

## 泾河、涝河河水硝酸盐氮污染来源的氮同位素示踪

邢萌<sup>1,2</sup>, 刘卫国<sup>1,3\*</sup>, 胡婧<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院地球环境研究所黄土与第四纪国家重点实验室, 西安 710075; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 3. 西安交通大学人居环境与工程学院, 西安 710049)

**摘要:**通过分析河水和工业污染水体硝酸盐氮同位素组成,对西安市周边主要河流泾河和涝河的硝酸盐污染源进行了初步研究. 结果发现,泾河、涝河从上游至下游,河水硝酸盐氮同位素组成 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值呈逐渐升高的趋势(1.3‰~9.0‰和3.3‰~7.4‰),而沿河流域2个工业排污口废水样的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值为:11.5‰和11.1‰. 不同来源的硝酸盐氮同位素表现出明显的差别,工业排污可能是该河流硝酸盐氮浓度增高主要原因之一. 相对于河水硝酸盐浓度变化,河水中硝酸盐氮同位素能够作为示踪水系硝酸盐氮污染来源和过程的可靠手段. 同时,本研究大致区分了泾河和涝河流域主要的氮源输入,为研究硝酸盐污染,营养元素流失提供了重要的信息.

**关键词:**氮污染; 河流; 硝酸盐;  $\delta^{15}\text{N}$ ; 示踪

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)10-2305-06

## Using Nitrate Isotope to Trace the Nitrogen Pollution in Chanhe and Laohe River

XING Meng<sup>1,2</sup>, LIU Wei-guo<sup>1,3</sup>, HU Jing<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Loess and Quaternary, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710075, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. School of Human Settlement and Civil Engineering, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** Nitrogen isotope tracing method was used to identify the dominate contamination source of Chanhe River and Laohe River. The results showed that the  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  values of Chanhe and Laohe River from upper to lower stream were 1.3‰ to 9.0‰ and 3.3‰ to 7.4‰, respectively. And the  $\delta^{15}\text{N}$  values of the sewage samples were 11.5‰ and 11.1‰. Through comparing the upper and lower stream  $\delta^{15}\text{N}$  value with the sewage sample, this research found that nitrate isotope indicated the contamination sources, and the nitrate isotope value could provide more valuable messages relative to the nitrate concentration. Meanwhile, this research approximately divided the main nitrogen source in different river drainage areas. These results can offer important information for investigating the nitrate pollution and nutrient runoff in this area.

**Key words:** nitrogen pollution; river; nitrate;  $\delta^{15}\text{N}$ ; trace

氮具有多来源的特点, 在大气、雨水中的尘埃、工业和生活污水、城市生活垃圾、土壤和含水层介质、含氮的化学物质、化肥农药、牲畜排泄物和植物腐殖体、以及工业生产过程中合成的含氮物质<sup>[1-3]</sup>. 自然条件下水环境中  $\text{NO}_3^-$  背景值通常不高, 人为活动常常导致水环境中  $\text{NO}_3^-$  浓度激增, 达到污染程度<sup>[4]</sup>. 因此人为活动常常是造成地下水和河水  $\text{NO}_3^-$  污染的主要原因<sup>[5,6]</sup>, 如开垦土地导致土壤有机氮氧化作用增强、含氮化肥的直接入渗、动物粪便和废水的氧化等<sup>[7,8]</sup>. 传统的方法在研究  $\text{NO}_3^-$  污染时, 多是通过调查污染区的土地利用类型并结合水化学特征分析辨别污染源<sup>[9-11]</sup>, 但这种方法的局限性在于, 所得结论为间接性的.

在自然界, 氮元素有2种稳定同位素 $^{14}\text{N}$ 和 $^{15}\text{N}$ , 氮在自然界复杂的物理、化学和生物过程中会产生

同位素分馏, 从而能够引起自然界含氮物质  $\delta^{15}\text{N}$  的显著差异. 已有的研究表明, 不同来源的硝酸盐具有不同的同位素组成<sup>[13]</sup>, 大多数陆地物质的  $\delta^{15}\text{N}$  组成为  $-20\text{‰} \sim 30\text{‰}$ , 例如人工合成化肥  $\delta^{15}\text{N}$  大多在  $0\text{‰} \pm 4\text{‰}$  左右<sup>[7,12]</sup>, 土壤有机氮的  $\delta^{15}\text{N}$  可以在  $4\text{‰} \sim 9\text{‰}$  范围内变化<sup>[7,13,14]</sup>. 人畜排泄物的  $\delta^{15}\text{N}$  值为  $8\text{‰} \sim 20\text{‰}$ <sup>[7,15]</sup>. 而城市排污中, 主要来源于生活排泄物的氮同位素值较高, 可高于  $10\text{‰}$ , 如有工业来源或其他生活垃圾, 可能会低于  $10\text{‰}$ <sup>[16]</sup>. 因此, 通过河水及地下水氮同位素研究可以较好地示踪水

收稿日期: 2009-11-20; 修订日期: 2010-02-01

基金项目: 中国科学院知识创新工程项目(KZCX2-YW-149); 国家自然科学基金项目(40673012, 40599422); 黄土与第四纪国家重点实验室开放基金项目(SKLLQG0921); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07101-013)

作者简介: 邢萌(1982~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为同位素地球化学, E-mail: xingmeng@ieecas.cn

\* 通讯联系人, E-mail: liuwg@loess.llqg.ac.cn

中氮素的来源<sup>[17]</sup>,以弥补传统方法的不足,从而提供一种直接识别污染源的手段<sup>[18-23]</sup>.本研究利用氮同位素技术选取西安市2条主要河流泾河、涝河作为调查对象,沿河采集2个工业排放废水样.通过废水样 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值和河流上下游河水样 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值对比分析,了解河流硝酸盐污染来源,以期控制污染排放提供科学依据.

## 1 研究区域与方法

### 1.1 研究区概况

泾河位于西安市的东郊,是灞河左岸支流,其全长64.6 km,流域面积760 km<sup>2</sup>.流域属于暖温带大陆性季风气候,四季分明,多年平均气温13.3℃,多年平均降水量744.47 mm<sup>[24]</sup>.涝河发源于户县涝峪南海拔3105 m的静峪脑和海拔2822 m的秦岭梁,于东经108°37'和北纬34°14'注入渭河.河流全长82 km,流域面积663.0 km<sup>2</sup>.涝河径流年际变化大,年内分配不均,枯水期出现在12月至翌年2月,丰水期出现在7、8、9月<sup>[24]</sup>.

泾河主要流经西安市的蓝田县.蓝田县总面积1969 km<sup>2</sup>,耕地面积410 km<sup>2</sup>,灌溉面积11.4 km<sup>2</sup>,总人口62.7万,其中农业人口56.0万.蓝田县2006年农业产值达到91859万元,工业总产值达到83460.8万元<sup>[25]</sup>.涝河流经的户县位于西安市西南部,全县面积1255 km<sup>2</sup>,土地面积577.3 km<sup>2</sup>,耕地面积32.8 km<sup>2</sup>.2005年,户县实现农业总产值130717万元,实现工业总产值85.39亿元<sup>[25]</sup>.

西安市从2000年到2006年工业废水排放量从 $9.15 \times 10^7$  t增长到 $16.39 \times 10^7$  t,农业化肥施用量从 $6.97 \times 10^4$  t增长到 $7.60 \times 10^4$  t,其中氮肥施用量从 $3.92 \times 10^4$  t增长到 $4.14 \times 10^4$  t,磷肥施用量从 $1.55 \times 10^4$  t上升到 $1.65 \times 10^4$  t<sup>[25]</sup>.可见,近年西安市主要河流流经区域的农业产值和工业产值都在不断增加,然而产值的增加是建立在工业废水排放量和农业化肥使用量增长的基础上.

### 1.2 样品采集及分析方法

本研究于2008-10沿泾河从源头到泾河汇入灞河处采集6个河水样,1个工业排放废水样;沿涝河从源头到涝河汇入渭河处采集6个河水样和1个工业排放废水样,所有样点均以GPS定位(图1).野外取河水样1.5 L,冷藏并迅速运回实验室.将河水样过0.45 μm Whatman滤膜,4℃冷藏保存,用于 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 的测定.采样完成24 h内,取适量河水样用酚二磺酸分光光度法测定水样 $\text{NO}_3^-$ -N浓度<sup>[26]</sup>,

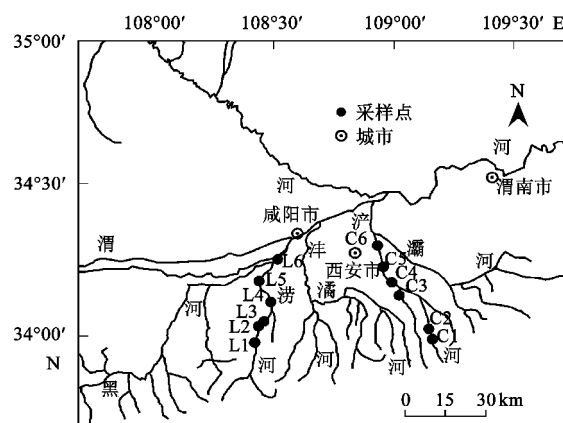


图1 采样点分布示意

Fig. 1 Distribution of the sample localities for the Chanhe River and Laohe River

再取适量河水样用纳氏试剂分光光度法测定 $\text{NH}_4^+$ -N含量<sup>[27]</sup>.所有样品均在中国科学院地球环境研究所同位素实验室测试完成.

同位素样品采用改进的阴离子交换树脂法进行处理.根据 $\text{NO}_3^-$ -N浓度,取一定体积的水样,通过阴离子交换树脂柱(Bio-Rad AG1-X8型树脂)进行离子交换.取8 mL 3 mol/L盐酸洗脱吸附在树脂柱上的 $\text{NO}_3^-$ ,向洗脱液中逐次加入 $\text{Ag}_2\text{O}$ ,每次加入约1 g进行反应,共加入约3.3 g  $\text{Ag}_2\text{O}$ .最后用pH试纸检验,pH值要在5.5~6.0之间.用过滤方法除去 $\text{AgCl}$ 沉淀,将含有 $\text{AgNO}_3$ 的滤液收集在容积为50 mL的烧杯中进行冷冻干燥,将冷冻干燥后得到的 $\text{AgNO}_3$ 样品用去离子水溶解后转移入尖底离心管中,再次进行冷冻干燥,使样品均匀地浓缩至较小体积,最后将 $\text{AgNO}_3$ 样品用适量的去离子水重新溶解,把溶解后的溶液转移到5 mm×9 mm的银杯中,将银杯放入特制的铝制模具中.将模具部分浸入到液氮中,直到 $\text{AgNO}_3$ 溶液冷冻.将银杯上部合上,同时用胶模封住模具,进行冷冻干燥.最后按照常规方法将银杯压褶,进行同位素质谱分析<sup>[28,29]</sup>.

质谱分析采用Flash EA和Delta Plus联用系统;CE FLASH 1112型元素分析仪是意大利Carlo Erba公司产品,配Autosampler AS200型自动进样器;Finnigan Delta plus质谱仪是美国热电(Thermo)公司产品,备有连续流装置Conflo III.

样品测试在中国科学院地球环境研究所同位素实验室进行.该方法采用的N参考标准,为国际上通用的 $\text{NO}_3^-$ 同位素参考标准IAEA-NO-3和本实验室标准 $\text{KNO}_3$ .该方法测定 $\delta^{15}\text{N}$ 的标准偏差为 $\pm 0.2\%$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 河流 $\text{NO}_3^-$ -N 及 $\text{NH}_4^+$ -N 变化

从表 1、图 2 可知, 河流源头处 (C1、C2、L1、L2、

L3) 硝酸盐氮的浓度变化不大. 位于泾河、涝河源头的样点, 该区域生活的居民较少, 人为造成的影响 (人类生活垃圾、生活污水、人类粪便等) 几乎不用考虑. 同时, 该区受农业污染和工业污染的影响也较小.

表 1 泾河、涝河河水  $\text{NO}_3^-$ -N、 $\text{NH}_4^+$ -N 含量及  $\delta^{15}\text{N}$ - $\text{NO}_3^-$

Table 1 Concentrations of nitrate, ammonium nitrogen and the values of  $\delta^{15}\text{N}$ - $\text{NO}_3^-$  in Chanhe River and Laohe River

| 河流 | 采样点        | 采样点编号  | $\text{NO}_3^-$ -N/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | $\text{NH}_4^+$ -N/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | $\delta^{15}\text{N}/\text{‰}$ | pH 值 | 温度/ $^{\circ}\text{C}$ |
|----|------------|--------|---|---|--------------------------------|------|------------------------|
| 泾河 | 汤二以下       | C1     | 2.34  | 0.14  | 1.3                            | 7.70 | 12.3                   |
|    | 汤峪水库       | C2     | 2.55  | 0.18  | 1.6                            | 7.78 | 13.0                   |
|    | 鸣犭镇        | C3     | 2.15  | 0.18  | 3.6                            | 7.94 | 19.8                   |
|    | 三联铁路桥下     | C4     | 2.66  | 0.24  | 6.8                            | 8.28 | 15.0                   |
|    | 马腾空桥下(排污口) | C5(废水) | 0.28  | 9.98  | 11.5                           | 8.70 | 14.7                   |
|    | 马腾空桥下      | C5(河水) | 3.38  | 0.28  | 9.0                            | 8.70 | 14.7                   |
|    | 十里铺泾河桥下    | C6     | 2.49  | 0.22  | 9.2                            | 8.41 | 14.6                   |
| 涝河 | 涝峪口        | L1     | 1.55  | 0.08  | 3.3                            | 7.54 | 13.2                   |
|    | 西涝峪口       | L2     | 1.53  | 0.06  | 2.9                            | 7.82 | 13.7                   |
|    | 天桥乡        | L3     | 1.51  | 0.08  | 3.1                            | 7.52 | 13.9                   |
|    | 甘亭镇        | L4(河水) | 1.92  | 0.16  | 4.2                            | 7.49 | 17.1                   |
|    | 甘亭镇(排污口)   | L4(废水) | 2.00  | 8.38  | 11.1                           | 9.07 | 16.4                   |
|    | 涝店镇        | L5     | 1.67  | 1.21  | 7.4                            | 8.08 | 19.2                   |
|    | 渭丰         | L6     | 2.17  | 0.92  | 5.8                            | 7.96 | 15.8                   |

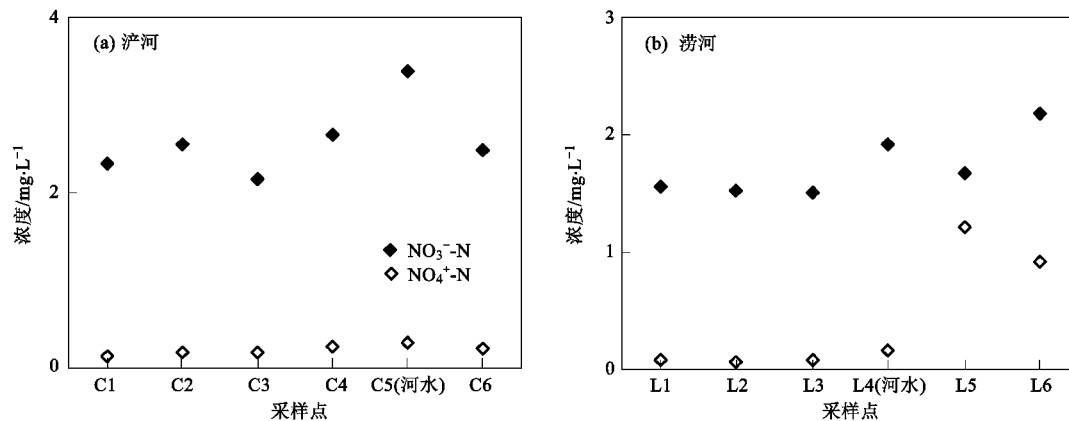


图 2 泾河、涝河河水硝酸盐氮浓度、氨氮浓度从源头到下游变化情况

Fig. 2 Variational trend of nitrate and ammonium nitrogen concentration along the Chanhe River and Laohe River

泾河从 C4 处, 涝河从 L4 处, 硝酸盐氮的浓度略有升高. 泾河 C3 到 C4 段, 涝河 L4 处进入城镇生活区和农业区, 该区域为主要产粮区, 河道附近有大量的农田. 农业肥料中含有硝酸盐氮和氨氮, 农田用水、雨水汇入泾河、涝河后可能会造成河水中硝酸盐氮浓度的升高.

泾河 C5 ~ C6 段为河流流经西安市区域, C5 点硝酸盐氮浓度出现最高点, 该点已进入西安市区, 河段可能受城市工业污染, 导致峰值出现在该处. 泾河在 C6 点处, 硝酸盐氮浓度下降, 可能是该点处建有

橡胶坝, 使水流速度减缓, 河水处于静止状态, 导致湖中微生物反硝化作用明显, 造成该点硝酸盐氮浓度的下降. 涝河 L6 点处的硝酸盐氮浓度在 0 流域内最高. 从 L4 点后的河段, 离河附近建有许多造纸厂、纸箱厂, 这些工厂的废水直接排入涝河, 可能是导致涝河河水在该河段硝酸盐氮浓度升高的主要原因.

从表 1、图 2 中氨氮的浓度分析可知, 泾河氨氮浓度在 0 流域内变化不大, 变化范围为 0.14 ~ 0.28 mg/L (平均 0.20 mg/L); 涝河氨氮浓度变化范

围为 0.06 ~ 1.21 mg/L (平均 0.42 mg/L). 涝河从 L4 点处氨氮浓度开始升高,可能与沿河造纸厂、纸箱厂的排污有关系.

通过以上分析得知,滦河、涝河河水中以  $\text{NO}_3^-$  为主,滦河各河段硝酸盐氮含量占无机氮含量的 92% 以上,氨氮含量占无机氮含量的 8% 左右. 涝河平均各河段的硝酸盐氮含量占无机氮含量的 80% 以上.

## 2.2 河流硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 变化

由表 1、图 3 可知,滦河硝酸盐  $\delta^{15}\text{N}$  变化范围较大,为 1.3‰ ~ 9.2‰,平均值为 5.3‰ ( $n=6$ ). 涝河硝酸盐  $\delta^{15}\text{N}$  变化范围较窄,为 2.9‰ ~ 7.4‰,平均值为 4.5‰ ( $n=6$ ). 滦河、涝河硝酸盐  $\delta^{15}\text{N}$  均有从上游到下游,从源头到农业区、城市区逐渐升高的趋势,这与以往研究结果类似<sup>[31,32]</sup>.

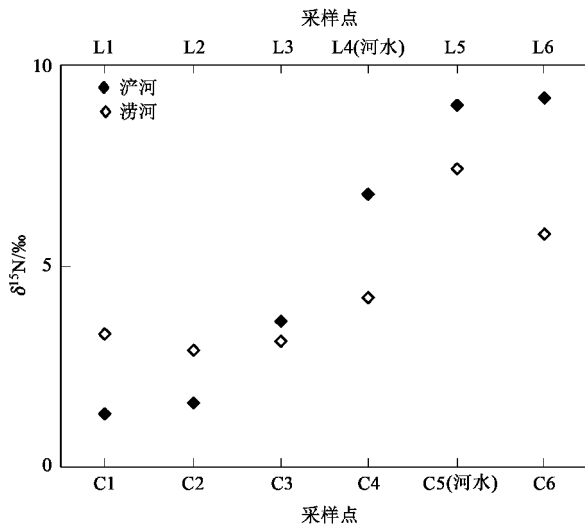


图 3 滦河、涝河硝酸盐  $\delta^{15}\text{N}$  值变化

Fig. 3 Variations of the values of  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  along the Chanhe River and Laohe River

通常,如果反应环境中没有大量  $\text{NH}_4^+$  积累,矿化和硝化作用产生的硝酸盐的  $\delta^{15}\text{N}$  值与初始反应物质的  $\delta^{15}\text{N}$  值一致,具有较小的同位素分馏<sup>[7,13]</sup>. 由表 1 可知,样品中  $\text{NH}_4^+$  含量均较低,可以近似地认为所采集水样的同位素分馏不显著, $\delta^{15}\text{N}$  即可表明河流中  $\text{NO}_3^-$  的来源. 同时,对于采集的水样,采取迅速冷藏的方法进行保存,并尽快运回实验室进行分析,以减小矿化和硝化作用产生的同位素分馏,而影响  $\delta^{15}\text{N}$  值的测定.

为研究不同氮源物质对于河水  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  影响,本研究同时选取河边泥土样、化肥样品、工业排放废水样品测定其  $\delta^{15}\text{N}$ ,结果如表 2.

表 2 主要氮源物质  $\delta^{15}\text{N}$  分布范围

Table 2 Ranges of  $\delta^{15}\text{N}$  values from main sources

| 氮源                             | 土壤有机氮               | 化肥 ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ) | 工业废水                 |
|--------------------------------|---------------------|----------------------------------|----------------------|
| $\delta^{15}\text{N}/\text{‰}$ | $3.3 \pm 0.6 (n=4)$ | $4.1 \pm 1.2 (n=5)$              | $11.3 \pm 0.2 (n=2)$ |

滦河、涝河源头水具有硝酸盐氮浓度低, $\delta^{15}\text{N}$  值低的特征. 滦河源头河水  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  值变化范围为:1.3‰ ~ 1.6‰; 涝河源头河水  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  值变化范围则为:2.9‰ ~ 3.3‰. 由于土壤有机氮及雨水具有较偏负  $\delta^{15}\text{N}$  值,而且在采样前 1 d 该流域刚下过雨,说明该地区  $\delta^{15}\text{N}$  是由岩石、贫瘠天然土壤中的有机氮和雨水中硝酸盐氮共同影响造成的(土壤  $\delta^{15}\text{N}$  为 4‰ ~ 9‰). 同时,根据表 2 主要氮源物质  $\delta^{15}\text{N}$  值发现,此处河水  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  值与本研究测定的流域周边土壤有机氮  $\delta^{15}\text{N}$  值 ( $3.3\text{‰} \pm 0.6\text{‰}$ ,  $n=4$ ) 较接近. Harrington 等<sup>[31]</sup> 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. 位于原始森林流经区域的河水  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  值较低 (2.0‰), 而流经农业区河水  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  值较高 (7.3‰).

滦河、涝河从源头流出的河水,硝酸盐  $\delta^{15}\text{N}$  出现升高的趋势. 该  $\delta^{15}\text{N}$  受到的影响较复杂,天然土壤、化肥和粪肥对其都有影响(化肥  $0\text{‰} \pm 3\text{‰}$ , 粪肥  $10\text{‰} \sim 20\text{‰}$ ). 滦河河水硝酸盐  $\delta^{15}\text{N}$  在 3.6‰ ~ 6.8‰ 内变动,涝河在 L4 点处河水硝酸盐  $\delta^{15}\text{N}$  值也上升到 4.2‰,与表 2 中测定的化肥  $\delta^{15}\text{N}$  值 ( $4.1\text{‰} \pm 1.2\text{‰}$ ,  $n=5$ ) 较接近. 说明该流域影响河流  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  值的主要是农业施加的化肥,这与国内外<sup>[31,32]</sup> 研究结果相一致,即受农业影响流域河水  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  值要高于未受农业影响流域  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  的值.

进入河流后段, $\delta^{15}\text{N}$  出现最高值,呈现出化肥、工业废弃物和生活污水共同污染的特征(工业来源或其他生活垃圾  $\delta^{15}\text{N}$  低于 10‰). 滦河从 C5、涝河从 L5 处河水  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  值均有升高,造成河水硝酸盐氮浓度和  $\delta^{15}\text{N}$  均出现最高值的主要原因是由于该流域的大量居民生活用水和工业用水的直接排入,导致  $\delta^{15}\text{N}$  的偏正. 涝河 L6 点处硝酸盐  $\delta^{15}\text{N}$  值出现下降,可能是雨水的混合作用(雨水  $\delta^{15}\text{N}$  偏负,采样时从 L3 点处开始降雨)导致. 肖化云<sup>[33]</sup> 和 Johannsen<sup>[34]</sup> 研究表明,不同输入类型的河流氮含量和氮同位素组成有较大的差异,农业输入河流硝酸盐的氮同位素组成低于城市、工业污染河流硝酸盐的氮同位素组成,其结果与本研究一致.

## 2.3 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 对河流氮污染指示及污染源示踪

本研究在采集水样时,于泾河马腾空(C5)、涝河甘亭镇(L4)处采集到2个工厂排污口的废水样(图4)。根据表1和图4可知,排污口废水样的 $\delta^{15}\text{N}$ 值明显高于河水的氮同位素值。测定C5、L4处的废水的 $\text{NO}_3^-$ -N、 $\text{NH}_4^+$ -N浓度,发现这两处废水 $\text{NO}_3^-$ -N浓度相对于 $\text{NH}_4^+$ -N浓度较低,说明主要是工业排

放废水。与沿途采样时观察到L4处有许多造纸厂,C5河段处有棉纺厂、水泥厂的实际情况相符。由于该废水样中 $\text{NH}_4^+$ -N浓度较高,可能会造成同位素分馏,在采样过程中,对水样采取迅速冷藏的方法,以减小矿化和硝化作用对于废水 $\delta^{15}\text{N}$ - $\text{NO}_3^-$ 值的影响。

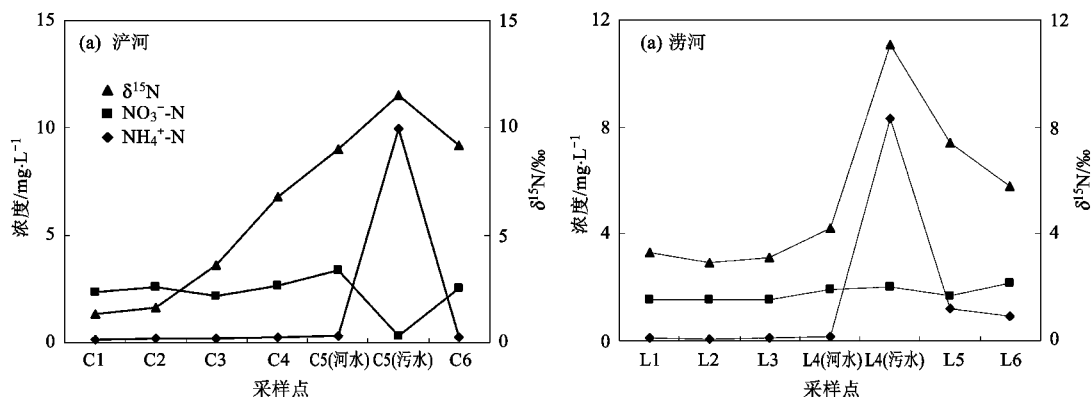


图4 废水排放点对河流无机氮及 $\delta^{15}\text{N}$ 的影响

Fig. 4 Sewage impact on the rivers inorganic nitrogen and  $\delta^{15}\text{N}$  values

C5处采集的为废水汇入泾河水样,所以表现出硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 值明显升高的特征(从6.8‰上升到9.0‰),而该处废水样的 $\delta^{15}\text{N}$ 为11.5‰(工业废水 $\delta^{15}\text{N}$ 在10‰左右)。在C5上游C4点处虽然有农业用水和生活污水的注入,但 $\delta^{15}\text{N}$ 值并无明显的升高,所以该处 $\delta^{15}\text{N}$ 值的升高可以表明主要是由此处工业废水的排入引起。

同样,L4处也反映了类似情况。L4处河水是在L4处废水汇入涝河前采集,该处的河水样同时也有化肥和生活污水的注入,但该处 $\delta^{15}\text{N}$ 值并无明显的升高,而该处废水的 $\delta^{15}\text{N}$ 相当正(达到11.1‰)。同时,于L4的下游点L5处发现了 $\delta^{15}\text{N}$ 的明显升高,而此处的 $\text{NO}_3^-$ -N浓度与L4处的 $\text{NO}_3^-$ -N浓度相比,并无发生明显变化。从 $\text{NO}_3^-$ -N浓度变化上分析,研究者可能会遗漏该污染排放点,但是通过 $\delta^{15}\text{N}$ 的观测,就不难发现在L5处上游,有排污点,且可以通过 $\delta^{15}\text{N}$ 值大体判断工业废水是该处硝酸盐氮同位素升高的主要原因。所以,通过 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\text{NO}_3^-$ -N浓度变化的综合分析,能够有效地监测河水污染,示踪河水污染源。

通过测定的氮源物质 $\delta^{15}\text{N}$ 值(表2)和河水硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 值,大致将西安周边河流泾河、涝河采样点按照其氮污染源归类(表3)。

表3 不同氮污染源的 $\delta^{15}\text{N}$

Table 3  $\delta^{15}\text{N}$  of the different nitrogen sources

| 氮源            | $\delta^{15}\text{N}/\text{‰}$ | 采样点            |
|---------------|--------------------------------|----------------|
| 岩石、土壤有机氮、雨水   | $2.4 \pm 0.9 (n=5)$            | C1、C2、L1、L2、L3 |
| 土壤有机氮、化肥、粪肥   | $4.9 \pm 1.7 (n=3)$            | C3、C4、L4       |
| 化肥、工业废弃物和生活污水 | $7.9 \pm 1.6 (n=4)$            | C5、C6、L5、L6    |

### 3 结论

(1) 从 $\text{NO}_3^-$ -N、 $\text{NH}_4^+$ -N浓度数据可知,泾河、涝河 $\text{NO}_3^-$ -N浓度基本呈现从源头到下游逐步升高的趋势,而 $\text{NH}_4^+$ -N在研究区内浓度变化不大。河流无机氮中以 $\text{NO}_3^-$ -N为主。西安周边河流氮污染,主要是由于硝酸盐浓度偏高引起。

(2) 通过测定本研究收集的氮源物 $\delta^{15}\text{N}$ 值,对河流不同河段污染源进行划分,大致可以分为以下几类:泾河、涝河流域源头附近氮污染源可能来自于岩石、贫瘠天然土壤中的有机氮及雨水中的氮;农业区内氮素的来源主要是化肥和粪肥;而河流在城市区内的氮污染源可能来自工业废弃物和生活污水。

(3) 测定2个废水排放点 $\text{NO}_3^-$ -N、 $\text{NH}_4^+$ -N浓度及硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 值可知,硝酸盐氮同位素能够很好地指示工业废水的排放,引入同位素的手段比仅利用无机氮浓度变化来监测河流污染排放可获得更多信息。

## 参考文献:

- [ 1 ] Stevenson F J. Origin and distribution of nitrogen in soil [ J ]. *Agronomy*, 1982, **22**: 1-42.
- [ 2 ] Houghton R A, Jenkins G J, Ephraums J J. *Climate Change: The IPCC Scientific Assessment* [ M ]. Cambridge: Cambridge University Press, 1990. 1-150.
- [ 3 ] Matson P A, Vitousek P M. Ecosystems approach to a global nitrous oxide budget [ J ]. *Bioscience*, 1990, **40**: 667-672.
- [ 4 ] Widory D, Kloppmanna W, Cherya L, *et al.* Nitrate in groundwater: an isotopic multi-tracer approach [ J ]. *J Contam Hydrol*, 2004, **72**: 165-188.
- [ 5 ] 邓林, 曹玉清, 王文科. 地下水  $\text{NO}_3^-$  氮与氧同位素研究进展 [ J ]. *地球科学进展*, 2007, **22**(7): 716-724.
- [ 6 ] Panno S V, Kelly W R, Hackley K C, *et al.* Sources and fate of nitrate in the Illinois River Basin, Illinois [ J ]. *J Hydrol*, 2008, **359**: 174-188.
- [ 7 ] Heaton T H E. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: A review [ J ]. *Chem Geol*, 1986, **59**(1): 87-102.
- [ 8 ] Wilson G B, Andrews J N, Bath A H. The nitrogen isotope composition of groundwater nitrates from the East Midlands Triassic Sandstone aquifer, England [ J ]. *J Hydrol*, 1994, **157**(1-4): 35-46.
- [ 9 ] 陈法锦, 李学辉, 贾国东. 氮氧同位素在河流硝酸盐研究中的应用 [ J ]. *地球科学进展*, 2007, **22**(12): 1251-1257.
- [ 10 ] 李彦茹, 刘玉兰. 东陵区地下水中三氮污染及原因分析 [ J ]. *环境保护科学*, 1996, **21**(1): 17-22.
- [ 11 ] Chang C C Y, Kendall C, Silva S R, *et al.* Nitrate stable isotopes: tools for determining nitrate sources among different land uses in the Mississippi River Basin [ J ]. *Can J Fish Aquat Sci*, 2002, **59**(12): 1874-1885.
- [ 12 ] Gormly J R, Spalding R R. Sources and concentrations of nitrate nitrogen in ground water of the central platte region, Nebraska [ J ]. *Ground Water*, 1979, **17**(3): 291-301.
- [ 13 ] Kendall C, McDonnell J J. *Isotope Tracers in Catchment Hydrology* [ M ]. Amsterdam: Elsevier Science, 1998. 519-576.
- [ 14 ] Mariotti A, Landreau A, Simon B.  $\delta^{15}\text{N}$  isotope biogeochemistry and natural denitrification process in groundwater: application to the Chalk Aquifer of Northern France [ J ]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1988, **52**: 1869-1878.
- [ 15 ] Kreitler C W. Nitrogen isotope ratio studies of soil and groundwater nitrate from alluvial fan aquifers in Texas [ J ]. *J Hydrol*, 1979, **42**: 147-170.
- [ 16 ] 李思亮, 刘丛强, 肖化云, 等.  $\delta^{15}\text{N}$  在贵阳地下水氮污染来源和转化过程中的辨识应用 [ J ]. *地球化学*, 2005, **34**(3): 257-262.
- [ 17 ] 肖化云, 刘丛强. 氮同位素示踪贵州红枫湖河流季节性氮污染 [ J ]. *地球与环境*, 2004, **32**(1): 71-75.
- [ 18 ] Böttcher J, Strelbel O, Voerkelius S, *et al.* Using isotope fractionation of nitrate-nitrogen and nitrate-oxygen for evaluation of microbial denitrification in a sandy aquifer [ J ]. *J Hydrol*, 1990, **114**(3-4): 413-424.
- [ 19 ] Wassenaar L I. Evaluation of the origin and fate of nitrate in the abbotsford aquifer using the isotopes of  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  in  $\text{NO}_3^-$  [ J ]. *Appl Geochem*, 1995, **10**: 391-405.
- [ 20 ] Aravena R, Robertson W D. Use of multiple isotope tracers to evaluate denitrification in ground water: study of nitrate from a large-flux septic system plume [ J ]. *Ground Water*, 1998, **36**(6): 975-982.
- [ 21 ] Mengis M, Schiff S L, Harris M, *et al.* Multiple geochemical and isotopic approaches for assessing ground water  $\text{NO}_3^-$  elimination in a riparian zone [ J ]. *Ground Water*, 1999, **37**(3): 448-457.
- [ 22 ] Panno S V, Hackley K C, Hwang H H, *et al.* Determination of the sources of nitrate contamination in karst springs using isotopic and chemical indicators [ J ]. *Chem Geol*, 2001, **179**(1-4): 113-128.
- [ 23 ] 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 ]. *Hydrol Process*, 2004, **18**(14): 2699-2712.
- [ 24 ] 宋德明, 吴成基, 焦尊生, 等. 西安市地理志 [ M ]. 西安: 陕西人民出版社, 1988. 127-133.
- [ 25 ] 西安统计局. 西安统计年鉴 2007 [ M ]. 北京: 中国统计出版社, 2007. 207-264.
- [ 26 ] GB 7480-87, 水质硝酸盐氮的测定酚二磺酸分光光度法 [ S ].
- [ 27 ] GB 7479-87, 水质铵的测定纳氏试剂比色法 [ S ].
- [ 28 ] Silva S R, Kendall C, Wilkison D H, *et al.* A new method for collecti on of nitrate from fresh water and analysis of the nitrogen and oxygen isotope ratios [ J ]. *Hydrology*, 2000, **228**(1-2): 22-36.
- [ 29 ] 周爱国, 蔡鹤生, 刘存富. 硝酸盐中  $\delta^{15}\text{N}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  的测试新技术及其在地下水氮污染防治研究中的进展 [ J ]. *地质科技情报*, 2001, **20**(4): 94-98.
- [ 30 ] 邢萌, 刘卫国. 西安泾河、灞河硝酸盐氮同位素特征及污染源示踪探讨 [ J ]. *地球学报*, 2008, **29**(6): 783-789.
- [ 31 ] Harrington R R, Kennedy B P, Chamberlain C P, *et al.*  $^{15}\text{N}$  enrichment in agricultural catchments: field patterns and applications to tracking Atlantic salmon (*Salmo salar*) [ J ]. *Chem Geol*, 1998, **147**(324): 281-294.
- [ 32 ] 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.
- [ 33 ] 肖化云, 刘丛强. 氮同位素示踪贵州红枫湖河流季节性氮污染 [ J ]. *地球与环境*, 2004, **32**(1): 71-75.
- [ 34 ] Johannsen A, Daehnke K, Emeis K. Isotopic composition of nitrate in five German rivers discharging into the North Sea [ J ]. *Org Geochem*, 2008, **39**(12): 1678-1689.