中国生态农业学报(中英文)
Chinese Journal of Eco-Agriculture
中文核心期刊
中国科技核心期刊
中国精品科技期刊
百种中国杰出学术期刊
中国科学引文数据库源刊

基于稳定同位素和贝叶斯模型的引黄灌区地下水硝酸盐污染源解析

张妍，张秋英，李发东，张鑫，毕直磊，张强

引用本文:
张妍, 张秋英, 李发东, 等. 基于稳定同位素和贝叶斯模型的引黄灌区地下水硝酸盐污染源解析[J]. 中国生态农业学报(中英文), 2019, 27(3): 484–493.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.13930/j.cnki.cjea.180887

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

再生水灌溉区农田包气带及地下水中硝酸盐分布特征及来源研究

Distribution characteristics and sources of nitrate in the unsaturated zone and groundwater of farmlands in an area irrigated with reclaimed water

中国生态农业学报(中英文). 2019, 27(11): 1725–1731 https://doi.org/10.13930/j.cnki.cjea.190578

华北农区浅层地下水硝酸盐分布特征及其空间差异性

Spatial distribution characteristics of nitrate in shallow groundwater of the agricultural area of the North China Plain

中国生态农业学报. 2018, 26(10): 1476–1482 https://doi.org/10.13930/j.cnki.cjea.180639

府河–白洋淀硝酸盐来源判定及迁移转化规律

Sources, migration and transformation of nitrate in Fuhe River and Baiyangdian Lake, China

中国生态农业学报. 2017, 25(8): 1236–1244 https://doi.org/10.13930/j.cnki.cjea.161187

洪泽湖地区麦稻两熟农田及杨树林地降雨径流对地下水水质的影响

Effects of rainfall and runoff on the groundwater quality in farmland and poplar forestland in the area of Hung–tse Lake

中国生态农业学报(中英文). 2019, 27(7): 1097–1104 https://doi.org/10.13930/j.cnki.cjea.181049

科技部“十三五”农业面源和重金属污染农田综合防治与修复技术研发重点专项“农田氮磷淋溶损失污染与防控机制研究”项目正式启动

中国生态农业学报. 2016, 24(11): 1575–1576 https://doi.org/10.13930/j.cnki.cjea.160892

中国生态农业学报(中英文) 2019 年 3 月 第 27 卷 第 3 期
Chinese Journal of Eco-Agriculture, Mar. 2019, 27(3): 484−493

DOI: 10.13930/j.cnki.cjea.180887

张妍, 张秋英, 李发东, 张鑫, 毕直磊, 张强. 基于稳定同位素和贝叶斯模型的引黄灌区地下水硝酸盐污染源解析[J]. 中国生态农业学报(中英文), 2019, 27(3): 484−493

ZHANG Y, ZHANG Q Y, LI F D, ZHANG X, BI Z L, ZHANG Q. Source identification of nitrate contamination of groundwater in Yellow River Irrigation Districts using stable isotopes and Bayesian model[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2019, 27(3): 484−493

基于稳定同位素和贝叶斯模型的引黄灌区地下水硝酸盐污染源解析*

张 妍[1], 张秋英[2**], 李发东[3,4], 张 鑫[1], 毕直磊[1], 张 强[1]

(1. 西北大学城市与环境学院陕西省地表系统与环境承载力重点实验室 西安 710127; 2. 中国环境科学研究院 北京 100012; 3. 中国科学院地理科学与资源研究所生态系统网络观测与模拟重点实验室 北京 100101; 4. 中国科学院大学资源与环境学院 北京 100190)

摘 要: 地下水硝酸盐(NO_3^-)污染已经成为全球严重的水环境问题之一, 由于饮用水中高含量 NO_3^-会转化成亚硝酸盐而增加各种疾病和癌症风险, 其来源的确定对于 NO_3^-污染的预防和控制非常重要。本文以黄河下游第二大灌区——潘庄灌区为例, 首次采用 NO_3^-的氮氧稳定同位素结合贝叶斯模型追溯地下水 NO_3^-的来源并量化各种来源的贡献比例。结果表明, 地下水 NO_3^-含量分布在 0.1~197.0 mg·L^{-1}, 平均值为 34.2 mg·L^{-1}。与《生活饮用水卫生标准》中规定的地下水 NO_3^-最大含量[20 mg(N)·L^{-1}, 相当于 NO_3^-含量 90 mg·L^{-1}]相比, 有 10%的样品 NO_3^-含量超标。井深<30 m、30~60 m 和>60 m 的地下水 NO_3^-平均含量分别为 25.9 mg·L^{-1}、39.7 mg·L^{-1} 和 20.1 mg·L^{-1}。空间上, 宁津县、武城县、平原县和禹城市有大片区域地下水 NO_3^-含量较高。地下水 NO_3^-的 $\delta^{15}N$ 组成范围为 0.72‰~23.93‰, 平均值为 11.62‰; $\delta^{18}O$ 组成范围为 0.49‰~22.50‰, 平均值为 8.46‰。同位素结果表明粪便和污水、农业化肥是地下水中 NO_3^-的主要污染来源。这反映了人类活动是引起地下水 NO_3^-污染的主要原因。贝叶斯模型结果显示, 粪便和污水对潘庄灌区地下水中 NO_3^-平均贡献率高达 56.2%, 化肥的平均贡献率为 19.3%, 大气降水和土壤的平均贡献率分别为 6.2%和 12.3%。由于污水、粪便和化肥是地下水中 NO_3^-的主要来源, 为保护和改善研究区地下水水质, 建议加强污水管道建设, 强化畜禽粪便的管理以及提高化肥利用效率。

关键词: 氮污染; 地下水污染; 硝酸盐; 同位素; 贝叶斯模型

中图分类号: X523 **文献标识码:** A **文章编号:** 2096-6237(2019)03-0484-10

Source identification of nitrate contamination of groundwater in Yellow River Irrigation Districts using stable isotopes and Bayesian model*

ZHANG Yan[1], ZHANG Qiuying[2**], LI Fadong[3,4], ZHANG Xin[1], BI Zhilei[1], ZHANG Qiang[1]

(1. Shaanxi Key Laboratory of Earth Surface System and Environmental Carrying Capacity, College of Urban and Environmental

* 国家自然科学基金项目(41601017, 41771292, 41271047)、陕西省自然科学基础研究项目(2017JQ4001)、中国博士后基金项目(2015M572591)和陕西省教育厅科研计划项目(17JK0771)资助

** 通信作者: 张秋英, 主要研究方向为流域水环境。E-mail: zhangqy@craes.org.cn
张妍, 主要研究方向为农业生态水循环与环境氮污染。E-mail: yanz@nwu.edu.cn

收稿日期: 2018-09-29 接受日期: 2018-11-27

* The study was supported by the National Natural Science Foundation of China (41601017, 41771292, 41271047), the Natural Science Foundation Research Project of Shaanxi Province (2017JQ4001), the Postdoctoral Science Foundation of China (2015M572591), and the Scientific Research Plan Projects of Shaanxi Education Department (17JK0771).

** Corresponding author, E-mail: zhangqy@craes.org.cn

Received Sep. 29, 2018; accepted Nov. 27, 2018

Sciences, Northwest University, Xi'an 710127, China; 2. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 3. Key Laboratory of Ecosystem Network Observation and Modeling, Institute of Geographical Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 4. College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Nitrate (NO_3^-) pollution in groundwater has become a serious environmental problem across the world. It is very important to determine the sources of nitrogen contamination in order to prevent and control NO_3^- pollution in groundwater. This is because the intake of polluted water can increase health risk of methemoglobinemia and cancer in both aquatic lives and humans. There has been an increasing trend in NO_3^- pollution in groundwater in the Lower Yellow River Irrigation Districts. Once groundwater is polluted by NO_3^-, recovery efforts can be very daunting. The effective control and management of NO_3^- pollution require accurate identification of the actual sources of pollution. In this paper, the sources of NO_3^- in groundwater in the Lower Yellow River Irrigation District (Panzhuang Irrigation District) were identified using stable isotopes ($\delta^{15}N$ and $\delta^{18}O$) and the Bayesian model. The results showed that the range of NO_3^- concentrations in groundwater in the study area was 0.1–197.0 mg·L^{-1}, with a mean of 34.2 mg·L^{-1}. About 10% of the groundwater samples had NO_3^- concentration in excess of the maximal standard of nitrate level in drinking water in China (90 mg·L^{-1}). Samples were divided into three depths, including 0–30 m (shallow layer), 30–60 m (middle layer) and >60 m (deep layer). The average NO_3^- concentrations in shallow groundwater layer, middle layer and deep layer were 25.9 mg·L^{-1}, 39.7 mg·L^{-1} and 20.1 mg·L^{-1}, respectively. There were high NO_3^- concentrations in groundwater across Ningjin County, Wucheng County, Pingyuan County and Yucheng City. The composition of $\delta^{15}N$ was in the range of 0.72‰–23.93‰, with an average of 11.62‰. That of $\delta^{18}O$ was 0.49‰–22.50‰, with an average of 8.46‰. The values of $\delta^{15}N$ and $\delta^{18}O$ indicated that NO_3^- in groundwater in the study area mainly originated from chemical fertilizers, manure and sewage. The contributions of the four sources of NO_3^- (precipitation, chemical fertilizer, soil, manure and sewage) were quantified and estimated using the Bayesian model. The results showed that manure and sewage contributed the most to the overall NO_3^- level, with a mean NO_3^- contribution ratio of 56.2%. Chemical fertilizer was the second contributor, with a mean NO_3^- contribution ratio of 19.3%. The mean NO_3^- contribution ratio of precipitation and soil was 6.2% and 12.3%, respectively. After identification of NO_3^- pollution levels and sources, measures were required to reduce NO_3^- pollution in groundwater. Based on this study, the necessary measures included the construction of sewage pipeline and improving the utilization rate of chemical fertilizers in order to reduce NO_3^- pollution and improve water quality.

Keywords: Nitrogen pollution; Groundwater contamination; Nitrate; Stable isotopes; Bayesian model

地下水是主要的供水资源，过量的硝酸盐(NO_3^-)含量对饮用水安全构成巨大威胁，直接影响地下水资源作为供水资源的可持续性[1]。当饮用水中 NO_3^- 浓度达 90~140 mg·L^{-1} 时，在人体中经硝酸盐还原菌的作用，NO_3^-被还原生成亚硝酸盐，而亚硝酸盐可与血液中的血红蛋白结合形成高铁血红蛋白，引起婴儿患高铁血红蛋白症而发生窒息，也可导致孕妇自发性流产[2]。长期饮用高 NO_3^-含量的水，也可引发一些其他的健康问题，如增加患膀胱癌和卵巢癌的风险[3]。高浓度的 NO_3^-不仅威胁着人类的身体健康，也会加重水体的富营养化[4]。地下水一旦受到 NO_3^-污染，治理难度很大且费用很高，最根本的办法就是找到 NO_3^-的污染源头，从源头控制和减少 NO_3^-向地下水输送，这对控制和治理地下水 NO_3^-污染具有非常重要的意义。

地下水中 NO_3^-来源复杂多样，识别其来源的方法有很多，最简单和传统的方法是通过调查污染区的土地利用类型并结合水化学特征来分析污染源[5-6]。然而，由于氮循环中普遍存在复杂的物理和化学作用以及生物转化过程，传统方法难以准确判断 NO_3^-的来源及其经历的地球化学循环过程。氮氧同位素技术的出现为地下水 NO_3^-污染的来源追溯提供了一个重要的方法。由于不同来源的 NO_3^-具有不同的同位素组成，$\delta^{15}N$ 和 $\delta^{18}O$ 双同位素在示踪地下水 NO_3^-不同来源[7-10]、评价硝化/反硝化过程[11-12]等方面得到了广泛应用。刘君等[10]采用 NO_3^-的 $\delta^{15}N$ 和 $\delta^{18}O$ 相结合的方法对石家庄市地下水中的 NO_3^-来源、反硝化作用的发生进行了识别，判定其 NO_3^-主要来源于当地的化肥和动物粪肥。Liu 等[11]利用 $\delta^{15}N$ 和 $\delta^{18}O$ 技术研究了贵阳市地下水 NO_3^-的来源，发现夏季城郊地下水 NO_3^-主要来源于化肥和含氮有机物的硝化作用。通过 $\delta^{15}N$ 和 $\delta^{18}O$ 可以确定地下水中 NO_3^-的主要污染来源及其地球化学循环，但不能精确地知道每种污染源的贡献，因此需要借助模型来进一步估算各种来源对地下水中 NO_3^-的贡献比例[13]。贝叶斯模型是基于狄利克雷分布，在贝叶斯框架下构建的一个逻辑先验分布模型，综合考虑了同位素的时空变异性、反硝化反应中同位素分馏作用、NO_3^-的多个污染来源等因素[14]。双同位素数据结合贝叶斯模型可以精确量化不同污染源对地下水 NO_3^-的贡献

比例[15]。

黄河下游引黄灌区位于华北平原腹地，人类活动历史悠久，经历了长期的引黄灌溉和施肥耕作，氮肥施用量逐年增加，但是农业活动中氮肥的利用率低[9]，导致地下水 NO_3^-含量增加[16-17]，且工业及居民生活排污也对地下水造成了巨大的环境污染[13]。目前，华北平原地下水 NO_3^-污染的严峻现状得到较多关注[9,18]。黄河下游地区地下水 NO_3^-平均含量高达 45.3 mg·L^{-1}[19]，黄河三角洲地区地下水中 NO_3^-平均含量甚至高达 101 mg·L^{-1}[20]。潜水和承压水中 NO_3^-含量迅速上升会造成深层地下水污染[9]。然而，目前还少有该区地下水 NO_3^-污染来源的定量研究。本文选择黄河下游第二大引黄灌区——潘庄灌区为研究区，应用稳定同位素技术结合水化学识别地下水 NO_3^-的各种来源，并采用贝叶斯模型量化各种来源对地下水 NO_3^-的贡献比例，旨在为地下水资源管理和氮污染来源控制提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

潘庄引黄灌区位于华北平原山东省德州市西部(36.4°~38.0° N、115.75°~117.6° E)，是黄河下游第二大灌区，属于全国大型灌区。总土地面积 5.85×10^5 hm^2，其中耕地面积 3.33×10^5 hm^2，居民用地 9.10×10^4 hm^2，河道和坑塘面积 6.80×10^4 hm^2，其他占地面积 9.30×10^4 hm^2[21]。灌溉范围涉及山东省齐河、禹城、夏津、武城、平原、陵县、德城、宁津 8 个县市(图 1)。潘庄引黄灌区地处黄河冲积平原，地势平坦开阔，自西南向东北渤海湾倾斜。地貌以黄河冲积平原为主，属于暖温带大陆性季风气候区，四季分明，多年平均气温 11.7~14 ℃，多年平均蒸发量 1 000~1 200 mm，多年平均降雨量 582 mm。降雨时空分布不均，多集中在 6—9 月，其中 8 月份降雨量最大。太阳辐射总量 5 225 MJ·m^{-2}，日照时数 2 640 h。光热资源丰富，雨热同期，利于农业生产[13]。潘庄引黄灌区引水缓减了德州地区工农业生产和城乡人畜饮水等水资源短缺，改良了盐碱地，补充了地下水资源，促进了当地国民经济的快速持续发展，创造了巨大的社会经济效益。

地下水主要赋存并运动于第四系及新第三系松散沉积物之孔隙中，依据地下水的埋藏条件、水力性质和水质特征可划分为 3 个主要含水层组。第 1 含水层组为浅层地下水，埋深 0~60 m，含水层厚度 10~20 m。第 2 含水层组为中层微承压咸水，埋深 60~200 m，含水层厚度 20 m 左右。第 3 含水层组为深层地下水，埋深 200~500 m，含水层厚度 15~40 m[22]。

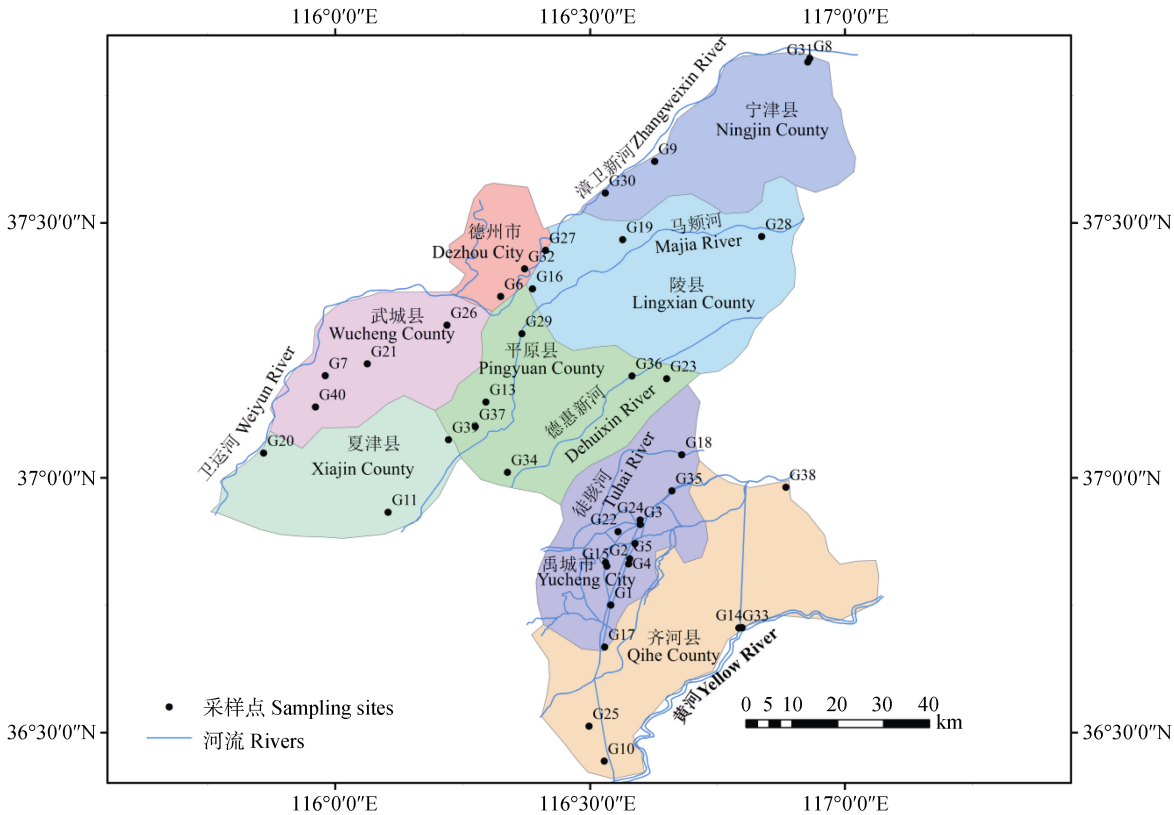

图 1 潘庄引黄灌区地下水采样点(G1-G40)分布图

Fig. 1 The distribution of groundwater sampling sites (G1-G40) in Panzhuang Irrigation District

含水层岩性以粉细砂、中细砂、中粗砂为主，单井出水量 20~80 $m^3 \cdot h^{-1}$。因受区域隔水层及咸水体的阻隔，深层地下水与浅层地下水基本无水力联系。在天然状态下，浅层地下水补给来源主要是降水入渗补给，其次是山前侧向径流流入补给、河道渗漏补给。深层地下水补给来源以水平径流为主，主要接受西部上游同层补给和南部基岩裂隙水的补给，总体径流方向由南西向北东运动，平均水力坡度 0.11‰~0.12‰。自 20 世纪 60 年代以来，随着地下水开采量的不断增加，研究区深层地下水超采漏斗相继形成，使地下水天然状态下的流场发生了改变，呈现出向漏斗中心汇流的特征[23]。

潘庄引黄灌区农垦历史悠久，土地利用率较高。研究区种植作物主要是夏玉米(*Zea mays* L.)和冬小麦(*Triticum aestivum* L.)。主要使用的化肥种类有碳铵、尿素和缓释肥等[13]。长期以来存在施用单元肥料和过量施肥等问题，导致土壤的养分结构发生较大变化，养分比例失调，致使土壤肥力状况仍然满足不了农作物产量日益增长的需要，各种环境问题如 NO_3^-淋失等问题凸显。除了农业区氮肥施用是水体 NO_3^-的潜在污染来源，潘庄引黄灌区内还有大量不同种类的工厂企业，大部分企业污水未经处理直接排入河道，这些废水中硝态氮和铵态氮平均含量分别为 16.81 $mg \cdot L^{-1}$ 和 0.55 $mg \cdot L^{-1}$[9,24]。

1.2　样品的采集与分析

根据当地的水文地质条件和《采样方案设计技术规定》(GB12997—97)中规定的水质量控制、质量表征、污染物鉴别采样方案的原则，设置了水样点网格布设。于 2013 年 9 月采集 40 个地下水样品(图 1)，采集的地下水包括 36 个浅层地下水和 4 个中层承压微咸水。对各个取样点进行 GPS 定位，并在现场测定 pH、EC、溶解氧(DO)和氧化还原电位(ORP)。

将全部水样过 0.45 $\mu mol \cdot L^{-1}$ 醋酸纤维素滤膜，然后用戴安离子色谱仪(ICS-900，美国)测定阴离子(Cl^-、NO_3^-、SO_4^{2-})含量，采用 ICP-OES 分析阳离子(K^+、Ca^{2+}、Na^+、Mg^{2+})含量，用硫酸滴定法测定 HCO_3^-含量。$\delta^{15}N$ 与 $\delta^{18}O$ 经“离子交换法”[25]前处理之后，采用气体稳定同位素质谱仪(MAT-253)测定。所有离子含量和 $\delta^{15}N$ 与 $\delta^{18}O$ 均在中国科学院地理科学与资源研究所理化分析中心测定。

1.3　贝叶斯混合模型

使用贝叶斯稳定同位素混合模型计算各种污染来源的贡献比例[26]，表达式为:

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^{K} P_k (S_{jk} + c_{jk}) + \varepsilon_{ij} \tag{1}$$

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

$$c_{jk} \sim N(\lambda_{jk}, \tau_{jk}^2) \tag{3}$$

$$\varepsilon_{ij} \sim N(0, \sigma_j^2) \tag{4}$$

式中: X_{ij} 表示混合物 i 同位素 j 的 δ 值; P_k 表示来源 k 的比例; S_{jk} 表示第 k 个来源的第 j 种同位素的 δ 值，服从均值为 μ 方差的正态分布; c_{jk} 表示第 k 个来源的 j 同位素的分馏系数，服从均值为 λ 方差为 τ 的正态分布; ε 是残余误差，表示其他各个混合物间无法量化的方差，其均值和标准差在通常情况下均为 0。本文采用贝叶斯混合模型定量计算了 4 种潜在来源(大气降水、土壤氮、化肥、污水和粪便)对地下水中 NO_3^-的贡献比率，这 4 种来源的同位素值参照文献[13]。

2　结果与分析

2.1　地下水的水文地球化学特征

由表 1 可知，潘庄引黄灌区地下水的 pH 含量范围为 6.99~8.28，均值为 7.48，属偏碱性水质。EC 的含量范围为 770~7 090 $\mu S \cdot cm^{-1}$。地下水中阴离子以 HCO_3^-离子为主，SO_4^{2-}和 Cl^-次之; 阳离子以 Na^+离子为主，Ca^{2+}离子次之。阴离子中 HCO_3^-离子含量 294.5~1 259.4 $mg \cdot L^{-1}$; 阳离子中 Na^+离子含量为 48.7~627.2 $mg \cdot L^{-1}$。水组成反映了碳酸盐岩溶解的影响。华北平原土壤盐碱化严重，盐渍土中含有大量的 $NaHCO_3$ 和 Na_2HCO_3，随灌溉和降水从土壤中溶解进入地表水和地下水[27]。DO 含量范围为 0.01~6.70 $mg \cdot L^{-1}$，反映了补给条件和反硝化发生的可能[28]。NO_3^-含量介于 0.1~197.0 $mg \cdot L^{-1}$，平均值为 34.2 $mg \cdot L^{-1}$。从变异系数来看，离子中 NO_3^-变异系数最大，达 139.4%，大于 100%，表明 NO_3^-离子空间变异大，可能是因为地下水流动过程中，不同的水文地质条件以及人类活动如农田施肥、污水排放等导致地下水水化学特征的空间变异增大[29]。

由图 2 可以看出，EC、HCO_3^-、SO_4^{2-}、Cl^-、Ca^{2+}、Na^+、Mg^{2+}、K^+随着地下水深的增加而出现先增加后减少的趋势，最大值出现在井深 40~60 m。浅层地下水(<60 m)的 NO_3^-含量高于中层地下水(>60 m)，最大值为 197.0 $mg \cdot L^{-1}$，出现在井深 40~60 m。为分析探讨地下水 NO_3^-含量随井深的变化规律，依据所取地下水样的埋藏深度，将水样划分为 3 组: 井深<30 m、30~60 m 和>60 m 的地下水。不同井深的地下水 NO_3^-平均含量存在差异。井深<30 m 的地下水 NO_3^-平均含量为 25.9 $mg \cdot L^{-1}$; 井深在 30~60 m，NO_3^-平均含量最高，达 39.7 $mg \cdot L^{-1}$; 井深>60 m 的地下水，NO_3^-平均含量最小，为 20.1 $mg \cdot L^{-1}$。

表 1 潘庄引黄灌区地下水水化学特征

Table 1 The statistic characteristics of hydrochemical concentrations of groundwater in Panzhuang Irrigation District

	最小值 Min.	最大值 Max.	平均值 Mean	标准差 Standard deviation	变异系数 Variation Coefficient (%)	超标率 Over-standard rate (%)
Ca^{2+} (mg·L^{-1})	37.7	716.9	149.1	116.3	78.0	
Mg^{2+} (mg·L^{-1})	21.5	260.4	86.4	46.3	53.6	
Na^{+} (mg·L^{-1})	48.7	627.2	247.6	128.4	51.8	
K^{+} (mg·L^{-1})	0.1	20.0	4.9	3.7	74.9	
HCO_3^- (mg·L^{-1})	294.5	1 259.4	689.2	215.1	31.2	
SO_4^{2-} (mg·L^{-1})	37.7	1 370.1	343.4	281.8	82.1	
Cl^- (mg·L^{-1})	32.7	1 358.8	256.4	228.2	89.0	
NO_3^- (mg·L^{-1})	0.1	197.0	34.2	47.7	139.4	10
EC (μS·cm^{-1})	770.00	7 090.00	2 187.20	1 318.07	60.26	
pH	6.99	8.28	7.48	0.30	3.96	
DO (mg·L^{-1})	0.01	6.70	2.41	2.09	86.72	
ORP (mV)	−156.40	300.00	79.20	155.11	195.85	

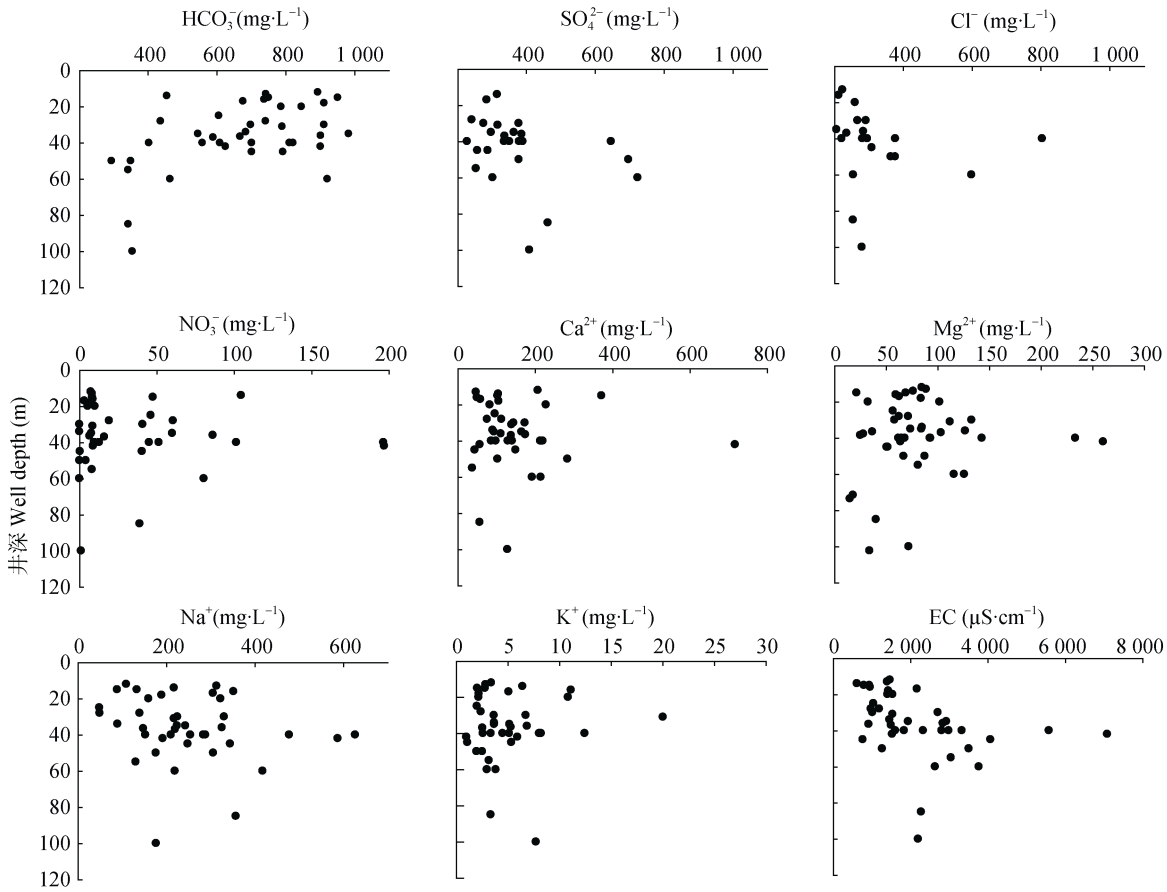

图 2 潘庄引黄灌区地下水 EC 和主要离子含量与井深的关系

Fig. 2 The relationship between EC and ion concentrations vs. well depth in groundwater in Panzhuang Irrigation District

2.2 地下水 NO_3^-空间分布特征

由表 1 可以看出，潘庄灌区地下水中存在 NO_3^-污染，有 10%的样点超过《生活饮用水卫生标准》(GB5749—2006)中 NO_3^-的上限值 90 mg·L^{-1}。总体上看，本研究区西北部地下水 NO_3^-含量很低，普遍小于 45 mg·L^{-1}；而东北部 NO_3^-含量较高，其中，宁津县、武城县、平原县和陵县有大片区域 NO_3^-含量超过 45 mg·L^{-1}(图 3)。

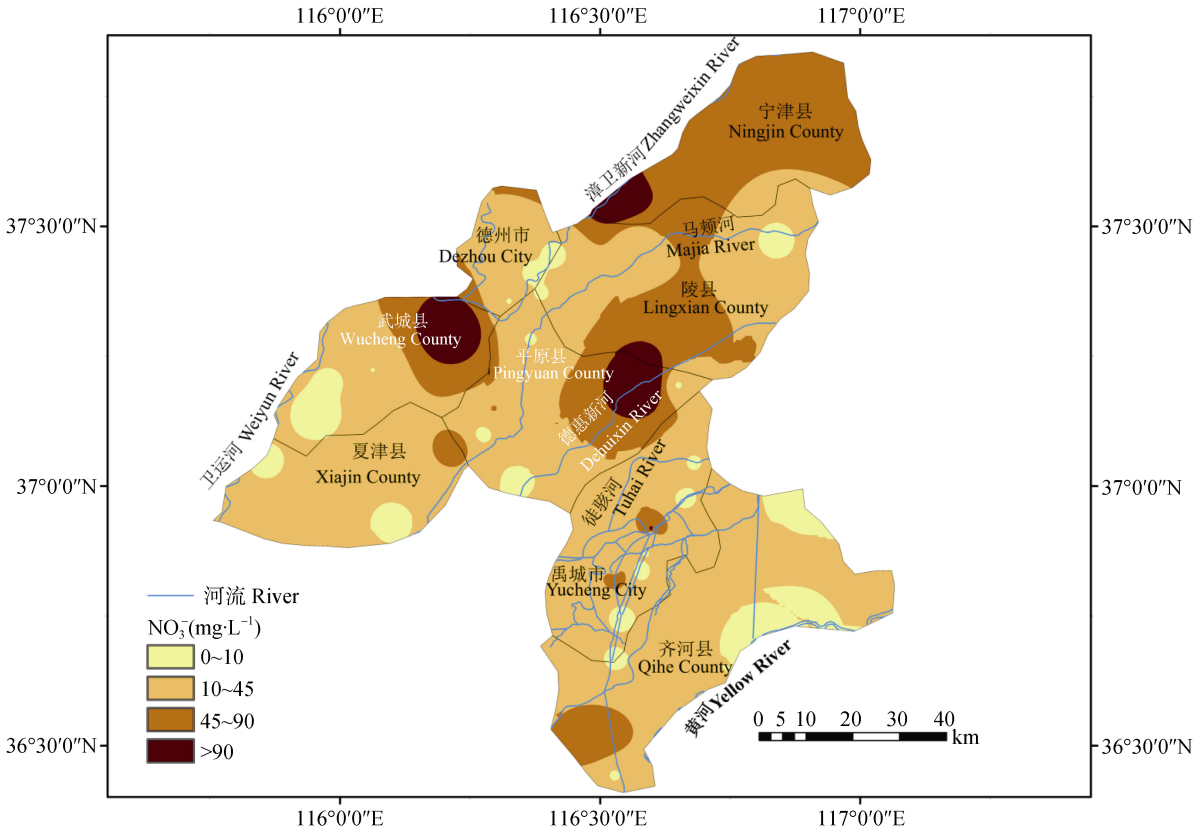

图 3　潘庄引黄灌区地下水 NO_3^-含量的空间分布

Fig. 3　The spatial distribution of NO_3^- concentration of groundwater in Panzhuang Irrigation District

2.3　地下水 NO_3^-氮氧同位素组成及各种来源贡献率

地下水 NO_3^-的 $\delta^{15}N$ 和 $\delta^{18}O$ 组成范围分别为 0.72‰~23.93‰和 0.49‰~22.50‰(图 4)。地下水中 $\delta^{15}N$ 和 $\delta^{18}O$ 与 NO_3^-浓度之间的相关关系比较复杂，不存在 $\delta^{15}N$ 和 $\delta^{18}O$ 值随 NO_3^-浓度减少而增加的趋势，说明大部分地下水样品中 NO_3^-的 $\delta^{15}N$ 和 $\delta^{18}O$ 值基本反映了源的同位素特征。

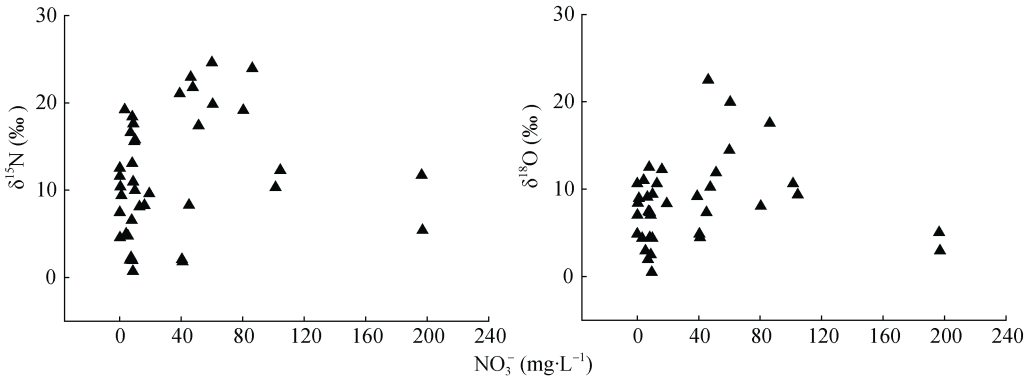

图 4　潘庄引黄灌区地下水中 $\delta^{15}N$ 和 $\delta^{18}O$ 与 NO_3^-的关系图

Fig. 4　The relationship between $\delta^{15}N$ and $\delta^{18}O$ vs. NO_3^- concentration in groundwater in Panzhuang Irrigation District

40 个地下水样品中，有 28 个样品氮氧同位素值落在粪便和污水区域内(图 5)，说明潘庄灌区地下水中 NO_3^-的主要来源是粪便和污水。有 8 个样品的氮氧同位素值落在化肥区域内，说明农业灌区化肥的使用是地下水 NO_3^-污染的另一个重要来源。由于化肥与粪便和污水在双同位素分布图上有大部分重叠，农田化肥施入经土壤中矿化作用转化为硝态氮，进而淋溶到地下水。另外 4 个样品的氮氧同位素值未落在划定的区域内(图 5)，这 4 个点 NO_3^-的 $\delta^{15}N/\delta^{18}O$ 比值均不为 2∶1，且这 4 个点的 DO 均大于 0.2

mg·L^{-1}，不利于发生反硝化[30]，因此这些地下水样点 NO_3^-污染是大气降水和污水共同作用的结果。

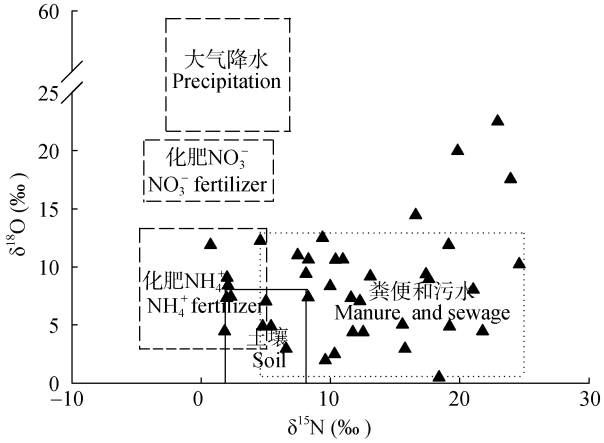

图 5 潘庄引黄灌区地下水中 NO_3^-的 $\delta^{15}N$ 和 $\delta^{18}O$ 关系图(不同来源的 $\delta^{15}N$ 和 $\delta^{18}O$ 范围来自文献[9,13])

Fig. 5 Relationship between $\delta^{15}N$ and $\delta^{18}O$ of NO_3^- in groundwater in Panzhuang Irrigation District ($\delta^{15}N$ and $\delta^{18}O$ of various sources from references [9,13])

利用贝叶斯混合模型计算了大气降水、土壤氮、化肥、粪便和污水对潘庄灌区地下水 NO_3^-污染的贡献率。由图 6 可知，粪便和污水的贡献率最大，贡献率介于 35.1%~80.5%，平均贡献率为 56.2%；化肥的贡献率仅次于粪便和污水，介于 4.9%~31.7%，平均贡献率为 19.3%；大气降水和土壤的贡献率较小，贡献率分别为 6.2%和 12.3%。

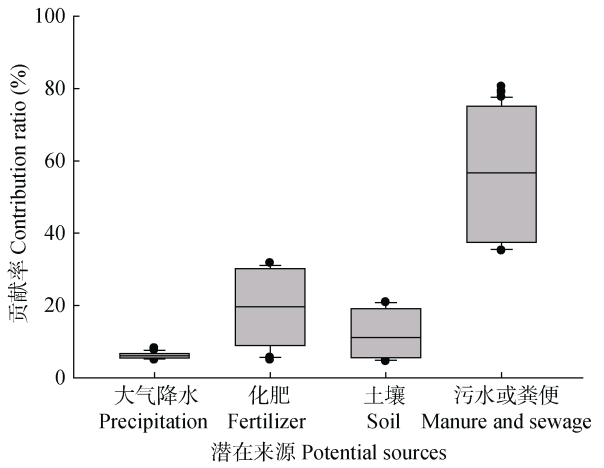

图 6 潘庄引黄灌区地下水 NO_3^-潜在来源对地下水 NO_3^-的贡献率

Fig. 6 The contribution ratios of different potential sources to NO_3^- in groundwater in Panzhuang Irrigation District

3 讨论与结论

本研究利用氮氧同位素初步判断出地下水 NO_3^-的污染来源，利用贝叶斯混合模型进一步揭示了大气降水、土壤氮、化肥、粪便和污水对潘庄灌区地下水 NO_3^-污染的贡献率。NO_3^-的氮氧同位素结合贝叶斯模型结果表明，粪便和污水的贡献率最大，平均贡献率达 56.2%。潘庄引黄灌区内有大量不同种类的工厂企业，如印刷厂、造纸厂、橡塑铝塑制品厂、钢铁厂、石油加工厂、机械加工厂等高污染企业，大部分工业污水未经处理直接排入河道，且这些企业采取昼关夜排的策略来躲避政府和环保部门的监测[13,31]，所排放的工业废水中污染物主要以氨态氮和总氮为主[32]。此外，经调查，研究区居住地成片分布，尚无完善的排污管道，除了随意排放的生活污水和生活垃圾外，居民所用旱厕所容纳的粪尿会携带大量营养物质渗入土壤甚至进入地下水中[33]。研究区内还有较多分散的养殖场，以前畜禽废弃物多作为有机肥施用于农田，近年来由于当地劳动力外流和化肥使用量的增大，畜禽粪便直接堆积。我国全年禽畜粪便的氮素总量约为 16 亿 t，还田利用氮素量占 50%，15%的氮素通过挥发作用进入大气，13%的氮素堆置废弃，流失总量高达 7.8×10^5 万 t。因畜禽排泄物已远远超过配套农田的消纳量，致使畜禽粪尿随着径流直接进入沟渠以及土壤[34]。NO_3^-具有很高的迁移率，很容易从土壤中淋溶渗出进入地下影响地下水水质[24]。

化肥的贡献率仅次于粪便和污水，平均贡献率为 19.3%。禹城市、齐河县部分地区也存在地下水 NO_3^-高的现象。华北平原是我国主要的粮食主产区，地下水超采严重，农业活动中氮肥消耗量已达 450~600 kg·hm^{-2}，远远超过作物生长所需氮量，且高于世界其他国家的氮肥施用量[35]。研究表明，肥料当季利用率较低，氮肥为 30%~35%、磷肥为 10%~20%、钾肥为 35%~50%[9]。为增加小麦和玉米产量，华北平原化肥施用量逐年增长。据统计资料[36-37]，山东省化肥施用量从 20 世纪 90 年代至今呈稳定增长的趋势(图 7a)。1993 年，山东省化肥平均施用量为 2.8×10^6 t，而到 2013 年，该省化肥平均施用量增加到 4.8×10^6 t。目前，山东省农田施用的肥料仍以尿素、硝铵、磷酸二铵和亚硝铵等氮肥和复合肥为主。氮肥施用量占 34.21%，复合肥占 45.53%，磷肥占 10.49%，钾肥占 9.76%。潘庄灌区是山东省的重要农业生产区，近年来的化肥施用量也呈逐年增加的趋势(图 7b)。1993 年，该区域化肥施用总量为 1.6×10^5 t，到 2013 年，潘庄灌区化肥施用总量增长到 2.9×10^5 t，复合肥增长最为明显。潘庄引黄灌区化肥施用主要以氮肥和复合肥为主，在 2013 年这两种肥料施用量分别占化肥总施用量的 43.6%和 33.7%。与山东省肥料构成相比，潘

庄灌区氮肥施用比例过高，而过高的氮素投入和低的作物吸收率导致农田土壤氮的大量累积。土壤剖面累积的硝态氮如果不及时被作物吸收利用，在较强降雨和大量灌溉条件下，将向下移动逐渐脱离作物根区，使其生物有效性降低，同时可能淋失直接进入浅层地下水[38]。因此，农田氮随降水和农作物灌溉等流失是农业灌区水体 NO_3^-含量增加的一个主要原因。黄河下游地区普遍存在过量施肥、肥料利用率偏低、NO_3^-流失严重等现象，对地下水水质安全构成了极大的威胁。

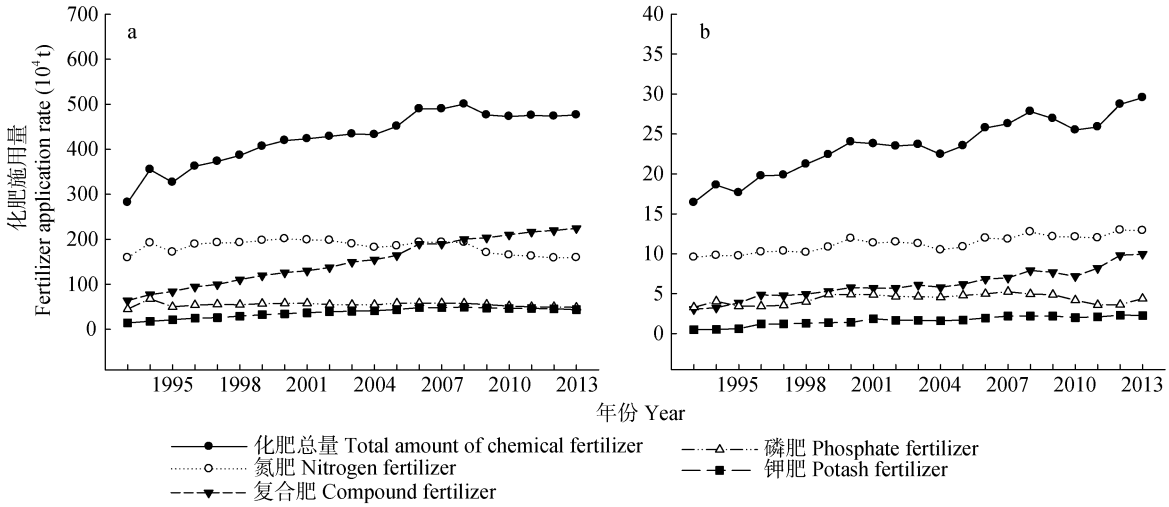

图 7　1993—2013 年山东省(a)和潘庄灌区(b)化肥施用量年变化

Fig. 7　The changes of fertilizer application in Shandong Province (a) and Panzhuang Irrigation District (b) from 1993 to 2013

本研究中，潘庄灌区地下水 NO_3^-浓度介于 0.1~197.01 mg·L^{-1}，平均浓度为 34.2 mg·L^{-1}。有 10%的地下水样品超过了《生活饮用水卫生标准》中规定的 NO_3^-上限值 90 mg·L^{-1}。从地理位置上分析，宁津县、武城县、平原县和禹城市地下水 NO_3^-含量均较高。井深为 30~60 m 的地下水 NO_3^-平均含量(39.7 mg·L^{-1})高于井深<30 m 和井深>60 m。地下水 NO_3^-的 $\delta^{15}N$ 和 $\delta^{18}O$ 均值分别为 11.62‰和 8.46‰。贝叶斯混合模型计算结果表明，地下水中约有 56.2%的 NO_3^-来自粪便和污水，19.3%的 NO_3^-来自于农业化肥。为保护和改善研究区地下水水质，控制地下水 NO_3^-的进一步增长，需要从污染源入手采取如下措施：1)有关部门应以现在最严格的水资源管理制度和限制纳污红线考核制度为契机，严格监管各排污口污水的不达标排放。同时，加强污水管道建设，进一步提高污水处理率。2)加强畜禽粪便的管理，粪便堆放处必须有防渗措施，并妥善处理。同时鼓励合理地将其转化为有机肥。3)提高化肥的利用效率，加强引黄灌区的化肥施用管理。

参考文献 References

[1] SAJEDI-HOSSEINI F, MALEKIAN A, CHOUBIN B, et al. A novel machine learning-based approach for the risk assessment of nitrate groundwater contamination[J]. Science of the Total Environment, 2018, 644: 954–962

[2] DAN-HASSAN M A, OLASEHINDE P I, AMADI A N, et al. Spatial and temporal distribution of nitrate pollution in groundwater of Abuja, Nigeria[J]. International Journal of Chemistry, 2012, 4(3): 104

[3] LIU J, JIANG L H, ZHANG C J, et al. Nitrate-nitrogen contamination in groundwater: Spatiotemporal variation and driving factors under cropland in Shandong Province, China[J]. Earth and Environmental Science, 2017, 82(1): 012059

[4] 刘贯群, 周书玉, 黄修东, 等. 多种方法识别青岛大沽河平原区地下水硝酸盐污染来源[J]. 环境科学学报, 2017, 37(1): 347–356
LIU G Q, ZHOU S Y, HUANG X D, et al. Multiple methods to recognize sources of underground water nitrate contamination in plain area of Dagu River, Qingdao, China[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, 37(1): 347–356

[5] 刘光栋, 吴文良, 刘仲兰, 等. 华北农业高产粮区地下水面源污染特征及环境影响研究——以山东省桓台县为例[J]. 中国生态农业学报, 2005, 13(2): 125–129
LIU G D, WU W L, LIU Z L, et al. Characteristics and environmental impact of non-point pollution of groundwater under the high-yield farmlands of North China — A case study from Huantai County, Shandong Province[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2005, 13(2): 125–129

[6] 高新昊, 江丽华, 刘兆辉, 等. 山东省农村地区地下水硝酸盐污染现状调查与评价[J]. 中国农业气象, 2011, 32(1): 89–93
GAO X H, JIANG L H, LIU Z H, et al. Investigation and evaluation on nitrate contamination status of groundwater in rural areas of Shandong Province[J]. Chinese Journal of

Agrometeorology, 2011, 32(1): 89–93

[7] FERNÁNDEZ E, GRILLI A, ALVAREZ D, et al. Evaluation of nitrate levels in groundwater under agricultural fields in two pilot areas in central Chile: A hydrogeological and geochemical approach[J]. Hydrological Processes, 2017, 31(6): 1206–1224

[8] STOEWER M M, KNÖLLER K, STUMPP C. Tracing freshwater nitrate sources in pre-alpine groundwater catchments using environmental tracers[J]. Journal of Hydrology, 2015, 524: 753–767

[9] ZHANG Y, LI F D, ZHANG Q Y, et al. Tracing nitrate pollution sources and transformation in surface- and ground-waters using environmental isotopes[J]. Science of the Total Environment, 2014, 490: 213–222

[10] 刘君, 陈宗宇. 利用稳定同位素追踪石家庄市地下水中的硝酸盐来源[J]. 环境科学, 2009, 30(6): 1602–1607
LIU J, CHEN Z Y. Using stable isotope to trace the sources of nitrate in groundwater in Shijiazhuang[J]. Environmental Science, 2009, 30(6): 1602–1607

[11] LIU C Q, LI S L, LANG Y C, et al. Using δ^{15}N- and δ^{18}O-values to identify nitrate sources in karst ground water, Guiyang, Southwest China[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(22): 6928–6933

[12] 鲁垠涛, 刘芳, 姚宏, 等. 北京密云水库小流域地下水硝酸盐污染来源示踪[J]. 环境化学, 2016, 35(1): 180–188
LU Y T, LIU F, YAO H, et al. Source analysis of nitrate pollution source in groundwater in a small watershed of Miyun Reservoir in Beijing[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(1): 180–188

[13] 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

[14] 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

[15] KIM K H, YUN S T, MAYER B, et al. Quantification of nitrate sources in groundwater using hydrochemical and dual isotopic data combined with a Bayesian mixing model[J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2015, 199: 369–381

[16] SERIO F, MIGLIETTA P P, LAMASTRA L, et al. Groundwater nitrate contamination and agricultural land use: A grey water footprint perspective in southern Apulia Region (Italy)[J]. Science of the Total Environment, 2018, 645: 1425–1431

[17] ZHAO T Q, XU H H, He Y X, et al. Agricultural non-point nitrogen pollution control function of different vegetation types in riparian wetlands: A case study in the Yellow River wetland in China[J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, 21(7): 933–939

[18] JU X T, KOU C L, ZHANG F S, et al. Nitrogen balance and groundwater nitrate contamination: Comparison among three intensive cropping systems on the North China Plain[J]. Environmental Pollution, 2006, 143(1): 117–125

[19] CHEN J Y. Holistic assessment of groundwater resources and regional environmental problems in the North China Plain[J]. Environmental Earth Sciences, 2010, 61(5): 1037–1047

[20] CHEN J Y, TANIGUCHI M, LIU G Q, et al. Nitrate pollution of groundwater in the Yellow River delta, China[J]. Hydrogeology Journal, 2007, 15(8): 1605–1614

[21] 王学军, 刘慧霞, 李元波. 潘庄灌区续建配套和节水改造现状与成效[J]. 水利科技与经济, 2012, 18(6): 63–64
WANG X J, LIU H X, LI Y B, et al. Present situation and effect of continued construction and water-saving transformation in the Panzhuang Irrigation Area[J]. Water Conservancy Science and Technology and Economy, 2012, 18(6): 63–64

[22] 张芳, 李发东, 李静, 等. 德州引黄灌区主要河系水化学空间特征分析[J]. 中国生态农业学报, 2013, 21(4): 487–493
ZHANG F, LI F D, LI J, et al. Hydrochemical characteristics of surface water in main rivers of the irrigation districts in the downstream of Yellow River[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2013, 21(4): 487–493

[23] 刘桂仪. 鲁北平原深层地下水开发与环境问题[J]. 水文地质工程地质, 2001, 28(3): 43–45
LIU G Y. The exploitation and environmental problems of deep groundwater in northern Shandong Plain[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2001, 28(3): 43–45

[24] JIA L, WANG W Y, LI Y H, et al. Heavy metals in soil and crops of an intensively farmed area: A case study in Yucheng City, Shandong Province, China[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2010, 7(2): 395–412

[25] SILVA S R, GING P B, LEE R W, et al. Forensic applications of nitrogen and oxygen isotopes in tracing nitrate sources in urban environments[J]. Environmental Forensics, 2002, 3(2): 125–130

[26] 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

[27] GHAZARYAN K, CHEN Y N. Hydrochemical assessment of surface water for irrigation purposes and its influence on soil salinity in Tikanlik oasis, China[J]. Environmental Earth Sciences, 2016, 75(5): 383

[28] PIÑA-OCHOA E, ÁLVAREZ-COBELAS M. Denitrification in aquatic environments: A cross-system analysis[J]. Biogeochemistry, 2006, 81(1): 111–130

[29] 蒋勇军, 吴月霞, GROVES C, 等. 利用因子分析确定岩溶地下河系统水质的影响因素[J]. 水文地质工程地质, 2009, 36(4): 1–7
JIANG Y J, WU Y X, GROVES C, et al. Identification of influencing factors of groundwater quality variation using factor analysis[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2009, 36(4): 1–7

[30] 贺国平, 刘培斌, 慕星, 等. 永定河冲洪积扇地下水中硝酸盐来源的同位素识别[J]. 水利学报, 2016, 47(4): 582–588
HE G P, LIU P B, MU X, et al. Identification of nitrate sources in groundwater in the Yongding River alluvial fan with isotope technology[J]. Journal of Hydraulic Engineering, 2016, 47(4): 582–588

[31] ZHANG Y, LI F D, ZHAO G S, et al. An attempt to evaluate the recharge source and extent using hydrogeochemistry and stable isotopes in North Henan Plain, China[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2014, 186(8): 5185–5197

[32] 张琳, 高翔. 我国废水中主要污染物排放情况分析[J]. 统计学与应用, 2018, 7(2): 134–140
ZHANG L, GAO X. Analysis on the discharge of main pollutants from wastewater in China[J]. Statistics and Application, 2018, 7(2): 134–140

[33] 闫亚男, 张列宇, 席北斗, 等. 改良化粪池/地下土壤渗滤系统处理农村生活污水[J]. 中国给水排水, 2011, 27(10): 69–72
YAN Y N, ZHANG L Y, XI B D, et al. Treatment of rural domestic sewage by modified septic tanks/subsurface soil infiltration system[J]. China Water & Wastewater, 2011, 27(10): 69–72

[34] 石鹏飞, 郑媛媛, 赵平, 等. 华北平原种养一体规模化农场氮素流动特征及利用效率——以河北津龙循环农业园区为例[J]. 应用生态学报, 2017, 28(4): 1281–1288
SHI P F, ZHENG Y Y, ZHAO P, et al. Nitrogen flow characteristic and use efficiency in mixed crop-livestock system in North China Plain: Hebei Jinlong Circular Agriculture Farm as an example[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2017, 28(4): 1281–1288

[35] 王仕琴, 郑文波, 孔晓乐. 华北农区浅层地下水硝酸盐分布特征及其空间差异性[J]. 中国生态农业学报, 2018, 26(10): 1476–1482
WANG S Q, ZHENG W B, KONG X L. Spatial distribution characteristics of nitrate in shallow groundwater of the agricultural area of the North China Plain[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2018, 26(10): 1476–1482

[36] 山东省统计局. 山东统计年鉴 1993—2013[M]. 北京: 中国统计出版社, 1993—2013
Shandong Provincial Bureau of Statistics. Statistical Yearbook of Shandong 1993–2013[M]. Beijing: China Statistics Press, 1993–2013

[37] 德州市统计局. 德州统计年鉴 1993—2013[M]. 德州: 德州市统计局, 1993—2013
Dezhou Bureau of Statistics. Dezhou Statistical Yearbook 1993–2013[M]. Dezhou: Dezhou Bureau of Statistics, 1993–2013

[38] 杨静, 肖天昀, 李海波, 等. 江汉平原地下水中硝酸盐的分布及影响因素[J]. 中国环境科学, 2018, 38(2): 710–718
YANG J, XIAO T Y, LI H B, et al. Spatial distribution and influencing factors of the NO_3^-N concentration in groundwater in Jianghan Plain[J]. China Environmental Science, 2018, 38(2): 710–718