

# 基于过程监测的典型小流域径流氮磷含量变化特征分析

井光花<sup>1,2</sup>,于兴修<sup>1\*</sup>,刘前进<sup>1</sup>,李振炜<sup>1,2</sup>

(1.山东省水土保持与环境保育重点实验室,临沂大学资源环境学院,山东 临沂 276005; 2.山东师范大学人口资源与环境学院,济南 250014)

**摘要:**以沂蒙山区沂河上游典型小流域——孟良崮小流域为研究对象,利用野外原位定点连续监测试验,获取2010年7月至10月基流状态与降雨条件下的水质与水文过程数据,分析径流不同形态氮、磷含量变化特征。结果表明,在整个监测过程中,总氮(TN)和硝态氮(DNN)的含量均表现为跳跃式变化,铵态氮(DHN)呈波动性变化,次降雨后增加明显;TN的含量普遍高于2 mg·L<sup>-1</sup>,其中DNN占TN的比例均大于50%,DHN所占比例不足7%。总磷(TP)和磷酸盐磷( $\text{PO}_4^{3-}$ -P)的含量次降雨出现后均有所增加,且在汛期后基流状态下有明显增加趋势,TP的含量最小值为0.031 mg·L<sup>-1</sup>,其中 $\text{PO}_4^{3-}$ -P所占比例为6.341%~91.904%。径流中颗粒态氮(PN)和颗粒态磷(PP)的含量在次降雨过程中均表现为短时间内在径流量峰值后达到最大,之后迅速降低,且PN和PP的含量与泥沙含量呈显著正相关。

**关键词:**氮磷流失;降雨;典型小流域

中图分类号:X522 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2012)01-0172-07

## Variation Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Contents in Runoff Water Based on Process Monitoring in Typical Small Watershed

JING Guang-hua<sup>1,2</sup>, YU Xing-xiu<sup>1\*</sup>, LIU Qian-jin<sup>1</sup>, LI Zhen-wei<sup>1,2</sup>

(1.Shandong Key Laboratory of Soil Conservation and Environmental Protection, School of Resources and Environment, Linyi University, Linyi 276005, China; 2.Institute of Population Resource and Environment, Shandong Normal University, Jinan 250014, China)

**Abstract:** An in-situ fixed-point experiment was conducted in Menglianggu basin, a typical watershed in the area of Yi River upstream located in Yimeng Mountainous area. Water quality and hydrological data of the base flow state and rainfall progress from July to October in 2010 were obtained to analyze the variation characteristics of nitrogen and phosphorus contents in runoff water. Results showed that, in the whole monitoring process, the contents of total nitrogen(TN) and dissolved nitrate nitrogen(DNN) performed a step variation while the content of ammonia nitrogen(DHN) presented a fluctuation variation. The content of TN was generally over 2 mg·L<sup>-1</sup>. DNN accounted for more than 50% and DHN accounted for less than 7% of total nitrogen(TN), respectively. The contents of total phosphorus(TP) and phosphate phosphorus( $\text{PO}_4^{3-}$ -P) increased after rainfall, which both presented increasing trends in base flow condition after flood season. The minimum content of TP was 0.031 mg·L<sup>-1</sup>.  $\text{PO}_4^{3-}$ -P accounted for 6.341%~91.904% of TP. Furthermore, the contents of particulate nitrogen(PN) and particulate phosphorus(PP) reached quickly up to maximums after the time of flux peak and then declined significantly. The contents of PN and PP were both positively co-related to concentration of sediment.

**Keywords:** loss of nitrogen and phosphorus; rainfall; typical small watershed

收稿日期:2011-05-08

基金项目:教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-08-0877);水利部淮委科技项目(SBJ2010003);临沂市重大科技创新项目(201011019)

作者简介:井光花(1987—),女,山东邹城人,硕士研究生,主要研究方向为资源利用与环境效应。E-mail:jingguanghuajgh@126.com

\* 通讯作者:于兴修 E-mail:yuxingxiu@lyu.edu.cn

氮、磷及悬浮物是农业小流域的主要污染物,其中氮、磷污染物是水环境的主要限制因子。由于各种溶解态无机氮、磷物质,可被藻类等水生生物直接利用,其流失将直接关系到受纳水体的环境质量<sup>[1-2]</sup>。在以往氮、磷流失的研究中,主要通过野外或室内人工降雨试验获得有关参数<sup>[3-4]</sup>,建立地表径流量与含氮、磷量的定量关系,分析耕作方式、土地利用方式、降雨强度等因素<sup>[5-8]</sup>对氮磷形态变化的影响,并在水源地、库区等典型地区的坡地、小流域等尺度下,开展了大量研究<sup>[9-10]</sup>;然而由于缺乏连续监测数据,难以综合分析降雨与基流对径流氮磷变化规律的影响。

沂河上游地处沂蒙山区,是临沂市的重要水源地。该区农业活动强烈,降雨集中、地面落差大,水土流失严重,容易引起非点源污染等水环境问题。在该区,利用人工模拟降雨开展了标准小区和坡面尺度的非点源污染效应研究<sup>[11-12]</sup>,但在小流域尺度上的研究甚少,更缺乏基于过程数据的氮磷流失机理的探讨。本研究以沂河上游典型小流域——孟良崮小流域为案例,于2010年7月至10月进行了连续监测,获取降雨与基流状态下的水质与水文数据,分析该流域不同形态氮磷变化特征,探讨降雨对不同形态氮磷变化的影响,以期为非点源污染的相关研究与水环境治理提供依据。

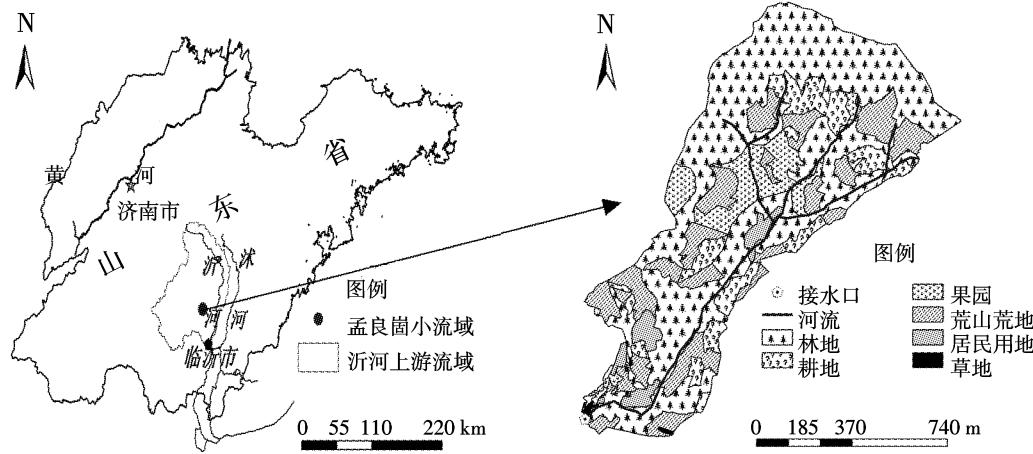


图1 研究区位置图

Figure 1 Location of the study area

表1 小流域土壤的理化性状

Table 1 Basic soil properties of the experiment area soil

土壤颗粒组成/%			有机质/g·kg <sup>-1</sup>	碱解氮/mg·kg <sup>-1</sup>	全氮/g·kg <sup>-1</sup>	速效磷/mg·kg <sup>-1</sup>	全磷/g·kg <sup>-1</sup>
粘粒<0.002 mm	粉粒 0.002~0.05 mm	砂粒 0.05~1 mm	0.383±0.059	31.494±4.413	67.693±4.464	104.871±25.599	59.095±12.959

30、18:30及22:30等5个时刻,截止到10月19日(汛期结束且基流基本稳定)。

监测期间,8月4日、8月7日、8月13日、8月26日、9月8日和9月10日出现了不同强度的降雨。采集的水样经酸化(按每升样品中加2mL浓硫酸的比例)后立即封存于2~4℃的便携式冰柜中,送往实验室进行分析,将每日各时刻样品的浓度进行平均作为该日的浓度值。在降雨过程中,采样时间间隔为5min,随雨强的变化,适当调整取样间隔时间并记录水位。

### 1.3 水样分析方法

测定指标包括铵态氮(DHN)、硝态氮(DNN)、总氮(TN)、磷酸盐磷( $\text{PO}_4^{3-}$ -P)及总磷(TP)。其中TN的测定参照GB 11894—1989的碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法,先经过硫酸钾在120℃高温下氧化消煮30min,在UV1206紫外分光光度计220、275nm两个波长下测定吸光度;DNN的测定先经0.45μm滤膜过滤后直接测定双波长吸光度;DHN的测定参照GB7479—1987的纳氏试剂比色法;TP的测定经过硫酸钾在120℃高温下氧化消煮30min后采用钼酸铵分光光度法; $\text{PO}_4^{3-}$ -P先经0.45μm滤膜过滤后采用钼酸铵分光光度法。

由于降雨过程中径流泥沙含量较高,测定了水样中颗粒态氮(PN)和颗粒态磷(PP)的含量。PN由TN与DN之差获得;PP由TP与DP之差获得;而DN的测定经0.45μm滤膜过滤后过硫酸钾在120℃高温下氧化消煮30min,在UV1206紫外分光光度计220、275nm两个波长下测定吸光度;DP的测定先经0.45μm滤膜过滤,经过硫酸钾在120℃高温下氧化消煮30min后采用钼酸铵分光光度法;泥沙在上层清液抽走后,在120℃烘干后,称重。

### 1.4 数据统计与分析

流量( $H/m$ )与水位( $Q/m^3 \cdot s^{-1}$ )之间的计算关系为:

三角堰  $Q=1.4H^{2.5}$ ; 宽口堰  $Q=21.44H^{1.6}$ 。同时,利用SPSS17.0统计软件,提取不同形态氮磷的基本特征数据,并通过回归分析建立不同形态N、P流失与流量间的定量关系,显著水平设置为0.05。

## 2 结果与讨论

### 2.1 降雨量与流量变化特征

河流流量是氮磷变化的重要因素,汛期降雨量是影响河流流量的直接因子,而降雨径流和泥沙是氮磷流失的主要途径和富集场所<sup>[14]</sup>。因此,研究汛期降雨量和流量的变化以及降雨过程径流量和泥沙的变化有助于了解氮磷流失途径。

从图2可以看出,孟良崮小流域降雨集中在7月到9月上旬,随着汛期的结束降雨量逐渐减少,且最大降雨量发生在7月17日,日降雨量高于100mm。图2还显示,河流流量呈跳跃式变化,在次降雨开始后迅速增加,之后很快降低;汛期后,因地表径流逐渐减少、地下渗透和蒸发等,流域流量逐渐降低,但由于受地下水的补给,并未持续降低而趋于稳定。

本研究以发生在2010年8月12日的降雨为例,分析次降雨径流过程颗粒态氮磷的变化特征。图3显示8月12日次降雨及其水文过程,降雨强度呈现先增加后减弱的变化特征,最大降雨强度高于3mm·min<sup>-1</sup>;而径流量和泥沙浓度的变化曲线与降雨强度基本一致,随着降雨强度的减弱不断降低,并趋于稳定,其峰值分别为1.2 m<sup>3</sup>·s<sup>-1</sup>和6.66 g·L<sup>-1</sup>,且均滞后于最大降雨强度。

### 2.2 不同形态氮的变化趋势

通过降雨-地表径流等途径输入过量的氮素是水体富营养化和水生态系统恶化的重要原因<sup>[15-16]</sup>,通过对氮素的连续监测分析不仅可以了解流域河流的氮指标含量的总体变化趋势,也有利于分析氮素变化的

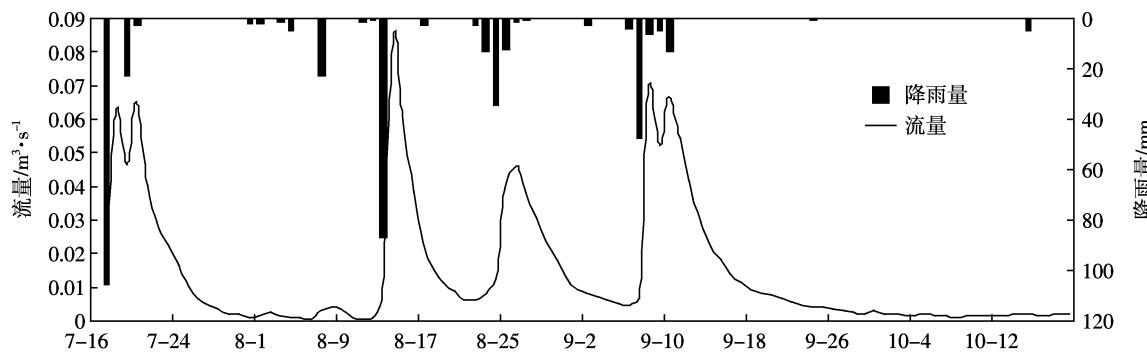


图2 汛期日降雨量和流量变化曲线

Figure 2 Variation curves of daily changes of precipitation and flow in the flood season

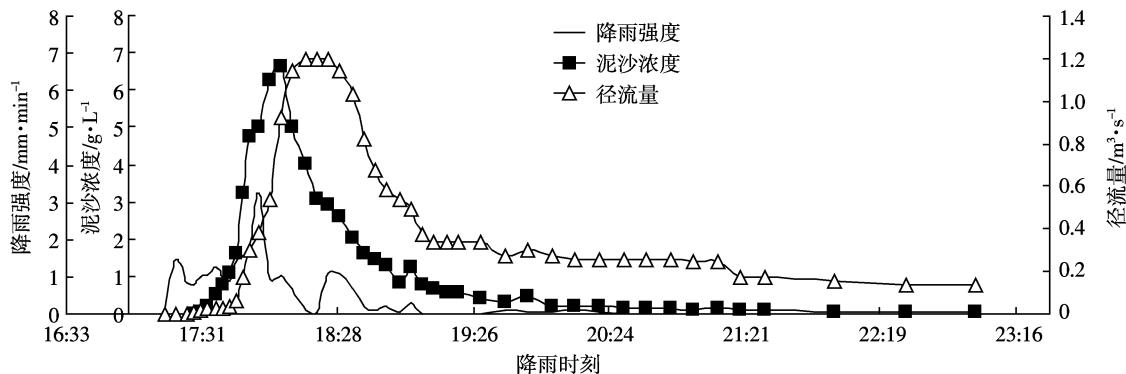


图3 次降雨过程降雨强度、径流量和泥沙浓度变化曲线

Figure 3 Variation curves of rainfall intensity, runoff and sediment concentration in rainfall process

### 影响因素。

图4显示TN和DNN变化特征一致,与图2所示的流量变化趋势相近,监测初期浓度最高,次降雨出现后,TN和DNN的浓度陡增,明显高于基流状态,说明有效降雨是DNN和TN变化的主要驱动力。DHN呈现波动性变化,在8月4日、8月7日、8月12日、8月26日、9月8日和9月10日径流DHN明显增加,其原因可能是这几日发生了降雨,DHN随着降雨和径流进入水体。

从表2和图4可以看出:在整个监测过程中,TN含量最小值为 $1.865 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,且普遍高于V类水标准( $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );DHN所占比例较小,不足TN的7%;而

DNN占TN的50%以上,为氮素的主要形态,关系为: $TN=0.9079*DNN+0.9631 (R^2=0.941)$ ,这是因为DNN性质稳定,而DHN及其他形态的氮在一定环境的下容易转化成DNN。

相关分析表明,在显著水平0.01下,DNN、TN与流量的相关性最强,相关系数分别为0.653、0.632,并存在明显的对数关系(见图5),表明降雨是河流DNN与TN含量变化的主要动力<sup>[17]</sup>,降雨引起的流量变化很大程度上制约着DNN与TN的变化,且降雨产生的地表径流携带氮素进入水体。DHN与流量存在一定的相关性,但相关系数仅为0.309,这是因为DHN在一定水环境条件下所能溶解达到的浓度范围有一

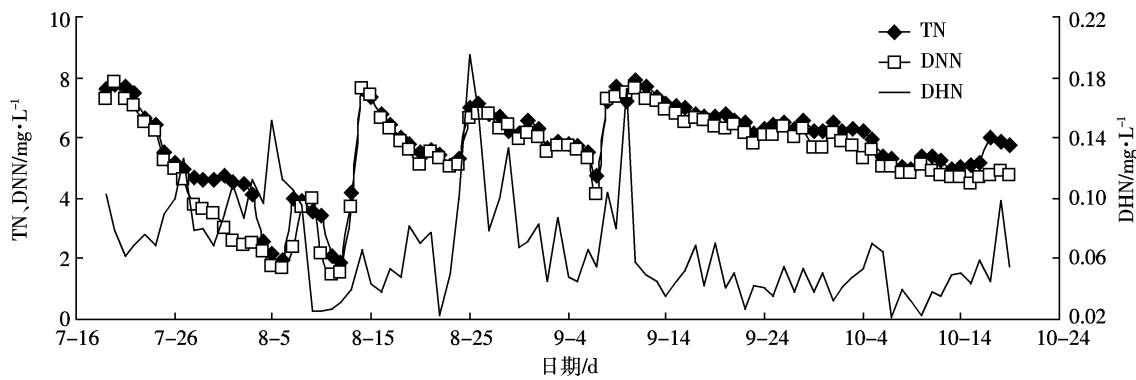


图4 不同形态氮素变化曲线

Figure 4 Variation curve of different nitrogen forms

表2 不同形态氮磷基本特征

Table 2 Basic characteristics of different nitrogen and phosphorus forms

	DHN	DNN	TN	DHN/TN	DNN/TN	$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$	TP	$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}/\text{TP}$
Min	0.021	1.468	1.865	0.386	54.993	0.004	0.031	6.341
Mean	0.067	5.381	5.822	1.303	91.318	0.033	0.073	46.308
Max	0.195	8.397	8.930	6.946	98.772	0.210	0.410	91.904
Std.	0.034	1.661	1.555	0.010	0.091	0.027	0.047	20.102

注:DHN、DNN、TN、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 及TP的浓度单位为 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,所占百分比为%。

定限度,其溶解性受水环境条件的限制可能大于流量变化的影响。

### 2.3 不同形态磷的变化趋势

磷是水体富营养化的限制因子,是流域非点源污染的重点控制目标,受降雨、下垫面性质等因素的影响,其产出和迁移过程与流域水文过程密切相关<sup>[18]</sup>。

图6显示,TP和PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P变化趋势相近,在7月25日前,有短暂下降趋势,9月14日之前,其变化有一定的规律性,浓度在次降雨出现后均有所增加;汛期结束后,含量呈波动性变化,且有明显的上升趋势。这与图2显示的流量趋势不尽一致,一是由于基流数据以日为单位,1 d以内的浓度变化过程表现不出来;二是汛期后流量稳定,而磷呈增加趋势,可能是由流域内两个村落的生活污水未经处理直接进入河流所致。

由表2和图6可以看出,在监测过程中,TP含量最小值为0.031 mg·L<sup>-1</sup>,最大值为0.41 mg·L<sup>-1</sup>,均超过警戒线0.02 mg·L<sup>-1</sup>,存在富营养化的潜在风险;PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P在0.004和0.210 mg·L<sup>-1</sup>之间波动,其所占比例变化

较大,为6.341%~91.904%。

### 2.4 颗粒态氮磷的变化趋势

颗粒态氮磷随产流进入水体是氮磷流失的重要途径之一,是非点源污染的重要来源<sup>[19]</sup>。颗粒态氮磷的流失主要发生在降雨条件下,故选取典型次降雨着重分析颗粒态氮磷的变化特征,见图7。

由图7可知,在次降雨过程中,由于径流初期冲刷效应明显,PN和PP的浓度分别迅速增加到10.373 mg·L<sup>-1</sup>和1.564 mg·L<sup>-1</sup>,其浓度大于基流状态下TN和TP;PN和PP的走向基本一致,均表现为:在降雨驱动下陡增,短时间内在径流量峰值后达到最大,并随着降雨强度的减弱及径流的稀释作用迅速降低。

泥沙是颗粒态氮磷富集的主要场所,以泥沙结合态的氮磷在强降雨过程中为主要流失形态<sup>[20]</sup>。相关分析表明,在孟良崮小流域的次降雨过程中,PN和PP与泥沙浓度显著正相关( $P=0.01$ ),相关系数分别为0.807和0.806,表明泥沙浓度的显著增加会引起颗粒态氮磷的流失的波动变化,应采取针对性措施减少泥沙和氮磷的流失。

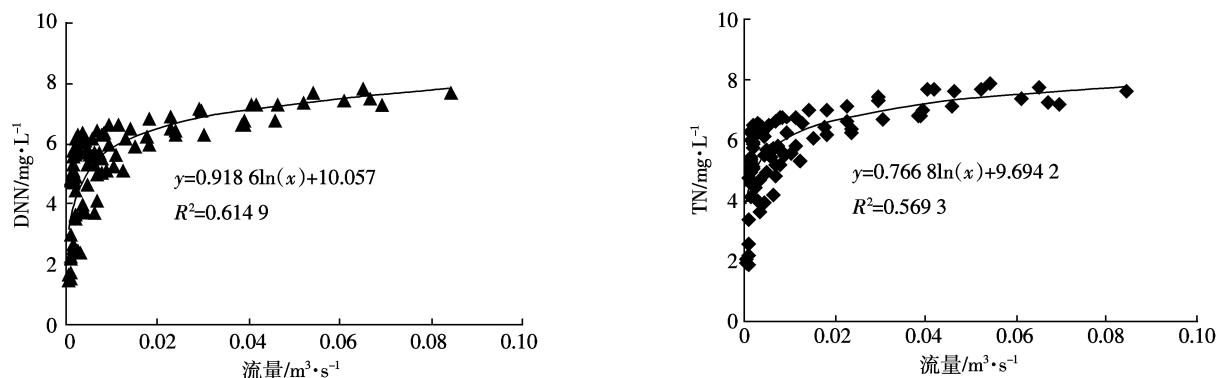


图5 不同形态氮与流量的相关关系

Figure 5 Related relationship between different nitrogen forms and flux

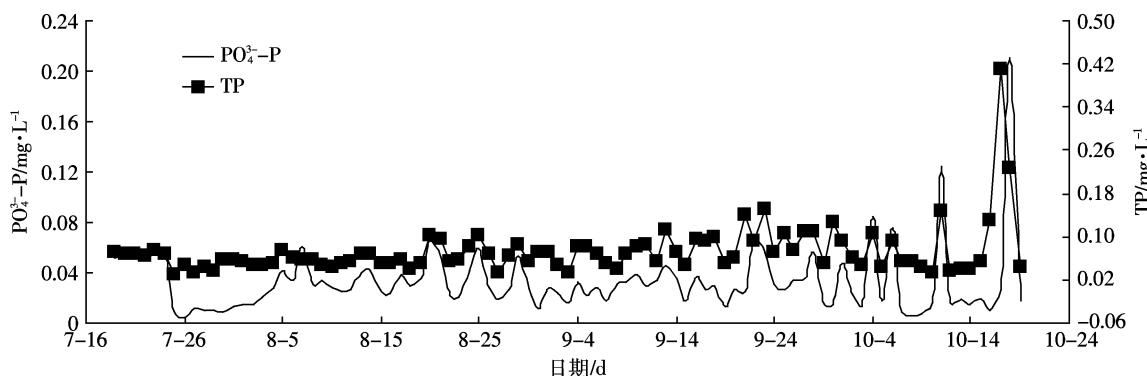


图6 不同形态磷素变化曲线

Figure 6 Variation curve of different phosphorus forms

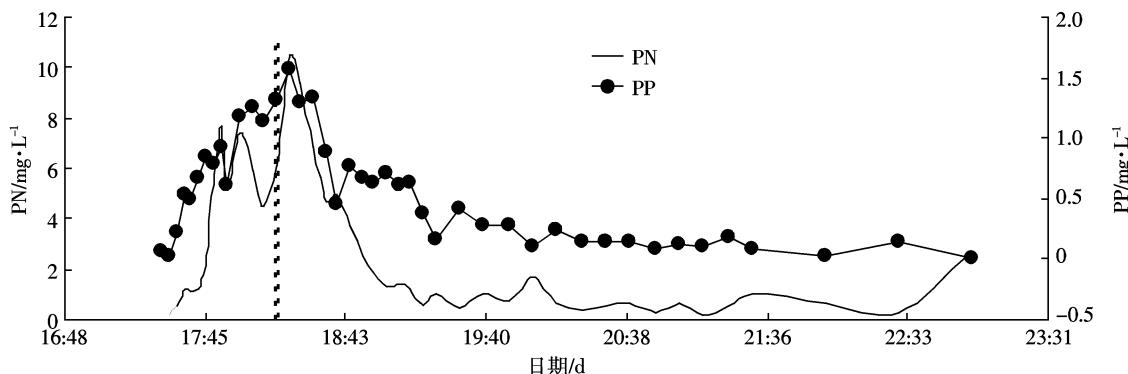


图7 次降雨过程中颗粒态氮磷的变化曲线

Figure 7 Variation curves of particulate nitrogen and particulate phosphorus in rainfall process

### 3 结论

(1) TN 与 DNN 变化特征一致, 监测初期浓度最高, 次降雨出现后, TN 与 DNN 的含量陡增, 明显高于基流状态; DHN 呈现波动性变化, 次降雨后呈增加趋势。TN 含量普遍高于  $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 主要形态为 DNN, 占 TN 的 50%以上; 而 DHN 所占比例较小, 不足 TN 的 7%。

(2) TP 与  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  变化趋势相近, 其浓度在次降雨出现后均有所增加, 汛期结束后, TP 与  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  含量呈波动性变化, 且有明显的上升趋势。TP 含量最小值为  $0.031 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 其中  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  所占比例波动在 6.341% 和 91.904% 之间。

(3) 在次降雨过程中, PN 和 PP 的含量短时间内在径流量峰值后分别达到  $10.373 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $1.564 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 并随着降雨强度的减弱及径流的稀释作用迅速降低, 颗粒态氮磷含量与泥沙浓度呈显著正相关关系。

### 参考文献:

- [1] Kim M, Gilley J E. Artificial Neural Network estimation of soil erosion and nutrient concentrations in runoff from land application areas [J]. *Computers and Electronics in Agriculture*, 2008, 64(2): 268–275.
- [2] 马 奎, 于兴修, 刘前进. 横坡耕作径流溶解态氮磷流失特征及其富营养化风险: 以鲁中南山地丘陵区为例 [J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(3): 492–497.  
MA Qian, YU Xing-xiu, LIU Qian-jin. Characteristics of dissolved N, P loss and eutrophication risk in runoff water in contour tillage: A Case study of hilly and mountainous area in South-Central of Shandong Province, China [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(3): 492–497.
- [3] NgKee Kwong K F, Bholah A, Volcy L. Nitrogen and phosphorus transport by surface runoff from a silty clay loam soil under sugarcane in the humid tropical environment of Mauritius [J]. *Agril Ecos Enviro*, 2002, 91: 1472–1571.
- [4] Ranjith P Udwatta, Peter P Motavalli. Nitrogen losses in runoff from three adjacent agricultural watersheds with claypan soils [J]. *Agricultural Ecosystems and Environment*, 2006, 117: 39–48.
- [5] Gao Yang, Zhu Bo, Zhou Pei, et al. Effects of vegetation cover on phosphorus loss from a hillslope cropland of purple soil under simulated rainfall: A case study in China [J]. *Nutr Cycl Agroecosyst*, 2009, 85: 263–273.
- [6] 王 云, 徐昌旭, 汪怀建, 等. 施肥与耕作对红壤坡地养分流失的影响 [J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(3): 500–507.  
WANG Yun, XU Chang-xu, WANG Huai-jian, et al. Effect of fertilizer levels and tillage methods on nutrient loss of red soil slopes [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(3): 500–507.
- [7] Girmaya G, Singha B R, Nyssenc J, et al. Runoff and sediment-associated nutrient losses under different land use in Tigray, Northern Ethiopia [J]. *Journal of Hydrology*, 2009, 376: 70–80.
- [8] 蒋 锐, 朱 波, 唐家良, 等. 紫色丘陵区小流域典型降雨径流氮磷流失特征 [J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(4): 1353–1358.  
JIANG Rui, ZHU Bo, TANG Jia-liang, et al. Characteristics of nitrogen and phosphorus Losses in typical rainfall-runoff events in a small watershed in hilly area of purple soil [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(4): 1353–1358.
- [9] 许其功, 刘鸿亮, 沈珍瑶, 等. 三峡库区典型小流域氮磷流失特征 [J]. 环境科学学报, 2007, 27(2): 326–331.  
XU Qi-gong, LIU Hong-liang, SHEN Zhen-yao, et al. Characteristics on nitrogen and phosphorus losses in the typical small watershed of the Three Georges Reservoir area [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27(2): 326–331.
- [10] 涂安国, 尹 炜, 陈德强, 等. 丹江口库区典型小流域地表径流氮素动态变化 [J]. 长江流域资源与环境, 2010, 19(8): 926–932.  
TU An-guo, YIN Wei, CHEN De-qiang, et al. Dynamic change research of nitrogen loss from surface runoff in the typical small watershed of Danjingkou Reservoir Area [J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2010, 19(8): 926–932.
- [11] Ma Qian, Yu Xingxiu, Lu Guoan, et al. Comparative study on dissolved N and P loss and eutrophication risk in runoff water in contour and down-slope [J]. *Journal of Food, Agriculture & Environment*, 2010, 8(3&4): 1042–1048.

- [12] 于兴修, 马 奎, 刘前进, 等. 横坡与顺坡垄作径流氮磷输出及其富营养化风险对比研究[J]. 环境科学, 2011, 32(2):428–436.  
YU Xing-xiu, MA Qian, LIU Qian-jin, et al. Comparative study of N, P output and eutrophication risk in runoff water in cross ridge and longitudinal ridge[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(2):428–436.
- [13] 黄云凤, 张珞平, 洪华生, 等. 小流域氮流失特征及其影响因素[J]. 水利学报, 2006, 37(7):801–807.  
HUANG Yun-feng, ZHANG Luo-ping, HONG Hua-sheng, et al. Characteristics and influencing factors of nitrogen loss of subwatershed [J]. *Journal of Hydraulic Engineering*, 2006, 37(7):801–807.
- [14] 曹雪艳, 李永梅, 张怀志, 等. 滇池流域原位模拟降雨条件下不同土壤质地磷素流失差异研究 [J]. 水土保持学报, 2010, 24 (3):13–17.  
CAO Xue-yan, LI Yong-mei, ZHANG Huai-zhi, et al. Differences of phosphorus loss on different soil texture in-situ under simulated rainfall conditions of Dianchi Lake Watershed[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2010, 24(3):13–17.
- [15] 李瑞玲, 张永春, 曾 远, 等. 太湖流域丘陵地区暴雨条件下农田氮素随地表径流迁移特征[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(6):1185–1190.  
LI Rui-ling, ZHANG Yong-chun, ZENG Yuan, et al. Effects of rain-storm on the export of farmland nitrogen with surface runoff in hilly area of Tai Lake Basin[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(6):1185–1190.
- [16] Ranjith P U, Peter P M. Nitrogen losses in runoff from three adjacent agricultural watersheds with claypan soils[J]. *Agricultural, Ecosystems and Environment*, 2006, 117:39–48.
- [17] 焦平金, 许 迪, 王少丽, 等. 自然降雨条件下农田地表产流及氮磷流失规律研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(3):534–540.  
JIAO Ping-jin, XU Di, WANG Shao-li, et al. Nitrogen and phosphorus runoff losses from farmland under nature rainfall[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29(3):534–540.
- [18] Drewry J J, Newham L T H, Croke B F W. Suspended sediment, nitrogen and phosphorus concentrations and exports during storm-events to the Tuross estuary, Australia[J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, 90:879–887.
- [19] 曹杰君, 高 扬, 黄海波, 等. 长三角典型村域次降雨条件下氮素非点源输出特征[J]. 环境科学, 2010, 31(11):2587–2593.  
CAO Jie-jun, GAO Yang, HUANG Hai-bo, et al. Output characteristics of non-point nitrogen from a typical village region in Yangtze delta under an individual rainfall event[J]. *Environmental Science*, 2010, 31 (11):2587–2593.
- [20] 徐 畅, 谢德体, 高 明, 等. 三峡库区小流域旱坡地氮磷流失特征研究[J]. 水土保持学报, 2011, 25(1):1–5.  
XU Chang, XIE De-ti, GAO Ming, et al. Study on the nitrogen and phosphorus loss characteristics from sloping uplands in small water-shed of Three Gorges Reservoir Region[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2011, 25(2):1–5.