

硝酸盐水质污染与污染源类型的相关性以及氮同位素的应用分析

王超

(山东省鲁南地质工程勘察院, 山东 济宁 272100)

摘要:为了研究莱芜市各类污染源对硝酸盐数值贡献的大小,通过莱芜市地下水污染调查项目各类污染源水质监测结果,挑选出符合对应污染源类型的硝酸盐水质监测数据,进行数理统计,显示对硝酸盐影响数值贡献最大的污染源类型为畜禽养殖,其次为农业面源污染、固体废弃物、工业废水排放、生活污水、矿坑排水。为识别莱芜市地下水中硝酸盐的来源,选取莱芜市10处同位素采样点进行 $\delta^{15}\text{N}$ 及 $\delta^{18}\text{O}$ 测试,根据测试结果, $\delta^{15}\text{N}$ 值变化范围为 $(5.82\sim 19.95)\times 10^{-3}$, $\delta^{18}\text{O}$ 值变化范围为 $(-8.76\sim -5.34)\times 10^{-3}$,根据采样点 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值所在的值域位置及所处的水文地质条件,表明10处同位素采样点处硝酸盐来源为粪便、化肥及工业污染,部分采样点的 ^{15}N 及 $\delta^{18}\text{O}$ 的比值大于2,基本上可证明反硝化作用的存在。

关键词:硝酸盐;氮氧同位素;污染来源

中图分类号:X824;X524

文献标识码:B

doi:10.12128/j.issn.1672-6979.2019.02.008

引文格式:王超.硝酸盐水质污染与污染源类型的相关性以及氮同位素的应用分析[J].山东国土资源,2019,35(2):49-52. WANG Chao. The Correlation of Nitrate Water Pollution and its Source Type and Application Analysis of Nitrogen Isotope[J]. Shandong Land and Resources, 2019,35(2):49-52.

近年来,由于经济的快速发展以及农业种植大量氮肥的施用,地下水已遭受到不同程度的污染,尤其地下水中硝酸盐污染的问题尤为突出。由于氮肥的过量施用、养殖场畜禽粪便的蓄积和养殖废水的随意排放、居民生活和工业污水的排放,导致地下水中的硝酸盐污染日益严重^[1-2]。通过测定地下水中的 $\delta^{15}\text{N}$ 及 $\delta^{18}\text{O}$ 值能够有效识别不同的氮污染源,且为研究 NO_3^- 在地下水中迁移转化规律提供了有效的技术手段, $\delta^{18}\text{O}$ 与 $\delta^{15}\text{N}$ 同位素结合使用可有效识别反硝化作用。一般来说,受粪肥污染的地下水具有硝酸盐浓度和 $\delta^{15}\text{N}$ 同位素值均高的特征;受化肥或工业污水影响的地下水具有较高的硝酸盐浓度和中等 $\delta^{15}\text{N}$ 同位素值的特征;来自于生活污水的硝酸盐浓度和 $\delta^{15}\text{N}$ 同位素值均为中等的特征;天然条件下,浅层地下水硝态氮主要来源于大气降水和土壤水,地下水中 $\delta^{15}\text{N}$ 天然值一般小于 5×10^{-3} 。

1 硝酸盐水质污染与各类污染源类型的相关性分析

莱芜市工业污染源主要分布在经济开发区、城镇周围,化工企业主要分布在口镇、大王庄镇、鹏泉街道、里辛街道,黑色金属冶炼及加工企业主要分布在莱城区凤城街道西、钢城区里辛街道、羊里镇。

农业污染源主要是面状污染,污染源为化肥、农药、污水灌溉、养殖场排泄物,主要分布在大王庄镇南—羊里镇—寨里镇—口镇西南—方下镇西—杨庄镇一带属于生姜、大蒜种植区;规模化养殖场在区内主要位于大王庄镇、寨里镇、牛泉镇、里辛街道的山区及山前地带。

生活污染源主要是生活污水和垃圾处理场的有害物质经过雨水淋滤渗入地下水中,导致地下水污染。生活污染源在农村,多呈条带状分布,在城区多呈点状分布。

该次对以上污染源的分布位置有针对性的进行

收稿日期:2018-08-17;**修订日期:**2018-09-22;**编辑:**王敏

基金项目:山东省2016年度地质勘查项目,山东省重点城市1:5万地下水污染调查(莱芜市)(鲁勘字[2016]67号)

作者简介:王超(1979—),男,山东枣庄人,高级工程师,现从事水工环地质工作;E-mail:13953738216@163.com

水样布点采集工作,水样采集方法及步骤符合地下水环境监测技术规范及国家相关取样规范、规程执行,采集完成后立即添加保护试剂,放入带有冰盒的保温箱内,样品运输、保存及储存时效符合规范的要求。样品测试环节的空白样及加标样合格,重复样测试均在偏差以内(表 1)。

表 1 污染源类型与硝酸盐检测值对应关系

污染源类型	测试数据 (mg/L)	硝酸盐数值平均值 (mg/L)	分布位置		
农业污染源	68	59.5	孙官庄		
	48.1		黄鹭湾		
	62.3		西五龙口		
	59.5		鲁毛埠		
	47.2		孤山村		
	38.2	43.5	刘大下		
	46.1		石家泉		
	50.4		柳行沟		
	45.2		谭家庄		
	40.6		下崮		
	36.6		大洛庄		
	43.8		冷家庄		
	工业污染源		31.8	26.6	泰禾食品下游
			21.5		九羊钢铁下游
40.4		固德化工下游			
23.7		东芹一带			
41.8		凤城街道大桥村			
29.4		球墨厂下游			
19.6		谷家台子一带			
23		小陈家峪一带			
19.6		泰钢下游			
15.6		陈盘龙一带			
40		31.1	烟台煤矿		
16.8			徐家峪灰场		
36.6			鄂庄煤矿		
矿坑排水		4.3	5.7	涝坡煤矿	
		7.4		南冶村煤矿	
		3.2		潘西煤矿	
		5.78		谷家台铁矿	
		7.6		莱新铁矿	
		5.87		鲁中铁矿	
	生活污染源	19.4		16.0	口镇西街村
18.7		口镇赵家村			
21.4		冯家庄			
17.7		簸箩村			
10.5		于家庄			
24.4		北孝义			
17.8		孟家庄村			
16.8		小河岔			
11		里辛村			
7.5		东泉村			
10.5		南盘龙			

根据该次水质化验结果结合各类污染源分布位置,剔除多种污染源叠加影响硝酸盐水质的取样点,挑选有代表性的单独对应污染源类型的水质取样点,硝酸盐测试数据统计结果见表 1。

从表 1 可以看出各类污染源的硝酸盐数值分布相对集中,各类污染源对硝酸盐指标数值贡献见图 1。

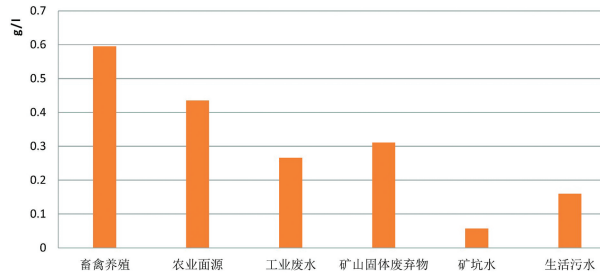


图 1 各类污染源对硝酸盐指标数值贡献示意图

从表 1 及图 1 中可以看出,莱芜市地下水中对硝酸盐影响数值贡献最大的污染源类型为畜禽养殖,其次为农业面源污染、固体废弃物、工业废水排放、生活污水、矿坑排水。

2 氮同位素来源分析

2.1 方法原理

硝酸盐的来源分为自然源和人为源,自然源主要有大气沉降、固氮作用、有机物通过硝化作用等形成的硝酸盐;动植物遗体中硝酸盐的释放、光电作用形成的硝酸盐;人为源主要有化肥、化石燃料的燃烧、汽车尾气、生活污水、粪肥等^[3-4]。不同来源的硝酸盐具有不同的 N、O 同位素特征(图 2)^[5-20]。

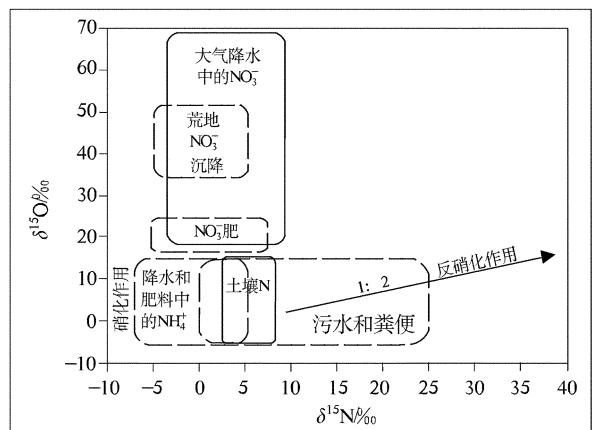


图 2 不同来源的硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 典型值域

表 2 不同污染源 N 同位素的值域范围

污染源	$\delta^{15}\text{N}$ 典型值域范围 (10^{-3})	$\delta^{18}\text{O}$ 典型值域范围 (10^{-3})
大气湿沉降	-15~+15	+20~+70
大气干沉降	高于湿沉降值	
无机肥料	-4~4	+17~+25
有机肥料	+2~30	+17~+25
动植物遗体	+10~20	
土壤有机氮和溶解无机氮		+3~8
植物固氮	0~+2	
污水	+4~+19	

来自于降水和肥料中的 NH_4^+ 与来源于土壤 N、污水和粪便的 $\delta^{18}\text{O}$ 具有重叠性,可通过 $\delta^{15}\text{N}$ 进行有效区分;来自于大气降水中的 NO_3^- 、以及 NO_3^- 肥与硝化作用产生的 $\delta^{15}\text{N}$ 值域具有重叠性,可以通过 $\delta^{18}\text{O}$ 来进行有效区分。

来源于粪便的硝酸盐通常呈现出较高的 $\delta^{15}\text{N}$,同时 NO_3^- 浓度也较高,来源于化肥和工业污水产生的硝酸盐呈现出低 $\delta^{15}\text{N}$ 、高 NO_3^- 浓度的特征;来自于生活污水的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 NO_3^- 浓度均为中等水平。

天然条件下,浅层地下水硝态氮主要来源于大气降水和土壤水,地下水中 $\text{NO}_3^- - \delta^{15}\text{N}$ 天然值一般小于 5×10^{-3} 。

2.2 检测结果及来源分析结果

该次工作采集 ^{15}N 及 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素共 10 件,同位素分析结果见表 3, ^{15}N 来源分析见表 3。

表 3 ^{15}N 及 $\delta^{18}\text{O}$ 测试结果

序号	$\delta^{15}\text{N}_{\text{Air-硝}}$ 态氮 (10^{-3})	$\delta^{18}\text{O} - \text{VSMOW}$ (10^{-3})	NO_3^- 含量 (mg/L)	^{15}N 来源
1	6.89	-8.28	31.6	化肥
2	19.95	-5.34	95.1	粪便
3	8.13	-7.66	169	化肥
4	7.62	-8.47	253	化肥
5	10.90	-8.25	200	粪便
6	9.04	-8.14	60	化肥及工业污水
7	5.82	-8.76	9.69	工业污水
8	12.83	-7.79	89.5	粪便
9	10.25	-8.30	235	粪便
10	9.41	-8.57	78.7	粪便

将表 3 中的 ^{15}N 及 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素结果展布在硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 典型值域图上(图 3), $\delta^{15}\text{N}$ 值变化范围为 $(5.82 \sim 19.95) \times 10^{-3}$, $\delta^{18}\text{O}$ 值变化范围为 $(-8.76 \sim -5.34) \times 10^{-3}$, 表明该区硝酸盐来源为粪便、化肥及工业污染。

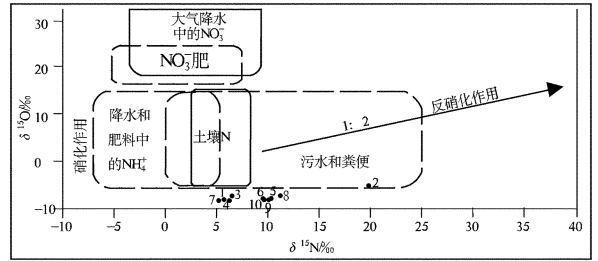


图 3 硝酸盐氮同位素特征值

2.3 氮同位素特征分析

(1) 该次所取同位素水样 $\delta^{18}\text{O}$ 值均较低,即各水样中均较贫重同位素而相对富轻同位素,反映大陆性气候特点。

(2) 2,3,6,8,9 取样点处地下水埋深较浅,蒸发作用相对其他取样点强烈,反映出降水到达地面后与岩石矿物发生多种理化反应,导致地下水 $\delta^{18}\text{O}$ 逐渐富集,参与水循环频繁。其他取水样点水位埋深相对较大、蒸发相对较弱,参与水循环缓慢。区内地下各含水层中 $\delta^{18}\text{O}$ 浓度分布较均匀,反映面状补给的特征,即孔隙水接受大气降水的面状入渗补给。

(3) 从表 3 监测结果结合取样点的位置,从取样点的上游到下游 $\delta^{15}\text{N}$ 数值与 NO_3^- 浓度值大致有递增的趋势,说明氮污染荷载有逐渐加重的趋势,这在一定程度上反映了外源含氮物质的输入对硝酸盐氮同位素大小产生一定的影响,人类活动的增强,外源输入的 NO_3^- 逐渐累积,导致水体中的 $\delta^{15}\text{N}$ 相应升高,同时也反应了一定程度的硝化作用,氮经过硝化作用会使 $\delta^{15}\text{N}$ 逐渐累积到硝酸盐中从而导致 $\delta^{15}\text{N}$ 值的升高。

(4) 1,3,4,6 取样点处具有 $\delta^{15}\text{N}$ 值低而 NO_3^- 浓度值高的特点,这些取样点处 NO_3^- 来源于化肥,其他取样点处大多具有 $\delta^{15}\text{N}$ 值和 NO_3^- 浓度值均高的特点,其他取样点处 NO_3^- 来源于粪便和污水,说明该区地下水硝酸盐污染与地下水的运移以及人类活动密切相关。

(5) 从图 3 可以看出 2,5,8 取样点处具有 $\delta^{15}\text{N}$ 值和 NO_3^- 浓度值均高的特点;样品点的 $\delta^{15}\text{N}$ 与 NO_3^- 浓度关系大致符合指数关系;线性回归的直线斜率接近 0.5, 三处采样点的 DO 浓度在 1.21~1.95mg/L 的范围,具备发生反硝化作用的厌氧条件。综合以上证据,说明存在反硝化作用。且 N、O 同位素的比值大于 2,基本上可证明反硝化作用的存在,反硝化

作用是富集 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的过程,在反硝化作用过程中硝酸盐浓度下降而 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 会增加。

3 结论

(1)通过对莱芜市 42 处的硝酸盐水质监测结果的数理统计,对硝酸盐数值影响贡献最大的污染源类型为畜禽养殖,其次为农业面源污染、固体废弃物、工业废水排放、生活污水、矿坑排水。

(2)根据该区 10 处地下水中氮氧同位素特征值,结合硝酸盐监测浓度,该区硝酸盐来源为粪便、化肥及工业污染,部分采样点的 ^{15}N 及 $\delta^{18}\text{O}$ 的比值大于 2,存在反硝化作用。

参考文献:

- [1] 刘苏哲,田晨,孙庆华,等.山东省滨州市地下水污染现状研究[J].山东国土资源,2017,33(1):49-55.
- [2] 薄克庭,蔡有兄.济南地区岩溶地下水污染程度评价[J].山东国土资源,2016,32(3):53-57.
- [3] 李思亮,刘丛强,肖化云,等. $\delta^{15}\text{N}$ 在贵阳地下水氮污染来源和转化工程中的辨识应用[J].地球化学,2005,34(3):257-262.
- [4] 毕二平,李政红.石家庄市地下水中氮污染分析[J].水文地质工程地质,2001,(3):31-34.
- [5] 王开然,郭芳,边红燕. ^{15}N 和 ^{18}O 在桂林岩溶水氮污染源示踪中的应用[J].中国环境科学,2014,34(9):2223-2230.
- [6] 张翠云,张胜,李政红.利用氮氧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,2004,19(2):183-190.
- [7] 吴登定,姜月华,贾军远,等.利用氮、氧同位素技术判别常州地

- 区地下水氮污染源[J].水文地质工程地质,2006(3):11-15.
- [8] 周迅,姜月华.N、O 同位素在地下水硝酸盐污染研究中的应用[J].地球学报,2007,28(4):389-395.
- [9] 徐志伟,张心煜,于贵瑞,等.中国水体硝酸盐氮氧双稳定同位素溯源研究进展[J].环境科技,2014(8):3230-3238.
- [10] 张俊萍,宋晓梅.稳定同位素追踪水体中的氮来源的研究现状[J].环境科技,2014,27(6):71-75.
- [11] 罗颖琳.利用稳定同位素识别广州李坑生活垃圾填埋场周边地下水的氮污染源[D].广州:中山大学,2009:4-15.
- [12] 蔡鹤生,刘存富,周爱国,等.硝酸盐中 ^{15}N 和 ^{18}O 测试新技术[J].矿物岩石地球化学通报,2001,20(4):421-424.
- [13] 周爱国,陈银琢,蔡鹤生,等.水环境硝酸盐氮污染研究新方法 ^{15}N 和 ^{18}O 相关法[J].地球化学,2003,28(2):219-224.
- [14] 马传明,赵丽华,刘存富,等.天然水中硝酸盐氮氧同位素测试技术研究进展[J].工程勘察,2010,38(7):37-41.
- [15] 孙明辉.水体硝态氮稳定同位素分析方法研究[D].青岛:中国海洋大学,2008:9-25.
- [16] 毛巍,梁志伟,李伟,等.利用氮、氧稳定同位素识别水体硝酸盐污染源研究进展[J].应用生态学报,2013,20(4):1146-1152.
- [17] 吴娜娜,钱虹,李亚峰,等.多种同位素追踪水体硝酸盐污染源[J].应用生态学报,2013,20(4):1146-1152.
- [18] 陈自祥,柳后起,刘广,等.淡水水体中氮污染源的识别-利用硝酸根中氮和氧同位素组成[J].环境化学,2012,31(12):1855-1864.
- [19] 吴文欢,何小娟,苏跃龙,等.基于氮氧稳定同位素识别水体氮源的研究进展[J].环境科学与技术,2016,39(8):77-84.
- [20] 邓林,曹玉清,王文科,等.地下水中氮与氧同位素研究进展[J].地球科学进展,2007,22(7):716-724.

The Correlation of Nitrate Water Pollution and its Source Type and Application Analysis of Nitrogen Isotope

WANG Chao

(Lunan Geo-engineering Exploration Institute, Shandong Ji'ning 272100, China)

Abstract: In order to study the contribution of all kinds of pollution sources to the nitrate value in Laiwu city, selecting the nitrate value that meet the corresponding pollution types from all kinds of sources water monitoring results of groundwater pollution investigation project in Laiwu city, it is showed that the primary pollution source is livestock, and followed by agricultural non-point source, solid waste, industrial waste water discharge, domestic sewage and mine drainage. In order to identify the source of nitrate in underground water resource in Laiwu city, by choosing 10 isotope sampling points, $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ have been tested. It is showed that the $\delta^{15}\text{N}$ value is $(5.82 \sim 19.95) \times 10^{-3}$, and the $\delta^{18}\text{O}$ value is $(-8.76 \sim -5.34) \times 10^{-3}$. According to the location of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ value of sampling points in the value domain and hydrogeological conditions, it is showed that the nitrate sources of the 10 isotope sampling points are manure, chemical fertilizer, industrial pollution and the specific value of ^{15}N and $\delta^{18}\text{O}$ of some points are larger than 2, which can basically prove the existence of denitrification.

Key words: Nitrate; nitrogen and oxygen isotopes; pollution source