

Progress on the Application of Nitrogen and Oxygen Isotopes in the Study of Nitrate Sources in Urban Rivers*

Yufen Ren¹, Chengwu He^{1,2}, Xiaoke Wang¹, Zhiyun Ouyang¹

¹State Key Laboratory of Urban and Regional Ecology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing

²Institute of Resources & Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo

Email: yfren@rcees.ac.cn

Received: Sep. 21st, 2012; revised: Oct. 6th, 2012; accepted: Oct. 25th, 2012

Abstract: Nitrate pollution has caused serious eco-environmental problems in surface waters. For controlling nitrate pollution, it is necessary to differentiate various nitrate sources using suitable methods. Since $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values vary greatly in different sources of nitrate, more and more researchers pay great attention on the application of nitrogen and oxygen isotopes in surface water nitrate tracing studies. This review summarizes recent trends in the study of distinguishing different sources of nitrate in surface waters by means of isotope analysis of nitrate and oxygen. And it also gives a prospect on the study of nitrate tracing in Chinese surface waters.

Keywords: Surface Water; Nitrite Pollution; Nitrogen and Oxygen Isotopes; Sources Tracing

氮氧同位素在城市地表水硝酸盐来源解析的应用进展*

任玉芬¹, 贺成武^{1,2}, 王效科¹, 欧阳志云¹

¹中国科学院生态环境研究中心城市与区域生态国家重点实验室, 北京

²河南理工大学资源环境学院, 焦作

Email: yfren@rcees.ac.cn

收稿日期: 2012年9月21日; 修回日期: 2012年10月6日; 录用日期: 2012年10月25日

摘要: 地表水硝酸盐污染造成了地表水体富营养化和水质恶化等的生态环境问题, 确定地表水中硝酸盐的来源并加以控制显得尤为重要。利用不同成因的地表河流硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 存在着较大差异, 将氮、氧稳定同位素示踪技术用于河流硝酸盐来源解析的研究日益受到研究者的广泛关注。本文综述了利用氮、氧同位素来研究地表水硝酸盐不同来源的研究进展, 总结归纳了不同硝酸盐氮来源的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 分布范围, 并展望了未来我国地表水硝酸盐来源示踪的可能发展方向。

关键词: 地表水; 硝酸盐污染; 氮氧同位素; 来源示踪

1. 引言

随着工农业生产的迅速发展以及人民生活水平的提高, 地表水营养元素氮、磷的含量逐渐升高, 地表水中硝酸盐污染已引起各国政府和学术界的高度重视^[1]。纵观国内外关于地表/地下水中硝酸盐污染研究, 利用 NO_3^- 中 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 对硝酸盐污染进行溯源

*资助信息: 本研究受国家自然科学基金项目(41030744, 41230633, 40901265)和中国科学院知识创新项目(KZCX2-EW-310)资助。

研究是当前地表水污染研究的一个重要方向。世界卫生组织规定, 饮用水中的硝态氮含量不能超过 10 mg/L ^[2]。美国密西西比河的硝酸盐含量和输入墨西哥湾的通量自 1965 年以来已经升高 3 倍, 如今每年的输出量达 1600 万吨氮, 从而导致了墨西哥湾的严重富营养化和湾内面积 $>10,000 \text{ km}^2$ 的季节性水下缺氧层^[3-6]。

由于不同来源水环境因子的稳定同位素特征值不受水环境因子浓度变化影响, 同位素组成保持相对

稳定并具有一定的规律性^[7-11], 利用 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素结果与化学分析数据结合, 研究硝态氮的来源, 为水体 NO_3^- -N 溯源研究提供先进技术手段成为可能。随着同位素技术运用的开展, 在地表水硝酸盐的研究方面, 通常是基于对 $\delta^{15}\text{N}$ 同位素分析, 北美及欧洲一些国家已经利用较为成熟的硝酸盐氮、氧同位素方法来研究污染源与地球化学过程^[12-16]; 自 20 世纪 90 年代以来, 国内的学者^[17-19]就开展了氮同位素的研究。

自然界氮的来源包括大气干湿沉降、工业污水和生活污水、城市生活垃圾、化肥农药、工业合成含氮物质以及牲畜排泄物和植物腐殖体等^[20-22]。水环境在自然状态下硝酸盐含量一般不高, 制造和使用化肥、动物粪便和废水的排放等人为活动是导致硝酸盐浓度升高的主要原因^[23-27]。氮有 2 种稳定同位素 ^{14}N 和 ^{15}N , 在复杂的物理、化学和生物过程中氮会产生同位素分馏, 从而引起自然界中含氮物质 $\delta^{15}\text{N}$ 的显著差异。不同来源的硝酸盐氮具有不同的氮同位素组成, 大多数陆地物质的 $\delta^{15}\text{N}$ 组成为 -20‰ ~ 30‰ , 例如人工合成化肥 $\delta^{15}\text{N}$ 大多在 $0\text{‰} \pm 4\text{‰}$ 左右, 土壤有机氮的 $\delta^{15}\text{N}$ 在 4‰ ~ 9‰ 范围内。人畜排泄物的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 8‰ ~ 20‰ 。城市生活排泄物的氮同位素值则可高于 10‰ , 而工业来源或其他生活垃圾, 可能会低于 10‰ ^[28]。

2. 各种硝态氮来源的 $\delta^{15}\text{N}$ 值分布

不同的 $\delta^{15}\text{N}$ 特征值能够解释地表水体中硝态氮的不同来源, 铵态氮肥、硝态氮肥和尿素这些有机和无机肥料的生产都是通过固定大气中的 N_2 , 因此他们的 $\delta^{15}\text{N}$ 值变异较小, 通过固氮以后很少一部分会再分馏出来, 这些肥料的 $\delta^{15}\text{N}$ 一般在 -6‰ 和 $+6\text{‰}$ 之间^[29]。大气氮沉降中的 $\delta^{15}\text{N}$ 值一般在 -13‰ 和 $+13\text{‰}$ 之间, 这是由大气中复杂的化学反应以及人们燃烧化石燃料等一系列人为因素造成的。粪肥和污水的 $\delta^{15}\text{N}$ 有较多的其他来源。在粪肥和污水的储存、处理和施用过程中产生了大量的 NH_3 , NH_3 的产生导致了大量富含 $\delta^{15}\text{N}$ 的 NH_4^+ 的产生, 由粪肥产生的 $\delta^{15}\text{N}$ 值的范围在 $+5\text{‰}$ 和 $+25\text{‰}$ 之间, 污水产生的 $\delta^{15}\text{N}$ 值的范围在 $+4\text{‰}$ 和 $+19\text{‰}$ 之间。土壤氮中的 $\delta^{15}\text{N}$ 值在 0‰ 和 $+8\text{‰}$ 之间, 这与土壤的矿化作用和消化作用有关^[29], 土壤深度、植被状况、气候和该地点的发展历史也是影响 $\delta^{15}\text{N}$ 值的因素。农耕地区的地表水的氮污染主要原因是化肥的使用、动物的排泄物和其他的有机残渣。另外高强

度的土地利用、耕作以及工业活动也是地表水和地下水硝态氮污染的重要来源。这类来源的 $\delta^{15}\text{N}$ 值在 -4‰ 和 $+15\text{‰}$ 之间。

3. 各种硝态氮来源的 $\delta^{18}\text{O}$ 值分布

在示踪水体硝态氮污染来源方面, $\delta^{18}\text{O}$ 正在日益受到人们的关注。在分辨大气来源和土壤微生物产生的硝态氮污染方面, $\delta^{18}\text{O}$ 比 $\delta^{15}\text{N}$ 更为有效, 因为大气来源和土壤微生物产生的硝态氮其 $\delta^{18}\text{O}$ 的特征值差别巨大, 前者是 $+52.5\text{‰}$ 和 $+60.9\text{‰}$ 之间, 后者是 $+0.8\text{‰}$ 和 $+5.8\text{‰}$ 。由于能区别人工合成的硝态氮肥和其他的硝态氮来源, $\delta^{18}\text{O}$ 成了一种非常有效的硝态氮示踪剂^[29]。从不同硝态氮来源的 $\delta^{18}\text{O}$ 值可以得知硝化作用(主要是生物合成氮肥、粪肥和污水中产生的硝态氮)产生的硝态氮 $\delta^{18}\text{O}$ 的特征值要远低于从大气沉降和化肥使用产生的硝态氮的 $\delta^{18}\text{O}$ 值^[29]。

生物合成的硝态氮和化肥使用过程产生的硝态氮其 $\delta^{18}\text{O}$ 值受很多不同复杂过程的控制。生物合成的硝态氮中的 $\delta^{18}\text{O}$ 值由 H_2O 中的 $\delta^{18}\text{O}$ 和大气中的 O_2 决定。在理论上, NO_3^- 中首先形成的两个氧原子来自于 H_2O 中的氧, 而第三个氧原子来自于大气中的 O_2 。由于环境中水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值是在 -25‰ 和 $+4\text{‰}$ 之间, 大气中 O_2 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值是 $+23.5\text{‰}$, 因此硝化作用产生的硝态氮其 $\delta^{18}\text{O}$ 值理论上应该是 -10‰ 和 $+10\text{‰}$ 之间。然而, 通过观测值显示由于微生物固氮产生的 NO_3^- 中的 $\delta^{18}\text{O}$ 值比理论计算得出的值要高出 10‰ ^[29]。大气沉降硝态氮中的 $\delta^{18}\text{O}$ 值受很多复杂的大气过程的影响, 这导致了大气沉降硝态氮中的 $\delta^{18}\text{O}$ 值具有很大的空间和时间上的变异。影响因素包括硝化作用产生过程中的暴雨导致 ^{18}O 的分离、 ^{18}O 与 NO_x 合成 NO_3^- 以及大气化学反应中其他使得 ^{18}O 减少的很多因素。而大气中的 O_2 使得 NO_3^- 中的 $\delta^{18}\text{O}$ 富集, 因此 $\delta^{18}\text{O}$ 表现出比较宽的范围, 介于 $+25\text{‰}$ 和 $+75\text{‰}$ 之间。由于合成化肥 NO_3^- 中的氧原子主要来源于大气中的 O_2 ($\delta^{18}\text{O} = 23.5\text{‰}$), 因此 $\delta^{18}\text{O}$ 的范围是 $+17\text{‰}$ 和 $+25\text{‰}$ 之间^[29]。

4. $\delta^{18}\text{O}$ 在 NO_3^- 来源识别中的辅助作用

在城市地表水硝态氮来源示踪中, $\delta^{18}\text{O}$ 是辅助示踪方式。应用 $\delta^{15}\text{N}$ 对河流 NO_3^- 污染的来源示踪方面, $\delta^{15}\text{N}$ 可以区分有机肥和污水与大气氮沉降、硝态氮肥、铵态氮肥来源, 但由于大气氮沉降、硝态氮肥、

铵态氮肥中 $\delta^{15}\text{N}$ 值重叠, 无法区分三者不同来源, 而 $\delta^{18}\text{O}$ 正好弥补了 $\delta^{15}\text{N}$ 的不足, 这样利用 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 双同位素就可以区分大气氮沉降、化肥、铵态氮肥三种来源。

5. 研究展望

硝酸盐超标已经成为全球性的地表水体的重要的环境污染问题。国内自 20 世纪 90 年代以来^[17,19], 开展了氮同位素研究并取得显著成绩, 但在河流硝酸盐研究方面则研究较少。目前国内学者大多是局限在污染源调查和河流水质监测等方法计算河流氮通量^[30,31], 而较少利用氮的生物地球化学循环过程来确定氮的各种来源的贡献率。地表水中硝酸盐氮、氧同位素数据范围能解释各种不同的氮源^[32], 因此可用来判别硝酸盐的来源及示踪氮的地球化学循环。针对我国目前在该领域的研究情况, 今后将开展以下几方面的研究工作。

1) 氮氧同位素法: 由于不同氮来源的硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 值存在重合, 使得结果存在多解性, 故而单纯利用氮同位素技术确定硝酸盐污染源还不够准确, 氧同位素能弥补这一不足, 因此 N、O 双同位素法同时应用能更好地解析硝酸盐的来源。

2) 多种同位素法: 综合使用碳、氮、氧、硼、硫等多种同位素方法, 可以与仅用氮氧同位素法达到互为补充的作用。事实上, 在反硝化作用过程中, 经常伴随着有机碳 DOC(或硫化物)的氧化, 分析颗粒物有机物和无机物中碳、氧、硫同位素组成可为判别反硝化作用的发生与否以及进行的程度等提供线索。

3) 由于地表水体的复杂性, 同位素地球化学的研究与水文循环的大气降水、河流、地下水和土壤水等作为一个整体, 建立水文模型, 将会更好地研究整个地表水体的硝酸盐地球化学循环。

参考文献 (References)

- [1] E. R. Wells, N. C. Krothe. Seasonal fluctuation in $\delta^{15}\text{N}$ of ground-water nitrate in a mantled karsts aquifer due to macrospore transport of fertilize-derived nitrate. *Journal of Hydrology*, 1989, 112: 191-201.
- [2] T. Fukada, K. M. Hiscock, P. F. Dennis, et al. A dual isotope approach to identify denitrification in groundwater at a river-bank infiltration site. *Water Research*, 2003, 37(13): 3070-3078.
- [3] 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.
- [4] R. B. Alexander, R. A. Smith and G. E. Schwarz. Effect of stream channel size on the delivery of nitrogen to the Gulf of Mexico. *Nature*, 2000, 403(6771): 758-761.
- [5] N. N. Rabalais, R. E. Turner and D. Justic. Nutrient changes in the Mississippi river and system responses on the adjacent continental shelf. *Estuaries*, 1996, 19(2): 386-407.
- [6] J. M. Bremmer. Isotope-ratio analysis of nitrogen in nitrogen-15 tracer investigations. In: C. A. Black, Ed., *Methods of Soil Analysis*. American Society of Agronomy, Madison, 1965, 9: 1256-1286.
- [7] R. Aravena, M. L. Evans and J. A. Cherry. Stable isotopes of oxygen and nitrogen in source identification of nitrate from septic systems. *Ground Water*, 1993, 31(2): 180-186.
- [8] A. Amberger, H. L. Schmidt. Natürliche isotopengehalte von Nitrat als Indikatoren für dessen Herkunft. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51(10): 2699-2705.
- [9] T. Heaton. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: A review. *Chemical Geology*, 1986, 59(1): 87-102.
- [10] C. Kendall, D. H. Campbell, D. A. Burns, et al. Tracing sources of nitrate in snowmelt runoff using the oxygen and nitrogen isotopic compositions of nitrate. *IAHS Publications-Series of Proceedings and Reports-Intern Assoc Hydrological Sciences*, 1995, 228: 339-348.
- [11] L. I. Wassenaar. Evaluation of the origin and fate of nitrate in the Abbotsford aquifer using the isotopes of ^{15}N and ^{18}O in NO_3^- . *Applied Geochemistry*, 1995, 10(4): 391-405.
- [12] D. H. Campbell, C. Kendall, C. C. Y. Chang, et al. Pathways for nitrate release from an alpine watershed: Determination using $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$. *Water Resources Research*, 2002, 38(5): 1052.
- [13] S. Silva, P. Ging, R. Lee, et al. Forensic applications of nitrogen and oxygen isotopes in tracing nitrate sources in urban environments. *Environmental Forensics*, 2002, 3(2): 125-130.
- [14] P. B. Ging, R. W. Lee and S. R. Silva. Water chemistry of shoal Creek and waller Creek, Austin, Texas and potential sources of nitrate. *USGS Water-Resources Investigations Report*, 1996.
- [15] W. A. Battaglin, C. Kendall, C. C. Y. Chang, et al. Chemical and isotopic evidence of nitrogen transformation in the Mississippi River, 1997-1998. *Hydrological Processes*, 2001, 15(7): 1285-1300.
- [16] C. C. Y. Chang, C. Kendall, S. R. Silva, et al. Nitrate stable isotopes: Tools for determining nitrate sources among different land uses in the Mississippi River Basin. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 2002, 59(12): 1874-1885.
- [17] 周爱国, 蔡鹤生. 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.
- [18] H. Y. Xiao, C. Q. Liu and S. L. Li. Geochemical characteristics of sulfur and nitrogen isotopic compositions in rains of Guiyang in summer. *Geochimica*, 2003, 32(3): 248-254.
- [19] 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.
- [20] F. J. Stevenson. Origin and distribution of nitrogen in soil. *Nitrogen in Agricultural Soils*. In: F. J. Stevenson, Ed., *Agronomy Monograph No. 22*. American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin, 1982: 1-42.
- [21] R. A. Houghton, G. J. Jenkins and J. J. Ephraums. *Climate change: The IPCC scientific assessment*. Cambridge: Cambridge University Press, 1990: 1-150.
- [22] P. A. Matson, P. M. Vitousek. Ecosystems approach to a global nitrous oxide budget. *Bioscience*, 1990, 40(9): 667-672.
- [23] D. Widorya, W. Kloppmann, L. Cherya, et al. Nitrate in groundwater: An isotopic multi-tracer approach. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2004, 72(1): 165-188.
- [24] 邓林, 曹玉清, 王文科. 地下水 NO_3^- 氮与氧同位素研究进展[J]. *地球科学进展*, 2007, 22(7): 716-724.
- [25] S. V. Panno, W. R. Kelly, K. C. Hackley, et al. Sources and fate of nitrate in the Illinois River Basin, Illinois. *Journal of Hydrology*

- ogy, 2008, 359(1-2): 174-188.
- [26] T. H. E. Heaton. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: A review. *Chemical Geology*, 1986, 59(1): 87-102.
- [27] G. B. Wilson J. N. Andrews and A. H. Bath. The nitrogen isotope composition of groundwater nitrates from the East Midlands Triassic Sandstone aquifer, England. *Journal of Hydrology*, 1994, 157(1-4): 35-46.
- [28] 邢萌, 刘卫国, 胡婧. 汾河、潞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
- [29] D. Xue, J. Botte, B. De Baets, et al. Present limitations and future prospects of stable isotope methods for nitrate source identification in surface-and groundwater. *Water Research*, 2009, 43(5): 1159-1170.
- [30] 沈志良, 刘群, 张淑美等. 长江流域的氮收支[J]. *人类环境杂志*, 2003, 32(1): 65-69.
- [31] 沈志良, 刘群. 长江和长江口高含量无机氮的主要控制因素[J]. *海洋与湖沼*, 2001, 32(5): 465-473.
- [32] A. W. Battaglin, C. Kendall, et al. Isotopic and chemical composition of inorganic and organic water-quality samples from the Mississippi River basin, 1997-1998. Reston: Water-Resources Investigations Report 01-4095, US Geological Survey, 2001.