

利用 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 示踪北京城区河流硝酸盐来源

赵庆良¹, 马慧雅^{1,2}, 任玉芬^{2*}, 王效科², 彭剑锋¹, 贺成武², 武俊良², 刘梦贞¹, 闫苗苗³

(1. 河南大学环境与规划学院, 开封 475004; 2. 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 100085; 3. 首都师范大学资源环境与旅游学院, 北京 100048)

摘要: 为定量化识别北京城区河流硝酸盐来源, 采用 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 双同位素示踪法对北京城区河流河水硝酸盐的氮氧稳定同位素组成进行分析, 利用稳定同位素混合模型追溯北京城区河流硝酸盐来源, 并评估各污染源的贡献率。结果表明:

①北京河流无机氮污染以硝酸盐氮(NO_3^--N) 污染为主, 且河流下游硝酸盐氮污染较为严重。②北京城区地表河流 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值范围为 6.26‰~24.94‰, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值范围为 -0.41‰~11.74‰; 下游 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值比上游大。③根据稳定同位素混合模型, 北京河流中硝酸盐贡献率平均值分别为: 粪肥及生活污水 61.2%、土壤有机氮 31.5%、大气沉降 7.3%。

关键词: 同位素示踪; $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$; $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$; 硝酸盐污染; 稳定同位素混合模型; 贡献率

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)05-1692-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.05.013

$\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ Tracing of Nitrate Sources in Beijing Urban Rivers

ZHAO Qing-liang¹, MA Hui-ya^{1,2}, REN Yu-fen^{2*}, WANG Xiao-ke², PENG Jian-feng¹, HE Cheng-wu², WU Jun-liang², LIU Meng-zhen¹, YAN Miao-miao³

(1. College of Environment and Planning, Henan University, Kaifeng 475004, China; 2. State Key Laboratory of Urban and Regional Ecology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. College of Environment and Tourism Resources, Capital Normal University, Beijing 100048, China)

Abstract: In order to quantitatively identify sources of nitrate pollution in Beijing urban area and provide effective guidance for relevant departments to control the pollution of Beijing rivers, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ isotope tracing method was used to analyze the composition of nitrogen and oxygen stable isotopes from nitrate in Beijing urban river. Besides, stable isotope mixing model was adopted to track nitrogen sources of nitrate in Beijing urban rivers and the contribution rates of respective pollution sources were evaluated. The results showed that: ① NO_3^--N pollution was the main inorganic nitrogen pollution in Beijing rivers and pollution of downstream was more serious than that of upstream. ② $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ in Beijing urban surface rivers was in range of 6.26‰~24.94‰, while $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ ranged -0.41‰~11.74‰; $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ increased from upstream to downstream along the flow of the surface water. ③ The nitrate pollution composition of Beijing rivers could be gained from the stable isotope mixing model. The average contribution rates of manure and sewage, soil nitrate and atmospheric deposition were 61.2%, 31.5% and 7.3%, respectively.

Key words: isotope tracing; $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$; $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$; nitrate pollution; stable isotope mixing model; contribution rate

当前, 由于人类土地利用变化和农业氮肥过量使用, 河流硝酸盐污染已成为一个普遍存在的环境问题^[1]。硝酸盐来源可分为自然源和人为源。自然源包括大气沉降、原始土壤有机氮、地下水等; 人为源则包括合成化肥、粪肥或生活污水、工业废水等。为有效防治河流污染问题, 确定河流中硝酸盐的来源显得尤为重要。不同来源的硝酸盐由于同位素的动力学分馏具有不同的同位素特征值^[2], 但仅凭 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值确定硝酸盐来源有多解, 而加入 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值可以获得更精确的分类^[3], 比如 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 可以有效区分在 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 特征值有重叠区的大气沉降和微生物活动产生的土壤有机氮^[4]。因此氮氧稳定同位素比值法可以作为示踪硝酸盐污染物来源

的有效工具。

国内利用同位素追踪水体硝酸盐污染源的研究始于 20 世纪 90 年代^[5], 大部分研究通过对比枯水期和丰水期的水化学指标及稳定同位素值来定性分析各流域水体中硝酸盐的迁移、转化规律^[6-8]。邢萌等^[9]对西安河流进行同位素示踪, 结果表明城区内河流氮污染源可能来自工业废弃物和生活污水; 徐志伟等^[10]、Ren 等^[11]采用硝酸盐氮氧同位素辨

收稿日期: 2015-11-02; 修订日期: 2015-12-27

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(71533005, A1230633); 国家自然科学基金项目(U1204403); 中国科学院知识创新项目(KZCX2-EW-310)

作者简介: 赵庆良(1976~), 男, 副教授, 主要研究方向是水环境污染治理, E-mail: zql_01@163.com

* 通讯联系人, E-mail: yfren@rcees.ac.cn

析北京城市河流硝酸盐来源; 但以上研究均是通过氮稳定同位素或氮氧同位素对河流硝酸盐可能来源进行定性分析, 未能量化各污染源的贡献率。

2002 年, Phillips 等^[12] 提出稳定同位素混合模型来定量评估不同氮来源的贡献率。稳定同位素混合模型又称同位素线性混合模型, 是由 3 个线性独立的未知数组成的三元一次方程组, 理论上当硝酸盐来源不大于 3 种时, 可以量化各个污染源(一般是氮沉降、污水、化肥、土壤有机氮等)对硝酸盐的贡献率。Deutsch 等^[13] 将此模型运用于德国瓦尔诺河流, 得出氮污染源贡献率分别是灌溉水 86%、地下水 11%、大气沉降 3%; Voss 等^[14] 对 12 条流入波罗的海河流中的各硝酸盐污染源进行了量化, 分析结果表明稳定同位素混合模型与释放模型重合度很好。本研究采用氮氧稳定同位素混合模型量化各污染源贡献率, 以期北京市河流硝酸盐氮污染控制提供借鉴。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

北京市总面积 1.641 万 km^2 , 常住人口 2 151.6 万人, 是中国的政治、经济、文化中心, 城市河流受人类活动影响剧烈, 河流氮污染形势严峻。研究区河流位于北京市中心区域五环以内, 主要选取北京二环水系中的北环水系, 河流补给来源主要是地下水和降雨。河流自西北流向东南, 从昆明湖开始, 经长河、北护城河、亮马河等, 通往通惠河, 流域面积 258.26 km^2 。长河是金代开挖的人工河, 西起颐和园昆明湖, 东到西直门外高粱桥, 串联郊区公园绿地和中心城区。从昆明湖绣漪桥到长春桥是长河上游河段, 也是京密引水渠的一部分, 20 世纪 90 年代曾为北京居民的饮水河道。通惠河是北京主要的排洪、排涝、排污河道, 西起东便门, 东至通州区汇入北运河, 全长 20.1 km, 以高碑店闸为分界, 将其分为上游和下游。

1.2 样品采集

从 2012 年开始除冬季河流结冰无法采样外, 春、夏、秋季每个季节选取两个月, 在北京五环内沿着河流按照西北到东南走向, 选取 6 个采样点(图 1)。其中上游包括昆明湖、长春桥、动物园和西直门, 下游包括东便门和京郊(京郊花卉市场)。采样点的设置主要考虑了地形、地理位置、交通等因素, 较为全面地反映北京城区河流的水环境状况。每个样点采集河流表层水样 5L 左右, 同时用便携式

溶解氧计和手持式 pH 计记录水温、DO、pH。所采样品置于 4℃ 下避光保存。

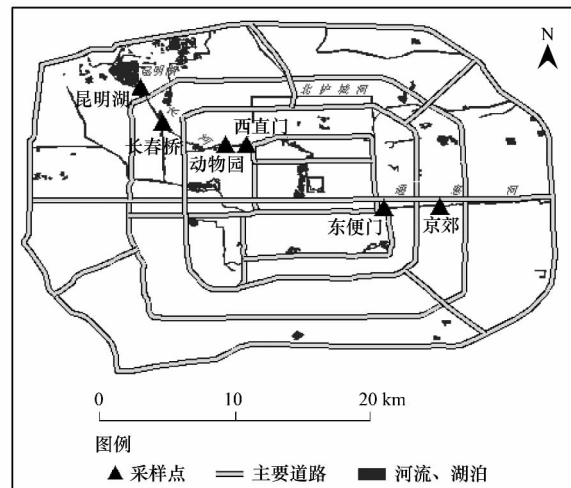


图 1 采样点分布示意

Fig. 1 Distribution of the sampling sites

1.3 实验室样品分析

1.3.1 无机氮检测

水样中总氮(TN)质量浓度测定使用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法(GB 11894-1989), 硝氮(NO_3^--N)质量浓度测定使用紫外分光光度法(GB 3838-2002), 氨氮(NH_4^+-N)浓度测定使用纳氏试剂分光光度法(GB 7479-1987)。详细的分析方法和步骤见文献[15]。

1.3.2 硝酸盐氮氧稳定同位素分析

硝酸盐氮氧稳定同位素的前处理方法根据 Chang 等^[16] 和 Silva 等^[17] 提出的阴离子树脂交换法进行了改进。其过程如下: ①富集硝态氮。取 1 000 ~ 2 000 mL 样品通过 0.45 μm 的滤膜, 用一次性针筒、脱脂棉、4 g 阴离子树脂自制树脂柱。然后用蠕动泵将样品以 8.33 ~ 16.67 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 左右的速度通过树脂柱从而对硝态氮进行富集。经过初步处理后的树脂柱在 4℃ 时可以保存较长时间而不影响实验结果。②洗脱处理。用 3 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 15 mL 分 5 次对富集硝酸盐的树脂柱进行洗脱处理。③ Ag_2O 中和洗脱液。加 6.5 g 左右的 Ag_2O , 使溶液 pH 值最终处于 6 ~ 6.5 之间。用 0.45 μm 的滤膜过滤后分为两部分, 每部分均为 20 mL 左右, 一份是 N 稳定同位素样品, 另外一份加 2 mL 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 BaCl_2 溶液待沉淀完全后过滤并通过阳离子树脂, 加 1 g Ag_2O 搅拌后过滤。每 10 mL 溶液加入 2 mg 的活性炭在振荡器上充分振荡后过滤, 得到的溶液为 $\delta^{18}\text{O}$ 稳定同位素样品。本步骤实验过程在暗房内进行,

开一盏红灯. 装样品的烧杯用铝箔纸封住避光放入冰箱冷冻保存. ④冷冻干燥. 液体先用冰箱冻结, 沿烧杯铝箔纸的边缘处扎小孔. 然后放入冷冻干燥机内进行冷冻干燥, 获得少量白色固体, 即为上机样品^[18-21].

采用美国 Thermo Fisher Scientific 生产的同位素质谱仪(Delta V Advantage)测定 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值, 单位均为‰. $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的测定在中国科学院生态环境研究中心完成.

1.3.3 稳定同位素混合模型

由于 NO_3^- 中只能测定两种稳定同位素($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$)的值, 因此稳定同位素混合模型^[12]限定只能选择3种氮源进行计算. 稳定同位素混合模型的基本公式如下所示.

$$\delta^{15}\text{N} = \sum_{i=1}^3 f_i \times \delta^{15}\text{N}_i \quad (1)$$

表1 北京城区河水基本特征(mean ± S. E.) (n=6)

Table 1 Characteristics of the water of Beijing urban rivers (mean ± S. E.) (n=6)

位置	采样点名称	pH	TN/mg·L ⁻¹	NO ₃ ⁻ -N/mg·L ⁻¹	NH ₄ ⁺ -N/mg·L ⁻¹	DO/mg·L ⁻¹
长河(上游)	昆明湖	7.98 ± 0.21	2.85 ± 1.38	1.94 ± 1.18	0.15 ± 0.11	8.09 ± 1.26
	长春桥	7.86 ± 0.35	3.12 ± 1.29	2.06 ± 1.00	0.41 ± 0.56	7.86 ± 1.24
	动物园	7.76 ± 0.36	3.37 ± 1.05	2.00 ± 0.77	0.13 ± 0.99	7.79 ± 1.71
	西直门	7.80 ± 0.51	4.36 ± 1.34	2.84 ± 0.89	1.37 ± 1.04	6.92 ± 2.14
通惠河(下游)	东便门	7.50 ± 0.22	15.88 ± 9.84	6.91 ± 1.63	9.34 ± 2.32	3.79 ± 1.61
	京郊	7.57 ± 0.23	18.38 ± 8.00	9.63 ± 3.26	7.30 ± 5.61	4.66 ± 2.08

北京城区河流河水氮污染以硝酸盐污染为主. 6个采样点中, 除东便门外, 其他5个采样点氮的主要存在形式均为 NO_3^- -N. 北京 NO_3^- -N、 NH_4^+ -N质量浓度变化范围分别为1.94 ~ 9.63 mg·L⁻¹和0.15 ~ 9.34 mg·L⁻¹. 与TN一样, NO_3^- -N、 NH_4^+ -N质量浓度分布也存在较大差异, 东便门、京郊采样点 NO_3^- -N质量浓度是上游采样点的2.43 ~ 4.96倍, 氮氮上下游采样点的差别更大, 甚至达到了5.32 ~ 71.85倍.

昆明湖两侧土地利用类型是公园绿地, 位于河流上游, 也是河流在北京城区的入口, 受城市人类活动影响较小, 随着河流进入城区氮污染程度逐渐加重. 采样点TN、 NO_3^- -N、 NH_4^+ -N质量浓度变化说明在通惠河附近有大量含氮量高的污水排入河流. 后经调查发现通惠河上有高碑店污水处理厂, 日均处理生活污水100万t^[22]. 中水补给通惠河作为景观用水, 生活污水虽经过了处理但仍含有高浓度的氮、磷等营养元素, 造成通惠河水质迅速变差. 东便门样品 NH_4^+ -N质量浓度比 NO_3^- -N高, 符合二级污水处理厂排

$$\delta^{18}\text{O} = \sum_{i=1}^3 f_i \times \delta^{18}\text{O}_i \quad (2)$$

$$\sum_{i=1}^3 f_i = 1 \quad (3)$$

式中*i* = 1, 2, 3表示硝酸盐来源, $\delta^{15}\text{N}$ 表示样品的硝酸盐氮稳定同位素值(‰), $\delta^{18}\text{O}$ 表示样品的硝酸盐氧稳定同位素值(‰); f_i 表示为不同氮源的贡献值(%).

2 结果与讨论

2.1 北京城区河流氮污染特征分析

北京城区河水基本特征如表1所示, 河水pH值范围在7.50 ~ 7.98之间, 呈弱碱性. 北京河流氮污染十分严重, 各采样点TN质量浓度均高于地表水V类标准值(GB 3838-2002), 空间分布也存在差异明显($P < 0.01$).

水的特征^[6], 之后河水中部分 NH_4^+ -N由于硝化作用转化成 NO_3^- -N, 因此相比东便门采样点, 东郊采样点 NH_4^+ -N质量浓度下降, NO_3^- -N质量浓度升高.

北京河流河水溶解氧(DO)质量浓度平均值范围是3.79 ~ 8.09 mg·L⁻¹, 河流污染会导致河水DO质量浓度降低^[23], 因此东便门和京郊DO质量浓度(3.79 ~ 4.66 mg·L⁻¹)低于上游采样点(6.92 ~ 8.09 mg·L⁻¹). 河流DO最小值出现在东便门采样点, 除了东便门外各采样点DO质量浓度从上游到下游依次降低. 经了解在动物园和东便门采样点之间建有高碑店水闸, 受节制闸影响, 河流流速减缓, 河水中溶解氧补给速率也随之减缓, 造成东便门采样点的DO质量浓度最低.

2.2 北京城区河流 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的源解析

2.2.1 河流中反硝化作用的识别

农业或城市活动中的多氮循环过程会引起同位素分馏, 改变 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的初始值, 从而对分辨硝酸盐污染物来源造成偏差^[24]. 氨化过程、硝化过程、反硝化过程引起的分馏分别是±1‰、

-12‰ ~ -29‰、-40‰ ~ -5‰^[25 26] 其中反硝化作用的影响最大. 河流反硝化作用属于河流自净过程 影响河流脱氮^[23]. 因此,用同位素方法识别硝酸盐来源的一个重要前提条件就是研究区没有发生明显的反硝化作用^[27].

一般认为,DO 质量浓度小于 2 mg·L⁻¹ 时才会发生反硝化作用^[28 29],本研究区采样点 DO 含量均保持在 2 mg·L⁻¹ 以上,因此北京河流氮循环中没有明显的反硝化过程,可以用同位素方法对硝酸盐来源进行识别.

2.2.2 北京城区河流 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值分析

由于同位素分馏作用,不同来源的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 存在明显差异^[26 28 30]. 大气氮沉降的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 特征值为 -10‰ ~ 9‰; 土壤有机氮中经矿化作用 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 特征值为 4‰ ~ 9‰; 氨态氮肥、硝态氮肥、尿素等合成化肥均是直接对大气中 N₂

进行固氮作用, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 为 -4‰ ~ 4‰; 粪便及生活污水由于氨挥发导致剩余组分中富集重同位素, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 特征值为 8‰ ~ 25‰. 大气中的 O₂ 的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 理论值为 23.5‰; 合成化肥 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 特征值与大气中 O₂ 类似,一般为 17‰ ~ 25‰; 受硝化作用影响的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 特征值一般处于 -5‰ ~ 15‰; 而大气氮沉降 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 特征值变化范围较广,为 23‰ ~ 75‰.

北京城区河流 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值的范围是 6.26‰ ~ 24.94‰, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的范围值是 -0.41‰ ~ 11.74‰ (表 2) 均处于土壤有机氮和粪便及生活污水的特征值范围内(图 2). 这与北京高度城镇化,人口密集有关,河水受生活污水影响较大. 昆明湖到西直门 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值的标准差和平均值都低于东便门和京郊,显示北京城区河流 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值有区域差异,下游河段分馏效应较强.

表 2 北京城区河流 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值

Table 2 The $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ values of Beijing urban rivers

同位素组成	采样点	采样月份						均值 ± SD/‰
		3	4	6	8	10	11	
$\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^- / \text{‰}$	昆明湖	6.26	9.59	7.56	10.17	7.73	8.10	8.24 ± 1.30
	长春桥	6.33	10.08	9.24	7.20	6.52	10.24	8.27 ± 1.64
	动物园	6.39	10.62	9.62	10.93	7.97	8.22	8.96 ± 1.59
	西直门	8.42	9.56	11.50	10.32	10.31	11.23	10.22 ± 1.03
	东便门	11.24	19.86	9.96	13.95	17.05	22.16	15.70 ± 4.41
	京郊	17.58	24.94	13.20	15.79	18.73	18.25	18.08 ± 3.58
$\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^- / \text{‰}$	昆明湖	7.38	-0.41	11.71	6.72	11.74	9.68	7.80 ± 4.15
	长春桥	2.98	6.27	8.93	8.24	6.60	8.83	6.98 ± 2.06
	动物园	5.81	4.69	6.00	6.69	10.64	9.80	7.27 ± 2.18
	西直门	7.42	6.94	6.25	8.86	7.25	11.00	7.95 ± 1.57
	东便门	7.42	5.65	8.65	6.14	6.09	— ¹⁾	6.79 ± 1.10
	京郊	6.33	6.34	4.18	8.73	10.25	9.10	7.49 ± 2.06

1) 表示未检测

各采样点 4 月的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值高于 3 月(表 2), 因为河流在 3、4 月降水量相对较少的情况下非点源负荷累积明显增加^[29]. 而大气氮沉降的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值小于土壤有机氮和粪便及生活污水,因此进入雨季之后,大气氮沉降的贡献导致 6 月河流 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值小于 4 月(图 3). 河流 6、8 月 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值标准差为 1.95 ~ 3.04,其余月份标准差较大,为 4.46 ~ 6.63,说明 6、8 月由于降雨补给,河流流量大,水体的连通性比较好^[31],进一步验证了大气氮沉降也是影响北京城区河流硝酸盐含量的主要因素之一.

因此,北京城区河流硝酸盐来源初步判别为以粪便及生活污水和土壤有机氮为主,同时受大气氮

沉降的影响.

2.3 北京城区河流硝酸盐来源贡献率

选择粪肥和生活污水、土壤有机氮、大气沉降为硝酸盐氮氧稳定同位素混合模型的 3 个氮源,将以上 3 种氮源的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值代入模型(表 3).

表 3 北京城区河流河水硝酸盐氮氧稳定同位素混合模型/‰

Table 3 The $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ mixing model of rivers in urban Beijing/‰

特征值	粪肥及生活污水(f_1)	土壤有机氮(f_2)	大气沉降(f_3)
$\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$	15.98 ^[31]	0.6 ^[13]	0.1 ^[14]
$\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$	4.7	1.4	51.7

应用硝酸盐氮氧稳定同位素混合模型对各河流

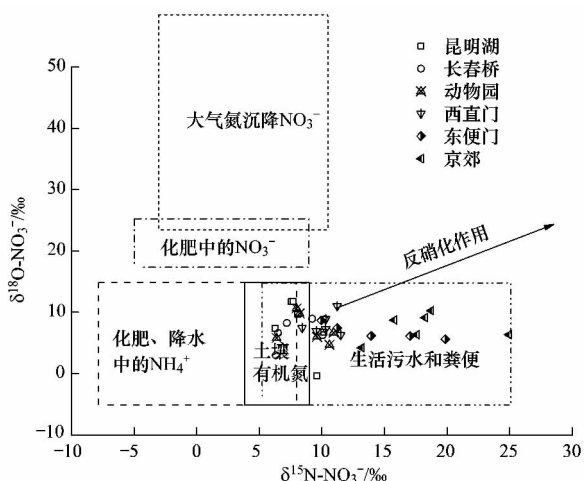


图2 北京城区河流的硝酸盐 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 、 $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ 值

Fig. 2 The $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ of the rivers in urban Beijing

采样点均能进行硝酸盐污染物来源解析,其中上游结果更佳.模型计算结果表明北京城区河流河水硝酸盐粪肥及生活污水来源占47.5%~81.9%,土壤有机氮17.9%~45.2%,而大气沉降是0.1%~12.8%(图4).北京城区河流硝酸盐贡献率平均值

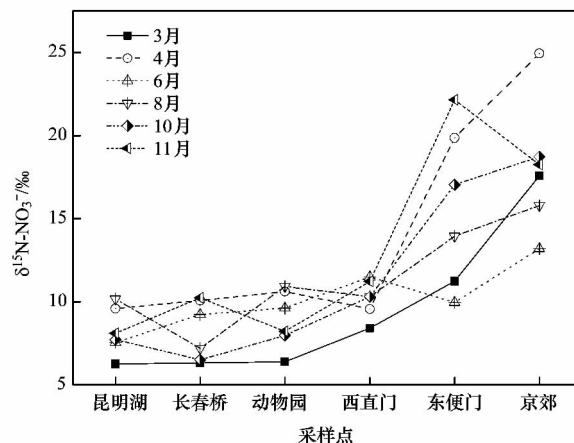


图3 北京城区河流河水 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 值

Fig. 3 Nitrate $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ values of Beijing urban rivers

分别是粪肥及生活污水61.2%、土壤有机氮31.5%、大气沉降7.3%。粪肥及生活污水是河流硝酸盐的主要来源。

河流上下游硝酸盐来源存在空间差异.沿河水流向从上游到下游,粪肥及生活污水所占比例逐渐增加.研究区从昆明湖到长春桥两侧是长达百米的

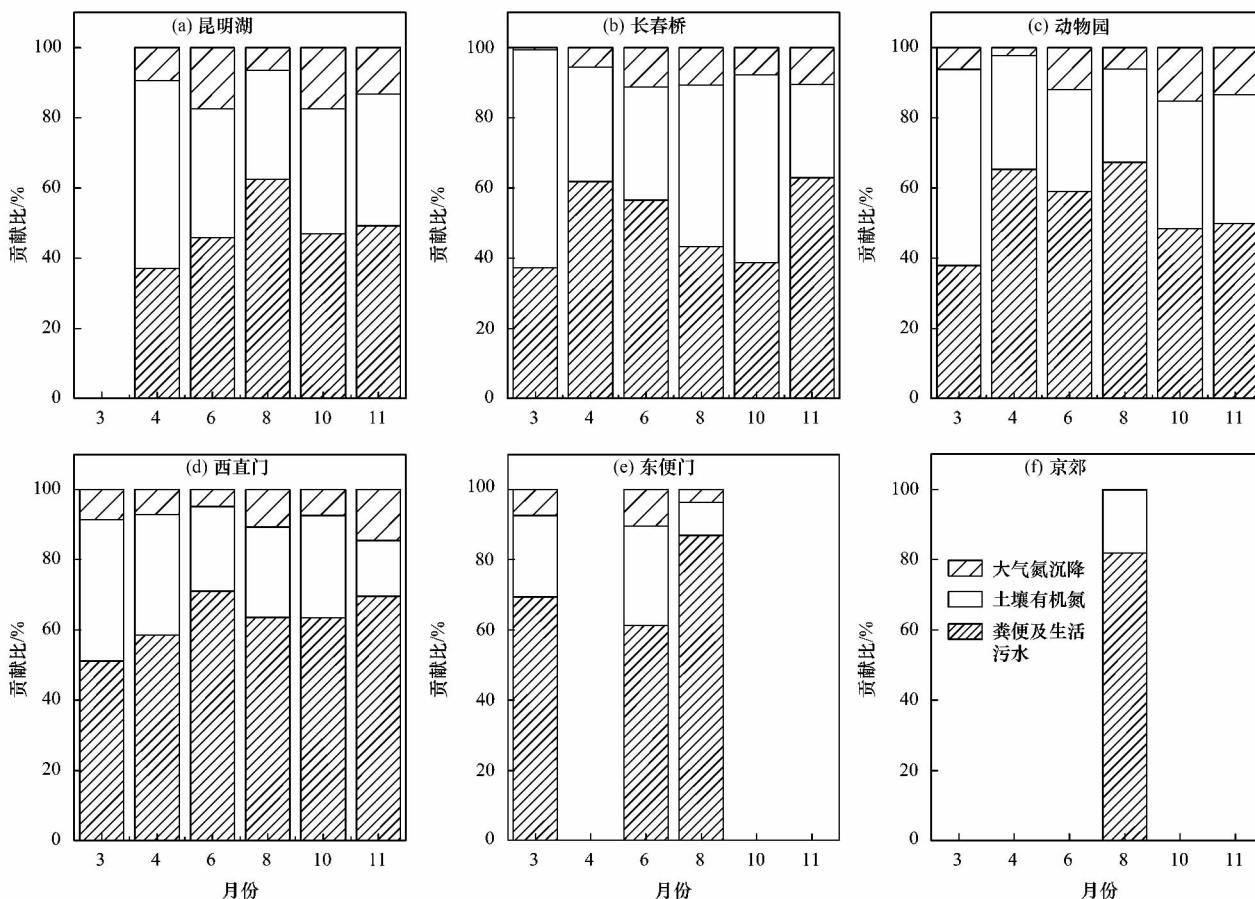


图4 北京城区河流各采样点不同氮来源贡献比

Fig. 4 Contribution ratio of different nitrogen sources in sampling points in Beijing urban rivers

景观带,到西直门河段景观带虽有所减少,但也有绿化及植被分布;到下游通惠河沿岸商业区、居民区密集,河道也成为北京的排污河道。从上游到下游河流附近土地利用类型从绿地公园向居民区过渡,因此硝酸盐来源中粪肥及生活污水所占比例逐渐增加。

3 结论

(1) 北京城区河流下游氮污染比上游严重,无机氮以 NO_3^- -N污染为主。河流溶解氧质量浓度下游低于上游。

(2) 北京城区地表河流 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值分布范围为 $6.26\% \sim 24.94\%$ ($n=36$), $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值分布范围为 $-0.41\% \sim 8.86\%$ ($n=35$), 共同指示硝酸盐来源是土壤有机氮和动物粪便及生活污水,同时大气沉降也是北京城区河流河水硝酸盐氮的一个重要来源。

(3) 北京城区河流各点硝酸盐来源贡献率均值分别是粪肥及生活污水 61.2% 、土壤有机氮 31.5% 、大气沉降 7.3% 。不同河段河水主要硝酸盐来源不同,上游土壤有机氮对河流硝酸盐污染贡献率最大,下游则是以粪肥及生活污水为主,与河流两岸空间格局从公园绿地过渡到商业、居民区相一致。

参考文献:

- [1] Choi W J, Lee S M, Ro H M. Evaluation of contamination sources of groundwater NO_3^- using nitrogen isotope data: a review [J]. *Geosciences Journal*, 2003, **7**(1): 81-87.
- [2] Kohl D H, Shearer G B, Commoner B. Fertilizer nitrogen: contribution to nitrate in surface water in a corn belt watershed [J]. *Science*, 1971, **174**(4016): 1331-1334.
- [3] Mayer B, Bollwerk S M, Mansfeldt T, et al. The oxygen isotope composition of nitrate generated by nitrification in acid forest floors [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, **65**(16): 2743-2756.
- [4] Durka W, Schulze E D, Gebauer G, et al. Effects of forest decline on uptake and leaching of deposited nitrate determined from ^{15}N and ^{18}O measurements [J]. *Nature*, 1994, **372**(6508): 765-767.
- [5] 邵益生, 纪杉. 应用氮同位素方法研究污灌对地下水氮污染的影响 [J]. *工程勘察*, 1992, (4): 37-41.
- [6] 王琨, 高高, 裴元生, 等. 白洋淀府河中氮的来源与迁移转化研究 [J]. *环境科学*, 2010, **31**(12): 2905-2910.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 徐志伟, 张心昱, 任玉芬, 等. 北京城市生态系统地表水硝酸盐污染空间变化及其来源研究 [J]. *环境科学*, 2012, **33**(8): 2569-2573.
- [11] Ren Y F, Xu Z W, Zhang X Y, et al. Nitrogen pollution and source identification of urban ecosystem surface water in Beijing [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2014, **8**(1): 106-116.
- [12] Phillips D L, Koch P L. Incorporating concentration dependence in stable isotope mixing models [J]. *Oecologia*, 2002, **130**(1): 114-125.
- [13] Deutsch B, Mewes M, Liskow I, et al. Quantification of diffuse nitrate inputs into a small river system using stable isotopes of oxygen and nitrogen in nitrate [J]. *Organic Geochemistry*, 2006, **37**(10): 1333-1342.
- [14] Voss M, Deutsch B, Elmgren R, et al. Source identification of nitrate by means of isotopic tracers in the Baltic Sea catchments [J]. *Biogeosciences*, 2006, **3**(4): 663-676.
- [15] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社. 2002. 254-284.
- [16] Chang C C Y, Langston J, Riggs M, et al. A method for nitrate collection for $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ analysis from waters with low nitrate concentrations [J]. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 1999, **56**(10): 1856-1864.
- [17] Silva S R, Kendall C, Wilkison D H, et al. A new method for collection of nitrate from fresh water and the analysis of nitrogen and oxygen isotope ratios [J]. *Journal of Hydrology*, 2000, **228**(1-2): 22-36.
- [18] Xing M, Liu W G. An improved method of ion exchange for nitrogen isotope analysis of water nitrate [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, **686**(1-2): 107-114.
- [19] 周爱国, 蔡鹤生, 刘存富. 硝酸盐中 ^{15}N 和 ^{18}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, 102.
- [20] 周爱国, 陈银琢, 蔡鹤生, 等. 水环境硝酸盐氮污染研究新方法—— ^{15}N 和 ^{18}O 相关法 [J]. *地球科学*, 2003, **28**(2): 219-224.
- [21] Ma G W, Wang Y Y, Bao X, et al. Nitrogen pollution characteristics and source analysis using the stable isotope tracing method in Ashi River, northeast China [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, **73**(8): 4831-4839.
- [22] 翟家骥. 高碑店污水处理厂对改善通惠河水质净化贡献分析 [J]. *环境化学*, 2013, **32**(5): 900-901.
- [23] 马培, 李新艳, 王华新, 等. 河流反硝化过程及其在河流氮循环与氮去除中的作用 [J]. *农业环境科学学报*, 2014, **33**(4): 623-633.
- [24] Kellman L M. A study of tile drain nitrate- $\delta^{15}\text{N}$ values as a tool for assessing nitrate sources in an agricultural region [J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 2005, **71**(2): 131-137.
- [25] 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.
- [26] Xue D M, Botte J, De Baets B, *et al.* Present limitations and future prospects of stable isotope methods for nitrate source identification in surface-and groundwater [J]. *Water Research*, 2009, 43(5): 1159-1170.
- [27] 张金, 马金珠, 陈春武, 等. 硝酸盐氮氧同位素在不同生态系统中的研究进展[J]. 干旱区地理, 2015, 38(2): 312-319.
- [28] 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.
- [29] 何俊仕, 周飞, 张静, 等. 基于 SWAT 模型的浑河流域非点源污染负荷分析[J]. 水电能源科学, 2011, 29(12): 35-37, 45.
- [30] 李清光, 王仕禄. 滇池流域硝酸盐污染的氮氧同位素示踪[J]. 地球与环境, 2012, 40(3): 321-327.
- [31] Curt M D, Aguado P, Sánchez G, *et al.* Nitrogen isotope ratios of synthetic and organic sources of nitrate water contamination in Spain [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2004, 151(1-4): 135-142.

《环境科学》编辑部关于启用编辑信息管理系统公告

《环境科学》编辑部已经开通本刊网站并启用编辑信息管理系统(网站地址: <http://www.hjkx.ac.cn>)。该系统能实现在线投稿、在线审稿、期刊浏览检索等功能, 欢迎广大作者、读者和审稿专家使用。目前本刊所有来稿都通过网站编辑信息管理系统进行。作者使用编辑信息管理系统投稿时请先进行注册, 注册完毕后以作者身份登录, 按照页面上给出的提示投稿即可。如果您在使用过程中有问题, 请及时与我刊编辑部联系。

邮政地址: 北京市海淀区双清路 18 号《环境科学》编辑部

邮 编: 100085

电 话: 010-62941102 010-62849343

传 真: 010-62849343

E-mail: hjkx@rcees.ac.cn

网 址: www.hjkx.ac.cn