

城市地下水硝酸盐污染及其成因分析*

金赞芳¹ 王飞儿¹ 陈英旭¹ 小仓纪雄²

(1 浙江大学环境与资源学院环境工程系, 杭州 310029)

(2 日本东京农工大学水环境保全研究室)

摘要 用 N 同位素分析方法并结合调查区域土地利用类型的分析, 对杭州市城区 21 口水井取样分析以确定杭州城市地下水的水质结果显示: 本地区地下水硝酸盐污染严重, 杭州城市地下水水质属于 III 类水标准, 不宜饮用。有 40.5% 样品的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 含量超过了世界卫生组织的标准 (10 mg L^{-1})。我们发现不同的土地利用区有不同的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 水平 ($0.04\sim 34.41\text{ mg L}^{-1}$)。同时我们引进 N 同位素方法以辨明 $\text{NO}_3\text{-N}$ 污染源: 居住区地下水 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 值为 $10.4\%\sim 22.0\%$, 农业区 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 值的为 $17.5\%\sim 19.5\%$ 。生活污水是城市浅层地下水的主要 $\text{NO}_3\text{-N}$ 污染源。在居住区还存在点源污染, 如化粪池; 种植蔬菜施用的有机肥则是农业区的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 污染源。

关键词 浅层地下水; 硝酸; N 同位素; 污染源

中图分类号 X523

文献标识码 A

随着工农业生产的迅速发展, 地下水硝酸盐氮 ($\text{NO}_3\text{-N}$) 污染已成为世界性的环境问题^[1]。由于地下水 $\text{NO}_3\text{-N}$ 会以直接或间接的方式危害人们的健康, 所以世界卫生组织规定饮用水 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的含量不得超过 10 mg L^{-1} 。农业氮肥, 有机肥(发酵过的人与动物的排泄物)的施用, 城市生活污水, 化粪池, 工业含氮污水及酸雨都会引起地下水 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度的上升。一直以来人们对农业活动造成的地下水 $\text{NO}_3\text{-N}$ 污染关注较多, 然而随着城市化进程的不断加速, 城市地下水中的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 含量不断增加, 根据 1978 年以来对我国 50 个城市的调查, 已有 21 个城市的地下水受到硝酸盐污染^[2,3]。可见, 我国城市地下水 $\text{NO}_3\text{-N}$ 污染问题已不容忽视, 特别是北方的几个以地下水为主要供水水源的大城市更是如此。而且因为城市活动的复杂多样性, 其地下水 $\text{NO}_3\text{-N}$ 污染来源很难确定。因此研究城市地下水氮污染, 追溯氮污染源, 并提出切实可行的治理措施, 已成为科学工作者的当务之急。

判断地下水 $\text{NO}_3\text{-N}$ 污染源的方法中, 最简单和传统的方法是通过调查污染区的土地利用类型并结合地下水化学特征分析辨明污染源。但这一方法得到的结

果较为粗糙。为此, 科学家们引进了 N 同位素分析方法。该方法通过测定物质中的 N 同位素组成(^{14}N 和 ^{15}N), 以大气的 N 同位素比值($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) 为标准值, 按等式 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3} = \left\{ \left[\frac{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{样品}}}{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{标准}}} - 1 \right] \times 1000 \right.$ 进行计算。不同的物质 N 同位素组成不同, 所以每一种污染源都有一定的氮同位素值 $\delta^{15}\text{N}$ ^[4-6]。一般, 雨水的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 $-8\%\sim 2\%$, 化学肥料的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 $-7.4\%\sim 6.8\%$, 动物排泄物的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 $10\%\sim 22\%$, 生活排水的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 $10\%\sim 17\%$, 地下水 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的来源不同 $\delta^{15}\text{N}$ 值就不同^[3-10]。N 同位素法在美国, 欧洲及日本等地区 and 国家的地下水 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的研究得到成功运用, 但在中国地下水 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的研究中并不多见。为此我们将这一方法运用到杭州城市地下水 $\text{NO}_3\text{-N}$ 污染的研究中, 并结合调查区域土地利用状况的分析, 以辨明 $\text{NO}_3\text{-N}$ 污染源, 为地下水 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的防治工作提供参考。

1 材料与方法

1.1 样品采集

根据杭州市市区近 10 年来土地利用的情况, 调

* 国家重点基础研究发展规划项目(2002CB410807)资助

- 通讯作者

作者简介: 金赞芳(1976~), 女, 博士研究生, 主要从事地下水硝酸盐污染研究

收稿日期: 2003-04-10; 收到修改稿日期: 2003-10-15

查区域的土地利用类型分为旧居住区, 新居住区, 商业区及农业活动区(见表 1)。在不同的土地利用区布置 21 个采样点(21 口水井, 井深 < 6 m), 每个采样点采 2 个重复样。采样分布如图 1。井水采样深度为井水水面以下 0.2 m, 采集井水 50 ml 于聚乙烯瓶中做无机离子的分析, 采集井水 1 000~ 2 000 ml 做 N 同位素分析。水样采集后过 0.45 μm 滤膜, 分析前冷冻在 -20 $^{\circ}\text{C}$ 的冻箱中。

1.2 样品分析

地下水电导率(EC)、溶解氧(DO)和 pH 值用日本产的便携式仪器(HORIBA ES-12; HORIBA DO-12; HORIBA D-12)在现场测定, EC 计还用来测定地下水水温。各种无机离子用美国的毛细管电泳系统(Agilent Technology HP3DCE)测定。

N 同位素方法采用 Wada 和 Hattori 法^[11]。前处理包括: (1) 在碱性条件下(水样中加入 NaOH, 使 pH > 10), 在 80 $^{\circ}\text{C}$ 的电热板上蒸发浓缩水样; (2) 将浓缩后的水样装入凯氏瓶, 加入 NaOH ($4 \times 10^5 \text{ mg L}^{-1}$,

20 ml) 及达氏合金作还原剂使 $\text{NO}_3\text{-N}$ 还原成 NH_3 并用 H_2SO_4 ($4.9 \times 10^4 \text{ mg L}^{-1}$, 10 ml) 吸收; (3) 将 $\text{NH}_4\text{-N}$ 用 NaOBr ($4 \times 10^5 \text{ mg L}^{-1}$, 3 ml) 氧化成 N_2 , N_2 收集在玻璃管中, 用美国的同位素质谱仪(Finnigan, MAT252)分析样品(日本大学)。分析误差 $\pm 0.2\%$ 。

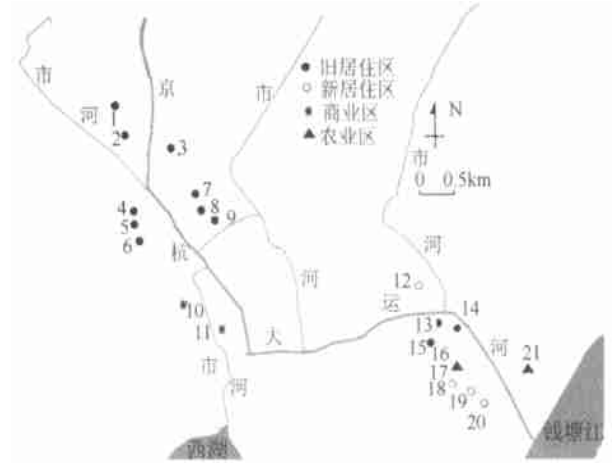


图 1 杭州市城区采样点(井)示意图

Fig 1 Sampling locations of urban area, Hangzhou

表 1 杭州市土地利用情况

Table 1 Land-use at Hangzhou

土地利用类型 Landuse	土地利用现状 Landuse situation	可能存在的污染源 Possible pollution source
旧居住区	排水设施不完善, 过量的生活污水排入城市河流; 存在棚屋居住区, 随意排放生活污水; 化粪池	生活污水; 化粪池渗漏液
新居住区	排水设施完善	生活污水
商业区	高层建筑, 水泥马路等使得地下水补给源减少; 井水的利用率也比其他地区低,	生活污水
农业区	蔬菜种植	有机肥(发酵过的人与动物的排泄物) $5\ 000\sim 9\ 000 \text{ kg hm}^{-2}$

2 结果与讨论

2.1 地下水 $\text{NO}_3\text{-N}$ 污染状况分析

本次调查发现, 检测到得 $\text{NO}_3\text{-N}$ 含量介于 N 0.07~34.4 mg L^{-1} 之间, 平均浓度为 N 9.67 mg L^{-1} (表 2, 表 3)。 $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2\text{-N}$ 浓度较低, 不是地下水中氮的主要存在形式。我国地下水质量标准(GB714848-93)以 $\text{NO}_3\text{-N}$ 为指标将地下水分为五类(以 N 计): $\leq 2.0 \text{ mg L}^{-1}$ 为 I 类水, 2.0~5.0 mg L^{-1} 为 II 类水, 5.0~20 mg L^{-1} 为 III 类水, 20~30 mg L^{-1} 为 IV 类水, > 30 mg L^{-1} 为 V 类水。在 21 个样品中 $\text{NO}_3\text{-N} \leq 2.0 \text{ mg L}^{-1}$ 只占 16.7%, 有 9.52% 的样品 $\text{NO}_3\text{-N}$ 含量 > 20 mg L^{-1} , 水质低于 II 类水标准。总体来说杭州城市地下水水质属于 II 类水标准, 不宜饮用。若按世界卫生组织, 及我国

国家饮用水标准中 $\text{NO}_3\text{-N}$ 为 10 mg L^{-1} , 有 40.5% 的样品的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 含量超过了此标准(10 mg L^{-1})。所以说杭州市地下水已经大范围地受到了 $\text{NO}_3\text{-N}$ 污染的威胁, 局部地区已存在严重污染。

由表 2 可以看出, 杭州城市地下水 $\text{NO}_3\text{-N}$ 污染状况与土地利用类型密切相关。不同土地利用类型的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 含量平均值顺序为: 农业区(N 19.6 mg L^{-1}) > 旧居住区(N 10.1 mg L^{-1}) > 新居住区(N 2.82 mg L^{-1}) > 商业区(N 0.08 mg L^{-1})。不同区域 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度的不同反映了人类活动和城市发展对地下水的影响。观察各区域 EC 平均值和 $\text{NO}_3\text{-N}$ 平均值, 我们发现 EC 平均值大于 1 000 $\mu\text{S cm}^{-1}$ 的地区 $\text{NO}_3\text{-N}$ 平均值也大于 N 10 mg L^{-1} 。一般地讲, 在没有受海水入侵的含水层, EC 值可作为地下水污染程度的指标。未受污染的地下水 EC 值一般 < 300 $\mu\text{S cm}^{-1}$, 较高的

EC 值水平说明杭州城市地下水受到了污染。

表 2 不同土地利用类型地下水基本性质、 NO_3^- -N、 NO_2^- -N、 NH_4^+ -N、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的浓度(2001 年 8 月)

Table 2 Basic characters and concentrations of NO_3^- -N, NO_2^- -N, NH_4^+ -N, Cl^- and SO_4^{2-} in shallow groundwater under different patems of landuse (August, 2001)

土地利用类型 Landuse	井号 Number	地下水温度 ($^{\circ}\text{C}$)	pH	EC ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	DO (mg L^{-1})	NH_4^+ -N (N mg L^{-1})	NO_2^- -N (N mg L^{-1})	NO_3^- -N (N mg L^{-1})	Cl^- (mg L^{-1})	SO_4^{2-} (mg L^{-1})
旧居住区	N-1	23.6	7.15	1045	0.57	0.00	0.00	20.34	42.29	68.08
旧居住区	N-2	23.7	7.41	1203	0.74	0.00	0.00	15.05	42.86	216.37
旧居住区	N-3	23.7	7.22	1383	0.89	0.00	0.00	9.88	68.32	169.71
旧居住区	N-4	23.1	7.16	980	0.81	0.21	0.00	3.11	63.24	55.43
旧居住区	N-5	24.5	7.13	1130	1.93	0.00	0.00	6.05	40.82	47.76
旧居住区	N-6	24.5	7.40	830	1.65	0.00	0.00	9.43	42.04	43.53
旧居住区	N-7	24.1	7.28	817	0.95	0.03	0.00	5.15	56.06	41.66
旧居住区	N-8	24.1	7.23	1106	1.29	0.17	0.00	2.43	57.66	63.07
旧居住区	N-9	24.3	7.07	1468	0.89	0.00	0.00	5.91	49.92	52.11
旧居住区	N-13	22.5	7.72	1083	1.42	0.00	0.00	12.73	43.04	101.64
旧居住区	N-14	21.7	7.55	1044	1.85	0.00	0.00	17.26	54.88	92.23
旧居住区	N-15	22.0	7.49	1316	1.15	0.55	0.04	13.76	47.02	77.18
		$23.5 \pm 0.96^{1)}$	7.32 ± 0.20	1117 ± 201	1.18 ± 0.45	0.08 ± 0.17	0.00 ± 0.01	10.1 ± 5.78	50.7 ± 9.24	85.7 ± 54.4
		($n=12$) ²⁾	($n=12$) ²⁾	($n=12$) ²⁾	($n=12$) ²⁾	($n=12$) ²⁾	($n=12$) ²⁾	($n=12$) ²⁾	($n=12$) ²⁾	($n=12$) ²⁾
新居住区	N-12	21.6	7.70	1122	1.56	0.00	0.00	2.98	36.53	73.13
新居住区	N-18	22.0	7.55	1113	1.30	0.00	0.00	0.92	91.93	68.10
新居住区	N-19	25.4	8.09	593	1.70	0.00	0.00	3.81	13.89	48.64
新居住区	N-20	25.2	7.62	1106	0.77	0.00	0.49	3.59	35.19	73.23
		23.6 ± 2.03	7.74 ± 0.24	984 ± 260	1.33 ± 0.41	0.00 ± 0.00	0.12 ± 0.25	2.82 ± 1.32	44.4 ± 33.3	65.8 ± 11.7
		($n=4$) ²⁾	($n=4$) ²⁾	($n=4$) ²⁾	($n=4$) ²⁾	($n=4$) ²⁾	($n=4$) ²⁾	($n=4$) ²⁾	($n=4$) ²⁾	($n=4$) ²⁾
商业区	N-10	26.3	7.22	709	0.76	3.66	0.00	0.07	33.17	7.09
商业区	N-11	25.6	7.15	991	0.62	5.92	0.00	0.08	33.74	15.53
		26.0 ± 0.49	7.19 ± 0.05	850 ± 199	0.69 ± 0.10	4.79 ± 1.60	0.00 ± 0.00	0.08 ± 0.01	33.5 ± 0.40	11.3 ± 5.97
		($n=2$) ²⁾	($n=2$) ²⁾	($n=2$) ²⁾	($n=2$) ²⁾	($n=2$) ²⁾	($n=2$) ²⁾	($n=2$) ²⁾	($n=2$) ²⁾	($n=2$) ²⁾
农业区	N-16	22.9	7.55	1397	2.50	0.00	0.08	11.75	98.65	114.04
农业区	N-17	23.2	7.72	1391	1.16	0.00	0.08	27.94	72.55	79.99
农业区	N-21	27.1	7.28	1511	1.21	0.00	0.04	19.21	60.89	102.55
		24.4 ± 2.34	7.52 ± 0.22	1433 ± 68	1.62 ± 0.76	0.00 ± 0.00	0.07 ± 0.02	19.6 ± 8.10	77.4 ± 19.3	98.9 ± 17.3
		($n=3$) ²⁾	($n=3$) ²⁾	($n=3$) ²⁾	($n=3$) ²⁾	($n=3$) ²⁾	($n=3$) ²⁾	($n=3$) ²⁾	($n=3$) ²⁾	($n=3$) ²⁾

1) 平均值; 2) 样品数

表 3 不同土地利用类型地下水基本性质、 NO_3^- -N、 NO_2^- -N、 NH_4^+ -N、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的浓度(2002 年 2 月)Table 3 Basic characters and concentrations of NO_3^- -N, NO_2^- -N, NH_4^+ -N, Cl^- and SO_4^{2-} in shallow groundwater under different patterns of landuse(February, 2002)

土地利用类型 Landuse	井号 Number	地下水温 ($^{\circ}\text{C}$)	pH	EC ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	DO (mg L^{-1})	NH_4^+ -N (N mg L^{-1})	NO_2^- -N (N mg L^{-1})	NO_3^- -N (N mg L^{-1})	Cl^- (mg L^{-1})	SO_4^{2-} (mg L^{-1})
旧居住区	N-01	14.4	7.34	932	2.56	0.00	0.00	19.4	58.8	83.0
旧居住区	N-02	14.1	7.47	1172	1.87	0.00	0.00	14.8	44.8	234
旧居住区	N-03	13.9	7.43	1198	2.00	0.00	0.00	14.5	75.0	153
旧居住区	N-04	13.6	7.41	955	1.00	0.23	0.00	4.17	56.9	60.3
旧居住区	N-05	13.3	7.31	874	2.83	0.00	0.00	8.92	59.7	74.5
旧居住区	N-06	13.6	7.01	846	1.35	0.17	0.17	7.34	62.5	55.3
旧居住区	N-07	12.5	7.37	900	1.32	0.00	0.00	3.15	80.1	42.4
旧居住区	N-08	13.6	7.36	1033	1.33	0.66	0.34	4.18	60.8	73.4
旧居住区	N-09	11.4	7.24	921	0.82	0.00	0.19	3.63	57.6	54.4
旧居住区	N-13	16.8	7.73	920	2.39	0.00	0.00	13.7	29.2	82.4
旧居住区	N-14	13.4	7.75	1030	1.85	0.00	0.10	21.2	42.4	74.4
旧居住区	N-15	16.0	7.55	1320	2.82	0.00	0.00	12.5	73.3	85.4
		$13.9 \pm 1.42^{1)}$ ($n=12$) ²⁾	7.41 ± 0.20 ($n=12$) ²⁾	1008 ± 148 ($n=12$) ²⁾	1.85 ± 0.69 ($n=12$) ²⁾	0.09 ± 0.20 ($n=12$) ²⁾	0.07 ± 0.11 ($n=12$) ²⁾	10.6 ± 6.03 ($n=12$) ²⁾	58.4 ± 14.4 ($n=12$) ²⁾	89.3 ± 53.2 ($n=12$) ²⁾
新居住区	N-12	13.3	7.84	572	1.76	0.15	0.00	1.88	39.9	71.2
新居住区	N-18	14.5	7.57	1037	2.50	0.00	0.00	1.55	80.2	93.9
新居住区	N-19	14.4	8.06	605	1.75	0.00	0.04	5.32	18.1	69.7
新居住区	N-20	16.6	7.52	992	1.86	0.00	0.09	3.20	39.8	45.6
		14.7 ± 1.38 ($n=4$) ²⁾	7.75 ± 0.25 ($n=4$) ²⁾	802 ± 247 ($n=4$) ²⁾	1.97 ± 0.36 ($n=4$) ²⁾	0.04 ± 0.08 ($n=4$) ²⁾	0.03 ± 0.04 ($n=4$) ²⁾	2.99 ± 1.71 ($n=4$) ²⁾	44.5 ± 25.9 ($n=4$) ²⁾	70.1 ± 19.7 ($n=4$) ²⁾
商业区	N-10	14.4	7.31	716	2.22	3.55	0.00	0.07	37.2	11.0
商业区	N-11	14.4	6.61	854	1.97	5.23	0.00	0.11	33.6	15.9
		14.4 ± 0.00 ($n=2$) ²⁾	6.96 ± 0.49 ($n=2$) ²⁾	785 ± 97.6 ($n=2$) ²⁾	2.10 ± 0.18 ($n=2$) ²⁾	4.39 ± 1.19 ($n=2$) ²⁾	0.00 ± 0.00 ($n=2$) ²⁾	0.09 ± 0.03 ($n=2$) ²⁾	35.4 ± 2.53 ($n=2$) ²⁾	13.4 ± 3.48 ($n=2$) ²⁾
农业区	N-16	17.4	7.77	1421	2.29	0.00	0.10	12.62	113	124
农业区	N-17	16.3	7.63	1170	2.00	0.37	0.00	18.88	61.2	67.4
农业区	N-21	15.2	7.81	1376	1.01	0.00	0.00	34.41	86.7	141
		16.3 ± 1.10 ($n=3$) ²⁾	7.74 ± 0.09 ($n=3$) ²⁾	1322 ± 134 ($n=3$) ²⁾	1.77 ± 0.67 ($n=3$) ²⁾	0.12 ± 0.21 ($n=3$) ²⁾	0.03 ± 0.06 ($n=3$) ²⁾	22.0 ± 11.2 ($n=3$) ²⁾	87.0 ± 25.9 ($n=3$) ²⁾	111 ± 38.4 ($n=3$) ²⁾

1) 平均值; 2) 样品数

表 4 不同土地利用类型地下水的 $\delta^{15}\text{NNO}_3$ 值Table 4 Values of $\delta^{15}\text{NNO}_3$ in shallow groundwater under different patterns of landuse

土地利用类型 Landuse	井号 Number	$\delta^{15}\text{NNO}_3$ (‰)	土地利用类型 Landuse	井号 Number	$\delta^{15}\text{NNO}_3$ (‰)
旧居住区	N-2	11.9	旧居住区	N-15	16.2
旧居住区	N-3	19.4	新居住区	N-12	22.0
旧居住区	N-4	16.7	新居住区	N-19	16.7
旧居住区	N-6	14.6	农业区	N-17	21.5
旧居住区	N-14	10.4	农业区	N-21	17.5

整个调查区域 Cl^- 的浓度较高, 平均值为 53.8 mg L^{-1} 。一般来讲, Cl^- 的污染源有生活污水、农业上施用的化肥(如: KCl)、人和动物的排泄物等。根据本地区的土地利用情况, 前面所述的几个污染源都有可能致地下水 Cl^- 浓度的增加, 居住区主要来源是生活污水, 农业区的主要来源是人和动物的排泄物, 而这些导致地下水 Cl^- 增加的污染源同时也是地下水 NO_3^- 的污染源。

2.2 不同土地利用类型下地下水的 NO_3^- 污染及其成因

旧居住区地下水平均 NO_3^- 浓度大于 10 mg L^{-1} ; 在 12 口井中只有 2 口井有 NH_4^+ 检出, 而且浓度较低(表 2)。地下水氮的主要存在形式是 NO_3^- , 表明地下水没有受生活污水直接排泄的影响, 如果采样井附近有生活污水直接排入另一口井, 大量的生活污水在短距离, 短时间输送的情况下 NH_4^+ 来不及转化为 NO_3^- , 那么采样井中氮的主要存在形式应该为 NH_4^+ 。所以地下水 NO_3^- 的最大可能是排入河流的生活污水和下水道的生活污水缓慢渗入地下水层的结果。旧居住区地下水 $\delta^{15}\text{NNO}_3$ 值在 $10.4\% \sim 19.4\%$ 之间变动(表 4)。资料表明^[3,4], 世界各地居住区生活污水 $\delta^{15}\text{N}$ 值在 $10\% \sim 17.0\%$ 范围内变动, 与本地区地下水的 $\delta^{15}\text{NNO}_3$ 值接近, 说明生活污水是地下水 NO_3^- 的一个主要来源。旧居住区也有点源污染的情况存在: 实地调查发现其中的 13、14 号井附近有化粪池存在, 地下水 NO_3^- 浓度大于 10 mg L^{-1} 。已有的调查发现, 受化粪池污染的地下水 $\delta^{15}\text{NNO}_3$ 值为 $6.4\% \sim 13.9\%$ ^[3-9]。本区域的 $\delta^{15}\text{NNO}_3$ 值 10.4% 在这个范围中, 该值与中国人粪的 $\delta^{15}\text{N}$ 为 13.3% 接近^[5], 而且还是旧居住区 $\delta^{15}\text{NNO}_3$ 值的最低值。所以 14 号井附近区域的地下水 NO_3^- 最主要的来源可能是化粪池的渗滤液。

新居住区地下水平均 NO_3^- 浓度 $2.82 \pm 1.32 \text{ mg L}^{-1}$, NO_3^- 远低于旧居住区的 NO_3^- 水平(表 2)。良好的排水设施杜绝了生活污水向河流的排放, 同时生活污水通过排水设施的渗漏也减少, 因此地下水 NO_3^- 水平较低。在 4 口井中没有检测到 NH_4^+ 。新型居住区 $\delta^{15}\text{NNO}_3$ 值为 $16.7\% \sim 22.0\%$, 比旧居住区地下水 $\delta^{15}\text{NNO}_3$ 值高(表 4)。除了生活污水, 地下水 NO_3^- 另一个来源是雨水, 雨水的 $\delta^{15}\text{N}$ 值很低($-8\% \sim 2\%$)。污染源中如果雨水所占比重增加, 地下水 $\delta^{15}\text{NNO}_3$ 值就会降低。所以 $\delta^{15}\text{NNO}_3$ 值比

旧居住区的高很可能与反硝化作用有关。

商业区 NO_3^- 浓度很低而 NH_4^+ ($4.79 \pm 1.60 \text{ mg L}^{-1}$) 水平比较高(表 2)。该区域 N 的浓度出现异常与地表情况相关, 水泥路面使得降水渗漏量降低, 地下水的补给减少, DO 浓度出现整个区域的最低值。向下渗透的生活污水发生氨化作用 ($\text{CH}_2\text{O}(\text{NH}_3) + \text{O}_2 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{HCO}_3^-$) 需要氧, 硝化作用也需要氧, 而低浓度的溶解氧无法使两者顺利进行, 从而导致地下水中 NH_4^+ 的积累。因为该区域的硝酸盐浓度过低 ($\text{N} < 0.07 \text{ mg L}^{-1}$) 无法达到同位素分析要求, 没有采样。

农业区 NO_3^- 浓度出现了整个调查区域的最大值 (27.9 mg L^{-1}), NH_4^+ 浓度低, Cl^- 浓度也出现了整个调查区域的最大值 (98.7 mg L^{-1}) (表 2)。很显然农业活动是地下水硝酸盐的最主要污染源, 在这里污染源主要是指施用的有机肥, 每年施用的有机肥 $5 \times 10^3 \sim 9 \times 10^3 \text{ kg hm}^{-2}$ 。另一方面, 该区 $\delta^{15}\text{NNO}_3$ 值的为 $17.5\% \sim 21.5\%$ (表 4), 资料表明^[4-10], 中国化肥的 $\delta^{15}\text{N}$ 值一般为 $-3.6\% \sim 1.9\%$, 中国猪粪、人粪和禽粪的 $\delta^{15}\text{N}$ 值分别为 7.5% 、 13.3% 、 14.9% , 施用化肥的农业区地下水的 $\delta^{15}\text{NNO}_3$ 值一般为 $1.3\% \sim 8.8\%$ 而施用有机肥及两者兼用的地区地下水的 $\delta^{15}\text{NNO}_3$ 值一般为 $3.6\% \sim 18.7\%$, 本地区较高的 $\delta^{15}\text{NNO}_3$ 值证实地下水的主要污染源为有机肥。

2.3 地下水 NO_3^- 浓度的时间变化

雨季地下水 NO_3^- 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的浓度低于旱季(表 2, 表 3)。比如旧居住区雨季 NO_3^- 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的浓度分别为 $10.1 \pm 5.78 \text{ mg L}^{-1}$ 、 $50.7 \pm 9.24 \text{ mg L}^{-1}$ 、 $85.7 \pm 54.4 \text{ mg L}^{-1}$, 旱季 NO_3^- 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的浓度分别为 $10.6 \pm 6.03 \text{ mg L}^{-1}$ 、 $58.4 \pm 14.4 \text{ mg L}^{-1}$ 、 $89.3 \pm 53.2 \text{ mg L}^{-1}$ 。雨季地下水中 NO_3^- 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的浓度降低的一般解释是雨季降水增多, 渗入地下水层起到了稀释作用。然而雨季的 NO_3^- 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 浓度的降低也可能与地下水温度的升高, 水体微生物代谢活动加剧, 消耗了这些无机阴离子。溶解氧的降低也是一个证据。

3 结论与展望

1) 本次调查发现, 杭州市城区浅层地下水 NO_3^- 污染十分严重, 有 40.5% 的样品 NO_3^- 含量超过了

中国国家饮用水标准($N\ 10\ mg\ L^{-1}$)。

2) 污染在空间上的不均匀性, 表明污染源和污染途径的复杂性。现阶段, 居住区特别是排水设施差的旧居住区, 生活污水是城市地下水的主要污染源; 农业区 NO_3-N 主要来源是菜地所施的有机肥料; 当然点源污染也不可忽视, 如化粪池。总的来说城市化进程的加速, 人类活动的加剧对地下水影响较大。

3) 一般情况下, 利用 N 同位素方法结合土地利用等情况能准确的判别地下水硝酸盐的污染源, 为硝酸盐污染的防治与治理提供了主要依据。但 N 同位素方法也存在缺陷: 反硝化作用可使残留的 NO_3^- 富集 ^{15}N , 产物的 ^{15}N 减少, 从而导致 $\delta^{15}N_{NO_3}$ 值的增加^[12]。新居住区的 $\delta^{15}N_{NO_3}$ 值比旧居住区的 $\delta^{15}N_{NO_3}$ 值高可能是反硝化作用的结果。这限制了通过 $\delta^{15}N_{NO_3}$ 值判断氮来源的应用。为此在以后的研究中我们可以根据硝酸中 O 元素的存在, 引进 O 的同位素(^{16}O 和 ^{18}O) 和 N 的同位素一起判断^[13, 14], 以得出更准确的结果。反过来说, 因为这一现象的存在, 通过同一采样点 $\delta^{15}N$ 值的时间变化, 结合 N_2O 、有机质、土地利用等情况我们可以判断含水层是否存在反硝化作用, 明确 N 在下渗过程中的转化机制。

参 考 文 献

- [1] Helmut, K. Groundwater Updates, Best-set Typesetter Ltd., Hong Kong, 2000. 3~ 8
- [2] 雄先哲. 硝酸盐氮污染地下水的生物防治. 环境科学, 1984, 5(4): 71~ 74. Xiong X Z. Biology control on nitrate-nitrogen pollution in groundwater(In Chinese). Environmental Science, 1984, 5(4): 71~ 74
- [3] 邢光熹, 施书莲. 杜丽娟. 等. 苏州地区水体氮地污染状况 土壤学报, 2001, 38(4): 540~ 546. Xing G X, Shi S L, Du L J, et al. Situation of nitrogen pollution water goodies in Suzhou region(In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2001, 38(4): 540~ 546
- [4] 邢光熹, 曹亚澄, 施书莲等. 太湖地区水体氮地污染源和反硝化 中国科学(B), 2001, 44(3): 204~ 214. Xing G X, Cao Y C, Shi S L, et al. Nitrogen pollution sources and denitrification in Taihu Lake region(In Chinese). Science China(B), 2001, 44(3): 204~ 214
- [5] Heaton, T. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: A review. Geochemical Geology, 1986, 59: 87~ 102
- [6] Hirata, K. M. Pollution of soil and groundwater and its management Tokyo: Law and Regulations Center Publishing House(In Japanese). 1996. 181~ 193
- [7] Aravena, R. and Robertson, W. D. Use of multiple isotope tracers to evaluate denitrification ingroundwater: Study of nitrate from a large-flux septic system plume. Ground Water, 1998, 36: 975~ 982
- [8] Williams A E, Lund J L, Johnson J A, et al. Natural and anthropogenic nitrate contamination of groundwater in a rural community, California. Environ. Sci. Technol., 1998, 32: 32~ 39
- [9] Panno S V, Hackley K C, Hwang H H, et al. Determination of the sources of nitrate contamination in Karst springs using isotopic and chemical indicators. Chemical Geology, 2001, 179: 113~ 128
- [10] Fogg, G. E., Rolston, D. E., and Decker, D. L. Spatial variation in nitrogen isotope values beneath nitrate contamination sources. Ground Water, 1998, 36: 418~ 426
- [11] Tsushima K L, Ueda S G, Ogura N R. Nitrate loss for denitrification during high frequency research in floodplain groundwater of the Tama River. Water, Air, and Soil Pollution, 2002, 137: 167~ 178
- [12] Xing G X, Cao Y C, Shi S L, et al. Denitrification in underground saturated soil in a rice paddy region. Soil Biology and Biochemistry, 2002, 34: 1593~ 1598
- [13] Kaplan N, Margaritz M. A nitrogen-isotope study of the sources of nitrate contamination in groundwater of the Pleistocene Coastal Plain aquifer, Isral. Water Research, 1986, 20: 131~ 135
- [14] Butcher J, Strebel O, Voerkelius S, et al. Using isotope fractionation nitrate-nitrogen and niurote-oxygen for evaluation of microbial denitrification in a sand aquifer. Journal of Hydrology, 1990, 114: 413~ 424

NITRATE POLLUTION OF GROUNDWATER IN URBAN AREA

Jin Zanfang¹ Wang Feier¹ Chen Yingxu¹ Ogura Norio²

(1 Department of Environmental Engineering, College of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China)

(2 Laboratory of Water Environmental Conservation, Tokyo University of Agriculture and Technology, Japan)

Abstract By the nitrogen isotope method and investigation of the land use in the study area, twenty-one wells were sampled to identify the groundwater quality in urban area, Hangzhou City. The result showed that nitrate pollution of the groundwater was serious. The groundwater fell into the water category of Grade III in terms of quality and was not potable. There was a high frequency of the samples (40.5% of the total) with nitrate above WHO's standards of $N\ 10\ mg\ L^{-1}$ for NO_3-N . Areas different in land use areas were also different in nitrate concentrations (ranging between $N\ 0.04\sim\ 34.41\ mg\ L^{-1}$) and $\delta^{15}N_{NO_3}$ values (between 7.8‰~ 35.5‰) of the groundwater. At the same time the nitrogen isotope method to investigate nitrate sources: in residential areas $\delta^{15}N_{NO_3}$ was 10.4‰~ 22.0‰, and in agricultural area 17.5‰~ 19.5‰. Domestic sewage was the major nitrate source to the shallow groundwater in the urban area, septic tank still existing in the residential, settings the point sources of nitrate, and manure application in the agricultural areas, the non-point sources of NO_3-N sources pollution.

Key words Shallow groundwater; Nitrate; Nitrogen isotope; Nitrate source