

# 滇池流域地下水、河水硝酸盐污染及来源

黄强盛<sup>1,2</sup>, 李清光<sup>2</sup>, 卢玮琦<sup>1,2</sup>, 杨伟红<sup>3</sup>, 王仕禄<sup>1,\*</sup>

(1. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039; 3. 国土资源部中央地质勘查基金管理中心, 100812)

**摘要:**为了揭示滇池 $\text{NO}_3^-$ 的污染来源和污染途径,本次研究在滇池流域不同地区收集了14个地下水和35个河水样品,进行了水化学及氮同位素分析。结果显示,滇池流域河水 $\text{NO}_3^-$ 浓度在0.01~45.92 mg/L之间,地下水 $\text{NO}_3^-$ 浓度在0.05~99.52 mg/L之间。 $\text{NO}_3^-$ 浓度较高的区域,集中在流域城镇居民区(41.41±39.32 mg/L)和昆明市主城区(19.91±15.02 mg/L)。林地泉水、盘龙江上游以及流域东、南部河水 $\text{NO}_3^-$ 浓度较低,污染较轻。 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值显示,流域居民区地下水(+9.9‰~+27.8‰)与主城区河水(+3.2‰~+32.1‰)中 $\text{NO}_3^-$ 的主要来源是生活污水,流域东、南面河水(+4.4‰~+7.2‰) $\text{NO}_3^-$ 污染源以化肥为主。林地泉水与盘龙江上游河水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值均小于+10‰,大气沉降是人为N的主要来源。耕地地下水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值变化范围较宽(+5.5‰~+23.7‰), $\text{NO}_3^-$ 浓度高(45.77±40.91 mg/L),受农业生产的影响强烈,人畜粪便、化肥肥料、大气沉降都是氮的输入源。

**关键词:**滇池流域;硝态氮;水化学;氮同位素

中图分类号:X142 文献标识码:A 文章编号:1672-9250(2014)05-0589-08

硝酸盐( $\text{NO}_3^-$ )是常见的水体氮污染物之一。水体较高浓度的硝酸盐会引起富营养化<sup>[1-3]</sup>,饮用水中的硝酸盐还可引起一系列相关疾病的发生<sup>[3-5]</sup>。随着人口增加和工农业经济发展,水体硝酸盐污染越来越严重,目前已成为世界性的环境问题之一<sup>[6]</sup>。

滇池,是中国第六大淡水湖泊<sup>[7]</sup>,也是滇池流域生活、生产的重要水源<sup>[8]</sup>。长期以来由于城市生活污水和工业废水的大量排入以及农业灌溉等因素,导致滇池水体污染严重<sup>[9,10]</sup>。上世纪50年代,滇池水质达到地表水II级标准,70年代降为III类,80年代以后,滇池污染加重,水质迅速恶化,水体出现富营养化<sup>[11]</sup>。时至90年代,富营养化程度加剧,滇池草海水质发黑发臭,水质超出V类水质标准,总氮浓度高达7.5 mg/L;滇池外海水质已超IV类水质标准,氮浓度达到1.5 mg/L。随着水质持续恶化,生物多样性降低,“水华”大面积、长时间反复出现<sup>[12-14]</sup>。近十年来,国家和地方政府加大了滇池流域的污染防治,在滇池流域修建了8座污水处理

厂,年处理污水量超过 $2 \times 10^8$  t,环湖截污沟进一步减少了入湖污染负荷。同时在农村实施村污染控制示范工程,减少化肥施用量,关闭或搬迁了部分畜禽养殖,以削减总氮、总磷入湖负荷。

厘清水体硝酸盐( $\text{NO}_3^-$ )污染的来源,是减少甚至阻断人为氮(N)输入到水生生态系统的前提<sup>[15]</sup>。近年来,研究者们针对滇池流域氮输出已做了大量的研究<sup>[16-20]</sup>,包括水化学分析、模型估算<sup>[21-25]</sup>等。总的来说,流域N源包括流域城镇生活污水、养殖废水、工业废水、农田化肥施用等,不同N源对滇池水体的影响份额不同。前期,李清光等<sup>[26]</sup>曾分析过滇池水体硝酸盐的N-O同位素,显示了湖水硝酸盐主要来源于生活污水,同时也存在化肥来源N和大气沉降N来源的信息。但对这些 $\text{NO}_3^-$ 污染从流域转移到湖水的过程并不清楚。因此,本研究主要以滇池流域的河水和地下水中的 $\text{NO}_3^-$ 污染程度和污染来源为切入点,用同位素示踪的方法探明 $\text{NO}_3^-$ 的污染来源,以期为进一步认识滇池 $\text{NO}_3^-$ 的污染源和污染途径提供基础。

收稿日期:2013-12-19;改回日期:2014-02-17

基金项目:国家重大科学研究计划(2013CB956700)。

第一作者简介:黄强盛(1987-),男,硕士研究生,主要从事环境地球化学方向的研究。E-mail:huangqiangsheng123@163.com.

\*通讯作者:王仕禄,研究员,环境地球化学专业。E-mail:wangshilu@vip.skleg.cn.

### 1 研究区域概况

滇池流域位于中国云贵高原腹地,地处长江、红河、珠江三大水系分水岭地带,为南北长、东西窄的湖盆地带,流域面积 2920 km<sup>2</sup>。地形可分为山地丘陵、淤积平原和滇池水域三个层次,以山地丘陵居多(69.5%),其次为平原(20.2%)。气候类型属于低纬度高原山地季风气候,年平均气温 15℃,年均降水约 1000 mm。自然植被以亚热带常绿阔叶林为主,次生植被以云南松及华山松为主,森林覆盖率为 48.9%。滇池流域是昆明市人口最密集、人为活动最频繁、经济最发达的地区,分布有五华、盘龙、西山等 7 个县区的 40 个乡镇,到 2011 年,昆明全市常住人口达 643×10<sup>4</sup>,城区人口密度为 12851 人/km<sup>2</sup>。

滇池位于昆明市区西南,紧邻昆明市区(图 1),属地震断层陷落型成因湖泊,湖面海拔高度 1886 m,平均水深 5.1 m,湖泊面积 306.3 km<sup>2</sup>,是典型的高原浅水湖泊,水体主要补给源为滇池流域地下水与河水。滇池水域由人工闸分割为草海、外海两部分,外海为滇池的主体,面积约占全湖的 96.7%,草海则位于滇池北部。滇池西南岸的海口,是滇池唯一的出水口。在滇池流域内,盘龙江是主要的入湖河流,从源头到滇池入湖口全长 95.3 km,流域面积 903 km<sup>2</sup>,多年平均年径流量 3.6×10<sup>8</sup> m<sup>3</sup>,水流自松花坝水库流出后,穿城而过,汇入滇池,也是区内唯一贯穿昆明市区的河流。此外,滇池入湖河流还有宝象河、运粮河、马料河、大青河等大小 20 余条河流。

### 2 样品的采集与分析

为了揭示流域通过地下水和河水对滇池 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 输入的影响,2012 年 5 月以滇池为中心,对滇池周边地下水以及主要入湖河水进行了系统地采样,共采集样品 49 个(图 1)。

其中,河水样品 27 个,大部分集中在北部主城区,在流域的东、南面仅收集了 4 个样品,其余河流在采样时已干涸、或者断流。城区的 8 个污水处理厂的外排水也收集了样品。其次,为了研究河流从源头到入湖的变化,对流域内流量最大的盘龙江从源头到入湖口,收集了 8 个水样。地下水样品 14 个(J1~J14),其中 8 个来自居民村镇以前的饮用水井,3 个采自农田的灌溉用水井,3 个采自林地(灌丛地)边的泉水。

现场用便携式水质参数仪(YSD),对水样的温度(T)、pH、溶解氧(DO)等水化学参数进行现场测

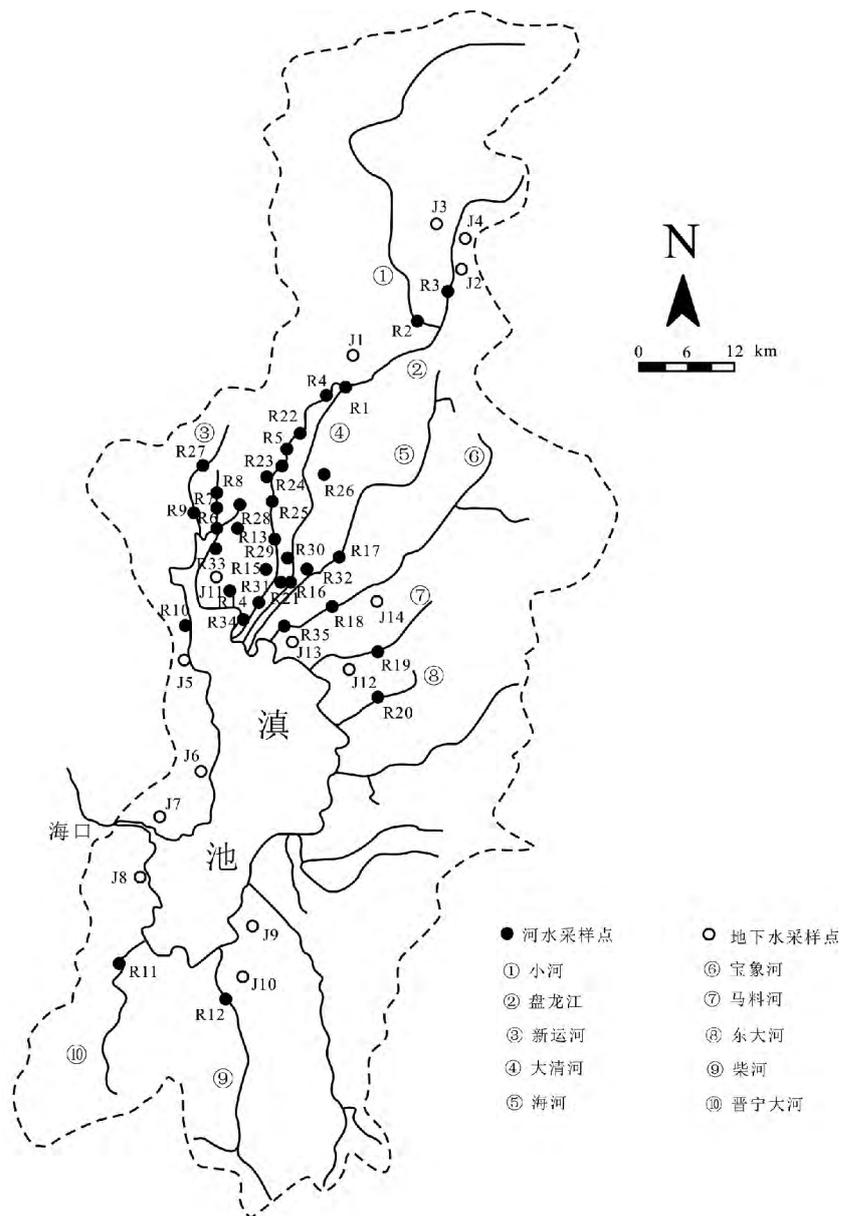


图 1 滇池流域采样点分布

Fig. 1 The map of the Dianchi watershed showing the sampling locations

试。 $\text{NO}_3^-$ 浓度分析:样品经过滤后,在室内用离子色谱仪(ICS-90)测定。氮同位素分析:过滤的水样经阴离子树脂分离,然后用燃烧法测得。阴离子树脂为AG1-X8,200~400目,洗脱液使用的是3 mol/L的盐酸溶液。经前处理完成的样品,在气体同位素质谱仪MAT252上进行测试,以大气氮为氮同位素比值标准,按下式计算: $\delta^{15}\text{N}(\text{‰}) = \{[(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{样品}} / (^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{标准}}] - 1\} \times 1000$ , $\delta^{15}\text{N}$ 的分析误差小于0.2‰。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 硝酸盐污染现状

##### 3.1.1 地下水硝酸盐污染现状

滇池流域浅层地下水(井水/泉水)中 $\text{NO}_3^-$ 浓度介于0.05~99.52 mg/L,平均值为33.49 mg/L(表1)。在浓度分布的直方图(图2A)中,14个地下水样品, $\text{NO}_3^-$ 浓度小于9 mg/L和介于45~98 mg/L范围内的样品分别为6个和4个,约占总数的43%和29%。地下水硝酸盐浓度主要分布在这两个范围内,近似呈“双峰式”分布。在大部分污染较轻的地区,水体硝酸盐浓度满足一类水质标准;存在污染的地区,水体硝酸盐浓度符合三类水质标准。分析的样品中只有一个浓度超过了90 mg/L。

不同地区井水、泉水的硝酸根浓度差异很大。浓度最低是林地、灌丛地附近的泉水,这些地区受人为活动影响较小, $\text{NO}_3^-$ 浓度平均仅 $0.30 \pm 0.36$  mg/L( $n=3$ )(表1)。在农田中一些灌溉用井水,水位很浅,耕地使用的化学肥料以及其他入畜粪便等很容易通过地下水汇集到井水中,导致 $\text{NO}_3^-$ 浓度

增加( $45.77 \pm 40.91$  mg/L, $n=3$ ),如J8和J9样品收集于灌溉井中, $\text{NO}_3^-$ 浓度高达60~80 mg/L,而J4是一个正建设中的水井,位置上距农田有一段距离,因而 $\text{NO}_3^-$ 浓度较低。在一些村镇的井水中,也存在较高的 $\text{NO}_3^-$ 浓度( $41.41 \pm 39.32$  mg/L, $n=8$ ),这些井以前均为居民的饮用水,但现在由于受到较严重的污染,已经不能饮用。

##### 3.1.2 河水硝酸盐污染现状分析

滇池流域内河水 $\text{NO}_3^-$ 浓度的变化范围为0.01~45.92 mg/L(表2),不同区域内河水硝酸盐浓度差异性明显(表2),显示了不同区域内河水水体受到硝酸盐污染的强弱程度不同,其中以昆明市主城区河水水体所受硝酸盐污染最为严重。在盘龙江上游 $\text{NO}_3^-$ 浓度最低,变化在0.03~0.88 mg/L之间,平均为 $0.29 \pm 0.29$  mg/L( $n=7$ )。流域东、南部河水 $\text{NO}_3^-$ 浓度变化范围为0.01~8.32 mg/L,平均值为 $3.34 \pm 3.56$  mg/L( $n=4$ )。昆明市主城区是河水 $\text{NO}_3^-$ 高浓度最为集中的区域, $\text{NO}_3^-$ 浓度变化范围0.01~45.92 mg/L,平均值为 $19.91 \pm 15.02$  mg/L( $n=24$ ),显著高于盘龙江上游与流域东、南面,其高浓度 $\text{NO}_3^-$ 样品数占总河水样品数的45.7%。主城区内,污水处理厂处理了大量的城市生活污水,但处理后仍具有较高的 $\text{NO}_3^-$ 浓度,变化在14.21~44.23 mg/L之间,平均值为 $31.61 \pm 11.37$  mg/L( $n=7$ )。总体上,整个流域内河水 $\text{NO}_3^-$ 浓度分布也呈近似的“双峰式”分布(图2B),样品数最多的是介于9~45 mg/L范围之间,代表污染较重的河流,其次为小于0.1 mg/L的样品,代表受人为活动影响较轻的河水。

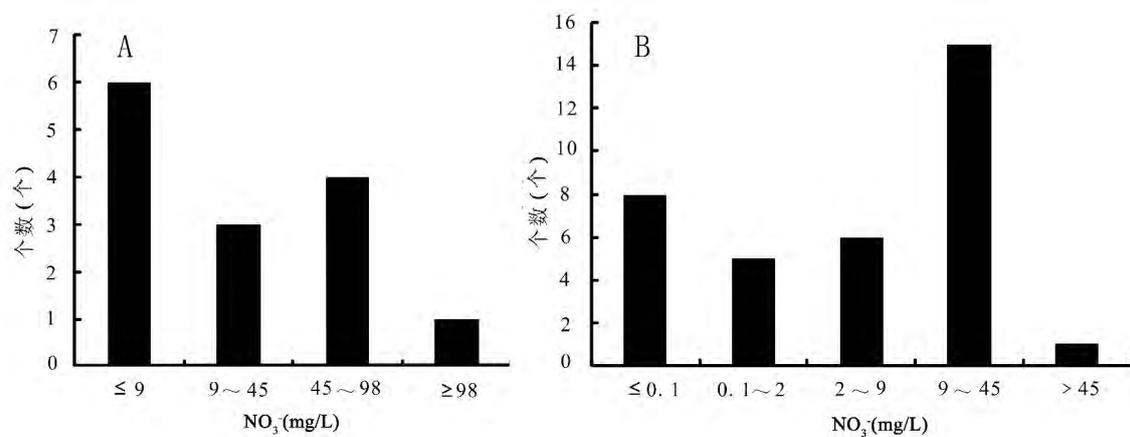


图2 滇池流域地下水(A)、河水(B)中 $\text{NO}_3^-$ 浓度分布直方图

Fig. 2 Histogram of concentration variations of nitrate in groundwater (A) and river water(B)

表1 滇池流域地下水物理化学基本参数

Table 1 The physical-chemical parameters for the groundwater of the Dianchi Lake Basin

土地利用类型	编号	位置	温度(°C)	pH	EC( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	DO(mg/L)	Na <sup>+</sup> (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)
居民区	J1	上坝村	17.6	6.98	441	2.3	16.90	13.93	62.44
	J2	甸尾村	16.1	6.82	123	4.4	2.53	3.94	14.77
	J3	滇源镇政府	18.1	7.19	570	3.2	12.29	16.81	99.52
	J7	海口镇	18.5	7.46	949	0.5	41.40	37.98	24.90
	J11	新河村	19.9	7.55	1422	1.0	75.51	51.84	34.95
	J12	斗南	17.7	7.63	1305	5.7	48.78	82.27	93.13
	J13	杨家村	17.3	7.18	1823	0.2	98.01	107.32	0.14
	J14	官渡古镇	19.7	7.41	565	0.2	13.99	8.21	1.39
		平均值		18.1	7.28	899	2.2	38.68	40.29
林地	J5	西山收费站	17.7	8.14	294	6.7	0.80	1.27	0.71
	J6	疗养院	18.2	8.05	141.7	5.8	5.94	0.17	0.05
	J10	观音山脚下	17.2	7.86	475	3.4	6.07	9.40	0.15
		平均值		17.7	8.02	304	5.3	4.27	5.04
耕地	J4	菜地旁(新建灌溉井)	17.1	7.00	350	0.5	7.71	1.80	0.07
	J8	农田旁(灌溉井)	17.8	8.03	462	0.0	3.77	3.50	58.27
	J9	晋城农田(灌溉井)	20.9	7.67	1606	1.8	46.76	103.20	78.97
		平均值		18.6	7.57	806	0.8	19.41	36.17

### 3.2 水体硝酸盐污染源的确定

#### 3.2.1 不同土地利用类型下地下水 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 污染源的确定

水体 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的可能污染来源有大气沉降、工厂废水、动物粪便、农业化肥、生活污水及土壤微生物氮等<sup>[27]</sup>。滇池流域不同土地利用类型下地下水  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  值(‰)见表3。

居民区地下水 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的  $\delta^{15}\text{N}$  变化在 +9.9‰ ~ +27.8‰ 之间,这一范围落在生活污水和人畜粪便的氮同位素变化区域。通常情况下,因氮的挥发,导致生活污水以及人畜粪便富集重同位素,  $\delta^{15}\text{N}$  值变化在 +10‰ ~ +25‰ 之间变化,世界居住区生活污水的  $\delta^{15}\text{N}$  值变化范围为 +10‰ ~ +17‰<sup>[28,29]</sup>,滇池流域地下水 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 氮同位素大部分都在这一范围之内。个别样品同位素偏正,可能与地下水中发生的反硝化作用有关,在海口镇(J7)、新河村(J11)和官渡古镇(J14)的井水中,  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  分别达到 +27.3‰, +26.5‰, +25.4‰,相对应的是这些样品的 DO 也是最低(表1),分别为 0.5 mg/L, 1.0 mg/L, 0.2 mg/L,体现了反硝化作用对同位素存在一定的影响。相对而言,同位素比值较低的样品,如上坝村(J1)、甸尾村(J2)和杨家村(J13),人口较少,因此来自生活污水输入的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 较少,致使同位素比值较低,分别为 +11.5‰, +10.1‰ 和 +9.9‰。这些样品存在大气沉降来源的氮。因此,氮同位素变化反映了生活污水是流域居民区地下水硝酸盐污

染的主要来源。

农田中的 N 污染源比较复杂,中国化肥的  $\delta^{15}\text{N}$  值一般为 -3.6‰ ~ +1.9‰,猪粪、人粪和禽粪的  $\delta^{15}\text{N}$  值分别为 +7.5‰, +13.3‰ 和 +14.9‰。因此,施用化肥的农业区地下水的  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  值一般为 +1.3‰ ~ +8.8‰,而施用有机肥及两者兼用的地区地下水的  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  值一般为 +3.6‰ ~ +18.7‰<sup>[37-40]</sup>。在滇池流域,耕地井水中  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  变化范围较大,在 +5.5‰ ~ +23.7‰ 之间。其中,在农田旁的水井(J8),  $\delta^{15}\text{N}$  为 +5.5‰,显示了化肥来源为主, J9 样品邻近居住点,混有人畜粪便,因而同位素比值较高(+23.7‰)。J4 的污染较轻, DO 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度低,存在反硝化作用是 N 同位素(+20.3‰)升高。

林地地下水  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  值较低,平均为 +5.7‰ ± 4.1‰(表3),所受到的污染相对较弱,硝酸盐浓度较低(表1)。符合大气沉降(-4‰ ~ +12‰)和土壤氮矿化来源(0‰ ~ +8‰)<sup>[30-33]</sup> 的特点。

滇池流域地下水中,其他物理化学参数显示了与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度相似的变化特征。Cl<sup>-</sup> 和 Na<sup>+</sup> 浓度同样显示了居民区和 EC 大小与硝酸盐浓度变化一致,也表现为:居民区 > 耕地 > 林地(表1)。通常未受污染的地下水 EC 值一般小于 300  $\mu\text{S}/\text{cm}$ <sup>[34]</sup>,受人为影响越强, EC 和硝酸根浓度越高。水体 DO 变化在污染较轻的林地最高,居民区和农田耕地中井水的 DO 相对较低(表1),这与人为污染输入了

表 2 滇池流域河水基本物理化学参数

Table 2 The physical-chemical parameters for the river water in the Dianchi Lake Basin

土地利用类型	编号	位置	温度 (°C)	pH	EC $\mu\text{s/cm}$	DO (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	Na <sup>+</sup> (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)
盘龙江上游	R1	上坝村	24.1	8.54	283	6.1	7.15	10.29	0.28
	R2	松华乡	21.8	8.40	331	7.2	1.16	1.80	0.26
	R3	甸尾村	21.5	8.38	262	7.3	0.75	3.50	0.88
	R4	苗圃门口	29.6	7.94	439	7.5	7.47	10.46	0.03
	R5	大华桥头	28.7	8.31	375	6.5	8.29	9.77	0.43
	R22	大华桥头	20.8	7.71	437	3.3	7.24	8.92	0.07
	R23	春之城	21.2	7.68	470	0.1	15.56	20.54	0.10
		平均值		23.96	8.14	371	5.4	6.80	9.33
昆明市主城区	R6	大观河	23.0	7.54	781	1.6	47.60	58.04	28.17
	R8	运粮河	20.9	7.51	893	3.1	34.37	57.26	0.04
	R9	新运粮	21.6	7.63	679	0.0	29.67	37.34	0.05
	R10	西山排口	21.9	7.90	731	4.0	64.30	64.00	6.41
	R13	船房河	21.8	7.90	711	5.1	41.12	48.91	21.68
	R14	金家河	22.2	7.93	871	0.6	28.43	51.96	2.82
	R15	盘龙江	22.2	7.74	586	2.2	21.06	32.14	4.23
	R16	大清河	22.0	7.67	677	5.1	33.88	44.44	28.72
	R17	海河	22.6	7.92	1001	2.7	66.45	77.47	0.06
	R18	宝象河	23.2	7.89	869	6.2	47.69	65.81	45.92
	R21	小清河	22.1	7.99	1338	0.6	64.65	104.09	0.01
	R25	财大小区	21.6	7.25	618	1.4	23.75	33.84	28.33
	R26	白云路下游	21.7	7.23	606	0.1	22.83	31.72	7.90
	R28	人民路口	21.9	7.25	562	0.0	21.69	30.73	15.90
	R29	南坝路桥	21.3	7.38	574	2.5	23.84	32.79	24.91
	R30	陈家小学	21.7	7.47	672	3.7	30.88	41.41	26.84
	R31	明通河	21.6	7.40	661	0.0	29.06	40.91	14.61
	R33	一厂 <sup>1)</sup>	20.7	7.59	641	3.7	33.01	45.70	14.21
	R32	二厂 <sup>1)</sup>	21.4	7.38	655	5.0	42.29	45.79	33.88
	R7	三厂 <sup>1)</sup>	21.7	7.36	746	4.0	44.53	49.48	35.26
R27	四厂 <sup>1)</sup>	21.7	7.50	567	4.8	29.13	36.22	17.59	
R24	五厂 <sup>1)</sup>	20.8	7.22	638	4.3	31.31	37.24	40.80	
R35	六厂 <sup>1)</sup>	21.8	7.59	792	4.7	50.79	63.25	44.23	
R34	七、八厂 <sup>1)</sup>	21.3	7.34	658	3.3	37.92	44.70	35.30	
	平均值		21.8	7.57	730	2.9	37.51	48.96	19.91
流域东、南面	R11	堡孜村	20.2	8.11	311	2.6	6.92	75.51	8.32
	R12	柴河	21.6	8.63	611	5.6	48.35	48.78	1.86
	R19	马料河	23.6	8.57	645	4.3	52.31	51.63	3.15
	R20	东大河	22.8	8.94	606	5.3	50.13	55.71	0.01
		平均值		22.1	8.56	543	4.4	39.43	57.91

注:1)污水处理厂排水口

表 3 地下水、河水中硝酸盐的  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  变化

Table 3  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  values of nitrate in the groundwater and river water

样品	位置	$\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ (‰)
地下水	居民区	+9.9~+27.5(+18.6±7.4,n=7)
	林地	+1.8~+9.9(+5.7±4.1,n=3)
	耕地	+5.5~+23.7(+16.5±9.7,n=3)
盘龙江上游	+4.4~+7.2(+6.0±1.4,n=5)	
河水	昆明市主城区	+3.2~+32.1(+16.8±6.3,n=22)
	流域东、南面	+5.9~+6.4(+6.2±0.4,n=2)

较多的有机质,有机质分解消耗 O<sub>2</sub>,释放 CO<sub>2</sub> 使得 pH 降低(表 1)。综合起来,N 同位素和水化学变化都显示了这些地下水主要污染源是生活污水,轻污染区的硝酸盐主要来自大气沉降。

### 3.2.2 不同区域河水硝酸盐污染源的确定

昆明市主城区河水  $\delta^{15}\text{N}$  变化范围在 +3.2‰~+32.1‰ 之间,平均值为 +16.8‰。其中海河(R17)(+3.2‰)与盘龙江(R15)(+32.1‰)变化较大外,其余样品主要分布在 +11‰~+13‰ 与

+17‰~+26‰两个区间内,与生活污水  $\delta^{15}\text{N}$ - $\text{NO}_3^-$  值的变化范围(+4‰~+19‰)和动物粪便的(+5‰~+25‰)非常接近。结合水化学较高的EC值水平、 $\text{Cl}^-$ 浓度,可以判断昆明市主城区的河水  $\text{NO}_3^-$  污染的主要来源是生活污水。

盘龙江上游河水与流域东、南面河水  $\delta^{15}\text{N}$  在+6‰附近,合成化肥的氮来源主要是大气氮,其  $\delta^{15}\text{N}$  值介于0‰附近,一般在-4‰~+4‰之间变化<sup>[35]</sup>;土壤氮同位素比值在0‰~+8‰区间内变化;大气沉降的  $\text{NO}_3^-$  变化在-4‰~+12‰之间。结合盘龙江上游源头区较低的  $\text{Cl}^-$  浓度(范围 0.75~15.56 mg/L,平均值  $6.80 \pm 4.97$  mg/L,  $n=7$ )和  $\text{NO}_3^-$  浓度(平均值  $0.29 \pm 0.29$  mg/L,  $n=7$ ),认为上游源头区  $\text{NO}_3^-$  主要来自大气沉降。流域东、南河水  $\text{Cl}^-$  浓度除 R11 堡孜村(6.92 mg/L)外都在 50 mg/L 附近,并具有相对较高的  $\text{NO}_3^-$  浓度( $3.34 \pm 3.56$  mg/L),也受到一定程度的  $\text{NO}_3^-$  污染,这些 N 可能主要来自化学肥料,部分来自大气沉降,这与流域东南部主要是农业和工业活动为主是一致的。

滇池流域河水水化学变化和地下水的水化学物相似,在污染很轻的盘龙江上游, $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$  浓度小于 10 mg/L,EC 值在 283~470  $\mu\text{S}/\text{cm}$  之间,平均值为( $371 \pm 81.62$   $\mu\text{S}/\text{cm}$ ,  $n=7$ ) (表 2)。在昆明市主城区以及流域东、南面河水中, $\text{Cl}^-$  浓度平均为 37~38 mg/L, $\text{Na}^+$  浓度平均为 49 和 58 mg/L,EC 值超过了 500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ,这些水化学变化反映了人为活动的影响十分显著。相对而言,流域东、南部河水中

$\text{NO}_3^-$  平均浓度仅为城区河水  $\text{NO}_3^-$  浓度的六分之一。因此,来自化肥肥料的 N 原小于生活污水的影响。

## 4 结 论

1)滇池流域地下水  $\text{NO}_3^-$  浓度在空间上分布不均匀。城镇居民区以及主城区,地下水  $\text{NO}_3^-$  浓度较高,污染比较严重,N 同位素偏正,生活污水是  $\text{NO}_3^-$  的主要来源;林地泉水, $\text{NO}_3^-$  较低,N 污染较轻,N 同位素较小,大气沉降是人为  $\text{NO}_3^-$  的主要来源;耕地中  $\text{NO}_3^-$  浓度较高,同位素变化范围宽,可能是粪肥、合成化肥、大气沉降的混合来源。

2)河水  $\text{NO}_3^-$  浓度的变化范围为 0.01~45.92 mg/L,其中昆明市主城区  $\text{NO}_3^-$  浓度显著高于流域其他地区,反映通过河流输入到滇池的  $\text{NO}_3^-$  污染主要来自昆明市主城区,其高的同位素比值反映生活污水是主要的 N 污染源。流域东、南河流也受到一定程度的污染,N 同位素表明 N 污染源以化肥、大气沉降为主。

3)盘龙江上游源头区具有相对较低的  $\text{NO}_3^-$  浓度及氮同位素比值,水体受  $\text{NO}_3^-$  污染较弱,大气沉降是水体  $\text{NO}_3^-$  的主要来源,土壤氮矿化、化肥肥料有部分贡献。

致 谢:感谢陶发祥研究员、安宁高级工程师、杨秀群高级工程师、黄荣生高级工程师、耿龙年工程师等在实验前处理过程中的悉心指导和帮助。

## 参 考 文 献

- [1] Galloway J N, Aber J D, Erisman J W, *et al.* The nitrogen cascade[J]. *Bioscience*, 2003, 53(4): 341-356.
- [2] Liu G D, Wu W L, Zhang J. Regional differentiation of non-point source pollution of agriculture-derived nitrate nitrogen in groundwater in northern China[J]. *Agriculture, ecosystems & environment*, 2005, 107(2): 211-220.
- [3] Bhatnagar A, Sillanpää M. A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 168(2): 493-504.
- [4] González-Alcaraz M N, Conesa H M, Álvarez-Rogel J. Nitrate removal from eutrophic wetlands polluted by metal-mine wastes: Effects of liming and plant growth[J]. *Journal of environmental management*, 2013, 128: 964-972.
- [5] Lockhart K M, King A M, Harter T. Identifying sources of groundwater nitrate contamination in a large alluvial groundwater basin with highly diversified intensive agricultural production[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2013, 151: 140-154.
- [6] Fukada T, Hiscock K M, Dennis P F, *et al.* A dual isotope approach to identify denitrification in groundwater at a river-bank infiltration site[J]. *Water Research*, 2003, 37(13): 3070-3078.
- [7] Hu J, Shen Q, Liu Y, *et al.* Mobility of different phosphorus pools in the sediment of Lake Dianchi during cyanobacterial blooms[J]. *Environmental monitoring and assessment*, 2007, 132(1-3): 141-153.
- [8] Li R Y, Yang H, Zhou Z G, *et al.* Fractionation of heavy metals in sediments from Dianchi Lake, China[J]. *Pedology*

- sphere, 2007, 17(2): 265—272.
- [9] 刘丽萍. 滇池富营养化发展趋势分析及其控制对策[J]. 云南环境科学, 2001, 20(S1): 25—27.
- [10] Deng S, Song D, Zhan J, *et al.* Nitrogen and phosphorus status in water and pore water of surface sediment in Dianchi Lake Dredging Areas, China[C]. Remote Sensing, Environment and Transportation Engineering (RSETE), 2012 2nd International Conference on. IEEE, 2012: 1—4.
- [11] 潘珉, 高路. 滇池流域社会经济发展对滇池水质变化的影响[J]. 中国工程科学, 2010, 12(6): 117—122.
- [12] 曲仲湘, 曲仲湘. 滇池污染与水生生物[M]. 昆明: 云南人民出版社, 1983.
- [13] 郭慧光, 闫自申. 滇池富营养化及面源控制问题思考[J]. 环境科学研究, 1999, 12(5): 43—44.
- [14] 王佳音, 张世涛, 王明玉, 等. 滇池流域大河周边地下水氮污染的时空分布特征及影响因素分析[J]. 中国科学院研究生院学报, 30(3): 339—346.
- [15] Fewtrell L. Drinking-water nitrate, methemoglobinemia, and global burden of disease: A discussion[J]. Environmental Health Perspectives, 2004, 112(14): 1371—1374.
- [16] 张乃明, 张玉娟, 陈建军, 等. 滇池流域农田土壤氮污染负荷影响因素研究[J]. 中国农学通报, 2004, 20(5): 148—150.
- [17] 史静, 张乃明, 褚素贞, 等. 滇池流域地下水硝酸盐污染特征及影响因素研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(1): 104—107.
- [18] 程文娟, 史静, 夏运生, 等. 滇池流域农田土壤氮磷流失分析研究 [J]. 水土保持学报, 2008, 22(5): 52—55.
- [19] Tanaka T, Sato T, Watanabe K, *et al.* Irrigation system and land use effect on surface water quality in river, at lake Dianchi, Yunnan, China[J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, 25(6): 1107—1116.
- [20] Li J, Duan C Q, Yang F L. Relationship between phytoplankton and nutrient dynamics in the enclosed waterbody, Dianchi Lake[J]. Advanced Materials Research, 2013, 779: 1514—1517.
- [21] Gray A V, Li W. Case study on water quality modelling of Dianchi lake, Yunnan Province, South West China[J]. Water Science and Technology, 1999, 40(2): 35—43.
- [22] Liu Z, Liu X, He B, *et al.* Spatio-temporal change of water chemical elements in Lake Dianchi, China[J]. Water and Environment Journal, 2009, 23(3): 235—244.
- [23] Zhang X, Cai Z S, Chen L H, *et al.* Assessment on the water quality influenced by large-scale controlled planting of water hyacinth in the Dianchi Lake[J]. Advanced Materials Research, 2013, 726: 1782—1785.
- [24] Ren J Q, Mao X C, Zou P J. Simulation and prediction on space-time distribution of water quality in Dianchi Lake[J]. Open Journal of Modern Hydrology 2013(3): 50—54.
- [25] Liu Y, Wang Z, Guo H, *et al.* Modelling the effect of weather conditions on cyanobacterial bloom outbreaks in Lake Dianchi: A rough decision-adjusted logistic regression model[J]. Environmental Modeling & Assessment, 2013: 1—9.
- [26] 李清光, 王仕禄. 滇池流域硝酸盐污染的氮氧同位素示踪[J]. 地球与环境, 2012, 40(3): 321—327
- [27] Wakida F T, Lerner D N. Non-agricultural sources of groundwater nitrate: A review and case study[J]. Water research, 2005, 39(1): 3—16.
- [28] 邢光熹, 施书莲, 杜丽娟, 等. 苏州地区水体氮污染状况[J]. 土壤学报, 2001, 38(4): 540—546.
- [29] Xing G, Cao Y, Shi S, *et al.* N pollution sources and denitrification in waterbodies in Taihu Lake region[J]. Science in China Series B: Chemistry, 2001, 44(3): 304—314.
- [30] Heaton T H E. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: A review[J]. Chemical Geology, 1986, 59(1): 87—102.
- [31] Mariotti A, Landreau A, Simon B.  $\delta^{15}\text{N}$  isotope biogeochemistry and natural denitrification process in groundwater: Application to the chalk aquifer of northern France[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1988, 52(7): 1869—1878.
- [32] Fogg G E, Rolston D E, Decker D L, *et al.* Spatial variation in nitrogen isotope values beneath nitrate contamination sources[J]. Groundwater, 1998, 36(3): 418—426.
- [33] 陈自祥, 柳后起, 刘广, 等. 淡水水体中氮污染源的识别——利用硝酸根中氮和氧同位素组成[J]. 环境化学, 2012, 31(012): 1855—1864.
- [34] 金赞芳, 王飞儿, 陈英旭. 城市地下水硝酸盐污染及其成因分析[J]. 土壤学报, 2004, 41(2): 252—258.
- [35] Amberger A, Schmidt H L. Natürliche isotopengehalte von nitrat als Indikatoren für dessen Herkunft[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1987, 51(10): 2699—2705.

## Characteristics and Potential Sources of Nitrate Pollution in Groundwater and River Water in the Dianchi Lake Basin

HUANG Qiang-sheng<sup>1,2</sup>, LI Qing-guang<sup>2</sup>, LU Wei-qi<sup>1,2</sup>,  
YANG Wei-hong<sup>3</sup>, WANG Shi-lu<sup>1,\*</sup>

(1. The State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China; 3. The Ministry of Land and Resource of the Central Geological Prospecting Fun Management Center)

**Abstract:** To assess nitrate pollution and identify its potential sources, groundwater and river water were sampled in the Dianchi Lake Basin, China. Water chemistry and nitrogen isotopes were determined for the samples. The results showed the concentrations of  $\text{NO}_3^-$  in the groundwater and river water range from 0.05 to 99.52 mg/L and from 0.01 to 45.92 mg/L, respectively. The high  $\text{NO}_3^-$  concentrations often occur in the residential area ( $41.41 \pm 39.32$  mg/L,  $n=8$ ) and Kunming City ( $19.91 \pm 15.02$  mg/L,  $n=24$ ), and the low  $\text{NO}_3^-$  concentrations appear in the spring water in woodland spring and in the upstream water of the Panlongjiang River, as well as in the streams in the southern and eastern areas of the watershed. The nitrogen isotopic compositions showed that  $\text{NO}_3^-$  in the groundwater in residential areas ( $+9.9\% \sim +27.8\%$ ) and in the river water in Kunming City ( $+3.2\% \sim +32.1\%$ ) originates mainly from domestic sewage.  $\text{NO}_3^-$  pollution in the river water in the southern and eastern parts of the drainage basin is derived from chemical fertilizers. The low  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  values ( $+10\%$ ) occurring in the woodland spring and upstream water of the Panlongjiang River indicated that atmospheric deposit is the main source of anthropogenic N. With a large range of  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  values ( $+5.5\% \sim +23.7\%$ ) and higher concentrations of nitrate ( $45.77 \pm 40.91$  mg/L), nitrate in groundwater in the cultivated land is mainly derived from human and animal wastes, chemical fertilizers and atmospheric deposits.

**Key words:** Dianchi Lake Basin; nitrate; hydrochemistry; nitrogen isotope