

DOI: 10.3880/j.issn.1004-6933.2016.05.016

同位素溯源解析地下水库对地下水氮分布影响

康萍萍¹, 许士国¹, 禹守泉²

(1. 大连理工大学水利学院水环境研究所, 辽宁 大连 116024; 2. 莱州市水务局, 山东 莱州 261400)

摘要:以山东省王河地下水库为研究对象, 利用氮氧双同位素分析地下水库的氮分布特征、来源以及转化过程, 并利用 IsoSource 软件计算了不同污染源对地下水的贡献比例, 进而分析地下水库对地下水中氮分布的影响。结果表明: 库区内地下水中 NO_3^- 和 TN 浓度高于库外地下水, 并且空间差异性小, 地下水氮来源以化肥为主; 库区内地下水中存在着反硝化过程, 库区外地下水氮来源以海水养殖和化肥为主; 地下水库阻隔了氮的水平流动, 造成库区内地下水中氮的累积, 进而增强了氮的反硝化作用。

关键词:地下水库; 氮氧同位素; 环境影响; 氮来源; IsoSource; 氮贡献比例

中图分类号: P597.2; X523 文献标志码: A 文章编号: 1004-6933(2016)05-0079-06

Analysis of influence of underground reservoir on nitrogen distribution through tracing of isotope source

KANG Pingping¹, XU Shiguo¹, YU Shouquan²

(1. Institute of Water and Environmental Research, Faculty of Infrastructure Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;
2. Laizhou Water Authority, Laizhou 261400, China)

Abstract: Taking the Wanghe River Underground Reservoir in Shandong Province as an example, we used nitrogen and oxygen isotopes to analyze the distribution, sources, and transformation of nitrogen in groundwater. We used the IsoSource software to calculate the contribution ratios of different pollution sources, in order to analyze the influence of the underground reservoir on nitrogen distribution in groundwater. The results show that NO_3^- and TN in groundwater within the underground reservoir had higher concentrations and smaller spatial differences than they did outside of the underground reservoir, and the main nitrogen source was fertilizer in groundwater within the underground reservoir. Denitrification occurred in groundwater within the underground reservoir. The nitrogen in groundwater outside of the underground reservoir was mainly from mariculture and fertilizers. All the results mentioned above indicate that the underground reservoir prevents nitrogen from flowing horizontally, resulting in the accumulation of nitrogen and the enhancement of denitrification of nitrogen in groundwater within the underground reservoir.

Key words: underground reservoir; nitrogen and oxygen isotopes; environmental effects; nitrogen sources; IsoSource; nitrogen contribution ratio

地下水库在充分开发水资源、有效防止海水入侵方面成为一种可靠的地下水开发模式, 然而一些研究^[1-2]指出地下水库会对环境产生一定的影响,

Preene 等^[3]指出地下水库改变了地下水的水平流动, 使库内水位上升, 库外水位下降, 进而使库外地下水供给量减少, 库区内容易引发流域洪水。地下

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)资助项目(2013CB430403)

作者简介: 康萍萍(1985—), 女, 博士研究生, 研究方向为水环境保护与修复。E-mail: kpp@mail.dlut.edu.cn

通信作者: 许士国, 教授。E-mail: sgxu@dlut.edu.cn

水库阻隔了地下水的连续流动,人为地将地下水分为两部分,库区内成为一个相对封闭的储水空间,水流和一些溶解物质都无法向外排放。地表人类活动产生的非点源污染物可能在降雨和灌溉作用下,通过入渗作用进入地下水并积累在库内,逐渐造成地下水污染。Wang 等^[4]发现,在大沽河流域中游由于地下水(建于20世纪90年代)的阻隔作用,地下水水文停留时间变长,导致地下水中可溶性有机物(DOM)的腐化程度较高。Shuhei 等^[5]预测如果未来100年降雨量减少5.5%,那么地下水库中 NO_3^- -N浓度会增加。

氮氧稳定同位素包含了较多氮源的信息,在研究 NO_3^- 的来源与转化方面得到了广泛的应用。由于不同 NO_3^- 污染源以及氮转化过程中的氮氧同位素具有不同特征,研究^[6]表明,化肥中的 $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- -N范围一般在 $-0.4\% \sim +0.4\%$ 之间,土壤有机氮产生的 $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- 在 $+0.2\% \sim +0.8\%$ 之间,而动物粪便和生活污水中 $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- 值较高,在 $+0.8\% \sim +2.0\%$ 之间。大气湿沉降产生的 $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- 范围与化肥和动物粪便部分重合,在 $-1.5\% \sim +1.5\%$ 之间,但是大气湿沉降产生的 $\delta^{18}\text{O}$ - NO_3^- 值较高,范围在 $+1.4\% \sim +7.5\%$ 之间,而化肥、土壤、动物粪便以及生活污水产生的 $\delta^{18}\text{O}$ - NO_3^- 值较低,范围一般在 $-0.5\% \sim +0.7\%$ 。许多研究^[7-9]成功地应用氮氧稳定同位素法识别了地下水中 NO_3^- 的来源和转化过程。依据同位素质量平衡原理还可以进行不同污染源对水体 NO_3^- 贡献的定量分析。Voss 等^[8]利用同位素模型分别分析了波罗的海流域的农业、原始土壤和大气沉降对水体 NO_3^- 的贡献比例。Kaushal 等^[9]分析了城市流域 NO_3^- 主要污染源大气沉降和生活污水的贡献比例。

王河地下水库于2003年建成,至今已运行10余年,修建的地下坝主要用于抵御海水入侵,近些年的监测结果显示,王河地下水库建成后,地下水位明显提高,海水入侵面积减少,然而地下坝同时也阻隔了库区内地下水和氮向外运移。大气降水及王河地表水是地下水的主要补给来源,通过土壤下渗作用补给地下水,地下水的排泄过程通过人工抽取地下水以及蒸发作用,人工抽取地下水主要用于灌溉,王河地下水库库区内土地利用主要以耕地为主,化肥施用强度较高,施用的化肥中氮含量较高,在降雨及灌溉作用下进入地下水,在地下水补给和排泄的循环过程中伴随着化肥的施用,产生的氮会逐渐积累在地下水中造成地下水中 NO_3^- 浓度升高。而地下坝又阻隔了地下水的水平流动,可能会造成库区内

地下水中氮的积累。本文以山东省王河地下水库为研究对象,结合浓度分析法和稳定双同位素法分析地下水氮分布特征、来源以及转化过程,并依据同位素质量平衡原理,利用IsoSource软件分析王河地下水库不同氮来源对地下水的贡献比例,进而确定地下水对地下水中氮的影响。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

王河流域位于山东省莱州市东北部。气候属于暖温带东亚季风区大陆性气候。多年平均气温为 12.4°C ,多年平均降水量为 $1\,172.4\text{ mm}$,多年平均蒸发量为 $2\,039.6\text{ mm}$ 。5月和6月蒸发量最大,是同期降雨量的9~16倍。地下水补给以大气降水、王河地表水下渗和海水倒灌为主。流域内土地利用以耕地为主,分布着村庄,东部近海区分布着大面积的海水养殖池。

自1977年以来,王河流域多年持续干旱,水源紧缺,为了满足工农业及生活用水需要,流域内开始开采地下水。到1980年,年平均超采地下水 0.61 亿 m^3 ,使地下水位大幅度下降。1977—1992年间全市地下水位总计下降 8.02 m ,负值区达 282.2 km^2 。超采改变了地下淡水与海水之间的极限平衡,造成海水大面积入侵。截至1992年底,海水入侵面积达到 234.15 km^2 ,近 1.33 万 hm^2 农田荒废,平均减产40%。为了充分利用王河流域水资源,抑制莱州湾海水进一步入侵,在王河下游修建了王河地下水库。

王河地下水库位于莱州市西北 15 km 处、西由村附近王河下游,距离莱州湾约 2 km 。王河地下水库东倚山前岗地,西与渤海平原相接,东西宽 $5 \sim 9\text{ km}$,南北为呈带状展布的冲洪积平原。地下水库含水层岩性为砾质粗砂、微含土砾质粗砾、中细砂及沙壤土。王河地下水库总库容为 $5\,693\text{ 万 m}^3$,最大调节库容为 $3\,273\text{ 万 m}^3$,最高运行水位为 1.0 m ,死水位为 -9.0 m ,工业用水日供水量为 3 万 t 。地下坝主要包括北坝、西坝、副坝地下防渗墙工程。北坝西起仓上村北,东至街西村西北,坝长 2.7 km ,西坝南起朱由镇武家村龙王河北岸,北与仓上残丘相接,坝长 8.25 km ,副坝位于西由镇新合村南,坝长 0.84 km 。地下坝防渗墙采用高压摆喷灌浆、高压定喷灌浆和高压旋喷灌浆。库区内土地利用类型主要是耕地和村庄,库区外土地利用类型较为复杂,西部近海区主要是海水养殖,内陆区主要是耕地和荒地,零星分布着村庄。

1.2 地下水样品采集

在王河地下水库流域的库区内外设置采样点

(图1), 采样点主要根据土地利用类型布设, 其中 D3、D6 和 D7 位于海水养殖区, D4 位于个人养猪场内, D1、D5、U7、U8、U9 和 U10 位于村庄附近, 其余采样点位于农田中。笔者于 2014 年 7 月采集了研究区地下水, 其中库区内和库区外分别采集了 10 个水样。每个采样点采集两个水样, 分别用 500 mL 和 250 mL 高密度聚乙烯瓶封装, 水样均充满瓶口, 密封冷冻保存, 其中 500 mL 的水样送往实验室进行氮浓度分析, 250 mL 的水样送往实验室进行 NO_3^- 的氮氧同位素分析。

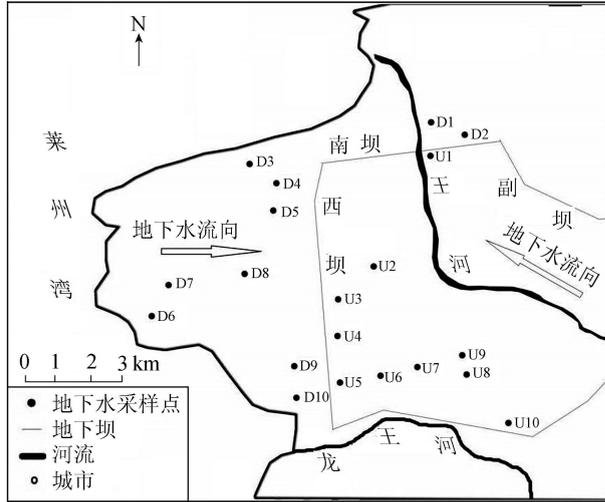


图1 研究区位置及采样点分布

1.3 氮浓度分析

由于库区外地下水中盐度较高, 所以本文的地下水样品的氮浓度分析按 GB17378.7—2007《海洋监测规范》^[10] 中规定的方法进行, 其中 NO_2^- -N 采用萘乙二胺分光光度法, NH_4^+ -N 采用次溴酸盐氧化法, NO_3^- -N 采用镉柱还原法, TN 分析采用过硫酸钾氧化法。 NO_2^- -N、 NH_4^+ -N、 NO_3^- -N 和 TN 样品检测相对标准误差分别为 2.8%、1.0%、1.1% 和 4.7%。

1.4 氮氧同位素分析

氮氧同位素分析采用反硝化方法, 即利用天然存在的无 N_2O 还原酶活性的反硝化细菌将 NO_3^- 转化为 N_2O 气体, 分析产生的 N_2O 气体的 ^{15}N 和 ^{18}O 。具体实验方法^[11]为: 选取缺乏 N_2O 活性酶的反硝化细菌—致金色假单胞菌 *Pseudomonas aureofaciens* (ATCC13985, 美国农业部菌种保存中心) 菌株进行活化, 放入含有 NO_3^- 的胰蛋白胨大豆肉汤琼脂灭菌培养液中, 在摇床上 (26℃, 180 r/min) 培养 8 d, 直到培养基中 NO_3^- 完全转化为 N_2O , 将培养好的菌液进行离心, 弃去上清液, 对剩余菌体进行浓缩, 注入顶空瓶中, 再用高纯氮气吹扫去除去自培养基的 N_2O 气体, 用注射器将待测样品及同位素标准样品注入瓶中, 恒温过夜培养, 第 2 天注入 NaOH 消散细菌后

终止反应, 并吸收产生的 CO_2 , 利用气密性注射器抽取顶空瓶中产生的 N_2O 气体送入痕量气体分析仪进行提取纯化和捕集 N_2O 气体, 再由同位素质谱仪测定氮氧同位素组成。 $\delta^{15}\text{N}$ 标准样品采用 $\delta^{15}\text{N}_{\text{USGS34}} = -0.18\%$, $\delta^{15}\text{N}_{\text{USGS32}} = +18.0\%$ 。 $\delta^{18}\text{O}$ 标准样品采用 $\delta^{18}\text{O}_{\text{USGS34}} = -2.79\%$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{USGS35}} = +5.75\%$ 。 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 分析相对误差分别为 0.05% 和 0.07%。同位素表示方法为用同位素丰度通过与标准样品的同位素比值比较, 并用偏差百分率 δ' 表示:

$$\delta' = \frac{R_{\text{sa}} - R_{\text{st}}}{R_{\text{st}}} \cdot 100\% \quad (1)$$

式中: R_{sa} 和 R_{st} 分别为样品和标准样品的 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 和 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比值。

1.5 NO_3^- 污染源贡献比例计算模型

当不同污染源中的 NO_3^- 进入水体后, 根据质量守恒原理, 在混合前后重、轻同位素及总量保持不变, 所以可以用 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 来定量分析接纳水体中的不同污染源 NO_3^- 的贡献比例。基本的氮氧同位素质量平衡混合模型可以计算 3 种污染源 NO_3^- 的贡献比例, 表示如下:

$$\begin{cases} \delta^{15}\text{N}_M = f_1\delta^{15}\text{N}_1 + f_2\delta^{15}\text{N}_2 + f_3\delta^{15}\text{N}_3 \\ \delta^{18}\text{O}_M = f_1\delta^{18}\text{O}_1 + f_2\delta^{18}\text{O}_2 + f_3\delta^{18}\text{O}_3 \\ f_1 + f_2 + f_3 = 1 \end{cases} \quad (2)$$

式中: $\delta^{15}\text{N}_M$ 、 $\delta^{18}\text{O}_M$ 分别为地下水中氮和氧的同位素丰度; $\delta^{15}\text{N}_1$ 、 $\delta^{15}\text{N}_2$ 、 $\delta^{15}\text{N}_3$ 分别为潜在 3 种污染源的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值; $\delta^{18}\text{O}_1$ 、 $\delta^{18}\text{O}_2$ 、 $\delta^{18}\text{O}_3$ 分别为 3 种潜在污染源的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值; f_1 、 f_2 、 f_3 分别为 3 种潜在污染源的贡献比例。

当污染源超过 3 个以上, 基本的氮氧同位素质量平衡混合模型不能计算污染源贡献比例。Phillips (2001) 利用质量守恒方程编写了 IsoSource 模型, 用来计算污染源数量大于同位素数量加 1 的情况。IsoSource 模型是基于质量平衡原理, 通过质量守恒方程的反复迭代来计算污染源相对贡献比例的各种可能组合, 可以计算多种污染源的贡献比例。IsoSource 模型按照指定的增量系数叠加运算出所有可能的百分比组合 (和为 1), 每一个组合的加权平均值与混合水体实际测定的同位素丰度值进行比较, 处于给定误差范围内的组合可以认为是可行的相对贡献百分比。将这些可行的组合进行频率分析, 在较高频率范围内的组合则被认为是污染源的相对贡献比例。不同污染来源的 NO_3^- 的百分比组合式为

$$n = \binom{(100/i) + (s - 1)}{s - 1} =$$

$$\frac{[(100/i) + (s-1)]!}{(100/i)! (s-1)!} \quad (3)$$

式中: n 为不同污染来源的 NO_3^- -N 的组合数量; i 为增量系数;本文中取为 0.1%; s 为污染源的数量;误差值取为 0.01%,即当不同来源的氮、氧同位素加权平均值与待测水样中的氮、氧同位素值相差小于 0.01% 时,认为是可能的解。

2 结果分析与讨论

2.1 库区内外地下水中氮浓度特征

表 1 为王河地下水库区内外地下水水样检测结果。由表 1 可见,库区内和库区外地下水中盐度、氮浓度具有显著的差异。其中库区外盐度显著高于库区内,说明库区外地下水主要来源于海水入侵,同时也体现了地下坝的阻隔作用。库区外地下水中 NH_4^+ 和 NO_2^- 浓度显著高于库区内,平均值分别是库区内 NH_4^+ 和 NO_2^- 浓度的 13.6 倍和 2.7 倍。库区外地下水中 NH_4^+ 和 NO_2^- 浓度空间差异性较大,库区内地下水中 NO_3^- 和 TN 浓度显著高于库区外。

由表 1 可见,库区内地下水中 NO_2^- 浓度最低,其次为 NH_4^+ , NO_3^- 浓度最高,大气降水是地下水的主要来源,王河地下水流域内土地利用主要是耕地,因此氮主要来源于大气沉降、化肥和有机肥。耕地施用的氮肥进入土壤,在微生物活动下发生硝化作用和反硝化作用,硝化作用是 NH_4^+ 首先在亚硝化细菌的作用下,被氧化为 NO_2^- , NO_2^- 再在硝化细菌的作用下,被氧化为 NO_3^- 。反硝化作用一般发生在氧气条件不足的情况下, NO_3^- 在微生物作用下,被还原为 NO_2^- 以及 N_2O 等产物。化肥中的氮进入土壤后溶解在土壤水中,其中一部分被植物吸收,另一部分经过硝化作用转化成 NO_3^- ,由于大部分土壤颗粒带负电荷,部分 NH_4^+ 被土壤颗粒吸附,而 NO_3^- 由于带负电荷不能被土壤颗粒吸附,随水分下渗进入地下水中。因此氮在地下水中主要以 NO_3^- 形态存在,若土壤中硝化作用和反硝化作用不完全时造成 NO_2^- 的积累,随水分下渗进入地下水中。

表 1 王河地下水库区内外地下水水样检测结果

| 项 目 | 盐度/% | $\rho(\text{NO}_2^-)/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | $\rho(\text{NO}_3^-)/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | $\rho(\text{NH}_4^+)/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | $\rho(\text{TN})/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) | $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-/\%$ | $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-/\%$ |
|-------------|------|---|---|---|---|---------------------------------|---------------------------------|
| 王河地下 水库内 | 最小值 | 1.183 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.30 | -0.328 |
| | 最大值 | 2.690 | 0.07 | 5.59 | 2.17 | 13.83 | 2.633 |
| | 平均值 | 2.094 | 0.03 | 0.76 | 0.31 | 4.35 | 0.997 |
| | 标准差 | 0.531 | 0.03 | 1.71 | 0.66 | 4.89 | 0.857 |
| 外地下水 | 最小值 | 0.012 | 0.001 | 7.49 | 0.01 | 8.38 | 0.677 |
| | 最大值 | 0.885 | 0.06 | 11.00 | 0.14 | 74.73 | 1.265 |
| | 平均值 | 0.202 | 0.01 | 9.92 | 0.02 | 34.36 | 0.841 |
| | 标准差 | 0.256 | 0.02 | 1.68 | 0.04 | 23.57 | 0.186 |

2.2 库区内外地下水 NO_3^- 来源与转化过程分析

库区内和库区外的 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ 值差异较小(表 1),库区内地下水中 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ 值范围较小,其中 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 范围在 +0.642% ~ +1.265%,平均值为 0.841%; $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ 值范围在 -0.791% ~ +0.028%, $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ 标准差分别为 0.186% 和 0.228%。库区外地下水中 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ 值范围较大,其中 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 范围在 -0.328% ~ 2.633%,平均值为 0.997%, $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ 范围在 -2.139% ~ 0.616%,平均值为 -0.789%, $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ 标准差分别为 0.857% 和 0.860%。如图 2 所示,库区内地下水采样点中有 4 个点的氮氧同位素值落在了生活污水和动物粪便范围内,其他 6 个点的氮氧同位素值落在了生活污水和动物粪便范围与土壤氮的交叉范围内。库区外地下水中有 5 个点的氮氧同位素值落在了粪肥和污水范围内,有 3 个点的氮氧同位素值落在了化肥、土壤氮和生活污水和动物粪便范围的交叉范围内。此外有 2 个点的氮氧同位素值分别落在了这些污染源范围之外。

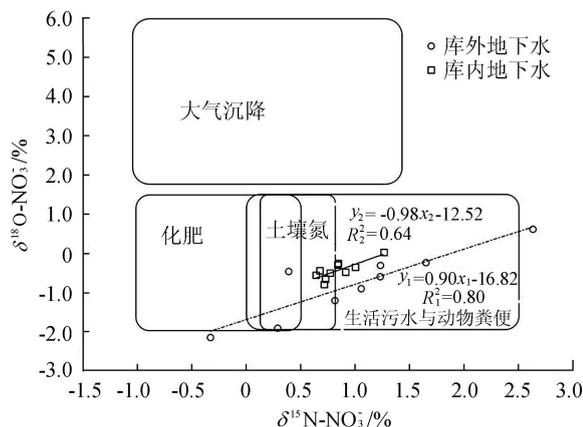


图 2 不同 NO_3^- 来源^[12] 的 $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ 和 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 及王河地下水库的 $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ 和 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$

王河下游流域内土地利用类型主要以耕地为主,化肥是 NO_3^- 的主要来源,而库区内地下水中 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 要比化肥的 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 稍高一些(图 2),这

可能与降雨量有关,2014年莱州经历大旱,6月和7月降雨量仅为26.9 mm和2.5 mm,低于多年平均值60.8 mm和177 mm。较少的降雨量减少了土壤中氮的下渗量,因此库区内地下水中的 NO_3^- 可能是前期渗入累积的,这些积累的 NO_3^- 发生反硝化作用,研究表明^[13-14],反硝化过程会导致 NO_3^- 中的氮氧同位素的分馏,较轻的同位素 ^{14}N 和 ^{16}O 会随着反应进入生成物中,而较重的同位素 ^{15}N 和 ^{18}O 积累在未反应的 NO_3^- 中,所以导致 NO_3^- 浓度的减少和 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值的增加,并且 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 以1:1的比例增加。图2显示王河地下水库库区内地下水中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 具有较强的正相关关系,相关系数为0.98,而且由图3中也可见,库区内地下水中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 与 NO_3^- 浓度呈负相关关系,这进一步说明了在库区内地下水中有反硝化过程的发生。另外,需要指出的是, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 与 NO_3^- 浓度的相关关系较弱,可能是由于库内地下水的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 NO_3^- 浓度空间差异性较小,这也进一步说明了地下水库内水体流动性弱, NO_3^- 的长期积累使整个库区内 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 与 NO_3^- 浓度均一化。

王河地下水库库区外 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值说明 NO_3^- 主要来源于化肥的施用和土壤氮。王河地下水库库区外土地利用类型部分与库区内一致,主要以耕地为主,滨海地带主要为海水养殖池,养殖池排放的废水中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 较高,进入周边海域,随着海水入侵进入地下水,成为库外地下水的可能来源。但是由于库区外地下水文连通性较强,水体交换频繁,地下水中的 NO_3^- 浓度很低。相反,库区内地下水由于受水坝的阻隔,横向水文连通性丧失,水体无法得到交换更新,进入地下水的 NO_3^- 逐渐积累造成 NO_3^- 显著高于库区外地下水。图2显示王河地下水库库区外地下水中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 也具有较强的正相关关系,相关系数为0.90,但是图3显示,库区外地下水中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 与 NO_3^- 浓度的呈正相关关系,与反硝化过程的变化曲线相反, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 随着 NO_3^- 浓度的增加而增加,说明库区外地下水中 NO_3^- 是多种 NO_3^- 污染源的混合。在本研究中库区外地下水主要来源于大气降水和海水入侵,因此地下水中 NO_3^- 的来源主要有2方面:①海水养殖废水排放进入周边海域,进一步进入地下水中;②土壤氮和化肥在降雨灌溉淋洗作用下,其中的N通过土壤的渗透作用,进入地下水。因此导致水体中的 NO_3^- 浓度的增加和 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 的富集。

2.3 库内外地下水 NO_3^- 污染源贡献比例

通过以上分析可知,王河地下水库库区内地下

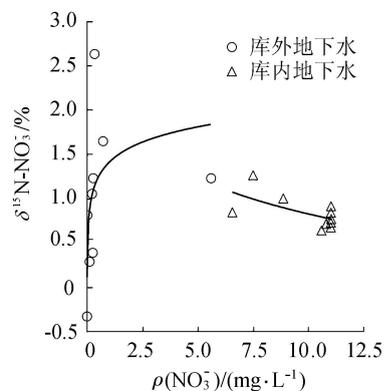


图3 王河地下水库库区内外地下水中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 与 $\rho(\text{NO}_3^-)$ 的关系

水的污染来源分为4种:化肥、生活污水、土壤有机氮和大气沉降;将王河地下水库库区外地下水的 NO_3^- 污染来源分为4种:化肥、养殖排水、土壤有机氮和大气沉降,其氮氧同位素范围按Kendall等^[6]提出的方法确定,养殖排水的氮氧同位素为研究区实测值,其中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 范围在0.85%~1.17%, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 范围在-0.781%~0.999%。利用IsoSource软件计算库区内外各取样点 NO_3^- 来源的贡献比例,结果见图4和图5。

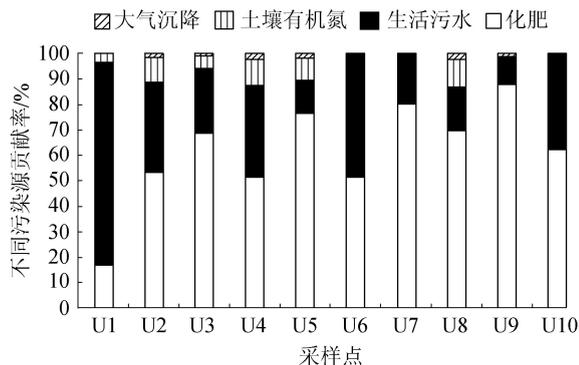


图4 王河地下水库库内地下水污染源贡献比例

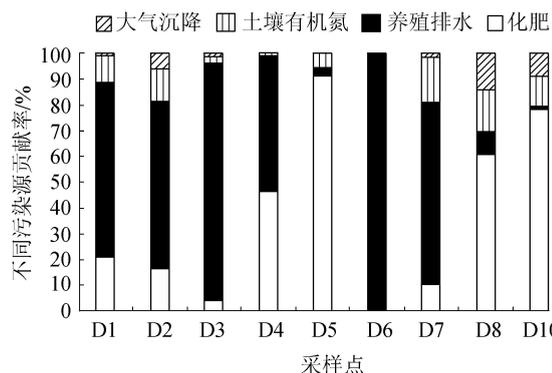


图5 王河地下水库库外地下水污染源贡献比例

由图4可见,库区内地下水中 NO_3^- 来源主要以化肥和生活污水为主。而大气沉降和土壤有机氮对地下水的贡献比例较小。化肥的平均贡献比例为61.44%,生活污水的平均贡献比例为33%,土壤有

机氮的平均贡献比例为 5.1%, 大气沉降的平均贡献比例为 1.1%。其中, U1 点的生活污水的贡献比例最高, 达到 80%, 主要是由于 U1 采样点位于王河下游, 紧临王河地下水库南坝, 上中游地区产生的生活污水中的氮渗入地下水, 随着地下水的流动, 逐渐累积在该区域。其他库区内地下水采样点 NO_3^- 污染源贡献比例以化肥为最高。大气沉降的贡献比例最小, 这进一步说明采样时段内大气降雨对库区内地下水没有直接的贡献, 库区内地下水中的 NO_3^- 是长期累积的。

库区外地下水中各个污染源的贡献比例存在较大差异, 主要和空间位置有关, 从图 5 可见, 位于养殖区的 D3、D4、D6 和 D7 点地下水中养殖排水的贡献比例较大, 贡献比例分别为 92.9%、53.7%、100% 和 71.8%。其中 D6 采样点由于位于养殖区的靠海边缘, 所以其 NO_3^- 全部来源于养殖排水, 随着向内陆的延伸, 养殖排水的贡献比例减少, 化肥的贡献比例逐渐增加 (D5、D8 点), D5 和 D8 点的化肥贡献比例分别为 90.8% 和 60.3%。D1 和 D2 点虽然位于农业耕地区, 但是由于地下水流方向为从海向陆, 所以该地区地下水中 NO_3^- -N 主要来源于近海海水养殖排放的废水和化肥的施用。这说明了养殖排水产生的氮排入近海水域, 随着海水入侵进入陆域地下水中。与库区内类似, 库区外地下水中土壤有机氮和大气沉降氮的贡献比例较小, 土壤有机氮的平均贡献比例为 8.3%, 大气沉降的平均贡献比例为 3.8%。

需要指出的是, 利用同位素质量平衡混合模型计算不同污染源对水体中 NO_3^- 的贡献比例, 关键是确定不同污染源的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$, 本研究中, NO_3^- 污染源包括化肥、土壤氮、生活污水以及海水养殖。其中关于海水养殖产生的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 研究较少, Herback 等^[14] 分析了中国海南海水养殖排水的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 处于 0.29% ~ 1.21%。作者曾对本研究区域海水养殖区的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 进行了分析, 发现 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 范围在 0.85% ~ 1.177%, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 范围在 -0.781% ~ 0.999%, 与其他污染源范围有重叠, 尤其是海水养殖的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 与生活污水的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 范围有重叠, 所以很难通过氮氧同位素区分生活污水与海水养殖的贡献比例。本文分析王河地下水库库外的土地利用类型, 近海区主要以海水养殖为主, 而内陆区主要以荒地, 耕地为主, 零星分布着村庄, 人口较少。因此在分析库外地下水的 NO_3^- 污染源时忽略生活污水对地下水的贡献。

3 结 语

本文结合浓度分析法和氮氧双同位素法, 分析了王河地下水库库区内外地下水中氮分布特征、主要来源及转化过程, 进而研究地下水库对地下水中氮的影响。分析结果表明: 地下水库能够阻止海水入侵, 减少海水入侵面积, 但同时也阻断了地下水的水平流动, 导致库区内地下水中 NO_3^- 和 TN 的增加和积累。地下水库同时为氮的转化过程提供了一个相对稳定的环境, 增加了氮反硝化程度。基于同位素质量平衡原理, 利用 IsoSource 软件分别计算了王河地下水库库区内外地下水 NO_3^- 的贡献比例, 其中库区内地下水中 NO_3^- 以化肥为主, 贡献比例范围在 16.5% ~ 87.5%。库区外地下水中 NO_3^- 的贡献比例范围在近海养殖区以养殖排水为主, 内陆区以化肥为主, 养殖排水的贡献比例范围是 2.1% ~ 100%, 化肥的贡献比例范围是 0 ~ 90.8%。土壤氮和大气沉降的贡献较小。

参考文献:

- [1] PREENE M, BRASSINGTON F C. The inter-relationship between civil engineering works and groundwater protection. NC/00/10 [R]. Solihull: Protecting Groundwater Environment Agency, National Groundwater and Contaminated Land Centre Project National Groundwater and Contaminated Land Centre, 2001.
- [2] SENTHILKUMAR M, ELANGO L. Modelling the impact of a subsurface barrier on groundwater flow in the lower Palar River basin, southern India [J]. Hydrogeology Journal, 2011, 9(4): 917-928.
- [3] PREENE M, BRASSINGTON R. Potential groundwater impacts from civil-engineering works [J]. Water and Environment Journal, 2003, 17(1): 59-64.
- [4] WANG Chao, GUO Weidong, GUO Zhanrong, et al. Characterization of dissolved organic matter in groundwater from the Coastal Dagu River watershed, China using fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33(9): 2460-2465.
- [5] YOSHIMOTO S, TSUCHIHARA T, ISHIDA S, et al. Development of a numerical model for nitrates in groundwater in the reservoir area of the Komesu subsurface dam, Okinawa, Japan [J]. Environmental Earth Science, 2013, 70(5): 2061-2077.
- [6] KENDALL C, MCDONNELL J J. Isotope tracers in catchment hydrology [M]. Amsterdam: Elsevier, 1998: 517-576.

(下转第 90 页)

了同一时间段的瞬间最高值, NH_4^+-N 则在降雨的携带和稀释下产生剧烈波动。在本次降雨期间的原位实时动态观测中,发现存在 NH_4^+-N 和磷素流失的情况,对前期研究证实的溶解性离子如 NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- 的流失进行了补充。

e. 毛村河地下水整体水质较好,土地利用方式及生活污水排放导致水体受氮素污染的风险较大,须做好农业面源污染防治及农村污水处理,避免下游的重要河流漓江遭受污染风险。

参考文献:

[1] 袁道先. 对南方岩溶石山地区地下水资源及生态环境地质调查的一些意见[J]. 中国岩溶, 2000, 19(2): 103-108. (YUAN Daoxian. Aspects on the new round land and resources survey in karst rock desertification areas of south China[J]. *Carsologica Sinica*, 2000, 19(2): 103-108. (in Chinese))

[2] 广西地方志编纂委员会, 广西通志(岩溶志)[M]. 南宁: 广西人民出版社, 2000.

[3] 唐伟, 裴建国, 殷建军, 等. 桂林毛村岩溶地下河二十多年来的水质演化趋势研究[J]. 中国岩溶, 2010, 29(3): 331-335. (TANG Wei, PEI Jianguo, YIN Jianjun, et al. Water quality evolution tendency in Maocun karst underground river in Guilin for the past more than 20 years [J]. *Carsologica Sinica*, 2010, 29(3): 331-335. (in Chinese))

(上接第 84 页)

[7] MICHENER R H, LAJTHA K, KENDALL C, et al. Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems [M]. 2nd Edition. *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*. Hoboken: Blackwell Publishing, 2007: 375-449.

[8] VOSS M, DEUTSCH B, ELMGREN R, et al. Source identification of nitrate by means of isotopic tracers in the Baltic Sea catchments [J]. *Biogeosciences*, 2006, 3(4): 663-676.

[9] KAUSHAL S S, GROFFMAN P M, BAND L E, et al. Tracking nonpoint source nitrogen pollution in human-impacted watersheds [J]. *Environment and Science and Technology*, 2011, 45(19): 8225-8232.

[10] 国家海洋监测中心. 海洋监测规范 (GB17378.4—2007)[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.

[11] 徐春英, 李玉中, 郝卫平, 等. 反硝化细菌法结合痕量气体分析仪/同位素质谱仪分析水体硝酸盐氮同位素组成[J]. 分析化学, 2012, 40(9): 1360-1365. (XU Chunying, LI Yuzhong, HAO Weiping, et al. Analysis of nitrogen isotopic composition of nitrate in water by denitrifier method and trace-gas/isotope ratio mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2012, 40(9): 1360-1365. (in Chinese))

Chinese))

[4] 汪进良. 桂林毛村地下河出口电导率及 NO_3^- 动态变化研究[D]. 北京: 中国地质科学院, 2005.

[5] 王开然, 郭芳, 姜光辉, 等. 桂林峰林平原区岩溶含水层氮污染空间分布特征[J]. 环境科学研究, 2013, 26(3): 281-283. (WANG Kairan, GUO Fang, JIANG Guanghui, et al. Spatial distribution of nitrogen contamination in karst aquifer in Guilin peak forest plain [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2013, 26(3): 281-286. (in Chinese))

[6] 蔡文静, 常春平, 宋帅, 等. 德州地区地下水中磷的空间分布特征及来源分析[J]. 中国生态农业学报, 2013, 21(4): 456-462. (CAI Wenjing, CHANG Chunping, SONG Shuai, et al. Spatial distribution and sources of groundwater phosphorus in Dezhou Region [J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2013, 21(4): 456-462. (in Chinese))

[7] 黄芬, 唐伟, 汪进良, 等. 外源水对岩溶碳汇的影响: 以桂林毛村地下河为例[J]. 中国岩溶, 2011, 30(4): 417-420. (HUANG Fen, TANG Wei, WANG Jinliang, et al. The influence of allo-genic water on karst carbon sink: a case study in the Maocun Subterranean River in Guilin [J]. *Carsologica Sinica*, 2011, 30(4): 417-420. (in Chinese))

[8] JUSSY J H, COLIN-BELGRAND M, DAMBRINE E, et al. N deposition, N transformation and N leaching in acid forest soils [J]. *Biogeochemistry*, 2004, 69: 241-262.

(收稿日期: 2015-10-10 编辑: 徐娟)

[12] GRANGER J, SIGMAN D M, LEHMANN M F, et al. Nitrogen and oxygen isotope fractionation during dissimilatory nitrate reduction by denitrifying bacteria [J]. *Limnology and Oceanography*, 2008, 53(6): 2533-2545.

[13] SIGMAN D M, GRANGER J, DIFIORE P J, et al. Coupled nitrogen and oxygen isotope measurements of nitrate along the eastern North Pacific margin [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2005, 19(4): GB4022.

[14] HERBECK L S, UNGER D. Pond aquaculture effluents traced along back-reef waters by standard water quality parameters, $\delta^{15}\text{N}$ in suspended matter and phytoplankton bioassays [J]. *Marine Ecology Progress Series*, 2013, 478: 71-86.

(收稿日期: 2015-11-24 编辑: 徐娟)

