

## 降雨驱动下流域硝酸盐输出的变化特征

舒胡佳, 扈晓碟, 肖海兵, 王 剑, 史志华, 申梦雪, 郝宗宇, 张 闯, 汪 艳

(华中农业大学国家环境保护土壤健康与绿色修复重点实验室, 武汉 430070)

**摘 要:** [目的] 为明确降雨驱动下流域硝酸盐输出通量与模式的变化特征。[方法] 以典型亚热带丘陵流域湖南省龙堰小流域为研究对象, 高频监测流域径流与硝酸盐浓度的动态变化, 并结合 C-Q 关系模型, 明确不同降雨类型间流域硝酸盐输出通量与模式的差异。在此基础上, 应用冗余分析与相关性分析, 明确硝酸盐输出的关键影响因素。[结果] 所有降雨事件的径流硝酸盐加权平均浓度为 0.08~1.50 mg/L, 其中, 小雨事件的加权平均浓度仅为 0.35 mg/L, 大雨和暴雨事件的加权平均浓度分别是小雨事件的 1.68、2.97 倍。降雨事件流域硝酸盐输出通量为 4.27~353.85 g/h; 其中, 中雨事件平均输出通量最低, 仅为 20.39 g/h, 而大雨和暴雨事件平均输出通量分别高达 185.08、194.49 g/h。流域硝酸盐输出模式以富集模式为主, 占比 75%。随着事件强度增加, 硝酸盐输出模式变异性减小。冗余分析和相关性分析结果表明, 相较于降雨历时、降雨强度等因子, 降雨量、前 3 d 降雨量、初始流量是影响流域硝酸盐输出的关键因子, 对硝酸盐输出特征解释率分别为 33.8%、17.1%、13.1%。其中降雨量与硝酸盐浓度、硝酸盐输出通量呈显著正相关 ( $p < 0.01$  和  $p < 0.05$ ), 前 3 d 降雨量与硝酸盐输出模式呈显著正相关 ( $p < 0.05$ )。[结论] 降雨量、前期降雨量和初始流量的共同作用改变硝酸盐输送源区与路径, 使硝酸盐输出变得更为复杂。科学认识降雨驱动下流域硝酸盐输出的变化规律对指导流域面源污染防治具有重要科学意义。

**关键词:** 硝酸盐; 降雨径流; 输出通量; 加权平均浓度; 输出模式

中图分类号: X52

文献标识码: A

文章编号: 1009-2242(2025)03-0053-08

## Variation Characteristics of Watershed Nitrate Export Driven by Rainfall

SHU Hujia, HU Xiaodie, XIAO Haibing, WANG Jian, SHI Zhihua, SHEN Mengxue,

HAO Zongyu, ZHANG Chuang, WANG Yan

(State Environmental Protection Key Laboratory of Soil Health and Green Remediation,

Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** [Objective] To clarify the change characteristics of nitrate export flux and pattern driven by rainfall. [Methods] Typical subtropical hilly watershed Longyan small watershed in Hunan Province was chosen as the research object. By monitoring the dynamic changes of watershed runoff and nitrate concentration with high frequency and combining with the C-Q relationship model, the differences in nitrate export flux and patterns among different rainfall types were clarified. On this basis, the key influencing factors of nitrate export were identified by using redundancy analysis and correlation analysis. [Results] The weighted average concentration of runoff nitrate of all rainfall events varied from 0.08 to 1.50 mg/L. Among them, the weighted average concentration of light rain events was only 0.35 mg/L, and the weighted average concentrations of heavy rain and rainstorm events were 1.68 and 2.97 times that of light rain events, respectively. The variation range of nitrate export flux in rainfall events was 4.27–353.85 g/h, among them, the average export flux of moderate rain events was only 20.39 g/h, while the average export flux of heavy rain and rainstorm events was as high as 185.08 and

收稿日期: 2024-10-31

修回日期: 2024-12-28

录用日期: 2025-01-01

网络首发日期 (www.cnki.net): 2025-03-13

资助项目: 国家自然科学基金项目 (U22A20611); 国家重点研发计划项目 (2024YFD170030001)

第一作者: 舒胡佳 (1998—), 男, 硕士研究生, 主要从事生态水文与水土流失研究。E-mail: wuhu2022@webmail.hzau.edu.cn

通信作者: 肖海兵 (1991—), 男, 博士, 副教授, 主要从事水土流失与面源污染研究。E-mail: xiaohaibing@mail.hzau.edu.cn

http://stbxb.alljournal.com.cn

194.49 g/h, respectively. In the watershed, the main nitrate export pattern was the enrichment pattern, accounting for 75%. The variability of nitrate export patterns decreased with the increase of event intensity. The results of redundancy analysis and correlation analysis showed that, compared with rainfall duration, rainfall intensity and other factors, rainfall, rainfall within three days before the event and initial discharge were the key factors affecting watershed nitrate export, and their explanatory rates for nitrate export characteristics were 33.8%, 17.1% and 13.1%, respectively. Among them, rainfall was significantly positively correlated with nitrate concentration and nitrate export flux ( $p < 0.01$  and  $p < 0.05$ ), and rainfall within three days before the event was significantly positively correlated with the nitrate export pattern ( $p < 0.05$ ). [Conclusion] The combined action of rainfall, antecedent rainfall, and initial discharge changes the source and path of nitrate transport, making nitrate export more complicated. Scientific understanding of the patterns of nitrate export driven by rainfall is of great scientific significance to guide the prevention and control of non-point source pollution in the watershed.

**Keywords:** nitrate; rainfall runoff; export flux; weighted average concentration; export pattern

Received: 2024-10-31

Revised: 2024-12-28

Accepted: 2025-01-01

Online(www.cnki.net): 2025-03-13

为保障粮食安全,我国化肥施用量从 1978 年的 884 万 t 增长到 2020 年的 5 191 万 t<sup>[1]</sup>。化肥的过量施用导致土壤养分利用率下降,其中氮肥利用率只有 40% 左右,绝大部分以硝态氮的形式储存在土壤中<sup>[2]</sup>。硝酸盐具有高溶解性,降雨驱动下土壤中的硝酸盐易随径流迁移至受纳水体,造成水体富营养化,威胁水生态安全<sup>[3-5]</sup>。降雨作为流域硝酸盐输出的重要驱动因素,降雨量、降雨强度、降雨历时等降雨特征通过控制流域产汇流过程,对流域硝酸盐的输出过程与通量产生显著影响。已有研究<sup>[6]</sup>表明,随降雨量和降雨强度增大,流域硝酸盐输出通量往往呈明显上升趋势。相较于基流时期,强降雨条件下的高流量时期流域硝酸盐输出通量超过 50%。

除输出通量与浓度外,流域硝酸盐的输出模式也是重要的特征参数。浓度-流量(C-Q)关系模型是定量表征硝酸盐输出模式的常用方法,其可将硝酸盐输出模式分为 3 类,分别为富集、稀释和稳态模式。富集模式表现为大量的硝酸盐源区被激活,使得硝酸盐浓度随流量的增大而上升<sup>[7]</sup>;稀释模式则是由于流域硝酸盐源的耗竭和雨水的稀释作用,导致硝酸盐浓度随流量的增加而减小<sup>[8-9]</sup>;稳态模式表现为硝酸盐浓度不随流量的变化发生改变。有研究<sup>[10]</sup>表明,流域硝酸盐输出模式的变异性随流量的增大而减小,且受前期水分条件和降雨量影响显著。近年来,国内外学者虽针对事件尺度流域硝酸盐的输出特征开展大量工作,但有关降雨过程流域硝酸盐输出通量与模式的变化规律仍缺乏系统认知。

南方低山丘陵区以亚热带季风气候为主,降水丰沛,加之高强度的农业生产活动,使得农业面源污

染较为严重<sup>[11]</sup>。湖南省龙堰小流域是典型的亚热带丘陵流域,流域农业活动密集,分布大量的农用地与林地。基于此,本研究在该流域开展监测试验,通过高频监测降雨过程流域径流及其硝酸盐浓度变化,结合 C-Q 关系模型与冗余分析,明确不同降雨条件下流域硝酸盐输出通量与模式的变化规律,并揭示其关键影响因子。研究结果对于指导流域面源污染的高效防控具有重要意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区概况

研究区位于湖南省衡东县龙堰小流域(27°02'00"~27°03'46"N, 112°54'43"~115°55'38"E),面积为 2.19 km<sup>2</sup>。流域内地貌以低山丘陵地貌为主,海拔 44.83~108.94 m,平均海拔 68.90 m(图 1)。

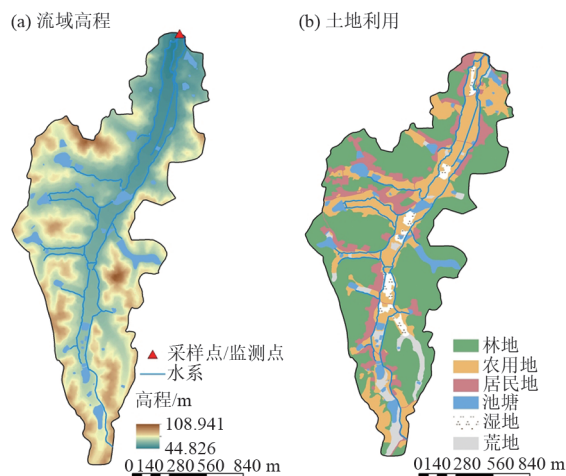


图 1 龙堰小流域高程和土地利用

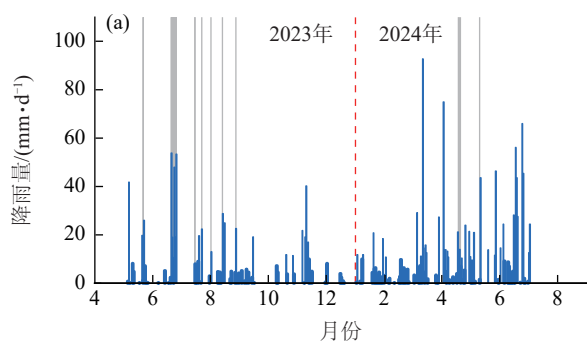
Fig. 1 Elevation and land use of Longyan small watershed

流域属中亚热带季风湿润气候,气候温和,雨量充沛,多年平均降水量 1 337.0 mm,其中 60% 集中在

4—9月。土地利用类型包括林地、农用地、居民地和其他用地(荒地、湿地、水塘),分别占流域面积的49.80%、25.58%、13.09%、11.53%。流域植被属于亚热带常绿阔叶林带,树种资源丰富,主要有松树、杉木、檫木等。流域土壤类型以红壤为主,其次为紫色土,质地为沙壤土。土壤偏酸性,平均pH为4.98。

## 1.2 降雨径流监测

本研究利用流域出口安装的流量计和HOBO气象站,记录监测期流量和降雨量的动态变化,监测频率为5 min/次。根据中国气象局降水量等级(GB/T 28592—2012)<sup>[12]</sup>,将降雨事件分为小雨(0.1~9.9 mm)、中雨(10.0~24.9 mm)、大雨(25.0~49.9 mm)和暴雨(50.0~99.9 mm)事件。降雨事件以Event+序号表示。监测期间共监测到12场降雨事件,其中小雨、中雨、大雨和暴雨事件分别为3、3、4、2场(图2,表1)。



注:图a中灰色图柱表示监测的12场降雨事件。

## 1.3 样品采集与分析

本研究监测期为2023年5月至2024年5月,在流域出口的监测断面进行。根据降雨量大小,共采集12场不同降雨类型的径流样品,每场降雨事件采集的径流样品分为降雨前基流样和降雨过程样。降雨前,采集1~3瓶基流样;降雨开始后,前1 h内先每隔15 min采集1次样品;在接下来的2 h内每隔30 min采集1次样品;随后以1 h的间隔采集4次,2 h的间隔采集4次,以此类推,直到采样间隔达到4 h。采样频率根据降雨持续时间和降雨量大小进行相应调整,如降雨量急剧增大,采样间隔调整到15、30 min;降雨停止后,继续以4、6 h采样间隔,直至流量恢复至降雨前水平则结束采样。采集样品时先用水样润洗样品瓶3次,然后取适量水样混合后装入500 mL样品瓶,并及时密封保存于4℃冰箱,待测。研究期间在流域出口共采集194个径流样品用于水化学分析。

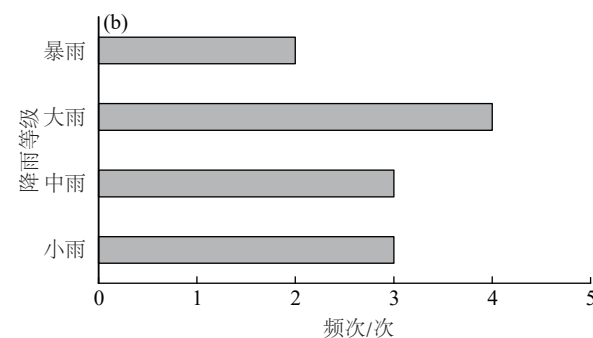


图2 监测期间降雨量变化及降雨频次

Fig. 2 Rainfall dynamics and rainfall frequencies during the monitoring period

试验现场采用YSI便携式水质仪测定水温、电导率、pH和溶解性总固体,并记录水样采集的时间和现场测试结果。采集的径流样经0.45 μm滤膜过滤后,利用AA3流动注射分析仪测定硝酸盐浓度<sup>[13]</sup>。

## 1.4 数据处理

基于降雨数据,计算降雨特征参数,包括降雨量( $P$ , mm)、平均降雨强度( $I_{\text{mean}}$ , mm/h)、30 min最大降雨强度( $I_{30}$ , mm/h)、降雨历时( $D$ , h)和前3、5 d降雨量(AP3、AP5)。结合流量数据,获取每场降雨的初始流量( $Q_b$ , m<sup>3</sup>/h)。

基于水文和水质数据,计算降雨事件硝酸盐的加权平均浓度<sup>[14]</sup>、输出通量<sup>[15]</sup>和输出模式<sup>[16]</sup>,计算公式为:

$$C_w = \frac{\left( \sum_{i=1}^{n-1} \frac{Q_i C_i + Q_{i+1} C_{i+1}}{2} \Delta t \right)}{\left( \sum_{i=1}^{n-1} \frac{Q_i + Q_{i+1}}{2} \Delta t \right)} \quad (1)$$

$$F_n = K_1 Q_i C_i \quad (2)$$

式中: $C_w$ 为每场降雨事件硝酸盐的加权平均浓度, mg/L;  $F_n$ 为硝酸盐瞬时输出通量, g/h;  $Q_i$ 和 $Q_{i+1}$ 为相邻时刻径流量, L/s;  $C_i$ 和 $C_{i+1}$ 为相邻时刻硝酸盐浓度, mg/L;  $K_1$ 为转换因子,  $K_1=3.6$ 。

$$C(t) = aQ(t)^b \quad (3)$$

$$\text{Log}_{10}(C) = \text{Log}_{10}(a) + b\text{Log}_{10}(Q) \quad (4)$$

式中: $C(t)$ 为硝酸盐浓度的时间序列, mg/L;  $Q(t)$ 为流量的时间序列, m<sup>3</sup>/h;  $b$ 和 $\text{Log}_{10}(a)$ 分别为C-Q关系的斜率和截距;参数 $b$ 的大小用于表示硝酸盐的输出模式:当 $b < -0.1$ ,硝酸盐输出呈稀释模式;当 $b > 0.1$ ,硝酸盐输出呈富集模式;当 $-0.1 < b < 0.1$ ,硝酸盐输出模式为化学稳态模式。

采用Canoco 5软件进行冗余分析(RDA),探究降雨特征对硝酸盐输出的影响;用SPSS 27.0软件进行Pearson相关分析,确定降雨特征参数与水质指标之间的关系;用Origin 2024和Excel 2016软件绘制图表。

表 1 监测期间降雨事件特征描述

Table 1 Description of the characteristics of each rainfall event during the monitoring period

| 时间<br>(年-月-日) | 降雨<br>事件 | 降雨<br>历时/h | 降雨量/<br>mm | 平均降雨<br>强度/<br>(mm·h <sup>-1</sup> ) | 30 min<br>最大降雨<br>强度/<br>(mm·h <sup>-1</sup> ) | 初始<br>流量/<br>(m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> ) | 初始<br>浓度/<br>(mg·L <sup>-1</sup> ) | 前 3 d 降<br>雨量/mm | 前 5 d<br>降雨量/<br>mm |
|---------------|----------|------------|------------|--------------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------|------------------|---------------------|
| 2023-05-21    | Event1   | 5.34       | 27.20      | 5.09                                 | 16.00                                          | 129.60                                          | 0.40                               | 19.80            | 20.00               |
| 2023-06-20    | Event2   | 16.33      | 68.00      | 4.16                                 | 40.00                                          | 21.60                                           | 0.37                               | 2.40             | 2.60                |
| 2023-06-22    | Event3   | 0.33       | 5.20       | 15.76                                | 2.28                                           | 147.60                                          | 0.14                               | 80.20            | 80.40               |
| 2023-06-24    | Event4   | 27.75      | 71.80      | 2.59                                 | 17.60                                          | 183.60                                          | 0.25                               | 63.80            | 134.20              |
| 2023-07-15    | Event5   | 1.09       | 8.00       | 7.34                                 | 12.00                                          | 10.80                                           | 0.46                               | 0                | 0                   |
| 2023-07-22    | Event6   | 1.34       | 22.40      | 16.72                                | 38.80                                          | 14.40                                           | 0.19                               | 0.60             | 29.20               |
| 2023-08-01    | Event7   | 3.84       | 13.00      | 3.39                                 | 15.60                                          | 18.00                                           | 0.15                               | 3.00             | 3.00                |
| 2023-08-13    | Event8   | 3.09       | 28.80      | 9.32                                 | 46.40                                          | 25.20                                           | 0.18                               | 5.40             | 11.40               |
| 2023-08-27    | Event9   | 2.25       | 22.60      | 10.04                                | 18.40                                          | 28.80                                           | 0.48                               | 4.40             | 4.40                |
| 2024-04-18    | Event10  | 17.83      | 25.40      | 1.42                                 | 18.00                                          | 126.00                                          | 0.36                               | 25.20            | 25.20               |
| 2024-04-20    | Event11  | 2.17       | 7.00       | 3.23                                 | 7.60                                           | 176.40                                          | 0.32                               | 25.40            | 50.60               |
| 2024-05-11    | Event12  | 3.42       | 43.60      | 12.75                                | 64.00                                          | 82.80                                           | 0.19                               | 1.60             | 12.00               |

2 结果与分析

2.1 流域径流硝酸盐浓度及其输出通量

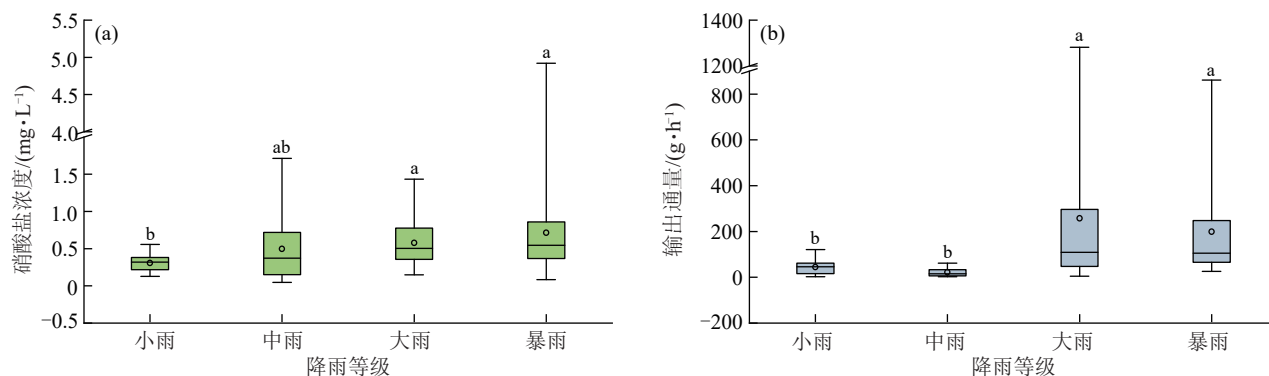
由表 2 可知,不同降雨事件间流域径流硝酸盐浓度与输出通量存在明显差异。降雨事件的硝酸盐加权平均浓度为 0.08~1.50 mg/L,其中 6 场降雨的硝酸盐浓度超过 0.5 mg/L,多出现于大雨及暴雨事件,经过大量降雨冲刷,使得大量硝酸盐迁移至流域出口。12 场降雨事件中,暴雨事件 Event2 的硝酸盐加权平均浓度最高,为 1.50 mg/L,其降雨量达 68 mm,30 min 最大降雨强度为 40 mm/h。

总体来看,小雨事件加权平均浓度仅为 0.35 mg/L,大雨和暴雨事件硝酸盐加权平均浓度较高,分别是小雨事件的 1.68、2.97 倍。降雨事件流域硝酸盐平均输出通量为 4.27~353.85 g/h,大雨事件 Event12 的硝酸盐输出通量最高为 353.85 g/h,而中雨事件 Event7 硝酸盐输出通量最低,为 4.27 g/h。大雨和暴雨事件的平均输出通量分别为 185.08、194.49 g/h,且显著高于小雨和中雨事件,而中雨事件则低于小雨事件(图 3),与中雨事件的平均径流量低于小雨事件有关。

表 2 降雨事件流域径流硝酸盐浓度、输出通量与模式

Table 2 Nitrate concentration, export flux and pattern of the watershed runoff for all rainfall events

| 降雨等级 | 降雨事件    | 加权平均浓度/<br>(mg·L <sup>-1</sup> ) | 平均输出通量/<br>(g·h <sup>-1</sup> ) | 斜率    | <i>p</i> | 模式 |
|------|---------|----------------------------------|---------------------------------|-------|----------|----|
| 小雨   | Event3  | 0.33                             | 49.26                           | 2.52  | <0.05    | 富集 |
|      | Event5  | 0.36                             | 5.24                            | -0.12 | 0.91     | 稀释 |
|      | Event11 | 0.37                             | 90.58                           | 0.63  | <0.05    | 富集 |
| 中雨   | Event6  | 0.21                             | 15.81                           | -0.42 | 0.39     | 稀释 |
|      | Event7  | 0.08                             | 4.27                            | -0.39 | 0.15     | 稀释 |
|      | Event9  | 0.73                             | 41.10                           | 0.20  | 0.81     | 富集 |
| 大雨   | Event1  | 0.62                             | 208.45                          | 0.79  | <0.01    | 富集 |
|      | Event8  | 0.57                             | 63.79                           | 0.59  | <0.01    | 富集 |
|      | Event10 | 0.44                             | 114.21                          | 0.28  | 0.07     | 富集 |
|      | Event12 | 0.71                             | 353.85                          | 0.49  | <0.01    | 富集 |
| 暴雨   | Event2  | 1.50                             | 213.86                          | 0.65  | 0.12     | 富集 |
|      | Event4  | 0.60                             | 175.12                          | 0.18  | <0.05    | 富集 |



注:箱体上下短横线为数据最大、最小值;箱体上下边界为数据上下四分位数;中间横线为数据中位数;圆点为数据均值;箱体间不同小写字母表示不同降雨类型间硝酸盐浓度/输出通量差异显著( $p < 0.05$ )。

图3 不同降雨类型的硝酸盐浓度和输出通量

Fig. 3 Nitrate concentration and export flux for different rainfall types

## 2.2 流域硝酸盐输出模式的变化特征

由C-Q关系模型可知,不同降雨事件C-Q模型斜率 $b$ 值为 $-0.42 \sim 2.52$ (表2),其中 $b > 0.1$ 的降雨事件占75%, $b < -0.1$ 的降雨事件占25%,硝酸盐输出模式以富集为主。不同降雨事件类型间,大雨和暴雨事件硝酸盐输出模式皆为富集模式,占所有富集模式事件的66.7%。其中大雨事件的C-Q斜率为 $0.28 \sim 0.79$ ,暴雨事件的C-Q斜率分别为 $0.65$ 和 $0.18$ 。不同事件类型的硝酸盐浓度-流量关系存在较大变异性,其中小雨事件Event11的硝酸盐输出模式为富集模式( $b = 0.63$ ),降雨过程中硝酸盐浓度随流量增大而增加,但该事件降雨量少,流量达峰历时长达3.67 h,硝酸盐浓度峰值仅 $0.46 \text{ mg/L}$ ,较初始浓度增长约31%(图4a)。中雨事件中,Event6和Event7硝酸盐输出模式均为稀释模式( $b$ 分别为 $-0.42$ 、 $-0.39$ ),在流量上升过程中,硝酸盐逐渐被稀释。由图4b可知,Event7硝酸盐浓度在流量峰值期间达到最低值,为 $0.05 \text{ mg/L}$ 。大雨事件Event1和暴雨事件Event4硝酸盐输出模式均为富集模式,在事件的流量上升期,硝酸盐浓度迅速增大达到峰值,其峰值浓度分别为 $1.43$ 、 $1.05 \text{ mg/L}$ ,显著高于中雨和小雨事件;流量下降期,硝酸盐浓度随流量下降而缓慢降低,但降雨事件结束后的硝酸盐浓度明显高于降雨之前,事件结束后硝酸盐浓度较初始浓度增加约2.4倍(图4c、图4d)。

## 2.3 流域硝酸盐输出的关键影响因子

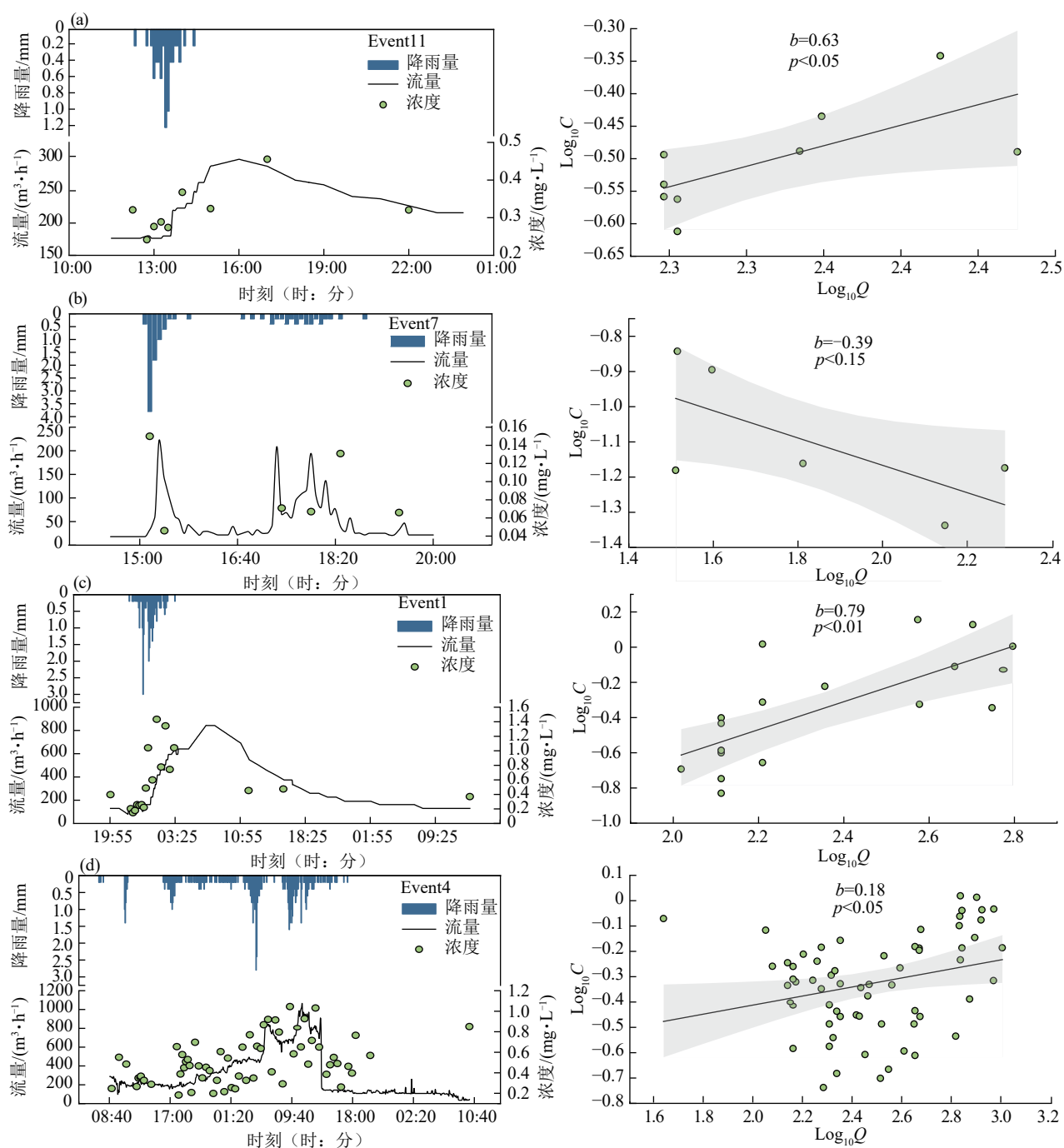
冗余分析结果表明,轴1和轴2的累积解释率为85.2%,其中轴1解释率为55.2%,主要由降雨量贡献,轴2解释率为30.0%,主要由前3 d降雨量(AP3)贡献。特征参数中仅降雨历时( $D$ )、降雨量、30 min最大降雨强度( $I_{30}$ )、初始流量( $Q_0$ )和初始硝酸盐浓度( $C_0$ )与硝酸盐加权平均浓度( $C_w$ )和平均输出通量( $F_n$ )呈正相关;前3 d降雨量、前5 d降雨量、初始流量

和平均降雨强度与硝酸盐输出模式(pattern)呈正相关(图5a)。降雨特征重要性排序见图5b,其中降雨量(33.8%)对硝酸盐输出特征影响最大,其次是前5 d降雨量(20.0%)和前3 d降雨量(17.1%)。

## 3 讨论

流域硝酸盐浓度和输出通量具有较大变异性。小雨事件和中雨事件降雨量少,流量响应缓慢,在降雨过程中硝酸盐浓度降低或增涨的水平较低。相较于小雨事件,大雨和暴雨事件下流域硝酸盐浓度和输出通量更高(图3)。长历时、大雨量、大降雨强度有利于驱动流域水文连通性,并激活更多的硝酸盐来源和迁移路径。姚飞等<sup>[12]</sup>研究指出,地下水文连通性对流域硝酸盐输出具有较强的控制作用,当地下水文连通性超过0.121阈值时,硝酸盐输出通量迅速增加。该流域内分布有大量的池塘和湿地,约占流域总面积的7.7%,与流域内的沟道连接共同影响硝酸盐的迁移和转化。由于池塘、湿地对硝酸盐的滞留作用,多被作为硝酸盐迁移路径的“汇”<sup>[17-18]</sup>,然而一旦受到强降雨的驱动,改变流域原本的水文连通状况,池塘和湿地转变成“源”,向溪流输送营养物质。

流域硝酸盐浓度-流量关系(C-Q)模型结果表明,降雨事件的C-Q斜率 $|b|$ 均 $> 0.1$ ,即流域硝酸盐在降雨条件下皆表现为化学动力模式,表明硝酸盐的输出受到来源和运输共同影响<sup>[19]</sup>。流域氮源与水文连通性的变化导致硝酸盐输出的变异性<sup>[20]</sup>。比较不同降雨类型硝酸盐输出模式发现,大雨和暴雨事件的硝酸盐输出模式均为富集模式,降雨过程硝酸盐浓度随流量的增大而升高,表明该流域硝酸盐输出主要受运输能力限制<sup>[21]</sup>,且输出模式的变异性随事件强度的增加而降低<sup>[10,22]</sup>。对于小雨和中雨事件,由于降雨量和降雨强度较小,硝酸盐的运输和源区受到前期条件等环境因素的影响更为显著,其输出模式表现出较大变异性。



注:图中降雨量为 5 min 的降雨量。

图 4 硝酸盐浓度与流量时序变化和输出模式

Fig. 4 The concentration-flux relationship and export pattern of nitrate

降雨量、前期降雨量和初始流量是影响硝酸盐输出特征的重要因子(图 5)。降雨量对流域硝酸盐浓度和输出通量的增加起促进作用。降雨量级越大,硝酸盐源区激活面积越广,硝酸盐浓度和输出通量越高。前 3 d 降雨量与事件硝酸盐输出模式呈显著正相关,表明前期降雨量对降雨事件的硝酸盐输出模式有一定影响。同为富集模式的事件,其硝酸盐浓度也有显著差异,如事件 Event2 的平均硝酸盐浓度较 Event4 高 2.5 倍,是因为前期降雨量少的事

件,土壤中积累大量的硝酸盐,经过暴雨冲刷后积累的硝酸盐通过径流向河流迁移<sup>[23-25]</sup>。对于前期降雨量多的事件,降雨前期土壤经过多次冲刷流失,总体上 Event4 的硝酸盐富集量小于 Event2,与 MACRAE 等<sup>[26]</sup>研究结果类似。降雨强度的大小影响雨水对土壤冲刷作用,降雨强度越大越利于硝酸盐的运移<sup>[27]</sup>,但本研究区域有大面积林地覆盖(49%),可能影响降雨强度对硝酸盐输出的作用,因而本研究未观察到降雨强度与硝酸盐输出间有显著相关性(图 6)。

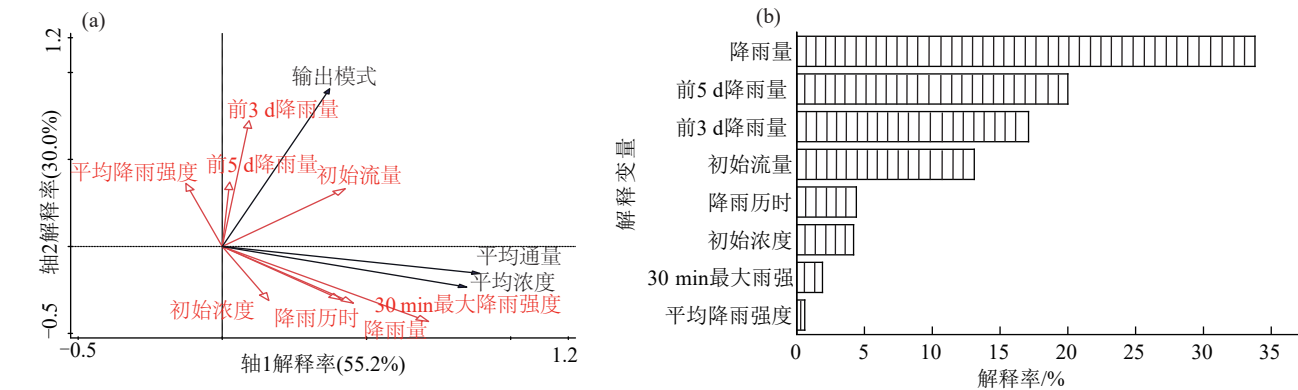
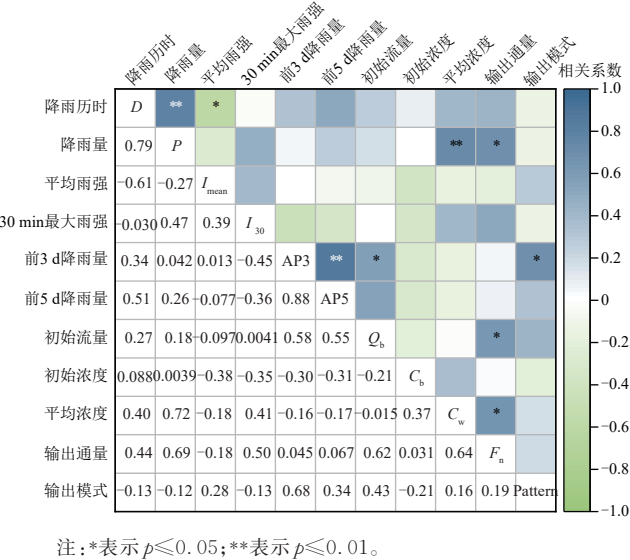


图 5 硝酸盐输出特征对事件特征参数的响应

Fig. 5 Response of nitrate export to characteristic parameters of rainfall events



注: \*表示  $p \leq 0.05$ ; \*\*表示  $p \leq 0.01$ 。

图 6 降雨特征因子与硝酸盐输出特征的 Pearson 相关性

Fig. 6 Pearson correlations between rainfall characteristics and the export characteristics of nitrate

4 结 论

1)不同降雨事件流域硝酸盐浓度与输出通量存在明显差异。事件尺度下流域径流硝酸盐平均浓度和输出通量分别为 0.08~1.50 mg/L 和 4.27~353.85 g/h。不同降雨类型间硝酸盐浓度整体表现为暴雨>大雨>中雨>小雨,输出通量表现为大雨>暴雨>小雨>中雨,强降雨量和降雨强度有利于激活更多硝酸盐源区和迁移路径,使得大雨和暴雨事件硝酸盐浓度和输出通量显著高于其他类型事件。

2)流域硝酸盐输出受到运输能力限制,随降雨量的增大,硝酸盐输出模式的变异性逐渐变小。流域硝酸盐输出模式以富集模式为主,占有所有降雨事件的 75%,其中大部分富集模式的事件为大雨和暴雨事件,占有所有富集模式事件的 66.7%。

3)降雨通过控制流域产汇流过程,对流域硝酸盐的输出过程与通量产生显著影响。降雨量、前 3 d 降雨量、初始流量是影响流域硝酸盐输出的关键因子,其对硝酸盐输出的解释率分别为 33.8%、17.1% 和 13.1%。

硝酸盐浓度与降雨量呈极显著正相关;硝酸盐输出通量与降雨量、初始流量呈显著正相关;硝酸盐输出模式与前 3 d 降雨量呈显著正相关,前期湿润条件下,降雨能更快激活流域连通,促进硝酸盐输出。

参考文献:

[1] 张志高,杨佳慧,陈河阳,等.2000—2021年黄河流域化肥使用量与粮食产量时空变化特征[J].水土保持通报,2024,44(2):312-321.  
ZHANG Z G, YANG J H, CHEN H Y, et al. Spatial-temporal distribution characteristics of fertilizer application and grain yield in Yellow River basin from 2000 to 2021[J].Bulletin of Soil and Water Conservation,2024,44(2):312-321.

[2] 马林,卢洁,赵浩,等.中国硝酸盐脆弱区划分与面源污染阻控[J].农业环境科学学报,2018,37(11):2387-2391.  
MA L, LU J, ZHAO H, et al. Nitrate vulnerable zones and strategies of non-point pollution mitigation in China [J].Journal of Agro-Environment Science,2018,37(11):2387-2391.

[3] LIU J, LIU X L, WANG Y, et al. Upstream 2000 ha is the boundary of the stream water nitrogen and phosphorus saturation concentration threshold in the subtropical agricultural catchment[J].Catena,2022,211:e105960.

[4] WU S J, TETZLAFF D, YANG X Q, et al. Disentangling the influence of landscape characteristics, hydroclimatic variability and land management on surface water NO<sub>3</sub>-N dynamics: Spatially distributed modeling over 30 yr in a lowland mixed land use catchment [J]. Water Resources Research,2022,58(2):e2021WR030566.

[5] 张列宇,马阳阳,李国文,等.稳定同位素技术在水体硝酸盐污染源解析中的研究进展[J].环境工程技术学报,2023,13(4):1373-1383.  
ZHANG L Y, MA Y Y, LI G W, et al. Research progress of stable isotopes in source analysis of nitrate pollution in water [J]. Journal of Environmental Engineering Technology,2023,13(4):1373-1383.

[6] KINCAID D W, SEYBOLD E C, ADAIR E C, et al. Land use and season influence event-scale nitrate and soluble reactive phosphorus exports and export stoichiometry [J]. Journal of Environmental Engineering Technology,2023,13(4):1373-1383.

- etry from headwater catchments [J]. *Water Resources Research*, 2020, 56(10): e2020WR027361.
- [7] HERNDON E, DERE A, SULLIVAN P, et al. Biotic controls on solute distribution and transport in headwater catchments [J]. *Hydrology and Earth System Sciences*, 2015, 12: 213-243.
- [8] MILLER M P, TESORIERO A J, CAPEL P D, et al. Quantifying watershed-scale groundwater loading and in-stream fate of nitrate using high-frequency water quality data [J]. *Water Resources Research*, 2016, 52(1): 330-347.
- [9] HOAGLAND B, RUSSO T A, GU X, et al. Hyporheic zone influences on concentration-discharge relationships in a headwater sandstone stream [J]. *Water Resources Research*, 2017, 53(6): 4643-4667.
- [10] KNAPP J L A, VON FREYBERG J, STUDER B, et al. Concentration-discharge relationships vary among hydrological events, reflecting differences in event characteristics [J]. *Hydrology and Earth System Sciences*, 2020, 24(5): 2561-2576.
- [11] 廖强, 员明, 胡惠方. 南方低山丘陵区水系连通及美丽乡村建设经验与思考 [J]. *水利规划与设计*, 2023(2): 1-4.
- LIAO Q, YUN M, HU H F. Experience and thinking on water system connection and water-beautiful rural construction in low mountain and hilly areas of south China [J]. *Water Resources Planning and Design*, 2023(2): 1-4.
- [12] 姚飞, 杨秀芹, 刘慕嘉, 等. 江淮流域梅雨过程识别及梅雨期分级降水时空特征 [J]. *地理科学进展*, 2023, 42(1): 145-160.
- YAO F, YANG X Q, LIU M J, et al. Identification of Meiyu process and spatiotemporal characteristics of different precipitation levels during the Meiyu period over the Yangtze-Huai River basin [J]. *Progress in Geography*, 2023, 42(1): 145-160.
- [13] XIAO H B, ZHOU C, HU X D, et al. Subsurface hydrological connectivity controls nitrate export flux in a hilly catchment [J]. *Water Research*, 2024, 253: e121308.
- [14] 李瑞玲, 张永春, 刘庄, 等. 太湖缓坡丘陵地区雨强对农业非点源污染物随地表径流迁移的影响 [J]. *环境科学*, 2010, 31(5): 1220-1226.
- LI R L, ZHANG Y C, LIU Z, et al. Rainfall intensity effects on nutrients transport in surface runoff from farmlands in gentle slope hilly area of Taihu Lake basin [J]. *Environmental Science*, 2010, 31(5): 1220-1226.
- [15] LIU W J, JIANG H, GUO X, et al. Time-series monitoring of river hydrochemistry and multiple isotope signals in the Yarlung Tsangpo River reveals a hydrological domination of fluvial nitrate fluxes in the Tibetan Plateau [J]. *Water Research*, 2022, 225: e119098.
- [16] SAAVEDRA F A, MUSOLFF A, VON FREYBERG J, et al. Disentangling scatter in long-term concentration-discharge relationships: The role of event types [J]. *Hydrology and Earth System Sciences*, 2022, 26(23): 6227-6245.
- [17] 谢晖, 董建玮, 李玉凤, 等. 多水塘系统水文连通及其对磷输移影响研究进展 [J]. *水科学进展*, 2022, 33(5): 848-858.
- XIE H, DONG J W, LI Y F, et al. Hydrological connectivity in multi-pond systems and its impact on phosphorus transport: Research progress and perspectives [J]. *Advances in Water Science*, 2022, 33(5): 848-858.
- [18] 李玉凤, 刘红玉, 刘军志, 等. 农村多水塘系统景观结构对非点源污染中氮截留效应的影响 [J]. *环境科学*, 2018, 39(11): 4999-5006.
- LI Y F, LIU H Y, LIU J Z, et al. Effect of different multi-pond network landscape structures on nitrogen retention over agricultural watersheds [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(11): 4999-5006.
- [19] BIEROZA M Z, HEATHWAITE A L, BECHMANN M, et al. The concentration-discharge slope as a tool for water quality management [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 630: 738-749.
- [20] WINTER C, JAWITZ J W, EBELING P, et al. Divergence between long-term and event-scale nitrate export patterns [J]. *Geophysical Research Letters*, 2024, 51(10): e2024GL108437.
- [21] SHOGREN A J, ZARNETSKJE J P, ABBOTT B W, et al. Arctic concentration-discharge relationships for dissolved organic carbon and nitrate vary with landscape and season [J]. *Limnology and Oceanography*, 2021, 66(S1): 197-215.
- [22] HEATHWAITE A L, BIEROZA M. Fingerprinting hydrological and biogeochemical drivers of freshwater quality [J]. *Hydrological Processes*, 2021, 35(1): 1-17.
- [23] BAKER E B, SHOWERS W J. Hysteresis analysis of nitrate dynamics in the Neuse River, NC [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 652: 889-899.
- [24] OUTRAM F N, COOPER R J, SÜNNENBERG G, et al. Antecedent conditions, hydrological connectivity and anthropogenic inputs: Factors affecting nitrate and phosphorus transfers to agricultural headwater streams [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 545/546: 184-199.
- [25] LIU J, TETZLAFF D, GOLDHAMMER T, et al. Quantifying changes and trends of NO<sub>3</sub> concentrations and concentration-discharge relationships in a complex, heavily managed, drought-sensitive river system [J]. *Journal of Hydrology*, 2023, 622: e129750.
- [26] MACRAE M L, ENGLISH M C, SCHIFF S L, et al. Influence of antecedent hydrologic conditions on patterns of hydrochemical export from a first-order agricultural watershed in southern Ontario, Canada [J]. *Journal of Hydrology*, 2010, 389(1/2): 101-110.
- [27] 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.
- JIANG R, ZHU B, TANG J L, et al. Transportation processes and loss fluxes of nitrogen and phosphorus through storm runoff in a typical small watershed in the hilly area of purple soil [J]. *Journal of Hydraulic Engineering*, 2009, 40(6): 659-666.