

氮氧稳定同位素技术用于水体中硝酸盐 污染来源解析方面的研究进展^{*}

王诗绘 马玉坤[†] 沈珍瑶

(北京师范大学环境学院, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 水沙科学教育部重点实验室, 100875, 北京)

摘要 在总结不同硝酸盐潜在污染源的氮氧同位素特征值基础上, 对可能使溯源结果产生影响的同化作用、反硝化作用以及硝化作用的判别方法进行了介绍. 通过对文献中氮($\delta(^{15}\text{N})$)氧($\delta(^{18}\text{O})$)同位素特征值进行整理, 发现随着时间以及地域的跨度增加, $\delta(^{15}\text{N})$ 和 $\delta(^{18}\text{O})$ 的特征值范围也不断增加, 这导致特征值区间彼此重叠, 从而并不利于溯源的进行. 此外, 通过 $\delta(^{18}\text{O})$ 与 $\delta(^{15}\text{N})$ 值可直观反映相关反应的发生, 但是在某些情况下, 同化作用与反硝化作用可能无法区分, 而硝化作用产生的 $\delta(^{18}\text{O})$ 值也并非唯一. 在总结氮氧稳定同位素技术解析硝酸盐污染来源的基础上, 尝试对未来的发展方向提出建议.

关键词 硝酸盐; 氮稳定同位素; 氧稳定同位素; 源解析

中图分类号 X522

DOI: 10.12202/j.0476-0301.2020424

0 引言

近年来, 人为活动所产生的硝酸盐导致水质恶化已成为全球性环境问题. 据预测, 全球人口将在2050年达到95.5亿人^[1], 到2030年, 世界将有2/3以上的人口生活在城市地区^[2]. 燃烧化石燃料、工农业生产等诸多人类活动对氮(N)需求增加以及较低利用率, 使更多的氮素以活性氮的形式进入环境中^[3], 导致水体富营养化、缺氧、酸化以及浮游植物和微生物种群变化^[4]. 其中, 硝酸盐(NO_3^-)是活性氮中导致水体富营养化以及危害人体健康的重要形式^[5]. WHO规定饮用水中 NO_3^- -N的质量浓度限值为 $10\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 因此, 控制水体的硝酸盐污染, 对治理水体富营养化, 保障人类用水安全, 实现社会可持续发展至关重要.

据统计, 2019年我国处于富营养化的湖泊水库为28%. 在我国8大主要流域中, 有5大流域仍处于轻度污染, 只有黄河流域与松花江流域的主要污染指标为无机氮. 总体看来, 我国地表水硝酸盐污染状况得到了缓解, 但地下水硝酸盐污染形势依旧严峻. 2018年, 我国浅层地下水监测井中水质处于IV类水及以下高达76.1%, 其中“三氮”均为重要超标指标. NO_3^- 在地下水中隐蔽性强, 人为活动对地下

水水质影响并不会即时体现^[6]. 对于水资源稀缺的城市地区, 过度抽水活动甚至导致硝酸盐进一步向深层地下水垂直输送^[7], 复杂的传播时间与传输路径将大大增加 NO_3^- 对人体及环境的威胁. 因此, 对水体 NO_3^- 污染源进行解析, 是控制 NO_3^- 污染的重要前提.

污染物源解析是对污染物来源进行定性、定量分析的研究方法. 经验方程和水质模型是污染源解析的常用手段, 但其对水文水质数据库的依赖使其在实际运用中受到限制. 与这些方法相比, 稳定同位素技术所需数据量较小, 根据不同污染源特征值结合定量模型, 不仅可以准确区分各个来源, 更能给出各来源之间的相对贡献率. 目前, 氮($\delta(^{15}\text{N})$)氧($\delta(^{18}\text{O})$)双同位素技术已广泛应用于地表水及地下水硝酸盐的源解析中^[8-9]. 本文首先对水体硝酸盐氮氧稳定同位素示踪方法进行了综述, 并总结了氮氧稳定同位素技术在水体硝酸盐源解析的应用, 在此基础上对未来发展方向提出了建议, 以期为相关研究提供借鉴.

1 潜在污染源

潜在污染源确定是利用氮氧稳定同位素对水体中硝酸盐进行定性分析的基础. 目前大部分研究将

^{*} 国家自然科学基金资助项目(42077377, 41701586); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2019NTST09)

[†] 通信作者: 马玉坤(1990—), 女, 讲师, 博士, 硕士生导师. 研究方向: 城市面源污染. E-mail: ykma@bnu.edu.cn

收稿日期: 2020-10-28

潜在污染源划分为大气沉降、化肥、土壤氮及污水和粪肥, 根据源样品的 $\delta(^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-)$ 与 $\delta(^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-)$ 对

样品进行源解析. 不同污染源的氮氧同位素具有不同特征值(表1), 根据特征值可以判断污染物来源.

表1 不同硝酸盐污染源的 $\delta(^{15}\text{N})$ 以及 $\delta(^{18}\text{O})$ 特征值

‰

潜在污染源	$\delta(^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-)$	$\delta(^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+)$	$\delta(^{15}\text{N}-\text{TN})$	$\delta(^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-)$	$\delta_{\text{硝化}}(^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-)$
大气沉降	-3.8~20.7	-1.7~22.0	—	38.0~71.0	—
化肥	-0.2~13.7	-1.8~11.1	-3.9~4.0	15.9~16.9	—
土壤氮	-17.9~9.00	—	5.8~8.9	3.8~10.5	-2.3~4.1
粪肥	-1.2~26.2	—	—	-0.4~15.1	—
污水	10.9~15.1	—	—	-7.7~7.4	—

1.1 大气沉降 化肥的使用、化石燃料及生物质的燃烧向大气输送越来越多的活性氮^[10], 随着与排放源距离增加, 氮沉降与氮排放比例快速下降^[11], 人为活动产生的活性氮来源和分布在全球范围内流动, 大气氮沉降日益引起人们的关注. 大气沉降中 NO_3^- 与 NH_4^+ 的来源相似, 且存在转化关系, 因此, 二者的 $\delta(^{15}\text{N})$ 相近但不完全一致, 而其 $\delta(^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-)$ 明显高于其他污染源. 雨水 NO_3^- 中 $\delta(^{15}\text{N})$ 和 $\delta(^{18}\text{O})$ 的特征具有明显的空间差异性. 例如, 城市郊区降雨 $\delta(^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-)$ 为 $(4.23 \pm 4.34)\%$, 高于农村地区的 $(-1.19 \pm 3.74)\%$ ^[12]. 这可能是由于城市地区较高的 NO_x 排放导致, 火力发电厂所释放的 $\delta(^{15}\text{N}-\text{NO}_x)$ 与其接近, 为 5.2% ^[13]. 另外, 不同降雨强度也会对 $\delta(^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-)$ 产生影响^[14]. 德国东北部雨水的 $\delta(^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-)$ 为 $38.0\% \sim 60.7\%$ ^[15], 低于中国青岛地区雨水 $\delta(^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-)$ $56.29\% \sim 70.96\%$ ^[16], 这可能是因为高纬度地区雨水中的 $\delta(^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O})$ 通常偏低^[17], 而较低的 $\delta(^{18}\text{O})$ 则进一步转移至 NO_3^- 中. 之前的研究主要集中于大气湿沉降对 NO_3^- 的污染贡献, 目前已有研究将 $\delta(^{17}\text{O})$ 与 $\delta(^{15}\text{N})$ 、 $\delta(^{18}\text{O})$ 结合^[18-19], 不仅将大气干沉降考虑其中, 同时更加精确地区分大气沉降硝酸盐.

1.2 化肥 地下水硝酸盐污染与氮肥的使用密切相关, 含氮化肥主要分为无机化肥和有机肥. 无机化肥 $\delta(^{15}\text{N})$ 的测定对象包括 NO_3^- 、 NH_4^+ 及 TN, 其特征值区间分别为 $-0.22\% \sim 13.7\%$ ^[20-21]、 $-1.8\% \sim 11.11\%$ ^[21-22] 以及 $-3.9\% \sim 4.03\%$ ^[23-24]. 与大气沉降类似, 化肥中 $\delta(^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-)$ 与 $\delta(^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+)$ 值的范围接近, 说明二者的来源相同, 均来自大气中的 N_2 . 在固氮过程中所产生的分馏作用较小, 故化肥 $\delta(^{15}\text{N}-\text{TN})$ 值接近 $\delta(^{15}\text{N}-\text{TN}_2)$ 值, 为 0% 左右, 而 $\delta(^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-)$ 与 $\delta(^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+)$ 范围明显高于 $\delta(^{15}\text{N}-\text{TN})$, 说明化肥在施用过程中, 受混合作用和生物作用的影响. 化肥 $\delta(^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-)$ 为 $15.9\% \sim 16.9\%$ ^[21], 低于大气沉降的 $\delta(^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-)$, 高于土壤氮和污水与粪肥. 许多研究将无机化肥、土

壤氮及粪肥的 $\delta(^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-)$ 假定为这些源经硝化反应后的 $\delta_{\text{硝化}}(^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-)$ 值, 根据公式计算所得其范围为 $-2.3\% \sim 4.08\%$ ^[25-26], 与实际硝化所得值可能存在差异.

1.3 土壤氮 长期的化肥施用与污水灌溉会改变土壤及作物中 ^{15}N 的天然丰度, 其呈现出不同于二者的 $\delta(^{15}\text{N})$ 而作为一个重要源. 土壤 $\delta(^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-)$ 与 $\delta(^{15}\text{N}-\text{TN})$ 分别为 $-17.87\% \sim 9.00\%$ ^[20-21]、 $5.79\% \sim 8.94\%$ ^[22]. 由于土壤中的有机氮含量远高于硝酸盐含量, 与 $\delta(^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-)$ 相比, $\delta(^{15}\text{N}-\text{TN})$ 更能代表土壤氮的同位素组成. 土壤中 $\delta(^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-)$ 受土地利用方式、土壤含水量等因素的影响. 受人为干扰较大的地区, 其 $\delta(^{15}\text{N})$ 往往更高. 例如, 重庆长江流域的2个小流域中, 以城市为主的流域 $0 \sim 15\text{ cm}$ 深度土壤 $\delta(^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-)$ 为 $(1.4 \pm 0.8)\%$, 高于以森林为主的流域 $\delta(^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-)$ $(-1.2 \pm 2.9)\%$ ^[27]. 而土壤含水量为饱和或未饱和时, 分别由硝化作用或反硝化作用影响 $\delta(^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-)$ ^[23]. 土壤 $\delta(^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-)$ 的范围为 $3.8\% \sim 10.5\%$ ^[21], 与理论 $\delta_{\text{硝化}}(^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-)$ 值存在差异. 对土壤进行实验室培育的结果显示, $\delta_{\text{硝化}}(^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-)$ 实际范围为 $13.2\% \sim 16.0\%$ ^[28], 而就地监测的 $\delta_{\text{硝化}}(^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-)$ 实际范围为 $3.1\% \sim 10.1\%$ ^[29]. 因此, 对于土壤氮 $\delta(^{15}\text{N})$ 与 $\delta(^{18}\text{O})$ 的选择以及测定, 都将不同程度地影响定性、定量结果.

1.4 污水与粪肥 污水与粪肥的 $\delta(^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-)$ 分别为 $10.9\% \sim 15.1\%$ ^[21] 与 $-1.2\% \sim 26.2\%$ ^[20-21], $\delta(^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-)$ 分别为 $-7.7\% \sim 7.4\%$ ^[21]、 $-0.40\% \sim 15.10\%$ ^[20-21], 由于二者的 $\delta(^{15}\text{N})$ 与 $\delta(^{18}\text{O})$ 值十分接近, 故作为一个源进行分析. 与其他源相比, 污水与粪肥的 $\delta(^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-)$ 较高. 这可能是由于污水与粪肥受人为干扰较大, 或者污水与粪肥富含 NH_4^+ , 而 NH_4^+ 的挥发导致剩余 NH_4^+ 富集 ^{15}N , 在向 NO_3^- 转化时, 较高的 $\delta(^{15}\text{N})$ 同样转移至 NO_3^- 中. 但是此时, 硝化反应带来的分馏作用不可忽略, NH_4^+ 在向 NO_3^- 转化时同样可使 $\delta(^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-)$ 降低. 目前已有研究将 $\delta(^{11}\text{B})$ 与 $\delta(^{15}\text{N})$ 结合以区分

污水与粪肥,并运用在地表水、地下水研究中^[30-31],结合同位素模型可以分别给出污水和粪肥对硝酸盐的贡献率。

总的来说,根据前人研究总结而得到的潜在源氮氧稳定同位素特征值可以反映不同潜在源之间同位素值的差异;但是随着时间、空间跨度增加,受气候、地质及人为活动等因素影响,潜在源彼此特征值区间发生重叠,不利于定性分析。因此,某一地区同位素特征值仅能代表该地区的特征。

2 生物地球化学反应

利用氮氧稳定同位素技术对硝酸盐进行源解析时,同化、硝化及反硝化反应等生物地球化学反应会导致同位素产生不同程度的分馏,从而使得原本独立的特征值区间发生重叠,使溯源结果无法反映真实情况。因此识别可能影响同位素分馏的因素,并在定量模型中输入相应分馏系数,可以提高源解析的准确性。

2.1 同化作用识别 在水生系统中,浮游植物对 NO_3^- 的同化作用可使氮和氧稳定同位素显著分馏,分馏作用大小不仅与植物种类有关,也与无机氮浓度有关。一般而言,植物优先同化吸收 NH_4^+ ,在这个阶段 NO_3^- 的分馏系数近似为 0。当 NH_4^+ 吸收殆尽后,植物开始对 NO_3^- 同化吸收,分馏系数在 $-9.0\%\sim 12.1\%$ 范围内波动。普遍认为,同化过程中 $\delta(^{18}\text{O})$ 与 $\delta(^{15}\text{N})$ 的比值呈现出一定的规律。Granger 首次对同化过程中氮氧稳定同位素耦合变化效应进行报道,将 NO_3^- 浓度设定在 $50\sim 150\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,结果显示 $\delta(^{18}\text{O})$ 与 $\delta(^{15}\text{N})$ 的比值为 $1:1$ ^[32]。Swart 等人扩大了 NO_3^- 浓度范围,设定为 $2\sim 500\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。结果表明,当 NO_3^- 浓度较高时, $\delta(^{18}\text{O})/\delta(^{15}\text{N})$ 为 $1:1$;当 NO_3^- 浓度较低时, $\delta(^{18}\text{O})/\delta(^{15}\text{N})$ 趋近 $2:1$ ^[33]。

2.2 反硝化作用识别 反硝化作用是指硝酸盐还原成 N_2 的过程。反硝化作用使剩余硝酸盐富集 ^{15}N ,同时硝酸盐含量降低,但是实验室测得的分馏系数与实地测得数值往往存在差异。普遍认为,反硝化作用使得剩余硝酸盐 ^{18}O 和 ^{15}N 按照一定比例富集,根据 $\delta(^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-)$ 和 $\delta(^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-)$ 比值可识别反硝化过程是否发生。Bottcher 等^[34]通过对可能发生反硝化作用不同深度地下水进行采样、分析,结果表明, $\delta(^{15}\text{N})/\delta(^{18}\text{O})$ 以 $1.0:2.1$ 的线性趋势增加。许多研究结果都在其范围内,因此, $\delta(^{15}\text{N})/\delta(^{18}\text{O})$ 为 $1.0\sim 2.1$ 已作为识别反硝化作用的标准。但是当 NO_3^- 浓度较高时,同化作用导致的同位素分馏同样使 $\delta(^{18}\text{O})/\delta(^{15}\text{N})$ 为 $1:1$ 。此时难以根据比值区分同化反应与反硝化反应,而

利用生物指示来识别反硝化作用的发生可能更加准确。

2.3 硝化作用识别 硝化作用是指还原态氮氧化为硝酸盐的过程。生物将优先利用较轻的氮同位素,而使残余的氨态氮中富集 ^{15}N ,分馏系数一般为 $14\%\sim 38\%$ 。在硝化过程中,氮同位素会产生较大分馏,而氧同位素则从 2 种来源以一定比例形成。一般认为, $^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 中的 2 个氧原子来自于环境中的 O_2 ,一个氧原子来自于环境中的 H_2O ,因此 $\delta(^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-)$ 可根据 $\delta(^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-) = 2/3\delta(^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}) + 1/3\delta(^{18}\text{O}-\text{O}_2)$ 计算。硝化反应利用的 O_2 一般认为是大气中的原始 O_2 ,其 $\delta(^{18}\text{O})$ 值为 23.5% 。微生物呼吸作用可能会使 ^{18}O 产生分馏,使得参加反应的 $\delta(^{18}\text{O})$ 较大气中 $\delta(^{18}\text{O})$ 的值高。而 $\delta(^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O})$ 不仅受到蒸发等过程分馏作用的影响,更取决于不同环境。因此即使保持 $\delta(^{18}\text{O}-\text{O}_2)$ 取值一致,对于不同环境 $\delta(^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O})$ 的选择还是会产生不同的结果。

3 氮氧同位素在水体硝酸盐污染源解析的应用

氮氧稳定同位素技术在地下水与地表水中的应用主要是与定量模型结合,从不同污染源贡献率在时空上的变化来展开。例如,Jin 等^[20]对广西一个小流域的研究显示,无论是干季还是雨季,污水始终是最主要的来源,贡献率分别为 42.3% 与 39.9% 。其次是土壤氮与化肥,土壤氮在干季比例由雨季的 34.94% 下降至 33.54% 。Yang 等^[35]对一个亚热带流域研究表明:干季污水与粪肥和大气沉降对 NO_3^- 的贡献率分别为 52% 和 9% ,高于雨季的 25% 和 5% ;而雨季化肥和土壤氮对 NO_3^- 的贡献率分别为 41% 和 29% ,高于干季的 23% 和 27% 。这种差异受雨季降雨冲刷作用与稀释作用影响,最主要的决定因素还是土地利用方式。一般而言,农业用地的主要污染源为化肥与土壤有机氮,而城市用地的主要污染源为污水与粪肥和大气沉降(图 1)。其中,对地下水硝酸盐污染源进行示踪时,多结合 CFC 示踪剂以揭示水源与污染源之间的滞后性。对于地表水而言,多与 Cl^- 结合以进一步区分人为活动产生的硝酸盐。城市非点源污染是目前研究热点,许多研究开始利用氮氧稳定同位素技术,对城市降雨径流硝酸盐污染源进行示踪:Yang 等^[36]对城市降雨径流进行示踪,结果表明大气沉降是硝酸盐的主要来源;Jani 等^[37]则进一步将水文因素与同位素技术结合,发现降雨特征会影响不同硝酸盐污染源的贡献率。目前已有许多研究对地表水、地下水硝酸盐污染来源进行解析,但是对于

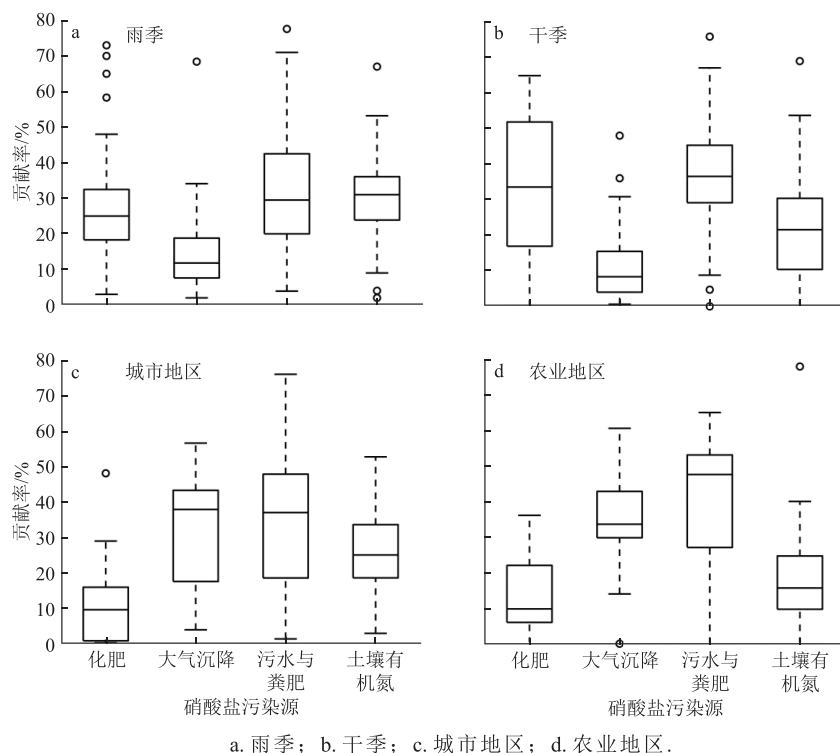


图1 我国地表水硝酸盐在不同时空下来源分配

城市降雨径流的研究仍不够深入。

氮是构成水体初级生产力和食物链的重要生源要素,也是湖泊水体富营养化的关键性限制因子^[38]。因此,大部分研究将氮氧稳定同位素技术与水质参数结合,探究氮的主要赋存形态及主要来源和转化过程。有研究表明,水体中氮最主要的赋存形态并非硝酸盐,而是氨氮或有机氮。Ma等^[39]利用氮氧稳定同位素技术发现,雨季较低硝化效率使得湖中 NH_4^+ 浓度更高。而在淡水中,溶解态有机氮的浓度往往占总溶解态氮的50%以上。仅对硝酸盐进行源解析则忽略了各种氮形式间的动态转化。因此,识别氮的主要赋存形态及其影响因素,对理解硝酸盐污染来源,采取合理有效的管控措施具有重要的科学意义。例如:除降雨外,季节交替导致的水体垂直交换可使表层水体硝酸盐浓度改变,大坝建设提高了硝酸盐的代谢率,从而使得下游水库的硝酸盐浓度有所变化,这些因素都将改变硝酸盐在河网中的空间分布,引发不同的氮循环过程。随着外源不断得到关注与治理,湖泊水库富营养化更是内源作用的结果。如大坝的建设在减轻下游硝酸盐浓度的同时,库区内部分硝酸盐会以沉积物形式滞留,而湖泊沉积物总氮中有机氮质量分数可达90%。此时,颗粒态有机氮可被再矿化为氨氮进而硝化重新成为硝酸盐的源。目前鲜有研究在对硝酸盐进行源解析时,考虑内源对硝酸盐污染源的影响。

4 讨论及展望

4.1 硝酸盐潜在污染源划分 对研究区内硝酸盐潜在源识别的完整性和独立性是确保定量模型输出结果准确性的前提。目前的研究大多将硝酸盐潜在源划分为大气沉降、土壤氮、化肥及污水与粪肥,但土壤氮、化肥与粪肥实质上是通过地表径流作用于水体硝酸盐,故目前大部分研究只探究了雨水、地表径流及生活污水对硝酸盐的贡献。但是工业废水、养殖废水及地下水等都可以作为硝酸盐的传输媒介,可作为重要潜在源。目前鲜有研究考虑硝酸盐污染源与水源之间的复杂关系,其中氢氧稳定同位素是识别水源成分的有效工具。因此,根据研究区水源情况、土地利用方式,提出不同于传统硝酸盐潜在源的划分方式,将有助于从不同角度全面理解硝酸盐来源。

4.2 颗粒态有机质或有机氮与溶解态硝酸盐的结合

各种氮形态之间的转化是动态的、紧密联系的。在水力条件发生改变时,原本稳定的颗粒态物质可成为重要的硝酸盐潜在源。就传统硝酸盐潜在源而言,大气沉降和化肥不仅对溶解态硝酸盐通量产生影响,而且影响颗粒态有机氮的含量。土壤氮在一定程度上反映了颗粒态有机氮对溶解态硝酸盐的贡献率。污水处理厂的生活污泥、湖泊水库内部沉积物、降雨径流对枯枝落叶的冲刷,以及排水管道内部残留物等颗粒物,都有可能向上覆水体释放溶解

态硝酸盐,但目前鲜有研究考虑颗粒态有机质或有机氮与硝酸盐之间复杂的源-汇关系。因此,将更多颗粒态有机氮与溶解态硝酸盐结合,对硝酸盐进行源解析是一个重要的前景。

4.3 时空特异的氮氧稳定同位素数据库的建立 无论是水体、大气还是土壤,其同位素特征值并非一成不变,在常年人为干扰、土地利用方式的改变下,其污染状况、污染程度都将不断变化,其氮氧同位素特征值也会发生改变,这导致同一组污染源特征数据只适用于特定地区特定时间段的源解析。例如,受人为活动影响较小的土壤氮氧稳定同位素特征值可作为背景值数据库,但是随着施肥、灌溉等活动的增加,其 ^{15}N 不断分馏而呈现异于背景值的 $\delta(^{15}\text{N})$ 。因此,对不同地区不同介质及潜在污染源中硝酸盐的氮氧同位素背景值进行采集与整理,建立分区域分时间的氮氧同位素背景值数据库,可更加客观地评价硝酸盐污染状况及来源变化。

4.4 稳定同位素示踪技术与定量模型联合应用 利用同位素技术对水体硝酸盐来源进行定性的方法,由 20 世纪 70 年代的单同位素(^{15}N)技术开始,在纳入同位素分馏的影响后,发展为较为成熟的双同位素(^{15}N 和 ^{18}O)技术。同时,定量模型由只能考虑 3 个源的质量平衡模型,发展为既考虑多个污染源、又考虑同位素分馏作用的 SIAR 模型,可以看出二者发展是同步的。为了更加精准地区分不同硝酸盐污染源,三重同位素技术($^{17}\text{O}/^{11}\text{B}$ 、 ^{15}N 和 ^{18}O)已逐步开展起来。 $\delta(^{17}\text{O})$ 与 $\delta(^{11}\text{B})$ 的加入仅仅提高了 1 或 2 个源的定性结果。例如, $\delta(^{11}\text{B})$ 可以将污水与粪肥进行区分,而化肥中 $\delta(^{11}\text{B})$ 可能低于检出限; $\delta(^{17}\text{O})$ 可以更加准确地对大气沉降源进行示踪,而土壤和化肥中的 $\delta(^{17}\text{O})$ 值可能为 0,也可能低于检出限,此时,利用定量模型则会发生缺失值现象。因此,如何将三重同位素与完整的硝酸盐潜在源结合在同一水平上进行定量分析,是未来研究的一个方向。

5 参考文献

- [1] VOLLSET S E, GOREN E, YUAN C W, et al. Fertility, mortality, migration, and population scenarios for 195 countries and territories from 2017 to 2100: a forecasting analysis for the global burden of disease study[J]. *The Lancet*, 2020, 396(10258): 1285
- [2] DUH J D, SHANDAS V, CHANG H J, et al. Rates of urbanisation and the resiliency of air and water quality[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 400(1/2/3): 238
- [3] GALLOWAY J N, TOWNSEND A R, ERISMAN J W, et al. Transformation of the nitrogen cycle: recent trends, questions, and potential solutions[J]. *Science*, 2008, 320(5878): 889
- [4] CHEN N W, HONG H S. Integrated management of nutrients from the watershed to coast in the subtropical region[J]. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, 2012, 4(2): 233
- [5] KENDALL C, ELLIOTT E M, WANKEL S. Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems[M]. Malden MA: Blackwell Pub, 2007: 375.
- [6] COLOMBANI N, MASTROCICCO M, CASTALDELLI G, et al. Contrasting biogeochemical processes revealed by stable isotopes of H_2O , N, C and S in shallow aquifers underlying agricultural lowlands[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 691: 1282
- [7] TAUFIQ A, EFFENDI A J, ISKANDAR I, et al. Controlling factors and driving mechanisms of nitrate contamination in groundwater system of Bandung Basin, Indonesia, deduced by combined use of stable isotope ratios, CFC age dating, and socioeconomic parameters[J]. *Water Research*, 2019, 148: 292
- [8] WIDAD F, YACCOB N S, SYAKIR M I, et al. Nitrate sources and processes in the surface water of a tropical reservoir by stable isotopes and mixing model[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 700: 134517
- [9] FUKADA T, HISCOCK K M, DENNIS P F, et al. A dual isotope approach to identify denitrification in groundwater at a river-bank infiltration site[J]. *Water Research*, 2003, 37: 3070
- [10] MATSON P, LOHSE K A, HALL S J. The globalization of nitrogen deposition: consequences for terrestrial ecosystems[J]. *Ambio*, 2002, 31(2): 113
- [11] TOWNSEND A R, BRASWELL B H, HOLLAND E A, et al. Spatial and temporal patterns in terrestrial carbon storage due to deposition of fossil fuel nitrogen[J]. *Ecological Applications*, 1996, 6(3): 806
- [12] ZHANG Y, LIU X J, FANGMEIER A, et al. Nitrogen inputs and isotopes in precipitation in the North China Plain[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(7): 1436
- [13] HEATON T H E. $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ratios of nitrate and ammonium in rain at Pretoria, South Africa[J]. *Atmospheric Environment*, 1987, 21(4): 843
- [14] 肖化云,刘丛强,李思亮. 贵阳地区夏季雨水硫和氮同位素地球化学特征[J]. *地球化学*, 2003(3): 248
- [15] 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
- [16] YU L, ZHENG T Y, ZHENG X L, et al. Nitrate source apportionment in groundwater using Bayesian isotope mixing model based on nitrogen isotope fractionation[J]. *Science*

- of the Total Environment, 2020, 718: 137242
- [17] 卫克勤, 林瑞芬. 论季风气候对我国雨水同位素组成的影响[J]. 地球化学, 1994(1): 33
- [18] BRATEK A, EMEIS K C, SANDERS T, et al. Nitrate sources and the effect of land cover on the isotopic composition of nitrate in the catchment of the Rhône River[J]. Isotopes in Environmental and Health Studies, 2020, 56(1): 14
- [19] LIU T, WANG F, MICHALSKI G, et al. Using ^{15}N , ^{17}O , and ^{18}O to determine nitrate sources in the Yellow River, China[J]. Environmental Science and Technology, 2013, 47(23): 13412
- [20] JIN Z X, WANG J F, CHEN J G, et al. Identifying the sources of nitrate in a small watershed using $\delta^{15}\text{N}$ - $\delta^{18}\text{O}$ isotopes of nitrate in the Kelan Reservoir, Guangxi, China[J]. Agriculture, Ecosystems and Environment, 2020, 297: 106936
- [21] SUI Y Y, OU Y, YAN B X, et al. A dual isotopic framework for identifying nitrate sources in surface runoff in a small agricultural watershed, Northeast China[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 246: 119074
- [22] ROMANELLI A, SOTO D X, MATIATOS I, et al. A biological and nitrate isotopic assessment framework to understand eutrophication in aquatic ecosystems[J]. Science of the Total Environment, 2020, 715: 136909
- [23] CHOI W J, HAN G, LEE S M, et al. Impact of land-use types on nitrate concentration and $\delta^{15}\text{N}$ in unconfined groundwater in rural areas of Korea[J]. Agriculture, Ecosystems and Environment, 2007, 120(2/3/4): 259
- [24] 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(1/2/3/4): 135
- [25] YUE F J, LI S L, WALDRON S, et al. Rainfall and conduit drainage combine to accelerate nitrate loss from a karst agroecosystem: insights from stable isotope tracing and high-frequency nitrate sensing[J]. Water Research, 2020, 186: 116388
- [26] ZHANG M, ZHI Y Y, SHI J C, et al. Apportionment and uncertainty analysis of nitrate sources based on the dual isotope approach and a Bayesian isotope mixing model at the watershed scale[J]. Science of the Total Environment, 2018, 639: 1175
- [27] ZHANG Y Z, JIANG Y J, YUAN D X, et al. Source and flux of anthropogenically enhanced dissolved inorganic carbon: a comparative study of urban and forest karst catchments in Southwest China[J]. Science of the Total Environment, 2020, 725: 138255
- [28] BURNS D A, KENDALL C. Analysis of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ to differentiate NO_3^- sources in runoff at two watersheds in the Catskill Mountains of New York[J]. Water Resources Research, 2002, 38(5): 1051
- [29] SPOELSTRA J, SCHIFF S L, HAZLETT P W, et al. The isotopic composition of nitrate produced from nitrification in a hardwood forest floor[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, 71(15): 3757
- [30] TAMBORSKI J, BROWN C, BOKUNIEWICZ H, et al. Investigating boron isotopes for identifying nitrogen sources supplied by submarine groundwater discharge to coastal waters[J]. Frontiers in Environmental Science, 2020, 8: 126
- [31] KRUK M K, MAYER B, NIGHTINGALE M, et al. Tracing nitrate sources with a combined isotope approach ($\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3^-}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3^-}$ and $\delta^{11}\text{B}$) in a large mixed-use watershed in southern Alberta, Canada[J]. Science of the Total Environment, 2020, 703: 135043
- [32] GRANGER J, SIGMAN D M, NEEDOBA J A, et al. Coupled nitrogen and oxygen isotope fractionation of nitrate during assimilation by cultures of marine phytoplankton[J]. Limnology and Oceanography, 2004, 49(5): 1763
- [33] SWART P K, EVANS S, CAPO T, et al. The fractionation of nitrogen and oxygen isotopes in macroalgae during the assimilation of nitrate[J]. Biogeosciences, 2014, 11(21): 6147
- [34] BOTTCHE J, STREBEL O, VOERKELIUS S, et al. Using isotope fractionation of nitrate-nitrogen and nitrate-oxygen for evaluation for microbial denitrification in a sandy aquifer[J]. Journal of Hydrology, 1990, 114(3/4): 413424
- [35] YANG L P, HAN J P, XUE J L, et al. Nitrate source apportionment in a subtropical watershed using Bayesian model[J]. Science of the Total Environment, 2013, 463: 340
- [36] YANG Y Y, GURPAL S T. Sources and mechanisms of nitrate and orthophosphate transport in urban stormwater runoff from residential catchments[J]. Water Research, 2017, 112: 176
- [37] JANI J, YANG Y, LUSK M G, et al. Composition of nitrogen in urban residential stormwater runoff: concentrations, loads, and source characterization of nitrate and organic nitrogen[J]. PLoS one, 2020, 15(2): e0229715
- [38] 吴丰昌, 金相灿, 张润宇, 等. 论有机氮磷在湖泊水环境中的作用和重要性[J]. 湖泊科学, 2010, 22(1): 1
- [39] MA P, ZHANG L, MITSCH W J, et al. Investigating sources and transformations of nitrogen using dual stable isotopes for Lake Okeechobee restoration in Florida[J]. Ecological Engineering, 2020, 155: 105947

Identification of nitrate source in receiving water with dual NO_3^- isotopes ($\delta(^{15}\text{N})$ and $\delta(^{18}\text{O})$)

WANG Shihui MA Yukun[†] SHEN Zhenyao

(School of Environment, Beijing Normal University,

State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control,

Key Laboratory for Water and Sediment Science, Ministry of Education, 100875, Beijing, China)

Abstract Impacts of nitrate pollution on environment and on human health have attracted widespread attention. Accurate analysis of the sources of nitrate can effectively manage nitrate pollution. The dual NO_3^- stable isotopes technology is relatively simple and accurate, and it has been widely used in the analysis of nitrate sources in surface water and groundwater. The eigenvalues of nitrogen ($\delta(^{15}\text{N})$) and oxygen ($\delta(^{18}\text{O})$) isotopes of potential sources were used here to identify assimilation, denitrification and nitrification that may affect traceability results. Relevant literature search indicates that eigenvalues increase with increasing temporal and spatial scales, leading to overlap of eigenvalues, which are not conducive to source traceability. In addition, $\delta(^{18}\text{O})$ values and $\delta(^{15}\text{N})$ values could directly reflect occurrence of related reactions. But in some cases, assimilation and denitrification may not be distinguished, and $\delta(^{18}\text{O})$ values produced by nitrification may not be unique. The current method for nitrate source analysis is well-accepted, but assurance of integrity and non-overlapping of nitrate sources is a prerequisite for accurate source quantification. Therefore, with application of $\delta(^{15}\text{N})$ and $\delta(^{18}\text{O})$ technology to source analysis of nitrate in lakes, we give some suggestions for future research.

Keywords nitrate; nitrogen isotope; oxygen isotope; source identification