

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018081504

苏斌, 史正涛, 叶燎原, 等. 宝象河雨季径流过程氮素输移特征及来源示踪[J]. 环境化学, 2019, 38(3): 686-696.

SU Bin, SHI Zhengtao, YE Liaoyuan, et al. Nitrogen transport characteristics and sources apportionment during Baoxiang River runoff process in rainy season[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(3): 686-696.

宝象河雨季径流过程氮素输移特征及来源示踪*

苏斌^{1,2} 史正涛^{1,2**} 叶燎原^{1,2} 凌 祯^{1,2} 冯泽波^{1,2} 肖冬冬^{1,2}

(1. 云南师范大学旅游与地理科学学院, 昆明, 650500; 2. 云南省高原地表过程与环境变化研究重点实验室, 昆明, 650500)

摘 要 为探究滇池主要入湖河道的氮素来源及输移特征, 研究于雨季对宝象河水系径流氮营养盐进行了系统监测, 分析了宝象河径流过程中氮的浓度、赋存形态特征及其变化规律等环境过程, 并对不同区位的氮来源进行了示踪. 结果表明, 干流总氮浓度从上至下呈现增长趋势, 河源至中游地区以硝酸盐氮(NO_3^- -N)为主, 而下游则以氨氮(NH_4^+ -N)为主. 流域主要氮源总氮浓度从低到高依次为: 雨水、村镇排污口、农田沟渠径流、城市排污口, 其中农田沟渠径流以 NO_3^- -N 为主, 而其他三类则以 NH_4^+ -N 为主. 雨季宝象河流域各主要氮源的汇入是导致宝象河径流氮浓度及其赋存形态的变化的重要原因, 不同氮源的氮赋存形态在一定程度上决定了对应受纳区河道径流氮赋存形态. 干流水体 $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- -N 从河源至入湖口呈现先增后减的趋势, 其变化范围是 6.576‰—9.708‰. 流域雨水、农田沟渠径流、村镇排污口和城市排污口等氮源 $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- -N 分别为 3.389‰—5.619‰、6.681‰—19.623‰、5.031‰—9.278‰ 和 5.497‰—7.02‰. 降雨和土壤径流是河源氮素主要贡献源; 农业源和村镇源是上游、中游地区氮素主要贡献源; 宝象河下游除了农业源、村镇源外, 城市源也是其主要贡献源. 研究结果能为滇池流域氮素面源污染精确治理和调控提供依据.

关键词 氮汇, 面源污染, 硝酸盐氮同位素, 滇池流域.

Nitrogen transport characteristics and sources apportionment during Baoxiang River runoff process in rainy season

SU Bin^{1,2} SHI Zhengtao^{1,2**} YE Liaoyuan^{1,2} LING Zhen^{1,2}
FENG Zebao^{1,2} XIAO Dongdong^{1,2}

(1. School of Tourism and Geographical Science, Yunnan Normal University, Kunming, 650500, China;

2. Key Laboratory of Plateau Surface Processes and Environmental Changes in Yunnan Province, Kunming, 650500, China)

Abstract: To explore the sources and transport characteristics of nitrogen in the main inflow rivers of Dianchi Lake, the concentration of nutritious nitrogen contained in the surface runoff was systematically monitored within the Baoxiang River watershed during the rainy season. The environmental processes, such as nitrogen concentration, occurrence characteristics and associated varying pattern during the runoff flow process were explored. In addition, the nitrogen sources in different reaches were traced as well. The results showed: The total nitrogen (TN) concentration in the main stream of Baoxiang River increased from upstream to downstream. Nitrate nitrogen (NO_3^- -N) dominates as the primary occurrence form of nitrogen from the source of river to the middle

2018 年 8 月 15 日收稿(Received: August 15, 2018).

* 云南省水利厅水利科技项目(2014003)和国家自然科学基金(41461015)资助.

Supported by the Water Conservancy Science and Technology Project of Yunnan Provincial Water Resources Department (2014003) and the National Natural Science Foundation of China (41461015).

** 通讯联系人, E-mail: shizhengtao@163.com

Corresponding author, E-mail: shizhengtao@163.com

reaches, while ammonia nitrogen ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) is the main form of occurrence from lower reaches to the estuary. TN concentrations from the main nitrogen sources in the basin can be ranked from high to low as: rainwater, rural sewage outlets, farmland ditch runoff, urban sewage outlets, among which, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ is the main form of nitrogen in farmland ditch runoff, while the remaining three are dominated by $\text{NH}_4^+\text{-N}$. In the rainy season, the import from the main nitrogen sources within the basin is the leading factor to the variance of nitrogen concentration and its occurrence forms, the forms of nitrogen from different nitrogen sources determines the nitrogen forms within runoff in the receiving areas to a certain extent. In main stream, $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-\text{-N}$ content ranges through 6.576‰ to 9.708‰, and it shows a decreasing trend after an increase at first from upstream to downstream. The $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-\text{-N}$ concentrations of nitrogen sources, i.e., rainwater, rural sewage outlets, farmland ditch runoff, urban sewage outlets, are 3.389‰—5.619‰, 6.681‰—19.623‰, 5.031‰—9.278‰ and 5.497‰—7.02‰, respectively. Rainfall and soil runoff are the main contributors of nitrogen to the area of the river source, and agricultural sources and village sources are the main contributors of nitrogen in the up and middle reaches. In addition on the sources of agriculture and village, urban source is the main contributor of the downstream as well. In conclusion, the results can be a basis for precise control and regulation of non-point nitrogen source pollution in the Dianchi River Basin.

Keywords: nitrogen sink, non-point source pollution, nitrate nitrogen isotope, Dianchi River Basin.

随着农业施肥、工业污染物及人畜粪便等排放量的增加,河流氮营养盐的浓度呈现急剧升高态势^[1-4].水体氮浓度升高,随之而来的是水质恶化、水体富营养化等一系列水环境问题,当前快速城市化进程使这一问题越发凸显.地表水环境质量下降,特别是水体的全面富营养化将成为全球性的难以解决的水环境问题^[5-7].

滇池位于昆明市的西南方,滇池流域覆盖了昆明市主要的城区,是云南省人口最密集和经济最发达地区^[8].位于人口密集区的滇池河湖水系水体富营养化已较为普遍和严重,2017年发布的《云南省水资源公报》显示滇池水质为Ⅳ—劣Ⅴ类,处于中度富营养状态.经过近年一系列治理措施^[9-10],滇池水质急剧恶化的趋势得到基本遏制^[11-12],点源污染得到了较好的治理,而面源污染已成为主要的污染源^[13-16],水质改善压力大、水资源缺乏^[9]、入湖污染负荷超过水环境承载力^[17-18]等仍然是当前滇池流域水环境治理所存在的主要问题.据报道滇池每年约有70%—80%的入湖水量来自河流^[19-20],入湖河流是滇池水量补给主要来源,也是流域氮营养盐入湖的主要通道及面源污染的汇集区.已有研究表明盘龙江、大河和柴河等滇池主要入湖河道水体总氮浓度均值达到了3.58—11.11 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[21],从入湖口监测数据来看,28条主要河道入湖口总氮浓度月均值达到了11.86—21.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,水体氮污染十分严重^[19].35条入滇河道呈辐射状进入滇池,而只有一条主要出水口的自然地势使得污染物在滇池经历着“多进少出、充分扩散”过程^[22],入湖河道每年向滇池输送的氮素已经远超滇池湖体的消纳能力^[9, 19, 23].控制面源污染,削减氮的入湖量,减轻滇池纳污负担,改善水环境已是当务之急,而以入湖河道所在子流域为研究对象,识别氮素来源,揭示氮污染形成过程和方式等环境行为,采取针对性精准治理措施是控制面源污染减少氮排放的关键.当前对滇池入湖河道径流氮的研究主要集中在入湖口,以及不同入湖河道对比^[19, 21],对氮来源的研究则以滇池流域为单位的总氮排放清单研究^[24],以及以滇池流域为单位的硝酸盐氮污染源示踪等方面^[25-26].以入湖河流子流域为单位,加大采样密度,系统揭示子流域水体氮来源和赋存形态等方面的研究仍有待开展.

因此,本研究选择滇池第二大入湖河流宝象河流域为研究对象,系统采集流域降雨、农田沟渠水、村镇排污口和城市排污口等主要氮源,以及宝象河河道关键断面水样,基于硝酸盐氮同位素解析氮来源,分析不同赋存形态氮浓度,旨在揭示宝象河氮汇过程中氮的赋存形态特征及其变化规律等环境过程,以及不同河段氮的主要贡献源,为宝象河流域氮排放削减、治理和调控提供依据,同时为其它入滇河流的氮污染治理提供参考.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 研究区概况

宝象河位于滇池东北方向(N24°58′—25°03′,E102°41′—102°56′)(图1),河长47.1 km,流域面积302 km²,约占滇池流域的10.3%,坡度15‰,是第二大入滇河流.宝象河源于官渡区大板桥镇石灰窑村,于海东村汇入滇池.流域属亚热带湿润季风气候,四季温差较小、干湿季节分明,年内降雨分布极不均匀,有80%以上降雨集中在5—10月,多年平均气温14.7℃,年均降雨量953 mm^[27].宝象河流域不同土地利用类型相对集中,上游以受人类干扰较小的自然林地类型为主,往下直至入湖口,则依次以农业用地和居民区为主.

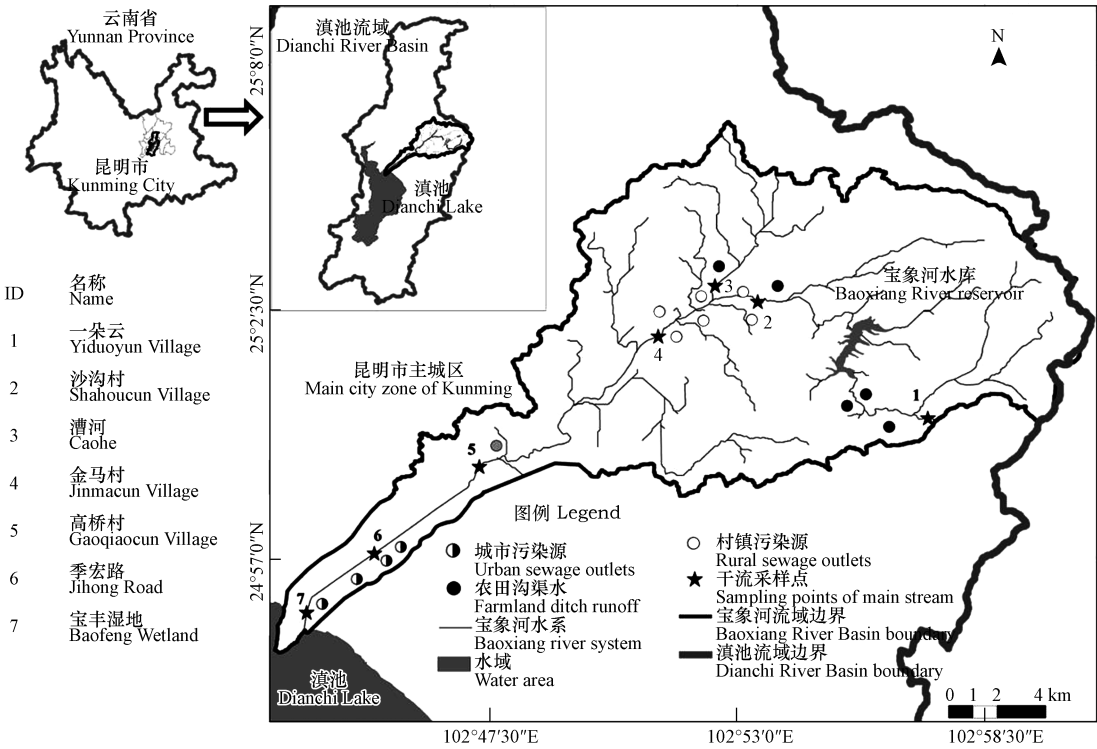


图1 研究区和采样点位置示意图
Fig.1 Location of study area and sampling sites

1.2 采样点布设及样品采集

在宝象河干流自上游至下游分别选择了以下7个断面进行采样监测:一朵云村、沙沟村、漕河、金马村、高桥村、季宏路和宝丰湿地,用于反映河道氮素特征(图1).其中,源头的一朵云村和宝象河水库样点位于天然林地和水源地保护地区,该区域受人为干扰相对较少,对其进行监测能够反映人为活动较少区域水体氮素环境特征,也能够一定程度上反映流域水环境氮的本底情况;沙沟村、漕河区域流域面上主要以农田、农村为主,该地区水样的监测则主要反映了农业、农村地区水体氮特征;金马村、高桥村地区流域面上以乡镇为主,该区域的监测反映了城乡交界区水体氮特征;季宏路和宝丰湿地样点面上以城市不透水面为主,该区域的监测反映了城市区域水体氮特征.研究同时选择了流域以下4类主要氮源进行监测:降雨(5场)、农田沟渠水(5个样点)、村镇污染源(7个样点)、城市污染源(4个样点),用于反映流域主要氮源氮素特征.

采样时间自2017年5月起于2017年6月止.本研究一共采集了29个水样.干流河道河宽均小于50 m,水深小于5 m,因此采样尽量选取河道中泓垂线处,水面下0.5 m左右取水,上游部分出水口区域水量较小,则保证在水面下取水.宝象河各主要排污口污水和农田沟渠水水深均小于1 m,在水深的1/2处取水样.每次采样2 L,选用同等体积洗干净的聚乙烯瓶子对水样进行保存和运输,取样前用待取水样

涮洗瓶子 3 次。雨水取样点选择在云南师范大学呈贡校区楼顶,雨水采集以单场降雨为单位,采用雨水自动采集器进行采集。水样采集后当天运回云南师范大学云南省高原地表过程与环境变化研究重点实验室,1 L 用于测试水质指标,另 1 L 用 0.45 μm 滤膜过滤后,以 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷藏保存用于测试硝酸盐氮同位素,所有水质测试实验于 24 h 之内完成。

1.3 分析方法

总氮(TN)、氨氮($\text{NH}_4^+\text{-N}$)、硝酸盐氮($\text{NO}_3^-\text{-N}$)、和亚硝酸盐氮($\text{NO}_2^-\text{-N}$)浓度分析测试分别采用以下方法进行:TN 采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法测定(HJ636—2012); $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 酚二磺酸光度法、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 分光光度法(《水和废水监测分析方法(第四版)》); $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 采用纳氏试剂分光光度法进行测定(HJ535—2009)。溶解态总氮(TDN)的测试方法为将水样用 0.45 μm 的滤纸进行过滤之后用与总氮相同的方法进行测试,溶解态有机氮(DON)含量以 $\text{DON} = \text{TDN} - \text{DIN}$ ($\text{NH}_4^+\text{-N} + \text{NO}_3^-\text{-N} + \text{NO}_2^-\text{-N}$) 进行计算^[28]。 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 浓度采用 Thermo ICS-900 离子色谱仪测定。水质实验在云南师范大学云南省高原地表过程与环境变化研究重点实验室进行,上述每个指标进行测试时做 3 组平行实验取平均值,并将实验室误差控制在 5% 以内,以保证实验测试结果的准确度。水环境指标 pH、Eh (oxidation-reduction potential)、电导率 σ (conductivity)、浊度 NTU (turbidity)、溶解氧 DO (dissolved oxygen)、溶解性总固体 TDS (Total dissolved solids) 采用日本 HORIBO (U-50) 水质监测仪现场测定,每个样点重复 3 次求平均值以减小误差。

用于同位素测试的水样采用改进的阴离子交换树脂法进行处理^[29]。在进行同位素测试前,先将水样用 0.25 μm 微孔滤膜过滤后,用赛默飞 ICS-900 离子色谱仪测定 NO_3^- 浓度。根据 NO_3^- 离子浓度取一定体积的水样,过已活化的 4 mL 阳离子树脂柱(Dowex 50W-X8),减少阳离子干扰,柱下液滴加 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液中和至 pH 为中性。将中和好的水样通过 2 mL 阴离子交换树脂柱(Bio-Rad AG1-X8 型树脂)进行离子交换,使全部 NO_3^- 离子均吸附于阴离子交换树脂。取 15 mL 3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸洗脱吸附在树脂柱上的 NO_3^- 离子,每次加入 3 mL,分 5 次进行洗脱。洗脱液用洗净的氧化银在冷水浴中进行中和,每次加入约 1 g 氧化银进行反应,直至 pH 值为 5.5—6.0,随后过滤除去 AgCl 沉淀,将含有 AgNO_3 的滤液收集在 50 mL 烧杯中。将 2/3 体积的滤液装入 25 mL 塑料烧杯,避光冷冻干燥,将冷冻干燥后得到的 AgNO_3 样品用去离子水溶解后转移到尖底离心管中,再次进行冷冻干燥,使样品均匀浓缩至较小体积。最后将冻干的 AgNO_3 样品转移到 5 mm×9 mm 的银杯中,按照常规方法将银杯压褶,测试分析 $\delta^{15}\text{N}$ 值。氮同位素质谱分析采用 Flash EA 和 Delta Plus 连续流同位素比值质谱联用系统;同位素样品测试将在中国科学院地球环境研究所同位素实验室进行。测试方法采用的氮的参考标准为国际上通用的 NO_3^- 同位素参考标准 IAEA-N3 ($\delta^{15}\text{N} = 4.7\text{‰}$) 和中国科学院地球环境研究所同位素实验室标准 KNO_3 ($\delta^{15}\text{N} = 6.3\text{‰}$)。该方法测定 $\delta^{15}\text{N}$ 的标准偏差为 $\pm 0.2\text{‰}$ 。

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 宝象河流域雨季径流氮浓度和赋存形态特征

2.1.1 干流氮浓度和赋存形态特征

宝象河雨季径流总氮及各赋存形态氮浓度值见表 1。从表 1 可知,总氮浓度至上游河源一朵云村到下游入湖口宝丰湿地呈现逐渐增加趋势,其变化范围为 0.288—7.564 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,表明沿岸不断有氮源向河道输出氮素。通常地表水当中的氮以溶解态为主,从溶解态氮素各赋存形态浓来看(表 1),宝象河干流从上到下除金马村样点以外均以溶解无机氮(DIN)为主,其浓度均值为 2.717 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,干流水体溶解有机氮(DON)的浓度均值则为 0.97 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。从溶解无机氮(DIN)所包含的几种氮素赋存形态来看,河源一朵云至中游高桥村处以 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 为主,下游季宏路和宝丰湿地区域则以 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 为主。 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度在河源和中上游地区偏低,下游季宏路和入湖口宝丰湿地区域为干流最高值所在。表明宝象河雨季径流氮素以溶解无机氮(DIN)为主,其中河源至中游地区氮素以 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 为主,而下游至入湖口地区则以 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 为主要的赋存形态。

从宝象河干流主要水环境指标可以得知(表 1),宝象河雨季径流 pH 值范围是 5.99—6.49,整体偏

低,从下文表 3 所显示的流域主要氮源数值来看流域雨水 pH 均值为 6.33,其他氮源 pH 均值约为 6.2,且各主要氮源水体 pH 最低值均小于 6,因此降雨和污染源汇入可能导致了干流 pH 整体偏低,且呈现至上游向下游递减的趋势.Eh(mV)则在入湖口宝丰湿地出现了最低值 199 mV. σ 和 TDS 表现为从河源至漕河区域逐渐增加,而从漕河值入湖口区域呈基本保持不变的趋势.NTU 呈现从上至下逐渐递增的趋势,DO 和水温未表现出明显的变化规律.

表 1 雨季宝象河干流水体氮赋存形态和主要环境指标特征

Table 1 Nitrogen occurrence and water environmental indicators characteristics in the stream of Baoxiang River during rainy season													
	TN/ (mg·L ⁻¹)	DIN/ (mg·L ⁻¹)	DON/ (mg·L ⁻¹)	NH ₄ ⁺ -N/ (mg·L ⁻¹)	NO ₃ ⁻ -N/ (mg·L ⁻¹)	NO ₂ ⁻ -N/ (mg·L ⁻¹)	T/ ℃	pH	Eh/ mV	σ / (ms·m ⁻¹)	NTU/ (mg·L ⁻¹)	DO/ (mg·L ⁻¹)	TDS/ (g·L ⁻¹)
一朵云	0.288	0.248	0.016	0.074	0.171	0.003	16.26	6.45	237	11.55	114	8.15	0.075
沙沟村	1.611	1.097	0.209	0.271	0.741	0.085	17.7	6.49	-	25.8	242	18.56	0.168
漕河	4.942	4.356	0.133	0.021	4.326	0.009	18.36	6.26	298	52.8	217	11.55	0.338
金马村	5.543	0.293	4.334	0.016	0.007	0.270	18.7	6.27	280	55.5	154	12.24	0.355
高桥村	7.564	4.753	1.579	0.054	4.690	0.009	20.12	6.40	238	57.1	228	9.22	0.365
季宏路	5.513	4.171	0.307	2.081	0.903	1.187	19.34	6.39	281	46.2	550	14.13	0.3
宝丰湿地	6.118	4.101	0.211	2.121	1.241	0.738	19.91	5.99	199	51.2	632	11.26	0.328

2.1.2 主要氮源总氮和各赋存形态氮浓度特征

流域主氮源雨季水体氮素浓度及其赋存形态能够反映雨季宝象河流域不同来源和不同用地类型地区氮素的特征,流域主要端元氮素各赋存形态浓度见表 2.宝象河流域各端元总氮浓度均值从低到高依次为雨水 0.66 mg·L⁻¹、村镇排污口 9.889 mg·L⁻¹、城市排污口 11.336 mg·L⁻¹ 和农田沟渠水 12.207 mg·L⁻¹,后三者总氮浓度均超过了河道径流总氮浓度,表明宝象河氮素浓度的增加主要来源于沿岸农田沟渠水、村镇和城市地区污染源的汇入,而雨水对干流氮素浓度在除河源一朵云外的地区均表现为稀释作用.

表 2 主要氮源总氮及不同赋存形态氮素浓度(mg·L⁻¹)

Table 2 Concentrations of total and different forms of nitrogen from main nitrogen sources							
端元 Nitrogen sources	项目 item	TN	DIN	DON	NH ₄ ⁺ -N	NO ₃ ⁻ -N	NO ₂ ⁻ -N
降雨 Rainwater(n = 5)	范围	0.264—1.620	0.254—0.600	0—0.243	0.201—0.511	0.001—0.146	0.004—0.024
	均值	0.660	0.412	0.049	0.337	0.067	0.008
	变异系数	0.858	0.366	2.236	0.427	0.905	1.101
农田沟渠径流 Farmland ditch runoff(n = 5)	范围	1.949—33.546	1.371—24.592	0.165—9.38	0.087—3.897	0.424—18.298	0.006—2.396
	均值	12.207	7.900	2.719	1.447	5.792	0.661
	变异系数	1.149	1.244	1.442	1.118	1.308	1.515
村镇排污口 Rural sewage outlets(n = 7)	范围	0.685—20.289	0.524—15.741	0.059—1.984	0.054—15.687	0.019—2.631	0.009—1.588
	均值	9.889	7.559	0.712	6.720	0.428	0.411
	变异系数	0.759	0.765	1.055	0.922	2.274	1.615
城市排污口 Urban sewage outlets(n = 4)	范围	1.521—18.88	0.997—15.12	0.204—1.477	0.756—15.082	0.015—0.095	0.009—0.146
	均值	11.336	9.812	0.593	9.725	0.042	0.045
	变异系数	0.636	0.623	1.000	0.639	0.850	1.486

从氮素不同赋存形态特征来看,流域各主要氮源均表现出溶解无机态氮(DIN) 大于溶解有机态氮(DON) 的特征(图 2).各氮源 DIN 浓度均值从小到大的排序分别为雨水 0.412 mg·L⁻¹、村镇排污口 7.559 mg·L⁻¹、农田沟渠水 7.9 mg·L⁻¹、城市排污口 9.812 mg·L⁻¹,各氮源 DON 浓度均值从小到大的排序分别为雨水 0.049 mg·L⁻¹、城市排污口 0.593 mg·L⁻¹、村镇排污口 0.712 mg·L⁻¹、农田沟渠水 2.719 mg·L⁻¹.表明雨季流域地表径流当中氮素以溶解无机氮(DIN) 为主,其中以降雨为主的湿沉降溶解无机氮(DIN) 和溶解有机氮(DON) 浓度均相对较小,在多数区域小于受纳河道 DIN、DON 浓度均值,

主要表现为稀释作用;来自农业地区的农田沟渠径流溶解无机氮(DIN)和溶解有机氮(DON)浓度较雨水有显著增加,其中溶解无机氮(DIN)浓度均值大于干流DIN均值,增加了干流DIN浓度,农田沟渠径流溶解有机氮(DON)浓度均值是研究所选取的4种主要氮素端元水样当中最大值;村镇排污口和城市排污口径流溶解无机氮(DIN)和溶解有机氮(DON)浓度均值均大于所属河道干流DIN、DON浓度均值,增加了干流DIN、DON污染,城市排污口径流DIN浓度均值为4种主要端元DIN浓度最大值。

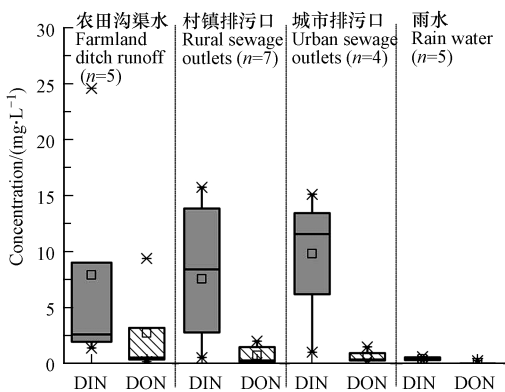


图2 宝象河流域主要氮源 DIN 和 DON 浓度特征

Fig.2 DIN and DON concentrations characteristics of main nitrogen sources in the Baoxiang River Basin

从溶解无机氮(DIN)不同赋存形态来看(图3),雨水当中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度均值均小于其他氮源水样,其中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度均值为 $0.337\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,高于 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ($0.067\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度最低为 $0.008\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.农田沟渠水以 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 为主,其平均浓度为 $5.792\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度均值分别为 $1.447\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.661\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.村镇和城市排污口径流不同DIN赋存形态均以 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 为主,其中城市排污口径流 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度均值为 $9.725\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,大于村镇排污口径流($6.72\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).从不同赋存形态浓度特征来看,雨季宝象河流域雨水、村镇排污口径流和城市排污口径流均以 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 为主,农田沟渠径流则以 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 为主。

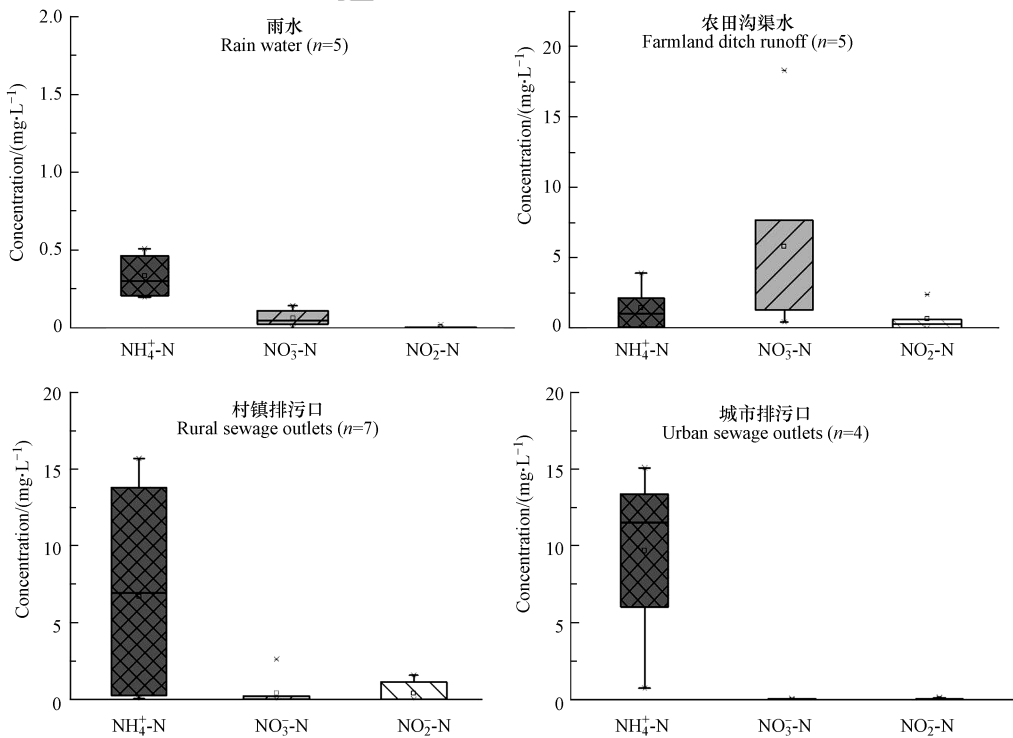


图3 宝象河流域主要氮源 DIN 不同赋存形态特征

Fig.3 Occurrence characteristics of DIN in main nitrogen sources of the Bao Xiang River Basin

综合分析干流和流域主要氮源不同赋存形态氮素浓度结果可知,各主要端元径流均以 DIN 为主,与之相对应的氮源主要受纳场所宝象河干流的氮素赋存形态主要表现为以 DIN 为主.农田沟渠径流的 DON 浓度为流域各端元最高值,导致相对应干流金马村及其下游高桥村区域径流 DON 浓度较高.在氮素主要赋存形态 DIN 中,人为干扰较少的河源地区以及上游面上的农田沟渠径流以 NO_3^- -N为主,与之相对应的干流上游及其下方的中游地区河道经流以 NO_3^- -N为主.中游村镇排污口和下游城市排污口径流则以 NH_4^+ -N为主,与之相对应宝象河下游地区径流以 NH_4^+ -N为主.因此,雨季宝象河流域各主要氮源的汇入是导致宝象河径流氮素浓度及其赋存形态变化的重要原因,不同端元输出的氮素赋存形态在一定程度上决定了对应受纳区河道径流氮素赋存形态.

宝象河流域主要氮素端元雨季径流水环境指标值见表 3,从环境指标值可以看到水温均值和 pH 均值在各端元间变化不大.把雨水放在最前且按照宝象河水流方向从上到下的次序,将各端元排列为雨水、农田沟渠径流、村镇排污口和城市排污口,则电动势 Eh 和溶解氧的值大体呈现递减的特征,电导率和 TDS 呈现先增后减的趋势;浊度 NTU 则呈现依次递增特征.

表 3 宝象河主要氮源水环境指标统计值
Table 3 Statistical values of water environmental indicators in main nitrogen sources of Baoxiang River

端元 Nitrogen sources	项目 Item	$T/^{\circ}\text{C}$	pH	Eh/mV	$\sigma/$ ($\text{ms}\cdot\text{m}^{-1}$)	NTU/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	DO/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	TDS/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
降雨 Rainwater($n=5$)	范围	17.87—21.17	6.09—6.57	269—389	1.8—2.7	68—70.5	8.58—14.06	0.012—0.018
	均值	19.52	6.33	329	2.25	69.25	11.32	0.015
	变异系数	0.12	0.054	0.258	0.283	0.026	0.342	0.283
农田沟渠径流 Farmland ditch runoff($n=5$)	范围	16.5—19.71	5.905—6.6	257—336	0.115—67.25	28.5—167	7.91—17.67	0.085—0.737
	均值	18.669	6.259	289.8	28.493	111.48	11.482	0.331
	变异系数	0.07	0.053	0.101	0.888	0.297	0.386	0.782
村镇排污口 Rural sewage outlets($n=7$)	范围	17.41—19.87	5.95—6.74	-113—375	17.2—85	79.6—587	5.05—18.34	0.112—0.544
	均值	19.013	6.257	177.286	54.686	194.771	10.117	0.352
	变异系数	0.042	0.049	0.908	0.449	0.918	0.535	0.442
城市排污口 Urban sewage outlets($n=4$)	范围	20.11—21.14	5.85—6.75	24—181	28.7—57.5	150—223	5.99—9.75	0.187—0.368
	均值	20.418	6.223	100.75	45.85	197.333	7.485	0.297
	变异系数	0.024	0.066	0.831	0.266	0.208	0.219	0.261

2.2 宝象河流域雨季径流硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 特征及其对氮污染指示和污染源示踪

2.2.1 干流硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 特征

宝象河干流雨季径流硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 总体呈现从河源至入湖口先增后减的趋势,其范围是 6.576‰—9.708‰(表 4),宝象河从林地流经农业区和城市区的过程中,硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 表现出逐渐增高的趋势与以往类似研究相似^[30-31].一朵云样点处于流域上游河源林区,人为干扰可忽略不计,该样点 $\delta^{15}\text{N}$ 为干流最小值 6.576‰,反映了人为干扰较小的地区硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 较小.高桥村样点处于城乡交界区,其 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 9.708‰,是宝象河干流最大值,这表明与河源地区相比,该地区氮素受到了人类活动干扰,其硝酸盐氮同位素发生了分馏作用. Cl^- 是相对较稳定的离子,不容易与水环境其他物质发生反应,能够长距离输移,生活污水和农业污染源是其重要来源(表 4),因此 Cl^- 在一定程度上能够指示人为污染^[28, 32].一朵云地区 Cl^- 浓度为 $0.481\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,为干流最低值,而高桥村地区 Cl^- 浓度达到了 $24.88\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,相对河源有显著增大,为流域干流较大值,这进一步表明了河源地区受人为干扰较小而高桥村地区受人为干扰影响较明显.干流 F^- 、 SO_4^{2-} 和 PO_4^- 等其他主要阴离子,除 PO_4^- 浓度在多数地区低于检测限无法检出外,均表现为自上游到下游的递增趋势,表明宝象河干流沿水流方向至河口处有污染源不断汇入.

表 4 雨季宝象河径流硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 和主要阴离子浓度值

Table 4 Nitrate nitrogen $\delta^{15}\text{N}$ and main anion concentrations of Baoxiang River in rainy season

	$\delta^{15}\text{N}/\text{‰}$	$\text{F}^- /$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\text{Cl}^- /$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\text{SO}_4^{2-} /$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\text{PO}_4^- /$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
一朵云	6.576	0.175	0.481	9.301	n.a.
沙沟村	7.256	0.177	5.900	17.852	n.a.
漕河	7.696	0.130	12.687	20.782	n.a.
金马村	8.880	0.217	19.216	26.151	n.a.
高桥村	9.708	0.284	24.882	32.675	0.593
季宏路	8.734	0.398	19.297	36.905	n.a.
宝丰湿地	8.519	0.469	27.293	42.410	n.a.
滇池	9.030	0.434	36.697	53.327	n.a.

注:n.a.表示低于检出限.n.a. indicates lower than detection limit.

2.2.2 主要氮源硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 变化特征

从宝象河流域主要氮源硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 值来看,降雨当中的 $\delta^{15}\text{N}$ 值最低,其均值为 4.646‰,而最高值出现在农田沟渠径流当中,其均值为 11.804‰(表 5).各主要端元硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 值按照从高到低排列的顺序为农田沟渠>村镇排污口>城市排污口>雨水.雨水硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 浓度范围是 3.389‰—5.619‰,采样点位于云南师范大学呈贡校区楼顶,周边无显著的工业污染源,雨水硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 浓度与文献已报道的数值接近^[25, 33].农田径流沟渠径流硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 浓度范围为 6.681‰—19.623‰,其均值为 11.804‰,是流域 4 种主要氮源最大值,已有研究表明来自人工合成肥的硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 0—3‰^[34-35],而粪肥硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 10‰—20‰^[30, 36],宝象河流域农田沟渠水硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 值表明农田沟渠硝酸盐氮主要来源于粪肥.村镇排污口硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 浓度值稍大于城市排污口,这可能是由于村镇排污口硝酸盐主要来自于生活污水,而城市排污口除了生活污水源之外还有其他工业源汇入,导致其硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 浓度值偏低^[37].总的来看由于采样前期有连续的降雨过程,受降雨的影响村镇、城市排污口的硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 值与雨水硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 相接近,而流域农田区由于其排水系统不发达,排水不顺畅,雨水对其硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 值稀释作用不明显.从流域主要氮源阴离子浓度均值来看,雨水当中 4 种阴离子浓度均为最低值;农田沟渠径流是 PO_4^- 的主要贡献源,其最大浓度达到了 133.984 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;村镇排污口是 F^- 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的主要贡献源,其最大浓度分别达到了 1.499 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、123.967 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 8.081 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;城市排污口各阴离子浓度均值和最大值虽均未达到流域最大值,但其样本间变异系数均为最小值,各离子浓度变化较小,表明城市排污口污染物组分相对稳定.

表 5 主要氮源硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 和阴离子浓度统计值

Table 5 Nitrate nitrogen $\delta^{15}\text{N}$ and main anion concentrations of main nitrogen sources

端元 Nitrogen sources	项目 Item	$\delta^{15}\text{N}/\text{‰}$	$\text{F}^- /$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\text{Cl}^- /$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\text{SO}_4^{2-} /$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\text{PO}_4^- /$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
降雨 Rainwater($n=5$)	范围	3.389—5.619	0.061—0.109	0—0.54	n.a.	n.a.
	均值	4.646	0.022	—	—	—
	变异系数	0.237	0.253	—	—	—
农田沟渠径流 Farmland ditch runoff($n=5$)	范围	6.681—19.623	0.223—0.524	1.093—43.025	0—1.019	11.5—133.984
	均值	11.804	0.133	12.166	0.705	70.211
	变异系数	0.502	0.389	1.435	0.628	0.855
村镇排污口 Rural sewage outlets($n=7$)	范围	5.031—9.278	0.113—1.499	4.486—123.967	0—8.081	3.764—44.159
	均值	6.467	0.485	36.573	3.12	23.658
	变异系数	0.26	0.965	1.179	1.066	0.604
城市排污口 Urban sewage outlets($n=4$)	范围	5.497—7.02	0.41—0.591	8.927—27.824	0—2.344	26.761—53.043
	均值	5.967	0.484	21.358	1.948	35.835
	变异系数	0.119	0.177	0.4	0.205	0.328

注:n.a.表示低于检出限;“—”表示未获取该值.n.a. indicates lower than detection limit; “—”indicates the value is not been obtained.

2.3 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3\text{-N}$ 对河流氮污染指示及污染源示踪

宝象河河源一朵云地区以林地为主,区域河道径流总氮浓度为 $0.288\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,各离子浓度均为流域较低值,是受人为干扰最小的区域.一朵云区域硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 为 6.576‰ ,其数值接近流域降雨硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 值 $3.389\text{‰}\text{--}5.619\text{‰}$ (表 5)和土壤硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 值 $3\text{‰}\text{--}8\text{‰}$ ^[37-38],表明降水和土壤径流是该地区径流氮素主要贡献源.上游槽河和沙沟村区域沿岸用地类型以农田为主,该区域河道总氮浓度分别为 $4.942\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.611\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,较河源地区有显著增加,沿岸有氮源汇入.沙沟村和槽河区域河道径流硝酸盐氮 $\delta^{15}\text{N}$ 值分别为 7.256‰ 和 7.696‰ ,结合本研究对流域各主要氮源硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 值的监测值来看(表 5),该区域河道经流域硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 值处于农田沟渠径流($6.681\text{‰}\text{--}19.623\text{‰}$)和村镇排污口($5.031\text{‰}\text{--}9.278\text{‰}$)范围内,且该区域径流水体氮素以硝酸盐但为主(表 1),未处于缺氧状态,一般不会造成硝酸盐氮的同位素分馏^[34,36],因此农业源和村镇源是该区域河道主要的氮素贡献源.中游金马村和高桥村地区沿岸以城乡交界区为主,该区域河道径流总氮浓度为 $5.543\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $7.564\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 较上游呈现持续增加的趋势,表明沿岸汇入的氮素浓度在增加.中游金马村和高桥村区域河道硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 值仍然接近和处于农田沟渠径流($6.681\text{‰}\text{--}19.623\text{‰}$)和村镇排污口($5.031\text{‰}\text{--}9.278\text{‰}$)的 $\delta^{15}\text{N}$ 值,表明该区域河道径流氮素主要贡献源仍然以农业源和村镇源为主.下游季宏路和宝丰湿地区域沿岸以不透水的城市为主,其河道径流 $\delta^{15}\text{N}$ 值分别为 8.734‰ 和 8.159‰ ,仍然处于农业源和村镇源区间,但就其数值来看,较中游地区有所降低.本研究对流域城市区域排污口水体硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 值的监测数值显示,城市区域排污口径流硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 值较村镇和农田沟渠地区小,城市污染源的汇入可能是导致该区域河道经流硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 值降低的原因.因此,下游地区河道经流氮素的贡献源除了农业源、村镇源之外,城市源也是其主要的贡献源.

3 结论(Conclusion)

本研究通过对雨季宝象河流域干流和雨水、农田沟渠径流、村镇排污口和城市排污口等主要氮源氮素浓度、赋存形态及硝酸盐氮同位素进行系统监测和研究,重点分析了流域径流氮汇过程中氮的分布、赋存形态特征等环境过程及其主要贡献源,得到如下结论:

(1)宝象河干流雨季径流总氮浓度从上游河源至下游入湖口呈现逐渐增加趋势,其浓度范围是 $0.288\text{--}7.564\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,上游河源至中游地区氮素以 $\text{NO}_3\text{-N}$ 为主,而下游至入湖口地区则以 $\text{NH}_4\text{-N}$ 为主.流域主要氮源总氮浓度均值从低到高依次为:雨水 $0.412\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、村镇排污口 $7.559\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、农田沟渠径流 $7.9\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、城市排污口 $9.812\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,其中农田沟渠径流以 $\text{NO}_3\text{-N}$ 为主,而其他三类氮源则以 $\text{NH}_4\text{-N}$ 为主.雨季宝象河流域各主要氮源的汇入是导致宝象河径流氮素浓度及其赋存形态的变化的重要原因,不同端元溶出的氮素赋存形态在一定程度上决定了对应受纳区河道径流氮素赋存形态.

(2)宝象河干流雨季径流水体硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 值从河源至入湖口呈现先增后减的趋势,其变化范围是 $6.576\text{‰}\text{--}9.708\text{‰}$.流域主要氮源中,雨水、农田沟渠径流、村镇排污口和城市排污口 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3\text{-N}$ 分别为 $3.389\text{‰}\text{--}5.619\text{‰}$ 、 $6.681\text{‰}\text{--}19.623\text{‰}$ 、 $5.031\text{‰}\text{--}9.278\text{‰}$ 和 $5.497\text{‰}\text{--}7.02\text{‰}$.水体硝酸盐氮同位素示踪结果显示,降雨和土壤径流是宝象河河源地区氮素主要贡献源;农业源和村镇源是上游、中游地区氮素主要贡献源;农业源、村镇源和城市源是宝象河下游区域氮素的主要贡献源.

参考文献(References)

[1] ELIZABETH W B, CHRISTINE L G, NORBERT A J, et al. Anthropogenic nitrogen sources and relationships to riverine nitrogen export in the northeastern USA [J]. Biogeochemistry, 2002, 57(1): 137-169.

[2] HEATHWAITE A L, JOHNES P J, PETERS N E. Trends in nutrients and water quality [J]. Hydrologic Processes, 1996(10): 263-293.

[3] GRUBER N, GALLOWAY J N. An earth-system perspective of the global nitrogen cycle [J]. Nature, 2008, 451(7176): 293-296.

[4] 刘允,孙宗光. 2001—2012 年全国水环境质量趋势分析[J]. 环境化学,2014,33(2):286-291.
LIU Y, SUN Z G. Water quality tendency analysis of rivers and lakes in China from 2001 to 2012 [J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(2): 286-291 (in Chinese).

[5] MARK R M. The urban transformation of the developing world [J]. Science, 2008, 319: 761-764.

- [6] 刘家宏,王浩,高学睿,等. 城市水文学研究综述[J]. 科学通报,2014,59(36):3581-3590.
LIU J H, WANG H, GAO X R, et al. Review on Urban Hydrology[J]. Chinese Science Bulletin, 2014, 59(36): 3581-3590 (in Chinese).
- [7] 阮晓红. “流域水循环系统氮的迁移转化及其污染控制”专栏前言[J]. 南京大学学报:自然科学版,2016,52(1):1-4.
RUAN X H. “Migration, transformation and pollution control of Nitrogen in Basin water cycle system” Preface to the column[J]. Journal of Nanjing university (Nature sciences), 2016, 52(1): 1-4 (in Chinese).
- [8] 陈吉宁. 流域面源污染控制技术——以滇池流域为例[M]. 北京:中国环境出版社,2009.
CHEN J N. Nonpoint source pollution control: Case studies in Dianchi Lake catchments [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2009 (in Chinese).
- [9] 李中杰,郑一新,张大为,等. 滇池流域近 20 年社会经济发展对水环境的影响[J]. 湖泊科学,2012,24(6):875-882.
LI Z J, ZHENG Y X, ZHANG D W, et al. Impacts of 20-year socio-economic development on aquatic environment of Lake Dianchi Basin [J]. Journal of Lake Sciences, 2012, 24(6): 875-882 (in Chinese).
- [10] 展巨宏,李辉,李强,等. 河流综合截污工程对昆明船房河水质的改善效果[J]. 环境化学,2014,33(1):148-153.
ZHAN J H, LI H, LI Q, et al. Effect of comprehensive river sewage closure treatment project on water quality in Chuanfang River, Kunming [J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(1): 148-153 (in Chinese).
- [11] 余冬,赵世民,李发荣. 昆明城市污水处理现状及对治理滇池的影响分析[J]. 环境科学导刊,2008,27(6):47-48.
YU D, ZHAO S M, LI F R. Present situation of waste water treatment of Kunming and its effect on Dianchi Lake protection [J]. Environmental Science Survey, 2008, 27(6): 47-48 (in Chinese).
- [12] 杨健强. 滇池污染的治理和生态保护[J]. 水利学报,2001(5):20-22.
YANG J Q. Measures for pollution remedy and ecological protection in Dianchi Lake [J]. Journal of Hydraulic Engineering, 2001(5): 20-22 (in Chinese).
- [13] 方涛,敖鸿毅,刘剑彤,等. 滇池水体理化环境状况时空分布格局研究[J]. 水生生物学报,2004,28(2):124-130.
FANG T, AO H Y, LIU J T, et al. The spatio-temporal of water environmental status in Dianchi Lake [J]. Acta Hydrobiologica Sinica, 2004, 28(2): 124-130 (in Chinese).
- [14] XING K X, GUO H C, SUN Y F, et al. Assessment of spatial-temporal eutrophic character in the Lake Dianchi [J]. Journal of Geographical Sciences, 2005, 15(1): 37-43.
- [15] 苏涛. “十一五”期间滇池水质变化及原因[J]. 环境科学导刊,2011,30(5):33-36.
SU T. Change trend and reasons of water quality of Dianchi Lake during the Eleventh - Five - Year Plan period [J]. Environmental Science Survey, 2011, 30(5): 33-36 (in Chinese).
- [16] 孙金华,曹晓峰,黄艺. 滇池水质时空特征及与流域人类活动的关系[J]. 湖泊科学,2012,24(3):347-354.
SUN J H, CAO X F, HUANG Y. Relationships between spatial-temporal trends of water quality and the human activities in Lake Dianchi [J]. Journal of Lake Sciences, 2012, 24(3): 347-354 (in Chinese).
- [17] 马巍,李锦秀,田向荣,等. 滇池水污染治理及防治对策研究[J]. 中国水利水电科学研究院学报,2007,5(1):8-14.
MA W, LI J X, TIAN X R, et al. Investigation on countermeasures for water environment management and water pollution prevention in Dianchi Lake [J]. Journal of China Institute of Water Resources and Hydropower Research, 2007, 5(1): 8-14 (in Chinese).
- [18] 邓伟明,雷坤,苏会东,等. 2008 年滇池流域水环境承载力评估[J]. 环境科学研究,2012,25(4):372-376.
DENG W M, LEI K, SU H D. Assessment of water environmental carrying capacity in the Dianchi Lake watershed in 2008[J]. Research of Environmental Sciences, 2012, 25(4): 372-376 (in Chinese).
- [19] 李乐,王海芳,王圣瑞,等. 滇池河流氮入湖负荷时空变化及形态组成贡献[J]. 环境科学研究,2016,29(6):829-836.
LI L, WANG H F, WANG S R, et al. Spatial and temporal changes in nitrogen loading of rivers into Dianchi Lake and contributions of different components [J]. Research of Environmental Sciences, 2016, 29(6): 829-836 (in Chinese).
- [20] 李跃勋,徐晓梅,何佳,等. 滇池流域点源污染控制与存在问题解析[J]. 湖泊科学,2010,22(5):633-639.
LI Y X, XU X M, HE J, et al. Point source pollution control and problem in Lake Dianchi basin [J]. Journal of Lake Sciences, 2010, 22(5): 633-639 (in Chinese).
- [21] 余丽燕,杨浩,黄昌春,等. 夏季滇池和入滇河流氮、磷污染特征[J]. 湖泊科学,2016,28(5):961-971.
YU L Y, YANG H, HUANG C C, et al. Characteristic of nitrogen and phosphorous pollution in Lake Dianchi and its inflow rivers in summer [J]. Journal of Lake Sciences, 2016, 28(5): 961-971 (in Chinese).
- [22] 张虎才,常凤琴,段立曾,等. 滇池水质特征及变化[J]. 地球科学进展,2017,32(6):651-659.
ZHANG H C, CHANG F Q, DUAN L Z, et al. Water quality characteristics and variations of Lake Dian [J]. Advances in Earth Science, 2017, 32(6): 651-659 (in Chinese).
- [23] 徐晓梅,吴雪,何佳,等. 滇池流域水污染特征(1988—2014)年及防治对策[J]. 湖泊科学,2016,28(3):476-484.
XU X M, WU X, HE J, et al. Research on the pollution characteristics of Dianchi watershed (1988—2014) and identification of countermeasures [J]. Journal of Lake Sciences, 2016, 28(3): 476-484 (in Chinese).
- [24] 高伟,周丰,郭怀成,等. 滇池流域高分辨率氮、磷排放清单[J]. 环境科学学报,2013,33(1):240-250.

- GAO W, ZHOU F, GUO H C, et al. High-resolution nitrogen and phosphorus emission inventories of Lake Dianchi Watershed [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, 33(1): 240-250 (in Chinese).
- [25] 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.
- LI Q G, WANG S L. Nitrogen and oxygen isotopic tracing of nitrate pollution in the Dianchi Lake Basin [J]. *Earth and Environment*, 2012, 40(3): 321-327 (in Chinese).
- [26] 黄强盛,李清光,卢玮琦,等. 滇池流域地下水、河水硝酸盐污染及来源[J]. *地球与环境*, 2014, 42(5): 589-596.
- HUANG Q S, LI Q G, LU W Q, et al. Characteristics and potential sources of nitrate pollution in ground water and river water in the Dianchi Lake Basin [J]. *Earth and Environment*, 2014, 42(5): 589-596 (in Chinese).
- [27] 赵磊,袁国林,张琰,等. 基于 GIS 和 USLE 模型对滇池宝象河流域土壤侵蚀量的研究[J]. *水土保持通报*, 2007, 27(3): 42-46.
- ZHAO L, YUAN G L, ZHANG Y, et al. The amount of soil erosion in Baoxiang watershed of Dianchi Lake based on GIS and USLE [J]. *Bulletin of Soil and Water Conservation*, 2007, 27(3): 42-46 (in Chinese).
- [28] DAVID A J, MARIA M C. *Stream ecology: Structure and function of running waters* [M]. Second Edition. Dordrecht: Springer Netherlands, 2007.
- [29] XING M, LIU W G. An improved method of ion exchange for nitrogen isotope analysis of water nitrate [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 686(1-2): 107-114.
- [30] MENG X, LIU W G. Using dual isotopes to identify sources and transformations of nitrogen in water catchments with different land uses, Loess Plateau of China [J]. *Environment Science Pollution Research*, 2016, 23: 388-401.
- [31] 陈惟财,陈伟琪,张珞平,等. 九龙江流域地表水中硝酸盐来源辨析[J]. *环境科学*, 2008, 29(6): 1484-1487.
- CHEN W C, CHEN W Q, ZHANG L P, et al. Identifying sources of nitrate in surface water of Jiulong River watershed [J]. *Environmental Science*, 2008, 29(6): 1484-1487 (in Chinese).
- [32] KALFF J. *Limnology: Inland water ecosystem* [M]. London: Pearson Education Group, 2002.
- [33] 邢萌,刘卫国. 雨水硝酸盐同位素研究现状及展望[J]. *地球环境学报*, 2012, 3(4): 995-1004.
- XING M, LIU W G. The progress and prospect of nitrate stable isotopes in rainwaters [J]. *Journal of Earth Environment*, 2012, 3(4): 995-1004 (in Chinese).
- [34] KENDALL C, MCDONNELL J J. *Isotope tracers in catchment hydrology* [M]. Amsterdam: Elsevier Science, 1998.
- [35] 邢萌,刘卫国. 滦河、潮河硝酸盐端元贡献比例——基于硝酸盐氮、氧同位素研究[J]. *地球环境学报*, 2016, 7(1): 27-36.
- XING M, LIU W G. Nitrate source proportional contributions in the Chanhe and Bahe rivers-Using its isotopic ratios in combination with a Bayesian isotope mixing mode [J]. *Journal of Earth Environment*, 2016, 7(1): 27-36 (in Chinese).
- [36] HEATON T H E. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: A review[J]. *Chemical Geology*, 1986, 59(1): 87-102.
- [37] 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[J]. *地球化学*, 2005, 34(3): 257-262.
- LI S L, LIU C Q, XIAO H Y, et al. Using $\delta^{15}\text{N}$ to assess groundwater nitrogen pollution in Guiyang [J]. *Geochimica*, 2005, 34(3): 257-262 (in Chinese).
- [38] 徐志伟,张心昱,于贵瑞,等. 中国水体硝酸盐氮氧双稳定同位素溯源研究进展[J]. *环境科学*, 2014, 35(8): 3230-3237.
- XU Z W, ZHANG X Y, YU G R, et al. Review of dual stable isotope technique for nitrate source identification in surface-and groundwater in China [J]. *Environmental Science*, 2014, 35(8): 3230-3237 (in Chinese).