

环境稳定 ^{15}N 同位素在地下水污染中的应用

王开然^{1,2)}

1) 中国地质科学院岩溶地质研究所 岩溶动力学重点实验室, 桂林, 541004;

2) 西南大学地理科学学院, 重庆, 400715

水体和食物中过量的硝酸盐被视为一种污染物, 早在 20 世纪 40 年代就曾报道饮用水中的硝酸盐可引起婴儿高铁血红蛋白症, 俗称氰紫症^[1,2]。硝酸盐在胃肠中可以被还原为亚硝酸盐, 而亚硝酸盐可以形成致癌物质亚硝胺, 进而危害人畜的生命健康。在 20 世纪 60 年代, 美国与欧洲就有因化学氮肥的施用而导致地下水硝酸盐污染的报道。随后的几十年, 美国、欧洲、日本等国家和地区相继出现地下水硝酸盐污染的报道^[3,4]。地下水硝酸盐污染已经成为全球广泛存在的环境问题^[5]。

地下水中硝酸盐的含量不断增加, 其来源可分为天然源和人为源^[6], 天然源主要来自土壤与大气, 岩溶含水层上覆的土壤中往往含有大量的氮, 且岩溶区地表人类的农业用水、化粪池污水等含高氮的污染物也很可能通过落水洞、竖井和裂隙等通道, 未经土壤过滤直接进入岩溶含水层, 使得地表含氮的物质成为地下水硝酸盐污染的一个非常重要的潜在污染源。人为源主要来自生活污水、化学肥料或某些工业废水。不同来源的 $\delta^{15}\text{N}$ 值通常具有不同的特征值, 而且当土壤或包气带的渗透性能很好时, 尤其在岩溶区地表落水洞和裂隙极其发育的岩溶区, 由源进入地下水过程中, 氮同位素发生的分馏作用是比较小的, 基于这一原理, 可以利用 $\delta^{15}\text{N}$ 值来识别地下水硝态氮的来源^[7]。

Kohl 等^[8]首次利用天然 $\delta^{15}\text{N}$ 值识别出了土壤有机氮为地下水硝酸盐污染的一个重要来源。随后 Kreitler 等^[9]对 Kohl 的研究方法进一步完善, 得出密苏里州 Macon 郡地下水 NO_3^- 污染源主要是动物粪便, 而德州 Runnels 郡南部由于土壤有机氮的矿化作用引起地下水高 NO_3^- 浓度。Wilson 等^[10]对英格兰 Midlands 东部三叠系砂岩含水层中地下水硝酸盐

氮同位素来源进行研究分析, 发现该含水层中没有显著的反硝化作用和混合作用发生的, 判断含水层中 NO_3^- 的来源都与农业用地有关, 污染源是动物排泄物、氮肥和土壤有机氮硝化作用产物以及含 NO_3^- 化肥。Heaton^[11]总结出三种主要污染源的 $\delta^{15}\text{N}$ 典型值域: 土壤有机氮源的为 +4‰~+9‰, 无机化肥源的为 -4‰~+4‰, 粪便或含粪便的污水源的为 +9‰~+20‰。从 $\delta^{15}\text{N}$ 值可以明显看到污染源的区別。

国内利用 $\delta^{15}\text{N}$ 示踪硝酸盐开始较晚。邵益生等^[12]首先应用环境氮同位素方法, 通过绘制地下水中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 与 NO_3^- 浓度关系讨论了北京郊区污水灌溉对地下水氮污染的贡献。肖化云等^[13]利用氮同位素示踪了贵阳降水中氮的主要来源, 还对贵阳地表水中季节性氮素污染的来源进行了识别。通过对地下水及其潜在 NO_3^- 来源的氮同位素和水化学调查, 张翠云等^[14]确定和识别了石家庄市地下水 NO_3^- 污染程度和污染源, 认为目前土壤有机氮并不是石家庄市地下水 NO_3^- 的一个主要污染源, 主要来源已由 1991 年土壤有机氮的矿化转变为动物粪便或污水, 同时, 据 $\delta^{15}\text{N}$ 不随 NO_3^- 减少而增加、含水层的粗粒结构及较高 DO 浓度说明含水层中没有反硝化作用发生。李思亮等^[15]对贵阳地下水的研究表明在喀斯特地区由于地下水对雨水快速响应, 丰水期和枯水期地下水 NO_3^- 的主要来源有所不同。枯水期地下水中溶解氧与硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 值呈负相关关系, 同时相对于丰水期, 地下水具有较高的 $\delta^{15}\text{N}$ 值、较低的硝酸盐浓度和较高的 DIN/Cl 值, 说明地下水环境中可能有反硝化作用发生。汪智军等^[16]利用 ^{15}N 研究了重庆青木关地下河硝态氮来源变化特征, 发现处地下河出口的确态氮不仅来自上游的化肥, 更主

要的是来自中下游的耕地、林地土壤渗透水或侧向裂隙水带来的土壤有机氮与化肥,受降雨冲刷稀释效应影响,地下河硝态氮来源具有较强的动态变化特征。

根据 $\delta^{15}\text{N}$ 在不同物质和形态中的特征,可以利用氮同位素进行氮污染源的示踪研究,例如:受生活污水和垦植土污染者具有中等硝态氮浓度和中等 $\delta^{15}\text{N}$ 值特征;受反硝化作用影响的 $\delta^{15}\text{N}$ 值和硝态氮浓度呈反比;受有机氮和氨氮污染的水体具有高铵态氮和低 $\delta^{15}\text{N}$ 值特征。受化肥或者工业废水污染者具有高硝态氮浓度和低 $\delta^{15}\text{N}$ 值特征;受粪肥污染者具有高硝态氮浓度和高 $\delta^{15}\text{N}$ 值的双高特征。

综上所述,硝酸盐污染引起的地下水污染问题越来越严重,也越来越受到各国的重视,但大多数研究主要针对污染严重的城市地下水,对于广大中小城镇和农村的研究较少,尤其对岩溶农业区的硝酸盐污染研究更少。我国西南岩溶区地下河发育广泛,且以农业为主;农业区生活耕种的大部分劳动人民缺乏基本的地下水保护意识和生活饮水安全常识,农业活动如施肥和生活、工业污水的任意排放,污染物极易通过落水洞、竖井等进入地下水,威胁当地人民的生活用水安全。因此,利用稳定环境 $\delta^{15}\text{N}$ 对岩溶农业区的硝酸盐污染特征及污染物来源进行研究显得更加重要。

参 考 文 献 / References

1. Spalding R E, Exner M E. 1993. Occurrence of nitrate in groundwater review[J]. *J. Environ. Qual.*, **22**:392~402
2. Sato K, Iwasa Y. 2000. Groundwater Updates[M]. Hong Kong: Best-set Typesetter Ltd
3. 稻森悠平, 藤本尚志, 孔海南. 1997. 地下水硝酸污染对策的动向和方向性[J]. *用水和废水*, **39**(10):936~944
4. Colin M W. 1995. U S report raises fears over nitrate levels in water[J]. *Nature*, **377**:4
5. Wells E R, Krothe N C. 1989. Seasonal fluctuation in $\delta^{15}\text{N}$ of groundwater nitrate in a mantled karst aquifer due to macropore transport of fertilizer-derived nitrate. *Journal of Hydrology(Amsterdam)*, **112**(1~2): 191~201
6. 王东升. 1997. 氮同位素比 ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) 在地下水氮污染研究中的应用基础[J]. *地球化学*, **18**(2):220~223
7. Fogel M L. 1989. Determination of the isotopic composition of ammonium-nitrogen at the natural abundance level from estuarine waters. *Marine Chemistry*, **26**:351~361
8. Kohl D. H., Shearer G.B., and Compton B. 1974. Fertilizer nitrogen: contribution to nitrate in surface in a corn belt watershed[J]. *Science*, **133**:1331~1334
9. Kreitler C.W. 1979. Nitrogen-isotope ratio studies of soils and groundwater nitrate from alluvial fan aquifers in Texas[J]. *Journal of Hydrology*, **42**(1~2):147~170
10. Wilson G B, Andrews J N, Bath A H. 1994. The nitrogen isotope composition of groundwater nitrates from the East Midlands Triassic Sandstone aquifer [J]. *England. Journal of Hydrology*, **157**:35~46
11. Heaton T H E. 1986. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: A review[J]. *Chemical Geology*, **59**(1):87~102
12. 邵益生, 纪杉, 查伶俐. 1991. 地下水中硝酸盐污染源的氮同位素研究[R]. 国家自然科学基金资助项目成果报告
13. 肖化云, 刘丛强. 2004. 氮同位素示踪贵州红枫湖河流季节性氮污染[J]. *地球与环境*, **32**(1):71~75
14. 张翠云, 张胜, 李政红, 等. 2004. 利用氮同位素技术识别石家庄市地下水硝酸盐污染源[J]. *地球科学进展*, **19**(2):183~191
15. 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
16. 汪智军, 杨平恒, 旷颖仑, 等. 2009. 基于 ^{15}N 同位素示踪技术的地下河硝态氮来源时空变化特征分析[J]. *环境科学*, **30**(12):3548~3554