

DOI:10.3880/j.issn.1004-6933.2016.05.017

桂林毛村地下河水质评价

蒋 然,朱小平,梁志宏,雷列辉,刘艺斯

(珠江水利委员会珠江水利科学研究院,广东 广州 510000)

摘要:为确定桂林毛村地下河的氮磷水平及其来源,在毛村地下河出口设置水质自动监测仪,并根据地下河水系分布在流域内布点同时采样监测。结果表明:采用 GB/T14848—93《地下水质量标准》Ⅱ类评价,毛村河地下水出口的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 超标率为 63.4%,TP 达到 GB 3838—2002《地表水环境质量标准》的Ⅱ类,氮磷浓度变化与枯雨季无直接联系。毛村地下河流域 TN 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的浓度呈现出从上游至下游逐渐升高趋势,经过洼地的大岩前采样点和毛村出口的 TN 浓度超过地表水水质Ⅴ类标准,其他指标均达Ⅱ类标准。对比不同降雨量条件下毛村地下河出水口 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 TP 质量浓度实时动态变化发现,在小雨和中雨期间氮磷浓度变化无明显改变,说明农业施肥和生活污水对地下河水质影响除了集中降雨之外,还存在着通过岩溶地下管道直接流入的途径。在大雨期间,集中降雨对土壤冲刷,TP 质量浓度出现了瞬间最高值($23.5\text{ }\mu\text{g/L}$), $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度则在降雨的携带和稀释下产生剧烈波动。

关键词:地下河;氨氮;总磷;水质评价;桂林毛村

中图分类号:X523 文献标志码:A 文章编号:1004-6933(2016)05-0085-06

Water quality evaluation in subterranean river at Maocun Village in Guilin

JIANG Ran, ZHU Xiaoping, LIANG Zhihong, LEI Liehui, LIU Yisi

(Pearl River Hydraulic Research Institute, Pearl River Water Resources Commission, Guangzhou 510000, China)

Abstract: In order to determine the nitrogen and phosphorus levels and sources in the subterranean river at Maocun Village in Guilin, an automatic water quality monitor was located at the outlet of the river, and sampling sites were set up simultaneously in the river basin according to the river distribution. The results show that ammonia nitrogen in 63.4% of the samples exceeded the grade II level prescribed by the *Quality Standard for Groundwater* (GB/T14848—93), and total phosphorus reached the grade II level prescribed by the *Quality Standard for Surface Water* (GB3838—2002). There was no significant relationship between the concentrations of nitrogen and phosphorus and dry (or wet) seasons. The concentrations of total nitrogen and nitrate nitrogen gradually increased from upstream to downstream in the Maocun subterranean river basin. The total nitrogen in the Dayanqian sampling site and the subterranean river's outlet exceeded the grade V level from the *Quality Standard for Surface Water*, while other indices reached the grade II level. Through comparison of real-time dynamic changes of ammonia nitrogen and total phosphorus in different rainfall conditions, it can be found that there was no visible change of the concentrations of nitrogen and phosphorus during the periods with light and moderate rain, indicating that agricultural fertilizers and domestic sewage can affect the water quality of subterranean rivers not only by means of concentrated rainfall, but also by flowing into the rivers through Karst underground pipelines. The concentration of total phosphorus reached $23.5\text{ }\mu\text{g/L}$, which was the instantaneously highest concentration during heavy rain, and ammonia nitrogen carried and diluted by rainfall was not stable due to soil erosion caused by concentrated rainfall.

Key words: subterranean river; ammonia nitrogen; total phosphorus; water quality evaluation; Maocun Village in Guilin

岩溶系统作为一种脆弱的陆地生态系统,其资源环境问题越来越受到人们的广泛关注。地下河是南方岩溶地下水赋存、运动的重要场所,也是当地群

众生产、生活的主要水源,中国南方岩溶水天然资源量为 $1\ 874\text{ 亿 m}^3/\text{a}^{[1]}$ 。广西壮族自治区地下河发育规模大,全区地下河有 604 条,岩溶地下水资源占

基金项目:水利部引进国际先进农业科学技术计划(948 项目)(201413)
作者简介:蒋然(1974—),女,博士,主要从事水生生态评价研究。E-mail:458750084@qq.com

全区地下水资源的 66%^[2]。在岩溶农业区,化肥、农家肥的密集使用以及化粪池污水、工厂废水等的任意排放,致使岩溶区地下水受到氮磷等营养盐污染的可能性增大。岩溶含水层一旦受到污染,其修复比非岩溶区更加困难,不仅经济投入巨大,技术上也有难度,时间周期也很长,给人类安全利用地下水带来严重隐患。因此,对地下河水体的氮磷变化及其污染源进行分析对于供水安全和下游河流保护有重要意义。

桂林毛村地下河属于峰丛洼地裂隙溶洞水,具有完整的补、径、排条件,是一个典型的独立水文地质系统。毛村地下河水水质良好,地下水中绝大部分指标符合 GB/T14848—93《地下水质量标准》规定的 I、II 类水质标准,但与二十多年前相比,地下水呈现明显的污染趋势^[3]。汪进良^[4]采用人工和自动监测相结合的方法,通过对地下河两次暴雨观测、取样分析发现:在开始阶段, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 浓度都比下雨前要高,且随流量增大而增大,当流量达到最大后又开始回落,农业活动通过施用化肥等对地下河水质产生影响。目前现有的对地下水氮磷的监测与评价以空间变化研究为主^[5-6],而上述研究均未涉及对典型小流域毛村地下水 TP、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的动态监测,而这些指标是水体富营养化的重要指标,定点监测污染物的动态变化有助于了解污染物外源输入方式。毛村地下河是桂林漓江的一级支流潮田河的补给水源,其水质直接影响下游的桂林漓江水水质。本文以毛村地下河流域为对象,通过丰枯水季在线实时监测地下河出口的氮磷营养盐动态变化趋势,评价该地区地下水氮磷浓度水平,研究毛村地下河流域的氮磷污染来源。

1 研究区概况

毛村地下河流域位于桂林市东南的灵川县潮田乡,距桂林市区 30 km。地下河出口在毛村,经纬坐标为 $\text{N}25^\circ11'38''$, $\text{E}110^\circ31'35''$,高程为 178 m。地下河所在地属中亚热带季风气候,气候温和,降水充沛,年平均气温 18.6°C ,年均降雨量 1 980 mm。受季风活动影响,降雨量的年内分配不均。一般雨季从 3 月开始到 8 月结束,最大的降雨量连续出现在 4—7 月,9 月到次年 2 月一般为枯季。

毛村地下河流域土地利用类型主要有水稻田、林地、果园、灌丛、居民用地等。其中,水稻田主要分布在地下河上游汇水区的山湾、打谷坪、掌山底一带,洼地内耕地面积约 0.45 km^2 ;果园一般分布在取水条件较好的洼地或洼地边缘,种植白果、柑橘、沙田柚等果树;林地主要分布在补给区位置较高的砂

页岩分布区;在地下河出口处为峰丛洼地与峰林平原交界,主要分布有水稻田及菜地。研究区内除零星分布开采方解石矿外,没有其他工矿企业分布^[7]。毛村地下河流域土地利用现状^[4]见图 1。

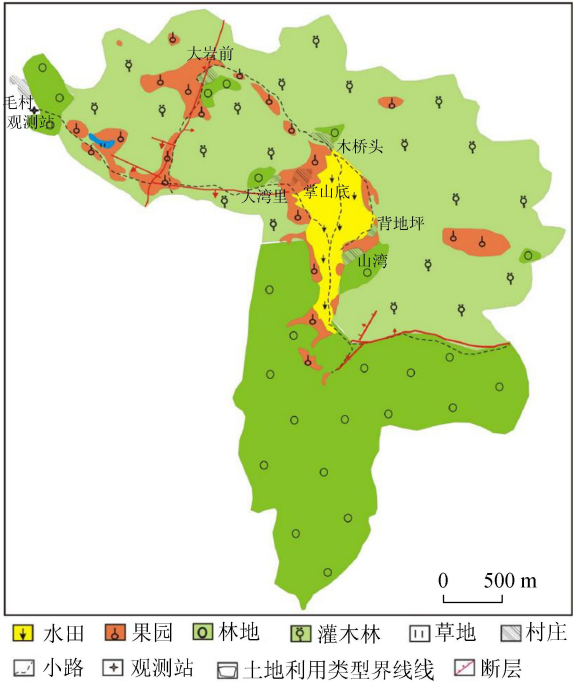


图 1 毛村地下河流域土地利用现状

毛村地下河系统的补给来源包括内源补给与外源补给,内源补给主要是来自岩溶区的降水,外源补给有两个来源:①小龙背地表河水经过一段距离的地表明流进入岩溶区地下管道由扁岩汇入;②磨刀江水流经岩溶区地下管道在社更岩汇入。这两股水与来源于白云岩地区的背地坪岩溶水在掌山底汇合后进入地下管道,流经穿岩、小岩,明流与暗河相间,流经大岩前,最终在毛村地下河出口排出(图 1)。地下河长约 5.1 km,流域面积约 11.2 km^2 ,其中碳酸盐面积与非碳酸盐岩面积分别为 7.6 km^2 和 3.6 km^2 。

2 研究方法

在毛村地下河出口处安装水质监测与测量平台,该测量平台由自动垂直剖面监测系统(美国,YSI,Profiler System)、营养盐检测分析仪(意大利,Systea S. p. A,型号 WIZ)、多参数水质监测仪(美国,YSI,EXO2)、小型气象站(芬兰,Vaisala,WXT520)组成,营养盐(TP、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$)监测频次为 6 次/d,气象(风向、风速、气温、湿度、大气压、降雨量)和流量监测频次为每 15 min 1 次,在水质剖面的不同水深(0.5 ~ 1.5 m)监测温度、电导率、水深、pH、DO、浊度等参数,1 次/h。

人工采样点在毛村地下河流域的老龙水、扁岩、

两个点:老龙水和扁岩(汇入地下管道前);在外源之一的磨刀江经由地下管道汇入的明流选两点:社更岩和山湾;在内源补给的背地坪岩溶水出露处背地坪选点;在三股水汇合后进入地下管道,流经大岩前及最终的毛村地下河出口选点。

从图 5 可见,地下水的氮素以 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 为主要形式, $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 约占 TN 的 60% 以上,TN 的浓度呈现出从上游至下游逐渐升高,流经岩溶洼地的采样点 TN 和 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 有明显的上升趋势。与进入洼地的上游来水 TN 质量浓度 0.305 ~ 1.06 mg/L, $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 质量浓度 0.181 ~ 0.699 mg/L 相比,经过洼地后的采样点 TN 质量浓度为 2.26 ~ 2.51 mg/L、 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 质量浓度为 2.24 ~ 2.35 mg/L。采用 GB 3838—2002《地表水质量标准》进行评价,毛村出口和大岩前采样点的 TN 超过 V 类标准,TP 达地表水 II 类标准,COD_{Mn} 达地下水 II 类水标准。在毛村地下河流域下游大岩前采样点 TN 显著增加的原因可能来源于地下河经过了掌山底以农田为优势的区域,并受到 4 个村落的的生活排水污染。在富含氧的地下河 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 在经过一定的流程后转化为 $\text{NO}_3^- \text{-N}$,在背地坪采样点 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 质量浓度为 0.304 mg/L、 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 质量浓度为 0.699 mg/L,在大岩前 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 质量浓度降至 0.100 mg/L, $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 质量浓度升至 2.35 mg/L。从土

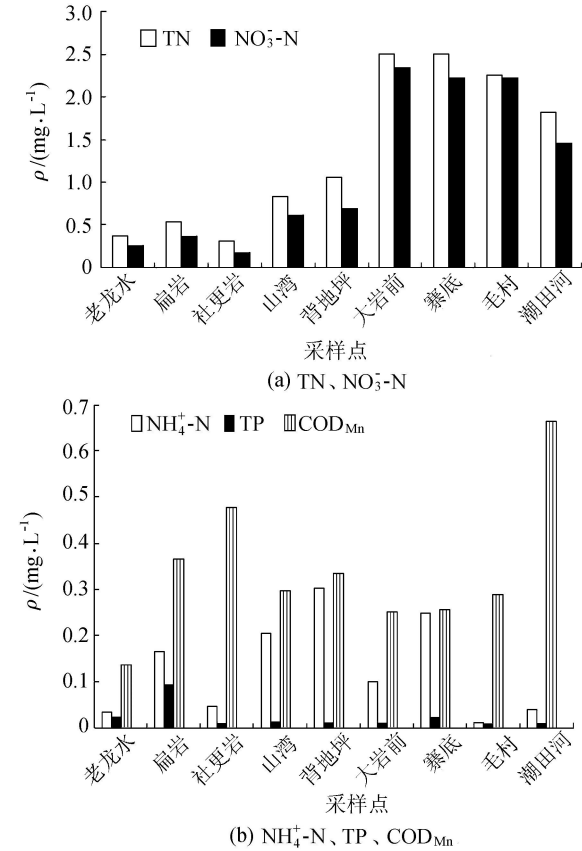


图 5 毛村地下河流域水质指标空间分布

地利用现状图 1 可见,地下河的汇水区为洼地,底部为农田,洼地边缘及峰丛坡地下部开垦为果园,峰丛坡地中上部因过度砍伐已退化为灌丛;水稻田主要分布在位于地下河的上游汇水区的山湾、打谷坪、掌山底一带;果园一般分布在取水条件较好的洼地或洼地边缘,种植白果、柑橘、沙田柚等果树;林地主要分布在补给区位置较高的砂页岩分布区。结合现场调查,进一步证明了毛村河的氮污染与土地利用有直接关系,农田施肥和生活污水是氮污染的主要来源。

3.3 降雨效应与氮磷浓度变化分析

岩溶含水层因可溶岩的差异溶蚀而发育各种岩溶形态(包括溶孔、裂隙和管道等),使得岩溶地下水的补给、存储和运移都具有不均一性。此外,岩溶区发育有大量的落水洞、竖井和溶缝等,使得大气降水和地表水以点状或线状集中补给地下水,“三水”转化非常迅速,致使岩溶地下水对外界环境的响应非常敏感^[2]。通过对比不同降雨量条件下毛村地下河出水口 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 和 TP 实时动态变化,进一步证实外源氮磷进入地下水引起水质氮磷响应变化。在毛村上游分布有岩溶洼地、落水洞,在洼地底部种植有水稻,需要季节性地施用化肥和农药。在降雨时,它们可能随着雨水进入地下河,或者随灌溉用水直接通过落水洞进入地下河。

通过对地下河在 2014 年 12 月—2015 年 5 月的半年观测、采集数据分析(图 6)发现:在 3 月 10—15 日期间,在 3 月 13 日降雨量为 2.76 mm,此外无降雨, $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 波动范围在 33.8 ~ 67.5 $\mu\text{g/L}$,TP 波动范围 0.25 ~ 18.3 $\mu\text{g/L}$, $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 和 TP 的质量浓度变化在降雨前后无明显变化, $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 最小值出现在雨前 6 h,TP 出现在雨前 32 h。从图 7 可见,在 4 月 6—10 日期间,在 4 月 7 日降雨量为 17.16 mm, $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 波动范围在 14.8 ~ 41.3 $\mu\text{g/L}$,TP 波动范围 0.375 ~ 17.8 $\mu\text{g/L}$, $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 的最小值出现在雨后 34 h,TP 的最小值出现在雨后 28 h,氮磷浓度变化无明显改变,

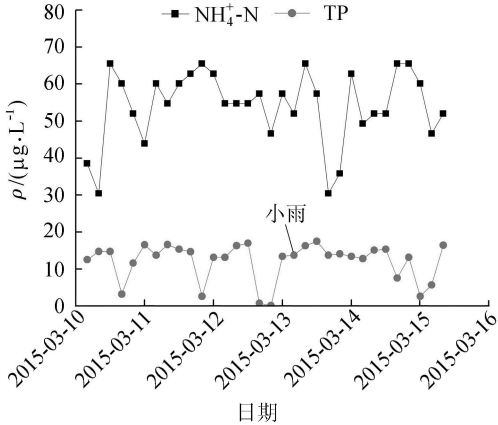


图 6 小雨期间 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 和 TP 质量浓度变化趋势

说明农业施肥和生活污水对地下河水质影响途径除了集中降雨之外,存在着岩溶管地下管道直接流入。由图 6 和图 7 的对比分析可见,3 月份的小雨期间 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 TP 浓度比 4 月份稍高,通过溶孔或裂隙直接接季节性排入的外源氮磷总量可能起主要作用,该流域土地利用特点造成汇流时间不同亦有关系。

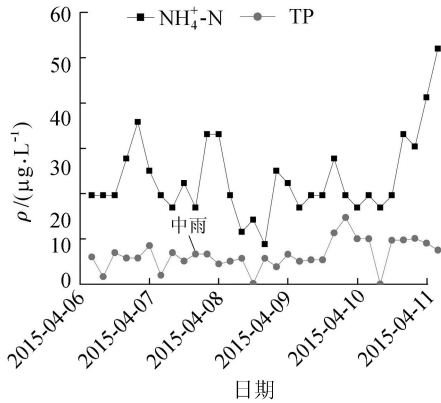


图 7 中雨期间 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 TP 质量浓度变化趋势

从图 8、图 9 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 TP 浓度在大雨期间的前后对比可见,在 4 月 19 日 20:00 至 20 日 2:00 出现一场历时约 5 h 的大雨,日降雨量为 34.67 mm,在雨后 24 h 内 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度变化幅度大,最大波动幅度为 38.9 $\mu\text{g/L}$,先下降至 8.8 $\mu\text{g/L}$,后增大至 46.3 $\mu\text{g/L}$,接着呈现最小值 7.4 $\mu\text{g/L}$,由于浓度与汇水区的雨量及流速均有关,在整体趋势上出现雨

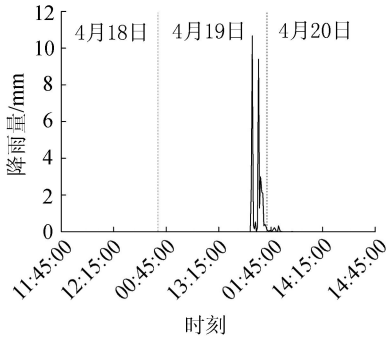


图 8 大雨期间的降雨量变化
(2015 年 4 月 18 日—20 日)

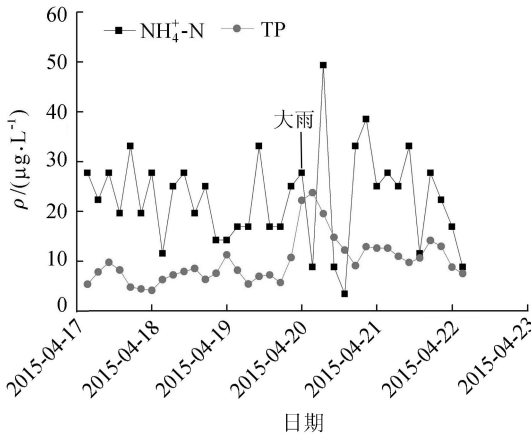


图 9 大雨期间的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 与 TP 质量浓度变化

后浓度增加趋势。TP 则在大雨后约 8 小时出现峰值 23.5 $\mu\text{g/L}$,随后下降至正常流量条件下的 TP 变化范围 2.6 ~ 12.6 $\mu\text{g/L}$ 。

通过对地下河 3 次不同规模雨量实时观测发现,在小雨至中雨期间,由于降雨量小,没有对氮磷的浓度波动产生影响,说明无雨的天气下,氮磷的浓度变化可能主要受在岩溶洼地的农田施肥和生活污水排放影响,在大雨至暴雨期间,集中降雨对土壤冲刷,加剧氮磷直排入地下水,TP 出现了同一时间段的瞬间最高值 23.5 $\mu\text{g/L}$, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 则在降雨的携带和稀释下产生剧烈波动,最大值是最小值的 6.3 倍,而在无雨条件下,当日最大值与最小值的比值约为 2.4 ~ 4.8。

降雨期间水化学变化主要由两个关键的过程控制:①雨水的稀释作用;②水—碳酸盐岩— CO_2 的相互作用。即前一时段主要受裂隙水雨后 CO_2 效应控制的影响,而后则体现管道水稀释作用的影响。由于雨水的 pH 值远比地下河的 pH 值低,毛村河的地下水 pH 值在监测期间为 7.56 ~ 8.18,水化学类型为 $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ 型,雨水经过地表的土层向下渗透时,带走一部分 CO_2 ,使得地下河水具有更强的侵蚀性,使得在流量快速升高的同时,必然通过淋溶带走土壤中的溶解性离子,在本次降雨期间的原位实时动态观测中,发现存在 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 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^[8]。

4 结 论

a. 毛村河地下水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 采用地下水质量标准的 II 类 (20 $\mu\text{g/L}$) 进行评价,超标率为 63.4%。TP 采用地表水环境质量的 II 类 (0.02 mg/L < $\rho(\text{TP}) \leq 0.1 \text{ mg/L}$) 进行评价,在所有的时间段检测均能达标。氮磷浓度与枯雨季无直接联系,降雨量的峰值出现在 5 月,而 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的最大峰值出现在 3 月,可能与 3 月份为农业施肥活动高峰期有关,由于 5 月降雨量大,TP 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 月均值更大幅度体现雨水稀释作用。

b. 毛村地下河流域 TN 的浓度呈现出从上游至下游逐渐升高,流经岩溶洼地的采样点 TN 和 $\text{NO}_3\text{-N}$ 有明显的上升趋势,经过洼地的大岩前采样点和毛村出口的 TN 超过地表水水质 V 类标准,TP 达到地表水质 II 类标准, COD_{Mn} 达地下水 II 类标准。

c. 在小雨和中雨期间,与无雨条件相比氮磷浓度波动规律无明显变化,说明农业施肥和生活污水对地下河水质影响途径除了集中降雨之外,存在着岩溶地下管道直接流入。

d. 在大雨期间,集中降雨对土壤冲刷,TP 出现

了同一时间段的瞬间最高值, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 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 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 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生活污水处理,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/同位素比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)

