

焦军霞, 周脚根, 杨文, 等. 亚热带小流域浅层地下水不同形态氮含量的时空变异特征[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(8): 1573–1582.

JIAO Jun-xia, ZHOU Jiao-gen, YANG Wen, et al. Spatiotemporal variability of different nitrogen forms in shallow groundwater of a small watershed in the sub-tropical region of China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(8): 1573–1582.

亚热带小流域浅层地下水不同形态氮含量的时空变异特征

焦军霞^{1,2}, 周脚根^{3*}, 杨文⁴, 冯青郁⁵, 张满意³, 李裕元³

(1. 郑州大学环境技术咨询工程有限公司, 郑州 450002; 2. 郑州大学环境政策规划评价研究中心, 郑州 450002; 3. 中国科学院亚热带农业生态研究所亚热带农业生态过程重点实验室, 长沙 410125; 4. 湖南师范大学资源与环境科学学院, 长沙 410081; 5. 普渡大学农业与生物工程系, 西拉斐特 47907, 美国)

摘要: 为了定量研究流域尺度上氮素(N)形态的时空变异特征, 以湖南省长沙县亚热带湘江源头小流域(134.4 km²)为研究对象, 2011年(1—12月)定位观测了小流域菜地、茶园、旱地、林地、两季稻田和一季稻田6种土地利用类型下浅层地下水总氮(TN)、硝态氮(NO₃-N)、铵态氮(NH₄⁺-N)浓度的动态变化, 运用空间分析技术分析了各观测指标的时空变异特征。结果表明: 研究区浅层地下水NH₄⁺-N、NO₃-N和TN均具有强烈的空间自相关性(块金系数分别为0.76%、8.50%、4.41%), 结构变异占主导地位, 变程分别为540、580、570 m。小流域浅层地下水TN、NH₄⁺-N和NO₃-N月均浓度变化趋势不尽相同, TN和NO₃-N月均浓度的动态变化相对比较平缓, 而NH₄⁺-N的变幅较大, TN和NH₄⁺-N的峰值出现在2011年7月, NO₃-N无明显高峰; TN、NO₃-N和NH₄⁺-N的平均浓度分别为2.97、1.12 mg N·L⁻¹和1.32 mg N·L⁻¹。研究区浅层地下水N的浓度分布特征与土地利用类型关系密切, 茶园、稻田为浅层地下水N分布高浓度区, 且茶园地下水N浓度最高, 林地为N分布低浓度区。

关键词: 氮素; 时空变异; 土地利用类型; 浅层地下水; 湘江流域

中图分类号: X592 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2017)08-1573-10 doi:10.11654/jaes.2017-0170

Spatiotemporal variability of different nitrogen forms in shallow groundwater of a small watershed in the sub-tropical region of China

JIAO Jun-xia^{1,2}, ZHOU Jiao-gen^{3*}, YANG Wen⁴, FENG Qing-yu⁵, ZHANG Man-yi³, LI Yu-yuan³

(1. Zhengzhou University Environment Technology and Consulting Limited Company, Zhengzhou 450002, China; 2. Research Center for Environmental Policy Planning & Assessment of Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China; 3. Key Laboratory of Agro-ecological Processes in Subtropical Region, Institute of Subtropical Agriculture, Chinese Academy of Sciences, Changsha 410125, China; 4. Hunan Normal University, College of Resources and Environmental Sciences, Changsha 410012, China; 5. Agricultural and Biological Engineering Department, Purdue University, West Lafayette 47907, USA)

Abstract: This study aimed at evaluating the spatial and temporal variability of different nitrogen(N) forms at the watershed scale. Shallow groundwater samples were taken at 200 locations under six different land use types (vegetable production, tea plantation, dry land, forest, double-rice cropping field, single-rice cropping field) across the headstream of the Xiangjiang River watershed in Changsha County, China.

收稿日期: 2017-02-16

作者简介: 焦军霞(1990—), 女, 河南鹤壁人, 硕士, 主要研究方向为流域环境生态。E-mail: jiaojunxia90@126.com

* 通信作者: 周脚根 E-mail: zhoujg@isa.ac.cn

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2014BAD14B02); 水利部公益性行业科研专项(201501055); 湖南省科技计划项目(2015NK3055)

Project supported: The National Science and Technology Pillar Program(2014BAD14B02); Governmental Public Industry Research Special Funds for Projects(201501055); Research Fund of Science and Technology of Hunan Province(2015NK3055)

The concentrations of total nitrogen (TN), nitrate (NO_3^- -N), and ammonium nitrogen (NH_4^+ -N) were determined through continuous observation for one year (1/2011—12/2011) in shallow groundwater (80~130 cm) in the small watershed. The spatiotemporal variability of TN, NO_3^- -N, and NH_4^+ -N concentrations were analyzed using spatial analysis and geostatistical methods. The contents of TN, NO_3^- -N, and NH_4^+ -N in the shallow groundwater had strong spatial auto-correlation with nugget-to-sill ratios of 0.76%, 8.50%, and 4.41%, respectively. This means that structural spatial variance for TN, NO_3^- -N, and NH_4^+ -N played a dominant role across the studied watershed. Spatially, the TN, NO_3^- -N, and NH_4^+ -N ranged from 540~580 m. The monthly average concentrations of TN, NO_3^- -N, and NH_4^+ -N differed from each other in the shallow groundwater of the study area. The average concentrations of TN, NO_3^- -N, and NH_4^+ -N were 2.97, 1.12 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, and 1.32 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. The TN and NO_3^- -N concentrations did not vary much; in contrast, the NH_4^+ -N concentrations varied dramatically. The peak concentrations of TN and NH_4^+ -N occurred in July 2011, but the NO_3^- -N concentrations varied little and were stable over time. The spatial distributions of N concentrations in the shallow groundwater had close relationships with land use type. The concentrations of TN, NH_4^+ -N, and NO_3^- -N were highest under tea plantation, of medium value under rice cropping field, and lowest under forest land use types.

Keywords: nitrogen; spatiotemporal variability; land use type; shallow groundwater; Xiangjiang River watershed

氮素(N)是保障作物生产的重要营养元素之一,也是水体富营养化的环境风险因子。水体因接收由降水、地表土壤侵蚀和淋溶等途径带来的N等营养物质而富营养化,大量外源性N的输入加剧了水体富营养化^[1-2]。地下水N的输出对下游地表水造成的污染日益加重,是引起水体富营养化和水环境恶化的重要原因之一,同时也造成了养分资源的巨大浪费^[3-5]。作为一个农业大国,我国农业环境形势非常严峻,第一次全国污染源普查的结果显示,种植业导致的总氮(TN)流失量达159.78万 $\text{t}\cdot\text{a}^{-1}$,其中地下淋溶流失量占13.0%^[6],而以湖南省为典型代表的南方红壤丘陵区,其淋失量占TN流失量的13.4%,略高于全国平均水平^[7]。

N通过挥发沉降、地表径流、淋溶、冲刷等途径迁移,地下水中N的时空分布具有一定的规律。Chen等^[8]对华北平原高产区——桓台县283口井水中硝态氮(NO_3^- -N)浓度进行6年(2002—2007年)连续观测发现,地下水中 NO_3^- -N浓度持续增加;Hu等^[9]在对河北省曲周县地下水研究中发现,由于大量生活污水排放和农业肥料过度施用,曲周县政府所在地地下水 NO_3^- -N浓度远高于周边;金赞芳等^[10]对长三角地区地下水氮素时空变异特征分析表明:露天菜地地下水中氨氮(NH_4^+ -N)浓度超过0.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (V类水)的比例比水田高,地下水污染与农田施肥量关系最密切;鲁垠涛等^[11]运用地统计学方法对密云水库上游流域地下水中N的空间变化特征及影响因素进行了研究,发现地下水中N含量变化受土地利用类型以及地下水位埋深、流向等因素影响, NO_3^- -N的污染主要发生在城镇人口密集区域, NH_4^+ -N空间变异的随机性较大。

总体上,由于地下水采样工作量很大、费用高,目

前国内在面源上(特别是流域尺度上)密集布点对地下水N时空变异的定量研究还相对较少,尤其是对湘江流域地下水N淋溶的研究几乎没有。本研究选择湖南省亚热带湘江源头小流域为研究区域,研究区具有典型的亚热带小流域特征,河流密布,水流缓慢,河道污染物集聚量大,居民和工业沿河分布。研究通过野外布点和动态定位观测,分析了小流域地下水中N的时空变异特征及其影响因素,以期对相关地区防控农业面源污染提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区金井河流域位于湖南省长沙市长沙县金井镇境内,为湘江一级支流捞刀河的上游,地理坐标为27°55′~28°40′N、112°56′~113°30′E,流域面积134.4 km^2 。研究区年平均降水量为1200~1400 mm,集中在3—8月,年平均温度为17.2℃,无霜期274 d,年日照时数1663 h,属于典型的亚热带湿润季风气候,区内海拔高度为45~350 m,相对高差一般在100 m以内,为典型的红壤丘岗地貌。流域内主要的土壤类型为红壤和水稻土,丘陵区的土壤母质主要为花岗岩和板页岩风化物,平原区主要为河流冲积物。研究区地下水位常年变幅在120~140 cm。流域内林地为主要土地利用方式,占65.5%,农田所占比例较低,其中稻田、菜地和茶园分别占16.7%、9.9%和2.4%。林地主要分布于丘陵岗地等海拔较高的区域,主要是次生天然常绿落叶阔叶混交林,主要为马尾松(*Pinus massoniana*)次生林以及杉木(*Cunninghamia lanceolata*)等人工林;稻田和菜地分布于海拔较低的河道两侧以及丘陵区的沟道内,稻田以双季稻为主,早稻一

一般在 4 月底插秧,7 月中旬收获,紧接着种植晚稻,于 10 月下旬收获,水稻生育期内除排水烤田期(5 月下旬、8 月上中旬)和收获前一周左右田面落干以外,其他时间稻田均处于淹水状态;菜地主要种植叶菜类、瓜类、茄果类和豆类等蔬菜,复种指数较高,每年种植 5~10 茬;而茶园一般由林地转换而来,也多位于海拔较高的丘岗坡地,以等高梯田化茶树种植模式为主,也有少量的平地稻田改为茶园。根据调查,研究区稻田、菜地和茶园的氮肥施用量一般为 300 、 $700 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[12]和 $450 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[13](含有机肥和化肥),林地不施肥;整个流域氮肥施用量平均约为 $138 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ 。

1.2 观测点布设与样品采集

根据研究目的和小流域分布特征,在金井河干流和一级支流附近设置了 200 个地下水样采集点,其中菜地(CD)中 12 个,茶园(CY)中 9 个,旱地(HD)中 4 个,林地(LD)中 30 个,两季稻田(LJD)中 94 个,一季稻田(YJD)中 51 个(图 1)。根据具体采样点的地下水水位高低,设置不同长度的 PVC 管(管长 80~150 cm),在管子下部 5 cm 范围不同方向错位钻孔,并套上尼龙网袋,以防泥沙进入管内,将 PVC 管埋入用土钻打的孔,使管壁与周围土壤结合紧密。用微型水泵采取水样,取样时先抽去陈水,将采样瓶润洗 3 遍后,待地下水重新渗入管内后,再抽取水样。水样采集每月一次,在每月的 28—31 日进行。水样采集后用放置冰块

的保温箱带回实验室,经 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心去除泥沙等颗粒态物质,取上清液。根据水质分析方法要求,水样一般在采样后 24 h 之内进行室内分析,不能及时分析的先将样品保存在 $-18 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱内,分析时再解冻。

水样测定指标包括 TN 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3\text{-N}$ 。测定方法: TN 采用碱性过硫酸钾消解-连续流动分析仪(AA3)法(检出限 $0.006 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,标准偏差 $0.007 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$); $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3\text{-N}$ 均采用连续流动分析仪法(加镉柱,检出限 $0.003 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,标准偏差 $0.006 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)直接测定,其中 $\text{NO}_3\text{-N}$ 含量包含少量的亚硝态氮;有机氮(ON)为 TN 减去 $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的结果^[14]。

1.3 数据处理与统计分析

1.3.1 数据的统计学分析方法

本文所用小流域数据为采样点的多时段均值,用 SPSS 18.0 统计软件包对不同土地利用类型浅层地下水中的各形态 N 进行方差分析和 Pearson 相关性分析,采用 Origin 8.6 软件绘制 N 浓度的箱体分布图和动态变化图。

1.3.2 空间变异结构特征及空间插值方法

采用 GS+ Version 9 软件进行小流域地下水中 TN 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 和 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度的半方差分析,输出其空间变异结构特征。空间变异主要包括随机性和结构性两部分变异。块金值(C_0)表示块金效应,反映了区域化变量内部随机性的可能程度,存在着由采样误差、短

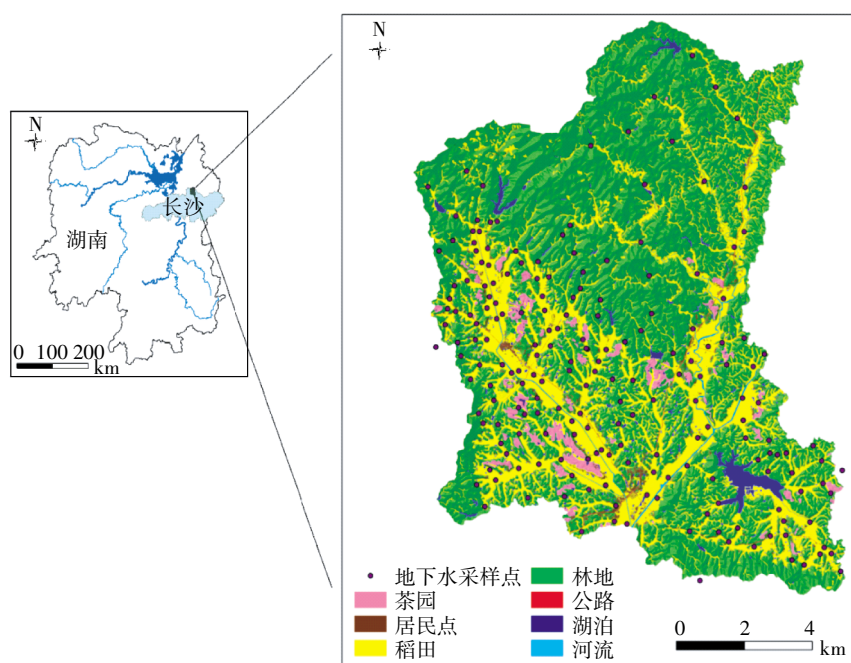


图 1 金井河流域地下水采样点分布

Figure 1 The distribution of groundwater sample points in Jinjing river watershed

距离变异、随机和固有变异引起的各种正基底效应^[15]；结构方差(C)，又称偏基台值，表示由地形、气候、土壤、母质等非人为区域因素引起的结构变异；基台值(C_0+C)表示系统内总的变异。块金值/基台值 $[C_0/(C_0+C)]$ 又称块金系数，表示空间异质性程度，比值高，说明由随机部分引起的空间变异程度较大；相反，则由空间自相关部分引起的空间变异程度较大^[16]。一般认为，块金系数小于25%变量具有强烈的空间自相关性；在25%~75%变量具有中等的空间自相关性；大于75%变量空间自相关性很弱^[17]，变异主要由随机变异组成，不适合采用空间插值的方法进行预测^[18]；若块金系数接近于1，说明在整个尺度上具有恒定的变异。

本研究插值采用属性相似反距离加权(Similar attribute inverse distance weighting, 简称 SAIDW)进行。SAIDW 由 Zhou 等^[19]2013 年首次提出，SAIDW 估值方法对传统反距离方法(IDW)进行改进和拓展，其优点是将影响目标变量的协变量纳入空间估值过程以提高估值结果的准确性，同时其输出的空间估值图能反应目标变量和协变量互作的空间格局。与 IDW 一样，SAIDW 也是基于邻近相似原则，但与 IDW 的最大差异是赋予样本点的权值不是基于待插值点与样点的空间距离而是基于它们在空间及非空间属性(协变量)空间上的距离。本研究中采用的协变量为高程和土地利用方式。鉴于土地利用方式为类别变量，研究中将其转换成离散变量，即用每种土地利用方式的地下水 N 各观测形态的均值表征。

SAIDW 方法对地下水 N 各形态的输出结果为带地理坐标和估算值 3 个字段的 Excel 格式文件，进一步通过 ArcGIS 9.3 软件将估值结果转换成栅格数据，以生成空间分布图。

2 结果与讨论

2.1 地下水氮素的统计描述

对金井小流域不同土地利用类型下浅层地下水 2011 年 1860 个样品不同形态氮浓度的分析结果作箱式图予以展示(图 2)，茶园的地下水 TN 和 NO_3^- -N

浓度变化幅度最大(范围分别在 0.19~40.17、0~40.17 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)，其次为菜地，旱地、林地、一季稻田和两季稻田均较小；茶园地下水 NH_4^+ -N 浓度变化幅度最大，其他土地利用类型较小。TN、 NO_3^- -N 与 NH_4^+ -N 的平均浓度分别为 2.97、1.12 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 1.32 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ， NO_3^- -N 和 NH_4^+ -N 的平均浓度占 TN 的比例分别为 37.7% 和 44.4%。 NH_4^+ -N 的比例略高于 NO_3^- -N，这是由于金井小流域地处亚热带，雨水丰沛，土壤含水率较高，部分 ON 随着水流向下渗漏的过程中转化为 NH_4^+ -N^[20]。研究区内稻田面积占 16.7%，且长期处于淹水状态，氧化还原电位较低， NH_4^+ -N 不易氧化而随下渗水流迁移^[21]。由表 1 知，除旱地外其他土地利用类型中地下水 TN 均有少量样品达到我国地下水质量标准(GB/T 14848—1993)硝酸盐Ⅲ类及以下标准，表明浅层地下水中 TN 有轻度超标现象；菜地、茶园和一季稻田中 NO_3^- -N 浓度达到Ⅲ类及以下标准的样品数占总样品数的比例分别为 1.02%、6.85% 和 0.19%；各土地利用类型下 NH_4^+ -N 达到Ⅲ类及以下标准的样品数占总样品数比例在 71.0%~91.78% 之间，其中茶园占比最高，菜地占比最低，表明研究区以 NH_4^+ -N 的超标为主，且茶园超标最为严重^[22]。

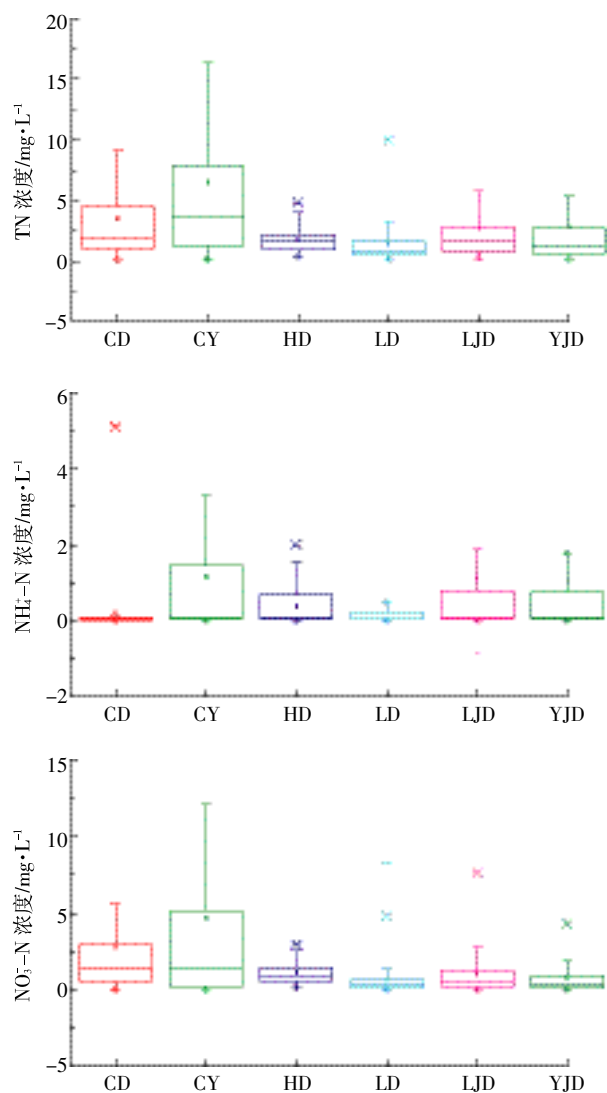
2.2 地下水氮素动态特征及影响因素

对研究区浅层地下水逐月进行观测，TN、 NH_4^+ -N 和 NO_3^- -N 月均浓度动态表现出不尽相同的变化趋势(图 3)。TN、 NO_3^- -N 和 NH_4^+ -N 浓度的变化范围分别为 2.04~4.02、0.79~1.54 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 0.38~2.46 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，变异系数分别为 26.5%、33.9% 和 61.0%，其中 NH_4^+ -N 的变化幅度比较大，峰值出现在 2011 年 7 月，TN 和 NH_4^+ -N 峰值出现时间一致， NO_3^- -N 的变化相对比较平缓，无明显高峰。线性回归分析表明地下水中 NH_4^+ -N 和 TN 呈显著的线性相关($r=0.88$, $P<0.05$)，地下水中的铵主要来自于下层土壤中尿素等 ON 的缓慢矿化与分解^[23]。对 NH_4^+ -N 月均浓度与月均温的关系做进一步的分析表明(图 4)，两者呈显著的线性相关关系，相关系数 R 为 0.77($P<0.05$)，夏秋季为农用肥料的高投入期，当地粗放的施肥方式导致尿素等过剩，

表 1 各土地利用类型中地下水氮浓度达到Ⅲ类及以下标准的样品数占总样品数的比例(%)

Table 1 The proportion of the groundwater samples with N concentration over class Ⅲ quality standard under different land-use types(%)

类别	菜地	茶园	旱地	林地	两季稻田	一季稻田
TN	1.02	6.85	0	0.37	1.17	1.74
NO_3^- -N	1.02	6.85	0	0	0	0.19
NH_4^+ -N	71.0	91.78	75.86	78.75	83.39	82.08



CD为菜地, CY为茶园, HD为旱地, LD为林地,
LJD为两季稻田, YJD为一季稻田
CD for vegetable production, CY for tea plantation, HD for dry land, LD for forest, LJD for double-rice cropping field, YJD for single-rice cropping field

图2 金井小流域浅层地下水各土地利用类型
N浓度的箱体分布

Figure 2 Box-plots of concentrations of groundwater N under different land-use types in Jinjing catchment

且在0~35℃温度下,随着温度的升高,氨化微生物分解ON的活性较高,ON分解产生了大量的 NH_4^+-N ^[24],土壤中过剩的 NH_4^+-N 会随着水流向下淋失进入地下水。1—2月及11—12月期间 NH_4^+-N 浓度低于 NO_3^--N 的浓度,一方面是这期间气温较低,另一方面结合每年进行的研究区环境入户调查分析得知,这段时间养殖户的猪大部分被卖出,养殖业污水排放明显减少。

2.3 地下水氮素空间变异特征及影响因素

2.3.1 地下水氮素空间变异特征

(1) 地下水氮素浓度空间变异结构特征分析

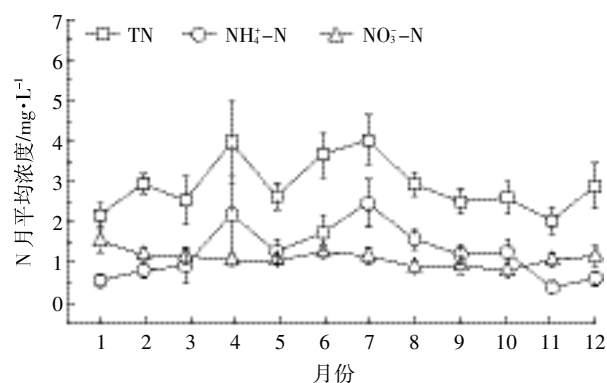


图3 研究区浅层地下水N月均浓度的动态变化

Figure 3 The dynamic changes in nitrogen monthly average concentrations of groundwater in the study area

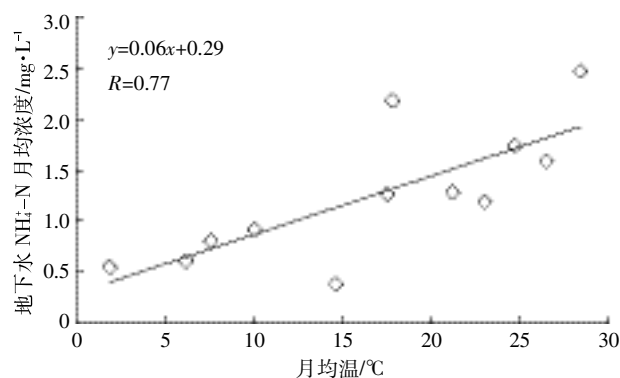


图4 浅层地下水中 NH_4^+-N 浓度与月均温的相关性

Figure 4 The correlation of NH_4^+-N concentrations in the groundwater and monthly temperature

运用GS+软件对研究区地下水氮素浓度进行变异函数拟合。根据决定系数(R^2)、残差(Residual)等,选择变异函数的拟合模型。

半方差分析结果(表2)显示,地下水 NH_4^+-N 、 NO_3^--N 和TN的块金系数分别为0.76%、8.50%、4.41%,地下水 NH_4^+-N 、 NO_3^--N 和TN均具有强烈的空间自相关性,结构性因素对研究区地下水N空间变异起主导作用,其中 NO_3^--N 的空间变异随机性较大, NH_4^+-N 最小。地下水 NH_4^+-N 、 NO_3^--N 和TN的变程分别为540、580、570 m,表明研究区地下水 NH_4^+-N 、 NO_3^--N 和TN分别在此空间范围内分布连续,存在空间自相关性,超出此范围空间自相关性消失。

(2) 不同季节氮素空间分布

研究表明 NH_4^+-N 、 NO_3^--N 和TN的浓度季节变化差异显著^[25],对2011年共12个月的地下水采样点中 NH_4^+-N 、 NO_3^--N 和TN的浓度逐月进行插值计算,挑选了3月、6月、9月和12月具有代表性的四个月份

表 2 地下水氮素含量的半方差函数模型和参数
Table 2 Semivariance model and its parameters for nitrogen content of groundwater

地下水属性	理论模型	块金值 C_0	基台值 (C_0+C)	(块金值/基台值)/%	变程/m	决定系数(R^2)	残差
NH_4^+-N	球状	0.015	1.97	0.76	540	0.082	0.261
NO_3^--N	球状	0.116	1.364	8.50	580	0.199	0.084
TN	球状	0.029	0.658	4.41	570	0.253	0.014

成图进行具体的分析,详述 NH_4^+-N 、 NO_3^--N 和 TN 四季的空间变化特征。制图中, NH_4^+-N 浓度分级根据我国地下水质量标准(GB/T 14848—1993)的分级进行,将研究区地下水分为 I~V 类水质(另将 V 类水质细分为 3 级,分别为 0.5~1、1~2、>2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); NO_3^--N 和 TN 浓度分级参考我国地下水质量标准(GB/T 14848—1993) NO_3^--N 浓度等级和研究区 NO_3^--N 和 TN 浓度范围,将研究区地下水分为 4 级。

从 NH_4^+-N 的空间分布(图 5)来看,地下水中 NH_4^+-N 浓度整体呈现出北部低,东部、西部、南部均高的分布规律;3 月和 12 月上游高,下游低,研究区上游多为林地,森林生态系统在冬季和春季落叶腐殖化过程中产生大量的 ON,分解生成 NH_4^+-N 淋失进入地下水^[26];6 月和 9 月下游高,上游低,研究区下游多为稻田、菜地等,夏季和秋季为农事活动频繁期,大量过剩的尿素等分解产生 NH_4^+-N 淋失。利用 GIS 空间分析方法分别统计各月不同 NH_4^+-N 浓度等级的面积所占整个

金井小流域面积的比例,结果见表 3。在大于 2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 等级中,3 月、6 月、9 月和 12 月所占的面积比例分别为 0、4.33%、0.13%和 0,6 月最高,9 月次之。在大于 0.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的浓度等级(即国标 V 类水质)中,6 月份所占的面积最高,达到了 99.1%,9 月次之,为 86.1%。统计结果表明,夏季为 NH_4^+-N 淋失进入地下水的高发季节,其次依次为秋季、春季、冬季。

从 NO_3^--N 的空间分布(图 6)来看,6 月份地下水中 NO_3^--N 的浓度普遍较高,12 月份普遍最低。统计各月不同 NO_3^--N 浓度等级的面积所占整个金井小流域面积的比例,结果见表 4。在 5~10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 分级中,只有 6 月所占的面积比例为 1.72%,其他 3 个月均为 0。在大于 2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的浓度中,6 月份最高,所占的面积达到了 87.56%。统计结果表明,夏季为 NO_3^--N 淋失进入地下水高发的季节,其次依次为秋季、春季、冬季。 NO_3^--N 均没有超出我国地下水Ⅲ类水质标准。研究区 NO_3^--N 浓度总体较低,是由于区内淹水稻田多, NH_4^+-N

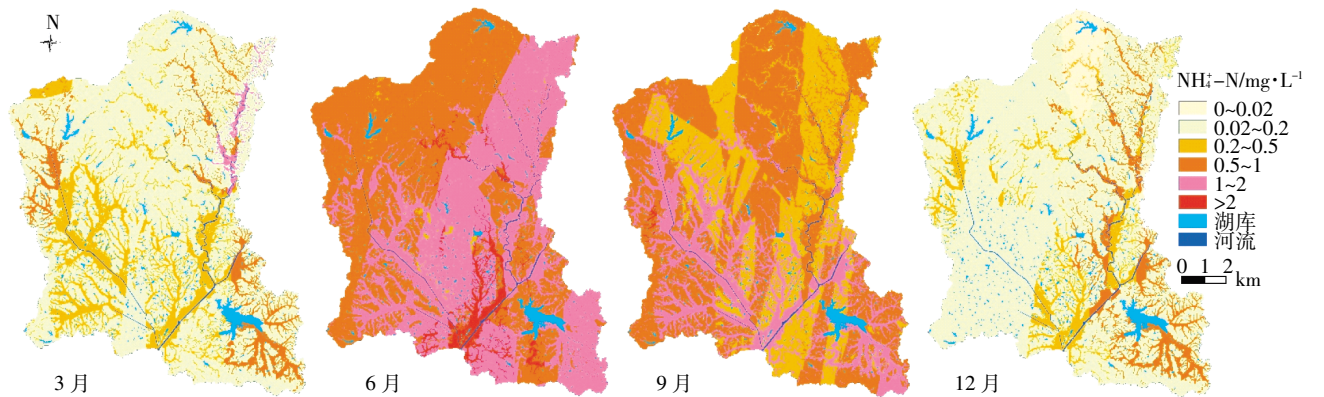


图 5 2011 年地下水 NH_4^+-N 浓度空间分布
Figure 5 The distribution of NH_4^+-N concentrations in groundwater in 2011

表 3 地下水不同 NH_4^+-N 浓度级别所占的面积比例(%)
Table 3 The area ratio of different grade NH_4^+-N concentrations in groundwater(%)

时间	0~0.02 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.02~0.2/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.2~0.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.5~1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	1~2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	>2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
2011 年 3 月	0	73.66	17.05	7.92	1.37	0
2011 年 6 月	0	0	0.91	48.85	45.91	4.33
2011 年 9 月	0	0.04	31.88	45.77	22.17	0.13
2011 年 12 月	5.00	76.34	9.42	9.24	0	0

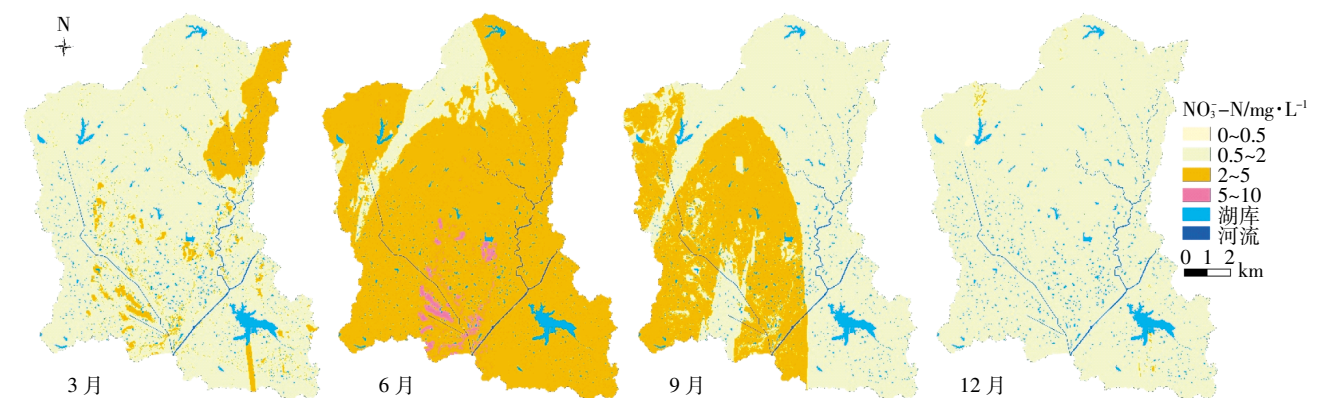


图 6 2011 年地下水 NO₃-N 浓度空间分布

Figure 6 The distribution of NO₃-N concentrations in groundwater in 2011

表 4 地下水不同 NO₃-N 和 TN 浓度级别所占的面积比例(%)

Table 4 The area ratio of different grade NO₃-N and TN concentrations in groundwater(%)

指标	时间	0~0.5 mg·L ⁻¹	0.5~2 mg·L ⁻¹	2~5 mg·L ⁻¹	5~10 mg·L ⁻¹
NO ₃ -N	2011 年 3 月	0	85.98	11.14	0
	2011 年 6 月	0	9.57	85.84	1.72
	2011 年 9 月	0	58.89	38.23	0
	2011 年 12 月	0.08	96.83	0.21	0
TN	2011 年 3 月	0	85.79	11.34	0
	2011 年 6 月	0	12.41	82.99	1.72
	2011 年 9 月	0	80.08	17.05	0
	2011 年 12 月	0.01	97.01	0.11	0

不易被氧化生成 NO₃-N,而区内 NO₃-N 较高的地区多为旱地。NO₃-N 的浓度分布在空间上呈现出中南部、西南部高,东部、北部低的规律,主要由于中南部、西南部地势平坦,汇水区开阔,人口较集中,农田种植范围大。

从 TN 的空间分布(图 7)来看,地下水中 TN 的污染状况以 6 月份为最严重,12 月份为最轻微。统计各月不同 TN 浓度等级的面积所占整个金井小流域面积的比例,结果见表 4。在 5~10 mg·L⁻¹ 分级中,只有 6 月所占的面积比例为 1.72%,其他 3 个月均为 0。在大于 2 mg·L⁻¹ 的浓度中,6 月份最高,所占的面积达到了 84.71%。统计结果表明,夏季为 N 淋失进入地下水高发的季节,其次依次为秋季、春季、冬季。总体来看 TN 的浓度分布格局基本与 NO₃-N 一致。TN 的浓度分布主要在河流沿岸附近较高,这与河流沿岸人口分布密集,人为活动(尤其是农业活动)较为集中有关。

2.3.2 地下水氮素空间变异与土地利用类型的关系

地下水采样点 N 分布如图 8 所示,结合研究区土地利用类型,发现图 5~图 8 中所呈现的 N 浓度分

布特征与土地利用类型有着密切的关系,这与大多数相关研究的结论是一致的,在太湖上游流域的研究表明,土地利用类型对流域面源污染产生的影响最为显著,而不同土地利用类型的影响强度有所不同,居民地对水质的影响最大,其次是耕地,最后是林地^[30]。研究区茶园、稻田和居民点为 N 分布高浓度区,林地为 N 分布低浓度区。多数研究已经表明,在研究区内地质结构和土壤类型空间变异无较大差异的情况下,N 投入成为影响地下水 N 浓度的关键因素^[31-32]。农业施肥是研究区 N 投入的主要部分,其中稻田、菜地和茶园单位面积的化肥 N 年投入高达 300、700 kg·hm⁻²·a⁻¹ 和 450 kg·hm⁻²·a⁻¹ (含有机肥和化肥)^[12-13]。研究区内部分地区畜禽养殖业发达,养殖业产生的沼液几乎全部用于农田,畜禽养殖对整个小流域水体 TN 的贡献率达 36.7%^[33]。在离居民点近的地方,人口密集,生活垃圾和污水的排放带来较大的 N 淋失风险。

3 结论

(1)亚热带丘陵区典型小流域浅层地下水 TN、

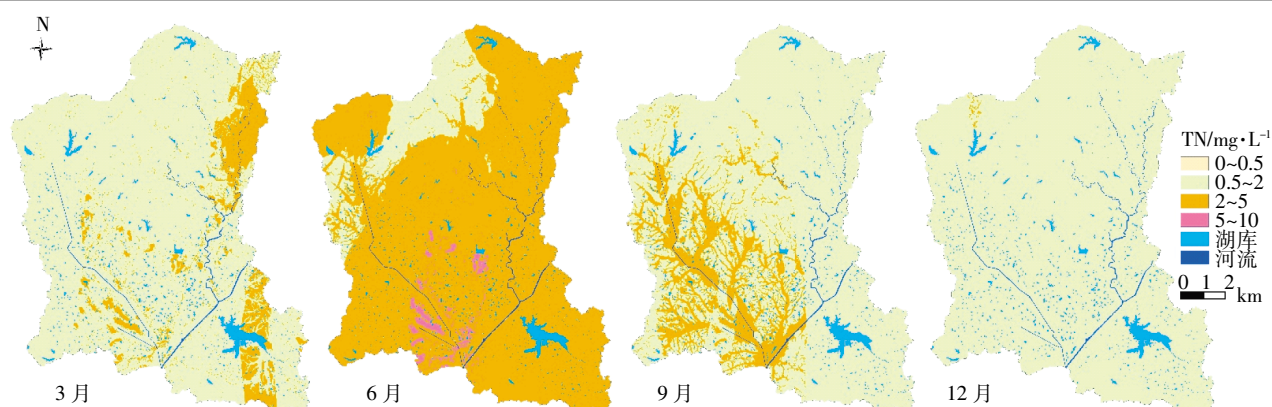


图7 2011年地下水TN浓度空间分布

Figure 7 The distribution of TN concentrations in groundwater in 2011

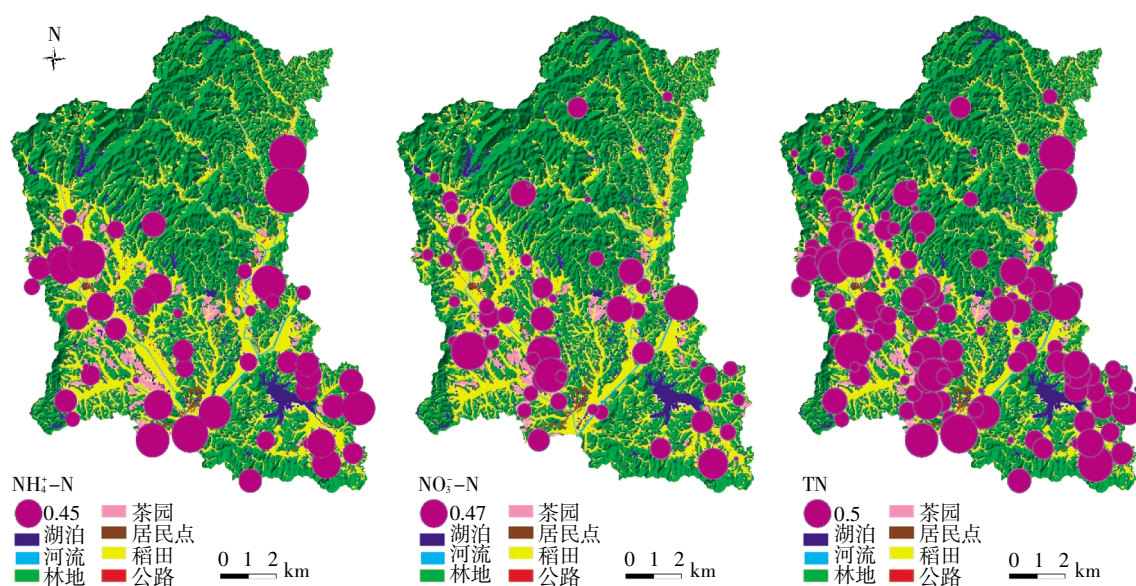


图8 地下水采样点N分布

Figure 8 The distribution of N concentrations in groundwater sample points

NO_3^--N 和 NH_4^+-N 的平均浓度分别为 2.97 、 $1.12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.32 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。 TN 和 NO_3^--N 的月均浓度变化相对比较平缓, NH_4^+-N 的变幅较大; 与菜地、旱地、林地及稻田相比, 茶园的浅层地下水 TN 、 NO_3^--N 和 NH_4^+-N 浓度的变化幅度最大。

(2) 小流域浅层地下水 TN 、 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 月均浓度变化趋势不尽相同, TN 和 NH_4^+-N 的峰值出现在 2011 年 7 月, NO_3^--N 无明显高峰。 NH_4^+-N 、 NO_3^--N 和 TN 均具有强烈的空间自相关性, 结构变异占主导地位, 变程分别为 540、580、570 m。

(3) 研究区浅层地下水 N 的浓度分布特征与土地利用类型关系密切, 茶园、稻田为 N 分布高浓度区, 且茶园地下水浓度最高, 林地 N 分布低浓度区。

参考文献:

- [1] Paerl H W. Coastal eutrophication and harmful algal blooms: Importance of atmospheric deposition and groundwater as "new" nitrogen and other nutrient sources[J]. *Limnology and Oceanography*, 1997, 42(5): 1154–1165.
- [2] 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, 2013, 30(3): 339–346.
WANG Jia-yin, ZHANG Shi-tao, WANG Ming-yu, et al. Temporal and spatial distribution of groundwater nitrogen pollution and influence factors in Dahe River catchment in Dianchi watershed[J]. *Journal of Graduate University of Chinese Academy of Sciences*, 2013, 30(3): 339–346.
- [3] Vitousek P M, Naylor R, Crews T, et al. Nutrient imbalances in agricul-

- tural development[J]. *Science*, 2009, 324(5934): 1519–1520.
- [4] World Health Organization (WHO). Toxic cyanobacteria in water: A guide to their public health consequences, monitoring and management [R]. London: R. E & FN Spon, 1999.
- [5] Mason C F. Biology of freshwater pollution (Monograph) [M]. Pearson Education, 2002.
- [6] 中华人民共和国环境保护部. 第一次全国污染普查公报[EB/OL]. (2010-02-06). http://www.gov.cn/jrzg/2010-02/10/content_1532174.htm
Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Bulletin of the first national pollution census[EB/OL]. (2010-02-06). http://www.gov.cn/jrzg/2010-02/10/content_1532174.htm.
- [7] 湖南省环境保护厅. 湖南省第一次全国污染源普查公报[EB/OL]. (2011-03-05). http://wenku.baidu.com/link?url=Ky7uMX9LEtq-R46QLtUxO-mEcyYYNqm3ZM1RZJcSSjiOHxUM8TFWKObzKJrF-PmRqCYchwXrhiP_TTvbASMwPtSpfp586nVVL9iNmZXXKy
Environment Protection Department of Hunan. Bulletin of the first national pollution census of hunan[EB/OL]. (2011-03-05). http://wenku.baidu.com/link?url=Ky7uMX9LEtqR46QLtUxO-mEcyYYNqm3ZM1R-ZJcSSjiOHxUM8TFWKObzKJrFPmRqCYchwXrhiP_TTvbASMwPt-Spfp586nVVL9iNmZXXKy.
- [8] Chen S F, Li W, Hu K L, et al. GIS-based analysis of spatio-temporal variability of groundwater nitrate concentration in high-yield region in North China Plain[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(12): 3541–3547.
- [9] Hu K, Huang Y, Li H, et al. Spatial variability of shallow groundwater level, electrical conductivity and nitrate concentration, and risk assessment of nitrate contamination in North China Plain[J]. *Environment International*, 2005, 31(6): 896–903.
- [10] 金赞芳, 潘志彦, 李非里, 等. 不同种植类型地下水污染与氮素时空变异特征分析[J]. 水土保持学报, 2011, 25(1): 81–86.
JIN Zan-fang, PAN Zhi-yan, LI Fei-li, et al. Study of contamination and nitrogen spatial temporal variation in groundwater at different cropping systems[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2011, 25(1): 81–86.
- [11] 鲁垠涛, 冷佩芳, 秦蔚, 等. 密云水库上游流域地下水中氮素污染特征及影响因素[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(1): 148–156.
LU Yin-tao, LENG Pei-fang, QIN Wei, et al. Nitrogen pollution and its influencing factors in groundwater in upper-river basin of Miyun Reservoir[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(1): 148–156.
- [12] Liu C, Wang Q X, Mizuochi M, et al. Human behavioral impact on nitrogen flow: A case study of the rural areas of the middle and lower reaches of the Changjiang River, China[J]. *Agriculture Ecosystems & Environment*, 2008, 125(1/2/3/4): 84–92.
- [13] 付晓青. 亚热带丘陵茶园土壤氧化亚氮排放研究[D]. 长沙: 中国科学院亚热带农业生态研究所, 2013.
FU Xiao-qing. Nitrous oxide emissions from a hilly tea field in subtropical China[D]. Changsha: Institute of Subtropical Agriculture, the Chinese Academy of Sciences, 2013.
- [14] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 四版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
State Environmental Protection Administration. Determination methods for examination of water and wastewater[M]. 4th Edition. Beijing: China Environmental Science Press, 2002.
- [15] 杨帆, 章光新, 尹雄锐, 等. 松嫩平原西部土壤盐碱化空间变异与微地形关系研究[J]. 地理科学, 2009, 29(6): 869–873.
YANG Fan, ZHANG Guang-xin, YIN Xiong-rui, et al. Spatial variability of soil salinity and alkalization and its correlation with microtopography in the West of Songnen Plain[J]. *Scientia Geographica Sinica*, 2009, 29(6): 869–873.
- [16] 钟晓兰, 周生路, 李江涛, 等. 长江三角洲地区土壤重金属污染的空间变异特征: 以江苏省太仓市为例[J]. 土壤学报, 2007, 44(1): 33–40.
ZHONG Xiao-lan, ZHOU Sheng-lu, LI Jiang-tao, et al. Spatial variability of soil heavy metals contamination in the Yangtze River Delta: A case study of Taicang City, Jiangsu Province[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2007, 44(1): 33–40.
- [17] Cambardella C A, Moorman T B, Novak J M, et al. Field-scale variability of soil properties in central Iowa soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1994, 58(5): 1501–1511.
- [18] Goovaerts P. Geostatistics in soil science: State-of-the-art and perspectives[J]. *Geoderma*, 1999, 89(1/2): 1–45.
- [19] Zhou J G, Sha Z Y. A new spatial interpolation approach based on inverse distance weighting: Case study from interpolation soil properties [C]. Wuhan: Proceedings of International Symposium, GRMSE, 2013: 623–631.
- [20] 纪雄辉, 郑圣先, 石丽红, 等. 洞庭湖区不同稻田土壤及施肥对养分淋溶损失的影响[J]. 土壤学报, 2008, 45(4): 663–671.
JI Xiong-hui, ZHENG Sheng-xian, SHI Li-hong, et al. Effect of fertilization on nutrient leaching loss from different paddy soils in Dongting Lake area[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2008, 45(4): 663–671.
- [21] 武际. 水旱轮作条件下秸秆还田的培肥和增产效应[D]. 武汉: 华中农业大学, 2012.
WU Ji. Effects of straw return on soil fertility and crop yields in paddy-upland rotation system[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2012.
- [22] 国家环境保护总局. GB/T 14848—1993 地下水质量标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 1993.
State Environmental Protection Administration. GB/T 14848—1993 Quality standard for ground water[S]. Beijing: Standards Press of China, 1993.
- [23] 纪雄辉, 郑圣先, 鲁艳红, 等. 施用尿素和控释氮肥的双季稻田表面水氮素动态及其径流损失规律[J]. 中国农业科学, 2006, 39(12): 2521–2530.
JI Xiong-hui, ZHENG Sheng-xian, LU Yan-hong, et al. Dynamics of floodwater nitrogen and its runoff loss, urea and controlled release nitrogen fertilizer application regulation in rice[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2006, 39(12): 2521–2530.
- [24] 刘秀. 有机氮分解菌的驯化筛选及其特性研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2012.
LIU Xiu. Isolation and characterization of organic nitrogen decompos-

- ing bacteria[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2012.
- [25] 焦军霞, 杨文, 王美慧, 等. 亚热带红壤丘陵区浅层地下水氮淋失特征研究[J]. 环境科学学报, 2015, 35(7): 2193–2201.
- JIAO Jun-xia, YANG Wen, WANG Mei-hui, et al. Characteristics of nitrogen leaching in shallow groundwater in subtropical hilly red soil earth region of China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(7): 2193–2201.
- [26] Hedin L O, Armesto J J, Johnson A H. Patterns of nutrient loss from unpolluted, old-growth temperate forests: Evaluation of biogeochemical theory[J]. *Ecology*, 1995, 76(2): 493–509.
- [27] Mohammad A G, Adam M A. The impact of vegetative cover type on runoff and soil erosion under different land uses[J]. *Catena*, 2010, 81(2): 97–103.
- [28] Wakiyama Y, Onda Y, Mizugaki S, et al. Soil erosion rates on forested mountain hillslopes estimated using ^{137}Cs and $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ [J]. *Geoderma*, 2010, 159(1): 39–52.
- [29] Sun B, Zhang L X, Yang L Z, et al. Agricultural non-point source pollution in China: Causes and mitigation measures[J]. *Ambio*, 2012, 41(4): 370–379.
- [30] 李燕, 李恒鹏. 太湖上游流域下垫面因素对面源污染物输出强度的影响[J]. 环境科学, 2008, 29(5): 1319–1324.
- LI Yan, LI Heng-peng. Influence of landscape characteristics on non-point source pollutant output in Taihu upper-river basin[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(5): 1319–1324.
- [31] 陈淑峰, 胡克林, 刘仲兰, 等. 华北平原桓台县地下水硝态氮含量的空间变异规律及其成因分析[J]. 水科学进展, 2008, 19(4): 581–586.
- CHEN Shu-feng, HU Ke-lin, LIU Zhong-lan, et al. Analysis of spatial variability of nitrate content in groundwater and its factors in Huantai County in North China Plain[J]. *Advances in Water Science*, 2008, 19(4): 581–586.
- [32] 李政红, 王东升. 人为因素影响下浅层地下淡水氮浓度的演变[J]. 勘察科学技术, 1999(1): 37–41.
- LI Zheng-hong, WANG Dong-sheng. Evolution of the nitrogen concentration in shallow fresh groundwater under the influence of artificial factors[J]. *Site Investigation Science and Technology*, 1999(1): 37–41.
- [33] 孟岑. 亚热带典型小流域氮磷负荷动态与主控因子研究[D]. 长沙: 中国科学院亚热带农业生态研究所, 2014.
- MENG Cen. Dynamic changes in nitrogen and phosphorus loadings and contributing factors in subtropical small watersheds[D]. Changsha: Institute of Subtropical Agriculture, the Chinese Academy of Sciences, 2014.