

doi:10.3799/dqkx.2012.041

污灌区地下水硝酸盐污染来源的氮同位素示踪

张翠云,张 胜,马琳娜,殷密英

中国地质科学院水文地质环境地质研究所,河北石家庄 050061

摘要: 为了识别石家庄市南部污灌区地下水硝酸盐污染来源,采集 5 种潜在污染源和 19 组地下水样用于化学和氮同位素分析。灌溉污水 NH_4^+ 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值较低(4.0‰),施化肥土壤和粪堆下土壤 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值分别为 1.4‰和 12.4‰;仅施厩肥的蔬菜种植区下伏近 30 m 厚包气带沉积物 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 分布显示,来自动物粪便的 NO_3^- 已运移到 11.5 m 以下包气带,均值 10.9‰;污水灌溉农田下伏厚层包气带沉积物样品分析结果指示,土壤层下伏包气带沉积物 $\delta^{15}\text{N}$ 值变幅较小,均值 5.7‰。污灌区内除一深井外,其他水井地下水硝酸盐浓度变化在 52.6~124.5 mg/L 之间,均值 79.72 mg/L, $\delta^{15}\text{N}$ 值变化在 5.3‰~8.3‰之间,均值 7.0‰。污灌区地下水的 $\delta^{15}\text{N}$ 值较污灌区土壤层下伏包气带沉积物的 $\delta^{15}\text{N}$ 值高,表明地下水 NO_3^- 除了来自灌溉的污水外,还有 $\delta^{15}\text{N}$ 值更高的其他来源,这些来源主要是人和动物粪便。利用线性混合模型计算,污灌区地下水 NO_3^- 来自灌溉的污水,约占 76%,而来自人和动物粪便的 NO_3^- 约占 24%。为控制污灌区地下水 NO_3^- 浓度进一步增长,不仅要加强污水灌溉管理,还要加强人和动物粪便的管理。

关键词: 氮同位素;硝酸盐污染;地下水;污灌区;包气带;水文地质;环境地球化学。

中图分类号: P641 **文章编号:** 1000-2383(2012)02-0350-07 **收稿日期:** 2011-09-12

Nitrogen Isotope Tracing of Sources of Nitrate Contamination in Groundwater from Wastewater Irrigated Area

ZHANG Cui-yun, ZHANG Sheng, MA Lin-na, YIN Mi-ying

Institute of Hydrogeology & Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Shijiazhuang 050061, China

Abstract: In order to identify sources of nitrate in groundwater from the wastewater irrigated area, the southern part of Shijiazhuang City, 5 soil/wastewater samples from potential contamination sources and 19 groundwater samples were collected for chemical and nitrogen isotopic analyses. Irrigation wastewater has relatively low $\delta^{15}\text{N}$ value of 4.0‰, and soil applied with commercial fertilizer and beneath animal waste piles has $\delta^{15}\text{N}$ values of 1.4‰ and 12.4‰, respectively. The distribution of $\delta^{15}\text{N}$ values of sediment from about 30 m-thick vadose zone beneath the vegetable growth plot only applied with animal wastes shows that NO_3^- derived from animal wastes has transported to the lower vadose zone with the mean $\delta^{15}\text{N}$ value of 10.9‰. Sediment samples collected from the thick vadose zone beneath the farmland only irrigated with wastewater indicates that the deep vadose zone below the soil layer has narrow range of $\delta^{15}\text{N}$ values with the mean $\delta^{15}\text{N}$ value of 5.7‰. Groundwater from the wastewater irrigated area has NO_3^- concentration ranging from 52.6 mg/L to 124.5 mg/L with a mean value of 79.72 mg/L, and $\delta^{15}\text{N}$ values of NO_3^- ranging from 5.3 to 8.3‰ with a mean value of 7.0‰ except a sample from a deep well. $\delta^{15}\text{N}$ values of groundwater from the wastewater irrigated area are higher than those from the deep vadose zone beneath the wastewater irrigated area, which indicates that other sources with higher $\delta^{15}\text{N}$ values contribute to groundwater NO_3^- . The other sources are mainly human and animal wastes. NO_3^- in groundwater from the wastewater irrigated area are derived from irrigation wastewater accounting for about 76% and from human and animal wastes accounting for about 24%, respectively. Wastewater irrigation and human/animal wastes management should be strengthened to prevent groundwater NO_3^- contamination in the wastewater irrigated area.

Key words: nitrogen isotopes; nitrate contamination; groundwater; wastewater irrigation area; the thick vadose zone; hydrogeology; environmental geochemistry.

基金项目:国家自然科学基金项目(No. 40472200);中国地质调查项目(No. 200310400034)。
作者简介:张翠云(1962—),女,研究员,从事地下水污染同位素与微生物研究工作。E-mail: cuiyunzhang2000@yahoo.com.cn

污水灌溉是一种常见的农业活动. 目前世界上约 50 个国家至少 2 000 万 hm^2 ($1 \text{ hm}^2=10\,000 \text{ m}^2$) 的耕地使用未处理或部分处理的污水进行灌溉 (Qishlaqi *et al.*, 2008), 其中我国污水灌溉面积 361.84 万 hm^2 (以 1998 年计), 占我国总灌溉面积的 7.33% (曾德付和朱维斌, 2004). 这些污灌区主要分布在我国北方大中城市近郊区, 如北京丰台和高碑店污灌区、天津武宝宁污灌区、辽宁沈抚污灌区、山西惠明污灌区、新疆石子河污灌区和石家庄污灌区. 利用污水灌溉, 可为农民提供稳定的水源, 给作物提供所需的 N、P、K 等营养元素和有机物. 但是污水也含有各种污染物, 包括含氮化合物, 长期持续污灌将导致地下水污染, 特别是 NO_3^- 污染 (李广贺, 1989; 姜翠玲等, 1997; Kass *et al.*, 2005).

石家庄市南部污灌区具有 50 多年的污灌历史, 地下水硝酸盐污染严重 (唐常源等, 2006). 由于灌区内除了污水灌溉农田外, 还有畜禽养殖场、菜地和居住区, 人和动物的粪便也是潜在的污染源. 地下水中的硝酸盐有多少来自灌溉的污水? 这个问题直接影响污水灌溉的可行性评价和制定合理的管理措施. 大量研究表明, 氮同位素是污染源识别的有效工具 (Kreitler and Jones, 1975; Heaton, 1986; Herbei and Spalding, 1993; Spalding *et al.*, 2001; Choi *et al.*, 2007). 不同来源的硝酸盐具有各自的氮同位素特征. 如污染源下伏土壤水的 $\delta^{15}\text{N}$ 值: 化肥 0~5‰, 土壤有机氮 3‰~5‰, 动物粪便 10‰~25‰ 和污水 7‰~15‰ (Fogg *et al.*, 1998). 应用的前提条件是, 来自污染源的硝酸盐流经包气带和进入地下水以后, 没有经历显著的氮同位素分馏作用, 特别是反硝化作用. 反硝化作用通常是在无氧或缺氧条件下, 厌氧反硝化细菌以有机碳为碳源, 将 NO_3^- 逐步还原为 NO_2^- 、 NO 、 N_2O 和 N_2 的过程. 这种作用同位素分馏效应显著 (−40‰~−5‰), 足以使残留硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 值增大到丧失其污染源的氮同位素特征. 因此, 利用氮同位素识别地下水硝酸盐污染源时, 首先需要识别包气带和地下水中是否存在反硝化作用. 氮同位素也可用于反硝化作用的识别 (Koba *et al.*, 1997; Fryar *et al.*, 2000). 随着反硝化作用的进行, 硝酸盐浓度下降, 而 $\delta^{15}\text{N}$ 值增加 (Delwiche and Steyn, 1970; Mariotti *et al.*, 1981).

本次研究的目的是利用氮同位素, 结合化学和土地利用, 在评价包气带和地下水反硝化作用的基础上, 识别石家庄市南部污灌区地下水硝酸盐污染

来源. 采集潜在污染源和地下水样用于氮同位素分析, 其中在仅施厩肥的蔬菜种植区和不施任何肥料的污灌区, 采集厚层包气带沉积物样品, 用于评价不同土地利用下厚层包气带中的反硝化作用和污染源的 $\delta^{15}\text{N}$ 特征.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于石家庄市南部与栾城县西北部接壤地区, 介于东经 $114^\circ 29' 38'' \sim 114^\circ 33' 57''$, 北纬 $37^\circ 59' 26'' \sim 37^\circ 56' 42''$ 之间, 面积约 36 km^2 (图 1). 地势西高东低, 向东南倾斜, 地形坡度约 1‰. 污水灌溉始于 1958 年, 污水水源来自石家庄市排放未经处理的污水, 由城市生活污水和工业废水组成. 污灌作物主要是冬小麦和夏玉米. 污灌区主要分布在排污渠两侧 0.5~2.0 km 范围内. 年降雨量 480 mm, 主要集中在 6~9 月, 年蒸发量 1 972 mm.

本区属太行山东麓山前倾斜平原的南部, 由滹沱河冲洪积扇南缘、槐沙河洪积冲积扇的北部及其扇间洼地所组成. 基底为冀中拗陷, 自第四纪以来, 沉积了巨厚沉积物. 地下水主要赋存在第四系松散沉积物中. 其自上而下可分为 4 个含水组, 其中第 I 含水组已疏干, 第 III 和第 IV 含水组埋深大, 很少开采, 第 II 含水组分布广、厚度大, 岩性主要为细砂到粗砂, 底板埋深 60~120 m, 含水层 3~7 层, 层间无稳定隔水层, 连通性好, 属潜水—微承压水, 是目前主要开采层组. 地下水流向总体由西向东, 水位埋深由 20 世纪 60 年代的 0~3 m 下降到目前 30 m 左右. 包气带岩性主要为亚粘土、粉土、砂和粘土. 蔬菜种植区零星分布在污灌区内, 灌溉水源为当地地下水.

1.2 样品采集与分析

污染源样品采自排污渠污水、粪便堆积区下伏

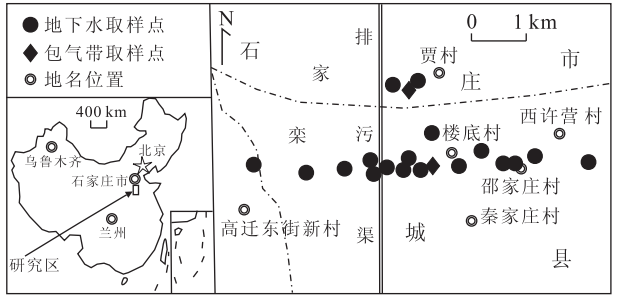


图 1 研究区地理位置和取样点分布

Fig. 1 The sketch map showing study area and sampling sites

土壤和化肥施用农田土壤. 此外, 污染源样品还采自只施厩肥的蔬菜种植区和污水灌溉农田下伏厚层包气带剖面沉积物(取样位置见图 1), 其中前者的取样深度 1 m 以上, 分别为 0.05, 0.2, 0.8 和 1 m; 1 m 以下取样间隔为 0.5 m, 一直到终孔深度 29 m, 共采集土样 60 组, 用于 NO_3^- 分析, 挑选 39 组用于 NO_3^- — $\delta^{15}\text{N}$ 分析; 后者取样深度 1 m 以上为 0.05, 0.2, 0.8 和 1 m; 1 m 至 10 m 取样间隔 0.5 m, 10 m 以下取样间隔为 2 m, 直至终孔深度 28.8 m, 共采集土样 27 组, 用于 NO_3^- 及其 $\delta^{15}\text{N}$ 分析.

地下水样沿地下水流方向, 按污灌区上游、污灌区和污灌区下游从农灌井、自备井和村供水井采集, 共计 19 组. 水样采集之前, 采用 GPS 仪定位, 利用上海产雷磁牌手持现场测试仪测试 pH、电导率(EC)和溶解氧(DO), 其中 DO 采用专用装置从井口抽出流动的、新鲜的地下水测量, 测试精度 $\pm 0.5\text{ mg/L}$. 样品均在现场用保温箱冰冻保存运送至实验室后 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱保存至分析.

土样 NO_3^- 含量分析, 10 g 湿土溶于 50 mL 去离子水中, 震荡 15 min, 静置 30 min, 6 000 r/s 离心 10 min, 取上清液用于 NO_3^- 分析. 土样萃取液和地下水 NO_3^- 含量均采用紫外分光光度法测试. 地下水样的 Cl^- 、TDS 由中国地质科学院水文地质环境地质研究所测试中心检测.

沉积物和地下水中 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 采用反硝化细菌法测试(Sigman *et al.*, 2001; Zhang *et al.*, 2010). 菌种采用致金色假单胞菌, $6\sim 20\text{ }\mu\text{g NO}_3^-$ 定量加到 2 mL 浓缩菌液中, 产生的 N_2O 由南京土壤所利用带有预浓缩装置的 MAT253 质谱仪测试其中的 $\delta^{15}\text{N}$ 值. 每批样品带 2 个国际同位素标准 IAEA-N3 和 USGS34, 用于实际样品的氮同位素校正, 测试精度优于 $0.5\text{ }^\circ\text{‰}$.

污水中的 NH_4^+ 及其 $\delta^{15}\text{N}$ 采用叠氮法(Zhang *et al.*, 2007)测试. 样品先 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 过滤, NH_4^+ 经次溴酸氧化, 转化为 NO_2^- , 再经叠氮化物还原为 N_2O , 然后与反硝化细菌法相同的方法测试 N_2O 中的 $\delta^{15}\text{N}$ 值. 每批样品带 3 个同位素标准 IAEA-N1、USGS25 和 USGS26 对实际样品进行校正, 测试精度优于 $0.5\text{ }^\circ\text{‰}$.

2 结果与讨论

2.1 潜在污染源的氮同位素特征

潜在污染源的氮同位素分析结果(表1)显示,

表 1 潜在污染源氮同位素和无机氮分析结果

Table 1 Results of analyses of nitrogen isotopes and inorganic nitrogen for potential sources of contamination

样品类型	取样深度 (m)	$\delta^{15}\text{N}_{\text{s/air}}$ ($^\circ\text{‰}$)	NO_3^- (mg/kg)	NH_4^+ (mg/kg)
排污渠污水		+4.0		65 mg/L
粪堆下土壤	1.0	+12.4	134.50	
施化肥土壤	1.0	+1.4	72.50	
施厩肥菜地包 气带沉积物	11.5~28.0	+10.9	66.21	
污灌农田包 气带沉积物	1.0~28.0	+5.7	43.96	

排污渠污水中 NH_4^+ 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值 $4.0\text{ }^\circ\text{‰}$, 这个值较采用戴氏合金一次溴酸氧化法获得的值 ($2.7\text{ }^\circ\text{‰}$) (Chen *et al.*, 2006) 高, 原因可能是污水成分不稳定或氮挥发导致的. 与其他原生污水 ($4\text{ }^\circ\text{‰}\sim 19\text{ }^\circ\text{‰}$, Xue *et al.*, 2009) 相比, 这个值偏低, 可能反映了污水由工业废水和生活污水混合的性质. 施化肥和粪堆下土壤 1 m 处的 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值分别为 $1.4\text{ }^\circ\text{‰}$ 和 $12.4\text{ }^\circ\text{‰}$, 这些值分别落在化肥 $0\sim 5\text{ }^\circ\text{‰}$ 和动物粪便 $10\text{ }^\circ\text{‰}\sim 25\text{ }^\circ\text{‰}$ 典型值域内(Fogg *et al.*, 1998).

仅施厩肥的蔬菜种植区厚层包气带沉积物 $\delta^{15}\text{N}$ 和 NO_3^- 分析结果(图 2a)显示, 除了浅表土壤层和底部水位变动带外, $\delta^{15}\text{N}$ 值大体与 NO_3^- 含量变化一致, 表明施厩肥的蔬菜种植区土壤层下伏深部包气带没有或很少发生反硝化作用. 此外, 在 11.5 m 以上包气带, 除了 $6\sim 8\text{ m}$ 层段外, $\delta^{15}\text{N}$ 值较小, 变化在 $6.0\text{ }^\circ\text{‰}\sim 8.8\text{ }^\circ\text{‰}$ 之间, 均值 $7.5\text{ }^\circ\text{‰}$, 而在 11.5 m 以下包气带 $\delta^{15}\text{N}$ 值较大, 变化在 $8.7\text{ }^\circ\text{‰}\sim 13.1\text{ }^\circ\text{‰}$ 之间, 均值 $10.9\text{ }^\circ\text{‰}$, 表明来自粪便的 NO_3^- 在后期灌溉水(当地浅层地下水, $6.8\text{ }^\circ\text{‰}$) 的驱动下已运移到下部包气带. 若以 11.5 m 以下至 28 m 的 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 均值代表来自粪便进入地下水的 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值, 则该值为 $10.9\text{ }^\circ\text{‰}$, 这个值落在来自粪便 NO_3^- 的典型值域 $10\text{ }^\circ\text{‰}\sim 25\text{ }^\circ\text{‰}$ 内(Fogg *et al.*, 1998).

污灌区厚层包气带沉积物 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值和 NO_3^- 分析结果(图 2b)显示, 除了浅表土壤层外, $\delta^{15}\text{N}$ 值随深度变幅很小, 且与 NO_3^- 含量无关($R^2=0.0003$), 指示土壤层下伏深部包气带没有或很少发生反硝化作用. 若以深部包气带的 $\delta^{15}\text{N}$ 均值代表来自灌溉污水 NH_4^+ 转化的 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值, 则该值为 $5.7\text{ }^\circ\text{‰}$, 与污水的值相近, 可能反映污水漫灌快速渗漏氮同位素分馏弱的特点. 在其他地区, 污灌土壤 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值也很低, 如北京丰台污灌区土壤 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 $3.1\text{ }^\circ\text{‰}\sim 5.6\text{ }^\circ\text{‰}$, 北京高碑店污灌

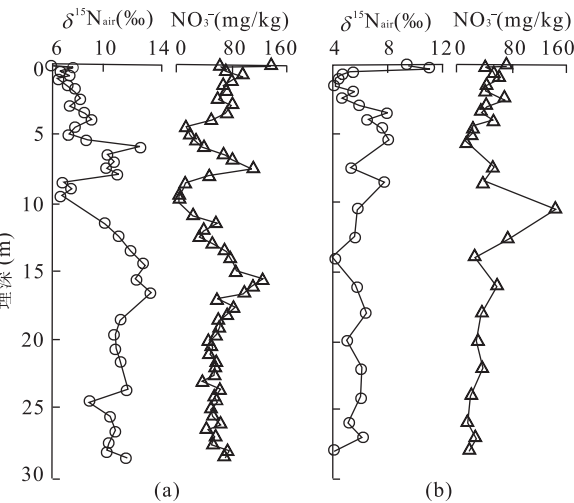


图 2 厚层包气带沉积物 $\delta^{15}\text{N}$ 和 NO_3^- 含量分布
Fig. 2 Distribution of $\delta^{15}\text{N}$ values and NO_3^- contents of sediment collected from the thick vadose zones
a. 施厩肥蔬菜种植区; b. 污水灌溉区

区土壤 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值更低,为 $-4.8\text{‰} \sim -1.9\text{‰}$ (邵益生和纪衫,1992),反映来自工业污水的特点。
2.2 地下水 NO_3^- 浓度和氮同位素特征

地下水化学和氮同位素分析结果(表 2)显示,污灌区内地下水 NO_3^- 浓度变化在 $14.05 \sim 124.50 \text{ mg/L}$ 之间,最低值 14.05 mg/L 出现在井深 105 m 的深井,该井 TDS 含量和 Cl^- 含量也很低,指示该井上层止水效果好,该层位地下水尚未受到污染。其他井水的 NO_3^- 浓度均很高,变化在 $52.6 \sim 124.50 \text{ mg/L}$ 之间,均值 79.72 mg/L ,最大值 124.50 mg/L 出现在污灌大田中的浅井,供水井 NO_3^- 浓度为 66.80 mg/L ,已超饮用水标准 45 mg/L ,可见污灌区地下水硝酸盐污染严重。污灌区上游和下游邻近污灌区的地下水水井 NO_3^- 浓度很高,分别为 87.18 mg/L 和 80.00 mg/L ,远离污灌区的水井 NO_3^- 浓度较低,变化在 $28.93 \sim 51.19 \text{ mg/L}$ 之间。

地下水 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 分析结果(图 3)显示, $\delta^{15}\text{N}$ 值可区分污灌区和非污灌区地下水硝酸盐。污灌区内地下水 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值较低,变化在 $5.3\text{‰} \sim 8.3\text{‰}$ 之间,排除未受污染的深井外,其他井的均值为 7.0‰ 。污灌区上游地下水 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值较高,变化在 $7.6\text{‰} \sim 9.7\text{‰}$ 之间,均值为 8.9‰ 。在污灌区下游,近污灌区地下水 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值较低,变化在 $6.2\text{‰} \sim 7.9\text{‰}$ 之间,均值为 7.2‰ ,与污灌区的值相近,反映近污灌区地下水受到污灌的影响;远离污灌区下游地下水 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值变化在

$9.4\text{‰} \sim 10.8\text{‰}$ 之间,均值为 9.9‰ ,较污灌区的值明显增大。

污灌区上游、污灌区内和污灌区下游地下水 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值变幅较小,不存在随 NO_3^- 浓度下降而增加的趋势,因此,研究区地下水中没有或很少发生反硝化作用。其原因是地下水中溶解氧含量高 ($1.2 \sim 5.97 \text{ mg/L}$),属氧化环境,不利于厌氧反硝化作用的发生。另外,地下水的 $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Cl}^-)$ 摩尔比值显示,除污灌区一个深井 W09-5 的 $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Cl}^-)$ 比值较高 (0.65) 外,其余样品的 $n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Cl}^-)$ 比值相近(表 2),也指示没有或很少发生反硝化作用。

2.3 地下水硝酸盐污染源

研究区地下水没有或很少发生反硝化作用,不会显著改变地下水 NO_3^- 的氮同位素值,因此,可用氮同位素进行地下水 NO_3^- 污染源的识别。由前述 2 个污染源下伏厚层包气带剖面的 $\delta^{15}\text{N}$ 分布可知,在浅表土壤层由于影响因素复杂,来自污染源 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值不稳定;而进入下伏包气带以后,影响因素较少,其 $\delta^{15}\text{N}$ 值较稳定,且下伏包气带是 NO_3^- 进入地下水的最后一段径流途径,其 $\delta^{15}\text{N}$ 值更能反映进入地下水的污染源的 $\delta^{15}\text{N}$ 值。因此,可将污灌区地下水的 $\delta^{15}\text{N}$ 值与下伏包气带对比进行污染源的识别。

污灌区内地下水 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值 (7.0‰) 较污灌农田土壤层下伏包气带沉积物均值 (5.7‰) 高,说明污灌区地下水 NO_3^- 不止来自灌溉的污水,还有 $\delta^{15}\text{N}$ 值更高的其他污染源的混合。经调查,区内有较多养猪场,粪便就地排放堆积;居住区成片分布,尚无完善的排污管道;零星分布的蔬菜种植区,所施肥料主要为厩肥。这些污染源可归结为粪便,认为污灌区地下水 NO_3^- 主要来自灌溉的污水和粪便,利用线性混合方程可估算污染源所占的比例。线性混合的端元组分取值方式是,进入地下水的灌溉污水 $\delta^{15}\text{N}$ 值取污灌农田土壤层下伏包气带沉积物的均值 5.7‰ ;进入地下水的粪便 $\delta^{15}\text{N}$ 值取蔬菜种植区反映来自厩肥的包气带剖面的 $\delta^{15}\text{N}$ 值,该值为 11.5 m 以下包气带均值 10.9‰ 。采集样品的浅井和深井地下水属于同一含水层组,无稳定隔水层,上下连通性好,可取它们的均值 7.0‰ 代表污灌区受污染地下水 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值。利用线性混合方程 $7.0 = X \times 5.7 + (1 - X) \times 10.9$,可计算得到污灌区地下水 NO_3^- 来自灌溉污水 NO_3^- 所占的比例 X 为 76% ,而来自粪便的 NO_3^- 占 24% 。可见,污灌区地

表 2 地下水化学和氮同位素分析结果

Table 2 Results of chemical and nitrogen isotopic analyses

样品编号	取样日期	水井类型	井深 (m)	$\delta^{15}\text{N}_{\text{I/air}}$ (‰)	NO_3^- (mg/L)	溶解氧 DO (mg/L)	pH	TDS (mg/L)	Cl^- (mg/L)	$n(\text{NO}_3^-)/n(\text{Cl}^-)$
污灌区上游										
W09-1	2009-5-13	农灌井	50	9.4	39.92	/	7.06	609	172.70	0.13
W09-2	2009-5-13	农灌井	50	7.6	48.60	5.97	7.1	554	132.70	0.21
W09-3	2009-5-14	自备井	50	9.7	87.18	2.8	6.91	695	178.70	0.28
污灌区内										
W09-4	2009-5-14	自备井	80	7.7	86.06	/	7.01	815	223.60	0.22
W09-17	2009-5-13	自备井	90	6.3	75.00	/	7.2	767	187.50	0.23
W09-5	2009-5-15	自备井	105	8.0	14.05	2.85	7.47	285	12.38	0.65
W09-6	2009-5-14	自备井	60	5.3	84.86	1.7	7.01	812	192.80	0.25
W09-7	2009-5-14	自备井	50	6.4	69.82	1.2	6.82	847	224.70	0.18
W09-8	2009-5-14	农灌井	60	6.8	82.60	2.83	7.02	807	192.80	0.25
W09-20	2009-5-15	自备井	60	7.5	124.50	3.34	7.14	809	232.50	0.31
W09-9	2009-5-14	村供水井	90	8.3	66.80	/	6.98	688	166.30	0.23
W09-15	2009-5-15	自备井	60	7.2	75.20	2.36	7	709	178.00	0.24
W09-16	2009-5-15	自备井	100	7.1	52.60	2.66	6.99	622	156.70	0.19
污灌区下游										
W09-18	2009-5-15	自备井	50	7.6	80.00	1.87	7.08	615	182.20	0.25
W09-10	2009-5-14	自备井	60	7.9	51.19	/	7.17	581	157.50	0.19
W09-19	2009-5-15	村供水井	120	6.2	45.60	1.86	7.11	615	159.20	0.16
W09-11	2009-5-15	自备井	60	9.4	40.44	/	7.15	612	146.80	0.16
W09-12	2009-5-15	自备井	60	9.5	39.87	2.0	7.13	545	130.20	0.18
W09-13	2009-5-15	自备井	45	10.8	28.93	3.28	7.17	453	103.70	0.16

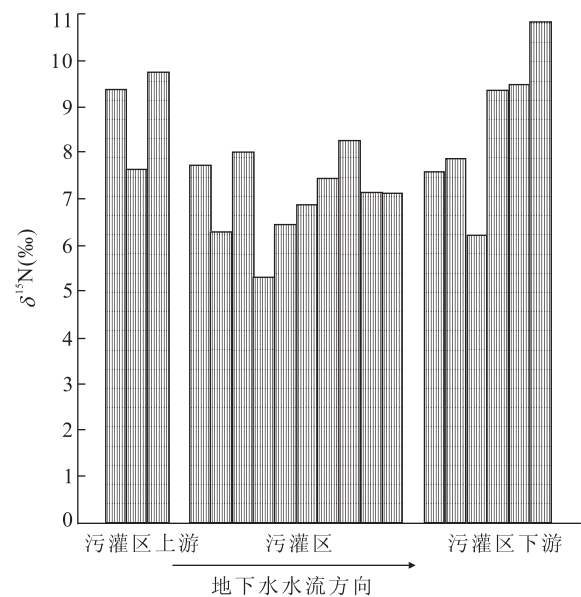


图 3 地下水 NO₃⁻ 的 δ¹⁵N 分布

Fig. 3 δ¹⁵N distribution of NO₃⁻ in groundwater

下水 NO₃⁻ 主要来自灌溉的污水,但是来自人和动物粪便的 NO₃⁻ 占 1/4.

下游污清交界区地下水 NO₃⁻ 的 δ¹⁵N 值 (6.2‰~7.9‰) 与污灌区地下水相近. 地下水 NO₃⁻ 主要来自灌溉的污水;而污灌区上游和远离污灌区下游地下水 NO₃⁻ 的 δ¹⁵N 值较高,分别为 7.6‰~

9.7‰和 9.4‰~10.8‰,接近粪便污染源 δ¹⁵N 值,指示这些区地下水 NO₃⁻ 主要来自粪便. 其原因可能是这些取样井分布在居住区内,或距居住区较近,受人和动物粪便影响较大.

3 结论及建议

排污渠污水中 NH₄⁺ 的 δ¹⁵N 值较低 (4.0‰),反映了污水由工业废水和生活污水混合的性质. 施化肥土壤 NO₃⁻ 和来自动物粪便 NO₃⁻ 的 δ¹⁵N 均落在典型值域内. 2 个厚层包气带沉积物 NO₃⁻ 的 δ¹⁵N 分析指示,污灌区土壤层下伏包气带沉积物 NO₃⁻ 的 δ¹⁵N 均值 5.7‰,仅施厩肥的蔬菜种植区来自粪便的深部包气带沉积物 NO₃⁻ 的 δ¹⁵N 均值 10.9‰. 区内土壤层下伏包气带没有或很少发生反硝化作用.

污灌区地下水 NO₃⁻ 污染严重,除一深井外,所有取样井地下水 NO₃⁻ 浓度超过饮用水标准. 污灌区地下水 NO₃⁻ 污染源主要是灌溉的污水和粪便,前者约占 76%,后者约占 24%. 为控制研究区地下水 NO₃⁻ 浓度进一步增长,必须采取如下措施: (1) 禁止污水漫灌. 应该根据作物需水和需肥量进行科学污灌,否则,多余的污水和转化的 NO₃⁻ 通过包气带进

入含水层,污染地下水,使地下水 NO_3^- 浓度不断增高。(2)加强养殖业动物粪便管理。污灌区有许多养猪场,粪便随意排放堆积,是地下水 NO_3^- 另一重要来源。因此,为防止粪便流入地下水,粪便堆放处必须有防渗措施,并妥善处理。(3)加强生活污水和化粪池管理。污灌区居住人口达几万人,生活污水数量可观,化粪池很多,一般污水和粪便就地处理,成为地下水 NO_3^- 又一来源。为防止生活污水和化粪池渗漏,必须建立排污系统,并妥善处理。

References

- Chen, J. Y., Tang, C. Y., Yu, J. J., 2006. Use of ^{18}O , ^2H and ^{15}N to identify nitrate contamination of groundwater in a wastewater irrigated field near the city of Shijiazhuang, China. *J. Hydrol.*, 326(1-4): 367-378. doi: 10. 1016/j. jhydrol. 2005. 11. 007
- Choi, W. J., Han, G. H., Lee, S. M., et al., 2007. Impact of land-use types on nitrate concentration and $\delta^{15}\text{N}$ in unconfined groundwater in rural areas of Korea. *Agric. Ecosyst. Environ.*, 120(2-4): 259-268. doi: 10. 1016/j. agee. 2006. 10. 002
- Delwiche, C. C., Steyn, P. L., 1970. Nitrogen isotope fractionation in soils and microbial reactions. *Environ. Sci. Tech.*, 4(11): 929-935. doi: 10. 1021/es60046a004
- Fogg, G. E., Rolston, D. E., Decker, D. L., et al., 1998. Spatial variation in nitrogen isotope values beneath nitrate contamination sources. *Ground Water*, 36(3): 418-426. doi: 10. 1111/j. 1745-6584. 1998. tb02812. x
- Fryar, A. E., Macko, S. A., Mullican, III, W. F., et al., 2000. Nitrate reduction during ground-water recharge, southern High Plains, Texas. *J. Contam. Hydrol.*, 40(4): 335-363. doi: 10. 1016/S0169-7722(99)00059-5
- Heaton, T. H. E., 1986. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: a review. *Chem. Geol.*, 59: 87-102. doi: 10. 1016/0168-9622(86)90059-X
- Herbei, M. J., Spalding, R. F., 1993. Vadose zone fertilizer-derived nitrate and $\delta^{15}\text{N}$ extracts. *Ground Water*, 31(3): 376-382. doi: 10. 1111/j. 1745-6584. 1993. tb01838. x
- Jiang, C. L., Xia, Z. Q., Liu, L., 1997. Impacts of wastewater irrigation on environmental factors of soil and groundwater either side of Kui River. *Journal of Hohai University (Natural Science)*, 25(5): 114-116 (in Chinese with English abstract).
- Kass, A., Gavrieli, I., Yechieli, Y., et al., 2005. The impact of freshwater and wastewater irrigation on the chemistry of shallow groundwater: a case study from the Israeli coastal aquifer. *Journal of Hydrology*, 300: 314-331. doi: 10. 1016/j. jhydrol. 2004. 06. 013
- Koba, K., Tokuchi, N., Wada, E., et al., 1997. Intermittent denitrification: the application of a ^{15}N natural abundance method to a forested ecosystem. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61(23): 5043-5050. doi: 10. 1016/S0016-7037(97)00284-6
- Kreitler, C. W., Jones, D. C., 1975. Natural soil nitrate: the cause of the nitrate contamination of groundwater in Runnels County, Texas. *Ground Water*, 13(1): 53-61. doi: 10. 1111/j. 1745-6584. 1975. tb03065. x
- Li, G. H., 1989. Research about "time effect" of sewage irrigation on groundwater pollution in Zhengzhou city. *Journal of Changchun University of Earth Science*, 19(4): 117-122 (in Chinese with English abstract).
- Mariotti, A., Germon, J. C., Hubert, P., et al., 1981. Experimental determination of nitrogen kinetic isotope fractionation: some principles; illustration for the denitrification and nitrification processes. *Plant and Soil*, 62(3): 413-430. doi: 10. 1007/BF02374138
- Qishlaqi, A., Moore, F., Forghani, G., 2008. Impact of untreated wastewater irrigation on soils and crops in Shiraz suburban area, SW Iran. *Environmental Monitoring and Assessment*, 141: 257-273. doi: 10. 1007/s10661-007-9893-x
- Shao, Y. S., Ji, S., 1992. Using nitrogen isotope technique to study influence of irrigation with sewage on the pollution of groundwater. *Geotechnical Investigation and Surveying*, (4): 37-41 (in Chinese with English abstract).
- Sigman, D. M., Casciotti, K. L., Andreani, M., et al., 2001. A bacterial method for the nitrogen isotopic analysis of nitrate in seawater and freshwater. *Anal. Chem.*, 73(17): 4145-4153. doi: 10. 1021/ac010088e
- Spalding, R. F., U, Z. K., Hyun, S. W., et al., 2001. Source identification of nitrate on Cheju Island, South Korea. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 61: 237-246.
- Tang, C. Y., Chen, J. Y., Song, X. F., et al., 2006. Effects of wastewater irrigation on groundwater quantity and quality in the suburbs of Shijiazhuang city, China. *Resources Science*, 28(1): 102-109 (in Chinese with English abstract).
- Xue, D. M., Botte, J., De Baets, B., et al., 2009. Present limitations and future prospects of stable isotope methods for nitrate source identification in surface- and groundwater. *Water Res.*, 43(5): 1159-1170. doi: 10. 1016/j. watres. 2008. 12. 048
- Zeng, D. F., Zhu, W. B., 2004. Discussion on problems of sewage irrigation and countermeasures in China. *Agricultural Research in the Arid Areas*, 22(4): 221-224 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, C. Y., Zhang, J. X., Ma, L. N., et al., 2010. Nitrogen and oxygen isotopic analyses of nitrate in groundwater

and sediments using the denitrifier method. In: Birkle, P., Torres-Alvarado, I. S., eds., Water-rock interaction, proceedings of the 13th international symposium on water-rock interaction, Guanajuato, Mexico, 16-20 August, 2010. Taylor & Francis, London, 319-322.

Zhang, L., Altabet, M. A., Wu, T. X., et al., 2007. Sensitive measurement of $\text{NH}_4^{+15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ($\delta^{15}\text{NH}_4^{+}$) at natural abundance levels in fresh and saltwaters. *Analytical Chemistry*, 79(14): 5297-5303. doi:10.1021/ac070106d

附中文参考文献

姜翠玲,夏自强,刘凌,1997. 污灌对奎河两岸土壤和地下水环

境要素的影响. 河海大学学报(自然科学版), 25(5): 114-116.

李广贺,1989. 郑州市污水灌溉对地下水污染的“时间效应”研究. 长春地质学院学报, 19(4): 117-122.

邵益生,纪衫,1992. 应用氮同位素方法研究污灌对地下水氮污染的影响. 工程勘察, (4): 37-41.

唐常源,陈建耀,宋献方,等,2006. 农业污水灌溉对石家庄市近郊灌农业区地下水环境的影响. 资源科学, 28(1): 102-109.

曾德付,朱维斌,2004. 我国污水灌溉存在问题 and 对策探讨. 干旱地区农业研究, 22(4): 221-224.

《地球科学——中国地质大学学报》
2012 年 第 37 卷 第 3 期 要目预告

松辽盆地新立地区浅水三角洲水下分流河道砂体结构解剖	王家豪等
多旋回叠合盆地烃流体源与构造变形响应:以扬子地块中古生界海相为例.....	汤济广等
优质烃源岩评价标准及其应用:以海拉尔盆地乌尔逊凹陷为例.....	卢双舫等
云南马关新生代钾玄质玄武岩的岩石学与地球化学特征及构造环境	黄行凯等
扬子克拉通峡东地区新元古代—寒武纪黑色岩系 Os 同位素地球化学特征及其地质意义	王浩等
构造和地层背景对华南、澳大利亚和日本晚泥盆世和密西西比纪生物礁发育的影响.....	沈建伟等
安徽宣城红土剖面中粘土矿物过渡相及其意义	洪汉烈等
“多层叠置独立含煤层气系统”形成的沉积控制因素	沈玉林等