, 具有原位及过程标记特性的同位素技术, 成为示踪氮素来源及迁移转化的有力工具。近年来, 氮稳定同位素技术已经在示踪氮污染源、氮素循环过程和氮肥利用率等方面得到广泛应用。已有的研究表明, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 是区分水环境中硝酸盐来源(化肥、土壤有机质硝化以及污水粪便等)的重要指标, 而 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 是区分硝酸盐化肥以及大气沉降来源的硝酸盐的重要指标。在氮循环的过程中往往涉及硝酸盐同位素的分馏作用, 根据同位素 δ 值的改变可以有效地分析污染物在迁移过程中所发生的物理化学反应, 有助于氮素在流域和水体中迁移转化规律的研究^[13-15]。同时, 水体中水化学特征可以提供一些辨别硝酸盐来源和氮循环过程的常规信息^[16-17]。因此, 硝酸盐同位素联合水化学信息能够有效示踪流域地下水体中氮素的来源和潜在的氮素循环过程。

本文采用水环境化学及同位素联合示踪法对土地利用类型影响下地下水体中氮素的归趋进行研究, 拟揭示不同土地利用类型影响下, 地下水体氮素时空变化特征, 明确地下水体中氮素污染的成因及主要氮循环过程, 阐明土地利用类型对地下水体氮素归趋的影响, 以期为实现区域粮食安全生产和地下水环境安全协调发展提供技术支撑。

2 材料及方法

2.1 研究区域概况

阿布胶河流域位于 $47^{\circ}22'\text{N}\sim 47^{\circ}28'\text{N}$ 、 $134^{\circ}0'\text{E}\sim 134^{\circ}20'$, 流域面积约 140 km^2 。该流域位于传统开发型国营农场内, 从20世纪50年代起, 经历过4次农业开发高潮, 大规模的湿地向农业耕地转化, 其开发模式及发展历程在三江平原农场群中具有较强的代表性及典型性。受温带大陆性季风气候影响, 流域典型的气候特征是夏季炎热多雨, 冬季寒冷干旱。在早春和晚冬季节主要呈现低温天气, 最低月平均气温约为 $-19.27\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。夏季短暂而潮湿。进入10月份以后, 气温迅速降到 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下。该流域内农业用地占总流域面积的56.12%、森林占25.41%、湿地占11.78%、建设用地占3.97%、其他用地类型约占2.72%(图1)。

2.2 样品采集和分析

考虑到当地的气象及水文状况, 项目组于2015年进行了3次地下水样采集, 主要包括冻融期(4月)、丰水期(8月)、枯水期(11月)。水样采集依据流域内主要的土地利用类型设置相关采样点(图1), 具体采样点信息如表1所示。

水样使用聚乙烯塑料瓶进行采集。采集时, 先将采样瓶用待采集的水样润洗3次, 以保证采样瓶中无空气残留, 然后取约300 ml的水样装入瓶中, 盖好瓶塞, 置于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 移动冰箱中, 尽快运回实验室。取水样的同时采用GPS测定并记录采样点的地理位置, 在采集地下水时调查井深和使用功能并进行记录。此外, 在取样现场, 使用便携式多水质测定仪(YSI, USA)测定水体中的溶解氧(Dissolved Oxygen, DO)、总悬浮固体(Total dissolved solids, TDS)、pH值和水温等水质参数。

在实验室内, 样品采集后24 h内, 采用稀硫酸—甲基橙滴定法测定碳酸氢根离子

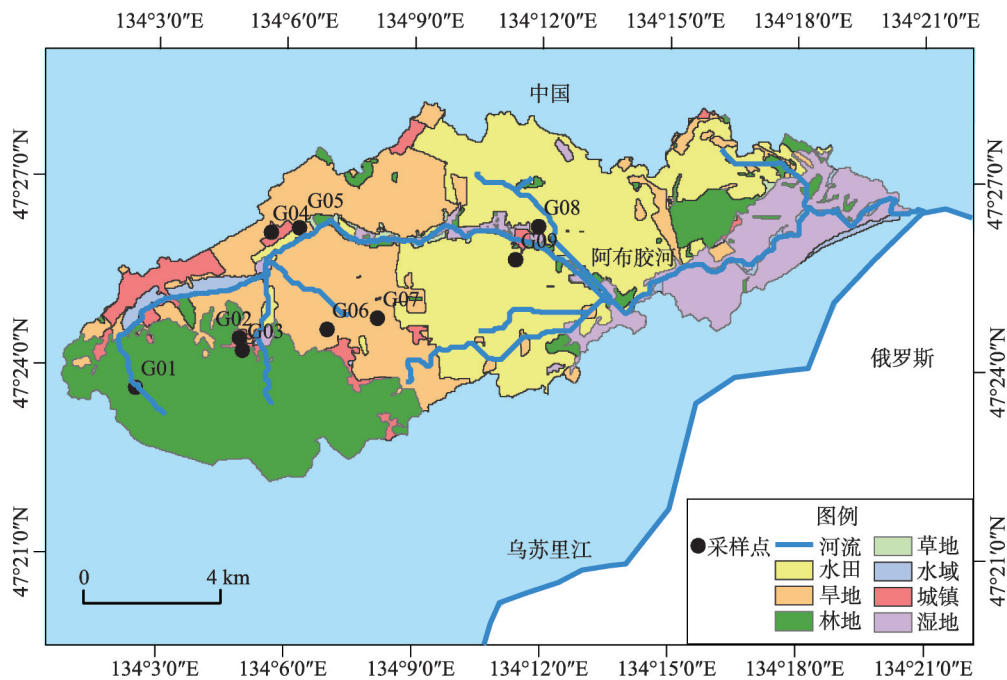


图1 研究区域概况及采样点分布

Fig. 1 Location of the study area and distribution of sampling sites

表1 地下水采样点采样信息

Tab. 1 Information on groundwater sampling

采样点	井深(m)	使用目的	土地利用类型	采样时间
G01	—	泉水	森林	共计3次采样： 2015年4月10日； 2015年8月2日； 2015年11月6日；
G02	20	饮用	城镇	
G03	23	饮用	城镇	
G04	25	饮用	城镇	
G05	78	饮用	城镇	
G06	106	灌溉	玉米地	
G07	32	灌溉	玉米地	
G08	30	饮用、灌溉	水稻田	
G09	27	饮用、灌溉	水稻田	

(HCO₃⁻) 含量。之后所有待测样品使用0.45 μm醋酸纤维滤膜过滤后进行主要阴阳离子及同位素测定。其中阴阳离子测定在北京师范大学分析中心完成。水样中的铁锰离子含量通过电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP, ULTIM, France, JY Company)进行测定,检测限为1 μg/L;样品中其它的阴阳离子浓度由离子色谱仪(Dionex, DX-600和ICS-2100, USA)测定,检测限为0.01 mg/L,测定精度为1%。所有水样的阴阳离子平衡误差<10%。

水样中硝酸盐同位素测定采用反硝化细菌方法^[18-19],在中国农业科学院稳定同位素实验室分析测试中心通过C/N质谱仪CE EA111进行δ¹⁵N的测定,δ¹⁸O通过MAT 253质谱仪进行测定。IAEA-N3的国际标准被用于δ¹⁵N和δ¹⁸O测量的校准。同位素测定分析精度为:δ¹⁸O<0.9‰(平均值±0.3‰)和δ¹⁵N<0.3‰(平均值±0.2‰)。

2.3 统计分析方法

所有样品数据使用SPSS 20 软件进行统计分析处理。在本研究中, 首先使用SPSS 对所有数据进行正态分布检验(采用洛夫—斯米尔诺夫检验)以及方差的同质性检验(Levene test)。如果数据没有达到正态分布或者方差同质性的假设, 采用基于非参数检验的方差分析(Kruskall-Wallis ANOVAs test)进行下一步的数据分析。采用多变量方差检验(ANOVA 检验)来评估各氮素以及主要离子浓度的时间(季节)和空间(位置)之间的差异。在此基础上, 通过主成分分析来探求流域内氮素污染的潜在来源。

3 结果分析

3.1 地下水体中氮素的污染特征

研究区域地下水氮素浓度分布如表2所示。其中 NO_3^- 含量约占DIN含量的90%以上, 为 $14.57 \pm 16.55 \text{ mg/L}$, 其中最大值为 57.18 mg/L , 约为地下水环境质量标准(GB/T14848-2017)

III类水限值(简称标准限值) 20 mg/L 的2.86倍。 NH_4^+ 含量为 $0.30 \pm 0.63 \text{ mg/L}$, 其中最大值为 1.93 mg/L , 约为标准限值 0.5 mg/L 的3.86倍。 NO_2^- 含量为 $0.01 \pm 0.002 \text{ mg/L}$, 低于标准限值 0.02 mg/L 。上述结果表明, 研究区域内地下水体中存在严重的氮素污染, 部分点位超出标准限值近4倍, 对区域人群健康具有潜在的危害。

区域地下水体中氮素浓度随时间波动较小($P > 0.05$), 而空间分布上具有显著的差异($P < 0.001$), 主要受土地利用类型影响。不同土地利用区域地下水 NO_3^- 含量分别为: $30.14 \pm 12.01 \text{ mg/L}$ (城镇) $> 4.46 \pm 2.03 \text{ mg/L}$ (旱田) $> 2.18 \pm 0.32 \text{ mg/L}$ (林地) $> 0.12 \pm 0.10 \text{ mg/L}$ (水田); 而 NH_4^+ 含量主要分布在水田区域, 为 $1.44 \pm 0.66 \text{ mg/L}$, 其他区域均未检出。此外, 氮素组成同样受土地利用类型影响, 在城镇、旱田、林地区域内主要以硝态氮为主(样品中 $\text{NO}_3^-/\text{TIN} > 99\%$), 然而在水田区域内则以铵态氮为主($\text{NH}_4^+/\text{TIN} > 85\%$)。

3.2 地下水体水化学特征

Piper图能够反映地下水环境化学成分组成及演化, 结合氮素浓度分布进行分析, 是进行地下水体氮素污染研究的重要手段^[20-21]。因此, 通过绘制Piper图来研究区域地下水体中水环境化学演变特征(图2)。由piper图可知, 该流域内地下水类型主要属于 $\text{Ca}^{2+}\text{-Cl}^-\text{-HCO}_3^-$ 、以及 $\text{Na}^+\text{-HCO}_3^-\text{-Cl}^-\text{-NO}_3^-$ 类型。地下水体中阳离子以 Na^+ 为主, 阴离子以 HCO_3^- 为主(表3)。阳离子浓度由高到低分别为 Na^+ ($30.75 \pm 26.56 \text{ mg/L}$) $> \text{Ca}^{2+}$ ($24.73 \pm 12.38 \text{ mg/L}$) $> \text{Mg}^{2+}$ ($15.97 \pm 10.47 \text{ mg/L}$) $> \text{K}^+$ ($1.74 \pm 2.45 \text{ mg/L}$) $> \text{Fe}^{2+}$ ($1.30 \pm 2.41 \text{ mg/L}$) $> \text{Mn}^{2+}$ ($0.30 \pm 0.44 \text{ mg/L}$); 阴离子浓度分别为 HCO_3^- ($49.67 \pm 22.18 \text{ mg/L}$) $> \text{Cl}^-$ ($21.56 \pm 23.34 \text{ mg/L}$) $> \text{SO}_4^{2-}$ ($12.29 \pm 14.39 \text{ mg/L}$)。

地下水水化学分布受土地利用类型所控制, 在空间上具有明显的演变趋势。其中在阿布胶河源头, 地下水主要以泉水形式存在, 水岩之间的交互作用明显, 主要化学类型显示为 $\text{Ca}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$ 等类型。在中下游城镇地区, 主要化学类型向 $\text{Na}^+\text{-Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-\text{-Cl}^-\text{-NO}_3^-$ 转变, 较高的 NO_3^- 、 Na^+ 及 Cl^- 离子浓度表明, 地下水体中硝态氮污染与人类生活排污密切相关。在其下游的旱田区域, 主要化学类型转变为 $\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-\text{-NO}_3^-$; 在

表2 地下水体中溶解态无机氮素浓度含量统计特征(mg/L)

Tab. 2 The statistics on dissolved inorganic nitrogen concentrations in groundwater (mg/L)

统计量	NO_3^-	NH_4^+	NO_2^-
极小值	0.04	Null ^a	0.006
极大值	57.18	1.93	0.013
均值	14.56	0.30	0.01
标准差	16.55	0.63	0.002
质量标准	20 ^b	0.5 ^b	0.02 ^b

注: ^a: 低于监测限值; ^b: 地下水质量标准(GB/T14848-2017)III类水限值(集中式生活饮用水, 农业灌溉用水等)。

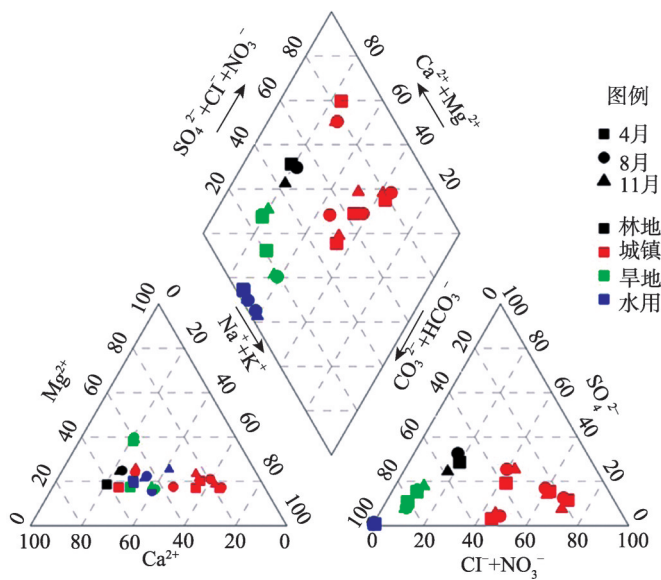


图2 研究区域地下水 Piper 图

Fig. 2 Piper diagram of ions in groundwater in the study area

水田地区 $\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$ 成为主导离子, NH_4^+ 离子浓度较高。

3.3 主成分分析结果

为进一步探求地下水体中氮素的潜在来源, 本文对地下水环境中各离子进行主成分分析, 尝试通过解析离子之间的内部结构关系, 探究地下水中氮素的归趋。在主成分分析过程中, 采用特征根大于1作为主成分选择标准, 选取2个主成分内容: 第一主成分 (PC1) 以及第二主成分 (PC2), 其方差分别占总方差的46.48%, 以及27.57%。根据主成分分析结果 (表4), 第一主成分 (PC1) 包括离子 NO_3^- 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} , 第二主成分 (PC2) 主要包括离子 HCO_3^- 、 NH_4^+ 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 。

3.4 地下水硝酸盐同位素特征

地下水体中 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ 值的时空变化特征 (图3)。其中, 地下水体中 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ 值为 $15.19 \pm 6.79\text{‰}$, 位于 $4.67\text{‰} \sim 27.59\text{‰}$ 之间; $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ 值为 $7.84 \pm 9.87\text{‰}$, 位于 $-5.79\text{‰} \sim 30.78\text{‰}$ 之间。与氮素浓度时空变化趋势类似, 硝酸盐氮氧同位素值不存在显著的时间变化趋势, 而空间变化趋势较为显著。其中, $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ 含量为 $19.83 \pm 4.42\text{‰}$ (城镇) $> 13.14 \pm 0.88\text{‰}$ (旱田) $> 12.36 \pm 9.09\text{‰}$ (水田) $> 6.38 \pm 1.08\text{‰}$ (林地)。 $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ 含量分别为 $18.05 \pm 3.65\text{‰}$ (水田) $> 14.70 \pm 12.17\text{‰}$ (旱田) $> 1.19 \pm 2.43\text{‰}$ (城镇) $> 0.30 \pm 5.28\text{‰}$ (林地)。水环境化学及同位素特征的空间变化, 暗示着土地利用类型对氮素循环过程及来源具有较大的影响。

表3 地下水水环境化学特征统计信息(mg/L)				
Tab. 3 The statistics on water chemicals in groundwater (mg/L)				
统计量	极小值	极大值	均值	标准差
Na^+	1.69	101.83	30.75	26.56
K^+	0.31	10.2	1.74	2.45
Mg^{2+}	2	40.56	15.97	10.47
Ca^{2+}	6.2	51.54	24.73	12.38
Cl^-	0.11	58.28	21.56	23.34
SO_4^{2-}	0.04	52.48	12.29	14.39
HCO_3^-	7.86	75.72	49.67	22.18
Fe^{2+}	Null ^a	6.69	1.3	2.42
Mn^{2+}	Null ^a	1.44	0.3	0.44

注: ^a: 低于监测限值。

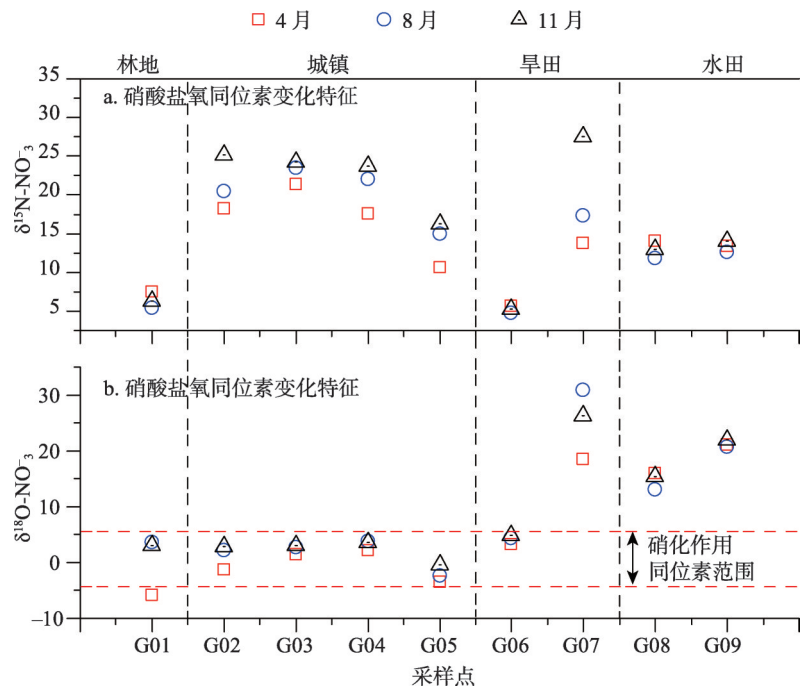


图3 地下水体中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 及 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 变化特征
Fig. 3 Trends of $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ variations during the sampling period

4 讨论

4.1 土地利用类型对地下水体中氮素循环过程的影响

土地利用类型的变化势必会对植被、土壤、微生物种群等因素产生重要的影响,进而直接间接影响地下水体中氮循环过程,致使氮循环过程具有显著差异^[22]。硝化反应是水体中一个重要的氮循环过程,是在硝化细菌的作用下水体中的铵态氮逐渐削减的过程。在此过程中,由于微生物偏好质子较轻的元素,使得在硝化过程中所产生的硝酸盐氮、氧同位素值较轻,其残留物中的元素较重,引起同位素分馏。硝化过程中 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的分馏系数取决于当地的环境条件和反应速度。室内硝化作用试验结果表明:在硝化过程中产生的 NO_3^- 中的氧,通常有1/3来自于大气,其余2/3来自周围的水体。因此,硝化过程的发生可以由水体中 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值的范围来指示。与硝化作用相反,反硝化作用通常会导致残留的 NO_3^- 中的氮、氧同位素富集,造成同位素分馏。反硝化程度主要取决于所消耗的硝酸根离子浓度。研究表明:在反硝化过

表4 主成分分析成分矩阵以及旋转成分矩阵结果

Tab. 4 The component matrix and rotated component matrix of PCA analysis for groundwater chemicals

变量	成分矩阵		旋转成分矩阵 ^a	
	主成分1	主成分2	主成分1	主成分2
SO_4^{2-}	0.907	0.200	0.931	-0.099
Mg^{2+}	0.873	0.338	0.898	-0.237
NO_3^-	0.861	-0.062	0.861	-0.189
Cl^-	0.853	-0.126	0.844	0.031
Na^+	0.852	0.226	0.770	-0.076
K^+	0.737	0.414	0.738	-0.449
Ca^{2+}	0.719	0.285	0.701	-0.502
HCO_3^-	0.102	0.782	-0.257	0.861
NH_4^+	-0.578	0.664	-0.211	0.855
Fe^{2+}	-0.622	0.648	-0.212	0.760
Mn^{2+}	-0.536	0.579	0.449	0.649
累积贡献率(%)	53.275	74.056	46.481	74.056

注: ^a: 旋转方法, 采用 Kaiser 标准化的正交旋转法。

程中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 增加值约为 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 增加值的1.5~2.0倍,并且这种线性关系可以用于指示反硝化过程的发生^[23]。

参照Lu等^[24]的研究成果,该区域内硝化作用 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 理论计算值范围位于-4.04‰~6.15‰。通过样品 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 观测值与理论计算值进行对比分析可知(图3b、图4),在森林(G01)、城镇(G02~G05)及早田(G06)深水井等区域的样品的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 观测值位于理论计算值范围之内,约占总样品数量的63%,表明在林地及城镇区域内,硝化作用是其主导的氮循环过程。

在农田区域(G07~G09)样品 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的观测平均值为20.43‰,最小值为13.10‰,远高于理论计算值上限值6.15‰,约占总样品数量的约33%。较高的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值可能与反硝化过程、降雨以及硝酸盐肥料混合过程有关。依据当地施肥习惯,区域肥料施用主要为还原性氮肥,因此,可以排除样品中高 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值来源于硝酸盐肥料的可能。

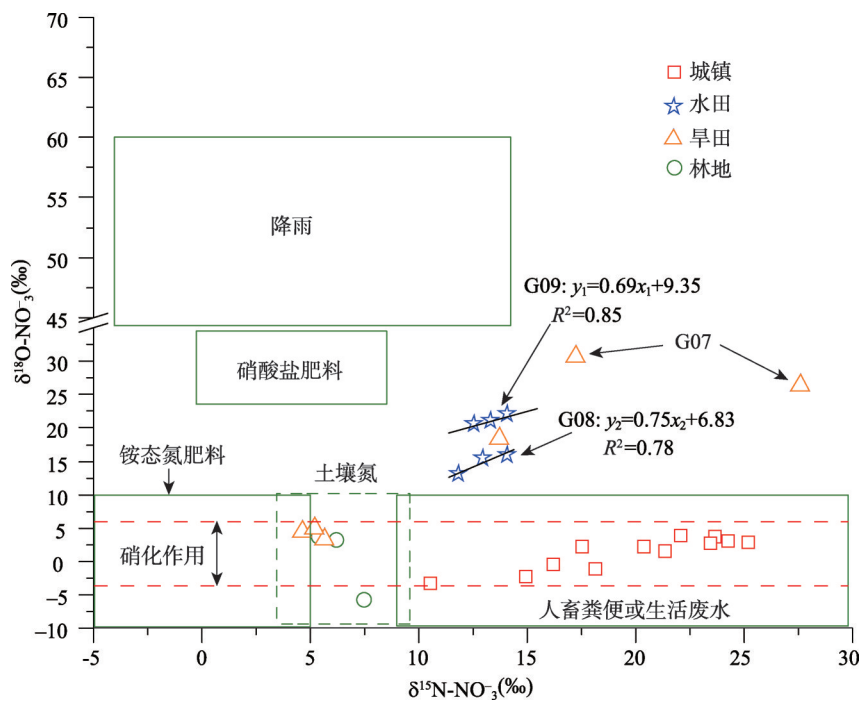


图4 地下水中硝酸盐同位素组成关系图
Fig. 4 The composition of nitrate isotope in groundwater

根据研究区硝酸盐的同位素组成关系图(图4)可知:在水田区域内, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 跟 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 存在显著的线性相关关系。其中,采样点G08、G09样品中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 跟 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 线性关系:

G08: $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^- = 0.70 \times \delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^- + 6.83, R^2 = 0.78$ (1)

G09: $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^- = 0.69 \times \delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^- + 9.35, R^2 = 0.85$ (2)

同时,该区域地下水体中较低的溶解氧($0.8 \pm 0.2 \text{ mg/L}$),利于反硝化过程产生(反硝化作用一般发生在DO浓度 $< 0.1 \sim 2 \text{ mg/L}$ 的情况下^[25])。以上结果表明,在水田区域内,反硝化过程是主导的氮素循环过程。

旱田采样点G07同样具有较高的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值,但二者线性关系并不明

显,可能受反硝化及雨水混合过程等多重影响。其中, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的最大值出现在8月份(雨季),较高的降雨量可能会对地下水产生补给作用,致使 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值升高。

4.2 土地利用类型对地下水氮素来源的影响

4.2.1 基于同位素示踪方法 结合区域内潜在硝酸盐来源同位素分布范围,采用双同位素联合示踪法^[25](bi-plot approach, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$)识别地下水体中主要的 NO_3^- 来源。图4显示,氮素的来源具有显著的空间差异。其中,林地及早田深水井样品的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值位于土壤有机氮来源范围内(表5),结合该区域内主要氮循环过程,表明该区域硝态氮主要来源于土壤有机氮素的硝化反应。城镇区域 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 跟 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 位于粪便及生活废水源范围内(表5),表明城镇区域生活源氮素输入是影响区域地下水水质的重要因素。该结果与 Matiatos^[11]及 Barnes 等^[26]的研究结果较为一致,林地水体中硝酸盐主要受土壤不饱和带控制,土壤有机氮硝化作用是其来源,而城镇区域粪便及污水是影响地下水中硝酸盐分布的重要因素。

表5 硝酸盐潜在污染源同位素值分布
Tab. 5 The $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ values for potential nitrogen pollution sources

来源	$\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^- (\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^- (\text{‰})$
降雨	-13~13	25~75
粪便及废水	4~25	-5~10
土壤氮	-3~8	-10~10
还原性氮肥	-6~-6	-10~10

水田区域及早田浅水井内的水样,受反硝化等过程影响,硝酸盐同位素发生较大的同位素分馏作用,已改变同位素的初始信号,具有较高的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值,已超出潜在污染源同位素范围,从而硝酸盐同位素进行溯源解析时受到限制^[27-28]。

4.2.2 基于主成分分析(PCA)方法 地下水中较高的硝酸盐含量一般与生活废水的注入、下渗以及农业活动密切相关。一般城镇区域中地下水高含量的硝态氮往往伴随着大量营养盐类的注入如:NaCl等。而 SO_4^{2-} 离子除了来源于石膏以及硫酸矿物盐的溶解外,人类活动所产生的有机质的分解也是其主要来源^[29]。本文将各样品在第一主成分上的得分按照采样点的土地利用类型进行分类(图5a),各样品在第一主成分上的得分由人类活动影响区向自然区域递减(城镇>旱地>水田>森林),证明了区域内高浓度的硝酸盐与人类活动密切相关,因此,第一主成分为硝态氮污染,主要来源于生活污水。

在地下水环境中, HCO_3^- 、 NH_4^+ 主要来源于还原态氮肥的施入,如碳酸氢铵(NH_4HCO_3)和尿素($\text{H}_2\text{NCONH}_2(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$)。一般情况下,铵肥施用到农田中,会受到硝化作用影响生成大量的硝酸盐,由于 NH_4^+ 离子带正电荷被大量吸附在土壤中,而生

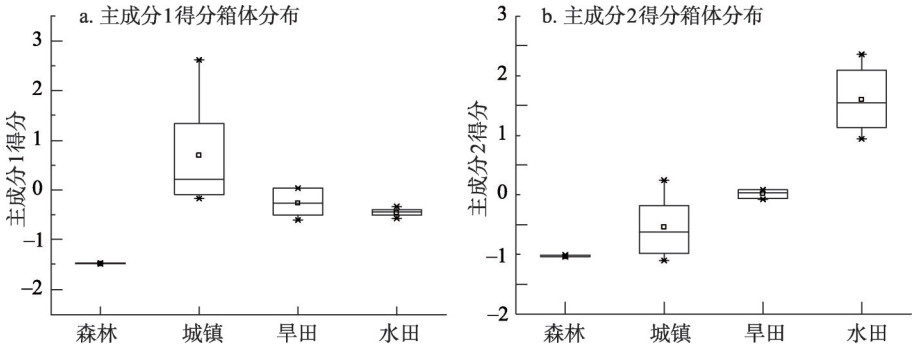


图5 不同土地利用类型中第一及第二主成分得分箱体图
Fig. 5 The box plots of the first and second principal components for different land use types

成的硝酸盐由于易迁移性将会经过不饱和带大量地进入地下水。然而,由于水田环境处于长期厌氧条件下,硝化作用受到抑制,且较高的田间持水量将会增加 NH_4^+ 离子在不饱和带的迁移性致使其进入地下水中^[30]。地下水环境中较高浓度的 Fe^{2+} 离子会抑制地下水中硝酸根的产生,由于其还原作用使得地下水中硝酸盐被去除^[31]。按照采样点的土地利用类型进行分类(图5b),各样品在第二主成分上的得分由农业区域向其他区域递减(水田>旱地>城镇>森林)。因此,第二主成分因子代表“铵态氮污染”,主要来源于水田还原性氮肥。

4.2.3 基于同位素及水化学方法联合示踪 根据同位素及水环境化学(PCA)源解析结果可知:基于同位素示踪方法能够有效示踪林地、城镇等区域硝态氮来源,而农业区域内,由于受反硝化等过程影响,在微生物的作用下,硝酸盐同位素往往发生较大的同位素分馏作用,改变同位素的初始信号,导致原本界限清晰的各个污染来源的硝酸盐同位素变得模糊不清,从而使得运用硝酸盐同位素进行溯源解析时受到限制。而基于地下水水化学特征的“PCA”方法(聚类分析)难以识别森林区域内氮素来源,但对于城镇、旱田等区域内的高浓度硝态氮及水田区域内的铵态氮的来源具有较好的指示效果。

在森林区域内,地下水主要化学类型显示为 $\text{Ca}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$ 等类型,表明地下水体元素主要是水岩交互产物,为自然本底来源。同位素示踪结果表明该区域内氮素主要来源于土壤有机氮硝化过程。因此通过联合示踪能够进一步揭示该区域内氮素来源结果。

在城镇区域内,地下水主要化学类型向 $\text{Na}^+\text{-Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-\text{-Cl}^-\text{-NO}_3^-$ 转变, NO_3^- 、 Na^+ 及 Cl^- 浓度及主成分1得分较高,表明该区域硝态氮污染与城镇生活排污密切相关。同时,地下水体硝酸盐同位素位于典型的粪便及生活废水源范围内,同样证明了地下水体中较高的硝态氮污染来源于城镇生活源。因此,通过联合示踪能够相互验证区域内氮素来源结果。

在水田区域内,铵态氮污染严重,同时由于反硝化过程致使同位素来源示踪受限。而水环境化学聚类分析结果表明,该区域主成分2得分最高,铵态氮污染与水田还原性氮肥密切相关。由此可见,通过联合示踪能够补充该区域氮素来源识别工作的缺陷,进一步提高氮素污染解析的精度。

5 结论

(1) 研究区域内,地下水体中存在严重的氮素污染,主要受土地利用类型影响,部分点位超出标准限值近4倍,其中硝态氮污染区域主要位于城镇区域,铵态氮污染主要位于水田区域,对区域人群健康具有潜在的危害。

(2) 地下水类型主要属于 $\text{Ca}^{2+}\text{-Cl}^-\text{-HCO}_3^-$ 以及 $\text{Na}^+\text{-HCO}_3^-\text{-Cl}^-\text{-NO}_3^-$ 类型,在空间上具有明显的演变趋势,受土地利用类型所控制。上游林地区域属于 $\text{Ca}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$ 等类型,水岩交互作用明显。中游城镇区域受生活源污染影响,向 $\text{Na}^+\text{-Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-\text{-Cl}^-\text{-NO}_3^-$ 类型转变。受化肥施入影响,下游旱田区域转变为 $\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-\text{-NO}_3^-$ 类型,水田地区转变为 $\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$ 类型。

(3) 同位素示踪研究结果显示,不同土地利用类型下氮素循环过程有着显著的差异,林地及城镇区域内,硝化作用是其主导的氮循环过程,在水田区域存在着显著的反硝化过程,而在旱田区域可能受反硝化及雨水混合过程等多重影响。

(4) 基于同位素及离子联合示踪结果表明, 不同土地利用类型下氮素来源同样有着显著的差异, 林地区域主要来源于土壤有机氮; 城镇区域主要来源于粪便及废水; 农田区域主要来源于还原性肥料。基于水环境化学解析和同位素示踪法相互补充, 能够进一步提高地下水氮素污染解析的精度。

(5) 本研究证实了土地利用类型不仅是影响地下水氮素浓度和水化学类型演变的主导因素, 而且对区域氮素循环过程及来源具有重要的影响。研究成果能够丰富人们对高纬度地区不同景观单元在地下水氮素输送过程中所扮演的角色及不同土地利用类型对地下水体中氮素的补给来源及途径的认识。同时, 本研究成果有助于深入了解高纬度农区地下水循环演化过程、氮素污染的成因以及土地利用变化对地下水污染的影响机制, 从而为开展重大政策对地下水资源影响评价等工作提供理论依据。

参考文献(References)

- [1] Jiang Y, Yuan D, Xie S, et al. Groundwater quality and land use change in a typical karst agricultural region: A case study of Xiaojiang watershed, Yunnan. *Journal of Geographical Sciences*, 2006, 16(4): 405-414.
- [2] Song K S, Liu D W, Wang Z M, et al. Land use change in Sanjiang Plain and its driving forces analysis since 1954. *Acta Geographica Sinica*, 2008, 63(1): 93-104. [宋开山, 刘殿伟, 王宗明, 等. 1954年以来三江平原土地利用变化及驱动力. *地理学报*, 2008, 63(1): 93-104.]
- [3] Dan W, Wei H, Shuwen Z, et al. Processes and prediction of land use/land cover changes (LUCC) driven by farm construction: The case of Naoli River Basin in Sanjiang Plain. *Environmental earth sciences*, 2015, 73(8): 4841-4851.
- [4] Cao Y, Tang C, Song X, et al. Characteristics of nitrate in major rivers and aquifers of the Sanjiang Plain, China. *Journal of Environmental Monitoring*, 2012, 14(10): 2624-2633.
- [5] Lu L, Cheng H G, Pu X, et al. Identifying organic matter sources using isotopic ratios in a watershed impacted by intensive agricultural activities in Northeast China. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2016, 222: 48-59.
- [6] Pan Xiaofeng, Yan Baixing, Zhu Hui, et al. Iron species and output flux in the agricultural irrigation drainage system in the Sanjiang Plain. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(5): 1087-1092. [潘晓峰, 阎百兴, 祝惠, 等. 三江平原水田灌溉-排水过程中铁形态变化及输出贡献. *环境科学学报*, 2010, 30(5): 1087-1092.]
- [7] Zou Yuanchun, Yu Xiaofei, Huo Lili, et al. Waterborne iron migration by groundwater irrigation pumping in a typical irrigation district of Sanjiang Plain. *Environmental Science*, 2012, 33(4): 1209-1215. [邹元春, 于晓菲, 霍莉莉, 等. 三江平原典型灌区井灌地下水中铁的随水迁移特征. *环境科学*, 2012, 33(4): 1209-1215.]
- [8] Li Qiao, Zhou Jinglong, Jia Ruiliang. Research status and prospect on agricultural non-point source pollution of groundwater. *Groundwater*, 2011, 33(2): 73-76. [李巧, 周金龙, 贾瑞亮. 地下水农业面源污染研究现状与展望. *地下水*, 2011, 33(2): 73-76.]
- [9] Balestrini R, Sacchi E, Tidili D, et al. Factors affecting agricultural nitrogen removal in riparian strips: Examples from groundwater-dependent ecosystems of the Po Valley (Northern Italy). *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2016, 221: 132-144.
- [10] Lawniczak A E, Zbierska J, Nowak B, et al. Impact of agriculture and land use on nitrate contamination in groundwater and running waters in central-west Poland. *Environmental monitoring and assessment*, 2016, 188(3): 1-10.
- [11] Matiatos I. Nitrate source identification in groundwater of multiple land-use areas by combining isotopes and multivariate statistical analysis: A case study of Asopos Basin (Central Greece). *Science of the Total Environment*, 2016, 541: 802-814.
- [12] Wang S, Zheng W, Currell M, et al. Relationship between land-use and sources and fate of nitrate in groundwater in a typical recharge area of the North China Plain. *Science of the Total Environment*, 2017, 609: 607-620.
- [13] Kendall C, Elliott E M, Wankel S D. Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems//Michener R H, Lajtha K. *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*. Malden: Blackwell, 2007: 375-449.
- [14] Xue D, Botte J, De Baets B, et al. Present limitations and future prospects of stable isotope methods for nitrate source identification in surface-and groundwater. *Water Research*, 2009, 43(5): 1159-1170.
- [15] Wang X L, Li J S, Li S M, et al. A study on removing nitrogen from paddy field rainfall runoff by an ecological ditch-

- zeolite barrier system. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(35): 27090-27103.
- [16] Cheong J, Hamm S, Lee J, et al. Groundwater nitrate contamination and risk assessment in an agricultural area, South Korea. *Environmental Earth Sciences*, 2012, 66(4): 1127-1136.
- [17] Amano H, Nakagawa K, Berndtsson R. Groundwater geochemistry of a nitrate- contaminated agricultural site. *Environmental Earth Sciences*, 2016, 75(15): 1145.
- [18] Mao Xumei, Luo Zejiao, Li Yongyong, et al. Bacterial denitrification: A new method for nitrogen isotopic analysis of nitrate in groundwater. *Acta Geoscientica Sinica*, 2005, 26(B09): 44-47. [毛绪美, 罗泽娇, 李永勇, 等. 地下水硝酸盐氮同位素分析最新方法: 细菌反硝化法. *地球学报*, 2005, 26(B09): 44-47.]
- [19] Hosono T, Tokunaga T, Kagabu M, et al. The use of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ tracers with an understanding of groundwater flow dynamics for evaluating the origins and attenuation mechanisms of nitrate pollution. *Water Research*, 2013, 47(8): 2661-2675.
- [20] Townsend M A. Use of the nitrogen-15 isotope natural abundance method and chemical ratios to determine sources of potential nitrate contamination of ground water, northeastern kansas. *Geological Society of America Abstracts with Programs*, 2009, 41(4): 67.
- [21] Du Y, Ma T, Deng Y, et al. Sources and fate of high levels of ammonium in surface water and shallow groundwater of the Jiangnan Plain, Central China. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2017, 19(2): 161-172.
- [22] Liang T, Zhang X, Zhang S. Nitrogen elements transferring processes and fluxes under different land use in West Tiaoxi Catchment. *Acta Geographica Sinica*, 2002, 57(4): 389-396. [梁涛, 张秀梅, 章申, 等. 西苕河流域不同土地类型下氮元素输移过程. *地理学报*, 2002, 57(4): 389-396.]
- [23] Xu Zhiwei, Zhang Xinyu, Yu Guirui, et al. Review of dual stable isotope technique for nitrate source identification in surface- and ground water in China. *Environmental Science*, 2014, 35(8): 3230-3238. [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. *环境科学*, 2014, 35(8): 3230-3238.]
- [24] Lu L, Cheng H G, Pu X, et al. Nitrate behaviors and source apportionment in an aquatic system from a watershed with intensive agricultural activities. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2015, 17(1): 131-144.
- [25] Ding J T, Xi B, Gao R, 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(24): 10-18.
- [26] Barnes R T, Raymond P A. Land-use controls on sources and processing of nitrate in small watersheds: Insights from dual isotopic analysis. *Ecological Applications*, 2010, 20(7): 1961-1978.
- [27] Nestler A, Berglund M, Accoe F, et al. Isotopes for improved management of nitrate pollution in aqueous resources: review of surface water field studies. *Environmental Science and Pollution Research*, 2011, 18(4): 519-533.
- [28] Minet E, Coxon C E, Goodhue R, et al. Evaluating the utility of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ isotope abundance analyses to identify nitrate sources: A soil zone study. *Water Research*, 2012, 46(12): 3723-3736.
- [29] Kim H, Kaown D, Mayer B, et al. Identifying the sources of nitrate contamination of groundwater in an agricultural area (Haeen Basin, Korea) using isotope and microbial community analyses. *Science of the Total Environment*, 2015, 533: 566-575.
- [30] Yin Juan, Wang Nanjiang, Mian Shaoping. Experiment study of the nitrogen transportation and transformation regularity in the rice field of Yin nan Irrigation District. *Journal of Irrigation and Drainage*, 2005, 24(3): 5-7. [尹娟, 王南江, 勉韶平. 稻田土壤中氮素运移转化规律的试验研究. *灌溉排水学报*, 2005, 24(3): 5-7.]
- [31] Song X, Wang S, Wang Y, et al. Addition of Fe^{3+} increase nitrate removal in vertical subsurface flow constructed wetlands. *Ecological Engineering*, 2016, 91: 487-494.

The sources and fate of nitrogen in groundwater under different land use types: Stable isotope combined with a hydrochemical approach

LU Lu^{1,2}, DAI Erfu², CHENG Qianding³, WU Zhenzhen³

(1. Environmental Strategy Institute, Chinese Academy for Environmental Planning, Beijing 100012, China;

2. Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, CAS, Beijing 100101, China;

3. School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: Identifying the sources and fate of nitrogen in groundwater is challenging in areas with diverse land use types and multiple potential inputs. The Abujiaohe river basin in China's Sanjiang Plain, which has mixed land use types, including forestland, upland, paddy fields, and residential areas, was selected as the study area. Multiple environmental tracers, including hydrochemical and stable isotopes of nitrate ($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$) from groundwater, were examined. A biplot approach ($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$) combined with multivariate statistical analysis of hydrochemical data was used to investigate the sources and fate of nitrogen in groundwater. The results showed that severe nitrogen pollution—the highest concentration found in this study exceeded the national limit by four times—was present in both towns and agricultural areas. Land use was not only the dominant determining factor of nitrogen concentration and groundwater chemistry type, but also had a key impact on the regional nitrogen cycle and nitrogen sources. In the forestland, dominant nitrate was mainly derived from organic nitrogen nitrification in the soil. In residential areas, excessive NO_3^- with high Cl^- concentrations derived from manure and septic waste, which was controlled by the nitrification process. In paddy fields, low NO_3^- , combined with high NH_4^+ and stable isotopes of nitrate concentrations, was observed. The linear relationship between $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ indicated that the occurrence of significant denitrification led to the limited presence of isotopic tracer. The uplands, affected by multiple factors such as rainfall and denitrification, had a more complex N cyclic process. Ultimately, multivariate statistical analysis results showed that the reduction of nitrogen fertilizer input was the main reason for nitrogen pollution. Therefore, the combined approach of using nitrogen isotopic ratios and conventional multivariate statistical analysis allowed for the more reliable separation of nitrogen sources in groundwater. This approach can help us to initiate more targeted remediation strategies.

Keywords: nitrogen in groundwater; land use; stable isotopes; sources and fate; multivariate statistical analysis