

鄂西长江喀斯特小流域氮磷输出特征

梁爽¹ 陈敏^{1, 2} 肖尚斌^{1, 2} 罗怡君³ 虞之锋¹ 许浩霆¹¹

(1. 三峡大学水利与环境学院, 湖北 宜昌 443002;

2. 三峡库区生态环境教育部工程研究中心, 湖北 宜昌 443002;

3. 长江勘测规划设计院, 湖北 武汉 430000)

【摘要】: 以鄂西长江中上游分界处的喀斯特小流域下牢溪为研究对象, 于 2019 年对河道内 15 个观测点进行了间隔半月的现场水环境因子监测、水样采集和室内营养盐分析, 以探讨河流氮磷浓度及输出负荷的时空变化特征。结果表明: 下牢溪总氮和总磷浓度分别为 1.46 ± 0.05 和 $0.02 \pm 0.04 \text{ mg/L}$, 普遍低于长江流域内其他河流。氮素浓度呈现春夏高、秋冬低的年内变化特征, 磷素浓度总体表现为丰水期高于枯水期, 与降雨密切相关。河流上游氮磷浓度均较高, 受控制流域内农业活动影响较大。流域氮素浓度空间分布差异性较为明显, 磷素浓度对河流附近人为活动及生活污染的响应敏感。流域中全年氮磷输出负荷分别为 26.57 和 0.25t, 主要集中在春、夏季, 贡献了全年氮负荷的 82.0%、磷负荷的 83.9%。硝氮和溶解态总磷分别为最主要的氮磷流失形态。夏季受降雨冲刷影响, 颗粒态磷流失负荷占总磷负荷的比重显著高于其他季节。

【关键词】: 长江 喀斯特 小流域 氮磷 流失负荷

【中图分类号】: X71 **【文献标识码】:** A **【文章编号】:** 1004-8227(2021)10-2471-11

非点源氮磷的扩散与排放对水环境的影响日益加剧, 使得人们越来越关注非点源污染问题^[1]。土壤性质、地形地貌和降雨强度等自然因素与施肥方式、耕作措施和土地利用方式等人为因素均是影响非点源污染的重要因素^[2, 3, 4, 5, 6]。目前流域非点源监测研究主要关注于降雨径流事件影响下的氮磷流失负荷, 如邓华等^[7]对石盘丘小流域不同土地利用方式下氮磷形态与排放通量进行连续监测, 发现氮磷流失主要集中在降雨频繁的四、五月份, 且不同土地利用类型氮磷流失差异显著; 张林等^[4]对三峡库区兰陵溪小流域的降雨径流监测表明, 硝态氮浓度与径流量表现为负相关, 氨氮、总磷浓度与降雨量呈显著正相关, 氮磷输出主要在径流过程前期。黄亚玲等^[8]在九龙江流域针对不同形态磷浓度开展了为期 2 年的监测, 发现河流磷浓度与输出负荷具有明显的时空变化特征, 受土地利用模式和水文状况的共同作用。古夫河小流域的全年监测研究^[9]表明, 流域氮磷输出浓度、排放负荷在丰水期达到最大, 硝氮、总磷输出浓度与降雨量存在显著线性相关。然而, 基于全年、全流域监测来探究氮磷浓度、负荷时空变化特征的研究还较少, 当前广泛应用的流域非点源污染模型(如 SWAT 模型)是实施流域水资源管理和非点源污染量化、影响评价的工具^[10], 而基于全年实测数据的非点源输出特征研究是模型应用的必要前提。

长江流域内喀斯特地貌分布广泛, 碳酸盐岩出露面积 43 万 km^2 , 占流域面积的 24%, 占全国裸露和覆盖碳酸盐岩区面积的 30%^[11]。

作者简介: 梁爽(1997~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为生态水利. E-mail: 378710331@qq.com; 陈敏, E-mail: minchen@ctgu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(41807513, 51979148); 湖北省自然科学基金创新群体项目(2019CFA032)

喀斯特地区地表水资源缺乏, 土层浅薄、贫瘠且分布不连续, 生态系统极其脆弱, 不合理的人类活动往往导致喀斯特地区水生态环境问题凸显^[12, 13]。目前针对长江流域喀斯特地区的氮磷污染研究多集中于大中型支流, 对小流域的关注较少, 小流域因其体量大, 能迅速对外界环境干扰做出响应, 更易识别人类活动对于非点源污染输出的影响。本文以鄂西长江喀斯特小流域——下牢溪为研究对象, 开展为期 1 年的流域氮磷浓度及相关环境因子监测与分析, 探讨该流域年内氮、磷输出变化特征及影响因素, 旨在为长江大保护战略背景下长江流域非点源污染防控提供科学参考, 同时为喀斯特地区水生态保护提供依据。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

下牢溪是长江北岸的一级支流, 位于湖北省宜昌市夷陵区(30° 46' N~30° 58' N, 111° 10' E~111° 18' E), 是一条山溪性河流, 全长 26.7km, 流域面积为 137.3km²。流域内土地利用类型以林地(人工柏树林)为主, 占比为 85.30%, 耕地、裸地和居民用地分别占 11.64%、1.23%和 1.82%。流域地处亚热带季风气候区, 全年降雨分布不均, 多年平均降雨量为 1164.1mm, 其中 7 月和 8 月降雨量最大, 4~10 月的降水量占年降水量的 86.6%。下牢流域属于典型喀斯特地貌, 地表出露岩石类型主要为碳酸盐岩。河流沿岸有居民居住, 并开设农家乐, 该流域作为宜昌地区的避暑圣地之一, 夏季为旅游旺季。

1.2 样品采集及分析

全流域自上游向下游共布设 15 个采样点(图 1), 上游西支虽为下牢溪干流, 但由于该区域难以实施采样, 故本文中定义河流东支为下牢溪主河道, 布点原则为主河道上每隔 1~2km 设 1 个采样点, 各主要支流设 1~2 个采样点。于 2019 全年进行了间隔约 2 周的采样监测, 采样日尽量避开雨天, 多为良好天气条件。采样现场采用多参数水质分析仪(哈希 DS5, 美国)测定水温、溶解氧(DO)、pH、电导率(EC)等基本理化参数。同时用卷尺测定各个采样断面的河宽、水深, 采用手持式流速仪测定断面流速, 并运用流速面积法计算断面流量(较规则断面近似为矩形, 不规则断面分段测量和计算)。采集表层水样时, 先将 HNO₃(5%)提前处理过的聚氯乙烯瓶用少量河水润洗 2~3 次, 水样采集密封后置于便携式冷藏箱 4℃恒温保存, 然后运回实验室进行测定。

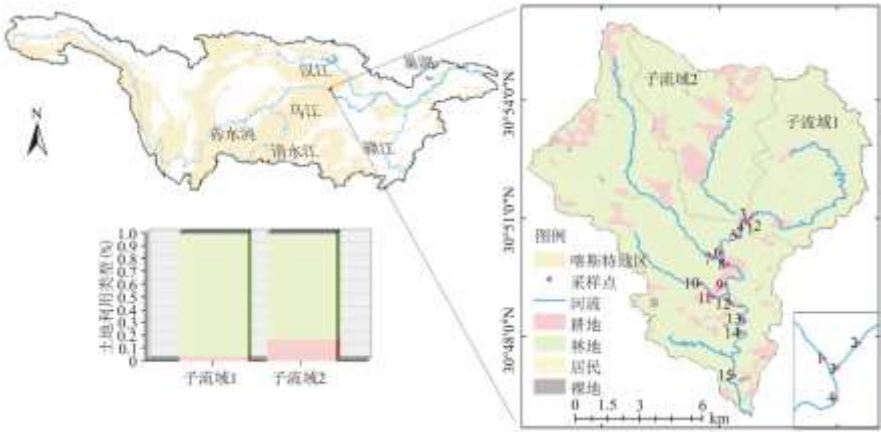


图 1 长江流域喀斯特分布与下牢溪流域采样点位置图

依照《水和废水监测分析方法》(第四版), 采用分光光度法测定总氮(TN)、溶解态总氮(DTN)、硝氮(NN)、氨氮(AN)、总磷(TP)、溶解态总磷(DTP)、正磷酸盐(PO_4^{3-})浓度。颗粒态氮(PN)、颗粒态磷(PP)通过差减法计算获得: $\text{PN}=\text{TN}-\text{DTN}$; $\text{PP}=\text{TP}-\text{DTP}$ 。

1.3 数据处理

基于临近流域出口的 15 号点监测数据计算下牢溪流域全年氮磷流失负荷，计算公式^[14]如下：

$$Flux = m \frac{\sum_{i=1}^n c_i Q_i}{\sum_{i=1}^n Q_i} \times Q_t \quad (1)$$

式中：Flux 为采样样品氮、磷流失负荷(t)； c_i 为第 i 次采样样品氮、磷浓度(mg/L)； Q_i 为采样当天的流量(m^3/s)； n 为年内采样总次数； i 为采样次数， $i=1, 2, \dots, n$ ； Q_t 为年径流量(m^3/a)，由年平均流量(对各次监测的断面流量求取平均)换算得到。

文中数据分析采用的平均值均为算术平均值。

2 结果与分析

2.1 水文及水体理化因子

2019 年下牢溪水文及水体理化因子特征值如表 1 所示。下牢溪河道流量在丰水期(4~9 月)变化范围较大，且平均约为枯水期(1~3、10~12 月)流量的 2.5 倍。丰水期水温较枯水期高，但 DO 浓度在枯水期较高。水体 pH 在枯水期和丰水期均表现为弱碱性，平均值在 8~9 之间，DO 浓度和 pH 值在枯水期和丰水期的标准差均较小，数值较接近平均值，波动幅度不大。EC 在丰枯期的标准差均较大，大部分数值与其平均值之间有较大差异。

表 1 下牢溪流域水文及水体理化因子

环境因子	时期	平均值±标准差(变化范围)
流量(m^3/s)	枯水期	0.24±0.27(0.002~1.74)
	丰水期	0.60±0.62(0.007~4.00)
水温($^{\circ}C$)	枯水期	12.1±4.23(5.8~20.2)
	丰水期	23.9±4.08(15.4~30.8)
DO(mg/L)	枯水期	11.61±1.20(8.99~16.07)
	丰水期	9.29±1.17(5.73~11.53)
pH	枯水期	8.61±0.30(7.78~9.16)
	丰水期	8.24±0.31(7.36~8.77)
EC($\mu S \cdot cm^{-1}$)	枯水期	433.23±25.50(369.22~494.04)
	丰水期	425.74±27.16(348.14~495.58)

2.2 氮素浓度时空分布特征

下牢溪各氮素指标浓度特征值如表 2 所示。全年 TN 平均浓度为 1.46mg/L,DTN 平均浓度为 1.34mg/L,占 TN 的比例为 91.8%,溶解性总氮为河流氮素的绝对主体。NN 平均浓度为 1.23mg/L,AN 平均浓度仅为 0.12mg/L,NN 占 TN 浓度比例高达 83.5%,因此硝态氮为下牢溪中氮素的主要赋存形态。

各氮素指标浓度均值随时间动态变化情况如图 2a 所示。NN 与 TN、DTN 浓度变化较为一致,1~3 月初 TN、DTN、NN 浓度变化较平稳,3 月中旬浓度开始上升,4 月浓度较高,5 月开始降低,直至 6 月均处于年初较低水平,7~8 月浓度波动上升明显,8 月末 TN、DTN 浓度达到最高值,9 月降雨开始显著减少,氮素浓度急剧下降至较低水平,直至 12 月波动变化不大。AN 年内动态变化与 NN 存在明显差异,浓度分别于 3 月初、7 月初、8 月末达到峰值。

表 2 全年氮磷素指标浓度特征值

指标	浓度平均值±标准差(变化范围)
TN(mg/L)	1.46±0.50(0.90~2.04)
DTN(mg/L)	1.34±0.45(0.78~1.88)
NN(mg/L)	1.23±0.42(0.70~1.78)
AN(mg/L)	0.12±0.09(0.11~0.15)
TP(mg/L)	0.02±0.04(0.01~0.04)
DTP(mg/L)	0.01±0.01(0.006~0.03)
PO ₄ ³⁻ (mg/L)	0.006±0.01(0.002~0.025)

各氮素指标浓度年均值空间分布如图 2b 所示。NN 与 TN、DTN 空间变化特征基本一致,浓度高值均出现在主河道 1 号点以及支流上的 10、11 号点,位于流域主河道东侧支流上的 2、3 号点氮素浓度最低,其余支流及干流点位氮素浓度处于中等水平。由于 AN 浓度水平较低,对 TN 波动变化影响微弱。

2.3 磷素浓度时空分布特征

各磷素指标浓度变化情况如表 2 所示,下牢溪全年 TP、DTP、PO₄³⁻浓度平均值分别为 0.02、0.01、0.006mg/L。溶解态总磷占总磷的比例为 52.6%,其中 PO₄³⁻浓度占 DTP 浓度比例为 60.0%,因此正磷酸盐为下牢溪中溶解态总磷的主要赋存形态。

各磷素指标浓度均值随时间动态变化情况如图 3a 所示,磷素浓度均表现为丰水期大于枯水期。TP 浓度变化较 DTP 和 PO₄³⁻明显,1~3 月 TP 浓度变化平缓,4 月随降雨量增加浓度上升,直到 8 月浓度处于波动状态,8 月末浓度达到高值,9 月初浓度开始下降至 12 月浓度变化均较平稳;DTP 和 PO₄³⁻浓度变化趋势较为一致,均在 4 月末和 6 月中旬达到浓度高值。

各磷素指标浓度年均值空间分布如图 3b 所示,DTP 与 PO₄³⁻空间变化特征基本一致,流域主河道 1、4 号点 TP、DTP、PO₄³⁻浓度处于较高水平,位于同一支流的 2、3 号点浓度较低;且位于主河道上的 5、8、9 号点,汇入支流 7 号点均具有较大的 TP 浓度水平,而其它点位的 DTP、PO₄³⁻浓度均较小。

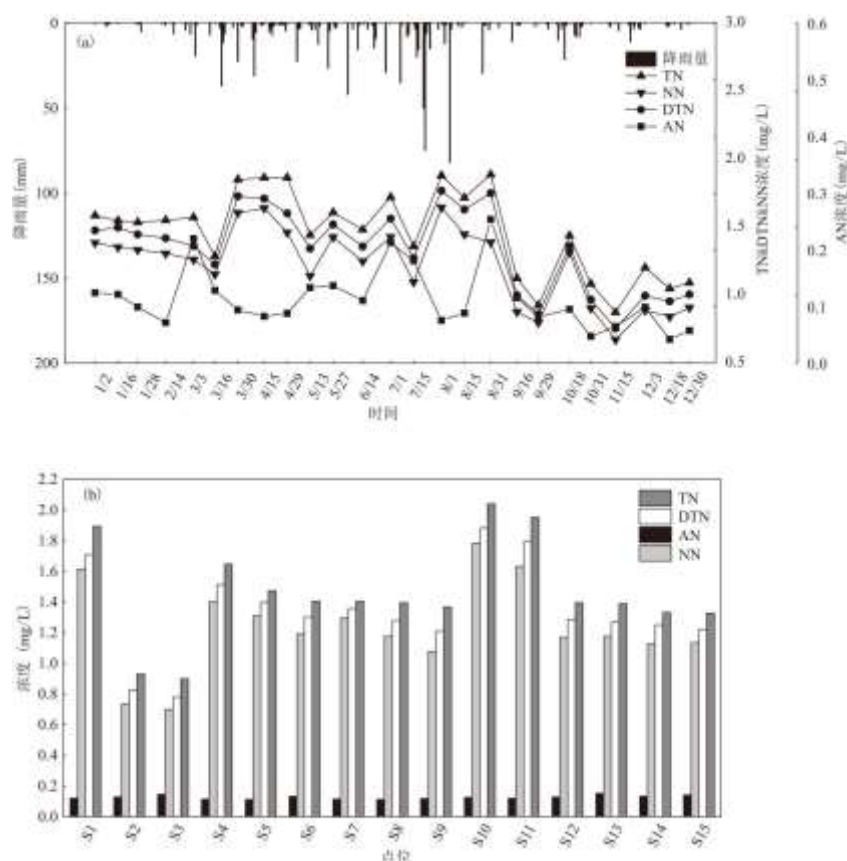


图2 下牢溪氮素浓度时空变化

2.4 氮磷流失负荷

2019 年下牢溪流域氮磷输出负荷分别为 26.57 和 0.25t, 不同形态氮、磷输出负荷均存在明显的季节变异性(图 4)。TN、TP 流失负荷最高值均出现在夏季, 且均表现为春夏高、秋冬低的变化趋势。具体而言, TN 流失负荷的变化模式为夏季>春季>冬季>秋季, 占比分别为 51.6%、30.4%、12.0%、6.0%。NN 和 AN 分别占 TN 流失负荷的 84.3%和 8.7%, 而 PN 所占比例最小, NN 是 AN 流失量的 10 倍左右, 因此 NN 为主要流失负荷。TP 流失负荷的季节特征与 TN 相同, 春夏秋冬的流失负荷占比依次为 26.1%、56.9%、6.8%、10.2%。DTP 为最主要的磷流失负荷, 占磷素流失负荷的 63.3%。夏季 PP 占 TP 的比重显著高于其他季节, 占比达 47.5%。

3 讨论

3.1 氮磷浓度年内变化特征及影响因素

由图 2a 可知, 下牢溪氮素浓度总体呈现出春夏高、秋冬低的特征。4 月和 8 月分别出现氮素浓度高值, 与降雨密切相关。4 月氮素浓度一直处于高值, 很可能是因为前期冬季温度较低, 沉积的氮素较多, 经过 3 月末、4 月初降雨显著增加对地表冲刷, 使得氮素通过径流进入水体^[15, 16]。7、8 月连续降雨, 且降雨强度较大, 冲刷导致土壤对氮的浸提作用比较明显^[17], 使得 8 月水体氮素浓度处于高值。由于 2019 年长江中下游遭遇秋旱, 9 月降雨量锐减, 氮素浓度从高值迅速下降到较低水平, 随着前期地表径流冲刷, 表层土壤中易溶入水的氮素越来越少, 地表径流的显著减少使陆地氮素更多的随壤中流、地下水等途径进入河道, 导致河流中氮素浓度急剧降低^[18]。从图 2a 可以看出, AN 浓度水平较低, 与氮素总体变化趋势存在一定差异。3 月初 AN 浓度达到高值, 而 NN 浓度与 1、2 月变化相差不大, 可能原因是初春适宜的温度和溶解氧条件下, 有机氮被分解发生氨化反应, 使得水体

中 AN 浓度升高^[19], 而植物吸收和微生物固定作用还很强^[20, 21, 22], 故 NN 浓度变化趋势不明显。从整个 8 月来看, AN 浓度一直上升, 但 NN 浓度一直下降, 由于进入 8 月 DO 含量较低, AN 向 NN 转化的硝化作用减弱^[23], 使得 NN 浓度持续降低, AN 浓度上升, 直至 8 月末上升到最高值。

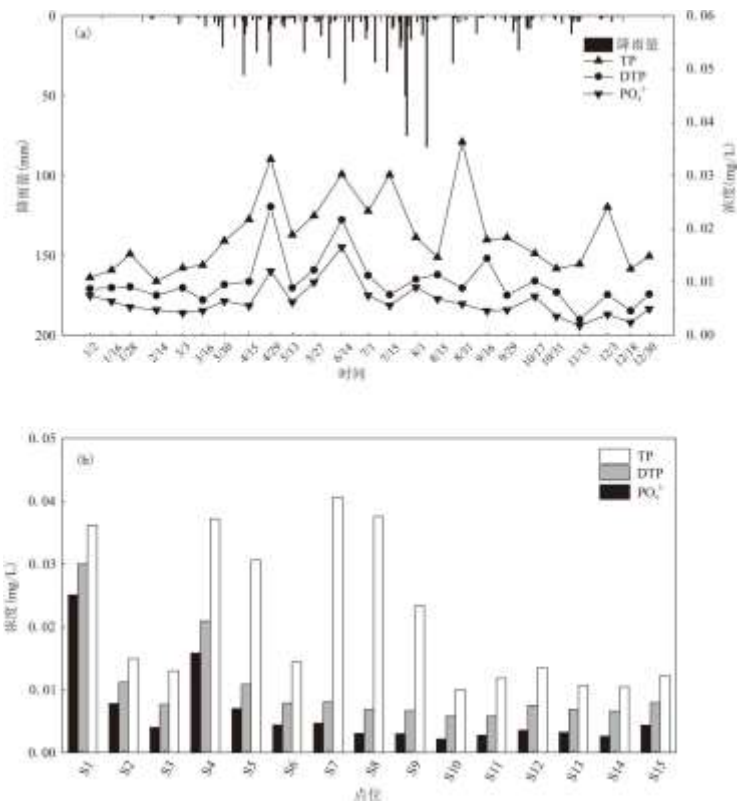


图 3 下牢溪磷素浓度时空变化

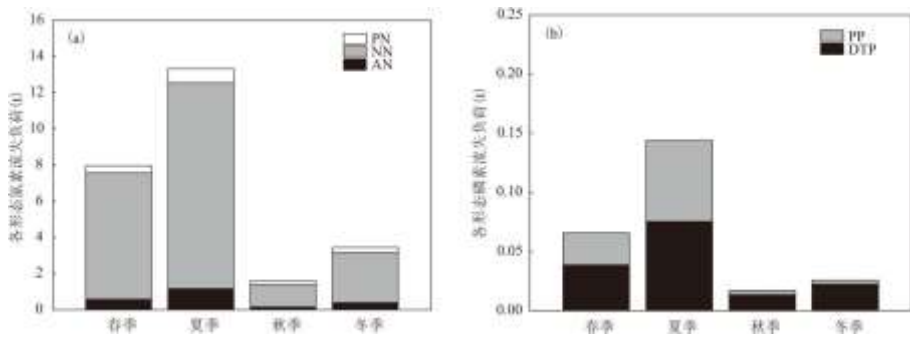


图 4 各形态氮磷流失负荷

从图 3a 可以看出, 丰枯期 TP 浓度均以溶解态为主, 但丰水期颗粒态磷占总磷比例较枯水期更高(达 45.8%), 由降雨冲刷产生的泥沙携带颗粒态磷进入水体所致^[24]。从磷素浓度年内波动情况来看, 几次明显峰值分别与采样日期影响雨量密切相关。4 月初降雨量开始增加且降雨持续使得 TP、DTP、PO₄³⁻ 浓度一直上升, 于 4 月末达到第一个极值。5 月初降雨量明显减少, 磷素浓度迅速下降, 5 月中旬以后降雨量又显著增加, TP、DTP、PO₄³⁻ 浓度均再次上升, 于 6 月中旬达到第二个极值, 而后浓度再一次随降雨量的下降而减少。7 月初随着降雨的增加, TP 浓度再次达到高值, 但 DTP、PO₄³⁻ 浓度却进一步下降, 此次降雨冲刷可能使土

壤黏粒和有机质含量较高的细粒进入水体,导致颗粒态磷浓度的显著增加^[1]。其后约 1 月内两次明显的暴雨过程导致流量显著增加,河流稀释作用占主导,使得 TP 浓度持续下降。8 月末 TP 浓度达到全年最高值,由于 8 月中旬至月末采样间隔期内“久旱无雨”后突降大雨(8 月 26 日单日雨量 29.5mm),使冲刷效应明显,导致 PP 浓度达到峰值。

对 TN、TP 浓度与采样日前累计降雨量进行相关性分析(表 3)可知,TP 浓度与前 1 日、5 日累计降雨量呈显著相关,而 TN 浓度倾向于与更长历时的累积雨量相关,说明降雨对河道中 TP 含量的影响比较直接,而对 TN 的影响存在明显的时滞或累积效应,这与氮磷对降雨冲刷的不同响应有关。由图 3a 可知,TP 浓度极值受降雨的主导明显,持续时间短,变化较快,因为磷素浓度受降雨初期冲刷程度较强,受降雨的影响较为迅速^[4,25]。然而,TN 浓度极值持续的时间较长,4、8 月 TN 浓度持续 1 个月的高值均是受到降雨的影响(图 2a)。氮素较易淋溶,然后慢慢渗出,该过程持续时间较长^[26],存在累积效应,倾向于受累计降雨量的主导。

3.2 氮磷浓度空间差异性 & 控制因素

就全年氮素浓度平均情况而言,TN、DTN、NN 浓度具有明显的差异性且空间分布较为一致,而 AN 浓度在各点位差别不大(图 2b),可能由于 AN 的可溶解组分在一定水环境条件下所能溶解而达到的浓度范围有一定限度^[15,27]。对全年下牢河流域各项氮素指标进行空间聚类分析(图 5a),15 个采样点被分为三大类:(1)1、10、11 号点;(2)2、3 号点;和(3)4、5、6、7、8、9、12、13、14、15 号点。第一类中 1、10 和 11 号点氮素均具有较高浓度水平,与采样点上游耕地或附近人类活动密切相关。由于 1 号点虽位于天然峡谷型河道,但上游流域(2#子流域)耕地面积显著(图 1),施用氮肥较多,土壤受到的干扰较大。10、11 号点位于同一条支流,附近耕地面积虽然不及 8、9、12 号点位多,但若长期施用氮肥且强度较大亦会增加氮素的输出^[28,29,30]。第二类中 2、3 号点氮素浓度最低,由于两个点上游(1#子流域)耕地面积较其它各支流少(图 1),受农业活动影响较小。第三类中 4~9、12~15 号点氮素浓度处于中等水平,其中 4~6 号点、12~14 号点位于主河道,所在河段均无支流汇入,氮素浓度因河流自净作用均呈现一定程度的下降趋势。

表 3 TN、TP 浓度与采样日前累计降雨量的皮尔逊相关系数

	TN 浓度	TP 浓度
前 1 日累计降雨量	0.313	0.583**
前 2 日累计降雨量	0.076	0.041
前 5 日累计降雨量	0.287	0.620**
前 10 日累计降雨量	0.558**	0.367
前 15 日累计降雨量	0.539**	0.208
前 20 日累计降雨量	0.539**	0.302

注: **表示在 0.01 水平(双侧)上相关性显著,每类中相关性系数最大值用加粗表示。

就全年磷素浓度平均情况而言,DTP、PO₄³⁻浓度空间分布较为一致,TP 浓度空间分异性较为显著,空间聚类结果如图 5b 所示。15 个采样点被分为三大类:(1)1、4 号点;(2)5、7、8、9 号点;和(3)2、3、6、10、11、12、13、14、15 号点。第一类中 1、4 号点 TP、DTP、PO₄³⁻浓度均呈现明显高值,由于 1 号点上游耕地磷素施肥用量大,人为扰动较频繁,4 号点位于 1 号点主河道与 2、3 号点支流的交汇处,受 1 号点汇入影响导致其也具有较高浓度,且受周边陆源输入影响,导致 4 号点磷素浓度高于 1 号点。颗粒态磷的来源除来自于降雨泥沙吸附、有机质外,同样受生活污水的影响。第二类中 5、7、8、9 号点 TP 浓度较其他点

位高，而 DTP、 PO_4^{3-} 浓度较低，原因是 5 号点附近居民较多，7、8、9 号点附近春游烧烤及餐馆较多，生活污染影响较大，对颗粒态磷贡献突出^[31]，导致 TP 浓度较大。第三类中各点位磷的来源可能是土壤固有磷（即土壤本身所具有的磷，且无其他外来磷），悬浮物含量较低，导致磷素浓度较低^[32,33]。综合流域氮磷浓度聚类结果可知，1 号点监测的氮磷浓度均较高，2#子流域是下牢溪流域氮磷输出的敏感区（图 1）；10、11 号点所在支流为氮素输出的高值区域。

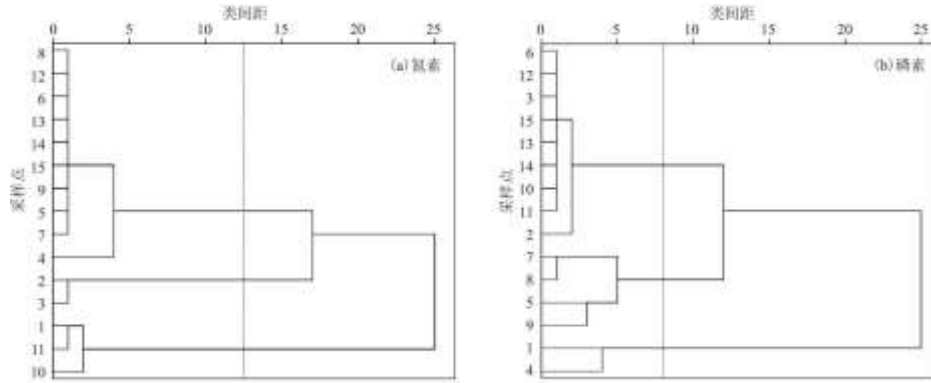


图 5 采样点氮磷素指标聚类分析树状图

3.3 与长江流域其他河流氮磷浓度的比较

与长江流域同处亚热带季风气候区的其他河流对比可知（表 4），下牢溪水体氮磷浓度普遍低于长江流域内其他喀斯特和非喀斯特河流，这可能与人为活动影响强度的差异有关。例如，清水江干流河段大多处于工农业发达、城镇密集的地区，河流接纳了大量的城镇生活污水和工业废水，导致河水中较高的氮磷浓度水平，其磷素浓度远高于其他河流，主要由大型磷化工业废水排放以及工业固废渣场水溶性磷向地下水体渗漏导致^[34]。同处喀斯特地区的赤水河流域与下牢溪流域土地利用组成相似，均以林地占绝对主导，耕地仅占约 10%，但赤水河上中游大部分耕地为坡耕地，是水土流失的主要来源，造成高浓度氮素的输出。此外，赤水河上游区域的林地多为疏幼林地，对水土流失的贡献仅次于耕地^[35]。相较而言，下牢溪流域内无工矿企业，耕地多为石坎农田，大范围的林地郁闭度高的人工柏树林，水土流失的影响较小，因而水体氮磷浓度水平较低。河流氮磷浓度与其是否地处喀斯特环境并无明显关联，虽然喀斯特地区对人类活动敏感、具有生态脆弱性^[12]，非喀斯特河流的氮磷浓度对人类活动的响应也十分明显。例如汉江较高的 NN 浓度同样由流域内农业种植造成的水土流失所致，而 AN 污染的主要来源是农村生活污水和畜禽养殖排放物^[36]。然而值得一提的是，下牢溪的 AN 浓度约为同处喀斯特地区的乌江、赤水河的 2 倍，这很可能与下牢溪流域旅游活动有关，大量农家乐餐饮废水直排河道以及游泳等亲水旅游项目均会造成水体中 AN 浓度的升高。

3.4 全年氮磷流失负荷特征

由图 4 可知，氮磷流失负荷主要集中在春、夏季，贡献了全年 TN 负荷的 82.0%、TP 负荷的 83.9%。由于春季是下牢溪流域的耕作季节，农事活动频繁，化肥施用量大，氮磷容易流失^[8]；夏季降雨频繁且降雨量较大，氮磷随着地表径流的冲刷进入河道；秋季化肥施用量减少，且 2019 年遭遇罕见秋旱，降雨量较常年异常偏少，入河的污染物总量减少；冬季降雨量小，径流量小，不利于污染物的稀释，使得冬季氮磷流失负荷高于秋季。

NN 是流域内最主要的氮素流失形态，与已有研究结果一致^[40,41,42]，因土壤中氮素存在形态与其输出迁移的驱动力有关。土壤胶体带负电荷，AN 带正电荷与土壤黏粒结合稳定，在没有降雨径流驱动作用下很难流失，而 NN 带负电荷，与土壤黏粒存在互斥作用且易溶于水，即使在没有降雨地表径流作用下，也会随浅层地下水进入河道，因此 NN 随径流迁移的能力更强^[40,43]。各季节 DTP 流失负荷均大于 PP 流失负荷，但夏季 PP 占 TP 的比重高于其他季节，DTP 和 PP 流失比例各占 TP 输出的 50%左右，这主要是

夏季降雨较多，且降雨强度较大，由于磷易被土壤中铁铝氧化物吸附，形成土壤团聚体，雨滴打击大颗粒的土壤团聚体，导致团聚体分散、颗粒态磷流失较多^[44]。因此为减少流域内耕地非点源污染，应在春、夏季尽量减少翻耕、雨季表施等农业措施，采用合理的耕作方式，科学施肥，避免农业生产过程中化肥施用过量^[45]；尤其在氮磷输出敏感区 2#子流域内重点加大对农田种植区的管理，适量施肥，建设生态沟渠，有效减少农业面源污染。为减少居民生活污染的情况，可加快建设居民污水处理设施，合理规划、建设垃圾收集箱、填埋场，落实垃圾清理、转运和处理；同时在全流域内污染防治过程中应以控制硝态氮输出为重点。

表 4 下牢溪与长江流域内其他河流氮磷浓度(年均值)对比

流域名称	TN (mg/L)	NN (mg/L)	DTN (mg/L)	AN (mg/L)	TP (mg/L)	DTP (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)	岩石类型	文献来源
喀斯特地区									
下牢溪	1.46	1.34	1.24	0.13	0.02	0.01	0.006	碳酸盐岩	本研究
清水江	2.36			0.53	1.08		1.01	碳酸盐岩	[34]
乌江	2.22	1.80		0.06	0.40		0.37	碳酸盐岩	[37]
赤水河	2.69	2.41		0.06				灰岩、白云岩	[35]
非喀斯特地区									
赣江	1.55	0.99		0.90	0.04			砂岩、页岩	[38]
汉江		1.75		1.04				变质岩	[36]
巢湖入湖河流	3.85	1.98		1.34	0.20			变质岩	[39]

4 结论

(1) 下牢溪流域河流 TN 和 TP 的平均浓度分别为 $(1.46 \pm 0.05) \text{ mg/L}$ 和 $(0.02 \pm 0.04) \text{ mg/L}$ ，普遍低于长江流域内其他河流。氮素浓度呈现春夏高、秋冬低的年内变化特征，磷素浓度表现为丰水期高于枯水期，均与降雨密切相关。降雨量对河道中总磷含量的影响比较直接，对总氮的影响存在明显的累积效应。流域内氮磷浓度空间分布存在一定差异，营养盐浓度均较高的区域受上游农业活动影响较大，氮素浓度在不受支流汇入的影响下自上游向下游逐步降低，磷素浓度对人为活动及生活污染的响应敏感。

(2) 下牢溪全年氮磷输出负荷分别为 26.57t 和 0.25t，变化模式均表现为夏季>春季>冬季>秋季。硝态氮是氮流失的主要形态，占氮素流失负荷的 84.3%；可溶态总磷是磷流失的主要形态，占磷素流失负荷的 63.3%。夏季受降雨冲刷影响，颗粒态磷流失负荷占总磷负荷的比重显著高于其他季节。

参考文献:

- [1] 蒋锐, 朱波, 唐家良, 等. 紫色丘陵区典型小流域暴雨径流氮磷迁移过程与通量[J]. 水利学报, 2009, 40(6): 659-666.
- [2] 李晓虹, 雷秋良, 周脚根, 等. 降雨强度对洱海流域凤羽河氮磷排放的影响[J]. 环境科学, 2019, 40(12): 5375-5383.

-
- [3]罗东海,王子芳,龙翼,等.化肥减量配施生物炭对紫色土坡耕地磷流失的影响[J].环境科学,2020,41(3):1286-1295.
- [4]张林,黄志霖,肖文发,等.三峡库区兰陵溪小流域径流氮磷输出及其降雨径流过程特征[J].环境科学,2018,39(2):792-799.
- [5]熊子怡,王子芳,龙翼,等.紫色土旱坡地氮流失通量对减肥配施秸秆的响应[J].环境科学,2020,41(4):1930-1940.
- [6]BERGSTROM L,BRINK N.Effects of differentiated applications of fertilizer N on leaching losses and distribution of inorganic N in the soil[J].Plant and Soil,1986,93:333-345.
- [7]邓华,高明,龙翼,等.石盘丘小流域不同土地利用方式下土壤氮磷流失形态及通量[J].环境科学,2020:1-18.
- [8]黄亚玲,唐莉,黄金良,等.九龙江流域河流磷输出对土地利用模式及水文状况的响应[J].环境科学,2019,40(12):5340-5347.
- [9]华玲玲,李文超,翟丽梅,等.三峡库区古夫河小流域氮磷排放特征[J].环境科学,2017,38(1):138-146.
- [10]夏军,翟晓燕,张永勇.水环境非点源污染模型研究进展[J].地理科学进展,2012,31(7):941-952.
- [11]张连凯,覃小群,刘朋雨,等.硫酸参与的长江流域岩石化学风化与大气CO₂消耗[J].地质学报,2016,90(8):1933-1943.
- [12]凡非得,王克林,熊鹰,等.西南喀斯特区域水土流失敏感性评价及其空间分异特征[J].生态学报,2011,31(21):6353-6362.
- [13]张军以,王腊春,苏维词,等.岩溶地区人类活动的水文效应研究现状及展望[J].地理科学进展,2014,33(8):1125-1135.
- [14]HUANG J C,LEE T Y,KAO S J,et al.Land use effect and hydrological control on nitrate yield in subtropical mountainous watersheds[J].Hydrology and Earth System Sciences,2012,16(3):699-714.
- [15]陈志良,程炯,刘平,等.暴雨径流对流域不同土地利用土壤氮磷流失的影响[J].水土保持学报,2008,22(5):30-33.
- [16]李凤清,叶麟,刘瑞秋,等.三峡水库香溪河库湾主要营养盐的入库动态[J].生态学报,2008,28(5):2073-2079.
- [17]杜立宇,刘艳茹,董淑萍,等.太子河小流域氮素输出特征研究[J].水土保持通报,2014,34(1):268-272.
- [18]林超文,罗春燕,庞良玉,等.不同耕作和覆盖方式对紫色丘陵区坡耕地水土及养分流失的影响[J].生态学报,2010,30(22):6091-6101.
- [19]卢俊平,张晓晶,马太玲,等.北方寒区水库氮、磷营养盐的时空变异特征[J].环境工程,2017,35(11):143-149.
- [20]CASALI J,ALVAREZ M J,LERSUNDI J,et al.Sediment production and water quality of watersheds with contrasting land use in Navarre (Spain)[J].Agricultural Water Management,2010,97(2010):1683-1694.

-
- [21]BRULAND G L,BLISS C M,GRUNWALD S,et al.Soil nitrate-nitrogen in forested versus non-forested ecosystems in a mixed-use watershed[J].Geoderma,2008,148:220-231.
- [22]FOSTER N W,NICOLSON J A,HAZLETT P W.Temporal variation in nitrate and nutrient cations in drainage waters from a deciduous forest[J].Journal of Environmental Quality,1989,18:238-244.
- [23]孟凡非,杨成,彭艳,等.阿哈水库枯水期入库河流可溶性氮、磷含量分布特征[J].地球与环境,2020,48(5):612-621.
- [24]卓泉龙,林罗敏,王进,等.广州流溪河氮磷浓度的季节变化和空间分布特征[J].生态学杂志,2018,37(10):3100-3109.
- [25]金桂梅,刘宏斌,胡万里,等.凤羽河流域典型降雨径流氮磷污染物排放特征[J].西南农业学报,2017,30(2):394-400.
- [26]褚利平,王克勤,宋泽芬,等.烤烟坡耕地壤中流氮、磷浓度的动态特征[J].农业环境科学学报,2010,29(7):1346-1354.
- [27]黄云凤,张珞平,洪华生,等.不同土地利用对流域土壤侵蚀和氮、磷流失的影响[J].农业环境科学学报,2004,23(4):735-739.
- [28]LIU R M,WANG J W,SHI J H,et al.Runoff characteristics and nutrient loss mechanism from plain farmland under simulated rainfall conditions[J].Science of the Total Environment,2014,468-469:1069-1077.
- [29]LAZNIK M,STALNACKEB P,GRIMVALLC A,et al.Riverine input of nutrients to the Gulf of Riga-temporal and spatial variation[J].Journal of Marine Systems,1999,23:11-25.
- [30]BOWES M J,LEACH D V,HOUSE W A.Seasonal nutrient dynamics in a chalk stream:the River Frome,Dorset,UK[J].Science of the Total Environment,2005,336:225-241.
- [31]陈学凯,刘晓波,彭文启,等.程海流域非点源污染负荷估算及其控制对策[J].环境科学,2018,39(1):77-88.
- [32]李莹杰,王丽婧,李虹,等.不同水期洞庭湖水体中磷分布特征及影响因素[J].环境科学,2019,40(5):2170-2178.
- [33]任智慧,赵春发,王青青,等.复杂流域氮磷污染物输出特征及模拟——以南京市云台山河流域为例[J].农业环境科学学报,2020.
- [34]黄娟,安艳玲,吴起鑫.清水江流域水体中氮磷分布及富营养化程度评价[J].监测与评价,2016:143-147.
- [35]秦立,付宇文,吴起鑫,等.赤水河流域土地利用结构对氮素输出的影响[J].长江流域资源与环境,2019,28(1):175-183.
- [36]刘智峰.汉江上游水体氮素污染特征[J].水土保持通报,2014,34(5):317-321.
- [37]谭路,蔡庆华,徐耀阳,等.三峡水库 175 m 水位试验性蓄水后春季富营养化状态调查及比较[J].湿地科学,2010,8(4):331-339.
- [38]卢龙,谢芳立.赣江水体氮磷营养盐分布特征及影响因素[J].南昌大学学报,2017,41(6):567-571.

-
- [39] 奚姗姗, 周春财, 刘桂建, 等. 巢湖水体氮磷营养盐时空分布特征[J]. 环境科学, 2016, 37(2):542-547.
- [40] 陈仕奇, 龙翼, 严冬春, 等. 三峡库区石盘丘小流域氮磷输出形态及流失通量[J]. 环境科学, 2020, 41(3):1276-1285.
- [41] 曹瑞霞, 刘京, 邓开开, 等. 三峡库区典型紫色土小流域径流及氮磷流失特征[J]. 环境科学, 2019, 40(12):5330-5339.
- [42] 吴东, 黄志霖, 肖文发, 等. 三峡库区小流域土地利用结构变化及其氮素输出控制效应: 以兰陵溪小流域为例[J]. 环境科学, 2016, 37(8):2940-2946.
- [43] 宋林旭, 刘德富, 崔玉洁. 三峡库区香溪河流域非点源氮磷负荷分布规律研究[J]. 环境科学学报, 2016, 36(2):428-434.
- [44] 梁斐斐, 蒋先军, 袁俊吉, 等. 降雨强度对三峡库区坡耕地土壤氮、磷流失主要形态的影响[J]. 水土保持学报, 2012, 26(4):81-85.
- [45] 郭翔, 杜蕴慧, 刘孝富, 等. 东江湖流域农业面源污染负荷研究[J]. 环境工程技术学报, 2013, 3(4):350-354.