

氮同位素控制下黄河及其主要支流硝酸盐来源分析

张东^{1,2}, 杨伟¹, 赵建立³ (1. 河南理工大学资源环境学院, 河南焦作 454000; 2. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州贵阳 550002; 3. 济源市环境保护局沁园服务中心, 河南济源 454600)

摘要: 选取黄河小浪底水库及以下干流和支流河水为主要研究对象, 利用氮同位素识别河水潜在硝酸盐来源, 结果表明, 研究区黄河干流及支流沁河和伊洛河河水硝酸盐含量均值分别为 (4.77 ± 0.95) 、 (3.45 ± 1.71) 和 (4.50 ± 0.91) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。研究区黄河干流河水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 均值为 $(+3.2 \pm 4.5)\%$, 上游河水硝酸盐来源主要为土壤有机氮矿化, 下游平原区河水硝酸盐来源包括土壤有机氮矿化以及化学肥料。沁河河水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 均值为 $(+8.3 \pm 4.6)\%$, 丰水期河水硝酸盐来源包括大气降水、土壤有机氮矿化以及化学肥料; 平水期河水硝酸盐受到生活污水和土壤有机氮矿化共同影响; 枯水期沁河河水由于断流形成封闭水体, 浮游植物和藻类生长以及反硝化作用是控制河水硝酸盐的重要因素。枯水期洛河和伊河河水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值分别为 $+10.9\%$ 和 $+3.4\%$, 其中生活污水是洛河河水硝酸盐的重要来源, 合成化学肥料是伊河河水硝酸盐的重要来源。

关键词: 河流; 硝酸盐; 氮同位素; 来源识别; 黄河

中图分类号: P342; X522 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-4831(2012)06-0622-06

Tracing Nitrate Sources of the Yellow River and Its Tributaries With Nitrogen Isotope. ZHANG Dong^{1,2}, YANG Wei¹, ZHAO Jian-Li³ (1. School of Resource and Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 3. Qinyuan Service Center, Environmental Protection Agency of Jiyuan City, Jiyuan 454600, China)

Abstract: Human activities have greatly affected the nitrogen (N) cycles in the terrestrial and aquatic ecosystems. The Xiaolangdi Reservoir on the Yellow River and the mainstream and tributaries of the River thereafter, including Qin River and Yiluo River, were selected as subjects in this study to trace potential nitrate sources of the waters with nitrogen isotope. It was found that the average nitrate content in the mainstream of the Yellow River and its tributaries, Qin River and Yiluo River, was (4.77 ± 0.95) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, (3.45 ± 1.71) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and (4.50 ± 0.91) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively; and the average $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ in the mainstream was $(+3.2 \pm 4.5)\%$. Dissolved nitrate in upper stream of the Yellow River in the studied area came mainly from mineralized soil organic nitrogen, and in the rivers of the lower reaches from mineralized soil organic nitrogen and fertilizers applied. The average $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ was $(+8.3 \pm 4.6)\%$ in the Qin River. Its nitrate came mainly from atmospheric precipitation, mineralized soil organic nitrogen and fertilizers during the high water season, and from sewage water and mineralized soil organic nitrogen during the normal water season, and from growth of phytoplankton and cyanobacteria, and denitrification in enclosed waters formed after the river discontinued its flow during the low water season. During the low water season, the average $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ was $+10.9\%$ and $+3.4\%$ in the Luo River and the Yi River respectively. In the former, sewage was the main source of nitrate, while in the latter the fertilizers.

Key words: river; nitrate; nitrogen isotope; source identification; Yellow River

在过去的 60 a, 人类过量使用化学肥料极大地改变了陆地以及水域生态系统的氮循环过程^[1-6]。河南省 2010 年化肥施用量为 655.15 万 t, 其中氮肥施用量为 243.92 万 t^[7], 预计到 2030 年, 全国化肥施用量将达 6 500~6 800 万 t^[3]。过量无机氮进入水体会导致水质恶化、水体富营养化以及赤潮等问题, 危害人体健康^[1,8], 因此准确辨识水体硝酸盐来源具有重要意义。

近年来溶解性硝酸盐氮同位素广泛应用于水体硝酸盐来源研究^[1,9-21]。单一运用氮同位素虽然

有其局限性, 比如不能有效区分土壤有机氮和大气降水氮^[11,17,22], 但结合土地利用方式以及污染源分布情况^[18-19,21], 也可以达到辨识水体硝酸盐来源的目的。自然水体中硝酸盐主要来源包括大气降水、土壤有机氮矿化、合成化学肥料、人畜粪肥、工业废水和生活污水等^[11,16,22-24], 不同来源硝酸盐具有不

收稿日期: 2012-07-09

基金项目: 国家自然科学基金(41103053); 中国煤炭工业协会 2010 年度科学技术研究指导性计划项目(MTKJ2010-367)

同的氮同位素组成范围,人畜粪肥和生活污水由于氨挥发引起氮同位素分馏,具有较高的氮同位素值(+7‰~+20‰);无机合成化学肥料氮同位素为+0‰左右;土壤有机氮和大气降水硝酸盐氮同位素范围为-11‰~+8‰^[1]。硝酸盐为易溶性组分,其由地表土壤进入地表水和地下水的过程中氮同位素会发生一定程度的均化^[25-26],同时硝酸盐也不是保守组分,在迁移转化过程中反硝化过程会导致剩余硝酸盐氮同位素值升高^[9-10,22]。可以结合氧同位素($\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$)或其他保守同位素,如 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $\delta^{11}\text{B}$ 等,来准确识别水体硝酸盐来源^[9-10,27]。

关于氮同位素控制下黄河流域河水硝酸盐来源的研究较少,且主要集中在渭河流域。据LIU等^[28]研究,渭河上游支流泾河的硝酸盐质量浓度范围为0.1~0.7 mg·L⁻¹,氮同位素范围为+3.5‰~+10.3‰,丰水期(8月)河水硝酸盐浓度增加,氮同位素值降低,这与大气降水引起土壤侵蚀有关。邢萌等^[18-19]对渭河支流泾河、灞河和涝河的研究表明,河水硝酸盐质量浓度范围分别为6.87~21.89、0.53~18.22和1.51~2.00 mg·L⁻¹,氮同位素范围分别为+2.2‰~+7.6‰、+0.8‰~+8.1‰和+2.9‰~+11.1‰,其中上游河流氮源来自于土壤和雨水,中游河流氮源包括化肥和粪肥,下游氮源主要为工业废水和生活污水。

沁河与伊洛河是黄河小浪底水库下游南北2个最大支流,广泛的人为活动很大程度上改变了河水原有化学组成,而该区域河水硝酸盐氮同位素研究报道极少。笔者通过分析河水硝酸盐氮同位素的时间和空间变化特征,结合潜在污染源辨识河水硝酸盐来源,探究区域水生态系统氮循环过程,以期区域地表水环境管理提供科学依据。

1 研究区概况

沁河全长485.5 km,流域面积 1.35×10^4 km²,河南省境内长度约90 km。伊洛河由伊河与洛河在偃师市境内汇合而成,伊河长368 km,洛河长410 km,流域面积 1.89×10^4 km²。沁河流域山区出露地层岩性包括寒武系和奥陶系石灰岩、石炭系和二叠系砂岩和页岩,下游为冲洪积平原,主要为第三系和第四系亚黏土、亚砂土、砂及砂砾石等。伊洛河下游出露地层岩性主要为第四系黏土以及部分寒武系和奥陶系石灰岩。研究区地层岩性和采样点分布示意图1。

研究区属暖温带亚湿润季风气候区,年均气温14.4℃,年均降水量578.5 mm,总人口1 077万。林地主要集中在研究区北部和东南部山区,农田主要集中在山前平原地带,农业活动以玉米、小麦、大豆和花生种植为主。

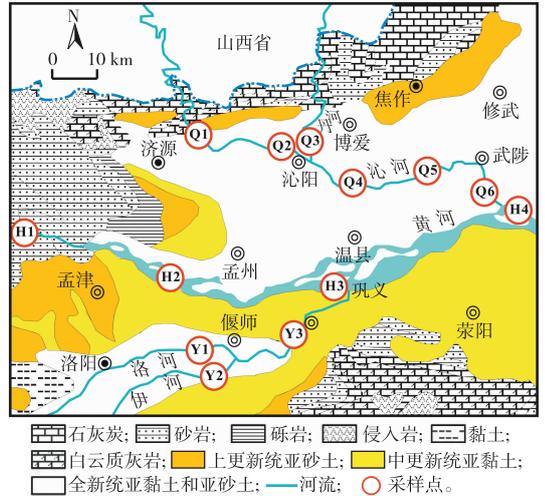


图1 研究区地层岩性和采样点分布示意

Fig. 1 Lithologic map of and sampling sites in studied area

2 研究方法

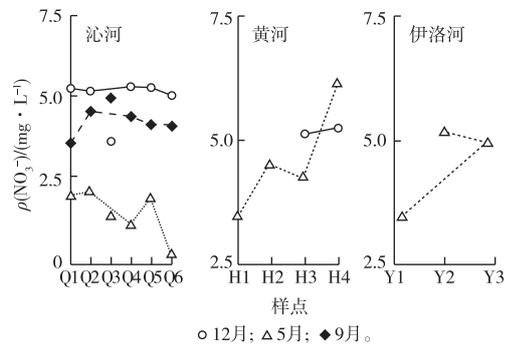
于2009年12月、2010年5月和9月分别采集沁河水样,2009年12月和2010年5月分别采集黄河水样,2010年5月采集伊洛河水样。采用Horriba D54多参数水质测定仪现场测定样品温度、pH值和电导率(EC值)。在24 h内采用0.45 μm孔径醋酸纤维滤膜过滤样品。阴离子样品不添加任何保护剂,置于4℃条件下冷藏保存,采用离子色谱仪(ICS90, Dionex)测定NO₃⁻浓度,测试精度优于±1%。氮同位素前处理参照肖化云等^[29]和肖红伟等^[30]的方法,首先分装1.5 L样品,加入1 mL超纯盐酸(6 mol·L⁻¹),采用阴离子交换树脂(Dowex 1-X8,百灵威公司)富集水中的NO₃⁻,用2 mol·L⁻¹超纯盐酸进行洗脱,采用扩散法对洗脱液进行处理,产生的硫酸铵溶液经冷冻干燥处理后,用连续流动同位素质谱仪(EA-IRMS, Carlo Erba 1108, Delta C Finningan Mat)测试NO₃⁻中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值,并与标准物质(大气氮)进行比较,同时采用标准硝酸钾进行校正,测试精度优于±0.2‰。测试工作在中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室完成,测试结果见表1。

表1 研究区河水 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 及硝酸盐氮同位素组成Table 1 $\rho(\text{NO}_3^-)$ and isotopic composition of nitrate in water samples

采样点	采样时间 (月-日)	$\rho(\text{NO}_3^-)/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值/ ‰
沁河			
Q1	12-09	5.12	12.1
	05-10	1.84	17.5
	09-10	3.45	6.7
	均值	3.47	12.1
Q2	12-09	5.11	8.6
	05-10	1.98	16.3
	09-10	4.49	5.8
	均值	3.86	10.2
Q3	12-09	3.53	12.3
	05-10	1.19	7.0
	09-10	4.88	11.6
	均值	3.20	10.3
Q4	12-09	5.22	9.3
	05-10	0.94	2.9
	09-10	4.34	5.5
	均值	3.50	5.9
Q5	12-09	5.20	9.1
	05-10	1.75	1.1
	09-10	4.09	6.8
	均值	3.68	5.7
Q6	12-09	4.92	9.5
	05-10	0.00	0.2
	09-10	4.02	7.6
	均值	2.98	5.8
黄河			
H1	05-10	3.47	6.0
H2	05-10	4.46	
H3	12-09	5.12	-3.3
	05-10	4.16	
	均值	4.64	-3.3
H4	12-09	5.23	4.0
	05-10	6.18	6.2
	均值	5.71	5.1
伊洛河			
Y1	05-10	3.45	10.9
Y2	05-10	5.13	3.4
Y3	05-10	4.91	6.4

$\rho(\text{NO}_3^-)$ 均值分别为 3.03 和 $2.78 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。渭河支流泾河、涝河和灞河 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 均值分别为 $(11.16 \pm 1.86) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($n=6$)、 $(7.44 \pm 1.24) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($n=6$) 和 $(11.78 \pm 4.96) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($n=13$)^[18-19]。据 LIU 等^[28] 研究,少受工业活动影响的泾河支流河水 5 月 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 均值为 $(0.25 \pm 0.06) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 8 月 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 均值为 $(0.40 \pm 0.18) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($n=9$)。柳强等^[32] 对渭河中下游的研究表明,渭河中游和下游 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 均值分别为 5.1 和 $3.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 支流为 $4.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。与前人研究结果相比,研究区河水 NO_3^- 含量高于少受人类活动影响的泾河支流,低于受城市化影响明显的渭河中游及其支流泾河、灞河和涝河。

由图 2 可见,黄河河水 NO_3^- 含量沿水流动方向逐渐升高,这可能与黄河河滩农业面源污染有关。伊洛河河水 NO_3^- 含量与同期黄河河水 NO_3^- 含量相当,且高于沁河。据夏星辉等^[5] 研究,沁河河水中的氮素主要来源于点源,点源与面源的比例为 3.69 ,伊洛河河水中的氮素主要来源于面源,点源与面源的比例为 0.80 。沁河河水 NO_3^- 含量在平水期较高,枯水期较低。与干流水相比,沁河支流丹河(Q3)河水 NO_3^- 含量变化幅度较大,其平水期河水 NO_3^- 含量低于干流,丰水期则刚好相反(图 2),显示丹河河水 NO_3^- 来源与干流水存在差异。

图2 研究区不同河水 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 的时间和空间分布特征Fig. 2 Spatial and temporal variations of $\rho(\text{NO}_3^-)$ in different river waters

3 结果与分析

3.1 河水硝酸盐浓度时空变化特征

研究区黄河干流、沁河和伊洛河河水 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 均值分别为 (4.77 ± 0.95) 、 (3.45 ± 1.71) 和 $(4.50 \pm 0.91) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (表 1)。据夏星辉等^[5] 和李强坤等^[31] 研究,1990 年黄河主要支流河水 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 范围为 $0.47 \sim 9.73 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 2006 年汛期和非汛期河水

3.2 河水硝酸盐氮同位素时空变化特征

研究区黄河干流、沁河和伊洛河河水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 均值分别为 $(+3.2 \pm 4.5)\text{‰}$ ($n=4$)、 $(+8.3 \pm 4.6)\text{‰}$ ($n=18$) 和 $(+6.9 \pm 3.8)\text{‰}$ ($n=3$) (表 1)。已有研究表明,少受人类活动影响的泾河支流 5 月和

8月河水 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 均值分别为 $(+8.8 \pm 1.5)\text{‰}$ ($n=9$) 和 $(+5.3 \pm 0.9)\text{‰}$ ($n=9$)^[28], 渭河支流泾河、涝河和灞河河水 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 均值分别为 $(+5.3 \pm 3.6)\text{‰}$ ($n=6$)、 $(+4.5 \pm 1.8)\text{‰}$ ($n=6$) 和 $(+5.8 \pm 2.4)\text{‰}$ ($n=9$)^[18-19]。与前人研究结果相比, 黄河干流河水 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 均值较低且变化幅度较大, 沁河和伊洛河河水 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 均值较高。

由图3可见, 不同季节沁河河水 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 值变化规律有所不同, 丰水期河水 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 均值为 $(+6.5 \pm 0.8)\text{‰}$ ($n=5$), 变化幅度最小, 这与上游来水大有关, 大气降水、土壤有机氮矿化以及化学肥料混入是控制河水硝酸盐含量的重要因素^[28]。平水期河水 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 均值为 $(+9.7 \pm 1.4)\text{‰}$ ($n=5$), 平水期河水水量较丰水期降低, 故人为活动干扰下河水 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 值升高。枯水期河水 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 值变化幅度较大, 主要原因是枯水期河水基本断流, 形成封闭水体, 浮游植物以及藻类等生长需利用水体中的氮素^[1], 同时反硝化作用也可以改变河水 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 组成。

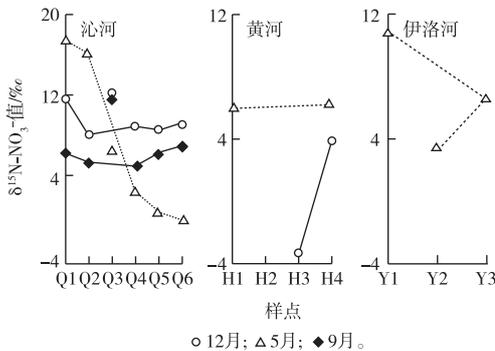


图3 研究区不同水体硝酸盐氮同位素时空变化特征
Fig.3 Spatial and temporal variations of $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ in different river waters

由图3可知, 伊洛河河水 Y1 样点 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 值较高, 这与该点位于洛阳市下游, 大量生活污水和工业废水混入河流有关(图1); Y2 样点 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 值较低, 这与该点上游农业活动频繁, 大量合成化学肥料混入河流有关。

4 讨论

4.1 研究区河水硝酸盐潜在来源

研究区河水硝酸盐潜在来源包括大气降水、化学肥料、人畜粪肥、土壤有机氮矿化、生活污水和工业废水等, 不同潜在来源硝酸盐氮同位素组成情况如表2所示。

表2 潜在氮源硝酸盐氮同位素组成特征

Table 2 Isotopic composition of local potential nitrate sources

来源	$\rho(\text{NO}_3^-)/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 值/ ‰	参考文献
大气降水	2.41 ± 2.52	$+4.6 \pm 4.5$	该研究 ¹⁾
生活污水	8.68 ± 17.98	$+18.4 \pm 4.5$	该研究 ¹⁾
土壤有机氮		$+4 \sim +9$	[33]
化学肥料		$-3.6 \sim +1.9$	[20]
人粪		$+13.3$	[20]
猪粪		$+7.5$	[20]
禽粪		$+14.9$	[20]

1) 焦作市区 2010 年 7—9 月 11 次大气降水数据的雨量加权平均值。

肖红伟等^[30]研究表明, 贵阳地区大气降水中 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 值变化范围为 $-8.0\text{‰} \sim +28.7\text{‰}$, 年均值为 $+2.3\text{‰}$, 笔者的研究结果与之接近, 显示燃煤释放含氮物质和土壤释放 NO_x 是大气降水中硝酸盐的主要来源。

无机合成化学肥料水溶态硝酸盐 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 值变化范围较大, 据 VITÒRIA 等^[34]的研究, 西班牙合成化学肥料水溶态硝酸盐 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 值变化范围为 $-1.6\text{‰} \sim +5.6\text{‰}$, 中间值为 $+1.1\text{‰}$, 大气中氮气是合成化学肥料中硝酸盐的重要来源。金赞芳等^[20]研究发现, 中国化学肥料 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 值变化范围为 $-3.6\text{‰} \sim +1.9\text{‰}$, 中间值位于 $+0\text{‰}$ 左右。

人畜粪肥由于氮挥发导致氮同位素分馏, 剩余铵态氮富集重氮同位素(^{15}N), 经硝化反应生成的硝酸盐氮同位素也较高(表2)。城市生活污水中往往混入粪肥, 因此 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 值较高。

4.2 研究区河水硝酸盐氮来源分析

由图4可以看出, 研究区河水硝酸盐主要受大气降水、土壤有机氮矿化、化学肥料以及生活污水等的影响。黄河河水 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 值位于土壤有机氮、大气降水和化学肥料 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 值之间, 显示其受三者的共同影响。黄河河水(H1) $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 值接近土壤有机氮 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 值, 显示其主要受土壤有机氮矿化控制, 这与山区森林分布较多有关; 下游(H4)黄河河水 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 值更接近化学肥料 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 值, 这与下游冲洪积平原的大量农业活动有关。

丰水期沁河河水受土壤有机氮矿化、大气降水和化学肥料的共同影响, 其中土壤有机氮和大气降水氮同位素对其影响较大, 这与雨季上游水土流失导致土壤有机氮矿化和雨水中的硝酸盐进入河水有关^[28]。平水期(12月)沁河河水 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 组成表明其受生活污水和土壤有机氮矿化的共同影响。

枯水期(5月)沁河河水断流,形成相对封闭的水体,水体 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值变化范围较广,其中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值较高的水体可能经历水体反硝化过程, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值

较低的水体可能受化学肥料的影响(4—5月为北方农业灌溉期,大量化学肥料随灌溉水进入土壤,进而进入河水)^[35]。

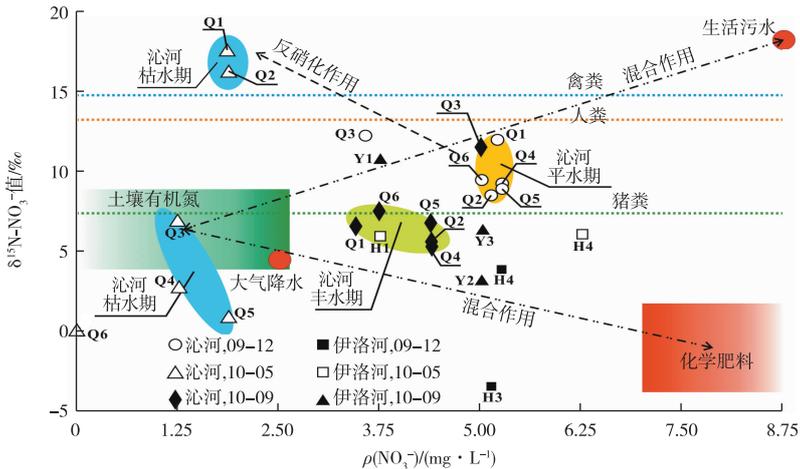


图4 不同水体硝酸盐含量与硝酸盐氮同位素的关系

Fig. 4 Relationships of nitrate concentration with nitrogen isotopic composition in different waters

丰水期和平水期丹河(Q3)河水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值较高($> +10\text{‰}$),这可能是因为受到上游晋城等地生活污水和工业废水排入河流影响。枯水期丹河(Q3)河水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值较低($+7.0\text{‰}$),主要来自于土壤有机氮矿化(图4)。据裴建国等^[36]研究,丹河下游旱季河水接受地下水补给,因此土壤中硝酸盐渗入地下水,进而进入河流。伊洛河Y1样点 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值较高,这与其位于洛阳市下游,有大量生活污水进入河流有关;Y2样点 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值较低,显示农业灌溉期化学肥料随水进入河水。伊洛河流域河水氮素来源主要是面源(化学肥料)。

5 结论

(1) 研究区黄河干流上游(小浪底水库)河水受人类活动影响较小,河水硝酸盐主要来源于土壤有机氮矿化和大气降水,进入平原开阔地带后,农业活动影响加大,化学肥料影响增大。

(2) 丰水期沁河河水硝酸盐含量及 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值沿河水径流方向变化不大,主要来源于大气降水和土壤有机氮矿化;平水期河水硝酸盐受到生活污水和土壤有机氮矿化的共同影响;枯水期沁河河水由于断流形成封闭水体,浮游植物和藻类生长以及反硝化作用可能是控制硝酸盐氮同位素的重要因素。

(3) 丰水期和平水期丹河河水硝酸盐主要受到上游晋城等地生活污水和工业废水的影响,枯水期

河水硝酸盐主要来自于土壤有机氮。总体而言,沁河支流丹河河水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值变化较大,由于河水水量很小,不确定性因素较多,影响了河水氮源解析。

(4) 枯水期洛河河水硝酸盐受到上游洛阳市生活污水的影响,河水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值为 $+10.9\text{‰}$,伊河河水硝酸盐受到开阔平原地带施用化学肥料的影响,河水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值为 $+3.4\text{‰}$ 。

(5) 大气降水中硝酸盐以及土壤有机氮矿化产生的硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值接近,无法准确识别这两种潜在氮源,需要结合硝酸盐中的氧同位素($\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$)开展进一步分析。

参考文献:

- [1] MAYER B, WASSEAR L I. Isotopic Characterization of Nitrate Sources and Transformations in Lake Winnipeg and Its Contributing Rivers, Manitoba, Canada [J]. *Journal of Great Lakes Research*, 2012, 38 (Suppl. 2): 135 - 146.
- [2] VÍTOUSEK P M, ABER J D, HOWARTH R W, et al. Human Alteration of the Global Nitrogen Cycle: Sources and Consequences [J]. *Ecological Applications*, 1997, 7 (3): 737 - 750.
- [3] 李东坡, 武志杰. 化学肥料的土壤生态环境效应 [J]. *应用生态学报*, 2008, 19 (5): 1158 - 1165.
- [4] 刘相超, 祖波, 宋献方, 等. 三峡库区梁滩河流域水化学与硝酸盐污染 [J]. *地理研究*, 2010, 29 (4): 629 - 639.
- [5] 夏星辉, 周劲松, 杨志峰, 等. 黄河流域河水氮污染分析 [J]. *环境科学学报*, 2001, 21 (5): 563 - 568.
- [6] 汪涛, 朱波, 高美荣, 等. 川中丘陵区典型小流域地下水硝酸盐

- 污染分析[J].生态与农村环境学报,2006,22(3):84-87.
- [7] 河南省统计局,国家统计局河南调查总队.河南统计年鉴2011[M/CD].北京:北京数通电子出版社,2011.
- [8] 王翠红,唐建初,刘钦云,等.NPK肥不同配比对萝卜产量及硝酸盐含量的影响[J].生态与农村环境学报,2006,22(4):62-66.
- [9] WIDORY D, PETELET-GIRAUD E, NÉGREL P, *et al.* Tracking the Sources of Nitrate in Groundwater Using Coupled Nitrogen and Boron Isotopes: A Synthesis[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(2): 539-548.
- [10] WIDORY D, PETELET-GIRAUD E, BRENOT A, *et al.* Improving the Management of Nitrate Pollution in Water by the Use of Isotope Monitoring: The $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{11}\text{B}$ Triptych[J]. Isotopes in Environmental and Health Studies, 2012, doi:10.1080/10256016.2012.666540.
- [11] OHTE N. Tracing Sources and Pathways of Dissolved Nitrate in Forest and River Ecosystems Using High-Resolution Isotopic Techniques: A Review[J]. Ecological Research, 2012, doi:10.1007/s11284-012-0939-3.
- [12] ROCK L, MAYER B. Tracing Nitrates and Sulphates in River Basins Using Isotope Techniques[J]. Water Science & Technology, 2006, 53(10): 209-217.
- [13] STÖGBAUER A, STRAUSS H, ARNDT J, *et al.* Rivers of North-Rhine Westphalia Revisited: Tracing Changes in River Chemistry[J]. Applied Geochemistry, 2008, 23(12): 3290-3304.
- [14] CHOI B Y, YUN S T, MAYER B, *et al.* Sources and Biogeochemical Behavior of Nitrate and Sulfate in an Alluvial Aquifer: Hydrochemical and Stable Isotope Approaches[J]. Applied Geochemistry, 2011, 26(7): 1249-1260.
- [15] SEILER R L. Combined Use of ^{15}N and ^{18}O of Nitrate and ^{11}B to Evaluate Nitrate Contamination in Groundwater[J]. Applied Geochemistry, 2005, 20(9): 1626-1636.
- [16] MATTERN S, SEBILO M, VANCLOOSTER M. Identification of the Nitrate Contamination Sources of the Brusselian Sands Groundwater Body (Belgium) Using a Dual-Isotope Approach[J]. Isotopes in Environmental and Health Studies, 2011, 47(3): 297-315.
- [17] ANISFELD S C, BARNES R T, ALTABET M A, *et al.* Isotopic Apportionment of Atmospheric and Sewage Nitrogen Sources in Two Connecticut Rivers[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(18): 6363-6369.
- [18] 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.
- [19] 邢萌,刘卫国,胡婧.泾河、涝河河水硝酸盐氮污染来源的氮同位素示踪[J].环境科学,2010,31(10):2305-2310.
- [20] 金赞芳,王飞儿,陈英旭,等.城市地下水硝酸盐污染及其原因分析[J].土壤学报,2004,41(2):251-258.
- [21] 陈惟财,陈伟琪,张璐平.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.
- [22] LIU C Q, LI S L, LANG Y C, *et al.* Using $\delta^{15}\text{N}$ -and $\delta^{18}\text{O}$ -Values to Identify Nitrate Sources in Karst Ground Water, Guiyang, Southwest China[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(22): 6928-6933.
- [23] WILLIAMS A E, LUND L J, JOHNSON J A, *et al.* Natural and Anthropogenic Nitrate Contamination of Groundwater in a Rural Community, California[J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32(1): 32-39.
- [24] EINSIEDL F, MAYER B. Hydrodynamic and Microbial Processes Controlling Nitrate in a Fissured-Porous Karst Aquifer of the Franconian Alb, Southern Germany[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(21): 6697-6702.
- [25] KOOL D M, WRAGE N, OENEMA O, *et al.* Oxygen Exchange With Water Alters the Oxygen Isotopic Signature of Nitrate in Soil Ecosystems[J]. Soil Biology & Biochemistry, 2011, 43(6): 1180-1185.
- [26] 张翠云,郭秀红.氮同位素技术的应用:土壤有机氮作为地下水硝酸盐污染源的条件分析[J].地球化学,2005,34(5):533-540.
- [27] JIANG Y J, WU Y X, YUAN D X. Human Impacts on Karst Groundwater Contamination Deduced by Coupled Nitrogen With Strontium Isotopes in the Nandong Underground River System in Yunan, China[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(20): 7676-7683.
- [28] LIU W, XING M. Isotopic Indicators of Carbon and Nitrogen Cycles in River Catchments During Soil Erosion in the Arid Loess Plateau of China[J]. Chemical Geology, 2012, 296/297: 66-72.
- [29] 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.
- [30] 肖红伟,肖化云,龙爱民,等.贵阳地区大气降水中 $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- 组成及来源分析[J].环境科学学报,2012,32(4):940-945.
- [31] 李强坤,李怀恩,胡亚伟,等.黄河干流潼关断面非点源污染负荷估算[J].水科学进展,2008,19(4):460-466.
- [32] 柳强,李发东,郭建青,等.渭河中下游及主要支流氮素沿程变化与来源[J].水资源与水工程学报,2011,22(4):128-132.
- [33] 王东升.氮同位素比($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$)在地下水氮污染研究中的应用基础[J].地球学报,1997,18(2):220-223.
- [34] VITÒRIA L, OTERO N, SOLER A, *et al.* Fertilizer Characterization: Isotopic Data (N, S, O, C, and Sr)[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(12): 3254-3262.
- [35] 薛禹群,张幼宽.地下水污染防治在我国水体污染控制与治理中的双重意义[J].环境科学学报,2009,29(3):474-481.
- [36] 裴建国,陶友良,童长水.焦作地区天然水环境同位素组成及其在岩溶水文地质中的应用[J].中国岩溶,1993,12(1):45-53.

作者简介:张东(1978—),男,山东泰安人,副教授,博士,主要从事环境地球化学方面的研究。E-mail: zhangdong@hpu.edu.cn