

文章编号: 1001-4179(2008)11-0043-03

# $\delta^{15}\text{N}$ 示踪检测重庆金佛山地下水的氮污染源

高彦芳 沈豆成 杨平恒

(西南大学地理科学学院, 重庆 400715)

**摘要:** 为了研究重庆金佛山地区地下水的氮污染, 于 2007 年 7 月在 21 个采样点采集水样, 主要测定其  $\text{NO}_3^-$ 、 $\delta^{15}\text{N} \sim \text{NO}_3^-$ 。再结合水化学资料分析得知: 金佛山地区地下水已经受到  $\text{NO}_3^- \sim \text{N}$  的威胁, 尤其是 Group1, 污染严重; 根据  $\delta^{15}\text{N}$  判断, 地下水的主要氮污染源有粪肥、化肥、土壤、工业废弃物和生活污水等, 初步得出该区  $\delta^{15}\text{N}$  的变化范围, 为以后深入研究金佛山地下水水质打好基础。这一研究对金佛山部分村镇居民寻找和饮用地下水具有一定的意义。

**关键词:** 氮污染; 水样分析; 地下水; 重庆金佛山  
**中图分类号:** X523 **文献标识码:** A

## 1 概述

重庆金佛山地区地下水是附近城镇居民的生活饮用水源, 近年来随着资源开发和旅游事业的发展, 地下水中氮素浓度逐年升高, 因此, 有必要对氮污染源进行分析。

氮的来源包括大气和雨水中的尘埃、工业和生活污水、城市生活垃圾、土壤和含水层介质、含氮的化学物质、化肥农药、牲畜排泄物和植物腐殖体以及工业生产合成中含氮物质等。氮同位素分馏引起自然界含氮物质  $\delta^{15}\text{N}$  的显著差异, 因此,  $\delta^{15}\text{N}$  可以较好地示踪氮素的来源<sup>[1]</sup>。张翠云研究员等多次利用  $\delta^{15}\text{N}$  成功地研究了石家庄市和张掖市地下水的硝酸盐污染源<sup>[2-4]</sup>。

大多数陆地物质的  $\delta^{15}\text{N}$  组成为  $-20\% \sim 30\%$ , 例如人工合成化肥  $\delta^{15}\text{N}$  大多为  $0\% \pm 3\%$ , 土壤有机氮的  $\delta^{15}\text{N}$  可以在  $-10\% \sim 15\%$  范围内变化<sup>[5]</sup>。人畜排泄物的  $\delta^{15}\text{N}$  值为  $10\% \sim 20\%$ <sup>[6]</sup>, 工业来源或其他生活垃圾  $\delta^{15}\text{N}$  可能低于  $10\%$ <sup>[7]</sup>。本文拟利用氮同位素技术对 2007 年 7 月重庆金佛山地下水  $\text{NO}_3^- \sim \delta^{15}\text{N}$  进行分析, 来说明其氮污染程度及污染物来源。

## 2 研究区概况

金佛山地处重庆市南部南川市境内, 距重庆市区约 160 km, 地理坐标为  $28^{\circ}50' \sim 29^{\circ}20' \text{N}$ ,  $107^{\circ}00' \sim 107^{\circ}20' \text{E}$ , 属于大娄山北端, 是四川盆地东南边缘与云贵高原北缘交接带。金佛山在构造上属于一个宽缓的向斜, 山体上部位于向斜轴部, 整个山体几乎由石灰岩组成<sup>[8]</sup>。该区位于亚热带湿润季风气候区, 云雾多、日照少、雨量充沛且多绵雨, 从山底到山顶气候垂直变化明显, 温差可达  $5 \sim 6^{\circ}\text{C}$ 。山体上部的多年平均气温  $8.5^{\circ}\text{C}$ , 降雨量  $1\,435 \text{ mm}$ , 集中分布于 4~10 月, 这几个月降雨量约占全年降水

量的 83%<sup>[9]</sup>; 山体下部年平均气温  $16.6^{\circ}\text{C}$ , 降雨量  $1\,287 \text{ mm}$ <sup>[10]</sup>。本区年均雾日约 260 d, 相对湿度较高。这一温暖多雨且雨热同期的气候条件为区内植被、土壤及岩溶发育提供了一个十分有利的外部环境。

## 3 样品采集和测试方法

2007 年 7 月 16~20 日在重庆金佛山地区采集地下水水样 21 个(取样点分布图见图 1), 野外取水样 1.5 L, 冷藏并迅速运回实验室用事先准备好的  $201 \times 7(717)$  型强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂富集  $\text{NO}_3^-$ 。同时用高密度聚乙烯塑料瓶取 100 mL 水样带回实验室用阴离子色谱做  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_2^-$  分析, 检测下限是 0.001 ppm, 测量相对误差小于 2% (数据见表 1)。所有数据均在西南大学地理科学学院岩溶环境实验室和地球化学与同位素实验室测试完成。

在实验室将水样用滤纸过滤, 去掉水中的颗粒物, 以防止其阻塞交换树脂, 富集后用盐酸洗脱, 收集洗脱液并将其 pH 值调至中性, 再低温烘干, 将烘干后的物质研磨, 用 EA~Conflo~IRMS 联机测试  $\delta^{15}\text{N}$  值(‰), 并与大气  $\text{N}_2$  相对应:

$$^{15}\text{N}_{\text{air}} = \left[ \left( \frac{^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}} \right)_{\text{样品}} / \left( \frac{^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}} \right)_{\text{大气}} - 1 \right] \times 1\,000$$

实验室  $\delta^{15}\text{N}$  的分析误差小于 0.3‰。

利用液相色谱仪分析  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ , 发现几乎所有水样的  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_2^-$  (19 号泉点除外) 都低于仪器的检测限度, 这可能与岩溶区地下水微碱性以及夏季气温较高利于硝化作用有关。

## 4 结果与讨论

### 4.1 数据的可靠性

为了验证 EA~Conflo~IRMS 联机测试样品数据的可靠性,

收稿日期: 2007-12-20

基金项目: 西南大学自然地理学科开放基金资助项目(250-411113); 教育部博士点基金资助项目(20050635001); 重庆市科技资助项目(CSTC, 2005AB7006)

作者简介: 高彦芳, 女, 西南大学地理科学学院, 硕士研究生。

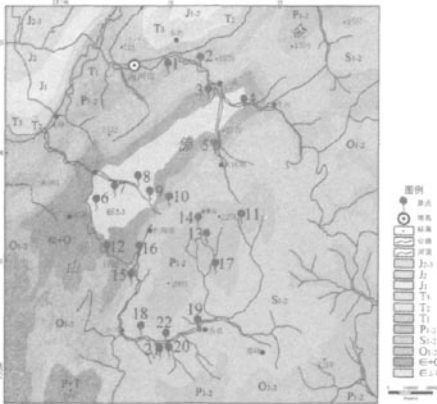


图1 金佛山取样点示意

1. 红岩嘴; 2. 顺龙桥; 3. 蓬莱林; 4. 知音山庄; 5. 龙溪山庄; 6. 丁家嘴;
7. 东方红; 8. 金佛山泉; 9. 碧潭泉; 10. 三角堰泉; 12. 菜籽沟; 13. 小蛟泉;
14. 水房泉; 15. 邓家铺子; 16. 大弯道; 17. 双龙洞; 18. 长岗岭; 19. 头波酒厂; 20~22. 长坝。

表1 部分测试数据

泉点 编号	海拔 高度/ m	pH (野外)	水温 (野外)/ ℃	K <sup>+</sup> / (mg·L <sup>-1</sup> )	Na <sup>+</sup> / (mg·L <sup>-1</sup> )	Cl <sup>-</sup> / (mg·L <sup>-1</sup> )		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> / (mg·L <sup>-1</sup> )		δ <sup>15</sup> N ‰
						2007-03	2007-07	2007-03	2007-07	
1	590	7.49	20.3	0.256	2.282	13.5	7.525	63.034	47.097	2.299
2	554	7.26	16.9	0.182	0.806	5.4	0.901	9.725	11.008	0.565
3	594	6.96	18.1	0.032	2.427		1.07		4.81	1.338
4	675	8.41	22.6	0.337	0.456	4.3	1.784	1.639	0.571	0.161
5	823	7.9	15.4	0.291	1.157	4.3	0.605	3.564	3.542	2.714
6	688	7.5	19	0.275	0.347	4.5	0.635	5.791	7.745	3.441
7	702	8.12	21.7	0.704	1.656	6.8	4.572	3.657	15.63	5.226
8	684	7.53	18.5	0.254	0.234	4.4	0.386	2.664	3.083	2.778
9	734	7.91	14.6	0.210	0.178	4.3	0.44	4.076	4.098	1.49
10	826	7.75	21.1	0.246	0.549	3.4	0.37	1.25	0.803	-1.502
12	1260	7.78	20.6	0.013	0.347	3.7	n.d.	0.697	n.d.	-8.615
13	2102	6.8	10.5	0.117	0.482	4.1	0.326	2.716	2.522	0.643
14	2018	7.8	9.9	0.118	0.354	4.8	1.612	3.929	4.588	5.291
15	1130	8.24	15.6	0.185	0.297	3.9	0.274	3.116	2.235	-0.313
16	1376	6.25	13.9	0.971	4.603	10.3	6.696	35.631	75.36	11.27
17	1526	8.05	13.5	0.129	0.363	3.9	0.221	4.314	4.611	2.993
18	1285	7.35	13.5	0.370	0.787	4.1	1.531	4.248	6.341	2.084
19	838	7.3	20.1	3.223	11.726	6	14.823	18.307	51.107	7.35
20	748	6.96	18.3	0.808	3.009	5.7	2.056	4.504	5.34	7.547
21	748	7.11	17.9	2.736	5.330	9.5	7.385	6.606	13.903	7.794
22	750	8.26	23.2	0.721	3.904	5.6	2.082	1.336	3.987	5.741

对样品进行了 δ<sup>15</sup>N 的平行样以及实验室标准 Urea、国际标准 IAEA-N1 的测试分析,并计算其标准偏差(见表2),结果完全符合实验室的误差要求,证明所测数据准确可靠。

### 4.2 地下水中硝酸盐的分布特征

由于岩溶区存在地上地下双层地质构造,地下水环境脆弱而敏感<sup>[12]</sup>。雨水、地表水和地下水转换迅速,为硝酸盐混合提供了便利,研究区地下水中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 存在形式主要是无机氮。夏季丰水期(2007年重庆遭受洪涝灾害,取样的时间恰逢重庆降雨量相对集中的时段)地下水 Cl<sup>-</sup> 浓度相对枯水期偏低,即地下水

受雨水的稀释作用明显。Cl<sup>-</sup> 可用来识别地下水 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度变化过程中的稀释作用和生物作用。丰水期 DIN/Cl 值偏高(见图2)时,说明雨水下渗过程中溶解土壤中残留的硝酸盐使地下水水质恶化。19号泉点处于直线 Y = X 的下方,表明该点水质受微生物作用,发生反硝化反应,实验恰好也证明了这一点,只有这个泉点检测出了 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (NO<sub>2</sub><sup>-</sup> = 0.13 mg/L)。

表2 样品平行样、Urea、IAEA-N1 数据

编号	δ <sup>15</sup> N	δ <sup>15</sup> N 平行样	STDEV
1	2.299	2.003	0.209
2	0.565	0.643	0.055
7	2.714	2.912	0.140
Urea	0.142	0.137	0.003 6
IAEA-N1	0.487	0.465	0.015 6

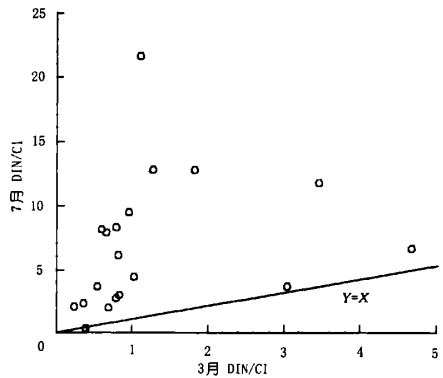


图2 2007年3月和7月的 DIN/Cl 变化

从本研究区7月地下水中硝酸盐分布的等值线图(见图3)上看,本区有3个泉点的硝酸盐含量特别高,分别是1、16、19号泉点(称为 Group1),平均值为 57.85 mg/L,其中16号泉点的含量竟然高达 75.36 mg/L;3个硝酸盐低含量区,分别是4、10、12(称为 Group2)号泉点,浓度小于 0.8 mg/L,12号泉点硝酸盐含量低于仪器的检测限度。其他泉点的硝酸盐含量处于中间,但是根据野外观测与取样时的降雨状况可以判断,5、9、13、15、17号泉点(称为 Group3)周围几乎没有人类活动,由低 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup> 含量也可以看出,其硝酸盐可能是储存于土壤中的有机氮经过矿化作用(OrgN ~ NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)和硝化作用(NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ~ NO<sub>2</sub><sup>-</sup> ~ NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)生成后渗入地下水的,该区硝酸盐的平均含量为 2.2~4.6 mg/L,平均值为 3.4 mg/L;剩余10个泉点2、3、6~8、14、18、20~22(称为 Group4),硝酸盐从 3.08~13.9 mg/L 都有分布,平均值为 7.64 mg/L。

硝酸盐含量的平均值排序为 Group1, Group4, Group3, Group2, Group1 的泉水严重超出国家地下水质量标准,不宜饮用,但是恰好这组的3个泉点周围都分布有村镇,或许因为人们无意识的活动,自己污染了自己的水源;Group4 部分泉点硝酸盐含量相对较高,值得引起人们的警惕;Group2 和 Group3 水质较好。由此可见,金佛山地区地下水中的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ~ N 正在逐步影响地下水水质,有必要用 δ<sup>15</sup>N 进一步判断其 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ~ N 的来源。

### 4.3 地下水中硝酸盐的来源

通常,如果环境中没有大量 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 积累,矿化和硝化作用产生的硝酸盐的 δ<sup>15</sup>N 值与初始反应物质的 δ<sup>15</sup>N 值一致,具有较小的同位素分馏<sup>[5,13]</sup>。本研究中,样品 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 均没有检测出,可以

近似认为所采集水样的同位素分馏不显著,  $\delta^{15}\text{N}$  完全可以表明地下水中  $\text{NO}_3^-$  的来源。雨水中  $\text{NO}_3^-$  的含量非常低, 它在稀释地下水的同时不可能成为地下水  $\text{NO}_3^-$  的主要来源。

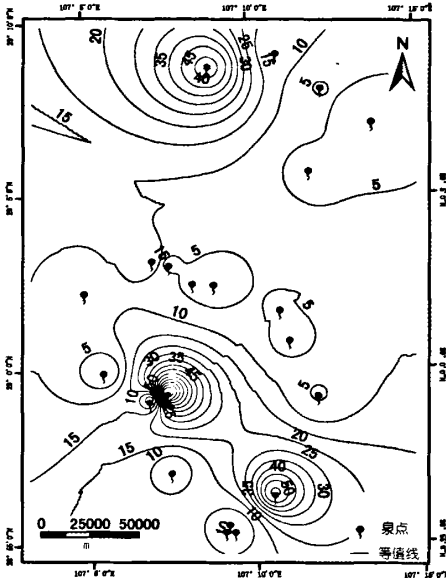


图 3  $\text{NO}_3^-$  的等值线(单位: mg/L)

地下水  $\text{NO}_3^-$  浓度和  $\delta^{15}\text{N}$  之间的关系见图 4。本研究区地下水  $\delta^{15}\text{N}$  值的变化范围为  $-8.615\text{‰} \sim 11.27\text{‰}$ 。Group1 的 16 号泉点可能受到粪肥的污染,  $\delta^{15}\text{N}$  最重; 19 号泉点  $\delta^{15}\text{N}$  偏重, 与泉域遭受到生活生产废弃物的污染有关, 该点的泉水被用来酿酒, 人们因其价廉而常常饮用, 这样对人体造成的慢性危害是不言而喻的; 1 号泉的  $\delta^{15}\text{N}$  相对偏轻,  $\text{NO}_3^-$  浓度高可能是受化肥和垦殖土壤的影响而造成的。Group2 的  $\delta^{15}\text{N}$  最轻, 可能是基岩和贫瘠的土壤中的有机氮起了主导作用。与 Group2 相比, Group3 的  $\delta^{15}\text{N}$  偏重一些, 该区出露于肥沃的天然土层下, 其  $\text{NO}_3^- \sim \delta^{15}\text{N}$  可能主要受到土层的控制。Group4 受到的影响比较混杂, 可能生活污水和粪肥的影响占主导, 化肥的影响相对小一些, 但也不容忽视, 值得注意的是 14 号泉点, 虽然位于金佛山山顶保护区内, 但是由于旅游开发, 山顶上人畜排泄物和生活污水排放的影响导致其  $\delta^{15}\text{N}$  偏重。

根据以上分析, 将重庆金佛山地下水按照其可能的氮污染源归类, 推断其  $\delta^{15}\text{N}$  值的变化范围, 见表 3。

表 3 可能氮污染源的  $\delta^{15}\text{N}$

可能氮源	$\delta^{15}\text{N}/\text{‰}$	所属泉点
粪肥	11.27 (n = 1)	16
工业废弃物和生活污水	7.35 (n = 1)	19
土壤	$0.37 \pm 8.98$ (n = 9)	4, 5, 9, 10, 12, 13, 15, 17, 22
化肥	$1.81 \pm 1.25$ (n = 5)	1, 2, 3, 8, 18
化肥、粪肥	$6 \pm 2.56$ (n = 4)	6, 7, 20, 21
土壤、粪肥	5.29 (n = 1)	14

### 5 结论

通过 2007 年 7 月在重庆金佛山地区所取地下水样分析得

知:

(1) 该时段  $\text{NO}_3^- \sim \text{N}$  是其主要的无机氮形态, 区内  $\text{NO}_3^- \sim \text{N}$  的含量已经对地下水水质造成一定程度的污染, 尤其是 Group1。

(2) 由  $\delta^{15}\text{N}$  值判断金佛山地区地下水的氮污染源主要有: 粪肥、化肥、土壤、工业废弃物和生活污水, 初步得出  $\delta^{15}\text{N}$  的变化范围, 为以后深入研究金佛山地下水水质打好基础。

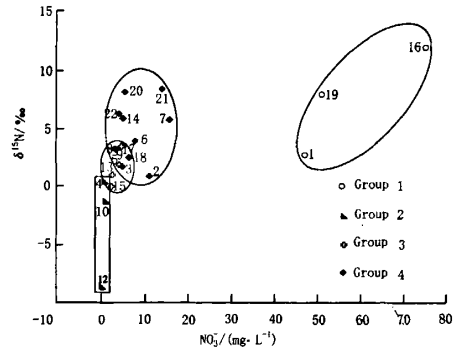


图 4 金佛山地下水  $\text{NO}_3^-$  和  $\delta^{15}\text{N}$  之间的关系

(3) 受粪肥污染者具有高硝态氮( $\text{NO}_3^- \sim \text{N}$ ) 浓度和高  $\delta^{15}\text{N}$  值的双高特征; 受化肥污染者具有高硝态氮( $\text{NO}_3^- \sim \text{N}$ ) 浓度和低  $\delta^{15}\text{N}$  值特征; 受生活污水、工业废水和垦殖土污染者具有中等硝态氮( $\text{NO}_3^- \sim \text{N}$ ) 浓度和中等  $\delta^{15}\text{N}$  值特征。这一研究对金佛山部分村镇居民寻找可饮用地下水具有一定的指导意义。

### 致谢


感谢杨文婷、裴刚、陈雪龙、张乾柱同志在野外工作中的帮助。

### 参考文献:

- [1] 肖化云, 刘丛强. 氮同位素示踪贵州红枫湖河流季节性氮污染. 地球与环境, 2004, 32(1): 71-75.
- [2] 张翠云, 张胜, 李政红等. 利用氮同位素技术识别石家庄市地下水硝酸盐污染源. 地球科学进展, 2004, 19(2): 183-191.
- [3] 张翠云, 王昭, 程旭学. 张掖市地下水硝酸盐污染源的氮同位素研究. 干旱区资源与环境, 2004, 18(1): 79-85.
- [4] 张翠云, 郭秀红. 氮同位素技术的应用: 土壤有机氮作为地下水硝酸盐污染源的条件分析. 地球化学, 2005, 34(5): 533-540.
- [5] Kendall C, McDonnell J J. Isotope Tracers in Catchment Hydrology. Amsterdam: Elsevier Science, 1998.
- [6] Kreitler C W. Nitrogen isotope ratio studies of soil and groundwater nitrate from alluvial fan aquifers in Texas. J. Hydrol., 1979, (42): 147-170.
- [7] 李思亮, 刘丛强, 肖化云等.  $\delta^{15}\text{N}$  在贵阳地下水氮污染来源和转化过程中的辨识应用. 地球化学, 2005, 34(3): 257-262.
- [8] 政协南川县委员会《金佛山》丛书编委会. 全国重点风景名胜区金佛山. 重庆: 重庆出版社, 1993.
- [9] 张任, 朱学稳, 韩道山等. 重庆市南川金佛山岩溶洞穴发育特征初析. 中国岩溶, 1998, 17(3): 196-211.
- [10] 饶鹤. 岩溶地区不同土地利用方式对地下水质的影响—以重庆市金佛山为例. 重庆: 西南大学地理科学学院, 硕士学位论文, 2005.
- [11] 孙艳丽. 夏季金佛山垂直自然带上岩溶生态系统内  $\text{CO}_2$  动态的研究. 重庆: 西南大学地理科学学院, 硕士学位论文, 2004.
- [12] 袁道先, 蔡桂鸿. 岩溶环境学. 重庆: 重庆出版社, 1988.
- [13] Heaton T H E. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: A review. Chem Geol, 1986, 59(1): 87-102.

(编辑: 常汉生)

## $\delta$ 15N示踪检测重庆金佛山地下水的氮污染源

作者: [高彦芳](#), [沈立成](#), [杨平恒](#)  
作者单位: [西南大学, 地理科学学院, 重庆, 400715](#)  
刊名: [人民长江](#)   
英文刊名: [YANGTZE RIVER](#)  
年, 卷(期): 2008, 39(11)  
被引用次数: 1次

### 参考文献(13条)

1. [张翠云;王昭;程旭学](#) [张掖市地下水硝酸盐污染源的氮同位素研究](#)[期刊论文]-[干旱区资源与环境](#) 2004(01)
2. [张翠云;张胜;李政红](#) [利用氮同位素技术识别石家庄市地下水硝酸盐污染源](#)[期刊论文]-[地球科学进展](#) 2004(02)
3. [肖化云;刘从强](#) [氮同位素示踪贵州红枫湖河流季节性氮污染](#)[期刊论文]-[地球与环境](#) 2004(01)
4. [Heaton T H E](#) [Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere:A review](#) 1986(01)
5. [袁道先;蔡桂鸿](#) [岩溶环境学](#) 1988
6. [孙艳丽](#) [夏季金佛山垂直自然带上岩溶生态系统内CO2动态的研究](#)[学位论文] 2004
7. [饶懿](#) [岩溶地区不同土地利用方式对地下水质的影响--以重庆市金佛山为例](#)[学位论文] 2005
8. [张任;朱学稳;韩道山](#) [重庆市南川金佛山岩溶洞穴发育特征初析](#) 1998(03)
9. [政协南川县委员会《金佛山》丛书编委会](#) [全国重点风量名胜区金佛山](#) 1993
10. [李思亮;刘从强;肖化云](#)  [\$\delta\$  15N在贵阳地下水氮污染源和转化过程中的辨识应用](#)[期刊论文]-[地球化学](#) 2005(03)
11. [Kreitler C W](#) [Nitrogen isotope ratio studies of soil and groundwater nitrate from alluvial fan aquifers in Texas](#)[外文期刊] 1979(42)
12. [Kendall C;McDonne II J J](#) [Isotope Tracers in Catchment Hydrology](#) 1998
13. [张翠云;郭秀红](#) [氮同位素技术的应用:土壤有机氮作为地下水硝酸盐污染源的条件分析](#)[期刊论文]-[地球化学](#) 2005(05)

### 引证文献(1条)

1. [何怡. 邓天龙. 吴怡. 郭亚飞](#) [氮同位素示踪技术在研究地下水硝酸盐污染中的应用](#)[期刊论文]-[世界科技研究与发展](#) 2009(2)

本文链接: [http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_rmcj200811014.aspx](http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_rmcj200811014.aspx)