

DOI: 10.19797/j.cnki.1000-0852.20190222

聊城市城郊浅层地下水硝酸盐污染源解析

李扬^{1,2}, 康桂玲^{1,2}, 胡尊芳^{1,2}, 周波波¹, 田同亮^{1,2}, 杨扬¹

(1.山东省物化探勘查院, 山东 济南 250013; 2.山东省土壤地球化学工程实验室, 山东 济南 250013)

摘要:为准确探究聊城市城郊浅层地下水硝酸盐污染来源,通过分析聊城市城郊区域 25 个监测点地下水硝酸盐含量,运用氮、氧双同位素追溯地下水硝酸盐污染来源,运用物质平衡混合模型计算各种源的贡献率。结果表明:(1)聊城市城郊的地下水硝酸盐含量介于 3.96~38.88mg/L, 52%的监测点硝酸盐浓度超过《生活饮用水卫生标准》中Ⅲ类水 20mg/L 的上限值;(2)聊城市城郊地下水中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 介于 -11.3‰~3.9‰之间, $\delta^{18}\text{O}$ 值介于 -5.2‰~25.8‰之间,表明地下水硝酸盐污染与农业施肥密切相关,其主要来源为化肥中的 NH_4^+ 和 NO_3^- , 其次为土壤中 N 的矿化作用;(3)通过物质平衡混合模型计算,化肥中的 NH_4^+ 对硝酸盐污染的贡献率为 82%, 化肥中的 NO_3^- 贡献率为 12%, 土壤中 N 矿化作用贡献率为 5%;(4)建议加强区域的化肥施用管理和市政自来水管道的建设,区域居民选择饮用市政供水。

关键词:氮氧同位素溯源;硝酸盐;浅层地下水;物质平衡混合模型;聊城市城郊

中图分类号:X523:P592

文献标识码:A

文章编号:1000-0852(2020)05-0091-06

硝酸盐(NO_3^-)是常见的地下水污染物,过量摄入高硝酸盐氮(NO_3^- -N)的水或食物会引发消化道癌症或者肝癌^[1-2]。19 世纪中期以来,地下水硝酸盐污染已经成为世界范围的环境污染问题^[3],化肥、有机肥、农药、生活污水、垃圾与粪便的淋滤液、畜舍排水、污水灌溉、工业污染源等都会导致地下水出现严重的硝酸盐污染^[4]。

正确识别硝酸盐污染来源对有效防止硝酸盐污染有着极为重要的意义,最初的研究方法基于统计学原理,同时结合地下水硝酸盐含量来阐明其污染来源^[5],但该方法所得结论准确性相对不高。Kohl^[6]首先利用 $\delta^{15}\text{N}$ 对伊利诺伊州的化肥使用对硝酸盐的贡献率进行了计算,该研究成果引起了广泛的关注,随后 $\delta^{15}\text{N}$ 技术被广泛的应用到地下水硝酸盐污染溯源当中^[7-8]。Singleton M.T.等^[9]利用氮和氧稳定同位素示踪美国华盛顿的 Hanford 地区的包气带和地下水。吴登定等^[10]运用氮、氧双同位素技术对常州地区地下水氮的污染来源进行了研究, $\delta^{15}\text{N}$ 为 4.82‰~32.83‰,研究表明多数潜水和微承压水受到了厩肥和生活污水的污染。Panno

等^[11]采用 N、O 双同位素对密西西比河硝酸盐主要来源进行了判别,研究表明该区域硝酸盐主要来源为化肥氮和土壤有机氮的矿化作用。

聊城市地下水水质整体相对较差,硝酸盐、亚硝酸盐等指标超标^[12],劣质饮用水直接威胁到这些地区人民的身体健康,同样不利于区域的生态环境和经济社会的可持续发展。本研究应用地质、水文地质、水化学、地球化学、同位素探讨聊城市城郊浅层地下水硝酸盐污染来源,为合理开发地下水资源、改善饮用水质量提供科学依据。

1 研究区概况

聊城市东昌府区东依东阿县、茌平县,南接阳谷县,西连冠县、莘县,北靠临清。半干旱大陆性气候,春夏秋冬四季分明。多年平均气温约 13.3℃,多年平均降水量 590.4 mm,多年平均蒸发量 2 369.1 mm,平均无霜期 180~220d。研究区内主要存在浅层淡水、中层咸水和深层淡水三个含水岩组。浅层淡水含水岩组埋藏于 0~60 m 深度以内的潜水,水位埋深为 2~4 m,水化

收稿日期:2019-07-08

基金项目:山东省自然科学基金“运用氮、氧同位素判别聊城城区地下水氮污染源关键技术研究”(ZR2017QD016);山东省博士后创新项目专项基金“基于 ^{15}N 技术的岩溶地下水硝酸盐演化机理研究”(201502020)

作者简介:李扬(1986-),男,山东莒南人,博士(后),高级工程师,主要研究方向为地下水资源与环境保护。E-mail:liyngbfu@163.com

学类型为 $\text{HCO}_3 \cdot \text{Cl}$ 型或 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4$ 型。中层咸水含水岩组埋藏于 60~250 m 深度内的承压水,含水层厚度 3~9 m,该层目前尚未开采利用。深层淡水含水岩组埋藏在 250 m 深度以下或中层咸水体底界面以下的承压水,主要赋存在下更新统地层中,水化学类型为 $\text{HCO}_3 \cdot \text{Cl-Na}$ 型和 $\text{HCO}_3 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Na}$ 型。

农田是研究区内主要土地利用类型,农作物营养供给以施撒化肥为主,化肥的主要成分一般有以下几种:硝酸铵、硫酸铵、碳酸氢铵、尿素等,为农作物保证产量,近年来农业生产过程中化肥的施用量不断增加,化肥中一些易溶于水的成分,如硝酸铵等,会随着降雨、灌溉用水等渗入浅层地下水,对该层地下水产生影响,可能会导致区域浅层地下水中 $\text{NO}_3^- \cdot \text{N}$ 含量超标。

2 研究方法

2.1 样品采集

聊城市城区居民(外环路以内)均饮用自来水,城郊居民(外环路以外)以饮用地下水为主,故本次监测点设置以城郊区域为主,为充分反映城郊地下水硝酸盐分布特征,本研究采用均匀布点法,即延外环路以外郊区均匀设置监测点 25 个(见图 1)。

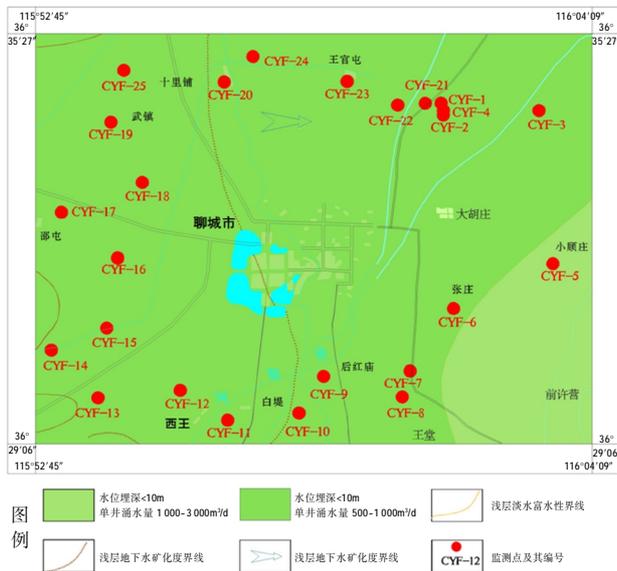


图 1 水文地质简图

Fig.1 The hydrogeological sketch

在每个监测点分别进行浅层地下水样品的采集,取样之前,对监测点进行 GPS 定位,现场测试 pH、水温等,鉴于分析指标相对较多,为保证测试分析水量需要,采用 5L 塑料桶作为取样瓶,开始取样时先用原水

冲洗两次,取样至水均充满至瓶口,瓶盖拧紧,用蜡密封,每个监测点采集浅层地下水 2 件,一件用于 ^{15}N 、 ^{18}O 同位素分析,另一件用于水质分析,整个研究区共采集 50 件地下水水样。

2.2 样品分析测定

水质样品分析项目包括硝酸根(NO_3^-)、亚硝酸根(NO_2^-)、氨根(NH_4^+)、氯离子(Cl^-)、溶解氧(DO)等,由具有样品化验测试资质的山东省地质矿产勘查开发局鲁南地质工程勘察院实验测试中心负责完成,水质样品 ^{15}N 、 ^{18}O 同位素分析由国家海洋局第三海洋研究所稳定同位素质谱实验室分析完成,以大气氮为氮同位素比值标准,按式(1)计算:

$$\delta^{15}\text{N}(\text{‰}) = \left\{ \left[\frac{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{样品}}}{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{标准}}} \right] - 1 \right\} \times 1000 \quad (1)$$

其中, $\delta^{15}\text{N}$ 的分析误差小于 0.2 ‰。

2.3 物质平衡混合模型构建

地下水硝酸盐各种污染源的同位素构成比例、组成方式各不相同且不固定,同位素在混合前后会发生分馏作用,因此,评价硝酸盐各污染源的相对贡献率较为困难^[13]。目前,很多学者采用物质平衡混合模型来对硝酸盐污染源贡献率进行评价分析^[14-15]。该方法基于稳定同位素质量守恒定律,利用线性混合模型,求解确定性系统。即将样品视为混合样,其稳定同位素的组成由不同来源混合形成。根据同位素个数 n 可列出 n 个组合方程,联立各个贡献率之和为 1,共可列出 $n+1$ 个方程,对应的来源个数也为 $n+1$ 个。 NO_3^- 稳定同位素只有 ^{15}N 与 ^{18}O 两种,为了得到确定性的唯一解,列出三个方程进行求解,定量判断三种来源对污染的贡献程度。其计算原理如下:

$$\delta^{15}\text{N} = f_a \delta^{15}\text{N}_a + f_b \delta^{15}\text{N}_b + f_c \delta^{15}\text{N}_c \quad (2)$$

$$\delta^{18}\text{O} = f_a \delta^{18}\text{O}_a + f_b \delta^{18}\text{O}_b + f_c \delta^{18}\text{O}_c \quad (3)$$

$$1 = f_a + f_b + f_c \quad (4)$$

式中: $\delta^{15}\text{N}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 分别为地下水硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 的分析数据;下标为 a、b、c 的 $\delta^{15}\text{N}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 值分别为 3 种不同来源同位素组成标准值; f_a 、 f_b 、 f_c 分别为 3 种不同来源的贡献率。

3 结果与分析

3.1 无机氮化合物分布特征

研究区地下水中氨氮含量最高为 0.14 mg/L,不超过地下水《生活饮用水卫生标准》(GB/T14848-2017)中Ⅲ类水 0.50 mg/L 的上限值,多处采样点氨氮浓度位于检出限以下。在 $\text{NO}_3^- \cdot \text{N}$ 方面,研究区地下水 $\text{NO}_3^- \cdot \text{N}$

均有检出,浓度最大值为 38.88 mg/L,最小值为 3.96 mg/L,平均值为 18.16 mg/L。13 件水样的 NO₃⁻-N 浓度超过《生活饮用水卫生标准》中Ⅲ类水 20 mg/L 的上限值,超标样品占样品总数的 52%,聊城市城郊地下水存在硝酸盐污染情况(见表 1)。

3.2 反硝化作用的判别

地下水如存在强烈地反硝化作用,会影响硝酸盐氮同位素判别的准确性。反硝化作用是否发生取决于是否存在适宜反硝化作用的环境。在反硝化作用过程中,DO 会与硝酸盐竞争成为电子受体,从而影响反硝化作用的进行,有关学者的研究表明,当地下水环境中 DO 的含量超过 2 mg/L 时,地下水中反硝化作用会得到明显抑制,反硝化作用非常微弱^[6]。本研究区内地下水 DO 含量均大于 9 mg/L,说明研究区地下水环境并不利于反硝化作用的发生。

其次,也可通过地下水 δ¹⁵N 和 δ¹⁸O 浓度来判别地下水环境是否有反硝化作用发生,反硝化作用会导致地下水硝酸盐含量降低,并同时促进 N、O 同位素分馏。当环境中发生反硝化作用时,会致使残余硝酸盐中

δ¹⁵N 和 δ¹⁸O 进行同步富集,此时 δ¹⁵N 和 δ¹⁸O 的比值一般为 2:1^[17]。图 2 可以看出,δ¹⁸O=0.634δ¹⁵N+7.69, R²=0.155,分布情况并不符合这一比值特征,说明地下水中反硝化作用不显著。

此外,如果存在反硝化作用,氮同位素会随着硝酸盐含量的升高而降低,从图 3 中可以看出,δ¹⁵N=0.0179NO₃⁻-N-2.7205, R²=0.0011,δ¹⁵N 与 NO₃⁻-N 没有呈现负相关的趋势,说明研究区大部分水样没有发生显著的反硝化作用^[18]。由此可知,研究区地下水的 δ¹⁵N 值基本反映了源的 N 同位素特征。

3.3 δ¹⁵N 和 δ¹⁸O 分布特征

氮元素有 ¹⁴N 和 ¹⁵N 两种稳定同位素,在反应过程中它们因质量不同而发生同位素分馏。空气标准 δ¹⁵N 值为 0‰,δ¹⁵N 受到不同因素的影响会产生相应的改变,不同来源的地下水硝酸盐具有不同的氮同位素特征,化肥的 δ¹⁵N 值一般介于 -8‰~4‰,动物粪便、污水等的 δ¹⁵N 值一般介于 8‰~20‰,矿化土壤 δ¹⁵N 值一般介于 4‰~8‰,来源于大气降水的 ¹⁵N 值一般介于 -4‰~10‰^[5,19]。

表1 地下水同位素及化学分析结果

Table1 The results of groundwater isotope and chemical analysis

序号	样品编号	取样地点	NO ₃ ⁻ -N /mg·L ⁻¹	NH ₄ ⁺ /mg·L ⁻¹	Cl ⁻ /mg·L ⁻¹	δ ¹⁵ N /‰	δ ¹⁸ O /‰	DO /‰
1	CYK-1	蒋庄	9.04	<0.04	97.29	-4.2	-1.6	9.44
2	CYK-2	绳张村	23.72	<0.04	104.35	-6.3	0.8	9.42
3	CYK-3	张存古村	38.88	<0.04	194.80	2.6	2.2	9.39
4	CYK-4	隋庄	8.36	<0.04	173.57	-2.6	15.6	9.46
5	CYK-5	小顾庄	24.09	0.05	191.04	-7.3	5.0	9.39
6	CYK-6	张庄村	10.37	0.08	333.04	2.2	6.5	9.35
7	CYK-7	刘窑村	21.68	<0.04	285.26	2.1	5.7	9.59
8	CYK-8	姚庄	19.09	0.05	319.25	-9.6	-5.2	9.41
9	CYK-9	付庄	21.60	0.10	168.48	3.0	8.5	9.39
10	CYK-10	后红庙村	23.19	<0.04	295.82	0.5	4.4	9.39
11	CYK-11	姜庄	8.28	<0.04	61.77	0.1	3.5	9.56
12	CYK-12	齐南村	8.39	0.14	84.21	-3.2	10.4	9.42
13	CYK-13	魏庄	18.10	0.08	156.01	0.3	3.5	9.35
14	CYK-14	老庙村	20.41	0.07	325.28	-0.6	21.8	9.33
15	CYK-15	后十里营村	15.78	<0.04	349.13	-6.5	11.3	9.4
16	CYK-16	郑楼村	8.36	0.07	114.05	-5.9	10.6	9.49
17	CYK-17	十八里铺村	9.23	<0.04	140.92	0.9	3.8	9.41
18	CYK-18	前田村	19.31	<0.04	130.97	-10.1	-3.0	9.51
19	CYK-19	武镇	24.18	<0.04	138.85	-4.8	0.8	9.36
20	CYK-20	十里铺村	3.96	<0.04	94.21	0.2	24.8	9.43
21	CYK-21	翁庄	20.25	0.05	117.57	0.5	7.4	9.43
22	CYK-22	库财刘村	22.22	<0.04	179.75	-11.3	-0.8	9.54
23	CYK-23	王屯村	27.85	<0.04	267.86	-3.2	2.4	9.56
24	CYK-24	西海子村	24.06	<0.04	225.19	3.9	8.5	9.42
25	CYK-25	乔黄村	23.65	0.06	144.93	-0.6	7.4	9.38

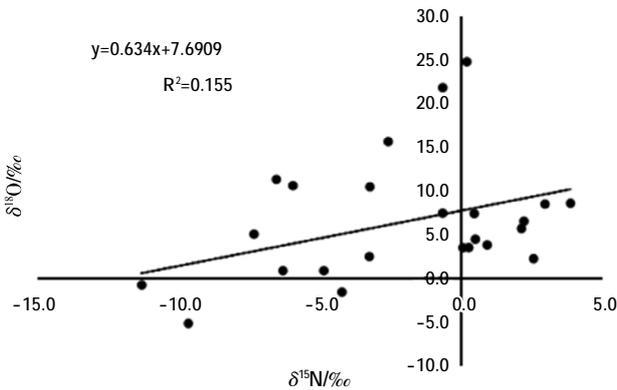


图2 $\delta^{15}\text{N}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 分布特征
Fig.2 The distribution of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$

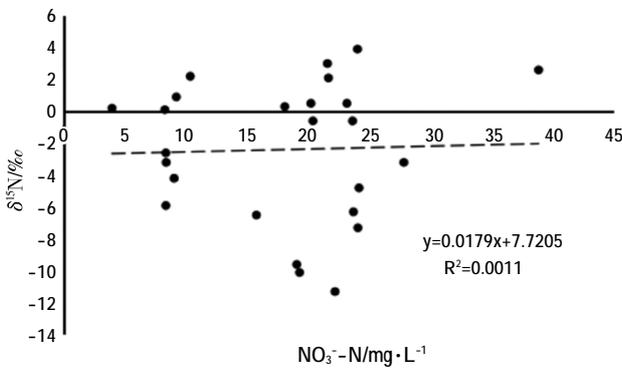


图3 $\delta^{15}\text{N}$ 与 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 相关关系
Fig.3 The correlation between $\delta^{15}\text{N}$ and $\text{NO}_3^- \text{-N}$

一般来说,受化肥和工业废水污染的地下水,呈现 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 较低而 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度较高的特征;受生活污水的地下水则呈现 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度均中等的特征,受粪肥污染的地下水呈现 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度都较高的“双高特征”。

从表 1 中可知,研究区地下水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 位于 -11.3‰ ~ 3.9‰ 之间,平均值为 -2.4‰ ,地下水 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度位于 $3.96\sim 38.88 \text{ mg/L}$,平均值为 18.16 mg/L ,呈现 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 较低而 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度较高的特征,符合化肥和工业废水污染特征。考虑到城郊附近无生产性工厂,以农业生产为主,因此可初步判断地下水硝酸盐与区域的农业种植施肥相关。

硝化作用中产生 NO_3^- 中的 3 个氧原子有 2 个来源于 H_2O ,1 个来源于溶解氧^[20],研究区地下水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值位于 $-5.2\sim 25.8\text{‰}$ 之间,均值为 6.7‰ ,高 $\delta^{18}\text{O}$ 值表明硝酸盐来自雨水与化肥中的 NH_4^+ 。从图 4 可以看出,研究区大部分监测点地下水硝酸盐来源于雨水与化肥中的 NH_4^+ ,3 个监测点地下水硝酸盐来源于化肥

中的 NO_3^- , 约占总监测点的 13%,2 个监测点地下水硝酸盐来源于土壤中 N 的矿化作用。

Cl^- 是地下水中最稳定的离子,可用来说明地下水化学演变的历程, Cl^- 主要有以下几种来源:(1)沉积岩中岩盐或者其他氯化物溶解;(2)岩浆岩中含氯矿物的风化溶解;(3)海水补给地下水;(4)火山喷发物的溶滤;(5)人为污染:生活污水以及粪便、施肥(如氮肥)。从表 1 可知,研究区地下水中 Cl^- 含量相对较高,最高浓度为 349.13 mg/L ,平均浓度为 187.72 mg/L ,从图 5 可以看出,研究区水样中硝酸盐与 Cl^- 呈现正相关关系,说明研究区硝酸盐超标与人为污染有关,因此可以断定,聊城市城郊地下水硝酸盐主要来源于施撒氮肥。

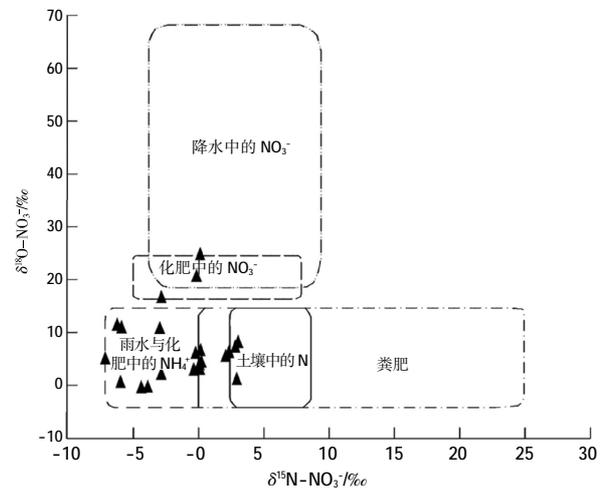


图4 研究区地下水硝酸盐来源氮同位素特征
Fig.4 The nitrogen isotopes of groundwater nitrate sources in the study area

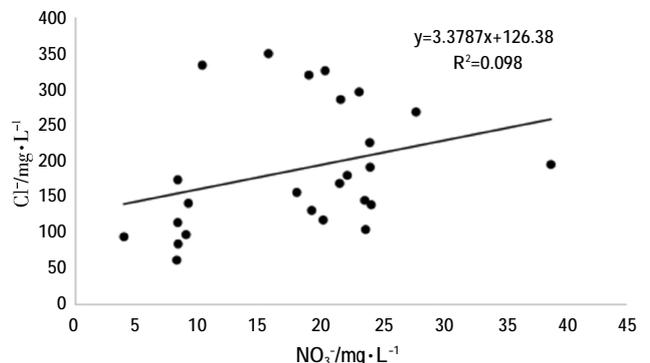


图5 NO_3^- 与 Cl^- 相关关系
Fig.5 The correlation between NO_3^- and Cl^-

3.4 硝酸盐污染源贡献率评价

从 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 分布特征上可知,研究区地下水硝酸盐主要来源于化肥中 NH_4^+ ,其次是化肥中的 NO_3^- 和

土壤中 N 的矿化作用,在这里假定 N 在转化过程中同位素组成不发生较大变化,地下水硝酸盐的组成比例可以采用物质平衡混合模型来计算。

按照物质平衡混合模型的计算公式,将 a、b、c 分别代表上述的三种来源,a 表示来源于化肥中 NH_4^+ ,b 表示来源于化肥中的 NO_3^- ,c 表示来源于土壤中的 N。由于各种源的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 分布范围较广,在实际计算中通常采用各种源的极值作为各源代表计算,为使数据具有代表性,一般在计算时选择数据相对集中的极值^[15],如 $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- 来源于化肥中 NH_4^+ ,大部分的数值都为负值,即选择极小值 -8‰。本研究最终选用的极值如下:化肥中 NH_4^+ 的 $\delta^{15}\text{N}$ 采用 -8‰、 $\delta^{18}\text{O}$ 采用 15‰;化肥中的 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 采用 -4‰、 $\delta^{18}\text{O}$ 采用 18‰,土壤中 N 矿化作用的 $\delta^{15}\text{N}$ 采用 4‰、 $\delta^{18}\text{O}$ 采用 15‰^[5,9,14],

通过资料收集,天然条件下华北平原浅层地下水硝酸盐浓度为 4.4 mg/L,可以以此作为天然背景值作为标准,去判别聊城市城郊的浅层地下水是否受到污染^[21]。十里铺村监测点地下水硝酸盐含量为 3.96 mg/L,小于天然条件下华北平原浅层地下水的天然背景值,因此可判定为该监测点地下水未受到污染,不参与污染源定量评价,而其他硝酸盐浓度大于 4.4 mg/L 的监测点可视为受到不同程度的污染影响,即其他 24 个监测点数据参与污染源贡献率评价。通过定量计算,聊城市城郊地下水的硝酸盐 82% 来自化肥中 NH_4^+ ,12% 来自化肥中的 NO_3^- ,5% 来自土壤中 N 的矿化作用,人类活动是地下水环境中硝酸盐浓度升高的主导作用。

4 结论与建议

(1) 聊城市城郊 25 个监测点的地下水硝酸盐含量位于 3.96~38.88 mg/L,其中 13 个监测点水样硝酸盐浓度超过《生活饮用水卫生标准》中Ⅲ类水 20 mg/L 的上限值,聊城市城郊地下水存在硝酸盐污染。

(2) 聊城市城郊地下水中 $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- 位于 -11.3‰~3.9‰ 之间,平均值为 -2.4‰, $\delta^{18}\text{O}$ 值位于 -5.2~25.8‰ 之间,均值为 6.7‰,地下水环境中不存在显著的反硝化作用,不会影响氮、氧同位素溯源硝酸盐污染的准确性。

(3) 聊城市城郊除十里铺村没有受到显著的硝酸盐污染之外,其他 24 个监测点均受到不同程度的硝酸盐污染影响。通过氮、氧同位素的指示作用,研究区大部分监测点地下水硝酸盐来源于化肥中的 NH_4^+ ,其次

为化肥中的 NO_3^- 和土壤中 N 的矿化作用。通过物质平衡混合模型计算,化肥中的 NH_4^+ 对硝酸盐污染的贡献率为 82%,化肥中的 NO_3^- 贡献率为 12%,土壤中 N 的矿化作用贡献率为 5%。

(4) 为了有效地保护和改善区域浅层地下水水质,建议加强本区域的的化肥施用管理,提高化肥利用率,力求从源头上控制硝酸盐的产生,建议未普及自来水的地区加快市政自来水管建设,已在自来水供给覆盖地区的居民饮用市政供水。

参考文献:

- [1] 李兰芳,陈海珍,潘翊,等. 广州市主城区饮用水中“三氮”含量及健康风险评估[J]. 环境与健康杂志, 2012,29(10):923-925. (LI Lanfang, CHEN Haizhen, PAN Yi, et al. Health risk assessment of ammonia nitrogen, nitrite and nitrate nitrogen in drinking water in main urban area of Guangzhou [J]. Journal of Environment and Health, 2012,29(10):923-925. (in Chinese))
- [2] 赵秀春,王成见,孟春霞,等. 青岛市地下水中硝酸盐氮的污染及其影响因素分析[J]. 水文, 2008, 28(5):94-96. (ZHAO Xiuchun, WANG Chengjian, MENG Chunxia, et al. Groundwater vulnerability assessment based on stochastic characteristics of aquifer heterogeneity [J]. Journal of China Hydrology, 2008,28(5):94-96. (in Chinese))
- [3] Zhang Yan, Li Fadong, Zhang Qiuying, et al. Tracing nitrate pollution sources and transformation in surface and ground-waters using environmental isotopes [J]. Science of the Total Environment, 2014,490:213-222.
- [4] Liu Mingzhu, Alfa-Sika Mande Seyf-Laye, Tchakala Ibrahim, et al. Tracking sources of groundwater nitrate contamination using nitrogen and oxygen stable isotopes at Beijing area, China [J]. Environmental Earth Science, 2014,(72):707-715.
- [5] Heaton T H E. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: a review [J]. Chemical Geology, 1986,59:87-102.
- [6] Kohl D H, Sheraer G B, Commoner B. Fertilizer nitrogen: contribution to nitrate in surface water in a corn be lt watershed [J]. Science, 1971,174(4016):1331-1334.
- [7] 庞会从,刘福亮,付海燕,等. 2009-2014 年河北平原浅层地下水硝态氮特征及其来源[J]. 环境工程学报, 2015,9(10):4766-4772. (PANG Huicong, LIU Fuliang, FU Haiyan, et al. Nitrate characteristics and sources of shallow groundwater in Hebei Plain during 2009-2014 [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015,9(10):4766-4772. (in Chinese))
- [8] 黄强盛,李清光,卢玮琦,等. 滇池流域地下水、河水硝酸盐污染及来源[J]. 地球与环境, 2014,42(5):589-596. (HUANG Qiangcheng, LI Qingguang, LU Weiqi, et al. Characteristics and potential sources of nitrate pollution in groundwater and river water in the Dianchi Lake basin [J]. Earth and Environment, 2014,42(5):589-596. (in Chinese))

- [9] Singleton M J, Woods K N, Conrad M E, et al. Tracking sources of unsaturated zone and ground water Nitrate contamination using nitrogen and oxygen stable isotope sat the Hanford site, Washington [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005,39(10): 3563-3570.
- [10] 吴登定,姜月华,贾军远,等. 运用氮、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*, 2007,3:11-15. (WU Dengding, JIANG Yuehua, JIA Junyuan, et al. Analyses of pollution source of nitrogen in groundwater with $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$ in Changzhou [J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2007,3:11-15. (in Chinese))
- [11] Panno S V, Hackley K C, Kelly W R, et al. Isotopic evidence of nitrate sources and denitrification in the Mississippi River, Illinois [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2006,35(2):495-504 .
- [12] 李扬,吉龙江,窦炳臣,等. 聊城市地下水水质特征及评价方法选择研究 [J]. *水资源与水工程学报*, 2015,26(5):29-34. (LI Yang, JI Longjiang, DOU Binchen, et al. Research on characteristics of groundwater quality and selection of assessment method in Liaocheng [J]. *Journal of Water Resources & Water Engineering*, 2015, 26(5):29-34. (in Chinese))
- [13] 庞凤梅,吴文良,孟凡乔,等. 利用氮、氧稳定同位素识别地下水硝酸盐污染源研究进展[J]. *农业环境与发展*, 2011,28(4):64-69. (PANG Fengmei, WU Wenliang, MENG Fanqiao, et al. Identification of nitrate source in groundwater using dual isotope ($\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$) methods [J]. *Agro-Environment & Development*, 2011,28(4):64-69. (in Chinese))
- [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):1333-1342.
- [15] 贺国平,刘培斌,慕星,等. 永定河冲洪积扇地下水中硝酸盐来源的同位素识别[J]. *水力学报*, 2016,47(4):582-588. (HE Guoping, LIU Peibin, MU Xing, et al. Identification of nitrate sources in groundwater in the Yongding River alluvial fan with isotope technology [J]. *Journal of Hydraulic Engineering*, 2016,47(4):582-588. (in Chinese))
- [16] Gillham R W, Cherry J A. Field evidence of denitrification in shallow ground water flow systems [J]. *Water Pollution Research Journal of Canada*, 1978,13(1):53-71.
- [17] 袁利娟,庞忠和.地下水硝酸盐污染的同位素研究进展[J]. *水文地质工程地质*, 2010,37(2):108-113. (YUAN Lijuan, PANG Zhonghe. Research on isotopes in groundwater nitrate pollution: a review [J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2010,37(2):108-113. (in Chinese))
- [18] Mariotti A, Landreau A, Simon B. ^{15}N isotope biogeochemistry and natural denitrification process in groundwater; application to the chalk aquifer of northern France [J]. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 1988,52(7):1869-1878.
- [19] Wassenaar L I. Evaluation of the origin and fate of nitrate in the Abbotsford aquifer using the isotopes of ^{15}N and ^{18}O in NO_3^- [J]. *Applied Geochemistry*, 1995,10(4):391-405.
- [20] Kendall C. *Tracing Nitrogen Sources and Cycles in Catchments* [M]. Elsevier Science, 1998:519-576.
- [21] 王东升. 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]. *地球学报*, 1997,18(2):220-223. (WANG Dongsheng. Basis for the use of nitrogen isotopes to identify nitrogen contamination of groundwater [J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 1997,18(2):220-223. (in Chinese))

Analysis of Shallow Groundwater Nitrate Pollution Sources in the Suburbs of Liaocheng City

LI Yang^{1,2}, KANG Guiling^{1,2}, HU Zunfang^{1,2}, ZHOU Bobo¹, TIAN Tongliang^{1,2}, YANG Yang¹

(1.Shandong Geophysical and Geochemical Exploration Institute, Jinan 250013,China;

2.Shandong Soil Geochemical Engineering Laboratory, Jinan 250013, China)

Abstract: In order to accurately investigate the shallow groundwater nitrate pollution source in the suburbs of Liaocheng City, this paper analyzed the groundwater nitrate contents at 25 monitoring points, and traced the sources of nitrate pollution in groundwater by using nitrogen and oxygen isotopes, then calculated the contribution rates of various sources by using the material balance hybrid model. The results show that: ①The nitrate contents of groundwater are among 3.96-38.88 mg/L, and the concentration of nitrate in over half monitoring points exceed 20 mg/L, which is the upper limit of Class III water of the Sanitary Standard for Drinking Water. ②The $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ in the groundwater is among -11.3‰-3.9‰ while the $\delta^{18}\text{O}$ is among -5.2-25.8‰, which indicate that groundwater nitrate pollution is closely related to agricultural fertilization, and its main sources are NH_4^+ and NO_3^- in fertilizer, followed by mineralization of N in soil. ③Calculated by the material balance hybrid model, the contribution rates of NH_4^+ , NO_3^- and N to nitrate pollution are 82%, 12% and 5% respectively. ④It is suggested to strength fertilizer application management and municipal water supply pipeline construction, and municipal water supply is recommended for the regional residents to drink.

Key words: nitrogen and oxygen isotope traceability; nitrate; shallow groundwater; material balance hybrid model; suburbs of Liaocheng City