

# 岩溶农业区地下河流域硝酸盐污染来源 ——以重庆青木关岩溶区为例

王开然<sup>1,2</sup>, 贾亚男<sup>1</sup>, 胡大超<sup>3</sup>

(1. 西南大学地理科学学院, 重庆 400715; 2. 中国地质科学院岩溶地质研究所岩溶动力学重点实验室, 广西 桂林 541004; 3. 湖南有色地质勘探局, 湖南 郴州 423400)

**摘要:** 于2010年6月—10月每月对青木关地下水进行监测, 利用<sup>15</sup>N同位素技术并结合水化学指标, 分析地下水的水化学特征以及硝态氮来源的时空变化特征。结果表明, 地下河出口丁家龙洞硝态氮质量浓度(5.08 mg/L)比入口天池2号点(0.842 mg/L)高6倍多。天池2号点处 $\delta^{15}\text{N}$ 为 $-0.705\% \sim +0.706\%$ , 主要受到人造化肥和天然土壤矿化的有机氮的影响, 总体变化幅度不大, 地下水受外界影响较小。出口丁家龙洞处的 $\delta^{15}\text{N}$ 为 $-2.15\% \sim +3.78\%$ , 平均值为 $+1.01\%$ , 总体值高, 且变化幅度大。

**关键词:** 岩溶; 农业区; 硝酸盐污染; <sup>15</sup>N同位素; 地下水

中图分类号: X523 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2012)06-0025-04

## Nitrate Pollution Source Research of Karst Agricultural Area ——A Case Study in Qingmuguan Undergrounderiver, Chongqing

WANG Kai-ran<sup>1,2</sup>, JIA Ya-nan<sup>1</sup>, HU Da-chao<sup>3</sup>

(1. School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. Institute of Karst Geology, Karst Dynamics Laboratory, Guilin, Guangxi 541004, China; 3. Hunan Non-ferrous Geological Survey Office, Chenzhou, Hunan 423400, China)

**Abstract:** Groundwater in qingmuguan underground river was monitored using hydro-chemical and <sup>15</sup>N isotope techniques to investigate temporal and spatial variations of nitrate-nitrogen and its possible sources from June 2010 to October 2010. The results show that nitrate concentrations are 5.08 mg/L of the outlet dingjia cave and 0.842 mg/L of the inlet tianchi 2 of the underground river. nitrate concentrations of groundwater are lower at the inlet tianchi 2. The  $\delta^{15}\text{N}$  concentration of tianchi 2 was  $-0.705\% \sim +0.706\%$ , mainly influenced by artificial fertilizers and natural soil mineralized organic nitrogen. Overall change range was not big. The point that the nitrogen pollution was low, Groundwater by outside influence more stable. Outlet dingjia cave  $\delta^{15}\text{N}$  concentration change range  $-2.15\% \sim +3.78\%$ , the average was  $+1.01\%$ , Overall concentration was high and changes much more extensive.

**Key words:** Karst; Agricultural region; Nitrate-nitrogen pollution; <sup>15</sup>N isotope; Ground water

随着工农业的迅速发展, 地下水硝酸盐污染开始成为世界性的环境问题<sup>[1]</sup>。在追求最高利润的驱动下, 在农田中逐渐增加施用人造化肥和粪肥量, 未经处理的废弃物和生产、生活污水排向地下河或落水洞等, 导致地下水氮污染问题日益严峻, 对饮用水源产生了不同程度的威胁<sup>[2]</sup>。研究表

明, 饮用水中的硝酸盐进入人体后被还原成为亚硝

收稿日期: 2012-07-31; 修订日期: 2012-08-20

基金项目: 国家青年基金资助项目(41101036, 41102161); 中央高校基本科研业务费专项基金资助项目(XDJK 2009C103)

作者简介: 王开然(1987—), 男, 山东聊城人, 硕士研究生, 主要从事岩溶地下水环境调查和研究工作。

酸盐,进而形成致癌和致突变的亚硝基化合物<sup>[3]</sup>。河南省林县(现林州市)是全国著名的食管癌高发区,发病率和死亡率与当地地下水中高含量的 $\text{NO}_3^-$ 浓度呈正相关关系<sup>[4]</sup>。世界卫生组织(WHO)规定饮水中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 不得超过 $10 \text{ mg/L}$ 。我国生活饮用水卫生标准 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的最大允许值为 $20 \text{ mg/L}$ <sup>[3]</sup>。

岩溶区农业用地的扩张以及集约农业的发展,导致地下水矿化度增大,引起地下水的盐碱化,复合肥、有机化肥、人畜粪便肥的密集使用,以及化粪池、工厂废水等任意排泄,地下水硝酸盐氮污染问题日益严峻。岩溶含水层一旦受到污染,清除、治理、修复比非岩溶区更加困难<sup>[5]</sup>。现利用氮同位素技术对2010年6月—10月重庆青木关地下水中 $\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 进行分析,以期说明其硝酸盐污染来源及污染程度。

## 1 研究区概况

### 1.1 水文地质背景

研究区位于重庆市璧山县、沙坪坝区、北碚区三区交界处。区内背斜成山,向斜成谷,呈现“一山二岭一槽”式的典型岩溶槽谷景观。以青木关洼地为界,南北各一条主要暗河,选择青木关洼地南段天池至丁家湾地下河,坐标为 $106^\circ 15' 56.9'' - 106^\circ 17' 38.2'' \text{E}$ 和 $29^\circ 37' 27.5'' - 29^\circ 40' 25.6'' \text{N}$ 。总长 $4.25 \text{ km}$ ,地下河源头为天池岩溶湖,海拔 $466.6 \text{ m}$ ,两翼海拔约 $590 \text{ m}$ 。地下河出口丁家龙洞海拔 $326 \text{ m}$ ,从源头天池岩溶湖至中游赖家槽洼地(海拔 $412 \text{ m}$ )地形较缓,落差 $54 \text{ m}$ 。自赖家槽洼地至丁家泉段地势陡峭,落差 $86 \text{ m}$ ,沿途在黄家老屋有一处落水洞。

### 1.2 土地利用方式及土壤概况

研究区内发育的土壤以地带性的黄壤和非地带性的石灰土为主<sup>[6]</sup>。土地利用类型主要为林地(占 $64\%$ );耕地主要分布在洼地内或其边缘的坡地上,其中水田面积较少(占 $6\%$ )<sup>[7]</sup>,主要分布在流域上游的天池至干天池水库段,见图1。

岩溶槽谷中为黄泥水稻土,土层较厚,多 $> 1 \text{ m}$ 。主要是由下三叠统须家河组嘉陵江组坡积残积的灰岩及白云质灰岩母质、中三叠统须家河组雷口坡组、上三叠统须家河组坡积残积的黄褐色砂页岩母质发育而来的黄壤,经水耕熟化形成,夹杂有大量的石灰岩碎屑。

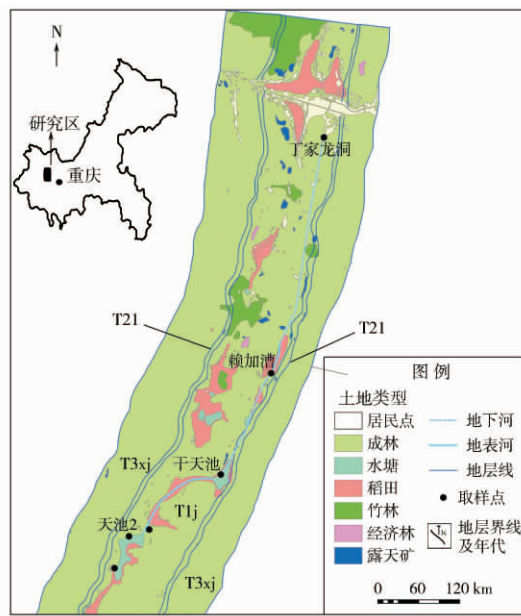


图1 研究区土地利用状况

Fig. 1 The map of land-use of study area

## 2 样品采集与测试

2010年6月—10月雨季,每月取一次水样,采用岛津紫外分光光度计现场测定 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{HCO}_3^-$ , $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 等阴离子, $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 采用美国Perkin-Elmer公司的Optima 2100 DV全谱直读型ICP-OES测定。

氮同位素水样通过 $0.45 \mu\text{m}$ 的聚碳酸酯膜过滤,去掉水中的颗粒物,然后用清洗过的聚四氟乙烯瓶装满,于 $0^\circ\text{C} \sim 4^\circ\text{C}$ 条件下保存,运回实验室处理。采用的室内氮同位素固体样品前处理方法为 $\text{AgNO}_3$ 法<sup>[8]</sup>。 $^{15}\text{N}$ 值采用EA-Conflo-IRMS联机测定,用国际标准IAEA-N1和IAEA-N2校准,采用高纯度 $\text{N}_2$ 为参考气标准,检测精度 $< 0.03\%$ ,于西南大学地理科学学院水化学实验室分析。

## 3 结果与讨论

### 3.1 氮同位素理论基础

地下河中硝态氮具有多来源的特点,包括有天然源和人为源。氮同位素分馏会引起这些物质氮同位素组成的显著差异,不同来源的硝态氮具有不同的氮同位素比值 $[\omega(^{15}\text{N})/\omega(^{14}\text{N})]$ <sup>[9]</sup>。长期以来,氮稳定同位素比值被广泛应用于各类水环境示踪无机氮来源、迁移和转化的研究。氮同位素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: $-0.4\% \sim +0.4\%$ ;土壤有机

氮: +0.4% ~ +0.9%; 粪便或含粪便的污水: +0.9% ~ +2%<sup>[10-14]</sup>。青木关地下河处于农业区,其上游、下游以及周边水田中的硝酸盐浓度变化跟人类活动密切相关,具体的硝酸盐污染源要通过同位素示踪方法并结合水文地质背景和水化学指标分析来确定<sup>[15]</sup>。

### 3.2 青木关地下河氮同位素和硝酸盐

氮在自然界中是相对稳定的元素,氮浓度变化与其来源有关,其可能来源包括农用钾肥、动物粪便、生活污水等。因此氮可以作为指示污染源的元素<sup>[3]</sup>。通过分析,天池2号点和干天池  $\text{Cl}^-$  浓度较低,赖家槽和丁家龙洞的  $\text{Cl}^-$  浓度较天池2号点和干天池高,且赖家槽和丁家龙洞的  $\text{Cl}^-$  浓度和  $\text{NO}_3^-$

浓度变化较大,因为这2处受人影响较大。此外,这4个点的  $\text{Cl}^-$  和  $\text{NO}_3^-$  浓度变化趋势有较好的一致性。同样,  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$  浓度在降雨时偏低,表现为稀释效应。地下河水  $\text{NO}_3^-$  变化与  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$  浓度的变化具有较好的一致性,可以证明反硝化作用较弱<sup>[16]</sup>。因此,青木关地下河水中硝态氮的行为可以视为是保守的。地下河水中  $\delta^{15}\text{N}$  值基本反映了污染源的氮同位素特征,说明了青木关地下河  $\text{NO}_3^-$  浓度变化受到2个因素的影响:一是受农业活动的影响,特别是土地利用类型和化肥的使用;二是受降雨的影响,暴雨或连续降雨导致地下水中污染物质的增多和雨水的稀释效应双重影响。青木关地下河水样测试数据见表1。

表1 青木关地下河水样测试数据<sup>①</sup>  
Table 1 Data results of the collected water samples from Qingmuguan underground river<sup>①</sup>

取样点	取样时间	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{K}^+$	$\text{Na}^+$	$\delta^{15}\text{N}/\%$
天池2号	2010-06-20	2.88	0.367	3.06	1.39	-0.704
	2010-07-15	3.03	1.37	3.01	1.59	0.0658
	2010-07-25	3.80	0.384	3.18	1.89	0.284
	2010-08-25	3.18	0.261	3.51	1.50	0.0192
	2010-09-08	3.30	1.85	4.20	4.51	0.706
	2010-09-21	3.35	0.984	3.01	2.50	-0.206
	2010-10-10	3.97	0.680	2.73	1.87	-0.242
干天池	2010-06-20	4.34	0.929	2.76	1.91	0.716
	2010-07-15	3.78	1.53	3.14	2.02	0.632
	2010-07-25	3.64	1.42	3.52	1.68	-0.544
	2010-08-25	3.58	0.884	4.32	1.74	0.843
	2010-09-08	4.17	1.18	4.80	5.14	0.317
	2010-09-21	3.12	9.73	3.26	2.15	0.106
	2010-10-10	3.78	4.37	3.27	1.95	-0.381
赖家槽	2010-06-20	2.89	4.42	4.61	1.95	0.791
	2010-07-15	3.67	4.30	2.76	1.71	1.19
	2010-07-25	3.69	0.159	2.99	2.09	-1.33
	2010-08-25	4.50	7.50	2.59	2.57	1.34
	2010-09-08	5.18	7.88	3.69	3.96	2.84
	2010-09-21	5.07	7.97	1.86	2.86	3.58
丁家龙洞	2010-06-20	4.89	11.0	2.52	3.05	0.321
	2010-07-15	4.77	6.59	2.56	2.43	0.707
	2010-07-25	0.546	0.211	2.56	2.15	-2.15
	2010-08-25	5.59	5.05	3.16	3.21	1.02
	2010-09-08	6.67	6.27	3.59	3.85	3.41
	2010-09-21	13.2	0.723	4.82	19.8	3.78
	2010-10-10	12.8	5.68	4.01	16.8	-0.0486

①赖家槽2010-10-10未测试。

由表1可见,从取样时段看,地下河水的  $\text{NO}_3^-$  质量浓度为0.159 mg/L ~ 11.0 mg/L,变化幅度较大,最高值约为最低值的69倍。最低值出现在7

月25日赖家槽取样点,最高值出现在6月20日丁家龙洞的取样点。 $\delta^{15}\text{N}$  为-2.15% ~ +3.78%。最低值是丁家龙洞的7月25日,最高值是丁家龙

洞的9月21日。有7次超过了1%,可能是受到了人畜粪便影响,主要集中在丁家龙洞和赖家槽2处。可见在丁家龙洞处硝态氮的含量变化较大,赖家槽的硝态氮含量较高。

天池2号点为岩溶湖,汇聚有农田水和生活污水,以及直接降水。 $\text{NO}_3^-$ 为0.261 mg/L ~ 1.85 mg/L  $\delta^{15}\text{N}$ 为-0.705% ~ +0.706%,可能是受到化肥和天然土壤有机氮的影响, $\delta^{15}\text{N}$ 总体变化幅度不大,最低值-0.705%出现在6月20日,最高值+0.706%出现在9月8日,说明该点的氮污染较低,地下水受外界影响较小。

干天池取样点是地下河的入口,现在是人工养鱼池。 $\delta^{15}\text{N}$ 为-0.544% ~ +0.843%,平均值为+0.241%。虽然此取样点受粪便的污染,但由于干天池水域面积较大,对污染物起到了稀释作用,其值没有超过1%。干天池的水一部分由上游农田水流入,受到了人造化肥的影响;另一部分由山上水汇入,受到了植物覆盖的影响,含有土壤有机氮。因此该取样点受到的氮污染源主要是土壤有机氮和化肥的混合。

赖家槽取样点是地下河的出口, $\delta^{15}\text{N}$ 为-1.33% ~ +3.58%,有4次超过了1%。赖家槽的水一方面来自干天池,动物粪便污染对其水有很大的影响;另一方面来自农田,农业施肥对赖家槽的影响较大。所以该点的氮污染源是化肥和动物粪便的混合,但主要是受动物粪便的污染。

丁家龙洞处取样点的 $\delta^{15}\text{N}$ 为-2.15% ~ +3.79%,平均值是+1.01%,总体值高且变化幅度大,有3次超过了1%。其主要受上游影响较大,入口处有养猪场,其粪便直接排入龙洞内,使得出口处的氮浓度较高。暴雨或连续降雨时,氮浓度降低,而在没有降雨时,洞内几乎没有水流出,使得污染物大量富集, $\text{NO}_3^-$ 下降, $\delta^{15}\text{N}$ 上升,表明发生了反硝化作用。

天池至丁家龙洞段地下河 $\delta^{15}\text{N}$ 值呈逐渐升高的趋势,整个区域受人类活动影响较大,尤其是受粪便的污染严重,为主要污染源。

#### 4 结论

(1) 由 $\delta^{15}\text{N}$ 高低判断青木关农业区地下水的氮污染源主要有:动物粪便、化肥、土壤有机氮、工业废水和生活污水,初步得出了 $\delta^{15}\text{N}$ 的变化范围。天池至丁家龙洞段地下河 $\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 变化显著,

硝酸盐污染来源在上游主要为土壤有机氮和化肥,下游主要为粪便和生活污水。

(2) 青木关农业区地下水中 $\text{NO}_3^-$ 含量已经对地下水水质造成一定程度的威胁,尤其是丁家龙洞。

#### [参考文献]

- [1] 周爱国,蔡鹤生,刘存福.硝酸盐中 $^{15}\text{N}$ 和 $^{18}\text{O}$ 的测试新技术及其在地下水氮污染防治研究中的进展[J].地质科技情报,2001(12):94-102.
- [2] 李思亮,刘丛强.贵阳地下水硝酸盐氧同位素特征及其应用[J].中国岩溶,2006,25(2):900-903.
- [3] 陈怀满.土壤中化学物质的行为与环境质量[M].北京:科学出版社,2002:263.
- [4] 杨琰,蔡鹤生,刘存富,等. $\text{NO}_3^-$ 中 $^{15}\text{N}$ 和 $^{18}\text{O}$ 同位素新技术在岩溶地区地下水氮污染研究中的应用[J].中国岩溶,2004,23(3):206-211.
- [5] FORD D C, WILLIAMS P W. Karst geomorphology and hydrology [M]. New York: Chapman&Hall, 1992.
- [6] 重庆市北碚区地方志编纂委员会.北碚自然地理[M].重庆:西南师范大学出版社,1986.
- [7] 杨平恒.重庆青木关地下水系统的水文地球化学特征及悬浮颗粒物运移规律[D].重庆:西南大学,2009.
- [8] NEGREL P, PETELET-GIRAUD E. Strontium isotopes as tracers of groundwater-induced floods: the Somme case study (France) [J]. Journal of Hydrology, 2005, 305: 99-119.
- [9] 高彦芳,沈立成,杨平恒.重庆金佛山地下水的氮污染源研究[J].水资源与水工程学报,2007,18(6):23-25.
- [10] HAUCK R, BARTHOLOMEW W, BREMNER J, et al. Use of variations in natural nitrogen isotope abundance for environmental studies: A questionable approach [J]. Science, 1972, 177: 453-454.
- [11] KREITLER C W. Nitrogen-isotope ratio studies of soils and groundwater nitrate from alluvial fan aquifers in Texas [J]. Journal of Hydrology, 1979, 42(1-2): 147-170.
- [12] KREITLER C W, BROWNING L A. Nitrogen-isotope analysis of groundwater nitrate in carbonate aquifers: Natural sources versus human pollution [J]. Journal of Hydrology, 1983, 61: 285-301.
- [13] GORMLY J R, SPALDING R J. Sources and concentrations of nitrate nitrogen in groundwater of the central platte region, Nebraska [J]. Ground Water, 1979, 17: 291-301.
- [14] HEATON T H E. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: A review [J]. Chemical Geology, 1986, 59(1): 87-102.
- [15] 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.
- [16] KENDALL C, ELLIOTT E M, WANKEL S D. Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems [J]. Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science, 2007, 306: 375-449.

本栏目责任编辑 薛光璞 李文峻