

DOI:10.3969/j.issn.1004-6933.2014.05.001

氮在环境介质中的迁移转化研究进展

阳立平^{1,2}, 曾凡棠¹, 黄海明³, 熊 蕾⁴, 禹 琪¹, 汪中洋¹

(1. 环境保护部华南环境科学研究所 广东 广州 510655; 2 中国科学院广州地球化学研究所 广东 广州 510640;
3. 燕山大学环境与化学工程学院 河北 秦皇岛 066004; 4 吉首大学生物资源与环境工程学院 湖南 吉首 416000)

摘要: 介绍氮在环境介质中的各种形态分布及相互之间的转化, 概述氮转化的途径及机理, 综合分析氮迁移转化的影响因素, 归纳研究氮迁移转化机理的模型, 提出氮污染物的控制措施以及今后的研究重点。

关键词: 氮; 环境介质; 迁移转化; 污染控制; 综述

中图分类号: X132 文献标志码: A 文章编号: 1004-6933(2014)05-0001-08

Advances in research of migration and transformation of nitrogen in environmental media

YANG Liping^{1,2}, ZENG Fantang¹, HUANG Haiming³, XIONG Lei⁴, YU Qi¹, WANG Zhongyang¹

(1. South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environmental Protection, Guangzhou 510655, China;

2. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

3. College of Environmental and Chemical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China;

4. College of Biology and Environmental Sciences, Jishou University, Jishou 416000, China)

Abstract: In this paper, distribution of nitrogen species in the environmental media and the transformation between the different species are described. The pathway and mechanism of transformation of nitrogen are summarized. The factors influencing the transformation and migration of nitrogen are comprehensively analyzed. Models of migration and transformation of nitrogen are summarized. Measures for nitrogen pollution control are put forward and future research focuses are proposed.

Key words: nitrogen; environmental media; migration and transformation; pollution control; review

水体富营养化是一个全球性的环境问题^[1],也是当前我国水体面临的最为突出的环境问题之一。在外源负荷得到有效控制的同时,对内源负荷的控制也越来越引起人们的重视。内源主要指蓄积于水体中的沉积物或底泥中的氮磷。在一定的环境条件下,沉积物或底泥中蕴藏的营养盐可以向上覆水体释放^[2],释放能力的大小主要取决于水体沉积物及其上覆水体的物理化学和生物特性的改变。在水体底泥营养盐释放风险的研究中,沉积物的物理和化学的特性(包括其含量和地球化学形态)是影响沉

积物中氮磷营养要素迁移、转化以及生态效应的重要参数^[3]。本文主要对氮在环境介质中的分布、转化及影响因素的研究做一归纳总结,并提出氮污染的控制措施。

1 氮的形态分布

1.1 沉积物中氮的形态

沉积物中氮的化学形态包括有机态和无机态及其细分态($\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$)。在 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 同时存在的条件下, $\text{NH}_3\text{-N}$ 被浮游植物优先

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务专项(PM-ZX021-201211-093); 秦皇岛市科技支撑项目(201302A226)

作者简介: 阳立平(1975—)男, 博士, 研究方向为水污染控制。E-mail: oy5086@163.com

通信作者: 曾凡棠, 研究员。E-mail: zengfantang@scies.org

吸收^[3],其次才吸收 $\text{NO}_3^- \text{-N}$,因此, $\text{NH}_3 \text{-N}$ 浓度水平直接决定着浮游生物的生长状况,进而成为水体富营养化产生各种危害的关键因素。掌握水体中氮的不同形态的浓度水平,对于有效预防富营养化发生的意义重大。此外,可以根据沉积物中 $\text{NH}_3 \text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度的对比分析,来判断沉积物的氧化还原状态。沉积物的还原程度高,反硝化作用和氨化作用就强烈,沉积物中 $\text{NH}_3 \text{-N}$ 的浓度就相对较高^[4]。

1.2 氮的垂直分布及各形态间的分配关系

全球大多数海洋地球化学家普遍认为,氮在水体中的浓度和分布特征决定着水体的初级生产力,并进一步影响整个水生生态系统。为了更好地掌握氮的地球化学循环规律,有必要对它们在沉积物中的分布特征和各形态间浓度分配的关系进行研究。

无机氮的浓度在沉积物表层一般都随着深度的增加而增大,在次表层则一般趋于稳定或变化较小,而有机氮的垂直分布情况正好相反,并且随着深度的增加,这种对应的分布性更趋明显。大亚湾沉积物中氮等营养盐的分布^[5]、芬兰海湾东部沉积物中营养盐的分布状况^[6]都大致符合这一规律。这主要是由于微生物大多在沉积物的表层生存,表层中有机态的氮浓度会随着深度的加深而减小。在次表层以下,由于沉积作用和微生物数量减少等原因,有机态的氮浓度往往保持稳定,变化不大^[7]。

沉积物中无机氮的主要形式是 $\text{NH}_3 \text{-N}$,其次是 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 。我国大亚湾沉积物中的 $\text{NH}_3 \text{-N}$ 达到无机氮的96%^[8]。沉积物中氮的形态分布主要与沉积物中生物作用大小、氧化还原状况及水动力状况等多种因素有关。

2 氮迁移转化的途径

氮在单一水体、土壤、沉积物或底泥中,或者在它们的界面上,通过各种途径发生转化。氮转化的途径和形式比较复杂,下面对几种典型环境体系中氮的转化途径做一介绍。

2.1 高效藻类塘中 $\text{NH}_3 \text{-N}$ 的转化途径

高效藻类塘水体中 $\text{NH}_3 \text{-N}$ 转化的主要途径包括:①硝化和反硝化作用。② $\text{NH}_3 \text{-N}$ 挥发。污水中的 $\text{NH}_3 \text{-N}$ 主要以 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 和 NH_3 形式存在,其浓度一般保持一定的平衡,但若加以搅拌、曝气等,水中的 NH_3 将向大气转移。 pH 值和水温是影响 $\text{NH}_3 \text{-N}$ 挥发的首要因素,风速、水质和混合状态等则会影响到传质速率。③藻类同化吸收。藻类生长优先使用 $\text{NH}_3 \text{-N}$,这是由于 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 还原成 $\text{NH}_3 \text{-N}$ 后藻类才能同化利用,这个过程需硝酸盐还原酶参与,并消耗较

多能量。藻类利用 $\text{NH}_3 \text{-N}$ 合成细胞的过程实际上是 $\text{NH}_3 \text{-N}$ 转化为颗粒有机氮的过程。④ $\text{NH}_3 \text{-N}$ 沉淀。水体或底泥中正磷酸盐和 $\text{NH}_3 \text{-N}$ 可以生成沉淀物如 CaNH_4PO_4 和 MgNH_4PO_4 。 MgNH_4PO_4 为碱式盐,在酸性条件下易溶解。在 MgNH_4PO_4 的沉淀中,理想投加比是 $\text{Mg}:\text{P}:\text{N}=1.3:1:1$ 。钙浓度不是 $\text{NH}_3 \text{-N}$ 沉淀反应的控制因素,沉淀反应的限制因素是 pH 。正磷酸盐和 $\text{NH}_3 \text{-N}$ 生成的沉淀物属碱式盐, $\text{pH}=8$ 是 $\text{NH}_3 \text{-N}$ 与正磷酸盐形成沉淀的 pH 临界值,即当 $\text{pH}>8$ 时, $\text{NH}_3 \text{-N}$ 与正磷酸盐形成沉淀;而当 $\text{pH}<8$ 时,沉淀便发生解析。

一般来说,硝化作用是 $\text{NH}_3 \text{-N}$ 转化的最主要途径,占 $\text{NH}_3 \text{-N}$ 总转化量的50%以上;其次为藻类同化吸收及其他途径。 $\text{NH}_3 \text{-N}$ 挥发在夏季最为明显,但挥发对去除 $\text{NH}_3 \text{-N}$ 的贡献有限。

2.2 沟渠中氮的转化途径

沟渠中氮的转化主要有3个方面:不同物理化学状态下 $\text{NH}_3 \text{-N}$ 的转化和平衡;土壤中 $\text{NH}_3 \text{-N}$ 的挥发、淋溶和反硝化作用;有机态氮的矿化、硝化、无机氮的生物固定、硝化和氨化作用等。 TN 的吸附性差,具有易溶性,使得通过渗滤流失的数量占输出负荷的79%。在特定条件下,降雨径流对氮的输出具有重要影响作用。土壤渗漏是 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 向沟渠快速迁移的重要途径,在暴雨期,地表径流中 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 占输出主导地位。在沟渠中,大约44%左右的 TN 以溶解性有机氮存在,大约15%的 TN 以颗粒态存在。

2.3 沉积物-水体界面的氮迁移与转化

沉积物-水体界面的0~2cm处是沉积物与水体之间氮等营养成分循环的一个主要场所^[9]。沉积物与水体中氮的吸附与释放存在一定的关系,氮、磷之间的转化也不是孤立的,也存在一定的关系^[10]。

氮在湖泊沉积物-水体界面的迁移和交换是一个复杂的生物化学过程,硝化和反硝化作用是沉积物-水界面氮迁移和交换的主要形式^[11]。水土界面的硝化和反硝化反应是垂向分层进行的,硝化和反硝化反应只在沉积物顶部厚度仅几厘米的薄层内发生^[12]。在富氧条件下,沉积物中的有机氮化物经矿化作用,生成 NH_4^+ 、 NO_3^- 等无机离子,扩散进入上覆水体中,提高了水体氮浓度和营养水平;而上覆水中的 NO_3^- 等也能反向扩散进入沉积物的厌氧层中,经反硝化还原成 N_2O 、 N_2 等散逸进入大气。这种脱氮过程是清除水体氮负荷的最彻底的、唯一的有效机制,通过反硝化作用去除的内源氮负荷,可达外源性氮输入总量的一半以上^[13]。反硝化强度与水土界面微环境有关。沉积物对水体中的 NO_3^- 等呈负释放性能,即降低上覆水体的 NO_3^- 浓度^[11]。

当水体中 NO_3^- 浓度增加时, 沉积物厌氧层的反硝化作用加剧, 较多的 NO_3^- 进入沉积物厌氧层, 水体中 NO_3^- 浓度下降; 而当上覆水中 NO_3^- 浓度变低时, 沉积物厌氧层的反硝化作用减缓, 上覆水中的 NO_3^- 扩散进入沉积物的数量减少, 从而对水体生态系统营养水平起到调节作用。

2.4 土壤中氮素的转化

氮素在土壤中的转化可归纳为以下 3 个方面: 一是存在于不同物理化学状态下氮的转换和平衡, 是黏土矿物表面固定态氮和液相氮之间的转换; 二是土壤中氮素的损失, 由氮的挥发、淋洗、反硝化作用形成的气态氮的散发所造成; 三是有机态氮的矿化、硝化, 无机态氮的生物固定、硝化, 有机含氮化合物的氨化作用, 等等, 其中以硝化作用为主^[14]。

土壤中的黏粒含量对氮素转化有比较重要的影响: 土壤中黏粒含量增高, 土壤对 NH_4^+ 的吸附性增加, 减少了氮的淋溶迁移损失, 有利于氮肥的有效使用; 另一方面, 随着土壤中黏粒含量的增高, 水-土系统的厌氧程度提高, 有利于反硝化作用的进行。因此, 防止地下水 NO_3^- 污染的有效方法是保持一定厚度的厌氧层, 增加反硝化作用过程, 以去除 NO_3^- 对地下水的污染。

3 氮迁移转化的影响因素

处于水体、沉积物、土壤等环境介质中的氮在不断的迁移与转化当中, 诸多的因素影响氮元素在环境介质中的总量与形态, 这些因素共同作用使得氮在环境介质中的转化受到多种因素的交叉影响。

3.1 DO

DO 作为水体的一个重要指标, 一般认为, 无论 DO 水平如何, 底泥中的氮都会向上覆水体释放。但在不同 DO 水平下, 不同氮化合物形态呈现出不同的变化规律。厌氧条件下, 沉积物向上覆水释放大量的 NH_4^+-N ^[15]。当 DO 处于其他条件, 体系处于弱氧化状态, 硝化反应占主导地位, 上覆水和沉积物氧化层中的 NH_4^+-N 易被硝化细菌氧化为 NO_2^--N 和 NO_3^--N , 导致水体中 NH_3-N 呈下降趋势。硝化反应在使 NH_4^+-N 质量浓度下降的同时, 也可造成 NO_3^--N 质量浓度的增加^[16]。

3.2 光照和温度

光照通过对水中微生物和藻类的固氮和光合作用产生影响, 进而影响水中 NO_3^--N 的浓度和反硝化作用。相比于黑暗条件, 光照条件下的水中 NO_3^--N 累积浓度高, 表现出 TN 上升趋势^[17]。光照作为水生植物生长和分布最重要的限制因子之一, 不同的

光照强度和光照时间, 将影响水生植物的光合作用, 从而对水体中氮素的形态分布产生影响。

温度可通过直接影响微生物酶的活性来影响氮素不同形态的分布。在一定温度范围内, 温度越高, 氮元素的转化速率越大。研究^[18-19]发现, 温度高的地方硝化-反硝化速率高, 温度低的地方则反之。硝化过程是在 O_2 和微生物参与下的放能过程, 所以散热有利于硝化。脱硝化过程为吸热反应, 较高温度可促进脱氮作用。

3.3 pH 值

王新为等^[20]研究表明: 在适宜的温度下, 较高的 pH 值可使硝化细菌的代时缩短, 提高生长繁殖速度。亚硝酸细菌对环境碱性物质的需求较大, pH 值升高有利于提高亚硝酸细菌氧化 NH_3-N 的速度。随着硝化反应的进行, pH 值会很快下降, 一旦 pH 值超出其适应范围, 硝化细菌活性便急剧下降。虽然固定化微生物的 pH 值适应范围较活性污泥宽, 但在碱度不足的情况下, 硝化速度会受到严重影响, 因此, 要改变水体中氮素不同形态的分布。硝化反应适宜的 pH 值范围为 7.0~8.5^[21]。

李绪谦等^[22]研究表明, pH 值对黏土层去除 NH_4^+-N 污染有一定影响, 在 pH 值较高的情况下, 与 NH_4^+-N 吸附竞争较强的 H^+ 较少, 有利于 NH_4^+-N 的去除。但当 pH 值降低时, 游离的 H^+ 增加, 被吸附在土层中的 NH_4^+-N 将会因 NH_4^+-N 解吸再次返回地下水中, 形成二次污染源。

3.4 扰动

扰动包括自然扰动(风浪)、人类因素(船舶的航行或渔猎、养殖等)扰动以及生物扰动。对浅水湖泊来说, 扰动是影响上覆水与沉积物之间氮的行为的重要因素。钱嫦萍等^[23]对比静置和通过振动使沉积物发生再悬浮时氮的交换行为, 发现在沉积物不断发生再悬浮的过程中, 水体中三态氮(即 NH_4^+-N 、 NO_3^--N 和 NO_2^--N) 的质量浓度明显增加。其中 NO_3^--N 变化最为显著, 升高的质量浓度值达 11.869 $\mu\text{mol/L}$, NH_4^+-N 的质量浓度则增长 2.1713 $\mu\text{mol/L}$, NO_2^--N 的释放约为 0.2 $\mu\text{mol/L}$ 。同时再悬浮作用对沉积物-水界面三态氮的环境地球化学行为也有一定的影响。与静置状态相比, NH_4^+-N 和 NO_3^--N 表现出与静置状态截然相反的变化规律。 NO_2^--N 受多种因素的影响, 变化比较复杂, 初期与静置状态相反, 而后期则与静置状态表现一致。再悬浮颗粒物的浓度也是制约沉积物-水界面三态氮变化的主要因子之一。

3.5 生物

在氮的迁移转化过程中, 微生物起到至关重要

的作用。矿化作用、硝化作用和反硝化作用都离不开微生物的活动。在硝化过程中,亚硝化细菌的作用首先主导 NH_4^+ 向 NO_2^- 的转化, NO_2^- 产生后,又在硝化细菌作用下转化为 NO_3^- 。在反硝化过程中,土壤中的化能异养型反硝化细菌在通气不良、缺少氧气的条件下,把水体、沉积物、土壤和植被中的氮转化成气态氮,归还到大气中。这去除水环境中氮素的最好手段。

水体中的沉水植物能够有效去除水体中 N、P 营养盐,改善水质。沉水植物如微齿眼子菜和金鱼藻,在 TN 水平恒定的情况下,对水环境中的有机氮化合物具有明显的降解作用,而穗状狐尾藻在生命活动过程需要向水环境释放大量的无机氮化合物,因此使水环境中 TN 水平显著提高^[24]。总的来说,就水环境中氮元素而言,各自分布水域内的 TN 水平与无植物水域差异并不显著,但各态无机化合物氮的变化却较为明显,且变化趋势各异。

3.6 沉积物性质

沉积物的粒度是控制沉积物中污染物分布的主要因素之一,也是影响氮素生物地球化学循环的一个关键因素^[25]。沉积物粒度的大小与水动力强度相适应,间接影响其所携带污染物的最终归宿^[26]。沉积物细颗粒部分对氮循环的可能贡献占绝对的主体,是粗颗粒部分的几倍到几十倍^[27]。不同粒度的沉积物对氮的富集程度不一样,参与循环的氮的比例也不同。随着沉积物粒级由粗到细,总可转化态氮以及各形态可转化态氮含量均呈逐渐增加趋势^[28]。可交换态氮含量受到沉积物有机质含量和粒度的影响,其在细软的黏土质软泥和粉砂质黏土软泥中的含量要高于较粗粉砂质地沉积物^[29]。

不同粒级沉积物对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的吸附量大小顺序为:黏粒 > 粉粒 > 细砂 > 粗砂,不同粒级沉积物的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 解吸比例大小顺序为:粗砂 > 细砂 > 粉粒 > 黏粒。沉积物对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的比表面积活化吸附分配系数与松结态腐殖质相关性最大,比表面积活化饱和和吸附量与稳结态腐殖质相关性最大,其次与紧结态腐殖质相关。黏粒和粉粒级沉积物的腐殖质含量远远高于粗沙,在稳结态和紧结态腐殖质所形成的团聚体结构中存在的孔隙填充方式 $\text{NH}_3\text{-N}$ 吸附,是导致黏粒和粉粒级沉积物饱和和吸附量较大、解吸比例较低的根本原因。黏粒级和粉粒级沉积物所吸附的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 是氮素循环的重要组成部分^[30]。

沉积物对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的吸附系数与沉积物中的总有机碳 (TOC) 含量有良好的相关关系^[31],有机质或有机-无机复合体控制着沉积物对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的吸附行为^[32]。经过氧化氢去除有机质的沉积物对 $\text{NH}_3\text{-N}$

N 的吸附能力大大降低^[33]。表层沉积物中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的释放量随着水土质量比的增加而增加,水土质量比越大,越有利于沉积物中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的释放^[34]。

3.7 土地利用方式

氮的输出以 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 为主,在单一土地利用结构中,不同地表径流中的溶解态氮浓度的差别较大,村庄最高,其次是坡耕地、林果地、荒草坡。国外已有研究表明,径流水中氮的浓度 94% 与农地、林地的面积有关,径流水中氮素浓度与林地面积比例呈显著的线性相关。随着林地面积的增加, $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、TN 的平均浓度都成比例地减少。随着水塘面积的减少, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度成比例地降低,而 $\text{NH}_3\text{-N}$ 没有减少,这可能是因为,在厌氧条件下 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 被还原,水下部分的脱氮作用也会减少 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的浓度。在不同土地利用结构中,如林地-耕地、草地-耕地,随着林地/草地所占比例的增加,径流中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的浓度降低,而径流中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的浓度随着耕地百分比的增加而升高。由此表明,林地/草地对氮污染物有一定的截留作用。

3.8 降雨

人工降雨模拟实验研究表明,氮 (TN、水溶性 TN) 的输出速率与降雨径流过程呈递减变化。总氮与径流量对地表的侵蚀能力呈正相关,其浓度的递减规律呈抛物线形,并随降雨强度的增大而增大。研究发现,在单次降雨-径流过程中,各种形态氮的污染物浓度在降雨产流初期较高,随降雨持续时间延长而略有下降。可溶性污染物浓度变化幅度较小,在整个降雨-径流过程中呈较平缓的波浪式变化。

3.9 施肥及耕作方式

土壤对氮肥有一个最佳吸收量,当使用量超过最大吸收量时就会在土壤中富集形成污染。研究发现,土壤中氮素的利用效率与土壤使用的深度和方式具有密切关系,氮素利用效率越高,养分流失的潜力越小。一般为:“平施+表施(1~2 cm)” > “聚施+底施(45 cm)” > “聚施+中施(25 cm)” > “聚施+表施”。化肥使用方式,如固态、液态施肥对养分的流失影响较大。固态施肥的土壤中有有效氮将比液态方式持续更长的时间。液态施肥可迅速为农作物生长提供有效养分,但持续的时间相对较短,农作物生长后期将会缺乏养分。施肥后氮素在水稻田中的流失情形更加复杂。研究表明,无机氮肥是稻田水中总氮的主要来源。

由于我国南北气候存在差异,作物的种类和耕种方式也不同,这些因素都会影响到土壤氮素的流失。不同耕作方式下土壤氮素流失总量差异显著,以顺坡农作方式最高,其次为水平草带和水平沟农

作方式,再次为等高农作和休闲处理农作方式,最低的为等高土埂农作方式。水平草带农作、水平沟农作、等高农作、休闲处理农作和等高土埂农作等农作方式分别能减少土壤氮素流失总量的 43.46%、46.55%、71.36%、77.05% 和 87.92%,主要原因是这些农作方式能有效减少泥沙和径流流失量,随径流流失和泥沙流失的氮素也相应地减少。

4 氮迁移转化的模型及定量研究

非点源污染在近 30 年受到了广泛关注,非点源污染模型是其中的主要研究领域之一^[35]。非点源污染模型通过对整个流域系统及其内部发生的复杂污染过程进行定量描述,帮助分析非点源污染产生的时间和空间特征,识别非点源污染主要来源和迁移路径,预报污染的产生负荷及其对水体的影响,并评估土地利用变化以及不同的管理措施与技术措施对非点源污染负荷和水质的影响,旨在为流域规划和管理提供决策依据。

自 20 世纪 70 年代中后期以来,随着对非点源污染物理化学过程研究的深入和对非点源污染过程的广泛监测,机理模型逐渐成为非点源模型开发的主要方向。著名的机理模型有模拟城市暴雨径流污染的 SWMM、STORM,模拟农业污染的 ARM,以及流域模型 ANSWERS 和 HSP 等。美国农业部农业研究所开发的 GREAMS 模型奠定了非点源模型发展的里程碑,该模型首次对非点源污染的水文、侵蚀和污染物迁移过程进行了系统综合。

20 世纪 90 年代后期,随着计算机技术的飞速发展和 3S 技术在流域研究中的广泛应用,一些功能强大的超大型流域模型被开发出来,这些模型已不再是单纯的数学运算程序,而是集空间信息处理、数据库技术、数学计算、可视化表达等功能于一体的大型专业软件。其中比较著名的有美国国家环保局开发的 BASINS 和美国农业部农业研究所开发的 AGNPS 98 等。

降雨径流过程、水文过程、侵蚀过程和污染物的迁移转化过程是决定非点源污染特征的主要过程,因此,非点源模型通常由水文子模型、土壤侵蚀子模型和污染物迁移转化子模型构成。

4.1 水文子模型

水的运动为污染物提供了迁移的介质和能量,因此水文路径也是污染物迁移的路径,对其描述的合理性和准确性直接影响非点源污染模型的模拟结果。早期的非点源水文模型多以模拟地表径流为主,对侧向壤中流则考虑的不多。典型的模型包括 GREAMS、CNPS、ANSWERS 和早期的 AGNPS 模型,

它们都采用美国农业部水土保持局开发的 SCS 水文模型来计算暴雨径流。后来的 SWRRB 和 EPIC 模型增加了对侧向壤中流的模拟,SWAT 模型更增加了对浅层地下水的模拟。美国 EPA 组织开发 HSPF 模型,采用斯坦福流域水文模型,涉及十余个水文过程。但采用如此复杂的水文模型建立非点源模型的并不多见。

4.2 土壤侵蚀子模型

非点源模型中土壤侵蚀的主要过程是指降雨侵蚀。目前,很多非点源污染模型采用通用土壤流失方程及其改进形式作为侵蚀子模型。该模型是一个考虑了降雨侵蚀力因子、土壤可蚀性因子、地形因子、作物管理因子及土壤侵蚀控制措施因子等 5 个因素的统计模型。相反,CREAMS、ANSWERS 和 HSPF 等模型则采用了更具机理性的侵蚀模型,侵蚀过程被分为雨滴溅蚀、径流冲蚀和径流运移等若干个子过程,并分别进行模拟。20 世纪 80 年代后期,美国 USDA 开发了新一代机理型的土壤侵蚀模型——WEPP。该模型对影响土壤侵蚀的气象、水文和水力学条件以及土壤侵蚀的机械过程等进行了全面模拟,使其各步演算都具有明确的物理意义,从而提高模型精度创造了必要的条件。尽管对输入数据的大量需求影响了目前该模型的广泛应用,但是随着空间地理信息技术的飞速发展,数据将不再是模型应用的障碍。

4.3 污染物迁移模型

污染物的迁移过程不仅与水文条件和侵蚀条件有关,还与污染物在土壤中的物理形态、化学形态以及分布等密切相关。而污染物各物理形态、化学形态之间的转化以及在土壤中的分布的变化过程是十分复杂的,这给非点源污染模型提出了十分棘手而又极富挑战性的课题。非点源模型对污染物迁移的模拟可分为 2 类,一类是不考虑污染物的平衡过程,认为污染物在土壤中的含量是恒定的,典型的有早期的 AGNPS 模型和 CNPS 模型等,这类模型往往只将污染物根据物理形态划分为溶解性和非溶解性 2 种,根据土壤侵蚀量和暴雨径流量来计算这 2 种形态污染物的负荷。另一类是考虑污染物平衡过程,即土壤中污染物的状态和含量是受到各种过程影响的,如 GRSAMS 模型在对氮的模拟中,考虑了地表径流流失、入渗淋失、化肥输入等物理过程,有机氮矿化、反硝化等化学过程以及作物吸收等生物过程的影响,氮除了具有溶解和非溶解 2 种物理状态外,还分为有机氮、作物氮和硝酸盐氮 3 种化学状态。EPIC 和 SWRRB 模型中则增加了氮的生物固定、无机氮向有机氮的转化以及溶解性氮随侧向壤中流迁移等过程。

有机氮又被划分为活泼有机氮和惰性有机氮 2 种状态。SWAT 模型在 EPIC 模型的基础上又增加了对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 挥发过程的模拟。而 HSPF 模型对氮平衡的模拟更为复杂,有机氮也被划分为溶解性和非溶解性 2 种,并且通过吸附与解吸过程相互转化。

5 氮污染控制措施

水体中氮富营养化的治理措施主要包括外源性污染控制和内源性营养本底情况及其演化历史的重建。在面源等外源性污染负荷逐渐得到控制的前提下,应将治理重点放在内源性污染的控制和治理上。

氮素的垂直迁移是造成地下水源污染的重要根源^[36-39],因此,对土壤溶质的下渗过程的研究,成为目前农业非点源污染研究中的又一热点^[40]。国际上始终重视对各种生化抑制剂的研究,以期通过抑制土壤微生物及其酶的活性,调控土壤氮素迁移转化形态,达到减少氮素对水环境的污染,提高氮素利用率的目的。

$\text{NO}_3^- \text{-N}$ 是农田向地下水体输送氮的主要形态,因此,控制或延缓 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 向 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的转化有助于减少土壤氮素向水体的迁移。而施用硝化抑制剂是延缓 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 向 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 转化,提高氮素利用率,减少淋失的重要对策之一^[41]。

目前内源负荷控制方法主要有底泥疏浚、引水清污、深层水的排放等物理化学方法,以及生态修复等^[2]。利用水生植物进行生态修复,净化效果良好,经济效益好,能耗低,简单易行,有利于重建和修复良好的水生生态系统,正日益受到人们的关注^[42-43]。

6 问题与展望

自 20 世纪 80 年代以来,沉积物的氮释放及其对水环境的影响日益受到关注,至今仍然是研究的热点^[44]。我国 20 世纪 80 年代后期开始从事这方面的研究工作,开展了沉积物中的氮向水体的释放速率的实验室模拟研究,并研究影响沉积物中营养盐释放的环境因子,如,水中 DO、pH、氧化还原电位、温度、生物及水体的扰动等,但因实验方法和湖泊环境的差异,所获结论有时有较大差异,而且对环境因素的影响机制尚不完全清楚。而如何定量地研究湖泊特别是浅水湖泊中沉积物-水界面的交换乃至内源负荷的文献不多见。国外采用最多的方法是水下原位模拟法,不仅可以测定湖泊或者海洋沉积物中营养物质和重金属的释放速率,而且还利用该模拟法来测定沉积物中的硝化和反硝化速率、溶解氧的通量等^[45]。但还未见到我国采用此方法估算内源负荷的研究报道。

根据研究现状,为提高富营养化治理成效,保护水环境,笔者认为今后的研究工作应重点放在:①建立定量研究内源氮转换与污染负荷评价的模型;②定量研究湖泊特别是浅水湖泊中沉积物-水界面的氮交换与内源负荷;③探讨沉积物中氮释放与藻类生长的相互作用及机制;④预测在点源和面源污染被控制的条件下,沉积物中氮释放对水环境质量的影响。

参考文献:

- [1] 王明华,沈全华,唐晟凯,等.伊乐藻对黄颡鱼池塘养殖水体净化的试验[J].水生态学杂志,2009,2(4):49-51. (WANG Minghua, SHENG Quanhua, TANG Shengkai, et al. Purification effect of elodea nuttallii on water in pond stocked pelteobagrus fulvidraco [J]. Journal of Hydroecology, 2009, 2(4):49-51. (in Chinese))
- [2] 金相灿.湖泊富营养化研究中的主要科学问题[J].环境科学学报,2008,28(1):21-23. (JIN Xiangcan. The key scientific problems in lake eutrophication studies [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2008, 28(1):21-23. (in Chinese))
- [3] 张路,范成新,王建军,等.长江中下游湖泊沉积物氮磷形态与释放风险关系[J].湖泊科学,2008,20(3):263-270. (ZHANG Lu, FAN Chengxin, WANG Jianjun, et al. Nitrogen and phosphorus forms and release risks of lake sediments from the middle and lower reaches of the Yangtze River [J]. Journal of Lake Sciences, 2008, 20(3):263-270. (in Chinese))
- [4] 岳维忠,黄小平.近海沉积物中氮磷的生物地球化学研究进展[J].台湾海峡,2002,22(3):407-414. (YUE Weizhong, HUANG Xiaoping. Advance in biogeochemistry studies on nitrogen and phosphorus in offshore sediment [J]. Journal of Oceanography in Taiwan Strait, 2002, 22(3):407-414. (in Chinese))
- [5] 顾德宇,汤荣坤,余群.大亚湾沉积物间隙水的无机磷硅氮营养盐化学[J].海洋学报,1995,17(5):73-80. (GU Deyu, TANG Rongkun, YU Qun. The nutrients chemicals of inorganic nitrogen, phosphorus and silicon in Daya Bay sediment interstitial water [J]. Acta Oceanologica Sinica, 1995, 17(5):73-80. (in Chinese))
- [6] CONLEY J, STOCKENBERG A, CARMAN R, et al. Sediment-water nutrient fluxes in the gulf of Finland, Baltic Sea [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 1997, 45:591-598.
- [7] MICHAEL D, KROM ROBERT A, et al. The diagenesis of phosphorus in a nearshore marine sediment [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1981, 45(2):207-216.
- [8] 何清溪,张穗,方正信,等.大亚湾沉积物中氮和磷的地球化学形态分配特征[J].热带海洋,1992,11(2):38-44. (HE Qingxi, ZHANG Sui, FANG Zhengxin, et al. Distribution characteristics of the environmental

- geochemical forms for nitrogen and phosphorus in the sediments of Daya Bay [J]. *Tropical Oceanology*, 1992, 11 (2):38-44. (in Chinese))
- [9] 王雨春,万国江,尹澄清,等. 红枫湖、百花湖沉积物全氮、可交换态氮和固定铵赋存特征[J]. *湖泊科学*, 2002, 14 (4): 301-309. (WANG Yuchun, WAN Guojiang, YIN Chengqing, et al. Distribution of total, exchangeable and fixed nitrogen in the sediments of two Lakes in Guizhou Province [J]. *Journal of Lakes Sciences*, 2002, 14 (4):301-309. (in Chinese))
- [10] DELANG G J. Distribution of exchangeable, fixed, organic and total nitrogen in interbedded turbiditic/pelagic sediments, of the Madeira Abyssal Plain, Eastern North Atlantic [J]. *Marine geology*, 1992, 109:95-114.
- [11] 杨龙元,蔡启铭,秦伯强,等. 太湖梅梁湾沉积物-水界面氮迁移特征初步研究[J]. *湖泊科学*, 1998, 10 (4): 41-47. (YANG Longyuan, CAI Qiming, QIN Boqiang, et al. Characteristics of nitrogen removing between sediment-water interface in Meiliang Bay, Taihu Lake [J]. *Journal of Lake Sciences*, 1998, 10(4):41-47. (in Chinese))
- [12] 杨龙元, GARDNER W S. 休伦湖 Saginaw 湾沉积物反硝化率的测定及时空特征[J]. *湖泊科学*, 1998, 10 (3): 548-553. (YANG Longyuan, GARDNER W S. The sediment denitrification rates measurement and their spatial and temporal character analysis in Saginaw Bay, Lake Huron [J]. *Journal of Lake Sciences*, 1998, 10 (3): 548-553. (in Chinese))
- [13] 陈永川,汤利. 沉积物-水界面氮磷的迁移转化规律研究进展[J]. *云南农业大学学报*, 2005, 20 (4): 527-532. (CHEN Yongchuan, TANG Li. Study prospect on removing and transforming characteristics of nitrogen and phosphorus in sediment-water interface [J]. *Journal of Yunnan Agricultural University*, 2005, 20 (4): 527-532. (in Chinese))
- [14] 阮晓红,王超,朱亮. 氮在饱和土壤层中迁移转化特征研究[J]. *河海大学学报*, 1996, 24 (2): 51-55. (RUAN Xiaohong, WANG Chao, ZHU Liang. Study on nitrogen transformation characteristics of migration in saturated soil layer [J]. *Journal of Hohai University*, 1996, 24 (2): 51-55. (in Chinese))
- [15] 金相灿,屠清瑛. 湖泊富营养化调查规范[M]. 2版. 北京:中国环境科学出版社,1990.
- [16] 步青云. 浅水湖泊溶解氧变化对沉积物磷、氮的影响[D]. 北京:中国环境科学研究院, 2006.
- [17] 洪澄泱,汤迎. 光照作用对地表河流中氮素迁移过程影响的探讨[J]. *广东化工*, 2013, 40 (14): 133-134. (HONG Chengyuan, TANG Ying. A discussion on the effect of light on nitrogen migration process in surface river [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2013, 40 (14): 133-134. (in Chinese))
- [18] 蓝佩玲,廖观荣,李淑仪,等. 浅海沉积物砖红壤开垦植梭梭后理化性质的变化[J]. *热带亚热带土壤科学*, 1997, 6(2):143-144. (LAN Peiling, LIAO Guanrong, LI Shuyi, et al. The change in physicochemical properties after planting eucalyptus in Latosols of shallow sea sediments [J]. *Tropical and Subtropical Soil Science*, 1997, 6(2): 143-144. (in Chinese))
- [19] 于乃琇,李宽良,韦漫春,等. 三氮迁移转化过程中的质量不守恒问题及其数值模拟方法途径[J]. *成都地质学院学报*, 1993, 20 (3):108-115. (YU Naixiu, LI Kuanliang, WEI Manchun, et al. Problem of decreasing in mass during transport and transformation among NH_4^+ , NO_2^- and NO_3^- and numerical simulation [J]. *Journal of Chengdu College of Geology*, 1993, 20(3):108-115. (in Chinese))
- [20] 王新为,孔庆鑫,金敏. pH值与曝气对硝化细菌硝化作用的影响[J]. *解放军预防医学杂志*, 2003, 21 (5):319-322. (WANG Xinwei, KONG Qingxin, JIN Min. Effect of pH and aeration on nitrifying bacteria nitrification [J]. *Journal of Preventive Medicine of Chinese People's Liberation Army*, 2003, 21 (5):319-322. (in Chinese))
- [21] 王磊,兰淑澄. 固定化硝化菌去除氨氮的研究[J]. *环境科学*, 1997, 18 (2): 18. (WANG Lei, LAN Shucheng. Study on the removal of ammonia nitrogen by immobilized nitrifying bacteria [J]. *Environmental Science*, 1997, 18 (2):18. (in Chinese))
- [22] 李绪谦,朱雅宁,于光,等. pH值影响下 NH_4^+ -N 在弱透水层迁移转化的实验研究[J]. *水资源保护*, 2011, 27 (4):10-14. (LI Xuqian, ZHU Yaning, YU Guang, et al. Experimental study on migration and transformation of NH_4^+ -N in aquitard under influence of pH [J]. *Water Resources Protection*, 2011, 27(4):10-14. (in Chinese))
- [23] 钱嫦萍,陈振楼,胡玲珍,等. 崇明东滩沉积物再悬浮对沉积物-水界面氮、磷交换行为的影响[J]. *环境科学*, 2003, 24 (5): 114-119. (QIAN Changping, CHEN Zhenlou, HU Lingzhen, et al. Effects of sediment resuspension on nitrogen and phosphate exchange at the sediment-water interface in East Chongming Tidal Flat [J]. *Environmental Science*, 2003, 24 (5):114-119. (in Chinese))
- [24] 马凯,蔡庆华. 沉水植物分布格局对湖泊水环境 N、P 因子影响[J]. *水生生物学报*, 2003, 27 (3):232-237. (MA Kai, CAI Qinghua. Influences of submerged macrophytes distribution pattern on nitrogen and phosphorous factors of water environmental in lakes [J]. *Acta Hydrobiological Sinica*, 2003, 27 (3):232-237. (in Chinese))
- [25] 戴纪翠,宋金明,郑国侠,等. 胶州湾沉积物氮的环境生物地球化学意义[J]. *环境科学*, 2007, 28 (9):1924-1928. (DAI Jicui, SONG Jinming, ZHENG Guoxia, et al. Environmental biogeochemical significance of nitrogen in Jiaozhou Bay sediments [J]. *Environmental Science*, 2007, 28(9):1924-1928. (in Chinese))
- [26] 牛红义,吴群河,陈新庚. 珠江(广州河段)表层沉积物粒度分布特征[J]. *生态环境*, 2007, 16 (5): 1353-

1357. (NIU Hongyi ,WU Qunhe ,CHEN Xingeng. Grain size distributional characteristics of the surface sediments in the Pearl River (Guangzhou section) [J]. Ecology and Environment 2007 ,16(5) :1353-1357. (in Chinese))
- [27] 王圣瑞,金相灿,焦立新. 不同污染程度湖泊沉积物中不同粒级可转化态氮的分布[J]. 环境科学研究 2007 ,20(3) :52-57. (WANG Shengrui ,JIN Xiangcan ,JIAO Lixin. Distribution of transferable nitrogen in different grain size from the different trophic level lake sediments [J]. Research of Environmental Science ,2007 ,20(3) :52-57. (in Chinese))
- [28] 焦立新. 浅水湖泊表面沉积物氮形态特征及在生物地球化学循环中的功能[D]. 呼和浩特:内蒙古农业大学 2007.
- [29] 马红波,宋金明,吕晓霞,等. 渤海沉积物中氮的形态及其在循环中的作用[J]. 地球化学 2003 ,32(1) :48-54. (MA Hongbo ,SONG Jinming ,LYU Xiaoxia ,et al. The forms of nitrogen and their functions in recycling of the Bohai Sea sediments [J]. Geochimica ,2003 ,32(1) :48-54. (in Chinese))
- [30] 王而力,王雅迪,王嗣淇. 西辽河不同粒级沉积物的氨氮吸附-解吸特征[J]. 环境科学研究 2012 ,25(9) :1016-1023. (WANG Erli ,WANG Yadi ,WANG Siqi. Sorption and desorption of ammonium nitrogen on sediments of different grain sizes in Western Liao River [J]. Research of Environmental Science ,2012 ,25(9) :1016-1023. (in Chinese))
- [31] 侯立军,刘敏,蒋海燕,等. 河口潮滩沉积物对氨氮的等温吸附特性[J]. 环境化学 2003 ,22(6) :568-572. (HOU Lijun ,LIU Min ,JIANG Haiyan ,et al. Ammonia nitrogen adsorption isotherm of tidal flat surface sediments from the Yangtze Estuary [J]. Environmental Chemistry ,2003 ,22(6) :568-572. (in Chinese))
- [32] BOATMAN C D ,MURRAY J W. Modeling exchangeable NH_4^+ adsorption in marine sediments: process and controls of adsorption [J]. Limnology and Oceanography ,1984 ,27(1) :99-110.
- [33] 王而力,王嗣淇,薛扬. 沉积物不同天然有机组分对氨氮吸附特征的影响[J]. 生态与农村环境学报 2012 ,28(5) :544-549. (WANG Erli ,WANG Siqi ,XUE Yang. Effect of fraction of natural organic matter in sediment on sorption characteristic of ammonium nitrogen [J]. Journal of Ecology and Rural Environment ,2012 ,28(5) :544-549. (in Chinese))
- [34] 王圣瑞,何宗健,赵海超,等. 洱海表层沉积物中总氮含量及氨氮的释放特征[J]. 环境科学研究 2013 ,26(3) :256-261. (WANG Shengrui ,HE Zongjian ,ZHAO Haichao ,et al. Studying on total nitrogen content and release characteristics of ammonium in the surface sediment of Erhai Lake [J]. Research of Environmental Science 2013 ,26(3) :256-261. (in Chinese))
- [35] 胡雪涛,陈吉宁,张天柱. 非点源污染模型研究[J]. 环境科学 2002 ,23(3) :124-128. (HU Xuetao ,CHEN Jining ,ZHANG Tianzhu. A study on non-point source pollution models [J]. Environmental Science ,2002 ,23(3) :124-128. (in Chinese))
- [36] INSAF S B ,MOHAMED A A ,MOHAMED H ,et al. Assessment of groundwater contamination by nitrate leaching from intensive vegetable cultivation using geographical information system [J]. Environment International 2004 ,29(8) :1009-1017.
- [37] LYLE P ,RICHARD G. Nitrate leaching using two potato-corns N-fertilizer plans on sandy soil [J]. Agriculture Ecosystem and Environment ,1997 ,65(1) :1-13.
- [38] 陈效民,潘根兴,沈其荣,等. 太湖地区农田土壤中硝态氮垂直运移的规律[J]. 中国环境科学 2001 ,21(6) :481-484. (CHEN Xiaomin ,PAN Genxing ,SHEN Qirong ,et al. Study on the nitrate vertical transport rule in farmland of Tai Lake area [J]. China Environmental Science 2001 ,21(6) :481-484. (in Chinese))
- [39] MORIHIRO M ,ZHAO B Z ,OZAKI Y ,et al. Nitrate leaching in an andisol treated with different types of fertilizers [J]. Environmental Pollution 2003 ,12(1) :477-487.
- [40] ZHU J G ,LIU G ,HAN Y ,et al. Nitrate distribution and denitrification in the saturated zone of paddy field under rice/wheat rotation [J]. Chemosphere 2003 ,50(6) :725-732.
- [41] SHEN Q R ,RAN W ,CAO Z H. Mechanisms of nitrite accumulation occurring in soil nitrification [J]. Chemosphere 2003 ,50(6) :747-753.
- [42] ARNL G M. Aquatic macrophytes as tools for lake management [J]. Hydrobiologia ,1999 ,395/396:181-190.
- [43] 吴玉树. 根生沉水植物菹草对滇池水体的净化作用[J]. 环境科学学报 1991 ,11(4) :411-416. (WU Yushu. Purification of Dianchi Lake by radical submerged hydrophyte [J]. Acta Science Circumstantiae ,1991 ,11(4) :411-416. (in Chinese))
- [44] EMILRY D N. Potentially mobile phosphorus in Lake Erken sediment [J]. Water Research 2000 ,34(7) :2037-2042.
- [45] MICHAEL D K. Insitu determination of dissolved iron production in recent marine sediments [J]. Water Research 2002 ,36:282-291.

(收稿日期:2013-12-09 编辑:彭桃英)

