

# 不同水文期太子河上游区域河流硝酸盐来源识别

胡晓冕<sup>1</sup>, 李艳利<sup>1</sup>, 孙伟<sup>1</sup>, 尹希杰<sup>2</sup>

(1.河南理工大学 资源与环境学院, 河南 焦作 454000;

2.国家海洋局 第三海洋研究所 海洋与海岸地质环境开放实验室, 福建 厦门 361005)

**摘要:**为了更好地对太子河上游区域河流硝酸盐污染进行防治,联合硝酸盐氮氧同位素( $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  和  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ )、水的氧同位素( $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ )、氯离子( $\text{Cl}^-$ )、硝酸盐( $\text{NO}_3^-$ )、氨氮( $\text{NH}_4^+-\text{N}$ ),对不同水文期太子河上游区域河流硝酸盐来源进行了识别。结果表明:枯水期  $\rho(\text{Cl}^-)$ 、 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 、 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$  和  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  显著高于丰水期,  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  无显著时间差异。空间上,枯水期,太子河北支  $\rho(\text{NO}_3^-)$  显著高于南支。丰水期,太子河南支  $\rho(\text{Cl}^-)$  显著高于北支。太子河北支  $\rho(\text{Cl}^-)$  和  $\rho(\text{NO}_3^-)$  在丰水期和枯水期的空间变化呈相反趋势。丰水期太子河南支  $\rho(\text{Cl}^-)$  和  $\rho(\text{NO}_3^-)$  的空间变化趋势与枯水期一致。枯水期太子河上游地区  $\text{NO}_3^-$  主要来源于土壤有机氮。可见,丰水期的主要来源是土壤有机氮、复合肥料。另外,丰水期上游区域土壤中的大气沉降可能也是河流硝酸盐的一个主要来源。丰水期硝酸盐从土壤冲刷进入河流过程中发生了硝化作用。枯水期太子河北支河流内硝化过程影响着硝酸盐浓度变化。

**关键词:**硝酸盐; 稳定同位素; 氯离子; 太子河上游区域; 来源示踪

中图分类号:X522

文献标识码:A

文章编号:1005-3409(2021)02-0007-07

## Identification of Nitrate Sources in Upstream Areas of Taizi River Basin in Different Hydrological Periods

HU Xiaomian<sup>1</sup>, LI Yanli<sup>1</sup>, SUN Wei<sup>1</sup>, YIN Xijie<sup>2</sup>

(1.College of Resources and Environment, Henan Polytechnic University,

Jiaozuo, Henan 454000, China; 2.Open Laboratory of Ocean & Coast Environmental

Geology, Third Institute of Oceanography State Administration, Xiamen, Fujian 361005, China)

**Abstract:** In order to better control the nitrate pollution in the upstream areas of Taizi River Basin, the nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ), chloride ( $\text{Cl}^-$ ), ammonium ( $\text{NH}_4^+-\text{N}$ ),  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ ,  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  and  $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  were analyzed. The sources of nitrate in upstream areas of Taizi River Basin in different hydrological periods were identified. The results show that:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  concentrations and the  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  in the dry season are significantly higher than those in the wet season, and the  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  does not show significant seasonal variations; spatially, the nitrate concentrations in the north branch of Taizi River Basin (NTR) are significantly higher than those in the south branch of Taizi River Basin (STR) in the dry season; the  $\text{Cl}^-$  concentrations in STR were significantly higher than those in NTR in the wet season; the trends of  $\text{Cl}^-$  and  $\text{NO}_3^-$  concentrations from the upper reach to the lower reach of NTR in the dry season are opposite with those in the wet season; the trends of  $\text{Cl}^-$  and  $\text{NO}_3^-$  concentrations from the upper reach to the lower reach of STR in the dry season are consistent with those in the wet season. It can be concluded that the nitrate is derived mainly from the soil nitrogen in dry season, whereas it is from synthetic fertilizer and soil N in the wet season; moreover, the atmospheric nitrate deposition in the upper reaches of the soil may also be a source of the nitrate in the wet season. Nitrification occurs in the process of transport of nitrate from the soil to the river in the wet season. The nitrification process affects the nitrate concentration in NTR during the dry period.

**Keywords:** nitrate; stable isotope; chloride ion; the upstream of Taizi River; sources tracing

收稿日期:2020-03-07

修回日期:2020-05-07

资助项目:国家自然科学基金(41401029, U1704241, 13A610319); 河南省高等学校重点科研项目(19A170006)

第一作者:胡晓冕(1995—),男,山东潍坊人,硕士研究生,研究方向为环境地球化学。E-mail:1530529421@qq.com

通信作者:李艳利(1979—),女,河南焦作人,博士,副教授,主要从事水文生态研究。E-mail:liyanli@hpu.edu.cn

河流系统在全球氮循环中发挥着关键作用,因为河流是氮运输和转化的重要渠道。过去几十年,合成肥料的广泛施用、大气沉降、生物污水和废弃物的排放以及化石燃料的燃烧,导致河流氮负荷过高,引起水体酸化、富营养化和生态系统恶化,同时增加人类健康风险<sup>[1]</sup>。河流中的硝酸盐( $\text{NO}_3^-$ )是无机氮(DIN)中最稳定的热力学形态,且不易被土壤吸附,占世界大多数河流DIN的80%。为了减轻河流的氮负荷,有效治理河流污染,实现水资源的可持续利用,对硝酸盐来源及迁移转化过程的识别就显得尤为重要。

目前,双同位素( $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ )技术被广泛用来识别硝酸盐源及其迁移转化。各种源(无机和有机肥料、动物粪便、大气沉降、生活污水)具有独特的同位素特征<sup>[2]</sup>,且硝酸盐在经历不同的生物过程(如同化和反硝化),轻同位素( $^{14}\text{N}$ 和 $^{16}\text{O}$ )较重同位素( $^{15}\text{N}$ 和 $^{18}\text{O}$ )被优先利用,会引起可预测的动力学分馏效应<sup>[3]</sup>,基于源的同位素特征和生物转化过程引起的同位素的变化特征,可以有效识别硝酸盐的来源及其迁移转化过程。例如,之前许多试验研究表明反硝化和浮游植物的同化过程分别引起氮、氧同位素以1:2,1:1的比例增长,使剩余的硝酸盐中富集 $^{15}\text{N}$ 和 $^{18}\text{O}$ 。硝酸盐双同位素( $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ )的同时使用可以为氮循环的分析提供互补信息。相比于 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ , $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 对硝酸盐内部循环(同化过程、矿化过程和硝化过程)的分析更为有效。这是因为通过同化和矿化过程,氮原子是在不同氮库中循环,而氧原子会在硝化作用中被移除和代替<sup>[4]</sup>。

为了减少硝酸盐源识别过程中的不确定性,近年有很多研究联合 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ <sup>[5]</sup>、非氮元素的同位素、其他形态氮同位素以及水化学参数来识别氮源。水化学参数广泛应用于氮源识别的研究中,主要是因为氮源中包含其他离子或者有助于其他离

子的渗滤。例如氯离子( $\text{Cl}^-$ ),其主要来自于生活污水、人和动物的排泄物等。 $\text{Cl}^-$ 具有生物化学惰性,其浓度仅通过混合过程发生改变<sup>[6]</sup>。大量文献将 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 联合使用来判别硝酸盐的来源<sup>[7-8]</sup>。

太子河流域位于中国东北地区,是我国重要的工农业生产基地,存在严重的水污染问题<sup>[9]</sup>,1997—2008年氮的输入量达到1.74万t。上游地区河流氮的输入量超过了河流的移除和容纳力,硝酸盐会运输到河流的下游,加剧河流下游的富营养化问题。因此,本文通过不同水文期河流表层水 $\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{NH}_4^+$ 浓度以及 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的分析,以解决如下科学问题:(1)太子河上游河流域硝酸盐是否主要来源于土壤有机氮?不同水文期其来源是否具有显著差异?(2)不同水文期控制河流硝酸盐分布的主要生物转化过程是什么?希望研究结果为太子河流域氮的控制管理提供科学依据和实践价值。

## 1 研究区概况

太子河流域位于辽宁省东部(东经 $122^\circ45'07''$ — $123^\circ84'49''$ ,北纬 $40^\circ95'28''$ — $41^\circ37'14''$ ),主要流经本溪、辽阳、鞍山等城市,干流全长413 km,流域面积1.39万 $\text{km}^2$ 。太子河流域属温带湿润半湿润气候区,降水较为丰富,多集中在6—8月,年平均降水量为701 mm,年平均气温在 $5\sim 10^\circ\text{C}$ 。1月份气温最低,7月份气温最高,太子河上游地区位于观音阁水库以上,为山地森林区;太子河流域中游地区位于观音阁水库至参窝水库这个区间,为低山丘陵区;参窝水库以下位于太子河流域下游地区,为平原区。本文选择太子河上游地区为研究对象,主要用地类型为林地,面积比例占80%以上(图1),主要支流包括太子河南支、北支和小汤河。

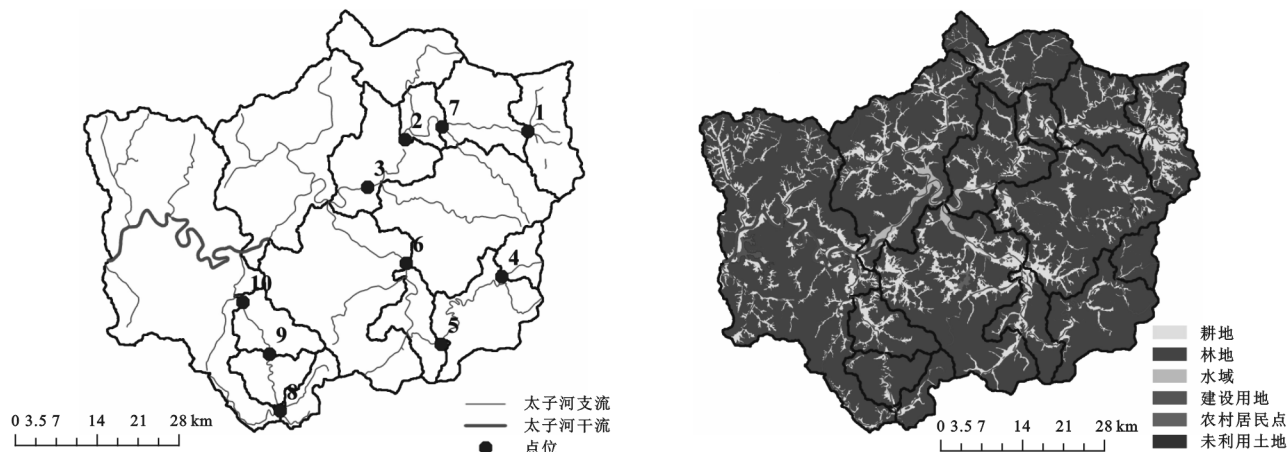


图1 研究区域采样点布设及土地利用状况

2 研究方法 with 数据

2.1 样品采集及分析

于枯水期(2016 年 5 月)和丰水期(2016 年 8 月)分别在太子河南支、太子河北支和小汤河采集河流表层水样,5 月采集 6 个水样(1—6),8 月采集 9 个水样(1,3—10)。8 月份采集的 4 个水样(7—10)与 5 月位置不同,采样点用 GPS 定位,具体分布见图 1A。

每个样品采集 5 L,装于聚乙烯储水袋中,在 24 h 内用孔径 0.45  $\mu\text{m}$  的醋酸纤维滤膜过滤水样,过滤后的水样保存于 1.5 L 采样瓶中并进行编号,放置冰箱中保存(4℃),直到开始试验为止。现场用便携式水质参数仪(SX731,上海三信仪表厂)测定水体 pH 值、电导率(EC)、水温(T)和总溶解固体(TDS)等参数, $\rho(\text{Cl}^-)$ 和 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 采用(ICS 3000,Dionex)离子色谱仪测定,测试精度为 0.25%; $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 采用纳氏试剂分光光度法(HJ535-2009)测定,误差范围 2%。

本研究中样品硝酸盐  $\delta^{15}\text{N}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  值测定使用叠氮法:取 40 ml 水样于顶空瓶中(60 ml),加入

$\text{CdCl}_2$ (0.8 ml 的 20 g/L)和  $\text{NH}_4\text{Cl}$ (0.8 ml 的 250 g/L)溶液,然后将卷成内径 1.5 cm 的锌卷(3 cm $\times$ 10 cm)加入顶空瓶中进行还原反应,转速 220 r/min 于振荡器中振荡 20 min,温度设定为 30℃,此条件下用锌还原出镉,镉将样品中  $\text{NO}_3^-$  全部转化为  $\text{NO}_2^-$ 。取出锌卷后,用针筒抽取 2 ml 的 2 mol/L  $\text{NaN}_3^-$  乙酸缓冲液注入密闭顶空瓶中,摇匀,放置于转速 220 r/min 的振荡器中振荡 30 min,将生成的  $\text{NO}_2^-$  转化为  $\text{N}_2\text{O}$ 。用针筒抽取氢氧化钠溶液(1 ml 的 6 mol/L)注入顶空瓶使得转化反应终止。在同位素质谱仪(Thermo MAT 253)分析  $\text{N}_2\text{O}$  氮氧同位素值。 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  和  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  值使用国际参考 USGS35 和 IAEA-NO-3 校准,测试精度分别为 0.3‰,0.5‰。

水体  $\delta^{18}\text{O}$  值使用平衡法,取 0.2 ml 水样于顶空瓶中,在恒温样品盘上密闭吹入 0.3%的  $\text{CO}_2 + \text{He}$  混合气,时间为 5 min,带走瓶中空气。水样平衡 18 h,使其达到同位素交换平衡。使用同位素质谱仪测定平衡之后的  $\text{CO}_2$  同位素比值。水中体  $\delta^{18}\text{O}$  值测试精度为 0.3‰。表 1 为研究区域测试数据。

表 1 不同采样期河流化学指标和同位素数据

采样期	样品	位置	$\text{Cl}^- /$ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\text{NO}_3^- /$ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\text{NH}_4^+-\text{N}/$ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ /‰	$\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ /‰	$\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^- /$ ‰
枯水期	1	北支上游	9.51	16.08	0.14	−10.2	4.14	9.13
	2	北支中游	8.65	16.01	0.17	−10.2	3.91	9.68
	3	北支下游	8.60	15.72	0.28	−10.1	3.64	9.89
	4	南支上游	11.29	9.14	0.16	−11.0	3.55	11.45
	5	南支中游	8.06	12.46	0.05	−9.9	3.12	11.11
	6	南支下游	10.30	13.71	0.39	−10.1	3.12	10.56
丰水期	1	北支上游	0.14	1.33	0.03	−10.95	3.88	3.44
	7	北支中游	1.45	5.67	0.08	−10.22	9.20	0.00
	3	北支下游	1.82	8.66	0.04	−10.04	3.47	5.53
	4	南支上游	2.99	2.34	0.02	−9.96	0.14	2.90
	5	南支中游	1.73	6.21	0.07	−9.73	1.12	4.98
	6	南支下游	1.93	11.35	0.07	−9.43	3.08	6.32
	8	小汤河上游		7.25	0.00	−8.93	1.46	6.95
	9	小汤河中游		7.98	0.10	−14.74	−3.97	3.40
	10	小汤河下游	1.26	8.93	0.03	−9.70	1.57	6.21

2.2 土地利用数据获取

本研究中的土地利用数据来源于 2010 年 9 月的 Landsat5 TM 影像。土地利用类型划分为耕地、林地、水域、建设用地、农村居民点以及未利用土地。在 ArcGIS 软件中,基于 DEM 和水系分布图,以采样点为出口划分了 10 个子流域,将流域土地利用数据与子流域边界叠加分析,获取各个子流域土地利用数据(图 1B)。

2.3 数据处理

本文中土地利用与采样点位图均在 ArcGIS 10.2 中

进行处理,数据统计在 Excel 和 OriginPro 8 中进行。

3 结果与分析

3.1 子流域土地利用分析

研究区域划分出的 10 个子流域的土地利用类型数据见图 2,主要用地类型是耕地和林地。耕地所占比例范围是 4.11%(点位 4)~28.44%(点位 1),林地所占比例范围是 70.72%(点位 1)~95.49%(点位 4),农村居民点所占比例范围是 0(点位 4,8,9)~1.3%(点位 3),城镇用地占比例为 0,未利用土地仅

在子流域4中出现,所占比例为0.4%。

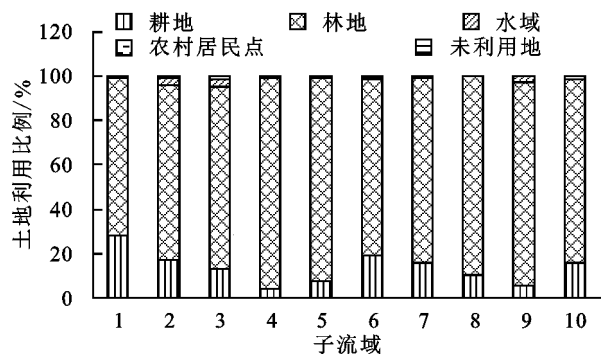


图2 太子河上游流域10个子流域土地利用组成

### 3.2 主要水化学离子的时空变化分析

由表1可知,枯水期 $\rho(\text{Cl}^-)$ 、 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 和

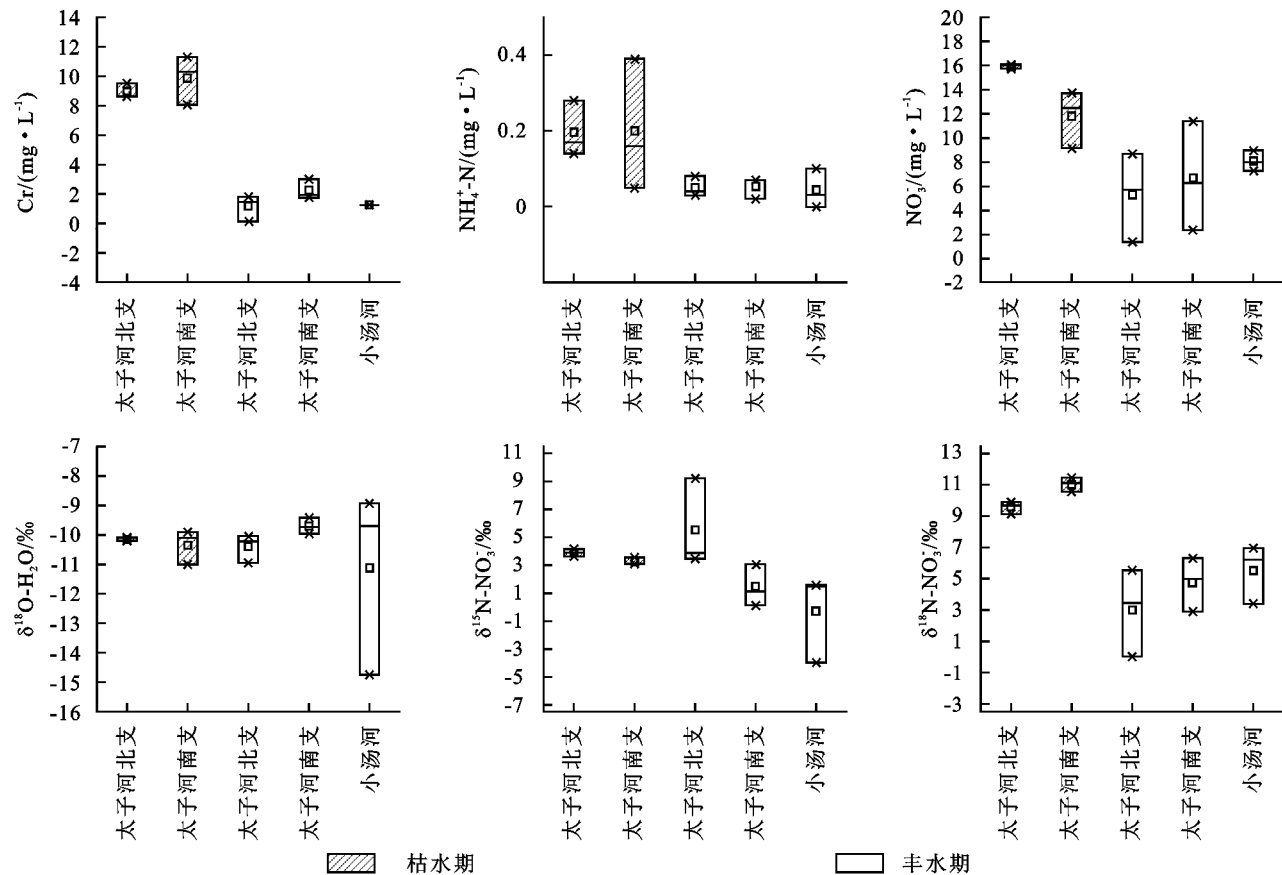


图3 化学指标浓度和同位素组成箱体

空间上,枯水期太子河北支 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 显著高于南支(图3)。丰水期太子河南支 $\rho(\text{Cl}^-)$ 显著高于北支(图3)。枯水期太子河北支 $\rho(\text{Cl}^-)$ 、 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 从上游至下游呈现轻微降低的趋势(表1),而丰水期太子河北支 $\rho(\text{Cl}^-)$ 、 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 从上游至下游呈现升高趋势(表1)。 $\rho(\text{Cl}^-)$ 和 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 相同的变化趋势说明 $\text{NO}_3^-$ 和 $\text{Cl}^-$ 有相似的源。太子河北支从上游到下游,农村居民点用地比例增加(图2),可能随着人口密度增加,河岸堆积的废弃物也会增加,丰水期快速的径流会将其冲刷入河流引起 $\rho(\text{Cl}^-)$ 和 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 增加。丰水期太子河南支 $\rho(\text{Cl}^-)$ 和 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 的变化趋

$\rho(\text{NH}_4^+\text{-N})$ 范围分别是8.06~11.29,9.14~16.08,0.05~0.39 mg/L,平均值分别为9.22,14.04,0.20 mg/L。丰水期 $\rho(\text{Cl}^-)$ 、 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 和 $\rho(\text{NH}_4^+\text{-N})$ 范围分别是0.14~2.99,1.33~11.35,0.00~0.10 mg/L,平均值分别为1.61,6.58,0.05 mg/L。相较于太子河流域中游和下游地区<sup>[10]</sup>,上游河流 $\rho(\text{Cl}^-)$ 、 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 和 $\rho(\text{NH}_4^+\text{-N})$ 较低,说明人类活动对上游地区河流水化学离子的影响相对较低。

整体上看, $\rho(\text{NO}_3^-)$ 显著高于 $\rho(\text{NH}_4^+\text{-N})$ ,说明 $\text{NO}_3^-$ 是可溶性无机氮的主要形态。丰水期 $\rho(\text{Cl}^-)$ 、 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 和 $\rho(\text{NH}_4^+\text{-N})$ 显著低于枯水期(图3),说明降雨的稀释作用对河流水化学离子浓度会产生显著影响。

势与枯水期一致,从上游至下游 $\rho(\text{Cl}^-)$ 先降低后升高的趋势, $\rho(\text{NO}_3^-)$ 呈升高趋势(表1)。说明 $\text{NO}_3^-$ 具有不同于 $\text{Cl}^-$ 的来源。太子河南支从上游到下游,耕地比例显著增加(4.11%~19.34%),化学肥料可能是引起 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 增加的主要原因。 $\rho(\text{Cl}^-)$ 和 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 的变化趋势不一致也可以说明 $\text{NO}_3^-$ 主要来源于农业活动。小汤河从上游至下游 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 呈现增加趋势。结合土地利用数据(图2),小汤河从上游至下游,耕地和农村居民点用地比例均有所增加,丰水期快速的径流会将流域土壤表层化学肥料和河岸堆积的废弃



物冲刷进入河流,引起  $\rho(\text{NO}_3^-)$  增加。

### 3.3 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 时空差异性分析

由表1和图3可知,枯水期  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  值和  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  值的范围分别是  $3.12\text{‰} \sim 4.14\text{‰}$ ,  $9.13\text{‰} \sim 11.45\text{‰}$ , 平均值分别为  $3.58\text{‰}$ ,  $10.30\text{‰}$ 。丰水期  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  值和  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  值的范围分别是  $-3.97\text{‰} \sim 9.20\text{‰}$  和  $0 \sim 6.95\text{‰}$ , 平均值分别为  $2.22\text{‰}$  和  $4.42\text{‰}$ 。丰水期双同位素变化范围较大,  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  值显著低于枯水期(图3), 说明丰水期硝酸盐来源可能较复杂, 且氮浓度变化受复杂的生物化学过程影响较大。空间上, 3条河流  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  值差异显著, 丰水期北支  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  显著高于其他两条河流, 而3条河流的  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  值没有显著差异。说明太子河北支流可能受人类排放的废水和废弃物影响更大。结合土地利用数据(图2), 太子河北支各子流域耕地比例( $13.12\% \sim 28.44\%$ )和农村居民点用地比例( $0.36\% \sim 1.30\%$ )都高于其他两条河流, 可能造成丰水期更多的人类废弃物被冲刷进入河流。丰水期, 太子河南支从上游至下游  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  和  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  值呈现升高的趋势(表1), 硝酸盐浓度也同时增高, 可能下游有重同位素信号的确态氮影响其变化。小汤河  $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  和  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  的空间变化趋势一致, 说明小汤河硝酸盐的氧信号有一部分来源于水。

## 4 讨论

### 4.1 氯离子和不同形态氮的时空差异分析

两个采样期硝态氮( $\text{NO}_3^--\text{N}$ )浓度( $2.15\text{ mg/L}$ )显著高于  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  浓度( $0.11\text{ mg/L}$ ), 说明硝态氮是影响太子河上游区域水质的主要因子, 因为  $\text{NO}_3^--\text{N}$  不易被土壤吸附, 容易随水流运输, 而  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  容易被吸附在河床和河岸的土壤上<sup>[11]</sup>。相较于太子河中游和下游<sup>[10-12]</sup>, 上游区域林地比例高, 有较低的 EC,  $\rho(\text{Cl}^-)$ ,  $\rho(\text{NO}_3^-)$ ,  $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$  和  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ , 说明太子河流域上游地区人类活动强度相对较弱。丰水期  $\rho(\text{Cl}^-)$ ,  $\rho(\text{NO}_3^-)$  和  $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$  低于枯水期, 说明降雨的稀释效应对物理化学参数有主要影响。Zhang等<sup>[13]</sup>也发现中国北方平原地表水中  $\text{NO}_3^-$  浓度在5月份最高, 其主要受该季节化肥施用和灌溉的影响。

### 4.2 不同采样期硝酸盐来源分析

如图4所示, 大气沉降(AD)  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  的范围为  $-10\text{‰} \sim 9\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  值范围为  $25\text{‰} \sim 75\text{‰}$ <sup>[14]</sup>。硝态氮肥(NF)中  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  的范围为  $-4\text{‰} \sim 4\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  值范围为  $17\text{‰} \sim 25\text{‰}$ <sup>[15-16]</sup>。复合肥料(SF)中  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  值范围为  $-5\text{‰} \sim 5\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  值范围为  $-10\text{‰} \sim 15\text{‰}$ <sup>[17]</sup>。土壤有机氮(SON)的  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  值和  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  值范围分别为

$0 \sim 8\text{‰}$ ,  $-10\text{‰} \sim 15\text{‰}$ <sup>[18]</sup>。人畜粪便和生活污水(M&S)的  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  值和  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  值范围分别为  $4\text{‰} \sim 25\text{‰}$ ,  $-10\text{‰} \sim 15\text{‰}$ <sup>[19-20]</sup>。本研究中两个采样期  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  和  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  主要落在 SF 和 SON 范围内。  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  范围为  $0 \sim 11.45\text{‰}$ , 但是因为大气沉降  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  范围宽且高( $25\text{‰} \sim 75\text{‰}$ ), 极低的大气沉降比例就会造成河流样品双同位素图( $\delta^{15}\text{N}$  和  $\delta^{18}\text{O}$ )的分散, 通过双同位素不能直接判断大气沉降不是研究区河流硝酸盐的来源。这之前研究结果一致<sup>[7]</sup>, 他们发现大气硝酸盐不通过土壤而直接沉降至河流仅占河流硝酸盐很小的一部分。枯水期, 太子河上游河流硝酸盐双同位素值主要位于 SON 区间。丰水期, 太子河上游河流硝酸盐双同位素主要位于 SF 和 SON 范围内。太子河北支  $\rho(\text{Cl}^-)$  和  $\rho(\text{NO}_3^-)$  从上游至下游均呈上升趋势。说明硝酸盐和氯离子具有相似的源。北支下游硝酸盐氧信号增强, 而硝酸盐氮信号减弱, 说明丰水期太子河北支的硝酸盐可能混合了大气沉降氮的信号。太子河南支  $\rho(\text{NO}_3^-)$  从上游至下游呈上升趋势,  $\rho(\text{Cl}^-)$  呈先下降后增加的趋势, 说明  $\text{NO}_3^-$  具有不同于  $\text{Cl}^-$  的来源。太子河南支从上游至下游硝酸盐氧信号呈升高趋势, 说明太子河南支的硝酸盐可能混合了大气沉降氮的信号。

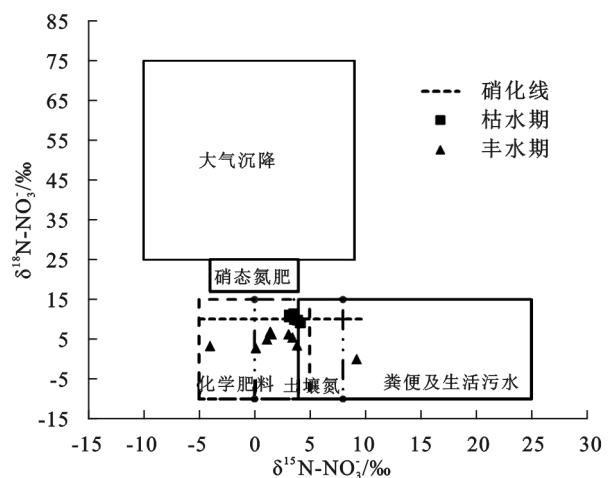


图4 不同采样期  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  和  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  值

研究表明<sup>[21]</sup>, 在生活污水及粪便中检测出高  $\rho(\text{Cl}^-)$ , 而化学肥料中并未发现  $\text{Cl}^-$ 。因此  $\text{Cl}^-$  一定程度上可以用来指示生活污水及粪便对河流氮的贡献。  $\text{Cl}^-$  具有生物化学惰性, 不易受到生物化学过程影响, 河流中  $\text{Cl}^-$  仅能通过混合作用改变其浓度。因此,  $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$  的摩尔浓度比可以用来辅助识别硝酸盐来源<sup>[22]</sup>。结合  $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$  的摩尔浓度比和  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  的关系图(图5), 低  $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$  的浓度比值( $<1$ )和低的  $\text{Cl}^-$  浓度表示  $\text{NO}_3^-$  来源是粪便和生活污水, 低  $\text{Cl}^-$  摩尔浓度和高  $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$  值( $>1$ )表示  $\text{NO}_3^-$  来源于化学

肥料。低  $\text{Cl}^-$  浓度和低  $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$  值表示  $\text{NO}_3^-$  来源是土壤有机氮。 $\text{Cl}^-$  浓度没有明显改变,而  $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$  值发生变化表明硝酸盐可能受生物化学过程影响<sup>[10]</sup>。结合  $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$  的摩尔浓度比和  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  的关系图,发现太子河上游流域  $\text{NO}_3^-$  至少来源于 3 个不同的源。一个具有低的  $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$  的摩尔浓度比 ( $<1$ ) 和  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  ( $<4\text{‰}$ ),第 2 个是高的  $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$  的摩尔浓度比 ( $>1$ ) 和低的  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  ( $<4\text{‰}$ ),第 3 个是高的  $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$  的摩尔浓度比 ( $>1$ ) 和高的  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  ( $>4\text{‰}$ )。枯水期,除北支上游(1)的所有点位均具有低的  $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$  值 (0.46 ~ 1.00) 和  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  ( $<4\text{‰}$ ),说明  $\text{NO}_3^-$  主要来自于土壤有机氮。丰水期,除太子河南支上游(4)和北支中游(7)的所有点位均具有较高的  $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$  值 ( $>1$ ) 和较低的  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  ( $<4\text{‰}$ ),说明  $\text{NO}_3^-$  主要来自于化学肥料。太子河南支上游点位具有较低  $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$  值 (0.45) 和  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  ( $<4\text{‰}$ ),说明南支上游  $\text{NO}_3^-$  主要来源于土壤有机氮。太子河北支具有较高的  $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$  值 ( $>1$ ) 和  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  ( $>4\text{‰}$ ),说明北支中游硝酸盐受化学肥料和人类排放的废水、废物影响。

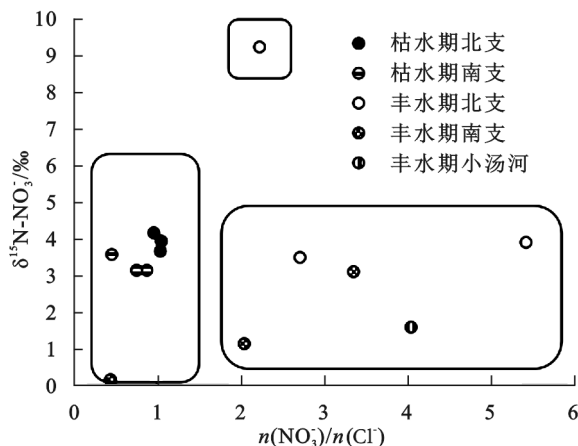


图5  $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Cl}^-)$  的摩尔浓度比与  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  关系

土壤有机氮的矿化和化学肥料不会带来新的氯离子,因此,丰水期硝酸盐浓度降低的程度并未像氯离子那样,说明河流中的氮主要来自于土壤中残留的化学肥料和土壤有机氮。另外,太子河南支和北支从上游至下游, $\rho(\text{NO}_3^-)$  和  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  呈升高趋势,很有可能是硝酸盐携带了大气中的氧信号。这与 Sebestyen 等<sup>[23]</sup> 的发现一致。他们发现降雨和融雪径流期间,大气沉降是森林型流域河流硝酸盐的主要来源。径流的快速流动可能更好地连接大气沉降、河流邻近景观和氮迁移通道。

#### 4.3 硝酸盐迁移转化过程的识别

丰水期太子河北支  $\rho(\text{Cl}^-)$  和  $\rho(\text{NO}_3^-)$  呈显著正相关关系 ( $y=0.23x-0.09, R^2=0.96$ ),说明丰水期

太子河北支的  $\text{Cl}^-$  和  $\text{NO}_3^-$  有共同的来源。枯水期太子河北支  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  和  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  呈显著负相关关系 ( $y=-1.50x+15.41, R^2=0.91$ ),枯水期太子河北支  $\rho(\text{NO}_3^-)$  和  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  呈显著正相关关系 ( $y=1.26x-16.11, R^2=0.92$ )。说明随着  $\rho(\text{NO}_3^-)$  升高,有更正的氮信号和更负的氧信号混入硝酸盐,可能河流内硝化过程影响着硝酸盐浓度变化。丰水期太子河南支  $\rho(\text{NO}_3^-)$  和  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  呈显著正相关关系 ( $y=0.33x-0.73, R^2=0.99$ ), $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  和  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  呈显著正相关关系 ( $y=1.09x+3.15, R^2=0.90$ )。说明随着  $\rho(\text{NO}_3^-)$  增加,硝酸盐氮氧同位素信号也更正。可能是多种过程影响硝酸盐的变化。丰水期径流快速冲刷流域的大气沉降硝酸盐会引起  $\rho(\text{NO}_3^-)$  升高,硝酸盐同位素的氧信号更强。径流也会冲刷含有更正氮信号的硝酸盐进入河流。丰水期小汤河的  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  和  $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  呈显著正相关 ( $y=0.59x+12.10, R^2=0.99$ ),硝酸盐的氧信号有 2/3 来自于水,说明硝化作用影响了小汤河的硝酸盐。另外,丰水期硝酸盐氧同位素信号显著低于枯水期,可能丰水期硝酸盐混入了水的氧信号,说明丰水期硝酸盐从土壤冲刷进入河流过程中,可能发生硝化作用。

硝化过程是有机氮化合物通过两个步骤(氨氧化过程和亚硝酸盐氧化过程)氧化为硝酸盐的过程<sup>[24]</sup>。硝化作用产生的硝酸盐的  $\delta^{18}\text{O}$  被认为能够反映出水和氧分子贡献的大小,1/3 来源于氧,2/3 来源于水分子<sup>[25]</sup>。结合氨氧化为硝酸盐的同位素动力学分馏和平衡分馏<sup>[26]</sup>,计算太子河上游地区河流的  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  值理论范围是  $-11.48\text{‰} \sim -3.87\text{‰}$ 。 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  的实测值范围为  $2.9\text{‰} \sim 11.45\text{‰}$  (仅点位 7 为 0),均高于理论值。这种计算与过程理解不一致,而且会为硝酸盐源分配的端元提供了不真实的  $\delta^{18}\text{O}$ <sup>[25]</sup>。综上所述,丰水期太子河上游区域硝酸盐从土壤迁移至河流过程中发生了硝化作用。

反硝化是生物在非氧化环境下还原硝酸盐为氮气( $\text{N}_2$ )或一氧化二氮( $\text{N}_2\text{O}$ )的过程。反硝化过程中异氧微生物会优先利用轻同位素, $\delta^{15}\text{N}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  则会在硝酸盐中富集, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  和  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  值会随着  $\rho(\text{NO}_3^-)$  降低而增加。研究表明,若  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  的增加比例值为 1.3~2.1,则说明反硝化过程的发生<sup>[27]</sup>,若  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-/\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  的增加比例接近 1,说明同化过程影响硝酸盐浓度。联合  $\rho(\text{NO}_3^-)$  和硝酸盐  $\delta^{15}\text{N}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  的变化能更好地理解反硝化和同化过程。两个采样期  $\rho(\text{NO}_3^-)$  和  $\delta^{15}\text{N}-$

$\text{NO}_3^-$  没有负相关关系,且  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  与  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  增加比例不在 1.0~2.1 范围内(图 4),说明太子河上游地区硝酸盐没有被反硝化过程和同化过程显著影响。本研究结论与其他的 research 结果一致<sup>[13]</sup>,他们也发现林地为主要用地类型的区域没有显著的反硝化过程,也有可能是硝酸盐源的稀释和混合过程影响了  $\rho(\text{NO}_3^-)$  和  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  的关系。另外,多个  $\text{NO}_3^-$  源的稀释效应和河流流量也可能会削弱  $\rho(\text{NO}_3^-)$  和  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  的关系。 $\rho(\text{NO}_3^-)$  和  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  较低也说明  $\text{NO}_3^-$  主要来源于林区原始土壤的过滤<sup>[27]</sup>。

## 5 结论

(1) 丰水期  $\rho(\text{Cl}^-)$ ,  $\rho(\text{NO}_3^-)$ ,  $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$  和  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  显著低于枯水期。 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  无显著时间差异。空间上,枯水期,太子河北支  $\rho(\text{NO}_3^-)$  显著高于南支;丰水期,太子河南支  $\rho(\text{Cl}^-)$  显著高于北支。太子河北支的  $\rho(\text{Cl}^-)$  和  $\rho(\text{NO}_3^-)$  在枯水期和丰水期的空间变化趋势不同。太子河南支的  $\rho(\text{Cl}^-)$  和  $\rho(\text{NO}_3^-)$  在两个采样期的空间变化趋势一致。空间上,丰水期,太子河北支  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  显著高于其他两条河流;枯水期,太子河南支  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  值显著高于北支。

(2) 枯水期太子河上游地区硝酸盐主要来源于土壤有机氮。丰水期太子河上游地区河流硝酸盐主要来自于土壤有机氮和复合肥料。太子河北支也同时受人类排放的废水和废弃物影响。

(3) 丰水期,硝酸盐从流域陆面运输至河流过程中发生了硝化作用。枯水期,太子河北支从上游至下游氮的运输过程中发生了硝化作用。太子河上游地区没有明显的反硝化作用发生。

### 参考文献:

- [1] Xia X H, Jia Z M, Liu T, et al. Coupled nitrification-denitrification caused by suspended sediment (SPS) in rivers: importance of SPS size and composition[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(1): 212-221.
- [2] 任玉芬, 张心昱, 王效科, 等. 北京城市地表河流硝酸盐氮来源的氮氧同位素示踪研究[J]. *环境工程学报*, 2013, 7(5): 1636-1640.
- [3] Wong W W, Pottage J, Warry F Y, et al. Stable isotopes of nitrate reveal different nitrogen processing mechanisms in streams across a land use gradient during wet and dry periods[J]. *Biogeosciences*, 2018, 15(13): 3953-3965.
- [4] Buchwald C, Santoro A E, McIlvin M R, et al. Oxygen isotopic composition of nitrate and nitrite produced by nitrifying cocultures and natural marine assemblages[J]. *Limnology and Oceanography*, 2012, 57(5): 1361-1375.
- [5] 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氮源[J]. *环境科学*, 2018, 39(5): 2039-2047.
- [6] 傅雪梅, 孙源媛, 苏婧, 等. 基于水化学和氮氧双同位素的地下水硝酸盐源解析[J]. *中国环境科学*, 2019, 39(9): 3951-3958.
- [7] Chen F J, Jia G D, Chen J Y. Nitrate sources and watershed denitrification inferred from nitrate dual isotopes in the Beijiang River, south China[J]. *Biogeochemistry*, 2009, 94(2): 163-174.
- [8] Lee K S, Bong Y S, Lee D, et al. Tracing the sources of nitrate in the Han River watershed in Korea, using  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  and  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  values[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 395(2): 117-124.
- [9] 谢扬雄, 张颖. 太子河水环境质量与生态系统服务功能价值分析[J]. *环境保护与循环经济*, 2011, 31(2): 50-52.
- [10] 李艳利, 孙伟, 杨梓睿. 太子河流域中游地区河流硝酸盐来源及迁移转化过程[J]. *环境科学*, 2017, 38(12): 5039-5046.
- [11] Xing M, Liu W. Using dual isotopes to identify sources and transformations of nitrogen in water catchments with different land uses, Loess Plateau of China[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2016, 23(1): 388-401.
- [12] 李艳利, 杨梓睿, 尹希杰, 等. 太子河下游河流硝酸盐来源及迁移转化过程[J]. *环境科学*, 2018, 39(3): 1076-1084.
- [13] Zhang Y, Li F, Zhang Q, et al. Tracing nitrate pollution sources and transformation in surface and groundwaters using environmental isotopes[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 490: 213-222.
- [14] Yue F J, Li S L, Liu C Q, et al. Using dual isotopes to evaluate sources and transformation of nitrogen in the Liao River, northeast China[J]. *Applied Geochemistry*, 2013, 36(1): 1-9.
- [15] Galloway J N, Aber J D, Erisman J W, et al. The nitrogen cascade[J]. *Bioscience*, 2003, 53(4): 341-356.
- [16] Andrade A, Stigter T Y. Multi-method assessment of nitrate and pesticide contamination in shallow alluvial groundwater as a function of hydrogeological setting and land use[J]. *Agricultural Water Management*, 2009, 96(12): 1751-1765.
- [17] Yu U, Hosono T, Onodera S I, et al. Sources of nitrate and ammonium contamination in groundwater under developing Asian megacities[J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407(9): 3218-3219.
- [18] Wang W, Song X, Ma Y. Identification of nitrate source using isotopic and geochemical data in the lower reaches of the Yellow River irrigation district (China)[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2016, 75(11): 1-13.



- 61:77-92.
- [22] 马力,杨林章,肖和艾,等.施肥和秸秆还田对红壤水稻土有机碳分布变异及其矿化特性的影响[J].土壤,2011,43(6):883-890.
- [23] 马力,杨林章,肖和艾,等.长期施肥和秸秆还田对红壤水稻土氮素分布和矿化特性的影响[J].植物营养与肥料学报,2011,17(4):898-905.
- [24] 刘继明,卢萍,徐演鹏,等.秸秆还田对吉林黑土区土壤有机碳、氮的影响[J].中国土壤与肥料,2013(3):96-99.
- [25] 贺美.秸秆还田对黑土有机质变化的影响效应[D].北京:中国农业科学院,2016.
- [26] 王伯仁,李东初,蔡泽江,等.长期不同施肥对红壤碳氮储量的影响[J].土壤通报,2011,42(4):808-811.
- [27] 张邦喜,李渝,罗文海,等.不同施肥模式下黄壤旱地土壤碳氮储量分布特征[J].西北农业学报,2018,27(5):750-756.
- [28] 谢丽娟,王伯仁,徐明岗,等.长期不同施肥下黑土与灰漠土有机碳储量的变化[J].植物营养与学报,2012,18(1):98-105.
- [29] 李晨华,唐立松.长期施肥对绿洲农田土壤剖面有机碳及其组分的影响[J].干旱区地理,2013,36(4):637-644.
- [30] Zhao X, Xie Y X, Xiong Z Q, et al. Nitrogen fate and environmental consequence in paddy soil under rice-wheat rotation in the Taihu lake region, China [J]. Plant and Soil, 2009,319:225-234.
- [31] 汪军,王德建,张刚,等.秸秆还田条件下氮肥用量对稻田氮素淋失的影响[J].中国环境科学,2010,30(12):1650-1657.
- [32] 王希玉.长期施肥对红壤水稻土碳氮分布影响的研究[D].长春:东北师范大学,2015.
- [33] Mccarthy J. Carbon fluxes in soil: long-term sequestration in deeper soil horizons [J] Journal Geographical Sciences, 2005,15(2):149-154.
- [34] 陆晴,王玉刚,李彦,等.干旱区不同土壤和作物灌溉量的无机碳淋溶特征试验研究[J].干旱区地理,2013,36(3):450-456.
- [35] 周建斌,李昌伟,赵伯善,等.长期施肥对类土底土养分含量的影响[J].土壤通报,1998,24(1):21-23.
- [36] 乔云发,韩晓增,赵兰坡.长期定位施肥对黑土碳氮储量的影响[J].农业系统科学与综合研究,2011,27(4):480-484.
- [37] Deng L, Peng C H, Zhu GY, et al. Positive responses of belowground C dynamics to nitrogen enrichment in China [J]. Science of the Total Environment, 2018, 616/617:1035-1044.
- [38] 杨艳华,苏瑶,何振超,等.还田秸秆碳在土壤中的转化分配及对土壤有机碳库影响的研究进展[J].应用生态学报,2019,30(2):668-676.
- [39] Chen R, Senbayram M, Blagodatsky S, et al. Soil C and N availability determine the priming effect; microbial N mining and stoichiometric decomposition theories [J]. Global Change Biology, 2014,20(7):2356-2367.

(上接第13页)

- [19] David W, Emmanuelle P, Philippe N A, 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.
- [20] Li W B, Song Y B, Xu H K, et al. Ion-exchange method in the collection of nitrate from freshwater ecosystems for nitrogen and oxygen isotope analysis: a review [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015,22(13):9575-9588.
- [21] Yao L X, Li G L, Tu S H, et al. Salinity of animal manure and potential risk of secondary soil salinization through successive manure application [J]. Science of the Total Environment, 2007,383(1):106-114.
- [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] Sebestyen S D, Ross D S, Shanley J B, et al. Unprocessed atmospheric nitrate in waters of the Northern Forest Region in the U. S. and Canada [J]. Environmental Science & Technology, 2019,53(7):3620-3633.
- [24] Xu S G, Kang P P, Sun Y. A stable isotope approach and its application for identifying nitrate source and transformation process in water [J] Environmental Science and Pollution Research, 2016,23(2):1133-1148.
- [25] Boshers D S, Granger J, Tobias C R, et al. Constraining the oxygen isotopic composition of nitrate produced by nitrification. environmental [J]. Science & Technology, 2019,53(3):1206-1216.
- [26] Buchwald C, Casciotti K L. Oxygen isotopic fractionation and exchange during bacterial nitrite oxidation [J]. Limnology and Oceanography, 2010,55(3):1064-1074.
- [27] Mayer B, Boyer E W, Goodale C, et al. Sources of nitrate in rivers draining sixteen watersheds in the northeastern US: isotopic constraints [J] Biogeochemistry, 2002,57(1):171-197.