

DOI:10.12119/j.yhyj.202104006

硝酸盐氮同位素指示的青海湟水河中可能的 氮污染来源

闵秀云¹, 李廷伟^{1,2}, 高春亮^{1,2}, 李雷明¹, 徐黎明¹, 朱广琴¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室, 青海 西宁 810008;
2. 青海省盐湖地质与环境重点实验室, 青海 西宁 810008)

摘要:系统测定了青海湟水河枯水期河水的硝酸盐(NO_3^-)含量及其氮同位素组成($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$),详细分析了青海湟河流域硝酸盐浓度及氮同位素组成的变化特征,基于此初步探讨了河水中可能的氮污染来源。结果显示,研究时段内湟水河河水的 NO_3^- 浓度范围为0.1~38.0 mg/L,平均值为15.9 mg/L,约56%的河水样品中的 NO_3^- 含量超过我国《地表水环境质量标准》中V类水氮含量的标准限值。湟水河河水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值的变化范围为+2.7‰~+16.8‰,平均值为+8.5‰,反映出受不同氮来源的影响。总体而言,湟水河 NO_3^- 浓度自源头至下游整体呈增大趋势,但各区段 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值的变化幅度却存在较大差异。对比分析发现,流域内河水较高的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值可能指示河水中的硝态氮主要来源于工业生产以及人类生活排放的污水或粪便;而较低的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值指示河水中的硝态氮主要来源于大气氮沉降或与农业活动有关的土壤。

关键词:氮污染;湟水河;硝酸盐;氮同位素

中图分类号:P597.2

文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2021)04-0052-08

随着社会经济发展,人类活动对环境质量的影响日益显著。其中,工业、农业和牧业的发展,致使大量含氮物质被排入水环境中,使得水体环境中氮污染不断加剧^[1-3]。目前,水体环境中的氮污染成为全世界重点关注的环境污染问题之一,并引起全社会和全球科研工作者的高度关注^[4]。水环境中氮主要以四种赋存形式存在,包括有机氮、氨氮、亚硝酸氮和硝酸盐氮^[5]。其中,硝酸盐在地表水中的溶解度较高,且能保持稳定形态,是地表水中含氮污染物的主要存在形式^[3]。水体环境中氮浓度的变化,会显著影响全球氮循环过程,过高的氮浓度会造成流域水环境污染问题,并严重影响水环境中生物的生长以及水体生态系统的稳定^[6-8]。为此,许多国家和世界卫生组织都有明确规定,要求饮用水中的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量应低于10 mg/L^[6]。尽管如此,全世

界不同区域的水体中都存在不同程度的硝酸盐浓度过高和氮污染问题,因此如何识别水环境中硝态氮的来源,有效抑制硝酸盐(NO_3^-)对水体环境的污染尤为重要。

由于不同来源的硝酸盐氮同位素值($\delta^{15}\text{N}$)存在差异,可以利用同位素示踪技术测定其 $\delta^{15}\text{N}$ 值,进而有效识别硝酸盐污染源。Meng等^[9]利用稳定同位素和水化学示踪剂评价了汾河下游地区氮源时空变化,结果表明工业、城市和农业区域大部分样品的氮污染是 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 。Hu等^[10]首次利用双同位素技术对西藏河流、湖泊和湿地的硝酸盐源和时间变化进行了评价,确定了位于澜沧江以西的雅鲁藏布江土壤有机氮的硝化作用是硝酸盐的主要来源;但在阿里地区的河流中,硝酸盐主要来源于沙漠沉积物、粪肥、污水和化肥。Guo等^[11]利用稳定的氮和氧同位素鉴定了湄公河上

收稿日期:2020-11-17;修回日期:2020-12-09

基金项目:青海省应用基础项目(2016-ZJ-736);青海省“高端创新人才计划”(培养拔尖人才)项目;中国科学院“西部青年学者”B类项目以及中国科学院功能开发技术创新项目

作者简介:闵秀云(1987-),女,博士,项目高级工程师,主要从事环境地球化学研究。Email:minxy@isl.ac.cn。

通信作者:李廷伟(1981-),男,博士,项目副研究员,主要从事地球化学研究。Email:litengwei@isl.ac.cn。

游澜沧江的硝酸盐来源,研究结果表明土壤有机氮矿化是硝酸盐的主要来源,生活污水是第二大贡献者。氮同位素分析技术是示踪湖泊、河流以及湿地等水体氮污染的有效手段,并且取得了较好的进展。

湟水河地处青海东部,在构造运动的影响下,湟水河流域差异抬升,形成了盆地和峡谷相间的地貌特征。湟水河流域内发育有巴燕峡、扎马隆峡和老鸦峡等峡谷,以及西宁、大通、乐都与民和等盆地。湟水河作为区域重要河道,是青海省内地质污染物转移的关键路径。随着沿湟城镇社会经济的快速发展,排入湟水河流域的工业污水、生活污水和其它垃圾增加,势必对湟水河流域水体环境及水质造成不良影响。目前对湟水河水环境的研究主要集中在水化学特征方面^[12-15],对湟水河氮源污染物的研究较少^[14],特别是对湟水河水体硝酸盐氮同位素污染源示踪的研究几乎处于空白。鉴于此,本文运用氮同位素示踪技术对湟水河硝酸盐可能污染源进行初步探讨,为流域水环境氮污染评估和治理提供参考依据。

1 材料和方法

1.1 研究区概况

湟水河是黄河上游最大的一级支流,发源于祁连山大坂山南坡,正源为麻皮寺河。湟水河流经青海省海晏、湟源、湟中、西宁、大通、平安、乐

都、民和数县市,至甘肃省永靖县注入黄河。湟水河流域内除有少部分牧业外,大部分地区经济活动以农业和工业为主,是青海省的主要产粮区和人口相对集中区。湟水河流域大体上由达坂山—湟水河谷地—拉脊山组成,北缘被达坂山断裂制约,南缘受控于拉脊山断裂,地势西北高、东南低。流域内水系呈树叶状分布,干流南北两岸支沟发育,支沟之间多为黄土或石质山梁,地表大部分为疏松的黄土覆盖于第三系红层之上,发育现代侵蚀沟^[15]。流域内气候为典型的大陆性气候,年平均气温在0.6~7.9℃之间,最高气温为34.7℃,而最低气温为-32.6℃;年降水量在300~600 mm之间^[13]。

1.2 样品采集与分析方法

于2017年2月对湟水河青海省境内段采样,该时期河水水流量相对较少,属于枯水期。野外采样沿湟水河源头至下游,结合行政区划将本次研究区域共划分为4个区段,分别是源头段(YT)、湟源段(HY)、西宁段(XN)以及海东至兰州段(HD-LZ),共采集河水样品25个(图1)。野外水样采集参考《地表水和污水监测技术规范》(HJ-T91-2002),采集的湟水河水样封存于2.5 L塑料桶中。野外采集的样品,在24 h内采用0.45 μm孔径醋酸纤维滤膜过滤,过滤后的水样在4℃条件下冷藏保存,用于分析河水NO₃⁻含量及其δ¹⁵N-NO₃⁻值分析。

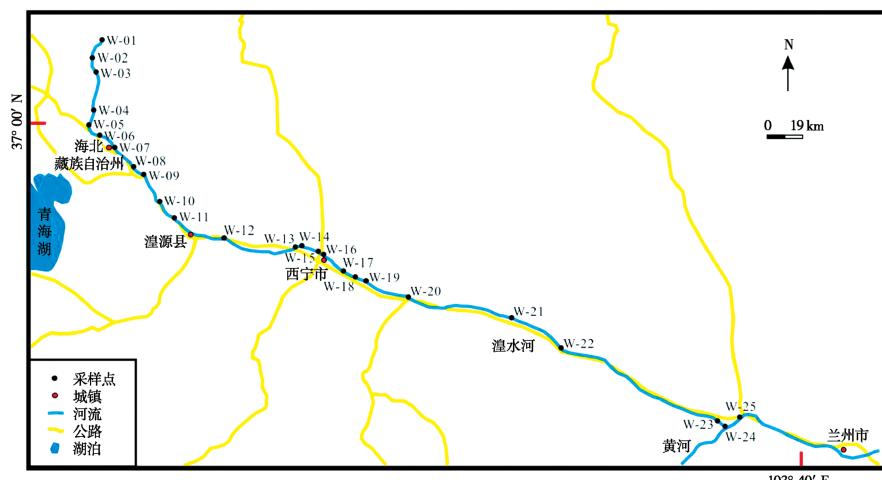


图1 青海湟水河段采样点分布示意图

Fig. 1 The sampling sites of Huangshui River in Qinghai

河水样品进行硝酸盐氮同位素分析测试前,需对样品中的硝酸盐组分进行分离纯化,本次研究采用阴离子交换法对河水样品中的硝酸盐进行分离和纯化^[16-17]。具体操作方法如下:1)首先将200~400目的阴离子交换树脂(AG1×8)装入10 mL伯乐树脂柱中,树脂高达约2 mL,并通过真空泵控制阴离子交换柱的流速;2)向树脂柱中加入4 mL 6 mol/L HCl溶液,用一定量的超纯水将树脂洗至中性;3)将0.45 μm滤膜过滤后的水样通过阴离子树脂,检测柱下液是否有NO₃⁻存在,并判断是否漏吸,以确保水体中的NO₃⁻能够全部被吸附到阴离子树脂柱上;4)采用3 mol/L HCl溶液对阴离子交换柱上吸附的NO₃⁻进行洗脱;5)洗脱后的柱下液采用干净的氧化银(不含NO₃⁻)在冰水环境中进行中和反应,直至pH值约为7为止;6)用whatman 1#滤纸对其进行过滤,过滤后将溶液装入25 mL塑料烧杯中,用锡箔纸包裹避光保存;7)将塑料烧杯置于冰箱中冷冻,再用冷冻干燥机冻干,所获AgNO₃样品用于氮同位素测试。

此外,本研究使用美国赛默飞世尔科技有限公司生产的Dionex ICS-5000⁺型离子色谱测定河水样品的NO₃⁻浓度,仪器分析精度为25 μg/L。氮同位素比值(¹⁵N/¹⁴N和δ¹⁵N值)由美国赛默飞世尔科技有限公司的元素分析仪(型号:Flash 2000)一连续流系统(型号:ConFlo III)一气体稳定同位素质谱仪(型号:MAT253)联用系统(EA-ConFlo III-IRMS)进行测定。测试中采用的氮同位素参考标准物质为国际上通用的美国USGS同

位素标准物质,编号分别为USGS40(δ¹⁵NAIR = -4.52 ± 0.06‰)和USGS41a(δ¹⁵N AIR = +47.55 ± 0.15‰),以及实验室硝酸钾工作标准为δ¹⁵N AIR = +5.9‰。该方法测定的δ¹⁵N标准偏差小于±0.3‰。上述测定均在中国科学院青海盐湖研究所盐湖化学分析测试中心完成。

2 结果与讨论

2.1 硝酸盐分布特征

由表1和图2A可以得出,研究时段内湟水河河水NO₃⁻浓度存在较大的差异,在0.1 mg/L~38.0 mg/L变化,平均值约为15.9 mg/L。分析湟水河各采样点的NO₃⁻浓度数据可以看出,研究时段内湟水河采集的样品中有56%的样品硝酸盐含量超过了我国《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)中V类水总氮标准限值(2 mg/L)。通过对相关数据,发现湟水河流域NO₃⁻浓度整体高于黄河干流(4.77 ± 0.95 mg/L),黄河支流沁河(3.45 ± 1.71 mg/L)以及伊洛河(4.50 ± 0.91 mg/L)等河水中的硝酸盐均值^[18],也高于汾河下游流域地表水NO₃⁻-N平均含量(13.74 mg/L)^[19],但接近赤水河丰水期NO₃⁻平均浓度(15.75 mg/L)^[20]。上述数据表明,湟水河硝酸盐污染程度相对黄河部分支流更为严重,湟水河硝酸盐污染程度也高于人口众多、农业发达、工业集中的汾河流域,与赤水河的硝酸盐污染程度相近。

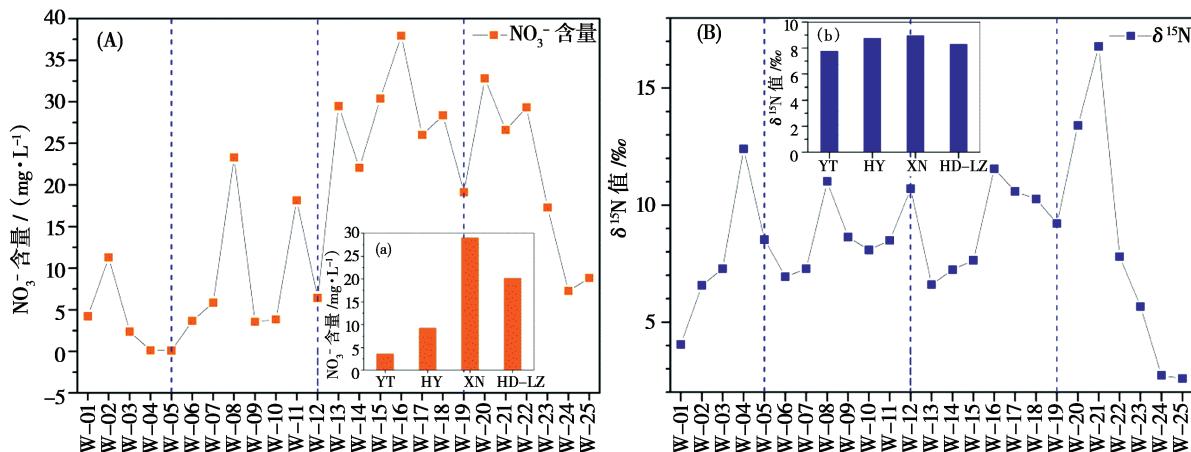
表1 湟水河流域4区段中水样的NO₃⁻含量和δ¹⁵N-NO₃⁻值

Table 1 The concentration and value of nitrate, δ¹⁵N-NO₃⁻ in the Huangshui River

区段	采样点	编号	NO ₃ ⁻ /(mg·L ⁻¹)	δ ¹⁵ N /‰	区段	采样点	编号	NO ₃ ⁻ /(mg·L ⁻¹)	δ ¹⁵ N /‰
源头段	包哈图曲沁	W-01	4.2	+4.1	西宁段	污水处理厂旁	W-13	29.5	+6.6
	啥那峨诺	W-02	11.3	+6.6		湿地公园	W-14	22.1	+7.3
	包忽图曲沁	W-03	2.4	+7.3		人民公园	W-15	30.4	+7.6
	西川河入口	W-04	0.1	+12.4		南川河交汇	W-16	38.0	+11.6
	原爆轰试验场	W-05	0.1	+8.5		互助路	W-17	26.0	+10.6
	-	-	-	-		小峡口	W-18	28.4	+10.3

续表1:

区段	采样点	编号	NO_3^- /(mg·L ⁻¹)	$\delta^{15}\text{N}$ /‰	区段	采样点	编号	NO_3^- /(mg·L ⁻¹)	$\delta^{15}\text{N}$ /‰
湟源段	G315 桥下	W-06	3.7	+6.9	海东至兰州段	平安县	W-19	19.1	+9.2
	西海镇(东南)	W-07	5.9	+7.3		上滩大桥	W-20	32.8	+13.4
	海晏县银滩乡	W-08	23.3	+11.0		高庙镇	W-21	26.6	+16.8
	东大滩堤坝口	W-09	3.6	+8.6		川杨高架桥下	W-22	29.3	+7.8
	扎汉村	W-10	3.9	+8.1		湟水河大桥	W-23	17.3	+5.7
	大华工业园区	W-11	18.2	+8.5		黄河交汇处	W-24	7.3	+2.7
	果米滩	W-12	6.4	+10.7		八盘峡水	W-25	8.8	+2.6

图2 湟水河源头到下游段 NO_3^- 浓度和 $\delta^{15}\text{N}$ 值的变化示意图Fig. 2 The variation trend of nitrate and $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3^-$ along the Huangshui River

就湟水河流域而言, NO_3^- 浓度最大值(38.0 mg/L)出现在西宁段采样点 W-16, 该点位于南川河与湟水河交汇处, 南川河流经南川工业园区, 采样时河道中混有不少废弃物。由此我们推断, 该采样点的 NO_3^- 浓度可能主要受流域内工业污染排放和城市生活垃圾的共同影响。 NO_3^- 浓度最小值(0.1 mg/L)出现在源头段采样点 W-05, 该点位于湟水河支流, 河水流速较小, 河水较清。该区段工业生产活动极少, 河水 NO_3^- 浓度受工业生产排放的影响较小。然而, 该支流流经畜牧区, 采样时水面偶见白色泡沫, 可能受到牛羊等活动的影响, 有 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 或其它形态的氮源存在, 而 NO_3^- 形态的氮源则较少。

最后, 通过对湟水河流域 4 个区段的 NO_3^- 浓

度对比研究发现, 源头段、湟源段、西宁段以及海东至兰州段的 NO_3^- 浓度范围分别为 $0.1 \sim 11.3\text{ mg/L}$ 、 $3.6 \sim 23.3\text{ mg/L}$ 、 $22.1 \sim 38.0\text{ mg/L}$ 以及 $7.3 \sim 32.8\text{ mg/L}$, 平均值分别为 3.6 mg/L 、 9.3 mg/L 、 29.1 mg/L 以及 20.2 mg/L (图 2a)。其中, 西宁段河水样品的 NO_3^- 浓度最大, 其次是海东至兰州段, 源头段河水样品的 NO_3^- 浓度最小。西宁段以及海东至兰州段, 属于工业生产活动和人类活动相对集中的区域, 可以推断此区域 NO_3^- 来源可能主要受工业生产和人类生活排放的双重影响。源头段 NO_3^- 浓度较大值出现在采样点 W-02, 区域内畜牧业发展较好, 牛羊群随处可见, 其相对较高的 NO_3^- 浓度可能是由于动物粪便中未挥发的 NH_4^+ 态氮氧化而形成的 NO_3^- ^[21]。

湟源段的 NO_3^- 浓度较大值出现在采样点 W - 08 和 W - 11, 这两个采样点分别位于海晏县城和大华工业园区附近, 推测此区段的 NO_3^- 也主要来源于工业生产和人类生活的双重排放。

综上所述, 研究时段内湟水河流域氮元素的来源和输入量存在差异。由于湟水河流域 4 个区段的工业生产、农牧业活动、人类生活以及动物排泄物等的差异, 导致流域不同区段 NO_3^- 浓度存在着较大的差异。随着社会经济的不断发展, 湟水河西宁段成为青海省经济文化的中心, 工业生产活动和人类活动也相对其他两个区段更为密集, 是造成该区段 NO_3^- 浓度大于其他区段的最主要因素。

2.2 硝酸盐氮同位素分布特征

由表 1 和图 2B 可以得出, 湟水河流域研究时段内 $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3^-$ 值的变化范围为 $+2.7\text{\textperthousand}$ ~ $+16.8\text{\textperthousand}$, 平均值为 $+8.5\text{\textperthousand}$, 显示湟水河流域河水硝酸盐氮同位素分布特征也存在较大差异。张东等^[18]测得的黄河干流、支流沁河和伊洛河硝酸盐氮同位素 $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3^-$ 值分别为 $-3.3\text{\textperthousand}$ ~ $+6.2\text{\textperthousand}$ (平均为 $+3.3 \pm 4.5\text{\textperthousand}$)、 $+0.2\text{\textperthousand}$ ~ $+17.5\text{\textperthousand}$ (平均为 $+8.3 \pm 4.6\text{\textperthousand}$) 和 $+3.4\text{\textperthousand}$ ~ $+10.9\text{\textperthousand}$ (平均为 $+6.9 \pm 3.8\text{\textperthousand}$)。汾河地表水 $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3^-$ 值为 $+2.28\text{\textperthousand}$ ~ $+13.88\text{\textperthousand}$ (平均为 $+8.7\text{\textperthousand}$ 、 $+9.0\text{\textperthousand}$ 和 $+8.3\text{\textperthousand}$ (图 2b))。虽然各区段的 $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3^-$ 平均值差异不明显, 但各区段 $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3^-$ 值的变化幅度却存在较大差异。其中以海东至兰州段的 $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3^-$ 值变化幅度最大, 其次是源头段, 湟源段的变幅最小。上述数据说

$8.99\text{\textperthousand}$)^[19] 以及赤水河丰水期 $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3^-$ 值为 $+3.60\text{\textperthousand}$ ~ $+12.80\text{\textperthousand}$ (平均为 $+7.8\text{\textperthousand}$)^[20]。与前人研究结果相比, 湟水河河水 $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3^-$ 值均值和变化幅度与黄河支流沁河和伊洛河、汾河和赤水河接近。

$\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3^-$ 最大值 ($+16.8\text{\textperthousand}$) 出现在西宁段采样点 W - 21, 该点位于高庙镇附近, 附近有大片河床露出, 采样时河水特别浑浊且呈土黄色, 河道内也混有其它废弃物。另外, 采样点上游有拦河堤坝, 堤坝附近建有水泥厂, 并且河对岸建有选矿厂。前人研究结果显示(表 2), 不同来源的 $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3^-$ 值存在差异, 并且污水的 $\delta^{15}\text{N}$ 值范围一般为 $+4.6\text{\textperthousand}$ ~ $+18.4\text{\textperthousand}$ 。由此可知, $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3^-$ 峰值出现在此区域, 说明主要是工业污水污染所致。 $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3^-$ 最小值 ($+2.6\text{\textperthousand}$) 出现在海东至兰州段采样点 W - 25, 该点位于湟水汇入黄河汇聚口下游约 8 km 处的八盘峡河水。此区域河道宽 200 m 左右, 河流流量大, 水流较缓, 泥沙含量大, 水质呈黄色。此外, 黄河水多为冰雪融水、地表或地下径流以及降水补给为主, 且此处黄河水水流量较大, 加之大气 NO_3^- 沉降的 $\delta^{15}\text{N}$ 值范围一般为 $-7.7\text{\textperthousand}$ ~ $+5.8\text{\textperthousand}$ (表 2)。由此可以推测, 此区域的 $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3^-$ 值变化可能主要受控于土壤氮输入的影响。

表 2 不同污染源硝酸盐氮同位素值范围^[22]

Table 2 The $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3^-$ value range of different pollution sources

污染源	$\delta^{15}\text{N}$ 典型值域范围/ \textperthousand	均值/ \textperthousand
大气 NO_3^- 沉降	$-7.7 \sim +5.8$	-0.4
大气 NH_4^+ 沉降	$-11.1 \sim +2.3$	-4.3
粪便	$+5.9 \sim +22.0$	$+12.7$
污水	$+4.6 \sim +18.4$	$+11.4$
土壤氮	$-3.5 \sim +9.0$	$+2.2$
NO_3^- 化肥	$-2.7 \sim +2.3$	0.0
NH_4^+ 化肥	$-2.0 \sim +4.0$	$+0.3$

对湟水河 4 个区段的 $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3^-$ 值进行对比研究发现, 源头段、湟源段、西宁段和海东至兰州段的 $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3^-$ 值分布范围分别为 $+4.1$ ~ $+12.4\text{\textperthousand}$ 、 $+6.9$ ~ $+11.0\text{\textperthousand}$ 、 $+6.6$ ~ $+11.6\text{\textperthousand}$ 和 $+2.6$ ~ $+16.8\text{\textperthousand}$, 平均值分别为 $+7.8\text{\textperthousand}$ 、 $+8.7\text{\textperthousand}$ 、 $+9.0\text{\textperthousand}$ 和 $+8.3\text{\textperthousand}$ (图 2b)。虽然各区段的 $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3^-$ 平均值差异不明显, 但各区段 $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3^-$ 值的变化幅度却存在较大差异。其中以海东至兰州段的 $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3^-$ 值变化幅度最大, 其次是源头段, 湟源段的变幅最小。上述数据说

$+8.7\text{\textperthousand}$ 、 $+9.0\text{\textperthousand}$ 和 $+8.3\text{\textperthousand}$ (图 2b)。虽然各区段的 $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3^-$ 平均值差异不明显, 但各区段 $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3^-$ 值的变化幅度却存在较大差异。其中以海东至兰州段的 $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3^-$ 值变化幅度最大, 其次是源头段, 湟源段的变幅最小。上述数据说

明研究时段内湟水河流域不同采样点之间 NO_3^- 的来源存在显著差异。

海东至兰州段采样点 W-23、W-24 和 W-25 具有相对较低的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值, 在野外采样时未发现附近有工矿企业和生活污水的排放迹象。W-23 位于湟水河河道处, 下游 1 km 处汇入黄河, W-24 和 W-25 为湟水河汇入黄河后的河道处。野外采样时发现, 上述 3 个样点处的河道较宽, 河水流速较大, 水质清澈。说明上述样点相对较低的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值可能主要受控于大气沉降和化肥的影响, 这与前人研究报道的大气沉降 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值 ($-7.7\text{\textperthousand} \sim +5.8\text{\textperthousand}$) 和 NO_3^- 化肥的 $\delta^{15}\text{N}$ 值 ($-2.7\text{\textperthousand} \sim +2.3\text{\textperthousand}$) 较为吻合。而采样点 W-20 和 W-21 的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值分别为 $+13.4\text{\textperthousand}$ 和 $+16.8\text{\textperthousand}$, 野外采样时能清晰看到生活污水排入的痕迹, 这与前人研究污水的 $\delta^{15}\text{N}$ 值 ($+4.6\text{\textperthousand} \sim +18.4\text{\textperthousand}$)^[22] 相吻合。

源头段采样点 W-04 的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值为 $+12.41\text{\textperthousand}$, 此区域内河道分叉流入西川河, 采样时可以清晰地看到大量动物粪便残留。而粪便的 $\delta^{15}\text{N}$ 值范围一般为 $+5.9\text{\textperthousand} \sim +22.0\text{\textperthousand}$ (表 2), 进而证明此区域的氮源可能主要受动物粪便污染的影响。由此可见, 该采样点较低的 NO_3^- 浓度 (0.1 mg/L) 也是由于动物粪便中未挥发的 NH_4^+ 态氮较少, 进而被氧化而形成的 NO_3^- 含量也随之

较低。与之不同的是, 湟水河最上游的采样点 W-01, 具有相对偏负的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值 ($+4.1\text{\textperthousand}$), 则可能主要受控于大气沉降和土壤氮输入的影响。

此外, 湟源段和西宁段的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值分布范围分别为 $+6.9\text{\textperthousand} \sim +11.0\text{\textperthousand}$ 和 $+6.6\text{\textperthousand} \sim +11.6\text{\textperthousand}$, 此区域主要以工业生产和人类生活排放的双重影响为主。由表 2 可以看出, 不同污染源的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值存在重叠的情况, 因而要准确地识别每个采样点的 NO_3^- 来源仍然存在较大的难度, 需要开展更为详细的工作。

2.3 NO_3^- 含量与 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值的相关性

由图 3 可以看出, 研究时段内湟水河流域 NO_3^- 含量与 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值的变化趋势整体上呈现一致性, 即当 NO_3^- 浓度增大时, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值随呈现增大趋势。这种现象表明, 湟水河流域 NO_3^- 含量与 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值整体上呈现正相关, 结合不同污染源硝酸盐氮同位素特征可以得知, 青海湟水河流域 $\text{N}-\text{NO}_3^-$ 的主要影响因素是粪便和污水。然而, 在个别采样点上却呈现出相反的变化趋势。譬如, 采样点 W-03、W-04、W-12、W-14 和 W-21, 当 NO_3^- 浓度减小时, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值却增大。而采样点 W-13, 当 NO_3^- 浓度增大时, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值却降低。

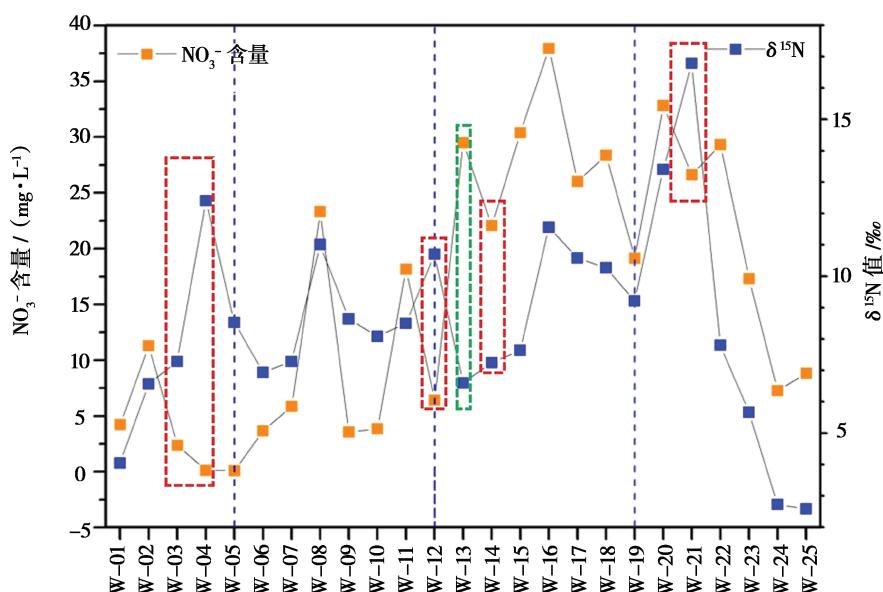


图 3 湟水河 NO_3^- 浓度和 $\delta^{15}\text{N}$ 值变化情况对比图

Fig. 3 The comparison of nitrate and the value of $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ along the Huangshui River

结合采样点的实际情况分析发现,W-03和W-04的NO₃⁻含量与δ¹⁵N-NO₃⁻值出现不一致性变化,主要是由于区域氮的来源可能是牛羊粪便,而动物粪便主要是以NH₄⁺态氮为主,由于未挥发的NH₄⁺态氮少进而被氧化形成的NO₃⁻态氮浓度较低,恰恰相反动物粪便具有较高的δ¹⁵N-NO₃⁻值。采样点W-12上游1 km处被水闸拦断蓄水,采样时正好是水闸放水之后,上游水闸的巨大水量冲刷稀释了河道水体的NO₃⁻浓度,却不能改变氮同位素的组成。采样点W-14位于湟水河湿地公园内,该点上游100 m处设有人工防洪堤坝;采样点W-21上游300 m处的拦河堤坝也会定期地排水,其影响机制与W-12一致。然而,采样点W-13位于污水处理厂旁河道内,受污水处理厂排放的影响,导致NO₃⁻浓度逐渐富集,而污水的δ¹⁵N-NO₃⁻值有其典型值域(+4.6~+18.4‰),因而呈现出不一致性。

3 结 论

本文选取青海湟水河流域为研究对象,利用阴离子交换法和氮同位素示踪法开展了湟水河水体硝酸盐来源的研究,发现青海湟水河水体硝酸盐含量及其氮同位素分布特征存在较大差异,具体结论如下。

1) 青海湟水河流域内56%的水体硝酸盐含量高于我国《地表水环境质量标准》中规定的V类水总氮含量标准。西宁段、湟源段和海东至兰州段河水NO₃⁻浓度偏高,主要是受控于工业生产和人类生活排放的双重影响,而源头段河水NO₃⁻浓度偏高则是由于动物粪便的排放引起的。

2) 研究时段内湟水河流域河水硝酸盐氮同位素分布特征存在较大差异,具体表现为流域内河水较高的δ¹⁵N-NO₃⁻值主要受控于工业生产以及人类生活排放的污水或粪便的双重影响;而较低的δ¹⁵N-NO₃⁻值则显示河水中的硝酸盐氮主要来源于大气氮沉降或土壤氮的输入。

致谢: 审稿专家对论文提出建设性意见,在此特致诚挚谢意。

参考文献:

[1] Lawniczak,A E,Zbierska,J,Nowak,B,*et al.* Impact of agricul-

- ture and land use on nitrate contamination in groundwater and running waters in central-west Poland[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2016, 188:1-17.
- [2] Zhao Y,Zheng B,Jia H,*et al.* Determination sources of nitrates into the Three Gorges Reservoir using nitrogen and oxygen isotopes[J]. Science of the Total Environment, 2019, 687:128-136.
- [3] Zhao Y,Dang J,Wang F. Sources of nitrogen pollution in upstream of Fenhe River reservoir based on the nitrogen and oxygen stable isotope[J]. Journal of Chemistry, 2020:1-8.
- [4] Nestler,A,Berglund,M,Accoe,F,*et al.* Isotopes for improved management of nitrate pollution in aqueous resources:Review of surface water field studies[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2011, 18:519-533.
- [5] Fowler D,Coyle M,Skiba U,*et al.* The global nitrogen cycle in the twenty-first century[J]. Philosophical Transactions of The Royal Society B: Biological Sciences, 2013, 368 (1621):1-27.
- [6] Danni S O,Bouchaou L,Elmouden A,*et al.* Assessment of water quality and nitrate source in the Massa catchment(Morocco) using δ¹⁵N and δ¹⁸O tracers[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2019, 154 (108859):1-9.
- [7] 徐志伟,张心昱,于贵瑞,等.中国水体硝酸盐氮氧双稳定同位素溯源研究进展[J].环境科学,2014,35(8):3230-3238.
- [8] Xia X H,Zhang S B,Li S L,*et al.* The cycle of nitrogen in river systems: sources, transformation, and flux [J]. Environmental Science: Process and Impacts, 2018, 20(6):863-891.
- [9] Meng Z,Yang Y,Qin Z,*et al.* Evaluating temporal and spatial variation in nitrogen sources along the lower reach of Fenhe River(Shanxi province, China) using stable isotope and hydrochemical tracers[J]. Water, 2018, 231(10):1-16.
- [10] Hu,M M,Wang Y C,Du P C,*et al.* Tracing the sources of nitrate in the rivers and lakes of the southern areas of the Tibetan Plateau using dual nitrate isotopes[J]. Science of the Total Environment, 2019, 658:132-140.
- [11] Guo X,Tang Y,Xu Y,*et al.* Using stable nitrogen and oxygen isotopes to identify nitrate sources in the Lancang River, upper Mekong[J]. Journal of Environmental Management, 2020, 274 (111197):1-9.
- [12] 唐兴玥.湟水河流域化学风化过程及原因探析[J].盐湖研究,2012,20(1):20-23.
- [13] 邱瑀,卢诚,徐泽,等.湟水河流域水质时空变化特征及其污染源解析[J].环境科学学报,2017,37(8):2829-2837.
- [14] 雷菲,卫旭琴,李辉山,等.湟水河某监测点氮化物变化规律分析[J].安徽农业科学,2017,45(22):44-45.
- [15] 曾方明.青海省湟水河西宁段重金属的污染与评价[J].盐湖研究,2017,25(2):8-12.
- [16] 王博.西安浐河流域硝酸盐氮同位素及氮循环示踪研究[D].西安:中国科学院地球环境研究所,2018.

- [17] 刑萌,刘卫国,胡婧. 沂河、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.
- [18] 张东,杨伟,赵建立. 氮同位素控制下黄河及其主要支流硝酸盐来源分析[J]. 生态与农村环境学报,2012,28(6):622–627.
- [19] 孟志龙,杨永刚,秦作栋,等. 汾河下游流域水体硝酸盐污染过程同位素示踪[J]. 中国环境科学,2017,37(3):1066–10772.
- [20] 任奕蒙,岳甫均,徐森,等. 利用氮氧同位素解析赤水河流域水体硝酸盐来源及其时空变化特征[J]. 地球与环境,2019,47(6):820–828.
- [21] 孙文青,陆光华,薛晨旺,等. 基于稳定同位素技术识别河流硝酸盐污染源研究进展[J]. 四川环境,2019,38(3):193–198.
- [22] 吴娜娜,钱虹,李亚峰,等. 多种同位素追踪水体硝酸盐污染来源[J]. 沈阳大学学报(自然科学版),2017,29(2):103–106.

The Possible Sources of Nitrogen Pollution Indicated by Nitrate Nitrogen Isotopes from Huangshui River, Qinghai

MIN Xiu-yun¹, LI Ting-wei^{1,2}, GAO Chun-liang^{1,2}, LI Lei-ming¹, XU Li-ming¹, ZHU Guang-qin¹

(1. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake resources,

Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;

2. Qinghai Provincial Key Laboratory of Geology and Environment of Salt Lake, Xining, 810008, China)

Abstract: Based on the results of NO_3^- contents and $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3^-$ compositions of river water from Huangshui River during the dry season, we analyzed the variation characteristics of nitrate concentrations and nitrogen isotope compositions, and preliminarily discussed the possible sources of nitrogen pollution in the river. The results showed that the nitrate concentrations of river water ranged from 0.1 mg/L to 38.0 mg/L in the study period, with an average value of 15.9 mg/L. The NO_3^- contents in about 56% of river water samples exceeded the limit value of nitrogen concentration of Class V Water Standard in China's Environmental Quality Standard for Surface Water. The $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3^-$ values ranged from +2.7‰ to +16.8‰ in the study period, with an average value of +8.5‰, reflecting the influence of different nitrate sources. In general, the concentrations of NO_3^- increased from the source to the downstream as a whole, but the $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3^-$ values varied greatly in each section. The comparative analysis showed that the relatively higher $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3^-$ values indicated that the nitrate nitrogen of river water were mainly derived from the industrial production and sewage or feces discharged from human activities, while the relatively lower $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3^-$ values indicated that the nitrate nitrogen of river water were mainly derived from the atmospheric deposition or soil nitrogen.

Key words: Nitrogen pollution; Huangshui river; Nitrate; Nitrogen isotopes