

氮同位素示踪贵州红枫湖河流季节性氮污染

肖化云, 刘丛强

(中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002)

摘 要:利用氮同位素技术对贵州红枫湖各输入、输出河流氮污染状况和季节性变化规律进行了研究,并通过对输入河流和输出河流的氮对比,探讨红枫湖的氮负荷变化。农业输入河流季节氮污染变化较小,以低硝酸盐、低铵盐含量为特征,其氮同位素组成较小,位于农业源范围之内($< +10\%$)。工业污染河流氮污染呈干季和雨季变化:干季(冬春季)以高硝酸盐、高铵盐含量和高氮同位素组成($> +10\%$)为特征,雨季(夏季)则相似于农业输入河流。因而利用氮同位素组成可以对不同类型河流氮污染源进行可靠识别。

关键词:氮同位素组成;季节性氮污染;河流;红枫湖;贵州

中图分类号:X52 **文献标识码:**A

红枫湖是国家级自然风景名胜区和贵阳市重要的饮用水源,属于长期纳入大量工业废水和城镇生活废水的污染型水体,每年排入的废水使湖水受到严重污染。如曾造成 1994 年 9 月下旬大批网箱鱼死亡(40 多万 kg),直接经济损失达 280 多万元。据 2000 年不完全统计,通过河流等排入红枫湖的工业废水为 5758.11 万吨,生活废水 622.84 万吨。这些废水中含有大量的氨氮、悬浮物、砷化物、硫、油类等。其中位于输入河流羊昌河下游的平坝化肥厂和位于红枫湖北湖西北岸的贵州化肥厂是红枫湖的主要工业污染大户(图 1)。如贵州化肥厂每年向红枫湖排入 3,000 余万吨工业废水。由于红枫湖的外部氮输入主要通过河流途径,而且工业废水也大多输入河流,因此研究各输入河流的氮污染状况及其季节性变化规律对红枫湖氮负荷的研究有着重要的意义。

大多数陆地物质的氮同位素组成为 -20% ~ $+30\%$ ^[1],而且不同来源氮的氮同位素组成一般不相同,因此氮同位素可以用来较好地示踪氮素的来源。如人造化肥一般为 $\delta^{15}\text{N} = 0 \pm 3\%$ ^[1]。化学氮肥氮同位素组成依种类不同而异,如尿素 $\delta^{15}\text{N}$ 平均值为 $+0.18\% \pm 1.27\%$, NH_4^+ 的 $\delta^{15}\text{N}$ 平均值为 $-0.91\% \pm 1.88\%$, NO_3^- 为 $+2.75\% \pm 0.76\%$ ^[2]。

土壤氮的 $\delta^{15}\text{N}$ 值可以在较大的范围内变化(-10% ~ $+15\%$),但大部分为 $+2\%$ ~ $+5\%$ ^[1]。由于亏 ^{15}N 的氮的挥发,动物排泄物逐渐富集 ^{15}N ,从而使其进一步氧化而成的 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值增高。在这个过程中, $\delta^{15}\text{N}$ 典型值为 $+5\%$ 的动物废水 NH_4^+ 转化为 $\delta^{15}\text{N}$ 值范围为 $+10\%$ ~ $+20\%$ 的 NO_3^- ^[3]。因此人类和动物废水(如生活废水等)通常具有较高的 $\delta^{15}\text{N}$ 值。本文利用氮同位素技术对红枫湖各输入河流以及主要工业废水源进行示踪研究,以探讨不同季节河流中工业废水的氮污染程度。

1 样品采集与分析方法

红枫湖输入河流主要有羊昌河、麻线河、后六河、麦包河等(图 1)。除羊昌河接受工业废水(主要是平坝化肥厂)外,其它输入河流都属农业河流,流经农业区,基本未接受工业废水^[4]。由于红枫湖输入河流水量基本来自降雨,因此河水的流量由干湿季节决定。在冬春(干季),雨水较小,河流的流量较低;而在夏季(雨季),雨水充沛,河流的流量较大。

对红枫湖输入河流的采样分别在 1 月(枯水期)、4 月(枯—丰水期)、7 月(丰水期)进行,每一次采样在 1 天内完成。除采集红枫湖输入河流水体样外,还采集了红枫湖周围贵州化肥厂和平坝化肥厂的工业废水水样。由于羊昌河受到了平坝化肥厂废水的污染,采集了废水入口羊昌河上游的水样。

水样采集时现场测定溶解氧(DO),后用 0.45 μm 混合纤维滤膜及时抽滤。过滤后的水样少量送

收稿日期:2004-02-09;修回日期:2004-02-29

基金项目:国家自然科学基金(40173012, 40373039);中国科学院“创新工程”项目(KZCX2-105, KZCX1-SW-12)

第一作者简介:肖化云(1970—),博士,研究员,同位素地球化学和环境地球化学专业。

液相色谱(液体闪烁谱仪,型号 TR/LL 2550)测定 NO_3^- 浓度,再分离少量用纳氏试剂分光光度法测定铵含量。其余部分加 HgCl_2 溶液,4℃ 保存用于 $\delta^{15}\text{N}$ 的测定。

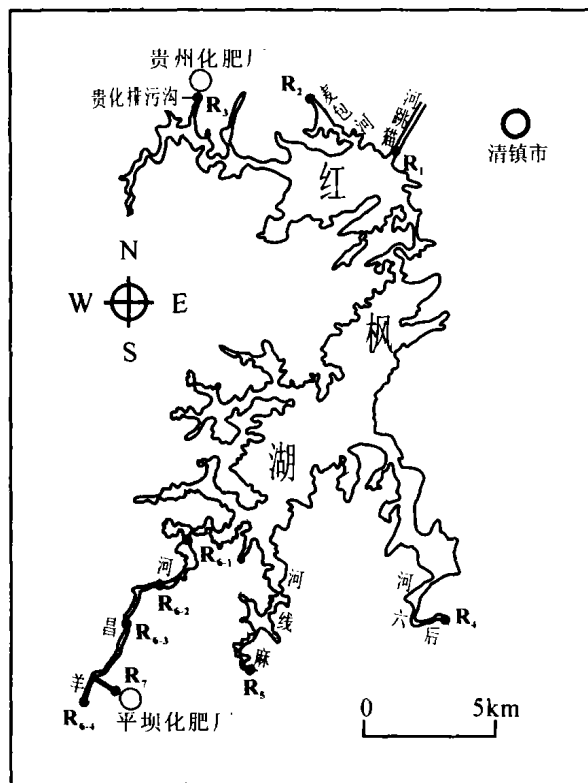


图 1 红枫湖河流采样点分布图

Fig. 1. Distribution of the sample localities for the rivers of Hongfeng Lake.

根据测定的硝酸盐含量和铵含量,从水样中分离足量的样品(含 $\text{N} > 0.5 \text{ mg}$)用色层法富集硝酸盐和铵。阳离子交换柱使用 Dowex[®] 50 W-X8 装入 5 ml 于交换柱中,转型为 H^+ 型;阴离子交换树脂使用 Dowex 1-X8,转型为 OH^- 型后同样装入 5 ml 于交换柱中。离子交换柱采取串连的方式进行,阳离子交换柱置于阴离子交换柱之前。过柱采用自由重力法,过柱时间大约为 12 h。过柱后的阴阳离子交换树脂柱均用 30 ml 2 mol/L KCl 溶液进行洗脱,洗脱速率为 15 ml/h。然后将洗脱液转移至密封性能良好的一次性 120 ml 聚乙烯扩散瓶中。

往扩散瓶中依次加 0.5~0.8 g 达氏合金(阳离子交换柱洗脱液不加该合金)、0.5 g MgO 粉末、一个酸洗搅拌子和一个含 2.5 ml 0.1 mol/L H_2SO_4 溶液的 5 ml 接收瓶,盖紧瓶盖搅拌后 50℃ 条件下扩散 10 d。采用扩散法处理洗脱液,既省力,又有利于小体积送样而不需进行进一步浓缩处理。在 50℃ 条件下扩散 10 d,硝酸盐回收率高($>95\%$),

扩散过程中的氮同位素分馏实验表明该过程不会发生明显的氮同位素分馏^[5]。

将扩散收集到的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液密封,送中国科学院南京土壤研究所分析测试中心进行 $\delta^{15}\text{N}$ 值测定^[6]。对 KNO_3 氮同位素标准(MOR2386-01,由日本东京 Shoko Co., LTD 提供)按照上述步骤进行测定的平均值($\pm \text{SD}$)为 $+1.9\% \pm 0.2\%$ ($n=5$)。

2 结果与讨论

2.1 红枫湖输入河流氮含量与氮同位素组成特征

从表 1 中可以看出,工业废水中 NO_3^- 全年平均含量为 67.91 mg/L($n=4$), NH_4^+ 的全年平均含量为 10.50 mg/L($n=3$)。 NO_3^- 的最高含量值为 186.79 mg/L,出现在四月份平坝化肥厂废水中;而 NH_4^+ 的最高含量值为 59.38 mg/L,出现在一月份贵州化肥厂排污沟中。化肥厂生产期间,工厂废水中废弃的化肥原料合成氨水的比例较高,因而 NH_4^+ 的含量要明显高于 NO_3^- 的含量,如贵州化肥厂一月份生产期间排污沟中的 NH_4^+ 含量要比 NO_3^- 含量高 47.76 mg/L。化肥厂工业废水全年硝态氮的含量基本稳定,与工厂的生产期关系不明显。工业废水硝态氮的 $\delta^{15}\text{N}$ 值全年平均为 $+15.68\%$ ($n=4$),其变化范围为 $+10.96\% \sim +23.43\%$,最高值出现在四月份平坝化肥厂工业废水中,而最低值则出现在四月份贵州化肥厂排污沟废水中(图 2)。邢光熹等^[7]对中国不同铵态氮肥的分析结果表明,碳酸氢铵、硫酸铵和氯化铵的平均 $\delta^{15}\text{N}$ 值分别为 $+0.91\%$, -1.48% 和 -1.35% ,尿素的平均 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 -1.12% 。而液态 NH_3 的平均 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 -0.51% ^[8]。一月份平坝化肥厂工业废水中铵态氮的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 $+5.78\%$,远高于化学氮肥铵态氮的 $\delta^{15}\text{N}$ 值。

工业污染河流羊昌河中 NO_3^- 和 NH_4^+ 的全年平均含量均明显比农业河流高,反映工业废水排入对河流氮含量的影响,因为羊昌河河水接受了一定量的工业废水,特别是干季(一月和四月)河水中工业废水的比例很大。羊昌河中仍以 NO_3^- 为主,全年平均含量为 14.64 mg/L($n=6$),但 NO_3^- 所占无机氮量比例不及农业河流,只占 79.8%, NH_4^+ 的全年平均含量为 3.72 mg/L($n=6$)。在一月份,羊昌

河中 NH_4^+ 的含量 (17.07 mg/L) 要高于 NO_3^- 的含量 (13.74 mg/L), 这是因为采样正逢平坝化肥厂生产期间, 废水中废弃的化肥原料合成氨水的比例较高。虽然 4 月平化废水的 NO_3^- 含量很高, 但由于雨水的稀释效应, 河水的 NO_3^- 含量仍然较低, 说明雨水的稀释为该季节河水 NO_3^- 含量的主要控制因素。羊昌河 NH_4^+ 4 月较 1 月明显降低, 也能基本确定雨水的稀释效应。这种现象在 7 月更为明显, 因为羊昌河河水中 NO_3^- 和 NH_4^+ 的含量均降低到全年最低, 分别为 3.28 mg/L, 0.00 mg/L, 接近于农业河流。因此在雨季, 工业污染河流中的工业废水氮含量贡献可忽略。工业污染河流羊昌河硝态氮的 $\delta^{15}\text{N}$ 值全年平均为 +13.74‰ ($n=6$), 高于农业河流 (+8.11‰), 而低于工业废水 (+15.68‰)。因而, 羊昌河硝态氮的 $\delta^{15}\text{N}$ 值反映了农业河流和工业废水的一种混合特征。羊昌河硝态氮 $\delta^{15}\text{N}$ 的最低值出现在七月份, 仅 +7.29‰, 位于土壤硝态氮的 $\delta^{15}\text{N}$ 值范围之内, 也说明七月份羊昌河河水中的硝态氮主要来源于土壤。干季 (一月和四月) 羊昌河硝态氮的 $\delta^{15}\text{N}$ 值较高, 除采自平坝化肥厂废水出水口上游的羊昌河河水 (离出口 100 m) 外, 其它均大于 +10‰, 因此主要为工业废水源。而羊昌河上游河水硝态氮的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 +9.80‰, 虽然位于土壤硝态氮的 $\delta^{15}\text{N}$ 值范围之内, 但接近该范围的最大值, 说明该处虽主要为农业土壤源, 但仍有相当成分的工

业废水源加入, 这是因为该处地势较平, 可能有部分工业废水逆流至该处所致。羊昌河河水中铵态氮的 $\delta^{15}\text{N}$ 值一月份和四月份平均为 +10.21‰ ($n=4$), 不仅高于化学氮肥铵态氮, 而且高于工业废水铵态氮 (贵州化肥厂排污沟)。铵态氮的高 $\delta^{15}\text{N}$ 值除与来源有关外, 还可能与铵态氮运移过程中氨的挥发有关, 因为氨挥发过程中通常伴随着较大的氮同位素分馏, 使残余的铵富集 ^{15}N [3]。羊昌河污染河段 (平坝化肥厂工业废水出口下游) 的采样点与废水排放点的距离要明显大于贵州化肥厂排污沟采样点与其废水排放点的距离, 铵态氮远距离的运移必然引起更多的氨挥发, 因而 $\delta^{15}\text{N}$ 值更高。

农业河流中以 NO_3^- 为主, 全年平均含量为 2.40 mg/L ($n=9$), 占无机氮量的 95.6%, 而 NH_4^+ 的全年平均含量相对较低, 平均为 0.13 mg/L ($n=9$)。农业土壤中的 NO_3^- 是一种易流失组分, 容易被淋失进入地下水和地表水中, 然后进入河流中。农业土壤中的 NH_4^+ 则不太容易被淋失, 因为带负电荷的土壤对 NH_4^+ 有较强的吸附力。农业河流硝态氮的 $\delta^{15}\text{N}$ 值全年平均为 +8.11‰ ($n=6$), 其变化范围为 +5.77‰ ~ +9.74‰, 位于土壤硝态氮的 $\delta^{15}\text{N}$ 值范围之内 (0 ~ +10‰), 说明农业河流硝态氮主要来源于土壤, 与前面利用硝态氮含量得出的结果一致。

表1 红枫湖河流氮含量特征 (mg/L)

Table 1. Characteristics of nitrogen concentrations in the rivers of Hongfeng Lake

河 流	样号	一月		四月		七月		平均	
		NH_4^+	NO_3^-	NH_4^+	NO_3^-	NH_4^+	NO_3^-	NH_4^+	NO_3^-
输入 河流	农业 麦包河	R ₂	0.03	4.03	b)	3.00	0.03	4.07	
	后六河	R ₄	0.11	0.82	0.90	5.49	b)	1.85	0.13
	麻线河	R ₅	0.11	a)	0.03	0.38	b)	2.00	2.40
	工业 污染 河流	R ₆₋₁			2.70	11.44			
		R ₆₋₂			0.88	9.71			
		R ₆₋₃	17.07	13.74			b)	3.28	3.72
		R ₆₋₄			0.96	33.47			14.64
	输出河流	R ₁			0.69	16.21			
		猫跳河	R ₁	0.23	8.54	0.50	7.09	0.60	4.97
		平化废水	R ₇	c)	c)	未测	186.79	c)	c)
工业废水	贵化排污沟	R ₃	59.38	11.62	5.26	8.48	20.22	11.39	10.50
									67.91

注: a. 低于 NO_3^- 检测限 0.01 mg/L; b. 低于 NH_4^+ 检测限 0.02 mg/L; c. 未采样。

2.2 红枫湖输出河流氮含量与氮同位素组成特征

红枫湖唯一的输出河流猫跳河 NO_3^- 含量从一月到七月轻微递减, NH_4^+ 含量则相反, 但总的来看

两者全年含量较稳定。猫跳河硝态氮的 $\delta^{15}\text{N}$ 值变化趋势与 NO_3^- 含量一致, 即从一月到七月 $\delta^{15}\text{N}$ 值递减。

2.3 红枫湖输入、输出河流氮含量与氮同位素组成关系

与红枫湖输入河流相比,输出河流猫跳河 NO_3^- 和 NH_4^+ 含量均要高于农业输入河流,但要低于工业污染输入河流和工业废水。如果将农业输入河流和工业污染输入河流(包括工业废水)视作两个端元,由于输出河流 NO_3^- 和 NH_4^+ 含量处于两个端元之间,因此猫跳河输出的氮反映了低氮含量的农业输入河流和高氮含量的工业污染输入河流和工业废水的混合。

猫跳河硝态氮的 $\delta^{15}\text{N}$ 值全年平均为 $+6.87\text{‰}$ ($n=3$),既低于农业河流($+8.11\text{‰}$),也低于工业废水污染河流羊昌河($+13.74\text{‰}$)和工业废水($+15.68\text{‰}$)。因此,从氮同位素组成的角度来看,猫跳河输出的氮并不能完全反映农业输入河流和工业污染输入河流及工业废水的氮混合。要造成较低的猫跳河硝态氮 $\delta^{15}\text{N}$ 值,红枫湖还应存在更低 $\delta^{15}\text{N}$ 值的硝态氮输出。这种现象在红枫湖七月份的分析结果中能反映出来^[9]。我们对红枫湖七月份内部氮的生物地球化学循环研究证实了低 $\delta^{15}\text{N}$ 值的硝态氮输出的存在,这种低 $\delta^{15}\text{N}$ 值的硝态氮来源于红枫湖有机氮矿化降解^[9]。红枫湖内部硝化作用等氮的生物地球化学作用产生较低 $\delta^{15}\text{N}$ 值的硝态氮,从而引起猫跳河硝态氮较低的 $\delta^{15}\text{N}$ 值。但是红枫湖河流一月份的氮同位素组成显示(图 2),其硝态氮的 $\delta^{15}\text{N}$ 值位于氮同位素混合范围之内,因此一月份的红枫湖可能表现出较明显的混合作用。

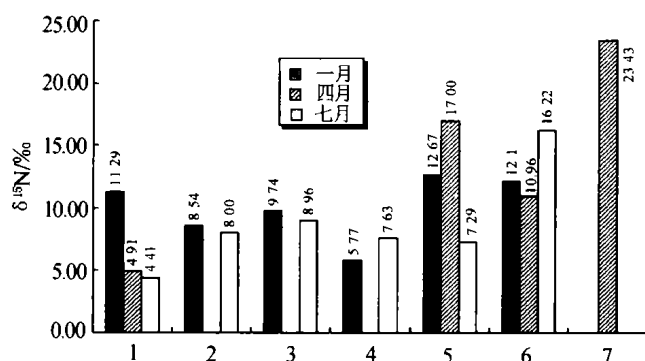


图 2 红枫湖输入河流硝酸盐氮同位素组成

Fig. 2. Nitrogen isotopic composition of nitrate in the inflowing rivers of Hongfeng Lake.

1. 猫跳河; 2. 麦包河; 3. 后六河; 4. 麻线河;
5. 羊昌河; 6. 贵化排污沟; 7. 平化废水

3 结论

(1) 不同类型的输入河流氮含量和氮同位素组成有较大的差异。农业输入河流在全年均以低硝酸盐、低铵盐含量为特征,其硝酸盐的氮同位素组成落在农业源范围之内($<+10\text{‰}$),说明河水中的氮均来自农业土壤。工业污染河流羊昌河在干季(冬春季)以高硝酸盐、高铵盐含量为特征,其硝酸盐的氮同位素组成落在废水源范围之内($>+10\text{‰}$),反映为废水源;而在雨季,其氮含量及氮同位素组成特征均相似于农业河流,是该季节工业废水所占比例明显减小的结果,反映了雨水的稀释效应。工业废水输入以高硝酸盐、高铵盐含量为特征,其硝酸盐的氮同位素组成较高($>+10\text{‰}$)。化肥厂生产期间产生的工业废水比停产期间的具更高含量的铵态氮,但其中的硝态氮含量则基本保持不变。

(2) 输出河流硝酸盐含量干季高于雨季,铵盐含量则相反,但差异不大。硝态氮的氮同位素组成的变化趋势与硝酸盐含量一致。

(3) 虽然输出河流的全年氮平均含量位于农业输入河流、工业污染输入河流与工业废水三者混合的氮范围内,但其硝态氮的低 $\delta^{15}\text{N}$ 值不能完全由这种混合作用引起,说明了红枫湖还应存在其它的硝态氮输出。

(4) 因此,通过对河流氮的氮同位素组成研究可以较好地识别不同类型的污染源。工业污染河流的影响主要存在于干季,雨季由于受雨水的稀释作用影响较弱,因而治理工作的重点应放在干季。

参 考 文 献

- [1] Kendall C. Tracing nitrogen sources and cycling in catchments [A]. In: Kendall C, McDonnell J J. Isotope tracers in catchment hydrology [C]. Elsevier Science B. V., Amsterdam. 1998. 519~576.
- [2] Hübner H. Isotope effects of nitrogen in the soil and biosphere[A]. In: Fritz P, Fontes J C. Handbook of environmental isotope geochemistry, vol. 2b. The terrestrial environment [C]. Elsevier. 1986. 361~425.
- [3] Kreitler C W. Nitrogen—nitrogen isotope ratio studies of soils and groundwater nitrate from alluvial fan aquifers in Texas [J]. *J. Hydrol.*, 1979, 42: 147~170.
- [4] 张维. 红枫湖、百花湖环境特征及富营养化[M]. 贵阳: 贵州科技出版社, 1999. 20~21.
- [5] 肖化云, 刘丛强. 水样硝酸盐氮同位素分析预处理方法探讨[J]. 岩矿测试, 2002, 21(2): 105~108.
- [6] 曹亚澄, 孙国庆, 施书莲. 土壤中不同含氮组份的 $\delta^{15}\text{N}$ 质谱测定法[J]. 土壤通报, 1993, 24(2): 87~90.
- [7] 邢光熹, 曹亚澄, 施书莲, 等. 太湖地区水体氮的污染源和反硝化[J]. 中国科学(B), 2001, 31(2): 130~137.
- [8] Shearer G B, Kohl D H, Comner B. The precision of determinations of the natural abundance of nitrogen—15 in soils, fertilizer, and shelf—chemicals [J]. *Soil Science.*, 1974, 118: 308~316.
- [9] 肖化云, 刘丛强, 李思亮, 等. 强水动力湖泊夏季分层期氮的生物地球化学循环初步研究——以贵州红枫湖南湖为例[J]. 地球化学, 2002, 31(6): 571~576.

NITROGEN ISOTOPE STUDIES ON SEASONAL NITROGEN POLLUTION OF INFLOWING RIVERS OF HONGFENG LAKE, GUIZHOU PROVINCE

XIAO Hua-yun, LIU Cong-qiang

(State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry,
Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract

Nitrogen isotopic technique was used to study the situation and seasonal change of nitrogen pollution in inflowing rivers and an outflowing river of Hongfeng Lake in this paper. Seasonal variations of nitrogen in agricultural-irrigation inflowing rivers are small, characterized by low concentrations of ammonium and nitrate. Their nitrogen isotopic values are lower than +10‰, reflecting an agricultural source. Different characteristics of nitrogen in dry and wet seasons were found in industry-polluted rivers. In dry seasons (Winter and Spring), industry-polluted rivers show high concentrations of ammonium and nitrate, and nitrogen isotopic values ($>+10\text{‰}$), while in wet seasons (summer), a similar trend was observed in these two kinds of rivers. Therefore, nitrogen isotopic composition is a reliable tool to trace nitrogen sources of rivers. Changes in nitrogen loads in Hongfeng Lake were also discussed based on the comparison of nitrogen isotopes between the inflowing rivers and the outflowing river.

Key words: nitrogen isotopic composition; seasonal nitrogen pollution; river; Hongfeng Lake; Guizhou Province