

汾河流域水 - 土 - 植物硝酸盐和氮同位素组成及氮源示踪

王 博^{1,2}, 刘卫国¹

1. 中国科学院地球环境研究所 黄土与第四纪地质国家重点实验室, 西安 710061
2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要: 本文对关中汾河流域河水 - 土壤 - 植物的硝酸盐和氮同位素组成进行调查, 并与前期对汾河河水氮同位素的结果对比。研究表明: 从汾河上游至下游, 土壤 NO_3^- -N 含量表现出: 农耕区 ($43.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) > 森林区 ($3.25 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) > 城市区 ($0.63 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); 土壤 $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- 值表现出: 农耕区 (18.1‰) > 城市区 (-1.5‰) > 森林区 (-5.8‰); 不同的土地利用类型是让其产生变化的重要原因。汾河河水 NO_3^- -N 含量 ($3.2\text{--}6.4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 及 $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- 值 ($-1.4\text{‰}\text{--}2.1\text{‰}$) 均表现出下游高于上游。相对于前期对汾河河水氮同位素的研究, 发现上游和中游水体 NO_3^- -N 含量整体呈上升趋势, 而下游地区 NO_3^- -N 含量有所下降。结合河流 $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- 的空间分布特征可以看出源头日渐发达的旅游业和中游农业的发展对水体的污染加重, 而下游工业污染的治理效果明显。植物氮同位素变化范围在 $-4.6\text{‰}\text{--}-2.1\text{‰}$ 。对汾河周边水 - 土 - 植物的氮同位素组成特征和变化研究可以为汾河流域的生态评价和治理提供一定的理论依据。

关键词: 河水; 土壤; 植物; 硝酸盐; 氮同位素

Nitrogen isotopic composition and source analysis of water, soil and plant in Chanhe River

WANG Bo^{1,2}, LIU Weiguo¹

1. State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710061, China
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Background, aim, and scope In recent years, with the rapid development of industry and agriculture, a large amount of nitrate has been brought into the soil through human activities. Nitrate pollution in rivers and groundwater has become a ubiquitous environmental problem. **Material and methods** In September 2017, a variety of samples were taken from the source of the Chanhe River to the confluence of Chanhe with the Bahe River. The collected samples include 6 river water, 7 surface soils and 7 plant tissues. All the samples were located by GPS. Cl^- , SO_4^{2-} and NO_3^- -N concentrations were measured on river water using ion chromatography (Dionex ICS-1000), and nitrogen isotope analysis was performed using a Flash EA coupled to Delta Plus

收稿日期: 2018-05-07; 录用日期: 2018-09-27

Received Date: 2018-05-07; Accepted Date: 2018-09-27

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41373022)

Foundation Item: National Natural Science Foundation of China (41373022)

通信作者: 刘卫国, E-mail: liuwg@loess.llqg.ac.cn

Corresponding Author: LIU Weiguo, E-mail: liuwg@loess.llqg.ac.cn

引用格式: 王 博, 刘卫国. 2018. 汾河流域水 - 土 - 植物硝酸盐和氮同位素组成及氮源示踪 [J]. 地球环境学报, 9(5): 480-488.

Citation: Wang B, Liu W G. 2018. Nitrogen isotopic composition and source analysis of water, soil and plant in Chanhe River [J]. Journal of Earth Environment, 9(5): 480-488.

continuous flow isotope ratio mass spectrometry system. **Results** Soil NO_3^- -N content ranges from $0.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ to $55.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. The soil NO_3^- -N content in farming areas is significantly higher than those in other areas due to the use of fertilizers and manure in agriculture practice. Except for the farming areas, nitrate content in soil tends to decrease from the upstream source to the downstream urban areas. In forest areas, the soil $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ is significantly more negative, which are -5.7% and -5.9% , respectively. In farming areas, soil $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ values reach 38.0% . With the intensification of anthropogenic activities, the changes in soil nitrogen isotope values display a positive trend. The $\delta^{15}\text{N}$ values in plants range from -2.1% to -4.6% , showing a negative trend with the increase of altitude. The content of NO_3^- -N in Chanhe River varies from $3.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ to $6.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ values in river water ranges from -1.4% — 2.1% . **Discussion** The changes in the upstream areas may be related to the rapidly developing tourism in the source area in recent years. The tourism industry will bring more man-made disturbances and increase the discharge of domestic sewage, which will affect the nitrate content of the river and $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$. Increasing usage of chemical fertilizers and manures in the farming areas year by year will inevitably input more nitrogen. After the natural environment changes, it will exert a certain influence on the nitrate content and the $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ in the Chanhe River. Unlike the previous study in 2008 and 2011, we did not find any paper mills and factories that could produce pollution and untreated sewage outlets along the Chanhe River. Therefore, this may be the reason why the nitrate content in the downstream areas has not increased. The reduced industrial pollution makes the water $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ significantly negative in our study. This suggests that the industrial pollution that has been neglected in previous years caused great impact on the nitrate of the Chanhe River. In recent years, remediation of the Chanhe River Basin has played an important role in the changes of nitrogen. **Conclusions** Through the study of the nitrate nitrogen isotope composition of river-soil-plant in the Chanhe River in September 2017 and comparing the 2008 and 2011 study on the water quality of the Chanhe River, the following conclusions are drawn: (1) Different types of land uses account for the change of soil nitrate content and $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ values. Soil nitrate content decreases as the following order: farming area > forest area > urban area. By contrast the soil $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ values change in a slightly different order: farming area > urban area > forest area. (2) The study combined with the concentration of nitrate and $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ in the river can find that the rapid development of tourism in the upper reaches of the Chanhe River pollute the River. In the middle reaches of the agricultural areas, the river is polluted by the factors of fertilization, the main source of pollution in downstream areas may be domestic sewage. Comparing the study on Chanhe River in 2008 and 2011, the nitrate concentration in the upper reaches tends to increase obviously, while the lower reaches decrease. This can be attributed to the rapid development of the upstream tourism industry and the result of remediation of the downstream urban areas. **Recommendations and perspectives** This study is possible to identify and analyze the water-soil-plant nitrogenous matters which provides a theoretical basis for ecological monitoring and management in Chanhe River. **Key words:** river water; soil; plant; nitrate; nitrogen isotope

随着我国工农业的迅猛发展,含氮化学物质的过度排放造成了很多的环境问题,比如连年增多的氮沉降和河流等水体的富营养化,为了应对这些风险,国内研究者越来越重视氮元素在自然界中的循环过程。各种新技术的加入,使得大量硝酸盐通过人类活动(工业废水和生活污水的排放,农业化肥和农药的使用,污染物填埋,化石燃料的燃烧泄漏等)不断进入土壤,河流和地下水硝酸盐污染已成为一个普遍存在的环境问题(Choi

et al, 2003; 李思亮等, 2005; Liu et al, 2006; Yang et al, 2007), 而经过自然界的循环过程,单一的污染源会对整个生态系统都产生污染效应,例如:水体中氮过量时会造成富营养化,使水质恶化,影响水生生物的生长及繁殖;氨或铵盐存在过量时,反而会使土壤的土质变坏,影响植物生长;氮氧化物(主要为 NO_x 和 N_2O)在高层大气时会对臭氧层的破坏起到催化促进的作用。

自然界中氮原子的稳定同位素有2种: ^{14}N

和 ^{15}N 。空气中 ^{14}N 和 ^{15}N 的相对丰度为 99.6337% 和 0.3663%，且 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 比值在不同地区、不同高度恒为 1/272 (Junk and Svec, 1958)。通常以大气氮作为标准物。氮同位素分馏能够引起自然界含氮物质 $\delta^{15}\text{N}$ 值的显著差异，研究发现大多数陆地物质的 $\delta^{15}\text{N}$ 组成范围为 -20‰—30‰，例如：土壤含氮有机物经过微生物的硝化作用 $\delta^{15}\text{N}$ 值在 -3‰—10‰ 变化，人工合成化肥的 $\delta^{15}\text{N}$ 值大多在 $0\pm 3\%$ (Kendall, 1998)；而生活污水和有机肥中的 $\delta^{15}\text{N}$ 值较高，来源于污水产生的硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 值在 4‰—19‰；人畜粪便产生的硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 值范围是 5‰—25‰；大气氮沉降的 $\delta^{15}\text{N}$ 值因受到大气中复杂的化学反应及各种人类活动（化石燃料的燃烧）的影响，其典型值域范围是 -13‰—13‰。因此，可以通过对硝酸盐氮同位素的研究来大致判定土壤和水体的氮素来源。邢萌等 2008 年和 2011 年对陕西泾河和涝河河水硝酸盐氮同位素组成及其空间特征进行了研究，表明河水受污染程度从上游到下游呈增长趋势，中游主要受农业污染，下游受到工业和城市污染较重（邢萌等，2010；邢萌和刘卫国，2016）。对泾河小流域表层沉积物和水体的氮同位素研究有助于加深理解黄土高原土壤侵蚀和生态环境的变化 (Liu and Xing, 2012；孙璐萍等，2013)。土壤和植物氮同位素组成对环境的响应研究一直是人们关心的问题 (Handley et al, 1999；Amundson et al, 2003；Wang et al, 2014；Liu et al, 2017)。植物氮同位素值 ($\delta^{15}\text{N}$) 在一定的时间和空间上能够综合反映氮循环特征，为理解生态系统中的氮循环提供有用的信息 (Robinson, 2001；Koba et al, 2003)。影响植物氮同位素的因素很多，其中随着海拔梯度的变化，除引起土壤 $\delta^{15}\text{N}$ 、土壤母质等的变化外，还引起了温度、降雨量、大气 CO_2 等环境因素的变化，这些因素的变化会通过影响土壤氮循环，进而影响土壤 $\delta^{15}\text{N}$ ，最终对植物 $\delta^{15}\text{N}$ 产生影响，但是国内外研究得到的结果存在分歧，大多数研究发现植物 $\delta^{15}\text{N}$ 值随海拔的升高有减小的趋势 (Billings et al, 2002；Amundson et al, 2003；Craine et al, 2009)。

前期关于泾河流域稳定氮同位素的研究主要集中于对河水的硝酸盐的研究和污染源的追踪。而同时对河水 - 表土 - 植物进行硝酸盐氮同位素的研究很少，因此对河水、土壤和植物之间的相互作用是很少触及的。本文利用硝酸盐氮同位素技

术，对泾河流域进行调查研究，从源头到与灞河汇聚处进行采样。通过分析不同地点的表层土壤硝酸盐、河水硝酸盐和植物样品的 $\delta^{15}\text{N}$ 值及浓度的变化，并对比实验室 2008 年和 2011 年对泾河河水的研究，可以识别分析水 - 土 - 植物含氮物质的来源，并且可以初步研究河水、土壤和植物之间的相互作用，为泾河流域生态监测和管理提供一定的理论依据。

1 研究区域概况

泾河是关中地区重要的河流，最终与灞河交汇后流入黄河的最大支流——渭河（图 1）。泾河位于西安市的东郊，是灞河最大一级支流。泾河源出蓝田县西南秦岭北坡汤峪乡之南，海拔 2197 m 的秦岭紫云山南的月亮石西侧，最终汇入渭河。泾河全长 64.6 km，流域面积 760 km²。流域属于暖温带大陆性季风季候，四季分明，多年平均气温 13.3℃，多年平均降水量 744.47 mm (宋德明等，1988)。西安市 2006—2012 年农业化肥使用量从 69.7×10^4 t 增长到 80.8×10^4 t，其中蓝田县 2012 年农业产值达到了 24.45 亿元，长安区达到 30.06 亿元；2012 年工业总产值蓝田县和长安区分别达到 21.73 亿元和 122.60 亿元；2012 年第三产业总产值蓝田县达到 36.07 亿元，长安区有 150.8 亿元 (西安市统计局和国家统计局西安调查队，2013)。而在 2010 年蓝田县和长安区第三产业总产值分别为 27.21 亿元和 112.67 亿元 (西安市统计局和国家统计局西安调查队，2011)。农业化肥使用的增加对生态系统有很多不利影响，例如：过多的氮磷元素排放造成地下水和地表水硝酸盐含量过多；土壤微生物的固氮作用可以将空气中氮气转化为氮化合物（如氨硝酸盐），供植物作养分，然而过量氨或铵盐的存在，会使土壤的土质变坏，反有害于植物生长。旅游业的快速发展也势必会产生一些环境污染问题。

本文选取从接近泾河源头的汤三村，沿泾河流域直至与灞河交汇区域采样研究。全面概括了泾河流域的上中下游。实地采样发现：在森林区 (C-1, C-2)，自然环境舒适，河水清澈，旅游业发达，流域旁农家乐遍布；在农耕区 (C-3—C-5)，农业发达，河水逐渐浑浊，选取两片玉米地和一处鱼塘周围采样；在城市区 (C-6, C-7)，进入城市区域，住宅居多，建筑工地比较多。对比 2008 年和 2011 年，整个泾河流域周边工厂全部关停，

沿途没有发现排污口。除城市区, 河流其他区域沿岸植物覆盖率很高。

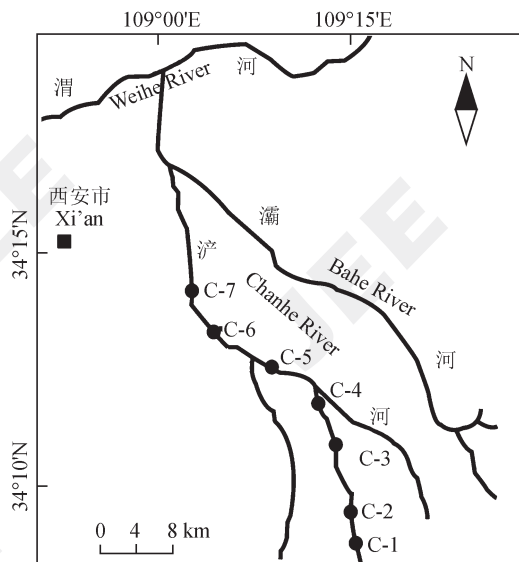


图1 汾河采样点位置示意图

Fig.1 Map of the Chanhe River showing the location of the sampling sites for river waters

2 样品采集和分析方法

本研究于2017年9月从汾河源头采样至与灞河交汇处, 共有样点河水样品6个, 土壤样品7个和植物样品7个, 所有样点均以GPS定位。野外采集河水样品每个取1.5 L并迅速运回实验室。水样过0.4 μm Whatman滤膜, 过滤后的水样在4 $^{\circ}\text{C}$ 下冷藏保存, 用于测定硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 。采样完成24 h内, 取适量河水样用离子色谱仪(Dionex ICS-1000)测定 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 浓度。土壤样品每个样点取两份表土样品, 现场过2 mm的筛, 迅速运回实验室后在-20 $^{\circ}$ 的条件下冷冻保存, 在两周内用饱和 CaSO_4 溶液浸提并采用离子交换层法, 测量土壤中 NO_3^- -N含量和其 $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- 值。植物样品采集, 对于不同的采样点, 就近(20米内)采取1—2种能够代表该采样点生态环境的植物, 运回实验室后风干, 将植物各个部位均剪取一部分混合均匀, 酸处理后, 在玛瑙研钵中粉碎后用于测量植物体氮同位素。水体 NO_3^- -N含量采用离子色谱测量, $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- 值测量方法采用改进的阴离子交换树脂法(Xing and Liu, 2011)。土壤样品 NO_3^- -N含量用离子色谱测量, $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- 值采用阴离子树脂法处理测试(胡婧和刘卫国, 2012; Hu

and Liu, 2014)。氮同位素测定选用的是中科院地球环境研究所, 稳定同位素实验室所拥有的EA-IRMS同位素质谱仪。待仪器稳定后测定开始, 测定过程中, 首先将用银舟包裹好的样品放进自动进样器中, 随着软件的设定, 依次经过氧化炉和还原炉, 在氧化炉1000 $^{\circ}\text{C}$ 的环境下样品被氧化成气态形式, 进而经由650 $^{\circ}\text{C}$ 的还原炉还原为测定需要的 N_2 。仪器进一步分离后的 N_2 在质谱仪中分析得到样品硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 值, 同位素值用千分比来表示。本实验方法的标准物质由两个国际上公认通用的参考标准IAEA-N3($\delta^{15}\text{N}=4.70\text{‰}$)、USGS-25($\delta^{15}\text{N}=-30.4\text{‰}$), 配合本实验室标定的SN-2($\delta^{15}\text{N}\approx 5.2\text{‰}$)、 KNO_3 ($\delta^{15}\text{N}=6.2\text{‰}$), 以此来检测实验仪器良好的稳定性和实验精度, 实验标准偏差为 $\pm 0.3\text{‰}$ 。测量6个样品的同时加入一个标准样品, 用标准样品是否出现偏差来保证实验的准确。

3 结果与讨论

3.1 土壤 NO_3^- -N含量及 $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- 值变化

由表1可以看出, 土壤 NO_3^- -N含量变化范围在0.4—55.9 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。在农耕区, 由于化肥和粪肥的使用, 土壤 NO_3^- -N含量明显高于其他区域。除去这一区域, 从上游源头到下游城市区, 土壤硝酸盐含量处于降低的趋势。在上游秦岭地区, 植被凋落量丰富, 地表有机质含量高, 在土壤的矿化作用和硝化作用下会使得土壤中硝酸盐含量高于下游城区(Stuart Chapin III et al, 2011)。

土壤中不同来源的硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 值不同。图2可以看出, 在上游C-1和C-2, 土壤 $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- 明显偏负, 分别是-5.7‰和-5.9‰。在中游农耕区C-4点, 土壤 $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- 值达到38.0‰, 在这片玉米地旁发现了粪肥, 这与前人研究一致, 人畜粪便由于氨的挥发, 使贫 ^{15}N 的 NH_3 优先挥发后留下富 ^{15}N 的 NH_4^+ , 再由此富 ^{15}N 的 NH_4^+ 硝化形成的 NO_3^- 而富集 ^{15}N (Högberg, 1997)。

3.2 植物氮同位素变化

海拔变化会引起土壤 $\delta^{15}\text{N}$ 、温度、降水、大气 CO_2 等环境因素的变化, 这些因素的变化会通过引起土壤 $\delta^{15}\text{N}$ 值来影响植物 $\delta^{15}\text{N}$ 值的变化。关于植物 $\delta^{15}\text{N}$ 值与海拔的关系, 国内外已经进行了较多的研究(Jacot et al, 2000; 刘晓宏等, 2007; 刘贤赵等, 2009), 但是得到的结果存在分歧。

关于植物 $\delta^{15}\text{N}$ 与温度之间的关系, 研究结果并不一致, 一部分研究发现随着温度升高, 植物 $\delta^{15}\text{N}$ 值变负。而多数研究发现, 随着温度升高, 植物 $\delta^{15}\text{N}$ 值有变正的趋势。刘晓宏等研究得到东非大裂谷埃塞俄比亚段内 C_3 植物的 $\delta^{15}\text{N}$ 与年均温度极

显著正相关, 年均温度每增加 1°C , 植物叶片 $\delta^{15}\text{N}$ 偏正 0.5‰ 。植物 $\delta^{15}\text{N}$ 与降水之间的关系的研究, 表明很多区域都发现植物 $\delta^{15}\text{N}$ 值随年均降水量的降低而增大, 即干旱地区的 $\delta^{15}\text{N}$ 值大于湿润地区 (Swap et al, 2010; Wang et al, 2010)。

表1 沭河土壤和植物氮同位素组成
Tab.1 Soil and plant nitrogen isotope composition of Chanhe samples

河流 River	采样点 Sample site	编号 Number	海拔 Altitude/m	Soil $\text{NO}_3^- \text{-N}$ /($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Soil $\delta^{15}\text{N}$ /‰	Plant $\delta^{15}\text{N}$ /‰
沭河 Chanhe River	汤三村 Tangsan Village	C-1	1133	4.3	-5.7	-4.6
	汤一村 Tangyi Village	C-2	927	2.2	-5.9	-3.2
	尖角村 Jianjiao Village	C-3	619	31.1	-1.8	-2.7
	长安沭河桥下 Under Chanhe Bridge in Chang'an	C-4	500	55.9	38.0	-2.1
	咀头三村 Jutou Sancun Village	C-5	475	1.1	2.3	-2.1
	三联桥下 Under Sanlian Bridge	C-6	449	0.4	-5.4	-2.1
	月登阁桥下 Under Yuedengge Bridge	C-7	425	0.4	-1.4	-2.7

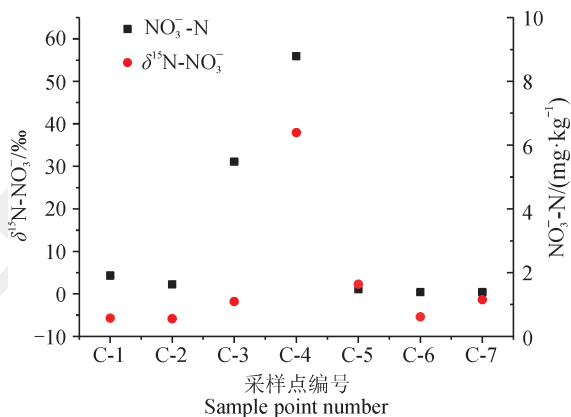


图2 土壤硝酸盐含量及氮同位素变化

Fig.2 Nitrate content and nitrogen isotope variation in soil samples

由表1可知沭河沿岸植物 $\delta^{15}\text{N}$ 值变化范围在 -2.1‰ — -4.6‰ 。由图3可发现植物 $\delta^{15}\text{N}$ 值随着海拔升高呈现变负的趋势。在本研究区, 从沭河森林区到沭河城市区, 海拔逐渐降低, 温度逐渐升高, 降水逐渐减少。这两个因素可能是导致植物 $\delta^{15}\text{N}$ 值随海拔变负的原因。土壤中硝酸盐也是

影响植物氮同位素的重要因素。在 C-3 和 C-4 点土壤硝酸盐浓度明显高于其他地点, 其 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 值也明显偏正。而在植物氮同位素变化过程中并没有发现这两个地点存在特殊的变化, 这与之前用温度和降水解释植物硝酸盐变化趋势存在矛盾。

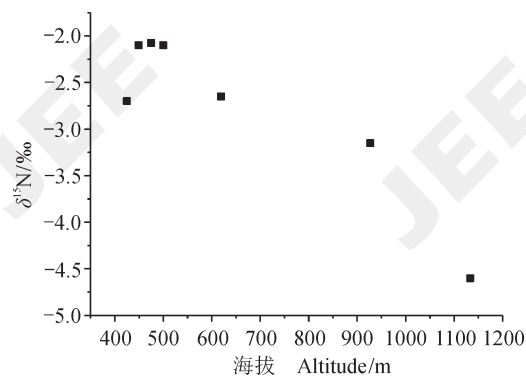


图3 植物氮同位素变化

Fig.3 Nitrogen isotope variation in plant samples

3.3 河流 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 含量及 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 值变化

由表2可知此次研究沭河河水 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 含量变

化范围为 3.2—6.4 mg·L⁻¹。除 C-2 点浓度比其他点高, 其余几个采样点硝酸盐浓度没有太大区别。C-1 和 C-2 属于源头水, 发源于秦岭山间, 自然植被丰富, 土壤腐殖质含量丰富。C-2 选在受人为活动影响更小的地区, 是泾河一条小支流。C-1 选在主干道, 泾河森林区近几年旅游业发展迅速(主要是农家乐), 因此势必会有越来越多的人为活动对环境造成影响。C-3 和 C-4 选取在农耕区, 河流两岸农业活动使用的农药残留物和肥料均含有大量的氮

素, 随着降水和灌溉产生的地表和地下径流进入河水, 这些因素可能会导致氮浓度及同位素值的变化(Chen et al, 2008; Xing and Liu, 2012)。C-5 和 C-7 开始进入城市活动区, 周围农田面积减少, C-5 两岸均有鱼塘, 供人娱乐。城市区目前禁止工业废水和生活污水的直接排放, 但西安污水处理厂处理过的部分污水直接排放进泾河, 而且还是有部分生活污水和工地用水会直接或间接进入水体, 增加水体硝酸盐含量(Yue et al, 2013; Ma et al, 2015)。

表2 泾河河水硝酸盐氮同位素组成及对比
Tab.2 Hydrogeochemical parameters and isotopic analysis of Chanhe water samples

河流 River	采样点 Sample site	编号 Number	2017年9月 Sep. 2017				2011年11月 Nov. 2011				2008年10月 Oct. 2008	
			Cl ⁻ (mg·L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mg·L ⁻¹)	NO ₃ ⁻ -N (mg·L ⁻¹)	δ ¹⁵ N /‰	Cl ⁻ (mg·L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mg·L ⁻¹)	NO ₃ ⁻ -N (mg·L ⁻¹)	δ ¹⁵ N /‰	NO ₃ ⁻ -N (mg·L ⁻¹)	δ ¹⁵ N /‰
泾河 Chanhe River	汤三村 Tangsan Village	C-1	2.1	20.8	3.2	0.3	2.2	25.3	1.8	1.4	2.3	1.3
	汤一村 Tangyi Village	C-2	2.5	30.8	6.4	-1.4	2.8	35.6	1.9	2.3	2.6	1.6
	尖角村 Jianjiao Village	C-3	2.9	23.9	3.2	0.8	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
	长安泾河桥下 Under Chanhe Bridge in Chang'an	C-4	4.2	29.6	3.7	2.1	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
	咀头三村 Jutou Sancun Village	C-5	4.0	28.5	3.4	1.9	N/A	N/A	N/A	N/A	2.2	3.6
	三联桥下 Under Sanlian Bridge	C-6	N/A	N/A	N/A	N/A	11.4	60.8	6.0	7.8	2.7	6.8
	月登阁桥下 Under Yuedengge Bridge	C-7	5.0	29.9	3.6	1.9	12.6	58.2	5.6	7.8	3.4	9.0
	十里铺桥下 Under Shilipu Bridge	C-8	N/A	N/A	N/A	N/A	12.4	60.7	5.8	7.7	2.5	9.2

泾河 δ¹⁵N-NO₃⁻ 变化范围为 -1.4‰—2.1‰。图4可以看出河流硝酸盐氮同位素呈现从上游到下游逐渐升高的趋势。Xing and Liu (2016) 和 Yue et al (2014) 对中国泾河流域和松花江流域的研究表明: 河水硝酸盐浓度及同位素组成受沿河土地利用类型及人类活动影响巨大。泾河源头河水发源于秦岭山间, 植被覆盖较好, 因此水体中 NO₃⁻ 同位素组成整体偏负。C-2 点 δ¹⁵N-NO₃⁻ 明显低于同源头区的 C-1, 是因为近几年源头旅游业

发展迅速, C-1 会受到更多的生活污水等人为污染, 而 C-2 选在泾河小支流, 远离人类活动, 因此同位素组成更为偏负。中游地区 C-3 和 C-4 河水 δ¹⁵N-NO₃⁻ 明显变正, 可能是两岸农业活动中使用的肥料和农药残留物随着雨水冲刷进入河道, 因此导致 NO₃⁻ 氮同位素值逐渐偏正。在泾河下游, C-5 和 C-6 河水 δ¹⁵N-NO₃⁻ 都相对偏正, 与农耕区相差不大, 可能因为下游的硝酸盐主要来源于处理过的生活污水。

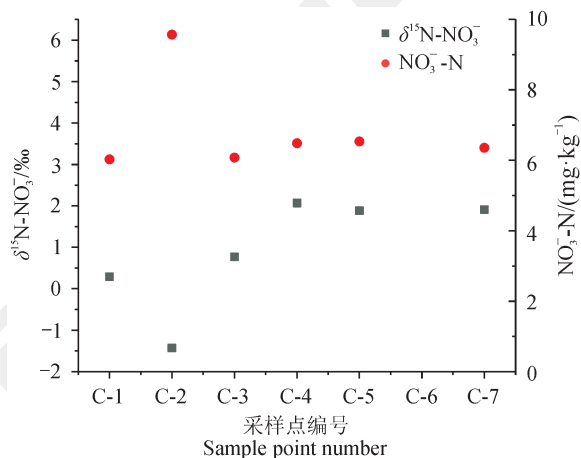


图4 水样硝酸盐浓度及氮同位素值变化

Fig.4 Nitrate concentration and nitrogen isotope variation in water samples

对比邢萌等2008年和2011年对汾河的研究,发现相比于之前的研究,此次研究C-1—C-5河

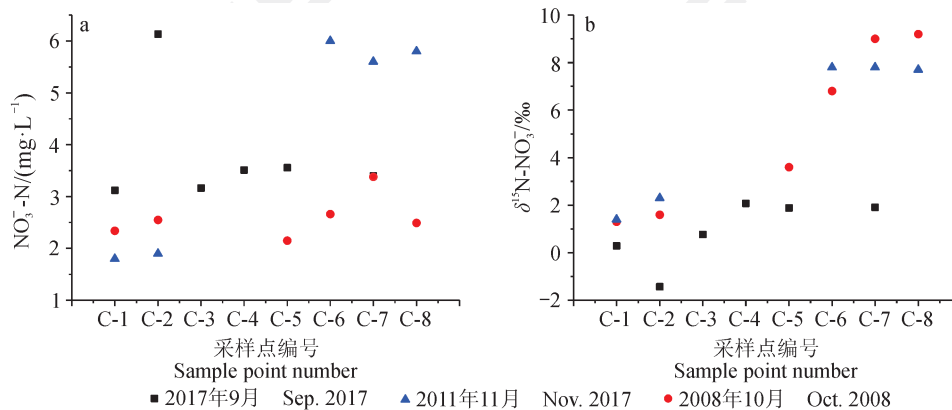


图5 水样氮同位素变化和硝酸盐含量对比

Fig.5 Comparison of nitrogen isotope variation and nitrate content in water sample

城市区工业废水和生活污水的大量排放可能导致氮素及 Cl^- 和 SO_4^{2-} 离子浓度升高(Yue et al, 2013)。氯在自然界中是相对稳定的元素,其可能来源包括农用钾肥,动物粪便,生活污水等,因此氯元素可以作为指示污染源的元素(Mengis et al, 2010)。由表2可以看出,相对于2011年,此次采样 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的变化比较小,尤其在下游地区,邢萌等2011年对汾河的研究发现,相比于上游地区, Cl^- 和 SO_4^{2-} 离子浓度均有成倍的增长。由此可以推断出近几年对汾河城市区的整治效果

水硝酸盐含量明显高于之前两年(图5a),但在城市区C-7明显低于2011年。图5b可以看出C-1—C-5河水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 相较之前均表现出变负的现象,而C-7则明显低于2008年和2011年。上游地区的变化可能与源头区近几年发展迅速的旅游业有关,旅游业会带来更多的人为干扰,增加源头生活污水的排放,而生活污水对河水硝酸盐含量和 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 均有影响。农耕区化肥和粪肥的使用连年增加,也必然会产生更多的氮素,经过自然环境的转化,会对汾河硝酸盐含量和 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 的变化有一定的影响。相对于2008年和2011年的研究,此次采样在汾河沿途并未发现造纸厂及可能会产生污染的工厂和未处理的排污口。因此这可能是下游地区硝酸盐含量并未增多的原因,减少的工业污染使得水体 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 明显变负。这说明前些年疏于管理的工业污染对汾河硝酸盐影响是巨大的,而近几年对汾河流域的整治对氮素的变化起了很重要的作用。

显著,水体氮素及 Cl^- 和 SO_4^{2-} 离子均明显下降。

4 结论

通过2017年9月对汾河流域河水-土壤-植物的硝酸盐氮同位素组成的研究,并对比2008年和2011年对汾河水样的研究得到以下结论:

(1)对土壤的硝酸盐含量及 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值的研究发现,不同的土地利用类型是使其产生变化的重要原因。土壤硝酸盐含量表现出:农耕区>森林区>城市区。土壤 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值表现出:农耕区>

城市区 > 森林区。

(2) 此次研究结合河水硝酸盐浓度和 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值, 可以发现汾河上游地区的迅速发展旅游业对河水有一定的污染, 中游农业地区由于施肥的因素会对河水产生污染, 而下游地区的主要污染源可能是生活污水。对比 2008 年和 2011 年对汾河河水的研究, 发现上游地区硝酸盐浓度有明显增高的趋势, 而下游地区有所降低。这可以归因于上游旅游业的迅速发展和下游城市区的整治。

参考文献

- 胡婧, 刘卫国. 2012. 氧化银沉淀-离子色谱法测定盐酸基质溶液中微量硝酸根 [J]. *应用化工*, 41(12): 2166–2167. [Hu J, Liu W G. 2012. Using ion chromatography to determine nitrate in hydrochloric acid by removing chloride ion through adding silver oxide [J]. *Applied Chemical Industry*, 41(12): 2166–2167.]
- 李思亮, 刘丛强, 肖化云, 等. 2005. $\delta^{15}\text{N}$ 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*, 34(3): 257–262. [Li S L, Liu C Q, Xiao H Y, et al. 2005. Using $\delta^{15}\text{N}$ to assess groundwater nitrogen pollution in Guiyang [J]. *Geochimica*, 34(3): 257–262.]
- 刘贤赵, 王国安, 李嘉竹, 等. 2009. 北京东灵山地区现代植物氮同位素组成及其对海拔梯度的响应 [J]. *中国科学(D辑: 地球科学)*, 39(10): 1347–1359. [Liu X Z, Wang G A, Li J Z, et al. 2009. Nitrogen isotope composition characteristics of modern plants and their variations along an altitudinal gradient in Dongling Mountain in Beijing [J]. *Science in China (Series D: Earth Sciences)*, 39(10): 1347–1359.]
- 刘晓宏, 赵良菊, Menassie Gasaw, 等. 2007. 东非大裂谷埃塞俄比亚段内 C_3 植物叶片 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 及其环境指示意义 [J]. *科学通报*, 52(2): 199–206. [Liu X H, Zhao L J, Gasaw M, et al. 2007. Foliar $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values of C_3 plants in the Ethiopia Rift Valley and their environmental controls [J]. *Chinese Science Bulletin*, 52(2): 199–206.]
- 宋德明, 吴成基, 焦尊生. 1988. 西安市地理志 [M]. 西安: 陕西人民出版社: 127–133. [Song D M, Wu C J, Jiao Z S. 1988. Records of Xi'an geography [M]. Xi'an: Shaanxi People's Publishing House: 127–133.]
- 孙璐萍, 邢萌, 刘卫国. 2013. 黄土高原泾河小流域泥沙碳、氮同位素与生态环境示踪 [J]. *水土保持学报*, 27(4): 273–277. [Sun L P, Xing M, Liu W G. 2013. Organic carbon and nitrogen isotopes of the river sediments and ecological environment tracer in Jinghe Basin of Loess Plateau [J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 27(4): 273–277.]
- 西安市统计局, 国家统计局西安调查队. 2011. 西安统计年鉴: 2010 [M]. 北京: 中国统计出版社. [Xi'an Municipal Bureau of Statistics, Survey Office of the National Bureau of Statistics in Xi'an. 2011. Xi'an statistical yearbook: 2010 [M]. Beijing: China Statistics Press.]
- 西安市统计局, 国家统计局西安调查队. 2013. 西安统计年鉴: 2012 [M]. 北京: 中国统计出版社. [Xi'an Municipal Bureau of Statistics, Survey Office of the National Bureau of Statistics in Xi'an. 2013. Xi'an statistical yearbook: 2012 [M]. Beijing: China Statistics Press.]
- 邢萌, 刘卫国. 2016. 汾河、灞河硝酸盐端元贡献比例——基于硝酸盐氮、氧同位素研究 [J]. *地球环境学报*, 7(1): 27–36. [Xing M, Liu W G. 2016. Nitrate source proportional contributions in the Chanhe and Bahe rivers—Using its isotopic ratios in combination with a Bayesian isotope mixing mode [J]. *Journal of Earth Environment*, 7(1): 27–36.]
- 邢萌, 刘卫国, 胡婧. 2010. 汾河、涝河河水硝酸盐氮污染来源的氮同位素示踪 [J]. *环境科学*, 31(10): 2305–2310. [Xing M, Liu W G, Hu J. 2010. Using nitrate isotope to trace the nitrogen pollution in Chanhe and Laohe River [J]. *Environmental Science*, 31(10): 2305–2310.]
- Amundson R, Austin A T, Schuur E A G, et al. 2003. Global patterns of the isotopic composition of soil and plant nitrogen [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 17(1). DOI: 10.1029/2002GB001903.
- Billings S, Schaeffer S, Zitzer S, et al. 2002. Alterations of nitrogen dynamics under elevated carbon dioxide in an intact Mojave Desert ecosystem: evidence from nitrogen-15 natural abundance [J]. *Oecologia*, 131(3): 463–467.
- Chen N, Hong H, Zhang L, et al. 2008. Nitrogen sources and exports in an agricultural watershed in Southeast China [J]. *Biogeochemistry*, 87(2): 169–179.
- Craine J M, Elmore A J, Aida M P M, et al. 2009. Global patterns of foliar nitrogen isotopes and their relationships with climate, mycorrhizal fungi, foliar nutrient concentrations, and nitrogen availability [J]. *New Phytologist*, 183(4): 980–992.
- Handley L L, Austin A T, Stewart G R, et al. 1999. The ^{15}N natural abundance ($\delta^{15}\text{N}$) of ecosystem samples reflects

- measures of water availability [J]. *Australian Journal of Plant Physiology*, 26(2): 185–199.
- Högberg P. 1997. Tansley review No. 95 ^{15}N natural abundance in soil-plant systems [J]. *New Phytologist*, 137(2): 179–203.
- Hu J, Liu W G. 2014. An ion-exchange method for nitrogen isotope analysis of nitrate in soil [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 78(3): 787–793.
- Jacot K A, Lüscher A, Nösberger J, et al. 2000. Symbiotic N_2 fixation of various legume species along an altitudinal gradient in the Swiss Alps [J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 32(8): 1043–1052.
- Junk G, Svec H J. 1958. The absolute abundance of the nitrogen isotopes in the atmosphere and compressed gas from various sources [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 14(3): 234–243.
- Kendall C. 1998. Tracing nitrogen sources and cycling in catchments [M]// Kendall C, McDonnell J J. Isotope tracers in catchment hydrology. Elsevier: 519–576.
- Koba K, Hirobe M, Koyama L, et al. 2003. Natural ^{15}N abundance of plants and soil N in a temperate coniferous forest [J]. *Ecosystems*, 6(5): 457–469.
- Liu D, Zhu W, Wang X, et al. 2017. Abiotic versus biotic controls on soil nitrogen cycling in drylands along a 3200 km transect [J]. *Biogeosciences Discussions*, 14(4): 1–26.
- Liu W G, Xing M. 2012. Isotopic indicators of carbon and nitrogen cycles in river catchments during soil erosion in the arid Loess Plateau of China [J]. *Chemical Geology*, 296/297: 66–72.
- Ma J, Chen X, Huang B, et al. 2015. Utilizing water characteristics and sediment nitrogen isotopic features to identify non-point nitrogen pollution sources at watershed scale in Liaoning Province, China [J]. *Environmental Science & Pollution Research International*, 22(4): 2699–2707.
- Mengis M, Schif S L, Harris M, et al. 2010. Multiple geochemical and isotopic approaches for assessing ground water NO_3^- elimination in a riparian zone [J]. *Groundwater*, 37(3): 448–457.
- Robinson D. 2001. $\delta^{15}\text{N}$ as an integrator of the nitrogen cycle [J]. *Trends in Ecology & Evolution*, 16(3): 153–162.
- Stuart Chapin III F, Matson P A, Vitousek P M. 2011. Principles of terrestrial ecosystem ecology [M]. New York: Springer: 369–397.
- Swap R J, Aranibar P R, Dowty J N, et al. 2010. Natural abundance of ^{13}C and ^{15}N in C_3 and C_4 vegetation of southern Africa: patterns and implications [J]. *Global Change Biology*, 10(3): 350–358.
- Wang C, Wang X, Liu D, et al. 2014. Aridity threshold in controlling ecosystem nitrogen cycling in arid and semi-arid grasslands [J]. *Nature Communications*, 5: 4799. DOI: 10.1038/ncomms5799.
- Wang L X, D'Odorico P, Ries L, et al. 2010. Patterns and implications of plant-soil $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values in African savanna ecosystems [J]. *Quaternary Research*, 73(1): 77–83.
- Xing M, Liu W G. 2011. An improved method of ion exchange for nitrogen isotope analysis of water nitrate [J]. *Analytica Chimica Acta*, 686(1/2): 107–114.
- Xing M, Liu W G. 2012. Variations in the concentration and isotopic composition of nitrate nitrogen in wet deposition and their relation with meteorological conditions in Xi'an city, Northwest China [J]. *Applied Geochemistry*, 27(4): 831–840.
- Xing M, Liu W G. 2016. 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*, 23(1): 388–401.
- Xue D, Botte J, De B B, et al. 2009. Present limitations and future prospects of stable isotope methods for nitrate source identification in surface- and groundwater [J]. *Water Research*, 43(5): 1159–1170.
- Yue F J, Li S L, Liu C Q, et al. 2013. Using dual isotopes to evaluate sources and transformation of nitrogen in the Liao River, northeast China [J]. *Applied Geochemistry*, 36(1): 1–9.
- Yue F J, Liu C Q, Li S L, et al. 2014. Analysis of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ to identify nitrate sources and transformations in Songhua River, Northeast China [J]. *Journal of Hydrology*, 519: 329–339.