

基于氮氧同位素示踪的滨州市水体 硝酸盐污染来源解析*

魏守才¹⁾ 刘京涛^{1)†} 夏江宝¹⁾ 马良²⁾

(1)滨州学院山东省黄河三角洲生态环境重点实验室, 256600, 山东滨州; (2)山东省水利科学研究院, 250014, 山东济南)

摘要 利用硝酸盐氮氧双同位素技术和同位素混合模型,对滨州市水体硝酸盐的氮氧同位素组成进行分析,在此基础上进行硝酸盐污染溯源,确定各污染源的贡献率.结果表明:研究区地表水和地下水硝酸盐质量浓度分别为0~168.07、0~336.04 mg·L⁻¹,超标率分别为8.70%和27.78%;从河流上游到下游,地表水硝酸盐污染有加重的趋势,地下水硝酸盐污染空间变异性较大.地表水和地下水 $\delta(^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-)$ 范围分别为4.02‰~10.10‰、9.07‰~18.75‰, $\delta(^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-)$ 范围分别为2.24‰~6.14‰、4.93‰~10.64‰;有机肥和污水是本地地表水和地下水硝酸盐污染的主要来源,其平均贡献率分别为45%和81%,其次为含氮化肥,分别占26%和17%.通过定量分析地表水及地下水硝酸盐污染来源,可以为本地区制定防治水体污染措施提供科学依据.

关键词 硝酸盐;同位素示踪;溯源分析; $\delta(^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-)$; $\delta(^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-)$

中图分类号 X52

DOI: 10.12202/j.0476-0301.2020426

目前,地表水和地下水中硝酸盐(NO_3^-)污染日益严重,已成为一个全球性的环境问题^[1-2].水体中过量的 NO_3^- 易引起富营养化,导致水生生态系统严重退化^[3].饮用水中过量的 NO_3^- 进入人体后,将诱发高铁血红蛋白血症,也会增加人体患癌症等疾病的风险^[4].地表水和地下水 NO_3^- 污染的来源主要有农业氮肥的过量施用^[5-6]、污水渗漏、垃圾填埋以及土壤自身 NO_3^- 淋溶^[7]等.水体中 NO_3^- 污染来源众多,污染后治理难度非常大,最佳的防控办法就是找到污染源,切断污染途径.利用可靠方法明确水体 NO_3^- 污染来源及其各自贡献率成为一个重要的科学和现实问题.

水体 NO_3^- 来源识别研究中,传统方法是通过调查污染区土地利用状况,结合污染区水体的物理化学特征来判别 NO_3^- 污染源,但该方法获得的结果存在很大的不确定性.随着同位素技术的发展,研究人员将其运用到 NO_3^- 污染来源解析上,这种方法经历了由 ^{15}N 单同位素向 ^{15}N 、 ^{18}O 双同位素发展^[8-9].不同 NO_3^- 污染源,如化肥、土壤、畜禽粪便及污水等具有不同的 $\delta(^{15}\text{N})$ 和 $\delta(^{18}\text{O})$ 值^[10-11],所以利用 NO_3^- 氮氧同位素可以定性识别 NO_3^- 来源.由于同位素值重叠性,该方法并不能精确量化各污染源的贡献比例.针对这一

问题,近年来学者开始利用 NO_3^- 氮氧双同位素技术结合同位素混合模型来定量研究 NO_3^- 来源^[3,12].Philips等^[13]提出了基于线性混合定律的IsoSource稳定同位素混合模型,分析污染水体中 NO_3^- 同位素值与不同来源 NO_3^- 同位素值的关系,计算其污染贡献比例.该模型被许多学者用于计算水体 NO_3^- 来源比例^[12,14-15].利用 NO_3^- 氮氧双同位素法结合稳定同位素混合模型,是目前判别水体 NO_3^- 污染来源最可靠最先进的方法,这种方法既可以定性分析 NO_3^- 污染来源种类,也可以定量计算各污染源贡献率.

黄河三角洲地区是我国重要的农业集约化生产区,氮肥施用量远远超过作物吸收能力,造成该地区地表水和地下水 NO_3^- 污染较为严重^[16],局部地下水 NO_3^- 超标率($>50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)达到87%^[17].徒骇河及其支流是黄河三角洲地区重要水系,是滨州市重要的工业及农业用水来源.农业生产中大量化肥和农药的施用、城市生活污水排放、工业废水排放等,致使滨州市境内徒骇河水系地表和地下水氮素污染严重.明确该地区地表和地下水 NO_3^- 时空分布特征,解析 NO_3^- 污染来源和贡献率,可为本地区制定合理政策、减少水体 NO_3^- 污染提供理论依据和数据支持.

* 国家十三五重点研发计划资助课题(2017YFC0505904);山东省自然科学基金资助项目(ZR2019PC023);山东水土保持学会重点领域创新项目(2018001)

† 通信作者:刘京涛(1978—),男,教授,博士.研究方向:稳定同位素生态学. E-mail: ljteco@126.com

收稿日期:2020-07-15

1 材料与方 法

1.1 研究区概况与采样点选择 研究区位于黄河三角洲腹地的滨州市境内徒骇河流域,主要覆盖滨州市黄河以北县市(图 1)。属于典型黄河三角洲农业区,农业面源污染是水体 NO_3^- 污染的重要来源之一。作物种植以小麦、玉米为主,经济作物主要有棉花、蔬菜、果树等。属于温带大陆性季风气候,多年平均气温为 $14.7\text{ }^\circ\text{C}$,多年平均降水量为 523.4 mm ,降水集中在6—9月。研究区内徒骇河主河道长度约为 150 km ,其支流主要有沙河、秦口河。本地区地下水埋深较浅,土壤以潮土为主。

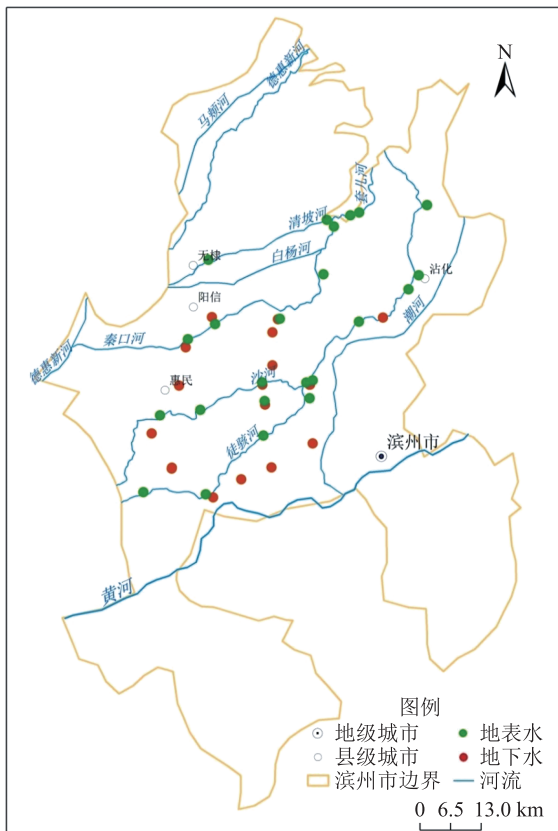


图 1 研究区及采样点分布

地表水采样点设置原则:徒骇河主河道及其主要支流每一水功能区的起始断面、终止断面及支流汇入主河道断面各设置 1 个采样点;主河道及支流流经城镇处,主要生活污水、工业污水、畜牧养殖污水排污口附近各布置 1 个采样点;主河道及支流每隔 10 km 设置 1 个采样点,使样点相对均匀分布于整个水系,共设置 23 个地表水采样点;地下水采样点共设置 18 个,均匀分布在研究区内(图 1)。

1.2 样品采集 2019 年 4 月进行样品采集,用液体采样器采集河流水面以下 0.5 m 深处的水体样品。

地下水样品为浅层地下水,采样井井深全部在 15 m 以内,埋深在 6 m 以内,绝大部分为 $3\sim 5\text{ m}$ 。对于封闭式水井,抽取 5 min 后再取样,保证所取地下水新鲜;对于敞口式水井,用液体采样器采集水面以下 0.5 m 深处的水体样品。每个采样点采集 3 瓶(100 mL)样品,密封后放入保温箱中冷藏带回实验室,现场调查及测定采样点周围环境特点、排污情况、地下水埋深、井深、EC、pH 等指标,并记录每个采样点的经纬度坐标。同时采集当地农业活动中常用的化肥及有机肥、污水和土壤等 NO_3^- 污染源样品。

1.3 样品分析与测试 水体样品用 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤后,用离子色谱测定 NO_3^- 等离子含量。河水、地下水、污水样品带回实验室后用 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤,冷冻保存用于 NO_3^- 氮氧同位素值的测定。其中河水和地下水样品共选择了 20 个 NO_3^- 质量浓度较高,或者其采样点周围存在明显污染源的样品,进行氮氧同位素值测定。化肥及有机肥等固体样品风干后磨碎过 100 目筛,用同位素质谱仪测定其氮氧同位素值。液体样品 NO_3^- 氮氧同位素值,在中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所环境稳定同位素实验室运用细菌反硝化法进行测定^[18];固体样品氮氧同位素值测定,在山东省黄河三角洲生态环境重点实验室进行。

1.4 稳定同位素混合模型 测得样品 $\delta(^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-)$ 、 $\delta(^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-)$ 值和各污染源 $\delta(^{15}\text{N})$ 、 $\delta(^{18}\text{O})$ 值后,运用 IsoSource 稳定同位素混合模型计算各污染源对地下水 NO_3^- 的污染贡献比例。其模型可表示为

$$\delta(^{15}\text{N}) = \delta_1(^{15}\text{N}) \cdot F_1 + \delta_2(^{15}\text{N}) \cdot F_2 + \delta_3(^{15}\text{N}) \cdot F_3, \quad (1)$$

$$\delta(^{18}\text{O}) = \delta_1(^{18}\text{O}) \cdot F_1 + \delta_2(^{18}\text{O}) \cdot F_2 + \delta_3(^{18}\text{O}) \cdot F_3, \quad (2)$$

$$F_1 + F_2 + F_3 = 1, \quad (3)$$

式中: $\delta(^{15}\text{N})$ 、 $\delta(^{18}\text{O})$ 表示测得的样品 NO_3^- 氮、氧同位素值; $\delta_1(^{15}\text{N})$ 、 $\delta_1(^{18}\text{O})$ 的下标为 1、2、3 分别表示 3 种不同污染来源的氮氧同位素组成标准值; F_1 、 F_2 、 F_3 分别表示 3 种不同污染来源的贡献率。

2 结果与讨论

2.1 地表水和地下水水化学特征 如表 1 所示,研究区地表水 pH 均 >7 ,表明本地区地表水普遍呈中碱性,其主要原因:1)本地区土壤盐度高,大量盐分淋溶进入地表水;2)距海近,受海水的影响较大。S5、S6、S7 这 3 个采样点距海最近,间歇性受到海水潮汐的影响,其 EC 值最大,均 $>35000\text{ }\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。3 个采样点 Cl^- 和 SO_4^{2-} 质量浓度明显高于其他河段,尤以

Cl⁻最突出(表1),这也体现了海水对3个采样点水质的影响.S7位于工业区的下游,受工业污水影响严重,也导致其较高的EC.在全部23个地表水采样点中,S16的EC、Cl⁻和SO₄²⁻质量浓度都明显低于其他采样点,这是因为S16采样点位于饮用水水源保护地内,其水源直接来自于“引黄工程”,受本地环境影响较小,水质最好.

表1 研究区地表水水化学特征

编号	采样点	EC/ ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	pH	质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)		
				NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
S1	三河湖	2 870	8.14	16.50	441	516
S2	刘甄家	2 940	8.34	16.39	447	596
S3	大王家	2 610	8.17	12.12	408	503
S4	黄升	2 480	8.20	13.20	2 344	738
S5	富国	37 700	8.16	39.70	18 888	2 991
S6	沾化	40 500	7.71	43.31	13 773	2 482
S7	工业区	39 400	7.88	168.07	13 445	2 478
S8	黄河岛	6 580	7.96	14.95	1 516	655
S9	羊屋子	7 210	8.24	25.78	1 738	841
S10	牛王庄	9 120	8.07	30.68	2 253	1 077
S11	西埕	7 920	8.33	40.21	2 000	953
S12	下洼	12 040	8.59	52.33	3 130	1 461
S13	无棣	3 300	8.15	5.20	601	379
S14	申桥	2 000	8.27	9.22	257	396
S15	刘成	1 720	7.94	6.31	201	341
S16	大朱家	1 020	7.95	20.53	99	177
S17	史马	2 450	8.79	5.46	399	442
S18	孙拉子	5 150	8.05	12.28	1 087	641
S19	河流	5 870	9.03	0	1 011	1 440
S20	长庄	2 010	8.19	17.73	319	288
S21	梁家	2 670	8.35	8.58	467	441
S22	河东	2 450	8.29	7.80	370	445
S23	白桥	4 350	7.99	10.51	890	664
平均值		8 885±	8.21±	25.08±	2 874±	911±
		12 314	0.29	34.11	5 098	768

对于地下水(表2),除G14的pH为6.87外,其余都>7,说明研究区地下水以中碱性为主,其原因与地表水为中碱性相同.G14之所以略呈弱酸性可能是由于采样水井靠近厕所,厕所污水渗入到地下,造成地下水污染,较大程度上改变了地下水的水化学特性.这一原因也导致G14的EC值(15020 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)、Cl⁻质量浓度(4134 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)和SO₄²⁻质量浓度(1520 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)都为最高.G3、G17、G18 3处地下水EC也

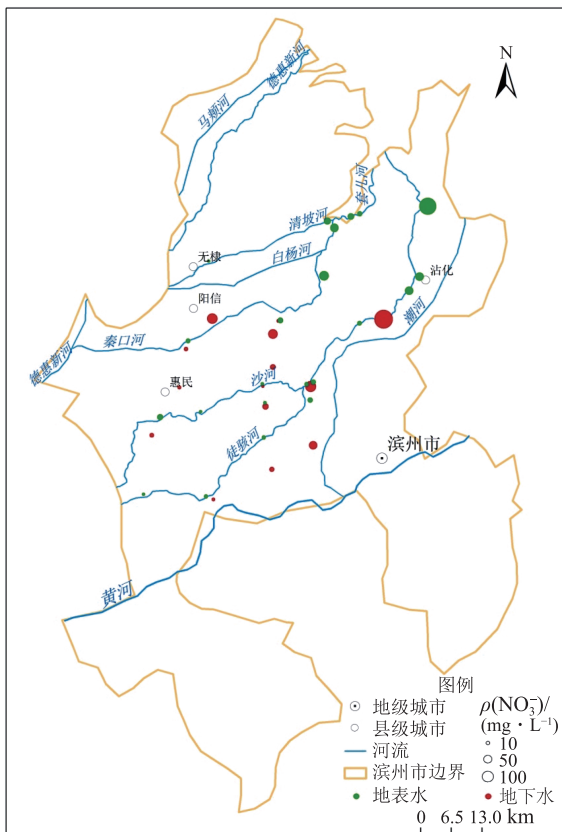
较高,均>6000 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.主要原因是这3个采样点地下水埋深较浅,均在3 m以内,都位于村庄内,且附近有厕所或者生活垃圾堆放,污染物容易淋溶进入地下水.可见村镇的地下水环境受到人类活动影响明显^[12].相反地,G11因为地下水埋深较深,且远离村庄,受地上渗水影响最小,保持着最初始水的化学性质,最小EC,最小Cl⁻和SO₄²⁻质量浓度,以及最大pH,见表2.

2.2 硝酸盐污染特征及来源初步分析 研究区地表水NO₃⁻质量浓度超标率较低(表1,图2),只有3个采样点>50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水质监测标准,超标率为8.70%,平均质量浓度为25 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.其中最高值出现在S7,此采样点位于工业区下游,河水受工业污水影响较大,NO₃⁻质量浓度达到168.07 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.另一个超过水质标准的采样点为S12,其NO₃⁻质量浓度为52.33 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,此采样点位于河流流经城镇处,岸边堆放有大量居民生活垃圾,造成此河段NO₃⁻污染严重.这2个采样点的污染类型为点源污染,其污染程度受季节变化等因素的影响较小,表现为恒定的氮污染负荷^[19].S13、S14、S15、S17、S19、S21、S22地表水NO₃⁻质量浓度较低,均<10 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.其中S14、S15距黄河较近,受黄河水影响较大,水质较好;S13、S17、S19、S21、S22这5个采样点河段均生长有大量水草,对N等营养元素的吸收利用率高^[20],导致NO₃⁻质量浓度较低,其中尤以S19最明显.总体来说,除有工业或生活污水影响河段外,研究区地表水NO₃⁻质量浓度普遍较低,主要原因是本次采样在4月份进行,此前降雨量很少,加之农田施肥尚未开始,所以农田氮肥淋失进入河流的量非常少,况且大部分采样点河段生长有水草,对河水中的NO₃⁻具有吸收作用.空间分布方面,从上游到下游NO₃⁻污染有逐渐加重的趋势(图2),这主要是因为人类活动,如生活和工业污水排放、垃圾堆放、农业面源污染等,对河流NO₃⁻污染影响的叠加效应造成的^[21].

相较于地表水,研究区地下水的NO₃⁻质量浓度和超标率较高,其质量浓度为0~336 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,平均51 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,其中有5个采样点NO₃⁻质量浓度>50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,超标率为27.78%.地下水NO₃⁻质量浓度标准差较大,说明本地区地下水NO₃⁻污染空间变异性较大,这可能与NO₃⁻污染来源多样有关.其中G3 NO₃⁻质量浓度最高,为336.04 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,该采样点位于农户家中,地下水埋深浅(2.5 m左右),农户生活污水直接在院内排放,容易渗入地下水.G1、G12的NO₃⁻质量浓度较高,均>100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (表2).G1采样水井为敞口井,井水中枯枝落叶较多,分解后产生较多的

表 2 研究区地下水采样点信息及水化学特征

编号	采样点	井深/m	土地利用情况	EC/($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	pH	离子质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)		
						NO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}
G1	王素先	5	村庄	4 200	7.58	122.70	804	819
G2	水文化馆	5	景区	1 920	7.62	12.84	248	361
G3	道口	4	村庄	6 260	7.13	336.04	283	561
G4	郭家村	10	村庄	4 030	7.45	27.53	535	904
G5	丁家庄	10	村庄	4 170	7.73	0	631	875
G6	陈于	12	村庄	1 780	7.27	12.27	187	200
G7	大车吴	11	村庄	2 240	7.37	0	282	334
G8	大车吴	10	农田	1 680	7.58	0	167	248
G9	后屯	10	村庄	1 620	7.61	20.83	167	181
G10	惠民	15	城镇	4 900	7.03	12.79	979	816
G11	郭家	20	农田	1 040	7.93	17.12	114	187
G12	阳信	8	城镇	5 410	7.26	104.66	1 025	731
G13	长庄	7	村庄	3 130	7.52	14.75	524	370
G14	水落坡	5	城镇	15 020	6.87	91.25	4 133	1 520
G15	道王	5	村庄	5 330	7.60	29.08	1 107	383
G16	梁家	10	农田	3 110	7.44	8.87	534	341
G17	河套孙	10	农田	6 650	7.71	36.81	1 211	1 104
G18	宿家	8	城镇	6 960	7.10	75.17	1 241	1 175
平均值				4 413±3 232	7.43±0.28	51.26±80.47	843±917	617±393

图 2 研究区地表水和地下水 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 分布

NO_3^- ; G12 紧邻加油站厕所, 厕所污水可能渗入地下水, 造成 NO_3^- 污染, 这点从该样品较高的 EC 值也可以得到验证. 同样的情况也发生在 G14 水落坡加油站地下水样品中. G5、G7、G8 这 3 个采样点距黄河或者引黄渠较近, 地下水水质受黄河水影响较大^[22], NO_3^- 质量浓度极低.

1989 年之前, 黄河三角洲地区地表水 NO_3^- 质量浓度平均值 $< 2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 2015 年^[21] 上升为 $16.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 本研究所测定的滨州市地表水 NO_3^- 平均质量浓度已达到 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 这表明随着经济的发展, 人类活动对地表水影响逐渐加剧, 黄河三角洲地区地表水 NO_3^- 污染有加重的趋势. 20 世纪 80 年代时, 滨州市浅层地下水 NO_3^- 质量浓度大多数都 $< 2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 少数分布在 $20 \sim 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 尚无 $> 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的区域. 至 2010 年, 地下水 NO_3^- 质量浓度 $> 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的地区大幅度增加, 最高为 $265 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 主要分布在滨城区、惠民县和无棣县^[17]. 本研究发现目前地下水 NO_3^- 质量浓度为 $10 \sim 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的样品占全部样品的 44%, 最高为 $336 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

2.3 硝酸盐污染来源贡献率解析 由于不同来源的 NO_3^- 污染源具有不同的 $\delta(^{15}\text{N})$ 和 $\delta(^{18}\text{O})$ 值, 所以利用 NO_3^- 氮氧同位素可以定性识别 NO_3^- 来源^[10, 23]. 研究区

地表水 $\delta(^{15}\text{N}-\text{NO}_3)$ 和 $\delta(^{18}\text{O}-\text{NO}_3)$ 值的范围分别为 4.02‰~10.10‰、2.24‰~6.14‰, 地下水 $\delta(^{15}\text{N}-\text{NO}_3)$ 和 $\delta(^{18}\text{O}-\text{NO}_3)$ 值的范围分别为 9.07‰~18.75‰、4.93‰~10.64‰. 水体中 NO_3^- 没有发生明显反硝化作用, 是利用氮氧同位素技术进行 NO_3^- 污染溯源分析的重要前提^[15, 24]. 一般认为, 水体中溶解性氧质量浓度 $\rho(\text{DO}) < 2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时才会发生反硝化作用^[23, 25]. 本研究所有采样点 $\rho(\text{DO})$ 都 $> 3.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 因此, 可以判定研究区地表水和地下水中没有发生明显反硝化作用. 由图 3 也可以看出, 绝大部分样品的氮氧同位素值都不在反硝化的趋势线上, 故可用氮氧同位素方法对 NO_3^- 污染来源进行识别. 由 NO_3^- 氮氧同位素值分布(图 3)可知, 研究区地表水 NO_3^- 主要来源于污水和有机肥、含 N 化肥和土壤 N; 对于地下水来说, 其 NO_3^- 盐氮氧同位素值几乎全部在污水和有机肥的 NO_3^- 氮氧同位素值范围内, 表明污水和有机肥是研究区地下水 NO_3^- 污染的最主要来源. 无论地表水还是地下水, 其 NO_3^- 氮氧同位素值都与大气沉降的范围存在较大差距, 这就排除了研究区水体 NO_3^- 主要来自大气沉降的可能性.

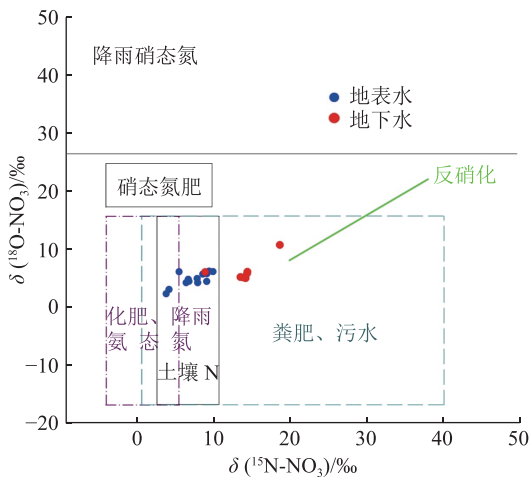


图 3 研究区地表水和地下水 NO_3^- 氮氧同位素值分布

选择污水和有机肥、含 N 化肥、土壤有机氮作为 3 个污染源, 将其 $\delta(^{15}\text{N}-\text{NO}_3)$ 和 $\delta(^{18}\text{O}-\text{NO}_3)$ 值(表 3)代入稳定同位素混合模型, 对地表水和地下水各采样点 NO_3^- 污染来源进行定量解析. 结果表明: 研究区地表水 NO_3^- 污染主要来自于污水和有机肥, 占 22%~61%, 平均为 $(45 \pm 13)\%$; 不同采样点含 N 化肥和土壤有机氮的贡献率差异较大, 其中: 含 N 化肥的贡献率范围为 1%~51%, 平均值为 $(26 \pm 14)\%$; 土壤有机氮的贡献率范围为 1%~77%, 平均值为 $(29 \pm 23)\%$ (表 4). S10、S11、S12 这 3 个采样点 NO_3^- 的来源中, 污水和有机肥的贡献率都 $> 50\%$, 其主要原因是这

3 个采样点位于沾化冬枣种植区, 冬枣种植需要施用大量有机肥, 随降水和灌溉水淋溶进入河流. S16 为水源保护地地表水样品, 水质较好, 受污水和有机肥、含 N 化肥污染较轻, 其 NO_3^- 污染的主要来源为土壤有机氮, 占 65%.

表 3 硝酸盐不同污染源氮氧同位素标准值 ‰

污染源	$\delta(^{15}\text{N}-\text{NO}_3)$	$\delta(^{18}\text{O}-\text{NO}_3)$
污水和有机肥 ^[26]	15.98	4.70
含氮化肥(自测)	0.70	8.30
土壤N(自测)	0.60	1.50

表 4 各采样点硝酸盐氮氧同位素值及各污染源贡献率

编号	采样点	同位素值/‰		污染贡献率/%		
		$\delta(^{18}\text{O})$	$\delta(^{15}\text{N})$	污水和有机肥	含N化肥	土壤有机氮
S1	三河湖	4.38	6.98	41	23	36
S2	刘甄家	5.70	9.30	56	35	9
S3	大王家	6.14	9.58	58	41	1
S5	富国	4.73	6.89	41	28	31
S6	沾化	6.04	5.69	33	51	16
S7	工业区	4.86	8.04	48	27	25
S9	羊屋子	4.14	6.61	39	20	41
S10	牛王庄	4.14	8.11	49	16	35
S11	西埕	4.36	9.28	56	16	28
S12	下洼	6.06	10.10	61	38	1
S15	刘成	5.63	8.76	53	36	11
S16	大朱家	2.97	4.39	25	10	65
S20	长庄	2.24	4.02	22	1	77
平均值		4.72 ± 1.21	7.52 ± 1.96	45 ± 13	26 ± 14	29 ± 23
G1	王素先	5.05	14.00	87	11	2
G3	道口	4.93	14.33	89	9	2
G7	大车吴	5.11	13.66	85	13	2
G12	阳信	5.75	14.53	85	15	0
G14	水落坡	6.01	14.54	83	17	0
G17	河套孙	5.97	9.07	55	40	5
G18	宿家	10.64	18.75	—	—	—
平均值 ^a		5.47 ± 0.49	13.36 ± 2.13	81 ± 13	17 ± 11	2 ± 2

^a G18 的值未计算在内; — 表示未得到有效值, 可能原因是本采样点硝酸盐污染另有其他主要来源.

地下水 NO_3^- 污染主要来自于污水和有机肥, 占 55%~89%, 平均为 $(81 \pm 13)\%$; 其次为含 N 化肥, 占 9%~40%, 平均为 $(17 \pm 11)\%$; 土壤有机氮所占比例最小, 为 0%~5%, 平均为 $(2 \pm 2)\%$ (表 4). 其中 G3 采样点为居民家中浅层地下水井, 生活污水直接排放, 容

易下渗污染地下水,同位素混合模型结果表明,其 89% 的氮污染来源为污水和有机肥,为所有采样点中比例最高的一个,这与现场调查的结果一致. G12 和 G14 都为加油站冲厕用水,其粪便污水渗入地下水,所以这 2 个采样点 NO_3^- 污染来自于污水和有机肥的比例高达 85% 和 83%. G17 采样点为敞口井,位于村庄和农田的结合处,所以其主要 NO_3^- 污染源除污水和有机肥外(55%),还有很大一部分来自于含 N 化肥(40%). 基于目前的 3 种氮污染来源,同位素混合模型不能计算出 G18 样品各污染源的贡献比例,其原因可能是本采样点 NO_3^- 污染另有其他主要来源. 现场调查发现,采样点周围为机动车维修点,其产生的污水含有大量油污等有机污染物,向下渗漏后污染地下水.

3 结论

1) 随着经济发展,滨州市地表水和浅层地下水 NO_3^- 污染有逐渐加重的趋势,其中浅层地下水超标率已达到 28%,地表水和地下水 NO_3^- 最大质量浓度分别为 168 和 $336 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 基于现场调查,主要污染源为工业及生活污水、居民生活垃圾堆放、厕所污水渗漏等.

2) NO_3^- 氮氧同位素混合模型分析表明,研究区地表水 NO_3^- 污染源主要为污水和有机肥,平均贡献率为 45%. 含 N 化肥和土壤有机氮的贡献率相当,分别为 26% 和 29%; 地下水 NO_3^- 污染主要来自于污水和有机肥,平均贡献率高达 81%. 同位素混合模型评估的污染来源情况与现场调查结论一致.

4 参考文献

- [1] 李艳利,杨梓睿,尹希杰,等. 太子河下游河流硝酸盐来源及其迁移转化过程[J]. 环境科学, 2018, 39(3): 1076
- [2] MAS-PLA J, MENCIO A. Groundwater nitrate pollution and climate change: learnings from a water balance-based analysis of several aquifers in a western Mediterranean region (Catalonia)[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(3): 2184
- [3] XU S G, KANG P P, SUN Y. A stable isotope approach and its application for identifying nitrate source and transformation process in water[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(2): 1133
- [4] GALLOWAY J N, TOWNSEND A R, ERISMAN J W, et al. Transformation of the nitrogen cycle: recent trends, questions, and potential solutions[J]. Science, 2008, 320(5878): 889
- [5] MANEVSKI K, BØRGESSEN C D, LI X X, et al. Optimising crop production and nitrate leaching in China: measured and simulated effects of straw incorporation and nitrogen fertilisation[J]. European Journal of Agronomy, 2016, 80: 32
- [6] MUELLER N D, GERBER J S, JOHNSTON M, et al. Closing yield gaps through nutrient and water management[J]. Nature, 2012, 490(7419): 254
- [7] ANORNU G, GIBRILLA A, ADOMAKO D. Tracking nitrate sources in groundwater and associated health risk for rural communities in the White Volta River basin of Ghana using isotopic approach ($\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ and ^3H)[J]. Science of the Total Environment, 2017: 603
- [8] POPESCU R, MIMMO T, DINCA O R, et al. Using stable isotopes in tracing contaminant sources in an industrial area: a case study on the hydrological basin of the Olt River, Romania[J]. Science of the Total Environment, 2015, 533: 17
- [9] 张千千, 缪丽萍, 孙继朝, 等. 稳定同位素识别水体硝酸盐污染来源的研究进展[J]. 长江流域资源与环境, 2015, 24(5): 742
- [10] WANG S Q, ZHENG W B, CURRELL M, et al. Relationship between land-use and sources and fate of nitrate in groundwater in a typical recharge area of the North China Plain[J]. Science of the Total Environment, 2017, 609(1): 607
- [11] BATEMAN A S, KELLY S D. Fertilizer nitrogen isotope signatures[J]. Isotopes in Environmental and Health Studies, 2007, 43(3): 237
- [12] 曹胜伟, 费宇红, 田夏, 等. 硝酸盐污染氮氧同位素溯源及贡献率分析: 以南阳地区为例[J]. 水文地质工程地质, 2019, 46(2): 82
- [13] PHILLIPS D L, KOCH P L. Incorporating concentration dependence in stable isotope mixing models[J]. Oecologia, 2002, 130(1): 114
- [14] DEUTSCH B, MEWES M, LISKOW I, et al. Quantification of diffuse nitrate inputs into a small river system using stable isotopes of oxygen and nitrogen in nitrate[J]. Organic Geochemistry, 2006, 37(10): 1333
- [15] 尹玉龙, 王周锋, 王文科, 等. 利用氮氧同位素定量识别地下水中硝酸盐来源[J]. 水资源与水工程学报, 2015, 26(5): 104
- [16] BAI Z H, LU J, ZHAO H, et al. Designing vulnerable zones of nitrogen and phosphorus transfers to control water pollution in China[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(16): 8987
- [17] 张丽娟, 巨晓棠, 刘辰琛, 等. 北方设施蔬菜种植区地下水硝酸盐来源分析: 以山东省惠民县为例[J]. 中国农业科学, 2010, 43(21): 4427
- [18] 徐春英, 李玉中, 李巧珍, 等. 土壤浸提液中硝酸盐氮氧同位素组成的反硝化细菌法测定[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(9): 1829

- [19] LI H Y, HOPKE P K, LIU X D, et al. Application of positive matrix factorization to source apportionment of surface water quality of the Daliao River basin, Northeast China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2015, 187(3): 80
- [20] 徐伟伟, 胡维平, 邓建才, 等. 菹草生物量控制对群落中沉水植物生长及水质的影响[J]. *生态环境学报*, 2015, 24(7): 1222
- [21] 冷佩芳, 李发东, 古丛珂, 等. 基于集成分析的环渤海地区河流硝酸盐污染解析[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(4): 1537
- [22] 孔晓乐, 王仕琴, 刘丙霞, 等. 外来调水对华北低平原区地表水和地下水水化学特征的影响: 以河北省南皮县为例[J]. *中国生态农业学报*, 2016, 24(8): 1135
- [23] 赵庆良, 马慧雅, 任玉芬, 等. 利用 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 示踪北京城区河流硝酸盐来源[J]. *环境科学*, 2016, 37(5): 1692
- [24] MENGIS M, SCHIF S L, HARRIS M, et al. Multiple geochemical and isotopic approaches for assessing ground water NO_3^- elimination in a riparian zone[J]. *Ground Water*, 1999, 37(3): 448
- [25] 陈法锦, 李学辉, 贾国东. 氮氧同位素在河流硝酸盐研究中的应用[J]. *地球科学进展*, 2007, 22(12): 1251
- [26] CURT M D, AGUADO P, SÁNCHEZ G, et al. Nitrogen isotope ratios of synthetic and organic sources of nitrate water contamination in Spain[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2004, 151(1): 135

Analysis of surface water and groundwater nitrate sources in Binzhou City in the Yellow River Delta using isotopes of nitrogen and oxygen

WEI Shoucai¹⁾ LIU Jingtao^{1)†} XIA Jiangbao¹⁾ MA Liang²⁾

(1) Shandong Key Laboratory of Eco-Environmental Science for the Yellow River Delta, Binzhou University, 256600, Binzhou, Shandong, China;

2) Water Resources Research Institute of Shandong Province, 250014, Jinan, Shandong, China)

Abstract The Yellow River Delta area is well developed in both agriculture and industry, but with frequent nitrate pollution in surface water and groundwater. $\delta(^{15}\text{N})$ and $\delta(^{18}\text{O})$ isotopic tracing of nitrate was used in the present study to identify major pollution sources in Binzhou City. Nitrate concentrations in surface water and groundwater was found to range from 0 to 168.07 and 0 to 336.04 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, with a over-standard rate of 8.70% and 27.78%, respectively. Surface water nitrate pollution became more serious down the river, nitrate concentrations in groundwater fluctuated greatly as well. $\delta(^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-)$ was found to range in surface water and groundwater from 4.02‰-10.10‰ and 9.07‰-18.75‰, $\delta(^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-)$ from 2.24‰-6.14‰ and 4.93‰-10.64‰, respectively. Manure and septic waste were found to be the major sources of nitrate pollution both in surface water and groundwater, with a contribution rate of 45% and 81%, respectively. Artificial N fertilizer was the second largest source of nitrate pollution in surface water and groundwater, with a contribution rate of 26% and 17%, respectively. These data will be helpful when making policies to prevent nitrate pollution in surface water and groundwater in the Yellow River Delta.

Keywords nitrate; isotopic tracer; traceability analysis; $\delta(^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-)$; $\delta(^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-)$