城镇化流域氮、磷污染特征及影响因素——以宁波北仑区小浞江为例*

高 凤^{1,3}, 邵美玲¹, 曹昌丽^{2,3}, 汪文东^{2,3}, 易 辉^{2,3}, 唐剑锋^{2,3**}

(1: 安徽师范大学生命科学学院, 安徽省高校生物环境与生态安全省级重点实验室, 芜湖 241000)

(2: 中国科学院城市环境研究所城市环境与健康重点实验室, 厦门 361021)

(3: 中国科学院宁波城市环境观测研究站, 宁波 315830)

摘 要: 我国快速的城镇化过程造成了河流氮、磷等营养盐的污染和潜在的水体富营养化问题。对城镇流域水体氮、磷污染特征及其演变趋势的识别具有重要意义。本研究选取长三角典型城镇地区宁波市北仑区小浞江流域为研究对象, 在流域内根据空间分布、土地利用类型、人类活动强度等情况布设样点, 于 2017 年夏季和冬季采集水样, 研究流域水体氮、磷污染的时空分布特征并分析其污染来源和评估其富营养化水平。结果表明: 流域内铵态氮($\text{NH}_4^+\text{-N}$)、硝态氮($\text{NO}_3^-\text{-N}$)、亚硝态氮($\text{NO}_2^-\text{-N}$)、总氮(TN)、总磷(TP)和叶绿素 a (Chl.a) 浓度范围分别为 0.63~3.25 mg/L、0.52~3.75 mg/L、0.02~0.22 mg/L、1.61~12.86 mg/L、0.02~0.74 mg/L 和 0.6~60.57 $\mu\text{g/L}$ 。各个采样点氮、磷分布具有较大的空间异质性和季节变化规律。富营养化综合指数 EI 评估结果显示, 整个流域富营养化程度属于贫至中营养级。氮、磷浓度与土地类型面积占比的 Spearman 相关性统计表明, 100 m 缓冲区建设用地面积占比与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、TN、溶解氧(DO) 浓度具有显著相关性, 湿地面积占比与 DO 浓度呈显著正相关。汇水区域内林地面积占比与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、TP、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、COD、Chl.a 浓度呈显著负相关, 与 DO 浓度呈显著正相关。相关性分析和冗余分析表明城镇化的面源污染及可能存在的点源污染是小浞江流域氮、磷污染的主要来源。因此, 在小浞江流域 100 m 范围内, 控制建设用地的规模和污染排放是减轻流域氮、磷污染的主要途径。在汇水区域内, 增加林地植被的面积对减少氮、磷污染具有重要影响。

关键词: 城镇化流域; 小浞江; 氮、磷污染; 富营养化; 空间特征; 影响因素

Nitrogen and phosphorus pollution characteristics and influencing factors in urbanized watershed—A case study of Xiaojia River in Beilun District, Ningbo City

GAO Feng^{1,3}, SHAO Meiling¹, CAO Changli^{2,3}, WANG Wendong^{2,3}, YI Hui^{2,3} & TANG Jianfeng^{2,3**}

(1: College of Life Sciences, Anhui Normal University, Key Laboratory of Biotic Environment and Ecological Safety in Anhui Province, Wuhu 241000, P.R.China)

(2: Key Laboratory of Urban Environment and Health, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, P.R.China)

(3: Ningbo Urban Environment Observation and Research Station, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315830, P.R.China)

Abstract: Rapid urbanization in China leads to serious eutrophication problem as extra nitrogen and phosphorus input urban watersheds. Therefore, it is important to trace nitrogen and phosphorus pollution to control and manage water quality in those areas. In this study, the spatial and temporal distribution of nitrogen and phosphorus were analyzed in Xiaojia River watershed which located at an urban area of Ningbo in the Yangtze River Delta. The influence factors of eutrophication problem were also analyzed. Water samples for nitrogen and phosphorus were collected in summer and winter of 2017 based on land-use type and topographic features. The results showed that the concentration of nitrogen and phosphorus varied at large scales; ammonium nitrogen ($\text{NH}_4^+\text{-N}$), nitrate

* 国家重点研发计划项目(2017YFE0119000)和中国科学院城市环境与健康重点实验室项目(KLUEH-C-201701)联合资助。2018-08-27 收稿; 2018-11-19 收修改稿。高凤(1990~), 女, 硕士研究生; E-mail: gao_feng1886@163.com.

** 通信作者; E-mail: jftang@iue.ac.cn.

nitrogen (NO_3^- -N), nitrite nitrogen (NO_2^- -N), total nitrogen (TN), total phosphorus (TP) and chlorophyll-a (Chl.a) concentrations were 0.63–3.25 mg/L, 0.52–3.75 mg/L, 0.02–0.22 mg/L, 1.61–12.86 mg/L, 0.02–0.74 mg/L and 0.60–60.57 $\mu\text{g/L}$, respectively. Large spatial and seasonal variations were found across the sampling sites in the studied watershed. We use the synthetic eutrophication index *EI* to assess eutrophication level in watershed, and the results showed that the watershed has eutrophication level of poor to medium. The Spearman correlation statistics for the 100 m buffer area showed that the concentration of NH_4^+ -N ($R^2=0.639$, $P<0.05$), NO_2^- -N ($R^2=0.591$, $P<0.05$), TN ($R^2=0.674$, $P<0.01$) and DO ($R^2=-0.660$, $P<0.01$) were positively correlated with construction land ratio. The wetland was significantly positive correlated to DO ($R^2=0.528$, $P<0.05$). In the catchment area, the forest ratio was negatively correlated with NH_4^+ -N ($R^2=-0.594$, $P<0.05$), NO_2^- -N ($R^2=-0.736$, $P<0.01$), TP ($R^2=-0.663$, $P<0.01$), PO_4^{3-} -P ($R^2=-0.533$, $P<0.05$), COD ($R^2=-0.659$, $P<0.01$), Chl.a ($R^2=-0.531$, $P<0.05$). But it was positively correlated with DO ($R^2=0.756$, $P<0.01$) and Correlation statistics and RDA sequencing analysis showed that the principle sources of nitrogen and phosphorus pollution in Xiaojia River watershed were strongly associated with urban non-point source and some point source that exist along the river. Therefore, restricting the construction land scale and pollutant discharge are the main routes to decrease nitrogen and phosphorus pollution in 100 m buffer area. However, enlarge the forest ratio is important for controlling nitrogen and phosphorus pollution in the catchment area.

Keywords: Urbanized watershed; Xiaojia River; nitrogen and phosphorus pollution; eutrophication; spatial characteristics; influence factor

传统未城镇化地区河流氮、磷污染的来源主要为农业面源污染,包括农村生活废水的排放,对水生态系统的威胁有限。然而,近年来我国城市化率已由 1980 年的 19.4% 增长到 2012 年的 52.5%^[1]。随着城镇化进程的加快推进,土地的利用类型分布正发生急剧变化。其中,建设用地所占比重逐渐上升,该过程中增加的城市面源污染和局部可能存在的点源污染产生的污染物进入河流,造成流域水体中的氮、磷等营养盐浓度增加,导致水体富营养化,对水生态系统健康产生严重威胁,由此带来了城镇水资源短缺和氮、磷污染问题^[2-3]。

氮、磷作为影响水体富营养化水平的主控因子,其浓度变化除了与流域自身的自净能力、内部生态系统有关外,还与流域空间分布特征^[4]、季节变化、土地利用方式等外界因素有关,这些外界因素对流域内营养盐的输入、输出产生重要影响^[5]。氮、磷污染来源与土地利用类型具有密切关系,其定量关系及富营养化的修复与治理等已成为全球普遍关注的环境问题^[6]。对赣江、樟溪、芦江^[7-9]等流域水体的研究表明,城镇建设用地是流域氮、磷污染的主要影响因素之一。我国长三角地区工业化程度高,人类活动强烈,对流域水污染的干扰较大,但长三角地区城镇小流域氮、磷的污染特征,富营养化水平评价以及土地利用结构与氮、磷污染关系的研究较为薄弱。

针对以上问题,本文选取长三角地区典型城镇流域——小浞江流域开展研究。小浞江流域地处长三角关键带的宁波市,其流域贯穿于小港街道商业区、规模化家具城及金属器械等制造建设区、部分农业区,土地利用方式较复杂。通过对其流域内水体进行采样分析,研究城镇流域水体氮、磷组成、含量及其分布特征,揭示其变化的关键驱动因子,以期对流域水体质量安全保障提供科学依据。

1 研究区域概况

小浞江流域($29^{\circ}46' \sim 29^{\circ}58' \text{N}$, $121^{\circ}38' \sim 121^{\circ}46' \text{E}$)处于宁波市小港镇境内,是宁波市中心城区最为重要的河流之一,其主河道长约 28.4 km,宽 30~50 m,正常水位 3.35 m,流域汇水面积为 53.2 km^2 ,干流最终汇集至北部流入东海。流域周边有 38 个行政村和 14 个社区,人口 15.4 万,其中外来人口 9.2 万。周边企业总数为 2117 家,主要工业类型为机械制造、制笔文体、电线电缆、纺织服装 4 大类,有 118 家规模以上企业,上市企业 4 家,有国家级高新技术企业 19 家^①。

2 材料和方法

2.1 现场调查与样品采集

综合考虑流域分布状况、土地利用类型和城镇化等因素,在上、中、下游共布设 15 个采样点(图 1)。其中

① 数据来自浙江政务服务网。http://nbblxg.zjzfw.gov.cn/col/col955032/index.html, 2017-10-18。

1[#]~6[#]采样点位于小浞江流域上游,7[#]~11[#]采样点位于流域中游,12[#]~15[#]采样点位于流域下游. 流域上游主要流经山区,并有少量农业用地和林地;中游主要流经城市建成区,可能有居民生活源和工业污染源的输入,且以建设用地为主;下游流经区域主要为居民区和商业区,最终经浞水大闸入海. 1[#]采样点位于动物园附近,2[#]采样点周边为水库,有部分耕地和林地;3[#]采样点是以汽车等机械制造厂为主的工业区;4[#]、6[#]、9[#]、11[#]、15[#]采样点以居民区为主;5[#]采样点是以种植业为主的农业区;7[#]采样点是以电器制造及服饰加工为主的工业区;8[#]采样点是以器械加工为主的工业区;10[#]采样点是以金属加工为主的工业区;12[#]采样点是以牛奶厂、球类制造厂、电子制厂为主的工业区;13[#]采样点为小浞江公园,周边以生活区为主;14[#]采样点以商业区为主;其中 15[#]采样点位于小浞江浞水大闸控制断面. 利用 GIS-MAP 获取了流域内整体的空间分布,统计了采样点周边 100 m 缓冲区与汇水区域耕地、林地、水域、湿地和建设用地土地利用状况^[10],5 种土地利用类型所占比例见图 2. 表 1 列出了小浞江流域上中下游土地利用结构概况及计算的各采样点汇水区域面积. 小浞江流域各类型土地面积分别为 43.01、83.68、9.61、1.15 和 41.18 km².

图 1 小浞江采样点位置及土地利用类型分布

Fig.1 Location of sampling sites in the Xiaojia River Basin and land-use type

图 2 小浞江采样点 100 m 缓冲区(a)及各点汇水区域内(b)土地利用类型占比

Fig.2 The component ratio of land-use type for 100 m buffer area (a) and catchment area (b) of each sampling site in the Xiaojia River Basin

表 1 小浹江流域土地利用结构及汇水区域面积
Tab.1 Land-use structures and catchment area in the Xiaojia River Basin

采样区域	采样点 (汇水面积 km ²)	土地利用类型概况 (100 m 缓冲区)
上游	1 [#] (1.78)、2 [#] (3.57)、3 [#] (3.22)、4 [#] (6.00)、 5 [#] (0.52)、6 [#] (0.67)	林地 6%, 耕地 50%, 水域 4%, 建设用地 29%, 湿地 11%
中游	7 [#] (1.99)、8 [#] (2.04)、9 [#] (7.60)、10 [#] (7.60)、 11 [#] (3.76)	林地 0.5%, 耕地 24%, 水域 11.5%, 建设用地 64%
下游	12 [#] (5.27)、13 [#] (5.89)、14 [#] (5.89)、15 [#] (5.89)	林地 3%, 耕地 28%, 水域 22%, 建设用地 24%, 湿地 23%

2.2 样品分析方法

采样现场采用多参数数字化分析仪(美国哈希, HQ40D)实时测定水体的温度、盐度、pH、溶解氧等理化指标. 水样用 4 L 棕色样品瓶采集, 置于低温环境保存, 并立即运回实验室进行其他指标的分析.

参照《水和废水监测分析方法》^[11]进行水质指标的测定: 将水样用 0.45 μm 滤膜过滤, 采用 TOC 仪(德国 Elementar, Vario TOC)测定溶解性有机碳(DOC)浓度; 采用流动注射分析仪(德国 Seal, AA3)测定水体铵态氮(NH₄⁺-N)、硝态氮(NO₃⁻-N)、亚硝态氮(NO₂⁻-N)浓度; 未过滤的水样用于测定总磷(TP)、总氮(TN)、化学需氧量(COD)、总悬浮物(TSS)和叶绿素(Chl.a)浓度等. TN 浓度采用过硫酸钾消解紫外分光光度法测定. TP 浓度采用钼锑抗分光光度法测定; TSS 浓度采用分光光度法(紫外, DR600)测定; 叶绿素 a 浓度采用 90% 的热乙醇浸提, 分光光度法测定.

2.3 数据分析

利用 MATLAB R2014a 对数据进行正态性检验和方差齐性检验, 采用 Kruskal-Wallis 函数对数据进行显著性检验. 利用 SPSS 20.0 及 Origin 2017 软件对水质指标进行统计与分析. 采用 Canoco 5 进行趋势对应分析和冗余分析(RDA). 对水质指标的等级评价参照国家《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002). 采用对数型幂函数普适指数公式, 综合营养指数(EI)评价营养程度^[12], 其计算公式为:

$$EI = 10.77 \times \sum_{j=1}^n W_j (\ln x_j)^{1.1826} \tag{1}$$

式中, W_j 为指标 j 的归一化权重值, 本研究将各指标视作等权重; x_j 为指标 j 的“规范值”, 其计算方法见文献^[12]. 参照国内水体富营养化状态的 5 级分级标准进行评价, 即: $EI < 20$ 为贫营养级, $20 \leq EI < 39.42$ 为中营养级, $39.42 \leq EI < 61.29$ 为富营养级, $61.29 \leq EI < 76.28$ 为重富营养级, $76.28 \leq EI < 99.77$ 为极富营养级^[14].

3 结果与讨论

3.1 小浹江流域水质状况

小浹江流域各采样点 pH 值为 6.89±0.32, 变化范围为 6.20~7.87, 大部分点位偏于弱碱性; 流域 TN 含量较高, 为 6.17±2.40 mg/L, 变化范围为 1.61~12.86 mg/L; TP 含量为 0.20±0.14 mg/L, 变化范围为 0.02~0.74 mg/L, 符合国家Ⅲ类水水质标准; 而 NH₄⁺-N 浓度(0.72±0.74 mg/L)符合国家Ⅲ类水水质标准, 但低于 NO₃⁻-N 浓度均值(2.41±0.74 mg/L)(表 2). 从各水质指标的变异系数看, NH₄⁺-N、Chl.a、PO₄³⁻-P 均大于 1, 各样点具有空间异质性. 与国内外同类研究相比较, 小浹江流域水体 NH₄⁺-N 浓度高于国内太子河流域^[13]、苕溪流域^[14]、芦江流域^[9]、樟溪流域^[8]以及美国的 Massachusetts River^[15]和 Biscayne Bay^[16]及印度的 Gomti River^[17], 是这些流域水体 NH₄⁺-N 浓度均值的 1.8~3.8 倍, 是处于城郊的樟溪流域的 10 倍. 但小浹江流域水体 NH₄⁺-N 浓度低于武进港流域^[18]、流溪河流域^[19]及马来西亚的 Galing River^[20]; 小浹江流域水体 NO₂⁻-N 浓度与国内一些河流的差异不大, 但相比国外的 Massachusetts River、Biscayne Bay 河流的浓度较低; 小浹江流域水体 NO₃⁻-N 浓度与芦江流域、苕溪和太子河流域相近, 但远高于樟溪流域、马来西亚的 Galing River 和印度的 Gomti River, 其浓度均值分别为后者的 5.0、20.0 和 7.0 倍. 小浹江流域水体 TN 浓度均值高达 6.17 mg/L, 是国内外一些流域水体氮浓度的 1.3~2.1 倍; 相比较芦江流域、武进港流域、流溪河流域、Galing

River,小浞江流域水体 TP 浓度较低,但比国内苕溪流域、樟溪流域和太子河流域及国外的 Massachusetts River、Biscayne Bay 河流分别高出 45%、25% 和 5%,而较国外 Massachusetts River、Biscayne Bay 河流浓度则高出 70% 和 95%。综上所述,与国内外同类研究相比,小浞江流域氮、磷浓度较高(表 3)。

表 2 小浞江流域水质状况(样本数 $n=30$)
Tab.2 Water quality in the Xiaojia River Basin

指标	最小值	最大值	均值±标准差	变异系数	水质类型
温度/℃	7.1	26.0	16.8±7.2	0.43	—
pH	6.20	7.87	6.89±0.32	0.05	—
DO/(mg/L)	3.81	12.68	7.41±2.47	0.33	Ⅱ类
TSS/(mg/L)	6.00	83.00	26.83±18.97	0.71	—
NH ₄ ⁺ -N/(mg/L)	0.63	3.25	0.72±0.74	1.03	Ⅲ类
NO ₂ ⁻ -N/(mg/L)	0.02	0.22	0.10±0.06	0.56	—
NO ₃ ⁻ -N/(mg/L)	0.52	3.75	2.41±0.74	0.31	—
Chl.a/(μg/L)	0.60	60.57	17.45±17.99	1.03	—
COD/(mg/L)	4.50	22.70	11.94±4.39	0.37	Ⅰ类
TP/(mg/L)	0.02	0.74	0.20±0.14	0.71	Ⅲ类
PO ₄ ³⁻ -P/(mg/L)	0.00	0.11	0.02±0.02	1.04	—
TN/(mg/L)	1.61	12.86	6.17±2.40	0.39	—

表 3 国内外地表水中氮、磷营养盐平均浓度对比
Tab.3 Comparison of average concentrations of nitrogen and phosphorus in the global surface waters

河流	NH ₄ ⁺ -N/ (mg/L)	NO ₂ ⁻ -N/ (mg/L)	NO ₃ ⁻ -N/ (mg/L)	TP/ (mg/L)	TN/ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ -P/ (mg/L)	参考文献
小浞江流域	0.72	0.10	2.41	0.20	6.17	0.02	本研究
苕溪流域	0.38	—	2.03	0.11	3.59	—	[14]
芦江流域	0.41	0.06	3.12	0.51	3.48	—	[9]
樟溪流域	0.07	—	0.48	0.15	3.01	—	[8]
太子河流域	0.38	0.09	3.14	0.19	3.75	—	[13]
武进港流域	4.08	—	—	0.24	4.74	—	[18]
流溪河流域	3.89	—	—	0.47	—	—	[19]
Biscayne Bay	0.19	0.42	—	0.01	—	—	[16]
Galing River	1.66	—	0.12	0.92	4.66	0.54	[20]
Gomti River	0.30	—	0.36	—	—	0.24	[17]
Massachusetts River	0.36	0.20	—	0.06	—	—	[15]

—表示未分析。

3.2 小浞江流域氮、磷空间分布特征和污染现状

空间分布上,小浞江流域中游各营养盐指标(NH₄⁺-N、TN、TP、PO₄³⁻-P、NO₂⁻-N)浓度要高于上游和下游,而 NO₃⁻-N 浓度在上游河段高于中下游。其中 TN 在中游的浓度分别是上游和下游的 1.3 和 1.1 倍;NH₄⁺-N 浓度在中游分别为上游和下游的 4.0 和 1.8 倍;TP 浓度在中游则分别是上游和下游的 1.8 和 1.2 倍(图 3)。

大量研究表明,土地利用类型对流域水质有重要影响,例如珠江流域中种植业是氮、磷污染的主要来源,其次为城镇污水、养殖业及农村污水^[21];樟溪流域内的种植业是流域水体氮、磷浓度超标的主要原因^[8],其次是人类活动导致氮、磷污染负荷增加。小浞江上游河段的 1[#]、2[#]采样点位于远郊区,周边主要为耕地与天然湿地,并分布有林地。一方面,林地对污染物有一定的净化吸收^[22],污染程度最轻,水质较为清洁,故氮、磷浓度较中下游低。3[#]、4[#]、5[#]、6[#]点位周边存在部分建设用地,少量建设用地的存在使得相应区域存在人

为污染来源,使个别点位氮、磷浓度超标,如 5# 点位 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度可达 2.74 mg/L. 小浈江流域中游主要位于近郊工业建设区,各采样点周边的土地利用类型以建设用地为主,占比为 38%~81%. 受工业活动和城镇居民生活废水排水影响,氮、磷浓度较高,如 7# 点位处于城镇建设用地区,人口密度大, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、TN 浓度在所有点位中最高,分别为 3.25 和 12.86 mg/L. 小浈江流域下游河段位于小港街道居民区,各采样点除 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 外,均比中游低,考虑主要为生活源的影响. 中下游河段水体污染成因与珠江流域水污染源特征分析具有相似性^[23]. 总体而言,小浈江流域氮、磷的空间分布为:中游 > 下游 > 上游. 在不同河段受不同程度污染源的影响,氮、磷浓度具有明显差异,中游河段水体污染最为严重.

图 3 小浈江流域水体氮、磷污染空间分布特征

Fig.3 Spatial distribution characteristics of nitrogen and phosphorus pollution in the Xiaojia River Basin

3.3 氮、磷污染的季节变化

从小浈江流域水体氮、磷的季节变化特征(图 4)来看, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、TN、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度在冬季(12 月)均高于夏季(6 月). 其中,冬季 TN 浓度显著高于夏季($P < 0.05$),是夏季的 1.5 倍. TP 浓度在夏、冬两季差异不大,分别为 0.23 ± 0.16 和 0.17 ± 0.11 mg/L,这与三峡库区汉丰湖 TN、TP 浓度冬季高于夏季的结果有所不同^[24],可能与小浈江流域夏季含磷污染物的输入增多有关. 已有研究表明水体中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 污染主要来自未处理或处理不完全的工业废水、生活污水以及有机垃圾和化肥施用,其中,最大来源是农业过量施用化肥^[25]. 小浈江流域水体中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、TN 浓度在冬季均高于夏季的原因可能为:一方面,冬季处于休耕期,农业氮、磷污染源少,冬季小浈江流域水质可能主要受城镇化面源污染,周边存在的车辆加工制造业可能存在污水偷排或小港街道生活区及商业区的少量未纳管生活废水导致流域中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 等指标浓度升高. 另一方面,冬季水温低,污染物自净消除能力低^[18];而夏季处于丰水期,雨量多,流域径流量大,对污染物具有稀释作用^[26].

3.4 水体富营养化评价

目前对湖泊和海洋的富营养化认识较早,而对小流域富营养化评判较少^[27]. 为了解小浈江流域水质的

图4 小浞江流域水体氮、磷浓度的季节变化

Fig.4 Seasonal variation of nitrogen and phosphorus concentrations in the Xiaojia River Basin

整体状况,采用适用于湖泊、水库、河流的水体富营养化评价综合指数 EI 值进行评价^[28]. 本研究选取 $Chl.a$ 、 TP 、 TN 、 COD 、 NH_4^+-N 、 $NO_2^- -N$ 、 $NO_3^- -N$ 、 DO 、 $PO_4^{3-} -P$ 、 DOC 共 10 个指标进行富营养化评价综合指数计算,结果见图 5. 小浞江流域 EI 在 16.30~33.29 之间,处于“贫”营养级和“中”营养级之间. 其中,上游河段 EI 值在 16.30~29.91 之间;中游河段 EI 值在 29.66~33.29 之间;下游河段 EI 值为 28.98~30.83. 富营养化程度表现为中游 > 下游 > 上游,这与氮、磷浓度空间分布具有一致性.

3.5 影响因素分析

3.5.1 土地利用对流域氮、磷污染的影响 大量研究表明,人类活动与土地利用密切相关,土地利用方式对水体氮、磷污染有重要影响. 采用 Spearman 进行相关性分析,结果(表 4)表明,采样点 100 m 缓冲区建设用地面积占比与

图5 小浞江流域水体富营养化综合评价指数

Fig.5 EI values in the Xiaojia River Basin

NH_4^+-N ($R^2 = 0.639$, $P < 0.05$)、 $NO_2^- -N$ ($R^2 = 0.591$, $P < 0.05$)、 TN ($R^2 = 0.674$, $P < 0.01$) 浓度呈显著正相关,而与 DO 浓度呈显著负相关 ($R^2 = -0.660$, $P < 0.01$). 建设用地主要包括城乡生活区、工业区、商业区等,城市面源污染和局部存在的偷排可能是影响流域中氮素污染的主要原因^[18]. 本研究中建设用地面积占比与 $NO_3^- -N$ 、 TP 浓度没有显著相关性,表明其可能还与其他污染来源有关^[18,29-30]. 耕地面积占比与 NH_4^+-N 、 $NO_2^- -N$ 、 TN 、 COD 、 $Chl.a$ 浓度呈显著负相关. 一般而言,耕地是流域污染的来源之一^[31]. 施用化肥中氮、磷可通过地表径流进入流域,导致氮、磷等营养物的浓度升高^[32]. 本研究中小浞江水质污染与耕地面积占比呈负相关,其原因可能与周边耕地处于荒置状态,没有肥料的施用,进入流域氮、磷污染较低,且耕地面积占比高,减少了建设用地占比,使污染物下降有关. 这也进一步表明,小浞江污染来源主要为城镇区域的人类活动. 湿地面积占比与 DO 浓度呈显著正相关 ($R^2 = 0.528$, $P < 0.05$),可见湿地对流域水质具有显著的吸收净化作用,增加湿地面积可降低流域的污染程度. 总体而言,小浞江氮、磷等指标变化主要与土地利用类型有紧密的关系,建设用地可能对流域污染产生重要影响.

小浞江流域的土地利用类型由原来的以非建设用地为主(73%)、建设用地为辅(27%),转变为建设用地增加近一倍. 主要增加的用地类型为工业用地和商业用地,并有进一步扩大的趋势,导致城市面源污染增加,相应地氮、磷的输入也在不断增多^[33]. 而根据近年小浞江区域污水处理总量分析,其处理规模已由最初的 1 万 m^3/d ,扩容到目前的 3 万 m^3/d ,近期将扩容至 4 万 m^3/d 的规模. 污水处理厂接收的废水量日益增

多,处理后排放的水量也相应成倍增加. 对 TN 的长期观测也表明,小浹江的 TN 浓度呈长期上升趋势,因此建设用地的增加对小浹江流域水质将造成一定的污染^[10].

采样点汇水区域内土地利用类型与氮、磷水质指标之间的相关性与 100 m 缓冲区内土地利用类型与水质指标的相关性存在很大不同. 汇水区域内建设用地区和湿地面积占比与水质指标之间无显著相关性 ($P>0.05$);耕地面积占比与 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 浓度呈显著正相关 ($R^2=0.598$, $P<0.05$);林地面积占比与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ($R^2=-0.594$, $P<0.05$)、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ ($R^2=-0.736$, $P<0.01$)、TP ($R^2=-0.663$, $P<0.01$)、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ($R^2=-0.533$, $P<0.05$)、COD ($R^2=-0.659$, $P<0.01$)、Chl.a ($R^2=-0.531$, $P<0.05$)浓度呈显著负相关,与 DO 浓度呈显著正相关($R^2=0.756$, $P<0.01$) (表 4). 一般而言,林地对氮、磷具有吸收和拦截作用,能够减少地表径流中氮、磷输入至流域的量^[34]. 因此,在汇水区域内,增加林地面积占比是减轻小浹江流域氮、磷污染的重要途径.

总体而言,在小浹江流域 100 m 范围内,控制建设用地规模和污染排放,是控制流域氮、磷污染主要途径. 在汇水区域内,增加林地植被的面积对减少氮、磷污染具有重要意义.

表 4 小浹江流域氮、磷浓度与采样点 100 m 缓冲区及汇水区域内土地利用类型面积占比的相关性分析

Tab.4 Correlation between nitrogen, phosphorus concentrations and land-use type ratio for 100 m buffer area of sampling sites in the Xiaojia River Basin

指标	建设用地	耕地	林地	湿地
$\text{NH}_4^+\text{-N}$	0.639 * (0.077)	-0.564 * (0.346)	-0.156 (-0.594 *)	-0.401 (0.068)
$\text{NO}_2^-\text{-N}$	0.591 * (0.365)	-0.812 ** (0.262)	-0.004 (-0.736 **)	-0.287 (-0.209)
$\text{NO}_3^-\text{-N}$	0.303 (0.105)	-0.361 (-0.123)	-0.313 (0.060)	-0.234 (-0.007)
TN	0.674 ** (0.170)	-0.673 ** (0.169)	-0.261 (-0.426)	-0.424 (-0.055)
TP	0.450 (0.028)	-0.510 (0.438)	-0.184 (-0.663 **)	-0.431 (0.317)
$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$	0.399 (-0.221)	-0.356 (0.598 *)	-0.262 (-0.533 *)	-0.412 (0.015)
DO	-0.660 ** (-0.318)	0.377 (-0.286)	0.295 (0.756 **)	0.528 * (-0.148)
COD	0.497 (0.153)	-0.740 ** (0.370)	0.020 (-0.659 **)	-0.214 (-0.083)
Chl.a	0.191 (0.296)	-0.646 ** (0.196)	0.097 (-0.531 *)	0.028 (-0.271)

* 表示显著性水平 0.05, ** 表示显著性水平 0.01. 括号外为采样点 100 m 缓冲区数据,括号内为汇水区域数据.

3.5.2 水质指标与环境因子的冗余分析 环境因子冗余分析(Redundancy Analysis, RDA),是一种排序方法,将样点投射到两条排序轴构成的二维平面上,通过样点的散集形态、在象限的分布等来反映研究区的特点. 通过 RDA 分析(表 5)可知,第 1 轴与第 2 轴特征值分别为 0.76 和 0.01,水质指标与环境因子相关系数分别为 0.91 和 0.58,所有典范轴的显著性检验 ($P<0.01$) 达到显著水平,这说明 4 种环境因子可以解释水质指标的大部分变化特征.

表 5 小浹江流域水质指标与环境因子的 RDA 分析结果*

Tab.5 Results of RDA analysis for water quality and environmental factors in the Xiaojia River Basin

River Basin RDA 排序概要	第 1 轴	第 2 轴	第 3 轴	第 4 轴
特征值	0.7586	0.0131	0.0047	0.0005
水质指标与环境因子相关系数	0.9102	0.5777	0.3887	0.3412
解释的水质指标组成的累积百分比	75.86	77.17	77.64	77.69
水质指标与环境因子关系累计百分比	97.65	99.34	99.94	100.00
所有典范轴的显著性测验	$F=8.7$	$P=0.002$		

* 表示 $P<0.01$.

RDA 表明,温度和 pH 位于第 1 象限,其他大部分水质指标(氮、磷等)均在第 2 象限(图 6). 已有研究表明,环境因素中的建设用地对各水质参数变化具有很高的解释度^[19],本研究结果符合上述特征. 环境因子中的建设用地面积占比位于第 2 象限,与 TN、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 等营养盐浓度呈正相关,与 DO 浓度呈显著

负相关. 耕地面积占比则位于第4象限, 与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 TN 、 COD 等指标呈负相关; DO 浓度与湿地面积占比呈显著正相关. 利用 RDA 线性模型进行冗余分析得到的结果与 Spearman 相关性研究结果(表4)具有一致性. 已有研究发现耕地对水质的影响具有不确定性^[15, 35], 农业活动中, 农药、化肥随地表径流汇入流域会使水体营养盐浓度增加, 但小浞江耕地处于休耕状态, 地表植被对污染物具有一定的吸附、拦截作用, 会对水质呈现一定程度的负效应.

图6 小浞江流域水质与环境因子的 RDA 排序图

Fig.6 RDA for water quality factors and environmental factors in the Xiaojia River Basin

根据《宁波市“污水零直排区”建设工作实施意见》,工业和城市生活废水都需纳入污水处理厂处理后方可排放. 近年在环保执法中也发现一些企业存在偷排和漏排现象. 对于农村生活废水,宁波市小港镇部分村已实现污水村级污水处理设施处理,但并未 100% 覆盖全体村落. 随着农村生活人口的减少,总体来看,农业生活污水向流域排放的量总体上来看是逐年减少的.

考虑到宁波市大部分城市生活污水与工业废水已经截污纳管,输入污水处理厂进行处理后再排放,小浞江的污染来源可能是由城市面源污染造成的;根据宁波市城区的地表径流观测数据, TN 、 TP 浓度分别为 $4 \sim 17$ 和 $0.09 \sim 2.10 \text{ mg/L}$ ^[36], 而一般农田的地表径流 TN 和 TP 浓度范围分别为 $1.4 \sim 1.5$ 和 $0.2 \sim 0.9 \text{ mg/L}$ ^[37]. 城市地表径流对流域 TN 、 TP 等指标的污染负荷大于农田地表径流. 另一方面,采样点周边可能存在的少量工厂偷排造成的点源污染,进入流域,造成流域水体营养盐浓度超标^[29],并且污水处理厂处理后的水对流域水质也可能产生一定影响^[37].

4 结论

1)小浞江流域内氮、磷污染超标,以氮污染最为严重,流域 TN 浓度为 $6.17 \pm 2.40 \text{ mg/L}$, TP 浓度为 $0.20 \pm 0.14 \text{ mg/L}$, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度为 $0.72 \pm 0.74 \text{ mg/L}$.

2)小浞江流域氮、磷营养盐具有明显的空间分布,以中游为污染最严重的区域;小浞江流域 TN 浓度在不同季节波动较大,且 TN 浓度在冬季与夏季存在显著差异 ($P < 0.05$),而 TP 浓度的波动较平稳.

3)相关性分析表明,100 m 缓冲区内建设用地面积占比是影响小浞江水质变化的主要影响因素,建设用地中面源污染及局部可能存在的点源污染是小浞江流域氮、磷污染的主要来源. 因此,100 m 缓冲区内控制建设用地的规模和污染排放是控制流域氮、磷污染的主要途径. 在汇水区域内,林地对减轻水质污染具有重要作用,增加林地植被的面积,对减少氮、磷污染具有重要意义. RDA 冗余分析表明,在 100 m 缓冲区建设用地面积占比对 TN 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度等指标具有重要影响.

致谢:感谢中国科学院城市环境研究所徐耀阳研究员在论文写作中给予的帮助和指导.

5 参考文献

- [1] Wang GX. The basic theory of urbanization and problems and countermeasures of China's urbanization. *Population Research*, 2013, **37**(6): 43-51. [王桂新. 城市化基本理论与中国城市化的问题及对策. 人口研究, 2013, **37**(6): 43-51.]
- [2] Yang LP. Water pollution characteristics and source apportionment in two representative watersheds in Zhejiang Province [Dissertation]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015. [杨丽萍. 浙江省两个典型流域水体污染特征及污染源解析研究 [学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2015.]
- [3] Anderson DM, Glibert PM, Burkholder JM. Harmful algal blooms and eutrophication: nutrient sources, composition, and consequences. *Estuaries*, 2002, **25**(4): 704-726.
- [4] Kahl JS, Nelson SJ, Fernandez I *et al.* Watershed nitrogen and mercury geochemical fluxes integrate landscape factors in long-term research watersheds at Acadia National Park, Maine, USA. *Environmental Monitoring & Assessment*, 2007, **126**(1/2/3): 9-25.
- [5] Allan JD. Landscapes and riverscapes: The influence of land use on stream ecosystems. *Annual Review of Ecology Evolution & Systematics*, 2004, **35**(1): 257-284.
- [6] Chen HM, Sun CX, Wu YQ. Analysis of trend of nutrient structure and influencing factors in Changjiang Estuary and its adjacent sea during 23 years. *Marine Environmental Science*, 2011, **30**(4): 551-545.
- [7] Wang P, Qi SH, Chen B. Influence of land use on river water quality in the Ganjiang basin. *Acta Ecologica Sinica*, 2015, **35**(13): 4326-4337. [王鹏, 齐述华, 陈波. 赣江流域土地利用方式对河流水质的影响. 生态学报, 2015, **35**(13): 4326-4337.]
- [8] Sun LM, Qiu QLL, Yang L *et al.* Distribution of nitrogen and phosphorus and its influence in Zhangxi Watershed of a peri-urban area in the Yangtze River Delta. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2018, **13**(4): 1673-5897. [孙丽梅, 裴钱玲琳, 杨磊等. 长三角城郊樟溪流域水体氮磷分布特征及其影响因素. 生态毒理学报, 2018, **13**(4): 1673-5897.]
- [9] Cao CL, Liang MQ, He GY *et al.* Fluorescent dissolved organic matter and its correlation with water quality in a urban river: A case study of Lujiang River in Beilun, Ningbo. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2018, **39**(4): 1560-1567. [曹昌丽, 梁梦琦, 何桂英等. 城镇化河流溶解性有机质的荧光特性与水质相关性: 以宁波市北仑区芦江为例. 环境科学, 2018, **39**(4): 1560-1567.]
- [10] Zhang FP, Zhao S, Zhou ZC *et al.* Relationship between changes of land use pattern and water quality in Fenghe river basin. *Bulletin of Soil and Water Conservation*, 2014, **34**(4): 308-312. [张福平, 赵沙, 周正朝等. 沔河流域土地利用格局与水质变化的关系. 水土保持通报, 2014, **34**(4): 308-312.]
- [11] Editorial board of "Water and wastewater monitoring and analysis method", Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China ed. Monitoring and analysis methods of water and wastewater: 3rd edition. Beijing: China Environmental Science Press, 1997. [国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法: 第3版. 北京: 中国环境科学出版社, 1997.]
- [12] Li ZY, Wang JY, Guo C. A universal index formula for eutrophic evaluation using a logarithmic power function. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, **30**(3): 664-672. [李祚泳, 汪嘉树, 郭淳. 富营养化评价的对数型幂函数普适指数公式. 环境科学学报, 2010, **30**(3): 664-672.]
- [13] Wang Q, Lu C, Fan ZP *et al.* Eutrophication and spatial distribution of N, P and chlorophyll-a in the Taizihe River Basin, Liaohe River Catchment. *J Lake Sci*, 2017, **29**(2): 297-307. DOI: 10.18307/2017.0205. [王琼, 卢聪, 范志平等. 辽河流域太子河流域 N、P 和叶绿素 a 浓度空间分布及富营养化. 湖泊科学, 2017, **29**(2): 297-307.]
- [14] Gao CJ. Influences of watershed land use on C, N, P export in Tiaoxi streams, Zhejiang province, China [Dissertation]. Beijing: China Academy of Forestry Sciences, 2013. [高常军. 流域土地利用对苕溪水体 C、N、P 输出的影响 [学位论文]. 北京: 中国林业科学研究院, 2013.]
- [15] Tu J. Spatially varying relationships between land use and water quality across an urbanization gradient explored by geographically weighted regression. *Applied Geography*, 2011, **31**(1): 376-392.
- [16] Carey RO, Migliaccio KW, Li Y *et al.* Land use disturbance indicators and water quality variability in the Biscayne Bay Watershed, Florida. *Ecological Indicators*, 2011, **11**(5): 1093-1104.
- [17] Singh KP, Malik A, Sinha S. Water quality assessment and apportionment of pollution sources of Gomti River (India) using multivariate statistical techniques—a case study. *Analytica Chimica Acta*, 2005, **538**(1): 355-374.
- [18] Zhang DW, Li YF, Sun X *et al.* Relationship between landscape pattern and river water quality in Wujingang Region, Taihu Lake Watershed. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2010, **31**(8): 1775-1783. [张大伟, 李杨帆, 孙翔等. 入太湖河流武进港的区域景观格局与河流水质相关性分析. 环境科学, 2010, **31**(8): 1775-1783.]

- [19] Ji DQ, Wen Y, Wei JB *et al.* Relationships between landscape spatial characteristics and surface water quality in the Liu Xi River watershed. *Acta Ecologica Sinica*, 2015, **35**(2): 246-253. [吉冬青, 文雅, 魏建兵等. 流溪河流域景观空间特征与河流水质的关联分析. 生态学报, 2015, **35**(2): 246-253.]
- [20] Lee I, Hwang H, Lee J *et al.* Modeling approach to evaluation of environmental impacts on river water quality: A case study with Galing River, Kuantan, Pahang, Malaysia. *Ecological Modelling*, 2017, **353**: 167-173.
- [21] Xu P, Lin YH, Yang SS *et al.* Input load to river and future projection for nitrogen and phosphorous nutrient controlling of Pearl River Basin. *J Lake Sci*, 2017, **29**(6): 1359-1371. DOI: 10.18307/2017.0608. [徐鹏, 林永红, 杨顺顺等. 珠江流域氮、磷营养盐入河量估算及预测. 湖泊科学, 2017, **29**(6): 1359-1371.]
- [22] Rong K, Chen XW, Chen ZB. SWAT simulation of vegetation restoration to the effect of non-point source pollution load. *Journal of Water Resources & Water Engineering*, 2010, **21**(3): 52-55. [荣琨, 陈兴伟, 陈志彪. 植被恢复对非点源污染影响的 SWAT 模拟. 水资源与水工程学报, 2010, **21**(3): 52-55.]
- [23] He LP, Zhang X, Chen S. An analysis of water pollution situation and its main causes in Pearl River Basin. *Environmental Science Survey*, 2012, **31**(3): 24-28. [和丽萍, 张兴, 陈晟. 珠江流域水污染现状与主要问题成因分析. 环境科学导刊, 2012, **31**(3): 24-28.]
- [24] Huang Q. The research of temporal and spatial variation of water quality and affecting factors in Hanfeng Lake [Dissertation]. Chongqing: Southwest University, 2015. [黄祺. 汉丰湖水质时空变化及其影响因素研究[学位论文]. 重庆: 西南大学, 2015.]
- [25] Zheng BH, Cao CJ, Qin YW *et al.* Analysis of nitrogen distribution characters and their sources of the major input rivers of three Gorges Reservoir. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2008, **29**(1): 1-6. [郑丙辉, 曹承进, 秦延文等. 三峡水库主要入河河流氮营养盐特征及其来源分析. 环境科学, 2008, **29**(1): 1-6.]
- [26] Wei L. The study on spatial-temporal characteristics of water quality and water environment quality in Jinhai Reservoir [Dissertation]. Hohhot: Inner Mongolia Agricultural University, 2015. [魏乐. 金海水库水质时空变化特征及水环境质量研究[学位论文]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2015.]
- [27] Wang Y, Jiang X, Li YF *et al.* Spatial and temporal distribution of nitrogen and phosphorus and nutritional characteristics of water in Dongting Lake. *Research of Environmental Sciences*, 2014, **27**(5): 484-491.
- [28] Shan BQ, Jian YX, Tang WZ *et al.* Temporal and spatial variation of nitrogen and phosphorus and eutrophication assessment in downstream river network areas of North Canal River Watershed. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2012, **33**(2): 352-358. [单保庆, 菅宇翔, 唐文忠等. 北运河下游典型河网区水体中氮磷分布与富营养化评价. 环境科学, 2012, **33**(2): 352-358.]
- [29] Yu SY, Xu ZX, Wu W *et al.* Spatial variation of water quality and its response to landuse in the Beiluo River Basin. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, **34**(5): 1309-1315. [于松延, 徐宗学, 武玮等. 北洛河流域水质空间异质性及其对土地利用结构的响应. 环境科学学报, 2014, **34**(5): 1309-1315.]
- [30] Zhang FP, Zhao S, Zhou ZC *et al.* Relationship between changes of land use pattern and water quality in Fenghe river basin. *Bulletin of Soil and Water Conservation*, 2014, **34**(4): 308-312. [张福平, 赵沙, 周正朝等. 沔河流域土地利用格局与水质变化的关系. 水土保持通报, 2014, **34**(4): 308-312.]
- [31] Lenat DR, Crawford JK. Effects of land use on water quality and aquatic biota of three North Carolina Piedmont streams. *Hydrobiologia*, 1994, **294**(3): 185-199.
- [32] Withers PJ, Jarvie HP. Delivery and cycling of phosphorus in rivers: a review. *Science of the Total Environment*, 2008, **400**(1/2/3): 379-395.
- [33] Wang JY. Study on the spatial and temporal variations of surface water, air and soil environmental quality during rapid urbanization in Shanghai [Dissertation]. Shanghai: East China Normal University, 2007. [汪军英. 上海快速城市化过程中地表水、大气和土壤环境质量的时空变迁研究[学位论文]. 上海: 华东师范大学, 2007.]
- [34] Sliva L, Williams DD. Buffer zone versus whole catchment approaches to studying land use impact on river water quality. *Water Research*, 2001, **35**(14): 3462-3472.
- [35] Zhang YJ, Chen S, Peng LH. Relationships between land use pattern and surface water quality in the plain river network area: A case study of Wujiang in Jiangsu Province. *Resources Science*, 2009, **31**(12): 2150-2156. [张殷俊, 陈爽, 彭立华. 平原河网地区水质与土地利用格局关系——以江苏吴江为例. 资源科学, 2009, **31**(12): 2150-2156.]
- [36] Shen LQ. Effects of small catering business on surface runoff quality in Ningbo. *Journal of Ningbo University of Technology*, 2016, **28**(4): 1008-7109. [沈柳倩. 小型餐饮对宁波城市地表径流水质的影响. 宁波工程学院学报, 2016, **28**(4): 1008-7109.]
- [37] Xiang SL. Nitrogen and phosphorus migration and loss of surface runoff in Ganjiang river watershed. *Ecology and Environmental Sciences*, 2013, **22**(7): 1201-1207. [向速林. 赣江流域农田地表径流氮磷迁移与流失研究. 生态环境学报, 2013, **22**(7): 1204-1207.]