

文章编号 1001-8166(2004)02-183-09

利用氮同位素技术识别石家庄市 地下水硝酸盐污染源

张翠云^{1,2}, 张胜², 李政红², 刘少玉²

(1. 中国地质大学水资源与环境工程学院, 北京 100083;

2. 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 地下水 NO_3^- 污染是石家庄市地下水管理面临的一个主要问题。本次研究通过地下水及其潜在补给源的氮同位素和水化学调查, 确定和识别石家庄市地下水 NO_3^- 污染程度和污染源。地下水中的无机氮化合物主要以 NO_3^- 形式存在, 浓度变化在 2.65 ~ 152.1 mg/L 之间, 均值为 (54.88 ± 31) mg/L (n = 44), 48% 的样品浓度超过国际饮水标准 (50 mg/L)。地下水样品的 NO_3^- - ^{15}N 值域 +4.53‰ ~ +25.36‰, 均值 +9.94‰ ± 4.40‰ (n = 34)。34 个样品中 22 个样品 (65%) 的氮同位素值大于 +8‰; 与 1991 年相比, 氮同位素组成指示地下水 NO_3^- 的主要来源已由当时矿化的土壤有机氮变为现在的动物粪便或污水; 结合 Cl^- 分析, 南部地下水 NO_3^- 还受到东明渠污水的影响。其余 12 个样品 (35%) 的氮同位素值变化在 +4‰ ~ +8‰ 之间, 其中 ^{15}N 值较大的 (+6‰ ~ +8‰) 指示来自土壤有机氮, 较小的 (+4‰ ~ +6‰) 指示来自氮挥发较弱、快速入渗的化肥厂污水。根据上述研究结果, 提出了改善石家庄市地下水管理的措施。

关键词 氮同位素; 硝酸盐污染源; 地下水管理; 石家庄市

中图分类号 X131.2 文献标识码 A

地下水是石家庄市的主要供水水源。监测数据显示, 地下水硝酸盐 (NO_3^-) 污染严重, 并呈持续增长趋势。饮水中过量的 NO_3^- 是婴幼儿的致命条件, 也是成人多种疾病的诱发因子^[1, 2]。因此, 地下水 NO_3^- 污染是石家庄市地下水管理面临的一个主要问题。为控制地下水 NO_3^- 进一步增长, 识别污染源是地下水管理的首要一步。

地下水 NO_3^- 来源复杂, 识别其来源, 需要采用先进技术。国外 20 世纪 70 年代发展起来的氮同位素技术, 提供了源识别的直接手段。这种技术的应用原理是基于 3 种主要污染源具有各自的氮同位素特征: 化肥 -4‰ ~ +4‰, 矿化的土壤有机氮 +4‰ ~ +8‰, 粪便或污水 +8‰ ~ +20‰^[3, 4]。Kohl 等

(1971) 最早试图利用天然 ^{15}N 研究地表水中 NO_3^- 污染的来源, 他们以还原环境的土壤样品和原生、未分馏的化肥作为端元组分, 将它们的值与地表水样的 ^{15}N 值对比, 并用一个简单的混合模型估算化肥的贡献占 55%; 这个结论受到 Hauck 等 (1972, 1973) 的强烈批评, 指出他们没有考虑土壤氮同位素组成的空间变异性, 和氮肥在土壤带中的分馏效应以及不同类型化肥氮同位素组成的变化, 也没有考虑其它氮源如降雨的影响^[5]。Kreitler^[6, 7] 吸取 Kohl 等 (1971) 的教训, 开展了更为详细的研究工作。他改变研究方法, 测定不同土壤环境 NO_3^- 的 ^{15}N 值作为相应环境污染源的稳定值, 以增加地下水与源之间氮同位素组成的可比性; 同时, 他考虑了

收稿日期 2003-06-12, 修回日期 2003-08-18.

* 基金项目 国家自然科学基金项目“应用同位素技术改善石家庄地下水资源管理”(编号: 40072083), 国土资源部科技专项计划项目下属课题“人类活动对区域地下水循环演化的影响”(编号: 200010301-05) 资助.

作者简介 张翠云 (1962-), 女, 广东兴宁人, 研究员, 主要从事人为影响地下水及其生态效应研究. E-mail: cuiyunzh@hcm.ail.com

土壤 NO_3^- 中氮同位素组成的空间变异性,采集不同土壤类型样品确定源的氮同位素组成的变化范围。他的研究证实,利用氮同位素比值能够区分耕作区土壤有机氮矿化形成的 NO_3^- 与来自动物粪便降解形成的 NO_3^- ,因为它们具有显著的氮同位素组成差异,前者为 $+2\text{‰} \sim +8\text{‰}$,后者为 $+10\text{‰} \sim +20\text{‰}$ 。据此他确定出美国得克萨斯州(Texas)兰纳尔斯(Runnels)郡南部地下水中 NO_3^- 来自土壤有机氮的矿化,而密苏里州(Missouri)马孔(Macon)郡地下水 NO_3^- 来自动物粪便的污染。Gormly 等^[8]不仅采集不同土壤环境样品,而且采集一些污染源样品,以分析污染源的氮同位素组成变化,各种新鲜动物粪便中还原氮的 ^{15}N 值变化在 $+1.7\text{‰} \sim +4.8\text{‰}$ 之间,而久放的粪堆下土壤 NO_3^- 的 ^{15}N 值变化在 $+12\text{‰} \sim +18\text{‰}$ 之间;在未施化肥的耕作区土壤浸出液中 NO_3^- 的 ^{15}N 值变化在 $+4.3\text{‰} \sim +9.0\text{‰}$ 之间,而施化肥的耕作区则变化在 $-2.1\text{‰} \sim +2.1\text{‰}$ 之间。Heaton^[3]总结了前人研究成果,得出 3 种主要污染源的氮同位素组成典型值域。他的总结大大提高了氮同位素技术在实际应用的可操作性。随后的许多研究都是在上述典型值域背景下结合研究区实际情况细化源的氮同位素值域和实际应用。Wassenaar^[4]测定的固体禽粪的 ^{15}N 值变化在 $+7.9\text{‰} \sim +8.6\text{‰}$ 之间,禽粪粪堆下的土壤 N 的 ^{15}N 值变化在 $+7.4\text{‰} \sim +13.6\text{‰}$ 之间,土壤溶液 NO_3^- 的 ^{15}N 值变化在 $+12.4\text{‰} \sim +16.4\text{‰}$ 之间,因此他得出受禽粪污染地下水 NO_3^- 的 ^{15}N 值变化在 $+8\text{‰} \sim +16\text{‰}$ 之间,根据地下水 NO_3^- 的 ^{15}N 值,他确定出研究区含水层中 NO_3^- 主要来自禽粪厩肥的污染。Komor 等^[9]测定了 5 种不同土地利用背景下土壤 NO_3^- 的 ^{15}N 值,并确定地下水 NO_3^- 的 ^{15}N 值 $< +2\text{‰}$ 为受化肥污染, $+10\text{‰} \sim +22\text{‰}$ 为受粪便污染, $+22\text{‰} \sim +43\text{‰}$ 为受反硝化作用的影响。Rivers 等^[10]通过测定研究区 7 种潜在补给源的 NO_3^- 浓度及其 ^{15}N 值,识别英国诺丁安市(Nottingham)砂岩含水层氮污染源,确定出大部分深层水中 NO_3^- 来自土壤有机氮矿化。

国内利用环境氮同位素研究地下水污染问题起步较晚。1990 年城建部邵益生等^[11]率先引进硝酸盐氮同位素分析技术研究北京郊区污灌对地下水氮污染的影响,1992 年原地矿部水文地质工程地质研究所焦鹏程等^[12,13]创建了氮同位素实验室,并用于研究石家庄市地下水中硝酸盐来源及污染机理。我国地下水硝酸盐污染日益严重,氮同位素技术作为

现代水文地质学的先进技术之一,急需在我国推广应用。

综观国内外研究,对地下水污染源空间变化研究较多,而对其随时间变化关注较少,特别是由于土地利用方式的改变,是否会改变地下水 NO_3^- 污染源的研究则更为少见。石家庄市近 10 年来土地利用方式变化很大,焦鹏程等^[12]在 1991 年采集分析了石家庄市地下水氮同位素样品,使在石家庄市研究这一问题成为可能。由于在利用氮同位素研究时,源之间氮同位素值的部分重叠,这时结合水化学分析,将获得更多的信息,有助于氮同位素的解释。本文通过地下水及其潜在补给源的氮同位素和水化学调查,确定和识别石家庄市地下水 NO_3^- 污染程度和污染源,进而提出改善地下水管理的措施。

1 研究区概况

研究区位于河北省中南部,西依太行山,东接河北低平原,范围介于 $113^{\circ}38' \sim 114^{\circ}00' \text{E}$, $38^{\circ}25' \sim 38^{\circ}44' \text{N}$ 之间,包括石家庄市、郊区以及鹿泉市、正定县部分地区,面积约 $1\,090 \text{ km}^2$ (图 1)。滹沱河为本区主要河流,由于上游黄壁庄水库的拦截,自 1980 年以后,河床常年干涸。地下水主要赋存在第四系松散岩层孔隙中,自上而下可分为全新统(Q_4)、上更新统(Q_3)、中更新统(Q_2)和下更新统(Q_1)共 4 个含水组。上部第 1、2 含水组中各含水层之间没有稳定的隔水层,水力联系密切,赋存其中的地下水统称为浅层水,含水层类型为潜水—微承压水含水层。第 3 含水组主要分布在滹沱河河道及近岸地带,含水层厚度小于 10 m ,岩性主要为粉砂、细砂,该含水组已被疏干。第 4 含水组分布广、厚度大,是目前本区主要开采层,其岩性以卵砾石及中粗砂为主,厚度从西向东,由南到北,由薄变厚,一般 $10 \sim 50 \text{ m}$,在北部滹沱河冲积扇轴部可达 120 m (图 2);该含水组导水系数,在滹沱河河道大于 $15\,000 \text{ m}^2/\text{h}$,河道外围为 $2\,000 \sim 15\,000 \text{ m}^2/\text{h}$ 。第 1、2 含水组主要岩性为含粘土卵砾石、砾石夹土层,分选不好,富水性较差。包气带岩性多由亚粘土、亚砂土、砂、砂砾石等组合而成,厚度在漏斗区外为 $10 \sim 20 \text{ m}$,漏斗区内为 $30 \sim 40 \text{ m}$ 。

浅层含水层主要接受大气降水、渠系渗漏水、农田灌溉回归水和侧向径流补给。人工开采是地下水最主要的排泄方式。天然条件下,地下水由西北流向东南。由于超量开采地下水,在市区形成水位降落漏斗,2000 年漏斗中心水位埋深 41.93 m ,面积

426 m² 因此,在漏斗区范围内地下水由周边郊区流向市区。地下水水质随着人类活动的加剧不断恶化,Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、硬度和 TDS 不断升高,除西北部外,其余大部分地区的水化学类型已由 HCO₃-Ca 型或 HCO₃-Ca·Mg 型变为 HCO₃·SO₄-Ca·Mg 或 HCO₃·Cl-Ca。

随着工业的发展、人口的增加,石家庄市排污量不断增大,工业废水和生活污水集中排放到南部东明渠,20 世纪 60~70 年代曾被当地农民用于农田灌溉。目前污水日排污量近 90 万 m³,处理率只有 20% 左右。郊区农业逐渐由多种农作物转变为以蔬菜和水果为主,同时近年禽畜养殖业发展迅速。由于当地降水不足,年平均降水量只有 542.3 mm,且时间分配不均,灌溉成为市区外围农业生产的主要手段。

2 样品采集和分析

2001 年 5 月(枯水期)在市区及其外围地带采集地下水样 30 组,分析测试 NO₃⁻、NO₂⁻、NH₄⁺ 和 Cl⁻,

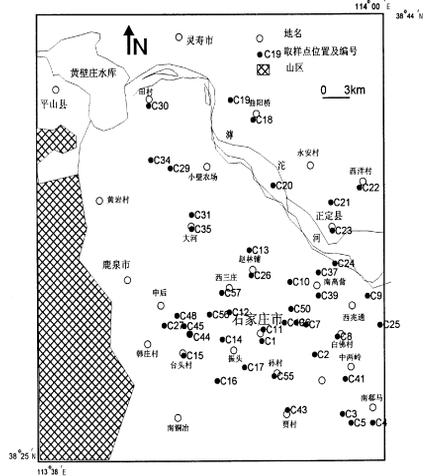
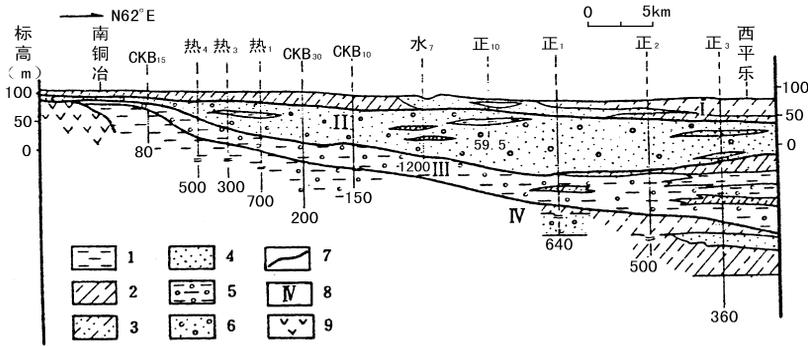


图 1 研究区域及地下水取样位置示意图

Fig.1 Sketch map of study area and sampling sites for groundwater



1. 粘土 2. 亚粘土 3. 亚砂土 4. 砂层 5. 粘土含砾石 6. 砂砾石 7. 含水组界线 8. 含水组代号 9. 安山岩

图 2 研究区水文地质剖面图(据焦鹏程等(1992) 略有修改)

Fig.2 Cross section of hydrogeology in the study area (Modified from Jiao Pengcheng, et al, 1992)

并挑选 NO₃⁻ 浓度较高的样品分析 NO₃⁻-¹⁵N;水样采自市(村)供水井、工业自备井和郊区农灌井,漏斗区外的农灌井一般井深 30~60 m,而供水井或漏斗区内的自备井井深较大,为 70~100 m。在每一取样点,测定 GPS 位置,现场测试气温、水温、pH、Eh 和 TDS。

2002 年 9 月(丰水期)进行污染源调查,同时采集污染源样品 6 个,其中土样 2 个,化肥厂污水、电化厂废水、东明渠污水和电厂排灰厂废水各 1 个,补充采集地下水样 20 个,黄壁庄水库水样 1 个,其中

6 个地下水样为重复采样,水样分析项目除现场测试增加溶解氧(DO)和电导率(Ec)外,其余与上一年相同;土样只分析 NO₃⁻、NO₂⁻、NH₄⁺ 及 NO₃⁻-¹⁵N。地下水取样点位置见图 1。

取样时取样瓶用原水冲洗两次,50 mL 的塑料瓶用于取 NO₃⁻、NO₂⁻、NH₄⁺ 和 Cl⁻ 样,5 L 的塑料桶用于取氮同位素样,水均充满至瓶口,盖拧紧,蜡密封;土样 1~2 kg,塑料袋装,密封。水样室内化学分析方法是 NO₃⁻ 用紫外分光光度法,NO₂⁻ 用 - 萘胺比色法,NH₄⁺ 用纳氏试剂比色法,Cl⁻ 硝酸银滴定

法,氮同位素样由中国地质科学院水文地质环境地质研究所水文地质专业实验测试中心同位素实验室进行检测,检测方法与焦鹏程等^[12]当时采用的方法相同。该方法是:蒸发浓缩水样,去除其它氮素形式的干扰,把 NO_3^- 分离出来,加入戴氏合金将 NO_3^- 还原为 NH_4^+ ,再加入次溴酸钠将 NH_4^+ 氧化成 N_2 ,产生的 N_2 通过热Cu及热CuO炉纯化收集在真空样品管中,而后由中国科学院南京土壤研究所双进样质谱计 Finnigan MAT-251 上测定氮同位素值,结果以样品相对于标准大气 N_2 的 ^{14}N 与 ^{15}N 比值的千分偏差(^{15}N)表示,测量总误差小于 $\pm 1\%$ 。对于土样,先用去离子水溶解,离心过滤得到过滤液,再采用与水样相同的方法预处理分析测试有关组分。

3 地下水 NO_3^- 分布

分析测试结果表明,地下水中无机氮化合物主要以 NO_3^- 形式存在(表1),含量范围在2.65~152.1 mg/L之间,其中20个样品(占总样品数的48%)超过世界卫生组织规定的饮水标准(50 mg/L)。这些样品主要分布在研究区中南部,即水位漏斗区范围内, NO_3^- 浓度小于50 mg/L的样品主要分布在西北和东北径流区(图3);44个样品的均值(54.88 \pm 30.61) mg/L,超过50 mg/L,即从总体上看,研究区地下水受 NO_3^- 污染较严重,特别是,两个样品的 NO_3^- 浓度异常高,一个是取自东部郊区白佛村菜地的样品C8,浓度为152.1 mg/L;另一个是取自西部电化厂南墙外样品C45,浓度为129.4 mg/L;有些供水井已受到严重污染,如位于北部的西古城供水井(C10),地下水 NO_3^- 浓度为81.53 mg/L,西南部城角庄村供水井(C14),为97.61 mg/L,位于市中心的自备井,如棉七(C1)、市针织厂(C11)和市印染厂(C49)的 NO_3^- 浓度均在70~110 mg/L之间,6个丰枯季节重复采样的水井中,除一个水井(C8)外,其余水井的地下水 NO_3^- 浓度丰水期均高于枯水期,变化幅度在3~14.78 mg/L之间。

4 硝酸盐来源

4.1 潜在补给源

水库水:黄壁庄水库水中 NO_3^- 的 ^{15}N 值为12.4‰,落在动物粪便值域内,指示水中 NO_3^- 来源于动物粪便。由于水库水 NO_3^- 浓度较低(6.72 mg/L),水库水对研究区地下水 NO_3^- 含量影响小。

化肥厂污水:样品取自研究区西部化肥厂排污

沟,按含量异常高(1160 mg/L),这是西部地下水 NO_3^- 污染的一个潜在的大污染源;原生氮化肥的 ^{15}N 值近于0,因为其中的N来自大气中 N_2 的人工固定,这个过程几乎不发生同位素分馏^[21],而化肥厂污水的 NO_3^- 的 ^{15}N 值却很高(+81‰),这是由强烈的氨挥发造成的。污水中 NH_4^+ 浓度很高,有利于含轻同位素的 $^{14}\text{NH}_3$ 大量挥发,使得液相中的 NH_4^+ 富集 ^{15}N ,由此硝化形成的 NO_3^- 也富 ^{15}N 。取样时强烈的刺激性氨味也说明污水氨挥发强烈。另外,取样点距化肥厂较远(约3 km),污水氨挥发时间长,使得污水的氮同位素值剧增。可以推测,如果污水在地表停留时间短,快速入渗,那么来自化肥厂污水的 NO_3^- 的 ^{15}N 值将大大降低。

东明渠污水:主要为工业废水和生活污水。样品取自排污口, NO_3^- 和 NH_4^+ 的浓度较高,分别为55.55 mg/L和52 mg/L,因此东明渠污水是地下水中 NO_3^- 来源的又一潜在污染源。污水的 NO_3^- 的 ^{15}N 值较高,为13.26‰,说明污水经历了一定程度的氨挥发,由于污水中 NH_4^+ 含量仍然很高,若污水用于灌溉,则在灌溉和入渗到含水层的过程中,氨挥发将继续,污水的 ^{15}N 值也随之升高。

电化厂和电厂污水:前者样品取自排污口,后者采自露天蓄水池。无机氮化合物均以 NO_3^- 形式存在,但是浓度较低,分别为49.51 mg/L和39.35 mg/L。 NO_3^- 的 ^{15}N 值分别为7.41‰和6.34‰,指示 NO_3^- 来自土壤有机氮的矿化。氮同位素值反映的可能是原水即水未使用时的氮同位素特征。

土壤:土壤无机氮化合物主要以 NO_3^- 形式存在,含量较高,两个样品的 NO_3^- 含量分别为167.1 mg/kg和152.65 mg/kg。研究区不同土壤环境的 NO_3^- 的 ^{15}N 值不同。荒地土 NO_3^- 的 ^{15}N 值在-0.2‰~+2.1‰之间,耕作土为+8.5‰~+8.8‰,粪肥土为+9.4‰~+11.3‰,化肥土为+4.3‰~+4.7‰^[12]。本次研究取自白佛村菜地粪堆下土壤样品的 NO_3^- 的 ^{15}N 值为13.33‰,采自贾村玉米地耕作土样品较贫 ^{15}N ,为3.91‰,说明前者 NO_3^- 来自粪便,而后者来自化肥。

4.2 地下水

地下水样品的 NO_3^- 的 ^{15}N 值域为+4.53‰~+25.36‰(表1)均值+9.94‰ \pm 4.40‰(n=34)。没有一个样品的 ^{15}N 值落在纯化肥的范围(-4‰~+4‰),34个样品中22个样品(65%)的氮同位素值大于+8‰,其余12个(35%)变化在+4‰~+8‰之间。

表 1 化学和同位素分析结果(离子浓度量纲 水样同 mg/L,土样 mg/kg)

Table 1 The results of chemical and isotopic analyses(units of ion concentrations mg/L for water samples mg/kg for soil samples)

序号	编号	取样位置	取样日期	井深 (m)	pH (野外)	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	Delta ¹⁵ N (‰)	DO (mg/L)	井类型
地下水												
1	C1	棉七	15/05/2001	90	7.47	69.34	0.048	0.0006	99.31	9.61		自备井
			25/09/2002		6.66	84.12	0	0	90.02	17.75	4.6	
2	C2	小马村	15/05/2001	60	7.41	37.88	0.24	0.0006	288.47	11.04		农灌井
3	C3	东荆壁	15/05/2001	60	7.6	35.14	0.14	0	108.77			农灌井
4	C4	东佐	15/05/2001	50	7.6	20.82	0.044	0.0006	70.94			农灌井
5	C5	东洋村	15/05/2001	50	7.73	32.84	0.008	0.0006	80.39			农灌井
6	C6	华北制药厂	16/05/2001	90	7.57	40.19	0.036	0	75.66	11.02		自备井
			25/09/2002		7.25	43.19	0	0	60.01	8.27	5.5	
7	C7	煤矿机械厂	16/05/2001	100	7.77	39.93	0.004	0	66.21	11.73		自备井
			25/09/2002		7.18	54.46	0	0	75.02	4.89	6.2	
8	C8	白佛村	16/05/2001	60	7.6	152.1	0.004	0	137.14	9.73		农灌井
			24/09/2002		7.17	132.7	0	0	131.28	12.86	6.7	
9	C9	东庄村	16/05/2001	50	8	15.43	0.02	0	23.65			农灌井
10	C10	西古城四水厂	16/05/2001	71	7.62	81.52	7.8	0	42.56	5.87		供水井
11	C11	市针织厂	17/05/2001	100	7.56	102.8	0.004	0	99.31	14.36		自备井
			25/09/2002		7.14	109.7	0	0	93.77	10.26	7	
12	C12	三鹿厂牛奶厂	17/05/2001	90	7.63	40.54	0.016	0	66.21	8.65		自备井
13	C13	南高基七火厂	17/06/2001	82	7.52	42.74	0.024	0	47.29	8.45		村供水井
14	C14	城角庄	17/05/2001	90	7.42	97.61	0.02	0	165.52	19.62		自备井
15	C15	台头村	17/05/2001	40	7.68	48.22	0.004	0	89.85	10.99		农灌井
16	C16	东良厢效南机械厂	17/05/2001	40	7.5	86.04	0.008	0	279.01	8.48		自备井
17	C17	西三效	17/05/2001	50	7.47	78.59	0.028	0	174.97	25.36		农灌井
18	C18	典阳桥	18/05/2001	30	7.68	45.58	0.068	0	33.1			农灌井
19	C19	韩家楼	18/05/2001	30	7.65	62.15	0.016	0	42.56	11.72		农灌井
20	C20	刁桥村	18/05/2001	30	7.7	30.38	0.054	0	33.1			农灌井
21	C21	北关	18/05/2001	80	7.51	57.58	4	0	80.29	4.52		农灌井
22	C22	正定西洋村	18/05/2001	60	7.88	7.12	0.004	0	23.65			农灌井
23	C23	正定野外试验场	18/05/2001	52.5	7.34	54.7	0.02	0	89.85	10.93		农灌井
			25/09/2002		7.3	59.95	0	0	86.15	7.76	5.7	
24	C24	石家庄技校	18/05/2001	50	7.34	64.74	2.9	0.0013	61.48	9		农灌井
25	C25	吴家营	18/15/2001	50	7.59	37.79	0.032	0	108.77	6.96		农灌井
26	C26	赵林铺	18/05/2001	60	7.56	33.63	0.008	0	52.02			农灌井
27	C27	横山	19/05/2001	10	7.58	33.63	0.004	0	61.48	12.19		大口井
28	C29	鹿泉市百尺杆村	19/05/2001	30	7.71	31.93	0.004	0	42.56	8.61		村供水井
29	C30	田村	19/05/2001	20	7.35	43.46	0.02	0	42.56			大口井
30	V31	杜同西南	19/05/2001	30	7.54	31.49	0.016	0	42.56			农灌井
31	C34	李村卫生院	23/09/2002	30	7.1	23.96	0	0	37.51	6.39	4.1	自备井
32	C35	大河镇乡政府	23/09/2002	26	7.33	47.04	0	0	48.76	6.68	6.8	自备井
33	C37	南高营电厂排灰场	23/09/2002	80	7.54	66.54	0	0	52.51	14.74	5.7	自备井
34	C39	南高营东兴陶瓷厂	23/09/2002	90	7.42	49.51	0	0	52.51	6.75	6.4	自备井
35	C41	中仰陵村	24/06/2002	60	7.36	11.61	0	0	60.01	9.91	4.1	农灌井
36	C43	石市裕华区贾村	24/09/2002	61	7.12	85.77	0	0	183.8	7.5	6.2	农灌井
37	C44	地质局仓库	24/09/2002	41	7.88	2.65	0	0	22.51	8.61	4.1	自备井
38	C45	电化厂南墙外水井	24/09/2002	40	6.31	129.4	0.44	0	28.69	4.98	2.9	农灌井
39	C48	方台村农灌井	24/09/2002	27	6.8	70.66	9.2	0	138.78	13.3	3.5	农灌井
40	C49	石市印染厂	25/09/2002	89	6.96	74.23	0	0	90.02	10.15	6.9	自备井
41	C50	石市热电厂	25/09/2002	93	7.37	62.7	9.4	0	75.02	11.82	3	供水井
42	C55	孙村农灌井	25/09/2002	60	7.9	87.97	0	0	217.55	9.75	7.2	农灌井
43	C56	东简农灌井	25/09/2002	60	7.5	98.68	0	0	108.78	7.59	6.9	农灌井
44	C57	西三庄农灌井	25/09/2002	60	7.4	35.78	0	0	45.01	5.73	7.2	农灌井
潜在补给源												
45	C32	黄壁庄水库	23/09/2001	水库水	8.05	6.72	0.36	0	45.01	12.14	7.1	
47	C38	电厂排灰厂	23/09/2002	污水	8.73	39.35	0	0	63.77	6.34	4	
48	C42	东明渠	24/09/2002	污水	7.79	55.55	0	52	389.96	13.26	0.15	
49	C46	电化厂排污口	24/09/2002	污水	7.54	49.51	0.0016	0		7.41	5.8	
50	C47	方台村化肥厂排污	24/09/2002	污水	7.92	20.67	0	1160		81.99	0.3	
51	C52	白佛村菜地	24/09/2002	土样		167.1	0	1		13.33		
52	C54	贾村玉米地	24/09/2002	土样		152.65	0	0.75		3.91		

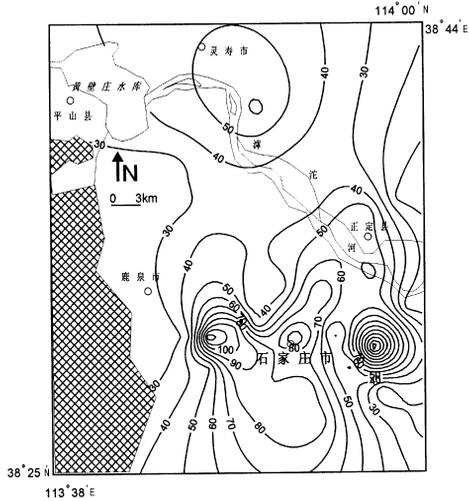


图 3 研究区地下水 NO_3^- 浓度等值线图

Fig. 3 Contours of NO_3^- concentrations in groundwater in the study area

为识别含水层中是否存在反硝化作用,作 ^{15}N 与 NO_3^- 相关图(图 4)结果显示不存在 ^{15}N 值随 NO_3^- 浓度减少而增加的趋势,说明含水层没有发生反硝化作用。另外,含水层为粗颗粒结构以及水中 DO 浓度较高(3~7.2 mg/L)也证明了这一点。因此,地下水的 NO_3^- - ^{15}N 值基本反映了源的氮同位素特征。

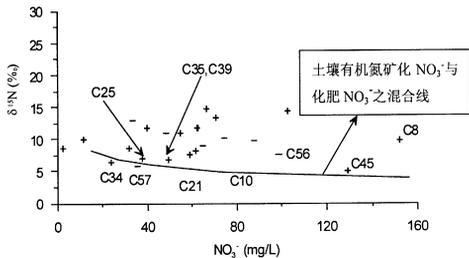


图 4 研究区地下水 ^{15}N 与 NO_3^- 之关系

Fig. 4 Relationship between ^{15}N and NO_3^- in groundwater in the study area

地下水氮同位素均值($+9.94\text{‰} \pm 4.40\text{‰}$)大于 $+8\text{‰}$ 和超过半数(65%)样品的氮同位素值大于 $+8\text{‰}$,都说明石家庄市地下水 NO_3^- 主要来源是粪便或污水。焦鹏程等^[12]的研究成果则为 1991 年 35 个样品的 NO_3^- 浓度均值为 36.64 mg/L, ^{15}N 含量在

$+4\text{‰} \sim +8\text{‰}$ 之间的样品数占取样总数的 68%,指示地下水 NO_3^- 污染主要来源于矿化的土壤有机氮,只有 23%的样品的氮同位素值大于 $+8\text{‰}$,指示地下水 NO_3^- 来源于粪便或污水。与之对比,说明现在(或包括此前的几年)石家庄市地下水 NO_3^- 污染源发生了根本性变化,即由原来以矿化的土壤有机氮为主变为以粪便或污水为主。这种污染源的改变也与郊区近年来养殖业发展迅速,大量鸡粪堆放和晾晒的情形相一致。如 C24 采自东北部郊区苹果园农灌井,附近是养鸡厂,其 NO_3^- - ^{15}N 值为 9‰,指示地下水 NO_3^- 来自鸡粪。由于鸡粪资源丰富,郊区菜农也常用鸡粪作肥料,如在城区东部、东南部和西部郊区取样点 C8、C41、C56 附近均有大量鸡粪露天堆放;由于日晒雨淋,包气带的强透水性,鸡粪淋滤液极易入渗到地下水中,加之水位降落漏斗的存在,又使鸡粪淋滤液极易随水流由郊区向市区汇集,致使研究区地下水 NO_3^- 浓度近年增长迅速。此外,市区为人口居住密集区,下水道建设不完善,粪便的污水渗漏也是一个来源。

图 5 显示 NO_3^- - ^{15}N 值大于 $+8\text{‰}$ 的等值线囊括了研究区大部分地区,表明研究区的粪便污染已成为地下水面状污染源。利用 NO_3^- 与 Cl^- 相关图可进一步说明这些受粪便影响的地下水 NO_3^- 是否受到东明渠污水的影响,因为东明渠污水含有大量工业废水,废水中 Cl^- 含量很高,在 NO_3^- 与 Cl^- 相关图上可见有些样品明显分野(图 6)。

样品 C2、C14、C16、C17、C28、C43、C48 和 C55 因它们的 Cl^- 含量较高, NO_3^- 含量较低而位于下方,这些取样点大部分分布在研究区南部。南部是东明渠污水行水区 and 历史时期的污灌区,反映这些取样点地下水 NO_3^- 受到来自东明渠污水的渗漏和历史时期污灌的影响。

样品 C8、C56、C1、C11、C49 因它们的 Cl^- 含量较低, NO_3^- 含量较高而位于上方,其中取自西部菜地的样品 C56 其 ^{15}N 为 $+7.56\text{‰}$,落在矿化的土壤有机氮典型值域内,但是由于其 NO_3^- 浓度很高,为 98.68 mg/L,取样点附近又堆有大量厩肥,因此取样处地下水 NO_3^- 应来源于厩肥和土壤有机氮的混合;其余样品的 NO_3^- 浓度高, ^{15}N 值均大于 $+9\text{‰}$,落在粪便典型值域内,可以说明这些取样点地下水 NO_3^- 主要来自粪便污染。

从图 5 还可看出, ^{15}N 值小于 $+8\text{‰}$ 的等值线在西北部径流区分布面积较大(C34、C35、C57),其它

(1) 加强对郊区养殖场粪便管理, 严禁鸡粪露天堆放和晾晒, 鸡粪堆放处必须有水泥地衬底, 加盖防雨棚, 以防鸡粪遭雨淋入渗到地下水中, 最佳管理方法是有机肥无害化处置。

(2) 加强对郊区菜地厩肥管理, 堆放处也应衬底和加盖, 提高肥料利用率, 严禁大水漫灌, 实现使用缓效肥和滴灌策略。

(3) 加强城市污水管道建设, 查明和修复渗漏的管道, 提高城市污水处理率, 改造东明渠排污渠, 以防污水渗漏。

(4) 加强对化肥厂污水的管理, 实现污水达标排放, 此外, 应对化肥厂周围地下水进行更详细的调查, 以查明污染范围和程度, 因为化肥厂污水含氮量异常高(NH_4^+ 浓度为 1.160 mg/L), 是研究区地下水 NO_3^- 潜在的一个大污染源。

致谢 感谢沈照理教授、钟佐遵教授和王东升研究员在采样设计、数据解释等方面的指导和讨论。

参考文献(References):

- [1] Gilli G, Corao G, Favilli S. Concentrations of nitrate in drinking water and incidence of gastric carcinomas: First descriptive study of the Piemonte region, Italy [J]. *The Science of Total Environment*, 1984, 34: 35-48.
- [2] Rademach JJ, Young TB, Kanarek M S. Gastric cancer mortality and nitrate levels in Wisconsin drinking water [J]. *Archives of Environmental Health*, 1992, 47: 292-294.
- [3] Heaton T H E. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: A review [J]. *Chemical Geology*, 1986, 59: 87-102.
- [4] Wassenaar L. Evaluation of the origin and fate of nitrate in the Abbotford aquifer using the isotopes of ^{15}N and ^{18}O in NO_3^- [J]. *Applied Geochemistry*, 1995, 10: 391-405.
- [5] Battaglin W A, Kendall C, Goolsby D A, et al. Plan of study to

determine if the isotopic ratios ^{15}N and ^{18}O can reveal the sources of nitrate discharged by the Mississippi river into the Gulf of Mexico (US Geological Survey Open-file Report 97-230) [EB/OL]. <http://www.rcolka.cr.usgs.gov/midconherb/isocprop.final.html>.

- [6] Kreidler C W. Determining the Source of Nitrate in Ground Water by Nitrogen Isotope Studies [R]. Report of investigations No. 83. Bureau of Economic Geology, the University of Texas at Austin, Austin, Texas 78712. 1975.1-57.
- [7] Kreidler C W. Nitrogen-isotope ratio studies of soils and groundwater nitrate from alluvial fan aquifers in Texas [J]. *Journal of Hydrology*, 1979, 42: 147-170.
- [8] Gornly J R, Spalding R F. Sources and concentrations of nitrate-nitrogen in ground water of the Central Platte Region, Nebraska [J]. *Ground Water*, 1979, 3: 291-301.
- [9] Komar S C, Henry W, Anderson Jr. Nitrogen isotopes as indicators of nitrate sources in Minnesota Sand-Plain aquifers [J]. *Ground Water*, 1993, 31(2): 260-270.
- [10] Rivers C N, Barrett M H, Hiscock K M, et al. Use of nitrogen isotopes to identify nitrogen contamination of the Sherwood sandstone aquifer beneath the city of Nottingham, United Kingdom [J]. *Hydrogeology Journal*, 1996, 4(1): 90-102.
- [11] Shao Yisheng (邵益生), Ji Shan (纪杉). Applications of the nitrogen isotope method to studying impacts of irrigation with sewage on groundwater with nitrogen pollution [J]. *Geotechnical Investigation & Surveying (工程勘察)*, 1992, (4): 37-41 (in Chinese).
- [12] Jiao Pengcheng (焦鹏程), Yang Sugeng (杨素更), Wang Dongsheng (王东升), et al. Studies on Nitrogen Isotope Constituents of Groundwater and Their Applications [R]. Project report supported by Geology Foundation, Contract No. 89018, Institute of Hydrogeology and Engineering Geology, Ministry of Geology and Mineral, 1992 (in Chinese).
- [13] Jiao Pengcheng (焦鹏程). $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ratios of ground water nitrate in Shijiazhuang City [J]. *Bulletin of Chinese Academy of Geological Sciences (地球学报——中国地质科学院院报)*, 1996, 17 (Supp): 181-188 (in Chinese).

USING NITROGEN ISOTOPE TECHNIQUES TO IDENTIFY
THE SOURCES OF THE NITRATE CONTAMINATION TO
THE GROUNDWATER BENEATH SHIJIAZHUANG CITY

ZHANG Cui-yun^{1,2}, ZHANG Sheng², LI Zheng-hong², LIU Shao-yu²

(1. School of Water Resource and Environmental Engineering Department, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2, Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geology, Shijiazhuang 050061, China)

Abstract NO₃ contamination in groundwater is one of the major problems confronted by groundwater management for Shijiazhuang City. In this study, nitrogen isotopes and hydrochemistry for groundwater and various potential recharge sources were investigated to determine and identify the extent and sources of contamination from NO₃ in the groundwater beneath Shijiazhuang City. Inorganic nitrogen compounds in the groundwater mainly existed in the species of NO₃, whose concentrations ranged from 2.65 to 152.1 mg/L with a mean of 54.88 ± 31 mg/L (n = 44). Some 48% of the total samples had NO₃ concentrations, which exceeded the drinking water standard of 50 mg/L. The ¹⁵N values of groundwater ranged from +4.53‰ to +25.36‰ with a mean of +9.94‰ ± 4.40‰ (n = 34). Of the 34 samples analyzed, 22 samples (65%) had greater ¹⁵N than +8‰. Compared with that in 1991, nitrogen isotopic compositions indicated that the major sources of NO₃ in groundwater changed from mineralized soil organic nitrogen at that time to animal wastes or sewage at present. From the analysis of Cl⁻, NO₃⁻ in the groundwater in the southern part was also affected by sewage from Dongmिंगqu channel. The remaining 12 samples had a nitrogen isotopic signature of +4‰ ~ +8‰, of which heavier end (+6‰ ~ +8‰) suggested that NO₃⁻ mainly come from soil organic nitrogen mineralized and lighter end (+4‰ ~ +6‰) was indicative of NO₃⁻ from effluents, which had weak ammonia volatilization and rapid filtration, discharged by fertilizer plants. Based on these studies, the measurements of groundwater management were recommended.

Key words Nitrogen isotope; Sources of nitrate contamination; Groundwater management; Shijiazhuang City.