

九龙江流域地表水中硝酸盐来源辨析

陈惟财^{1,3}, 陈伟琪^{2*}, 张珞平², 洪华生²

(1. 中国科学院亚热带农业生态研究所, 长沙 410125; 2. 厦门大学环境科学研究中心, 厦门 361005; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 从九龙江流域遴选出 2 个典型小流域——仙都和五川小流域作为研究区, 于 2005 年春季运用¹⁵N 同位素示踪法对其地表水中硝酸盐来源进行研究. 结果表明, 仙都小流域地表水中溶解态总氮、硝氮和氨氮的浓度范围(以 N 计, 下同)分别为 1.47 ~ 5.31 mg/L、0.83 ~ 4.05 mg/L 和 0.21 ~ 0.36 mg/L, 硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 值(以样品相对于标准大气 N_2 的¹⁵N 与¹⁴N 比值的千分偏差表示)范围在 2.54‰ ~ 7.92‰ 之间; 五川小流域地表水中溶解态总氮、硝氮和氨氮的浓度范围分别为 1.14 ~ 5.56 mg/L、0.96 ~ 1.46 mg/L 和 0.12 ~ 1.28 mg/L, 硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 值范围在 -0.19‰ ~ 5.89‰ 之间. 对照不同来源的硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 特征值, 结合研究区的农作物种植和施肥状况, 得出如下结论: 仙都小流域地表水中硝酸盐主要来自无机化肥与土壤有机氮, 有机肥有一定的贡献; 五川小流域地表水中硝酸盐的来源以无机化肥与土壤有机氮为主, 有机肥的贡献很小; 2 个小流域地表水中硝酸盐的来源随时空变化而有差异, 与当地农作物种类及农田时令密切相关.

关键词: 农业非点源污染; 硝酸盐; 来源; 判别; 氮同位素; 示踪

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)06-1484-04

Identifying Sources of Nitrate in Surface Water of Jiulong River Watershed

CHEN Wei-cai^{1,3}, CHEN Wei-qi², ZHANG Luo-ping², HONG Hua-sheng²

(1. Institute of Subtropical Agriculture, Chinese Academy of Sciences, Changsha 410125, China; 2. Environmental Science Research Center, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 3. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Two representative catchments, Wuchuang catchment and Xiandu catchment, were selected from Jiulong River Watershed as study areas to trace sources of nitrate in surface water by using ¹⁵N isotope technique. In the spring of 2005, the surface water samples were twice collected from the catchments and determined for dissolved total nitrogen (DTN), nitrate nitrogen (NO_3^- -N), ammonia nitrogen (NH_4^+ -N) and $\delta^{15}\text{N}$ value of nitrate. The results showed that in the samples from Xiandu catchment, the concentration ranges of DTN, NO_3^- -N and NH_4^+ -N were 1.47-5.31 mg/L, 0.83-4.05 mg/L and 0.21-0.36 mg/L respectively, and the $\delta^{15}\text{N}$ values of nitrate ranged from 2.54‰ to 7.92‰; in the samples from Wuchuang catchment, the concentration ranges of DTN, NO_3^- -N and NH_4^+ -N were 1.14-5.56 mg/L, 0.96-1.46 mg/L and 0.12-1.28 mg/L respectively, and the $\delta^{15}\text{N}$ values of nitrate were between -0.19‰ and 5.89‰. In contrast with the typical ranges of $\delta^{15}\text{N}$ isotopic signature of nitrate from different sources and in consideration of the information of local crop planting circumstances and application of fertilizers, the data indicated that the first, the nitrate in the surface water of Xindu catchment mainly came from inorganic fertilizers and soil organic nitrogen, and some originated from organic fertilizers; the second, the nitrate in the surface water of Wuchuang catchment mostly flowed from inorganic fertilizers and soil organic nitrogen, and few derived from organic fertilizers; the third, the sources of nitrate varied with the sampling location and time and were dependent on the kinds of local crops and their planting seasons.

Key words: agricultural non-point source pollution; nitrate; source; identify; nitrogen isotope; trace

近年来,九龙江流域各个县市均注重发展地方经济,加快经济作物种植与畜禽养殖业发展,化肥农药的使用量及畜禽养殖的排污量呈上升趋势,伴随而来的农业非点源污染日益突出.九龙江沿江许多断面的监测结果显示“三氮”不同程度超标,部分水体已出现富营养化,临近九龙江河口的厦门海域赤潮亦时有发生.因此,开展有关九龙江流域农业非点源污染来源及其变化规律的研究,对提出预防控制措施,改善该流域水环境质量极有意义.

自 20 世纪 90 年代以来,国外学者已应用氮、氧等同位素示踪技术对地下水^[1~3]和地表水^[4~6]中污染物来源进行研究,对流域农业非点源污染亦做了

不少工作^[7~10].国内在这方面的研究起步较晚,为数较少,且主要集中于地下水^[11~15]与湖泊水体^[16~18]等,有关流域农业非点源污染的研究结果尚少见报道.本研究尝试运用¹⁵N 同位素示踪法对九龙江流域地表水中硝酸盐来源进行辨析,以期为该流域农业非点源污染的预防与控制提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 研究区概况及采样点布设

收稿日期: 2007-06-12; 修订日期: 2007-09-10

作者简介: 陈惟财 (1975 ~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为农业环境与生态系统管理, E-mail: cweic12345@163.com

* 通讯联系人, E-mail: wqchen@xmu.edu.cn

九龙江是福建省第二大河流,位于东经116°46′~118°02′,北纬24°23′~25°53′,地处经济较发达的福建省东南沿海,流经农业发展水平较高的漳州平原.

经现场勘查,本研究选取九龙江流域的仙都小流域和五川小流域作为研究区.仙都小流域位于九龙江西溪,漳州市芗城区仙都镇,地处东经117°34′,北纬24°38′,面积 1.80 km².五川小流域位于九龙江西溪中上游,漳州市南靖县山城镇,地处东经117°29′,北纬24°26′,面积 1.88 km².2个研究区内均无居民居住.

仙都小流域和五川小流域的采样点布设分别见图 1,其周边农作物种植状况表 1.2 个小流域内的农作物施肥状况相似,即香蕉:3 月份施1 000~2 000 kg/hm²(以干猪粪计,含氮量为 2.91%),3~5 月份施氮肥合计(碳酸氢铵、尿素,以 N 计,下同)400~600 kg/hm²;龙眼:3 月份施干猪粪1 000 kg/hm²,3~5 月份施氮肥合计 250~400 kg/hm²;柚子:3 月份施干猪

粪2 000 kg/hm²,3~5 月份施氮肥合计 450 kg/hm²;蔬菜:3 月份施干猪粪1 000~2 500 kg/hm²,3~5 月份施氮肥合计 300~500 kg/hm²;水稻:5 月份施氮肥合计 250~400 kg/hm²;竹子、林地:不施肥.

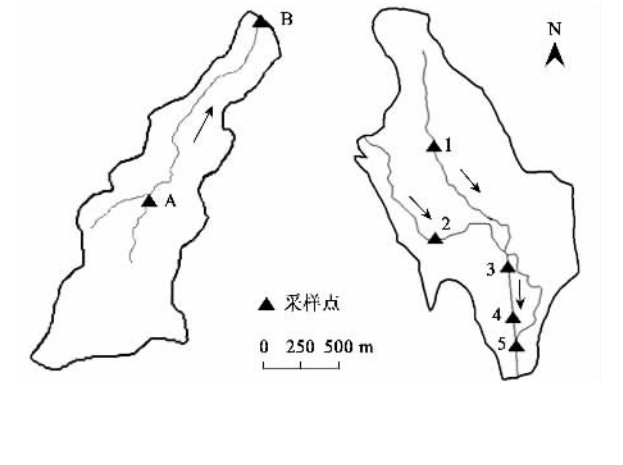


图 1 仙都和五川小流域采样点(箭头表示水流方向)
Fig. 1 Location of sampling sites in Xiandu and Wuchuang catchment

表 1 仙都与五川小流域采样点周边农作物种植状况

Table 1 Information of crops planted near sampling sites in Xiandu and Wuchuang catchment				
流域	采样点	采样点位置	周边农作物种植现状	备注
仙都小流域	1	上游的排水沟	香蕉、龙眼、柚子等	随季节无明显变化
	2	上游的排水沟	龙眼、竹子、树林等	随季节无明显变化
	3	排水沟汇合处下游	以豆角、黄瓜为主,少量香蕉等	部分蔬菜地在 5 月份改种水稻
	4	主排水渠的下游	以豆角、黄瓜为主,少量香蕉等	部分蔬菜地在 5 月份改种水稻
	5	小流域总出水口	以豆角、黄瓜为主,少量香蕉等	部分蔬菜地在 5 月份改种水稻
五川小流域	A	排水沟汇合处下游	以龙眼、柚子、树林为主,少量青枣等	随季节无明显变化
	B	小流域总出水口	以香蕉为主、部分地种植蔬菜等	部分蔬菜地在 5 月份改种水稻

1.2 样品采集与分析

用塑料小桶采集地表水样,静置几 min 待水中大颗粒砂土沉淀后,分装于矿泉水瓶,然后将水样置于冷藏箱,迅速带回实验室处理.

水样中硝酸盐采用改进的离子交换-扩散法富集浓缩^[19,20],步骤如下:首先将已通过 0.45 μm 醋酸纤维滤膜过滤的水样用聚乙烯管导入装有 Al₂O₃ 粉末(层析)的过滤柱过柱,其次将过柱后的水样导入装有 Bio-Rad AG1-X8 阴离子树脂的交换柱,再用 40.00 mL 的 2.00 mol/L KCl 溶液洗脱,然后在所得的洗脱液中加入定氮合金(达氏合金)与 MgO 粉末,用扩散法将 NO₃⁻ 还原成 NH₃,用稀硫酸吸收,最后将得到的(NH₄)₂SO₄ 溶液密封送往中国科学院南京土壤研究所在双进样质谱计 Finnigan MAT-251 上测定氮同位素值,结果以样品相对于标准大气 N₂ 的

¹⁵N与¹⁴N比值的千分偏差(δ¹⁵N)表示,测量总误差小于±1‰.

常规项目分析采用国家标准方法,即溶解态总氮(dissolved total nitrogen, DTN)采用过硫酸钾氧化-紫外分光光度法,氨氮(NH₄⁺-N)采用纳氏比色法,硝氮(NO₃⁻-N)采用紫外分光光度法(《水和废水监测分析方法》(第四版),国家环保总局编制).

2 结果与讨论

2.1 氮同位素示踪法的原理

氮元素在自然界存在多种同位素,其中¹⁴N和¹⁵N是稳定同位素.因氮元素在自然界参与了物理、化学、生物等许多过程,如挥发、矿化、硝化、反硝化等,导致氮同位素发生分馏^[21].因而,来源不同的硝酸盐氮同位素δ¹⁵N值一般在一个特征范围内变化:无

机化肥 - 7‰ ~ 5‰; 土壤有机氮 - 3‰ ~ 8‰; 有机肥与污水 7‰ ~ 25‰^[22]. 利用硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 特征值范围, 结合硝氮、氨氮浓度与农作物施肥状况, 以及土地利用方式, 可判别水体中硝酸盐的主要来源^[5].

2.2 仙都小流域地表水中硝酸盐来源辨析

分别于 2005-05-11、2005-05-26(非降雨期)在仙都小流域采集地表水样, 分析其溶解态总氮、硝氮、氨氮含量与硝酸盐中 $\delta^{15}\text{N}$ 值, 结果列于表 2.

表 2 仙都小流域地表水硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 值与溶解态总氮、硝氮、氨氮分析结果

Table 2 Concentrations of DTN, NO_3^- -N and NH_4^+ -N, and $\delta^{15}\text{N}$ values of nitrate in surface water samples from Xiandu catchment					
采样时间 /年-月-日	采样点	DTN /mg·L ⁻¹	NO_3^- -N /mg·L ⁻¹	NH_4^+ -N /mg·L ⁻¹	$\delta^{15}\text{N}$ /‰
2005-05-11	1	3.46	2.60	0.21	6.64
	2	1.47	0.83	0.28	2.54
	3	3.75	1.16	0.29	7.05
	4	3.79	1.52	0.24	7.20
	5	2.28	1.55	0.33	7.92
2005-05-26	1	5.31	4.05	0.25	5.54
	2	2.10	0.89	0.23	3.58
	3	2.77	1.24	0.26	5.55
	4	2.18	1.41	0.28	5.51
	5	2.05	1.43	0.30	6.49

从表 2 可知, 仙都小流域地表水中溶解态总氮、硝氮和氨氮的浓度范围分别为 1.47 ~ 5.31 mg/L、0.83 ~ 4.05 mg/L、0.21 ~ 0.33 mg/L, 含量均较低. 除采样点 1 的溶解态总氮、硝氮浓度相对较高外, 总体上各采样点之间的差异不显著.

仙都小流域地表水中硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 值范围落在 2.54‰ ~ 7.92‰ 之间. 随地表水的流向, 硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 值呈现从较高至低再升高的变化趋势, 2 次实验结果趋势相似, 且硝氮浓度亦表现出类似的升降趋势.

采样点 1 和采样点 2 分别位于小流域上游的 2 条排水沟. 2 次实验的溶解态总氮、硝氮浓度和 $\delta^{15}\text{N}$ 值, 采样点 1 均大于采样点 2. 对照来源不同的硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 特征值范围, 采样点 1 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值处于无机化肥(- 7‰ ~ 5‰)与土壤有机氮(- 3‰ ~ 8‰)来源的特征值范围的上限, 接近于有机肥与污水来源特征值范围(7‰ ~ 25‰)的下限, 且其硝氮浓度稍高, 结合当地的种植、施肥状况, 可判断采样点 1 地表水的硝酸盐主要来自无机化肥与土壤有机氮, 但有机肥亦有较大贡献. 采样点 2 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值均落在土壤有机氮来源的特征值范围之间, 较接近无机化肥来源的特征值范围的上限, 但其硝氮浓度较低, 说明该采

样点地表水中的硝酸盐基本上来自无机化肥与土壤有机氮, 有机肥的贡献较小, Mayer 等^[8]也曾得到类似的研究结果.

采样点 3 位于 2 条排水沟汇合处下游, 溶解态总氮、硝氮浓度、氨氮和 $\delta^{15}\text{N}$ 值明显比采样点 1、2 大, 其 $\delta^{15}\text{N}$ 值落在无机化肥与土壤有机氮来源特征值范围的上限, 有机肥与污水来源特征值范围的下限. 结合上游与当地的种植、施肥状况, 可判断此采样点地表水中的硝酸盐来源以无机化肥与土壤有机氮为主, 但有机肥也有一定的贡献.

采样点 4 位于采样点 3 的下游, 其溶解态总氮、硝氮浓度、氨氮和 $\delta^{15}\text{N}$ 值与采样点 3 差异较小, 说明其地表水中的硝酸盐来源与采样点 3 类似.

采样点 5 为整个小流域的出水口, 与采样点 4 和采样点 3 相比, 其溶解态总氮浓度最小, 而硝氮、氨氮浓度和 $\delta^{15}\text{N}$ 值均最大, 且其 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 5 个采样点之最, 已超过或非常接近有机肥与污水来源特征值范围的下限. 说明随地表水的流向, 有机肥对地表水中硝酸盐的贡献在逐渐增加. 显然, 这与该采样点周围种有大量蔬菜而施用较多有机肥密切相关.

就同一采样点而言, 随着时间的推移, 即从 5 月上旬到下旬, 地表水中硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 值呈变小的趋势(采样点 2 除外, 但其 2 次实验的测定值均落在无机化肥与土壤有机氮来源的特征值范围), 表明无机化肥与土壤有机氮对地表水中硝酸盐的贡献在增大. 这与当时的土地使用方式转变有关. 因 5 月上旬蔬菜将采摘完, 此时化肥使用量较少, 而 5 月下旬正值水稻种植期, 化肥施用量显著增加. Harrington 等^[5]也发现地表水中硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 与土地使用方式有很密切的关系.

2.3 五川小流域试验小区硝酸盐氮来源辨析

分别于 2005-04-29、2005-05-28 在五川小流域采样点 A、B 采集地表水样, 实验分析结果见表 3.

从表 3 可知, 五川小流域地表水中溶解态总氮、硝氮和氨氮浓度范围分别为: 1.14 ~ 5.56 mg/L、0.96 ~ 1.46 mg/L 和 0.12 ~ 1.28 mg/L, 其硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 值在 - 0.19‰ ~ 5.89‰ 之间, 基本上处于无机化肥与土壤有机氮来源的特征值范围.

采样点 A 为上游排水沟的汇合处, 其溶解态总氮、硝氮浓度、氨氮和 $\delta^{15}\text{N}$ 值均比与采样点 B 小, 且 $\delta^{15}\text{N}$ 值正处于无机化肥与土壤有机氮来源的特征值范围, 说明采样点 A 地表水的硝酸盐来源以无机化肥与土壤有机氮为主, 有机肥贡献很小. 这与该采样点周围主要种植果树而采用深施有机肥等措施密切相关.

表3 五川小流域地表水硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 值与溶解态总氮、硝氮、氨氮分析结果

Table 3 Concentrations of DTN, NO_3^- -N and NH_4^+ -N, and $\delta^{15}\text{N}$ values of nitrate in surface water samples from Wuchuang catchment

采样时间 /年-月-日	采样点	DTN /mg·L ⁻¹	NO_3^- -N /mg·L ⁻¹	NH_4^+ -N /mg·L ⁻¹	$\delta^{15}\text{N}$ /‰
2005-04-29	A	2.04	1.29	0.37	2.07
	B	5.56	1.31	1.28	5.89
2005-05-28	A	1.14	0.96	0.12	-0.19
	B	4.89	1.46	0.78	4.25

采样点 B 位于整个小流域的出水口,其溶解态总氮、硝氮浓度、氨氮和 $\delta^{15}\text{N}$ 值均高于采样点 A,且该点硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 值已接近无机化肥与土壤有机氮来源的特征值范围的上限,低于有机肥与污水来源特征值范围的下限,表明地表水中硝酸盐来源于有机肥的比例随水流流向逐渐增大,但仍以无机化肥与土壤有机氮为主,有机肥只占其中较小的一部分,其原因与下游种植大量香蕉、蔬菜而施用较多有机肥显然有关。

就同一采样点而言,5 月份的实验结果与 4 月份的相比,地表水中硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 值均呈现减小的趋势,表明五川小流域地表水中硝酸盐来源于无机化肥与土壤有机氮的比例正在增大。显然,这与当时种植的农作物由蔬菜改为水稻而加大化肥的施用量以及与施肥时间、降雨等有关^[7]。

3 结论

- (1)仙都小流域地表水中的硝酸盐主要来自无机化肥与土壤有机氮,但有机肥亦有一定的贡献。
- (2)五川小流域地表水中硝酸盐的来源以无机化肥与土壤有机氮为主,有机肥只占较小的一部分。
- (3)2 个小流域地表水中硝酸盐的来源随时空变化而有差异,与当地的农作物种类、施肥状况和农田时令密切相关。

参考文献:

[1] Lqbal M Z, Krothe N C, Spalding R F. Nitrogen isotope indicators of seasonal source variability to groundwater [J]. Environment Geology, 1997, **32**(3): 210-218.

[2] Oren O, Yechieli Y, Bohlke J K, et al. Contamination of groundwater under cultivated fields in an arid environment, central Arava Valley, Israel [J]. Journal of Hydrology, 2004, **290** (3/4): 312-328.

[3] Teppei F, Kevin M H, Paul F D, et al. A dual-isotope approach to the nitrogen hydrochemistry of an urban aquifer [J]. Applied Geochemistry, 2004, **19** (5): 709-719.

[4] Russell K M, Galloway J N, Macko S A, et al. Sources of nitrogen

in wet deposition to the Chesapeake Bay region [J]. Atmospheric Environment, 1998, **32** (14-15): 2453-2465.

[5] Harrington R R, Kennedy B P, Chamberlain C P, et al. ^{15}N enrichment in agricultural catchments: field patterns and applications to tracking Atlantic salmon (*Salmo salar*) [J]. Chemical Geology, 1998, **147** (3-4): 281-294.

[6] Curt M D, Aguado P, Sacherz G, et al. Nitrogen isotope ratios of synthetic and organic sources of nitrate water contamination in Spain [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2004, **151** (1/4): 135-142.

[7] Karr J D, Showers W J, Jennings G D. Low-level nitrate export from confined dairy farming detected in North Carolina streams using $\delta^{15}\text{N}$ [J]. Agriculture, Ecosystems and Environment, 2003, **95** (1): 103-110.

[8] Mayer B, Elizabeth W B, Christine G, et al. Sources of nitrate in rivers draining sixteen watersheds in the northeastern U.S.: Isotopic constrains [J]. Biogeochemistry, 2002, **57/58**: 171-197.

[9] Spoelstra J, Schiff L S, Elgood R J, et al. Tracing the Sources of exported nitrate in the Turkey lakes watershed Using $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ isotopic ratios [J]. Ecosystems, 2001, **4**(6): 536-544.

[10] Chang C C Y, Kendall C, Silva S R, et al. Nitrate stable isotope: tools for determining nitrate sources among different land uses in the Mississippi river basin [J]. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 2002, **59** (12): 1874-1885.

[11] 毕二平,李政红.石家庄市地下水氮污染分析[J].水文地质工程地质,2001,**28**(2):31-34.

[12] 张翠云,王昭,程旭学.张掖市地下水硝酸盐污染源的氮同位素研究[J].干旱区资源与环境,2004,**18**(1):79-85.

[13] 张翠云,张胜,李政红,等.利用氮同位素技术识别石家庄市地下水硝酸盐污染源[J].地球科学进展,2004,**19**(2):183-191.

[14] 金赞芳,王飞儿,陈英旭,等.城市地下水硝酸盐污染及成因分析[J].土壤学报,2004,**41**(2):252-258.

[15] 杨琰,蔡鹤生,刘存富,等. NO_3^- 中 ^{15}N 和 ^{18}O 同位素新技术在岩溶地区地下水氮污染研究中的应用——以河南林州食管癌高发区研究为例[J].中国岩溶,2004,**23**(3):206-212.

[16] 邢光熹,曹亚澄,施书莲,等.太湖地区水体氮的污染源和反硝化[J].中国科学(B辑),2001,**31**(2):130-137.

[17] 肖化云,刘从强,李思亮.贵阳地区夏季雨水硫和氮同位素地球化学特征[J].地球化学,2003,**32**(3):248-254.

[18] 肖化云,刘从强.湖泊外源氮输入与内源氮释放辨析[J].中国科学(D辑),2003,**33**(6):576-582.

[19] 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**: 22-26.

[20] 陈伟琪,陈惟财,张路平,等.流域地表水硝态氮 ^{15}N 示踪分析的前处理方法研究[A].见:黄奕普,胡明辉,李文权,等.海洋化学研究文集[C].北京:海洋出版社,2006.226-233.

[21] 王东升.氮同位素比($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$)地下水污染研究中的运用基础[J].地球学报,1997,**18**(2):220-223.

[22] Kendall C. Tracing nitrogen sources and cycling in catchments [A]. In: Kendall C, McDonnell J J (eds). Isotope tracers in catchment hydrology[C]. Amsterdam: Elsevier Science B V, 1998. 519-576.