

DOI: [10.3724/j.1007-6336.2025-0125](https://doi.org/10.3724/j.1007-6336.2025-0125)

春季营口灌区水体氮污染特征与同位素溯源分析

邓嘉辉^{1,2}, 谢成磊^{1,2}, 王权明^{1,2}, 赵博^{1,2},
黄小露^{1,2}, 陈昭^{1,2}

(1.国家海洋环境监测中心, 辽宁 大连 116023; 2.生态环境部 海洋生态环境整治修复重点实验室, 辽宁 大连 116023)

摘要: 本文通过对营口灌区春季地表水和地下水进行系统的采样和实验室分析, 结合硝酸盐氮氧同位素技术及贝叶斯稳定同位素混合模型 (Simmr), 揭示了灌区水体氮污染特征并对各污染源进行了贡献率的定量溯源。结果表明: 营口灌区地下水总氮 (TN) 平均浓度 (12.01 mg/L) 显著高于地表水 (7.05 mg/L), 地表水中氨氮占比远高于硝态氮, 而地下水中则相反。地表水多个断面有机氮和氨氮浓度异常偏高, 说明灌区内存在人畜粪便或化肥污染较为严重的区域。相较于流域, 灌区河流 (沟渠) 水量较小、不稳定且靠近污染源, 导致氮素浓度空间差异性显著, 个别断面污染物容易高度累积。地下水中 TN 高值点位普遍以硝酸盐占比偏高为特征, 且与水产养殖区高度重合, 说明养殖坑塘可能是该区域地下水中氮浓度偏高的主要原因。从污染源总体贡献来看, Simmr 模型定量表明, 地表水中硝酸盐由畜禽粪便与生活污水贡献了 79.1%, 占比最多, 土壤有机氮贡献了 13.9%, 化肥与大气沉降贡献了不足 7%。横向对比表明, 营口灌区畜禽粪便与生活污水贡献率明显偏高, 化肥贡献率偏低, 凸显了灌区对人畜粪污排放管控的紧迫性, 建议重点加强营口灌区畜禽粪便在储存和施用过程中的规范化整治以及农村生活污水的集中收集处理工作, 以保障区域水环境安全。

关键词: 氮污染溯源解析; 灌区水体污染; 氮氧同位素; 贝叶斯稳定同位素混合模型 (Simmr); 贡献率
中图分类号: X52 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-6336(2026)03-0381-10

Characteristics and isotope tracing analysis of nitrogen pollution of water in Yingkou irrigation district

Deng Jiahui^{1,2}, Xie Chenglei^{1,2}, Wang Quanming^{1,2}, Zhao Bo^{1,2},
Huang Xiaolu^{1,2}, Chen Zhao^{1,2}

(1.National Marine Environmental Monitoring Center, Dalian 116023, China; 2.Key Laboratory of Marine Ecological Environment Remediation and Restoration of Ministry of Ecology and Environment, Dalian 116023, China)

Abstract: This paper systematically sampled and analyzed the surface water and groundwater in the spring of Yingkou irrigation district, combined with nitrate nitrogen-oxygen isotope technology and Bayesian stable isotope mixing model (Simmr), to reveal the characteristics of nitrogen pollution in the irrigation district and quantitatively trace the contribution rates of various pollution sources. The results showed that the average concentration of total nitrogen (TN) in groundwater in Yingkou irrigation district (12.01 mg/L) was significantly higher than that in surface water (7.05 mg/L), and the proportion of ammonia nitrogen in surface

收稿日期: 2025-08-20, 修订日期: 2025-11-05

作者简介: 邓嘉辉 (1993—), 男, 辽宁大连人, 工程师, 博士, 主要研究方向为陆海统筹的水环境保护与治理, E-mail: djhdut@163.com

通信作者: 王权明 (1977—), 男, 辽宁大连人, 正高级工程师, 博士, 主要研究方向为海洋生态环境保护与治理, E-mail: 46036792@qq.com

water was much higher than that of nitrate nitrogen, while the opposite was true in groundwater. The abnormally high concentrations of organic nitrogen and ammonia nitrogen in multiple sections of surface water indicate the presence of areas with severe human and animal manure pollution in the irrigation district. Compared to river basins, the water volume in irrigation area rivers (ditches) is relatively small, unstable, and close to pollution sources, resulting in significant spatial differences in nitrogen concentration, and some sections are prone to high accumulation of pollutants. The high TN concentration in groundwater is generally characterized by excessive nitrate nitrogen, which highly coincides with the aquaculture areas, indicating that aquaculture ponds may be the main reason for the high nitrogen concentration in groundwater in this region. From the overall contribution of pollution sources, the Simmr model quantitatively shows that livestock manure and domestic sewage contribute 79.1% of nitrate nitrogen in surface water, accounting for the largest proportion, soil organic nitrogen contributes 13.9%, and fertilizer and atmospheric deposition contribute less than 7%. Horizontal comparison shows that the contribution rate of manure and domestic sewage in Yingkou irrigation district is significantly higher, while that of fertilizers is lower, highlighting the urgency of controlling the discharge of manure and domestic sewage in the area. It is recommended that Yingkou Irrigation district focus on strengthening the standardized management of livestock manure during storage and application, as well as the centralized collection and treatment of rural domestic sewage, in order to ensure regional water environment safety.

Key words: tracing analysis of nitrogen pollution; water pollution in irrigation district; nitrogen and oxygen isotope; stable isotope mixture (Simmr) model; contribution rate

自然界水体中以硝态氮($\text{NO}_3\text{-N}$)、氨氮($\text{NH}_4\text{-N}$)等形态存在的过量氮负荷引发的水体富营养化及饮用水安全风险已成为全球水环境治理的核心挑战^[1]。地表水体中氮素富集是导致水体富营养化、水华频发及水体低氧等灾害的关键驱动因子^[2-3],而地下水中的硝态氮污染则直接危及饮用水源安全^[4]。此外,陆域氮污染的输移扩散也严重威胁到邻近河口和海湾的水环境健康^[5]。目前,农业活动,特别是集约化种植中化肥的过量施用、规模化畜禽养殖中粪便的排放,以及农村生活污水排放等,被公认为是氮素进入水环境的主要人为源^[6],在灌区这类高强度农业活动区域尤为显著。因此,对灌区水体氮污染时空特征进行系统分析并准确识别其污染源贡献对农业灌区氮污染防治工作具有重要的指导意义。

目前针对水体氮污染特征和溯源分析,已有多位学者对不同流域或区域进行了研究。例如,余芬等^[7]分析了沁河下游水体氮氧同位素和水化学参数的时空变化特征,并利用 MixSIAR 同位素混合模型定量解析了不同污染源对水体硝酸盐的贡献。党秀宁等^[8]同样基于水化学指标和氮氧同位素对十堰市周边流域地表水和地下

水硝酸盐污染特征进行了分析,并利用贝叶斯稳定同位素混合模型(Simmr)计算了水体硝酸盐不同污染来源的贡献率。其中,氮氧稳定同位素($\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$)技术因其对污染源固有同位素“指纹”的敏感性,成为追踪水体硝酸盐来源与转化过程的关键工具,以 MixSIAR、Simmr 为代表的贝叶斯稳定同位素混合模型^[9-10]在硝酸盐污染源贡献定量评估中也已被广泛应用^[11-13]。然而当前大部分研究以河流干流或流域为空间尺度,针对产业活动高度集中的农业灌区的研究则相对比较少见。营口灌区地处大辽河口东岸平原,依托大辽河丰沛的水资源,成为辽宁省重要的农业生产基地,也是辽宁省第二大灌区,对保障区域粮食安全具有举足轻重的作用。该区域农业开发历史悠久,土地利用强度高,化肥和粪肥投入量大,同时伴随农业集约化和快速城镇化进程,点源与面源污染交织,近年来环境压力持续增大。随着《“十四五”重点流域水环境综合治理规划》《重点海域综合治理攻坚战行动方案》等规划纲要的颁布实施,统筹削减入河、入海污染物成为水环境治理的重要抓手。平原灌区作为一类特殊的水文单元,土地利用以耕地为主,林地、草地、建设用地等占比较低,其内部水

源主要依靠泵站提水和闸坝调控,而非流域的降雨产汇流。此外,灌区内部水体是农业氮污染源的最直接受体,相较于大江大河能够更准确地反映农业氮污染的初始排放特征。因此,经过多年高度集中的农业活动和人为改造,夹杂周边多样化的产业污染,灌区地表水(沟渠、河流)、地下水的氮污染空间分布、赋存形态、来源贡献特征均有别于河流干流或大型流域。虽然近年来农业灌区的水生态健康问题已受到部分学者的关注^[14-15],但目前尚缺乏针对滨海平原灌区氮污染溯源系统、深入的研究,严重制约了灌区氮污染排放的精准削控和水环境保护策略的制定实施。

鉴于此,本研究聚焦营口灌区这一典型农业区域,旨在通过系统的野外调查、科学布点采样、实验室分析以及同位素混合模型溯源分析技术($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$),全面揭示灌区内不同水体(地表水和地下水)中氮污染物的浓度水平、空间分布特征、主要赋存形态,并利用Simmr模型定量解析灌区地表水硝酸盐污染主要来源的贡献率。本研究成果可为营口灌区乃至类似农业灌区差异化的削氮策略和水污染治理方案制定提供关键数据支撑和重要参考。

1 材料与方法

1.1 研究区域

营口灌区位于辽河平原南端,大辽河最下游左岸,靠近大辽河口,地理坐标为 $122^\circ 5.87'\text{E}$ — $122^\circ 36.21'\text{E}$, $40^\circ 56.30'\text{N}$ — $40^\circ 30.82'\text{N}$,涉及站前区、老边区和大石桥市10余个乡镇。本研究的区域范围为老边河及其以北的产业核心区,其范围及概况如图1所示。灌区属于温带大陆性季风气候,雨热同季,年平均气温为 7°C ~ 9.5°C ,年降水量为670~800 mm。灌区设计灌溉面积为4.49万公顷,有效灌溉面积为4.32万公顷,主要种植作物为水稻,年产量约40万吨。灌区主要依靠沿大辽河干流的“三闸五站”(即黑鱼沟闸、青天闸、虎头闸、黑鱼沟提水站、新生排灌站、大弓排灌站、三八排灌站、赏军排灌站)从西侧提引大辽河水进行灌溉,最大取水能力为 $194.2\text{ m}^3/\text{s}$,年平均取水量为46431万立方米。灌区内人工河网交错贯通、分布密集,形成了以劳动河为枢纽干渠的河网排灌系统。灌区内村镇散布,产业多样,包括以种植业、畜禽养殖业和水产养殖业为代表的传统农业,以及部分食品加工、化工、采矿等涉氮排放工业,其中种植业最

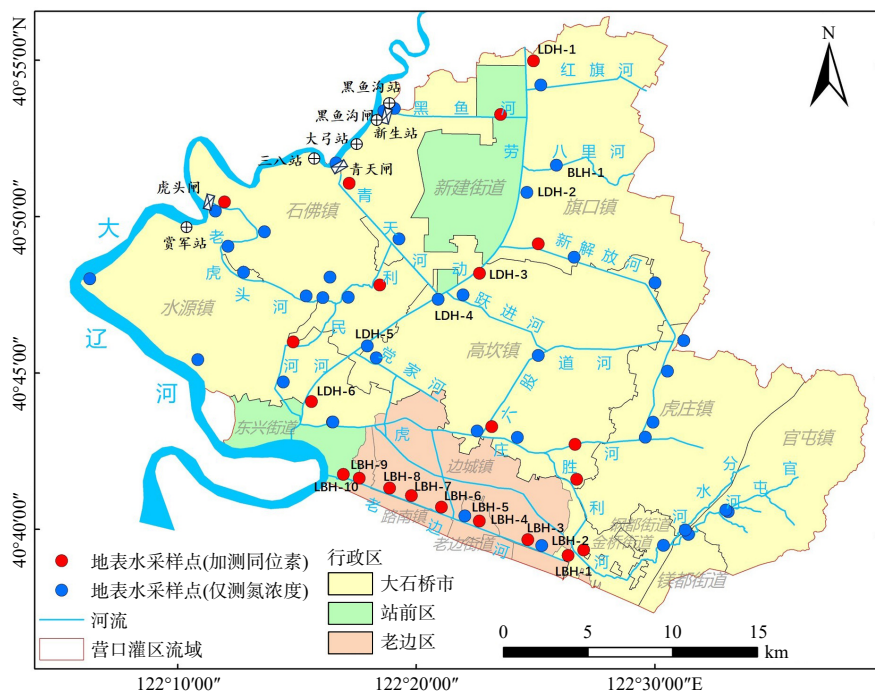


图1 营口灌区概况和地表水采样点位

Fig. 1 Overview of Yingkou irrigation district and location of surface water sampling points

集中的乡镇为高坎镇、官屯镇、旗口镇和水源镇, 畜禽养殖业主要分布于沟沿镇、旗口镇、水源镇和虎庄镇, 水产养殖业主要分布于高坎镇、边城镇和虎庄镇。

1.2 样品采集与测定

综合考虑河网拓扑和空间分布, 以尽可能覆盖所有干、支流(渠)及重点区域加密监测为原则, 本研究于2024年4月17日—18日, 对大辽河干流、灌区内干流和主要支流的地表水和浅层地下水进行了水样采集和实地调研, 共计布设地表水采样点位61个, 其中5个位于大辽河干流, 其余56个分布于灌区内部, 每个点位采集地表水样品1个, 如图1所示; 共计布设地下水采样点位13个, 每个点位采集地下水样品1个, 地下水采样点位位置信息及土地利用分布如图2所示。该时期尚未开始大规模施肥和提水灌溉, 且主汛期尚未到来, 短期干扰因素较小, 更能体现地表水和地下水的稳定状态。本研究按《水质—样品的保存和管理技术规定》(HJ 493—2009)和《水质—采样技术指导》(HJ 494—2009)的相关规定采集和保存样品。检测指标包括所有水质

样品的TN、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 和 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度, 并根据各采样点位空间位置的代表性, 选取灌区内21个地表水样品同时进行了硝酸盐中 ^{15}N 、 ^{18}O 同位素的测定。本研究测定同位素的目的在于氮污染的定量溯源, 由于地下水存在特殊的水力和生化条件, 经历较长时间累积、滞留, 受一系列生化反应和分馏效应的影响较为复杂, 相较于地表水同位素无法准确反映灌区氮污染源最初的排放比例和特征, 因此本研究不对地下水的同位素进行测定。其中, 参照《水质—总氮的测定—碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》(HJ 636—2012)测定地表水TN浓度, 选取空白样、平行样和加标样对总氮浓度测定进行质控检查, 平行样检查相对偏差均在5%以内, 加标回收率为95%~105%; 水样经0.45 μm 醋酸纤维微孔滤膜过滤后, 参照《水质—硝酸盐氮的测定—紫外分光光度法(试行)》(HJ/T 346—2007)和《水质—氨氮的测定—纳氏试剂分光光度法》(HJ 535—2009)分别对其 $\text{NO}_3\text{-N}$ 和 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度进行测定和质控。硝酸盐氮同位素的测定采用反硝化细菌质谱法, 委托中国农业科学院完成。

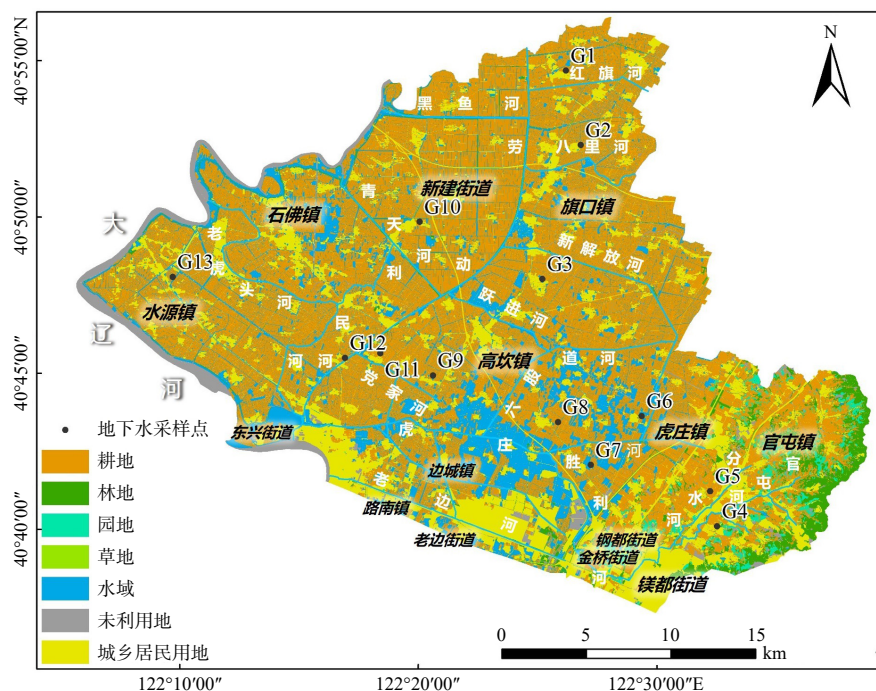


图2 营口灌区土地利用和地下水采样点位

Fig. 2 Land use and location of groundwater sampling points in Yingkou irrigation district

1.3 Simmr 同位素溯源模型

本研究采用贝叶斯稳定同位素混合模型 (Simmr)^[11,13], 利用灌区地表水样品中硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 检测结果对灌区内各污染源的硝酸盐贡献进行定量溯源分析。该方法以狄利克雷分布作为各来源贡献比例的先验分布, 以目标区域中的氮氧同位素检测结果作为样本信息对先验分布进行更新, 从而得到各来源贡献率的后验分布。目前该方法已广泛应用于自然界水体污染的溯源研究, 其模型表达见公式(1)–公式(5):

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

$$\sum_{k=1}^K p_k = 1 \quad (2)$$

$$S_{jk} \sim N(\mu_{jk}, \omega_{jk}^2) \quad (3)$$

$$C_{jk} \sim N(\lambda_{jk}, \tau_{jk}^2) \quad (4)$$

$$\varepsilon_{ij} \sim N(0, \sigma_j^2) \quad (5)$$

式中: X_{ij} 为第 i 个样品的第 j 种同位素的 δ 值, 其中 $i=1, 2 \cdots H, j=1, 2 \cdots J$ (H 为同位素样品总数, 本文中为 21, J 为检测的同位素种类数, 本研究中为 2); p_k 为污染源 k 的贡献比例, 其后验分布由模型通过同位素样本信息校正得到, 也是本模型要得到的最终结果; S_{jk} 表示污染源 k 中同位素 j 的 δ 值 ($k=1, 2 \cdots K$), 服从平均值为 μ_{jk} 、标准差为 ω_{jk} 的正态分布; C_{jk} 为污染源 k 中同位素 j 在混合过程中的分馏因子, 服从平均值为 λ_{jk} 、标准差为 τ_{jk} 的正态分布; ε_{ij} 为第 i 个样品的第 j 种同位素 δ 值的残余误差, 服从平均值为 0、标准差为 σ_j 的正态分布。

2 结果与讨论

2.1 研究区内氮素浓度特征分析

2.1.1 地表水氮素浓度分析

营口灌区内部地表水采样点 TN 浓度范围为 2.80 ~ 33.10 mg/L, 平均值为 (7.05±5.35) mg/L, 显著高于大辽河干流的浓度 (5.77 mg/L)。NH₄-N 浓度范围为 0.11 ~ 29.40 mg/L, 平均值为 (2.96±5.22) mg/L, 占 TN 比例为 41.99%, 显著高于大辽河干流的浓度 (10.42%)。NO₃-N 浓度范围为 0.10 ~ 2.47 mg/L, 平均值为 (0.58±0.54) mg/L, 占 TN 比例为 8.23%, 低于大辽河干流的浓度

(24.60%)。数据表明, 灌区内各采样点水体中的氮素浓度和赋存形态差异显著。由于天然水体中亚硝酸盐(NO₂-N)比例通常很小, 因此可以推断灌区内地表水中有机氮占比最高, 将近 50%, 其次为 NH₄-N, 说明灌区内地表水受富含有机氮和 NH₄-N 的畜禽粪便(包括粪肥)以及生活污水排放的影响显著。

不同河流水体氮素浓度及组分存在显著差异。灌区内主要的干、支流(渠)共计 16 条, 其总氮浓度均值为 4.17 ~ 33.10 mg/L(表 1)。采样点编号为各干、支流(渠)的字母代号+沿程数字序号。根据本文后续讨论内容的需要, 本文在图 1 中仅对八里河、劳动河和老边河的采样点位进行详细标注。TN 浓度最高的是八里河点位(该河流仅布置 1 个采样点位, 即 BLH-1), 浓度为 33.10 mg/L, 位于灌区北部的旗口镇, 是劳动河支流, 其 NH₄-N 浓度达到了 29.40 mg/L, 占到总氮的 88.82%。实地调研发现, 八里河横穿旗口镇人口最密集的镇中心, 河道两侧村镇集中, 此处 NH₄-N 浓度超标是由河道两侧农村生活污水直排口的排放所致。劳动河干流的 TN 平均浓度达 10.55 mg/L。从劳动河的沿程监测数据来看(图 3a), 其总氮浓度异常偏高的断面为最北侧的采样点位(LDH-1), TN 浓度为 29.6 mg/L, 与八里河类似, 其中 NH₄-N 浓度的占比也非常高, 达到了 89.9%, 推测可能与某种富铵污染源(如人畜粪便或化肥)的短途输入有关, 其具体来源将在 2.2 节通过同位素技术进一步甄别。另外, 劳动河的支流跃进河 TN 浓度达到了 13.5 mg/L, 其中, NH₄-N 占 12.30%, NO₃-N 占 5.7%, 有机氮占比约为 80%, 说明该河流周边可能存在畜禽粪便的不合理排放问题。此外, 老边河上游也存在多个断面(LBH-1—LBH-4)总氮浓度异常偏高的情况, 如图 3b 所示, TN 监测浓度为 10 ~ 17 mg/L, 且普遍表现为 NH₄-N、有机氮浓度显著偏高。这些断面均位于老边区的边城镇和老边街道, 同时也靠近上游大石桥市的金桥、镁都和钢都街道, 人口相对密集, 可能同时存在化肥、畜禽粪便与生活污水排放污染。

作为平原河网灌区, 相较于传统流域, 营口灌区内地表水的氮素浓度具有突变性和区域性

表 1 灌区地表水干、支流(渠)TN、NH₄-N 和 NO₃-N 浓度

Tab.1 Surface water concentrations of total nitrogen (TN), ammonia (NH₄-N) and nitrate (NO₃-N) in mainstreams and tributaries in the irrigation district

区域	河流	代号	采样点数	TN平均浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	NH ₄ -N		NO ₃ -N	
					平均浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	占TN比例/%	平均浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	占TN比例/%
大辽河干流	大辽河	DLH	5	5.77	0.60	10.42	1.42	24.60
	黑鱼河	HYH	2	7.35	0.50	6.80	2.09	28.45
劳动河以西支流	青天河	QTH	2	4.97	0.58	11.59	1.17	23.46
	老虎头河	LHTH	7	4.28	1.51	35.26	0.15	3.54
	利民河	LMH	4	4.17	1.01	24.27	0.42	9.95
	劳动河	LDH	6	10.55	6.43	60.95	0.55	5.23
劳动河以东支流	红旗河	HQH	1	6.26	4.58	73.16	0.11	1.76
	八里河	BLH	1	33.10	29.40	88.82	0.21	0.63
	党家河	DJH	1	5.43	0.78	14.31	0.68	12.52
	新解放河	XJFH	6	5.88	1.68	28.64	0.63	10.63
	六股道河	LGDH	2	5.58	1.33	23.77	0.30	5.38
	官屯河	GTH	3	6.60	0.33	5.04	1.08	16.41
	分水河	FSH	1	6.21	4.52	72.79	1.37	22.06
	胜利河	SLH	3	5.45	1.72	31.62	0.60	11.01
	虎庄河	HZH	6	5.47	1.30	23.81	0.81	14.83
	跃进河	YJH	1	13.5	1.66	12.30	0.77	5.70
	老边河	LBH	10	8.04	4.30	53.45	0.27	3.31
总体(不含大辽河干流)			56	7.05	2.96	41.99	0.58	8.23

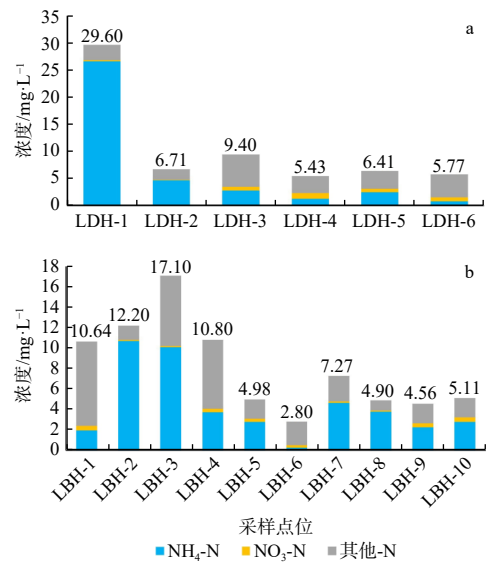


图 3 劳动河和老边河氮素组分沿程浓度

Fig. 3 Surface water concentration of nitrogen components along the Laodong river and Laobian river

较强的特点。经实地调研发现,灌区内河流、沟渠体量较小,没有稳定的水源补给,在没有大规

模引水或降雨的情况下,流量很小且时空分布不均匀,容易造成个别断面污染物浓度高度累积。

2.1.2 地下水氮素浓度分析

从 TN 浓度来看,营口灌区地下水 TN 浓度范围为 1.76 ~ 24.4 mg/L,平均值为 (12.01±7.37)mg/L。从氮组分浓度来看,灌区地下水 NH₄-N 浓度范围为 0.025 ~ 3.62 mg/L,平均值为 (0.88±1.12)mg/L,占 TN 比例为 7.33%。NO₃-N 浓度范围为 0.08 ~ 15.47 mg/L,平均值为 (5.29±5.10)mg/L,占 TN 比例为 44.05%。有机氮在地下水和地表水中占 TN 的比例保持相对稳定,均接近 50%。地下水 TN 浓度分布同样具有显著的空间差异性(图 4),TN 高值区域集中在高坎镇东部、虎庄镇西部(G6—G8 点位)及官屯镇西南部(G4—G5 点位),G6—G8 点位与水产养殖业集中区高度重合。与灌区地表水相比,地下水中的 TN 和 NO₃-N 平均浓度均明显偏高, NH₄-N 浓度则要远低于地表水, G4—G8 点位的 NO₃-N 浓度更是显著偏高,平均约占到 TN 的 60%,

表明其污染经历了更充分的硝化过程(图5)。考虑到水产养殖区的特性,可以推测该区域地下水的主要污染机制为:养殖池塘长期淹水,为污染物的垂向迁移提供了有利条件,加之地下水流

动较慢、滞留时间较长,富含有机氮和 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的养殖废水或塘底沉积物在氧化条件下经微生物硝化作用转化为 $\text{NO}_3\text{-N}$,并随池塘内水体下渗累积于地下水中。

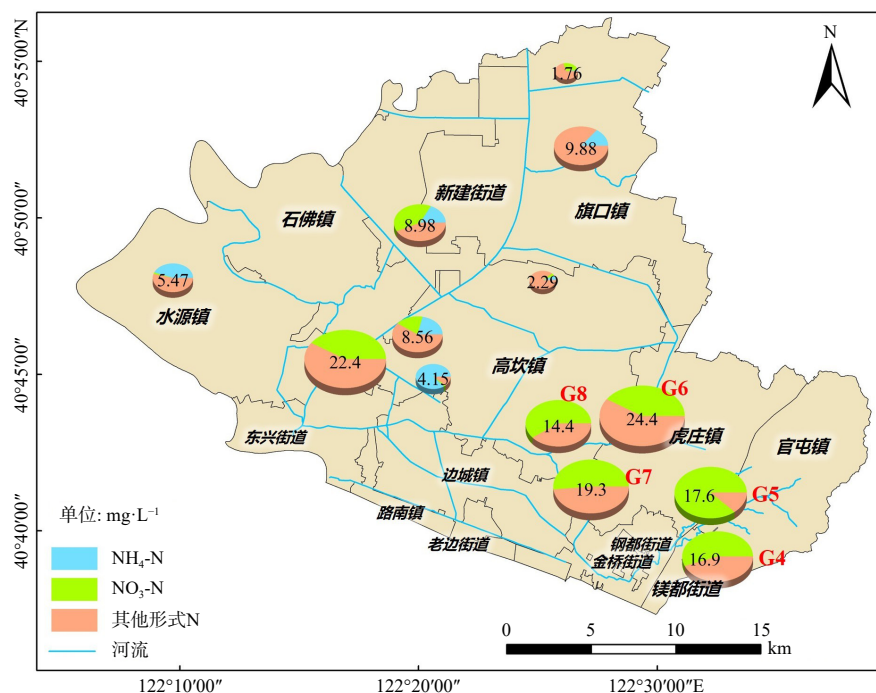
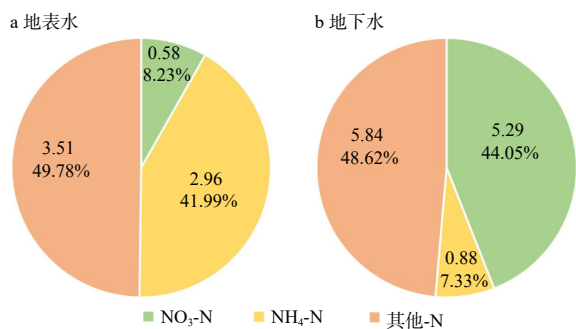


图4 营口灌区地下水TN浓度及氮组分占比

Fig. 4 Groundwater concentration and composition of total nitrogen (TN) in Yingkou irrigation district



(饼状图各部分的标签内容中第一行为各组分氮浓度,单位为mg/L,第二行为占所在水体TN的百分比)

图5 营口灌区地表水和地下水中各组分氮浓度对比

Fig. 5 Comparison of nitrogen component concentrations in surface water and groundwater in Yingkou irrigation district

2.2 灌区地表水 $\text{NO}_3\text{-N}$ 定量溯源解析

由于 $\text{NO}_3\text{-N}$ 是地表水最稳定的含氮化合物形式,是各类低价态氮在自然界中被氧化的终

极形态,因此其定量溯源结果能在很大程度上反映各污染源的氮排放量比例。灌区水体 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的来源包括大气沉降、粪便与生活污水、土壤有机氮和化肥4种,这4种来源中 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的平均值和标准差列于表2,数据来自文献[12]。公式(1)中的分馏因子 C_{jk} 最初源自食物链中消费者食物来源溯源的同位素分析场景^[16],不同来源的食物在被消费者摄食(混合)后会在体内发生一系列生化反应,生成诸如蛋白质等消费者体内组织,同位素分馏也在此过程中发生(此时等号右侧的 C_{jk} 大概率不为0)。然而,本研究是针对各类型硝酸盐在地表水中的混合,不同来源的硝酸盐虽然具有不同的同位素构成特征,但其在混合过程中不会发生化学反应,也不会有分馏,分馏只可能发生在混合水体中作为统一溶质的硝酸盐中。本研究中各污染源的氮氧同位素值均指转化为 $\text{NO}_3\text{-N}$ 后的值。例如,土壤有机氮的硝酸盐氮氧同位素特征值测定的

是土壤有机氮经矿化、硝化生成的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 中的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$, 而非有机氮中的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 。混合物样品中的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 同样也只针对 $\text{NO}_3\text{-N}$, 因此, 各来源中 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的混合过程仅为物理混合, 不涉及同位素分馏, 自然水体中的硝化、反硝化和生物同化吸收等过程不会对等式右侧的 C_{jk} 产生影响, 故 C_{jk} 为 0。

表 2 不同来源的 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3$ 和 $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3$ 典型分布
Tab.2 Typical distribution of $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3$ and $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3$ of various sources of nitrate pollution

来源	$\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3/\text{‰}$		$\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3/\text{‰}$	
	平均值	标准差	平均值	标准差
大气沉降	4.6	3.9	54	13.2
化肥	0.9	2.0	3.0	1.4
土壤有机氮	3.8	1.8	-2.7	4.4
污水粪肥	11.5	1.2	5.6	1.4

灌区内 21 个同位素样本中的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 分布如图 6 所示, 各污染源 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 范围数据来自文献 [17]。其中, 图 6 中右下角两个样本 (LBH-7 和 LBH-8 点位) 的 $\delta^{15}\text{N}$ 显然超出了所有典型 $\text{NO}_3\text{-N}$ 来源的 $\delta^{15}\text{N}$ 范围, 且 LBH-7 和 LBH-8 为相邻采样点位, 上下游采样点位的 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3$ 均处于正常区间 (图 7), 考虑到 LBH-7 和 LBH-8 点位位于研究区域最南部, 所在区域已经靠近老边街道和路南镇等主城区, 农业用地属性削弱, 工业企业相较于北部纯农业区明显偏多, 故 LBH-6 和 LBH-7 点位所在区域极有可能

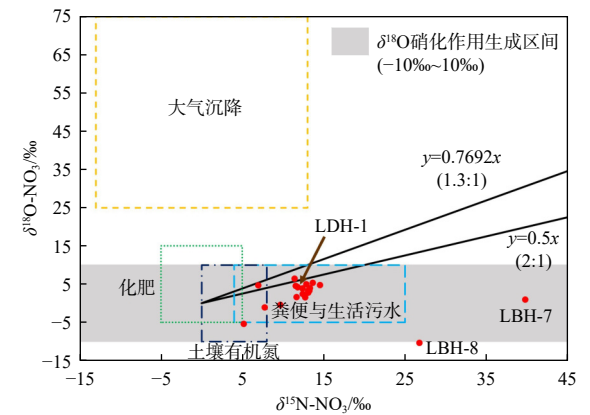


图 6 营口灌区同位素样本硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 分布
Fig. 6 Distribution of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of nitrate in isotope samples of Yingkou irrigation district

存在特殊的富 ^{15}N 污染源, 可能是由需要人工添加 ^{15}N 的工业流程排放。因此为避免特殊污染源的干扰, 本研究在使用 Simmr 模型进行 $\text{NO}_3\text{-N}$ 贡献溯源时将 LBH-7 和 LBH-8 两个点位的同位素样本剔除。此外, 2.1 节提到的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度极高的 LDH-1 点位的 $\delta^{15}\text{N}$ 为 11.89‰, $\delta^{18}\text{O}$ 为 4.28‰, 可以判断该区域的高 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度极大概率是由人畜粪便不合理排放导致的。

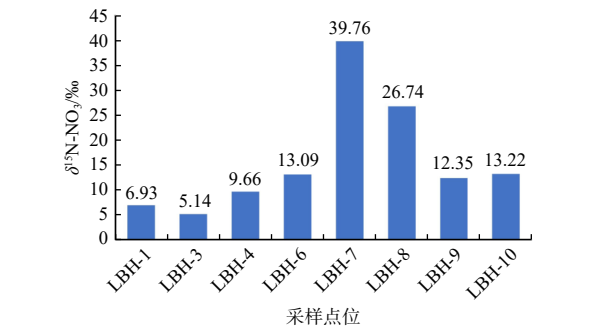


图 7 老边河沿程样本的 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3$
Fig. 7 The $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3$ of the samples along the Laobian river

各污染源混合后水体中的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 还可能存在着生物同化吸收和反硝化两个分馏效应显著的过程 [18], 这类过程可能会导致混合样品中的重同位素 (^{15}N 和 ^{18}O) 随时间推移而富集。生物 (尤其是营口灌区的主要作物水稻) 同化吸收会优先利用 $\text{NH}_4\text{-N}$ 而非 $\text{NO}_3\text{-N}$ 。本研究样品分析结果显示, 灌区内地表水 $\text{NH}_4\text{-N}$ 平均浓度是 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的 4 倍有余, 因此生物同化对 $\text{NO}_3\text{-N}$ 中的同位素产生的富集效应可以忽略。从 $\delta^{18}\text{O}$ 来看, 由 $\text{NH}_4\text{-N}$ 硝化而来的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 中 $\delta^{18}\text{O}$ 的范围为 $-10\text{‰} \sim 10\text{‰}$ 。本研究的 19 个同位素样本中的 $\delta^{18}\text{O}$ 几乎均匀分布在 $-10\text{‰} \sim 10\text{‰}$ 区间内 [19] (图 6), 总体未见明显的富集或偏移, 且在反硝化过程中, 同位素的分馏作用会使水体中 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3$ 和 $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3$ 的比例趋于 $1.3 \sim 2$ [5]。图 6 中位于 $1.3 \sim 2$ 区间内的同位素样本值只有 2 个, 且样本 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的总体分布也未见向此区间内聚拢的明显趋势, 说明灌区内水体中的硝酸盐氮同位素特征值受反硝化分馏效应的影响并不显著, 可以忽略。

随后对灌区内的同位素样本应用 Simmr 模型计算 $\text{NO}_3\text{-N}$ 来源的贡献率, 结果如图 8 所示。

大气沉降、粪便与生活污水、化肥以及土壤有机氮 4 种来源的贡献率分别为 1.6%、79.1%、5.3% 和 13.9%。可见, 畜禽粪便与生活污水是灌区地表水 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的主要来源, 占比很高。其次是土壤有机氮的矿化与硝化, 再次是化肥污染, 大气沉降贡献较小。横向对比国内类似研究(表 3)可以发现, 营口灌区的畜禽粪便与生活污水贡献率明显偏高。实地调研发现, 研究区域普遍存在

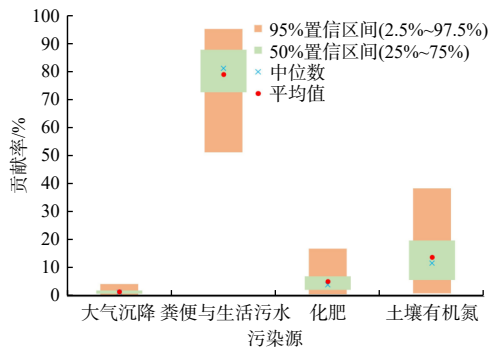


图 8 营口灌区污染源贡献率 Simmr 模型计算结果

Fig. 8 Simmr model calculation results of pollution source contribution rate in Yingkou irrigation district

表 3 国内区域地表水 $\text{NO}_3\text{-N}$ 定量溯源研究成果统计

Tab.3 Statistics of quantitative traceability research results of $\text{NO}_3\text{-N}$ in domestic surface water

研究区域	污染源贡献率/%			
	大气沉降	粪便与生活污水	化肥	土壤有机氮
烟台北部诸河 ^[12]	2.1	51.1	22.9	23.9
清水河流域 ^[17]	13.6	37.2	24.5	24.8
潇河灌区 ^[15]	—	41 ~ 70	12.0 ~ 24.0	18 ~ 36
沁河干流 ^[7]	3.9 ~ 9.3	23.6 ~ 40.3	16.5 ~ 24.8	33.9 ~ 47.6
十堰市周边流域 ^[8]	2.2	43.1	43.3	11.4
伊河流域 ^[22]	5.9 ~ 8.3	35.1 ~ 45.5	21.4 ~ 25.9	24.8 ~ 33.7
洛河流域 ^[22]	3.9 ~ 6.2	38.5 ~ 54	17.8 ~ 24.1	22 ~ 33.5
乔店水库上游流域 ^[6]	2 ~ 14	25 ~ 50	17 ~ 31	20 ~ 41
平寨水库库区 ^[23]	—	36.5 ~ 72.6	9.0 ~ 30.7	16.9 ~ 32.8
平寨水库流域河流 ^[23]	—	28.6 ~ 59.3	14.8 ~ 36.4	24.3 ~ 35.1
北运河流域 ^[24]	0.61 ~ 2	77.59 ~ 89.57	3.9 ~ 8.69	5.91 ~ 11.73
玉符河流域 ^[11]	3.1 ~ 3.6	3.3 ~ 3.9	24.4 ~ 48.7	44.3 ~ 68.7
营口灌区(本研究)	1.6	79.1	5.3	13.9

注: “—”表示该研究中大气沉降贡献因占比过小而被忽略, 致使数据缺失

露天无序堆(粪)肥的问题(图 9), 无论是堆肥还是还田的粪肥都会在降雨的冲刷下严重流失造成污染; 另外, 以八里河为代表的村镇集中区域河流生活污水直排问题同样较为严重。灌区化肥贡献率相较于其他区域则显著偏低, 这是因为灌区内种植区大部分为水田, 田埂长期蓄水, 降雨也更多地转为田面贮水形成缓冲, 降低直接冲刷和径流氮损失^[20-21], 而且水田化肥施用后化肥会迅速溶于水, 促进植物吸收, 可将随径流流失的氮控制在较低水平。



图 9 营口灌区存在的畜禽粪便堆放情况

Fig. 9 Case of livestock and poultry manure stacking in the investigation of Yingkou irrigation district

3 结论

(1)春季营口灌区地下水中 TN 平均浓度显著高于地表水, 地表水中 $\text{NH}_4\text{-N}$ 占比较高而地下水中 $\text{NO}_3\text{-N}$ 占比较高, 其他形式的氮(以有机氮为主)占 TN 比例在地表水和地下水中保持稳定, 均为 50% 左右。 $\text{NO}_3\text{-N}$ 和 $\text{NH}_4\text{-N}$ 占 TN 的比例在地表水和地下水中几乎对位交换。

(2)地表水和地下水中的氮素浓度均具有很强的空间差异性。灌区地表水相较于更大尺度的流域, 水流较小且不稳定, 部分区域水力流通不畅, 氮素容易累积, 造成个别断面氮浓度异常偏高, 且重污染断面的氮污染特征与周边污染源和产业有较强的关联。灌区地下水中 TN 浓度高值区域均以 $\text{NO}_3\text{-N}$ 占比高为特征, 可以推断水产养殖区的氮污染下渗是相应区域地下水氮污染的主要原因。

(3)地表水同位素混合模型 Simmr 的定量溯源结果表明, 粪便与生活污水是贡献率最高的污

染源。通过横向对比其他类似研究,营口灌区粪便与生活污水的贡献率排名靠前,进一步说明了该区域人畜粪便污染的严重性;而化肥的贡献率较其他区域则明显较低,这得益于灌区内种植业以水稻(水田)为主,田埂的蓄水缓冲和水田对化肥容易吸收的特性提高了化肥的利用率。建议重点加强营口灌区畜禽粪便与农村生活污水排放的规范化整治,采取工程措施避免粪肥的露天堆放,提高畜禽粪便的资源化利用率,并加强农村居民生活污水的集中收集处理。

参考文献:

- [1] Galloway J N, Townsend A R, Erisman J W, et al. Transformation of the nitrogen cycle: recent trends, questions, and potential solutions[J]. *Science*, 2008, 320(5878): 889-892.
- [2] Wang Y J, Peng J F, Cao X F, et al. Isotopic and chemical evidence for nitrate sources and transformation processes in a plateau lake basin in Southwest China[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 711: 134856.
- [3] 张维理, 武淑霞, 冀宏杰, 等. 中国农业面源污染形势估计及控制对策 I. 21 世纪初期中国农业面源污染的形势估计 [J]. *中国农业科学*, 2004(7): 1008-1017.
- [4] 袁 银. 华北平原典型灌区地下水氮污染特征及关键影响因素 [D]. 郑州: 华北水利水电大学, 2022.
- [5] 辛卓航, 常鹏娟, 刘志红, 等. 基于氮氧同位素的入海河流硝酸盐来源差异化分析 [J]. *环境科学*, 2025, 46(3): 1371-1381.
- [6] 高艺雄, 刘玉玉, 刘爱华, 等. 基于水化学与氮氧同位素的丘陵区水库农业流域硝酸盐来源解析 [J]. *农业工程学报*, 2024, 40(21): 202-211.
- [7] 余 芬, 李艳利, 陈奕鸣, 等. 氮氧同位素技术解析沁河下游氮时空分布及来源 [J]. *环境科学学报*, 2025, 45(6): 178-189.
- [8] 党秀宁, 刘亚磊, 张子燕, 等. 十堰城区地表水-地下水水化学特征及硝酸盐来源 [J]. *环境科学*, 2025, 46(1): 253-262.
- [9] Stock B C, Jackson A L, Ward E J, et al. Analyzing mixing systems using a new generation of Bayesian tracer mixing models[J]. *PeerJ*, 2018, 6: e5096.
- [10] 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.
- [11] Zhang J, Cao M D, Jin M G, et al. Identifying the source and transformation of riverine nitrates in a karst watershed, North China: comprehensive use of major ions, multiple isotopes and a Bayesian model[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2022, 246: 103957.
- [12] 杨开丽, 刘淑亮, 万惠芸, 等. 基于氮氧同位素和 MixSIAR 模型的烟台北部地表水硝酸盐来源分析 [J]. *中国地质*, 2024, 51(6): 2066-2076.
- [13] Bhattarai N, Wang S X, Xu Q C, et al. Nitrogen isotopes suggest agricultural and non-agricultural sources contribute equally to NH_3 and NH_4^+ in urban Beijing during December 2018[J]. *Environmental Pollution*, 2023, 326: 121455.
- [14] Wu Y, Jia Y B, Li L, et al. Ecological health evaluation of yellow river irrigation districts in Henan province: a case study of the Zhaokou irrigation district[J]. *Water*, 2025, 17(8): 1184.
- [15] 孟志龙, 刘 婷, 高玉凤, 等. 基于稳定同位素的潇河灌区硝酸盐污染溯源分析 [J]. *环境科学学报*, 2024, 44(12): 27-36.
- [16] Parnell A C, Phillips D L, Bearhop S, et al. Bayesian stable isotope mixing models[J]. *Environmetrics*, 2013, 24(6): 387-399.
- [17] 裴东艳, 谢 磊, 徐 斌, 等. 基于氮氧同位素技术的黄河上游清水河硝酸盐来源解析 [J]. *中国环境科学*, 2022, 42(9): 4115-4121.
- [18] 李思亮, 刘丛强, 肖化云. 地表环境氮循环过程中微生物作用及同位素分馏研究综述 [J]. *地质地球化学*, 2002(4): 40-45.
- [19] 金赞芳, 张文辽, 郑 奇, 等. 氮氧同位素联合稳定同位素模型解析水源地质氮源 [J]. *环境科学*, 2018, 39(5): 2039-2047.
- [20] Qi D L, Wu Q X, Zhu J Q. Nitrogen and phosphorus losses from paddy fields and the yield of rice with different water and nitrogen management practices[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 9734.
- [21] Zeng F F, Zuo Z, Mo J C, et al. Runoff losses in nitrogen and phosphorus from paddy and maize cropping systems: a field study in Dongjiang Basin, South China[J]. *Frontiers in Plant Science*, 2021, 12: 675121.
- [22] 郭文静, 张 东, 蒋 浩, 等. 氮和氧同位素示踪伊洛河河水硝酸盐来源及转化过程 [J]. *环境科学*, 2023, 44(6): 3206-3216.
- [23] 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.
- [24] Liu J, Shen Z Y, Yan T Z, et al. Source identification and impact of landscape pattern on riverine nitrogen pollution in a typical urbanized watershed, Beijing, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 628/629: 1296-1307.

(本文编辑: 胡莹莹)