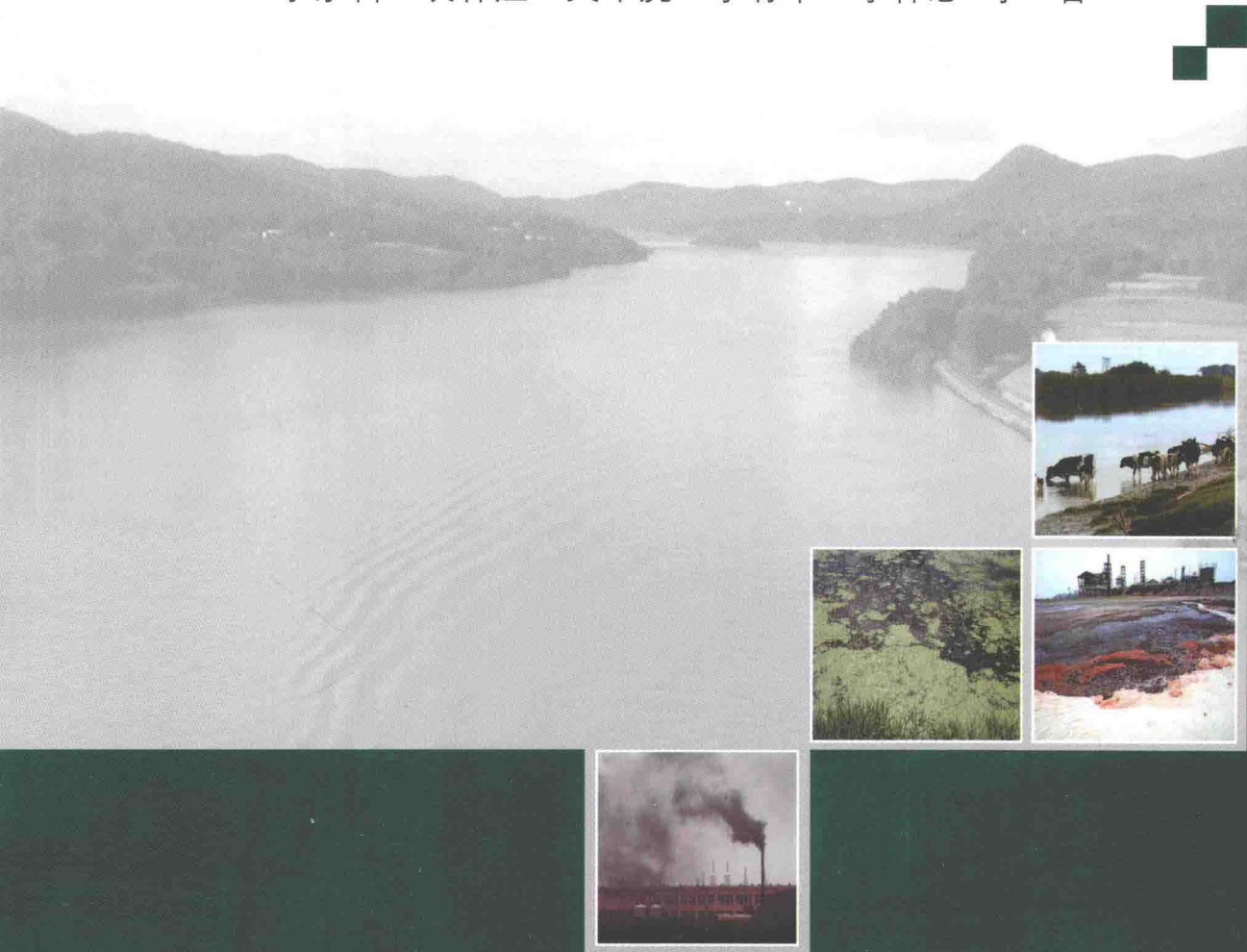


河流氮素污染源 解析及控制技术

李家科 袁林江 吴军虎 宁有丰 李怀恩 等 著



科学出版社

河流氮素污染源解析及控制技术

李家科 袁林江 吴军虎 等 著
宁有丰 李怀恩

科学出版社

北 京

内 容 简 介

河流氮素污染源解析及控制技术是河流污染研究的重要基础和前沿问题。本书以渭河支流——陕西沔河为例,在对河流污染特征进行监测分析的基础上,采用模型模拟、氮同位素示踪等方法,对其成因和污染源进行解析;通过试验和数值模拟,研究农业氮素的运移规律;对几种典型的点源和面源污染控制技术进行试验研究,包括:SBR、复合流人工湿地等点源污染控制技术,城市面源源头治理多级串联人工湿地技术和生态滤沟技术,面源末端治理植被过滤带技术;最后,总结河流污染的控制模式和技术体系。全书内容层层递进,步步深入,自成体系。全书在理论方面丰富了河流污染来源的解析方法、控制技术等,可进一步促进我国河流污染研究和治理。本书部分研究成果已在陕西沔河流域得以应用,具有广阔的应用前景。

本书可供环境科学与工程、水文学与水资源、水土保持、农业水土工程等领域的科技工作者及研究生参考和借鉴。

图书在版编目(CIP)数据

河流氮素污染源解析及控制技术/李家科等著. —北京:科学出版社, 2014. 1

ISBN 978-7-03-038846-9

I. ①河… II. ①李… III. ①河流—含氮废水—水污染防治—研究—陕西省 IV. ①X522

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 242541 号

责任编辑:杨帅英 朱海燕 王淑云 / 责任校对:宣 慧

责任印制:赵德静 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2014 年 1 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2014 年 1 月第一次印刷 印张:26 1/2 插页:6

字数:658 000

定价:129.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)



前 言

水体污染、断流与生态破坏是我国河流面临的主要生态环境问题。一方面，一些河流，尤其是经济发达地区和流经城镇的河流，由于污染物的大量排放和不合理的土地利用方式，河流水体污染和生态破坏尤为严重，河流的生态功能丧失或者无法正常发挥。另一方面，我国经济的快速发展、城市的扩张和人民生活水平的不断提高，对水资源的需求量越来越大，对河流等水体的水质要求也越来越高，因此控制和治理河流污染迫在眉睫。近年来，随着水环境问题的突出以及点源污染控制水平的不断提高，面源污染已日益成为影响水体质量的主要因素。研究及历史经验表明，即使点源污染得到有效控制，河流等地表水体的水质也很难达标。因此，需要对河流污染问题及其源进行综合诊断和全面解析，进而在此基础上研究控制对策和措施。

本书以陕西沔河为例，研究河流氮素污染源解析方法及控制技术问题。沔河位于西安和咸阳交错地带，西安和咸阳是关中经济社会最为发达的地区，是陕西省委省政府提出的关中“一线两带”建设战略目标的核心地区，两市的经济社会发展和环境改善，对“一线两带”战略目标的实现具有举足轻重的作用。本书是作者及团队近5年来主要研究成果的总结。研究工作得到了国家水体污染控制与治理科技重大专项渭河课题“渭河水污染防治专项技术与示范”之专题“沔河 $\text{NH}_3\text{-N}$ 源解析及控制技术集成（2009ZX07212-002-004-002）”、国家自然科学基金项目“低影响开发（LID）生态滤沟技术对旱区城市路面径流的净化机理研究（51279158）”和“植被过滤带对非点源污染物净化效果的试验研究与模拟（50979090）”、陕西省教育厅省级重点实验室项目“水平潜流人工湿地处理城市降雨径流的试验研究与数学模拟（11JS078）”和中国博士后面项目“西北地区典型城市降雨径流污染过程试验研究与数学模拟”等课题的资助。

本书主要由西安理工大学李家科、吴军虎、李怀恩，西安建筑科技大学袁林江，西安交通大学宁有丰，西安工业大学刘增超等完成。全书由李家科负责统稿和定稿。第1章由李家科、袁林江、吴军虎、宁有丰、刘增超等执笔；第2章由李家科、袁林江执笔，袁林江负责撰写第2.3节，其余由李家科负责撰写；第3章由李家科、杨静媛执笔；第4章由宁有丰执笔；第5章由吴军虎执笔；第6章由袁林江执笔；第7章由李家科、黄池钧、高志新执笔；第8章由李家科、杜光斐、雷婷婷执笔；第9章由李怀恩、李家科、常明、杨寅群、史冬庆等执笔；第10章由李家科、刘增超执笔。此外，研究生常明、高志新、雷婷婷、李层、杜娟、董雯、陈虹、赵宇、林培娟、程杨、李亚、尚蕊玲等参与了书稿整理

和文字校对等工作。感谢西安理工大学沈冰教授对本书出版的大力支持，感谢科学出版社杨帅英编辑在本书出版过程中付出的辛勤工作。

由于作者水平有限，时间仓促，书中不妥之处在所难免，敬请广大读者批评指正。如发现不当之处，盼函告西安市金花南路5号西安理工大学水电学院市政与环境工程系（邮编710048）或E-mail: xaut_ljk@163.com，以便本书作者及时更正。

作 者

2013年3月于西安

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 研究背景和意义	1
1.2 国内外研究现状及趋势	2
1.3 沔河流域概况	30
1.4 研究内容及技术路线	35
参考文献	37
第 2 章 沔河水环境特征及污染源构成解析	47
2.1 沔河水质变化特征	47
2.2 秦渡镇水文站以上流域非点源负荷估算及其在总负荷中所占比例分析	56
2.3 沔河点源构成解析	60
2.4 沔河非点源构成解析	68
2.5 本章小结	75
参考文献	76
第 3 章 沔河流域面源模拟模型建立及负荷关键区识别	78
3.1 SWAT 模型基本原理及应用研究进展	78
3.2 沔河流域 SWAT 模型输入数据库的构建	86
3.3 SWAT 模型的校准与验证	91
3.4 模型计算结果与情景模拟分析	107
3.5 本章小结	112
参考文献	113
第 4 章 沔河氮素污染来源同位素示踪	117
4.1 氮同位素示踪概述	117
4.2 水体样品采集	120
4.3 氮同位素样品前处理	121
4.4 氮同位素样品测定	125
4.5 实验结果与讨论	125
4.6 本章小结	129
参考文献	130
第 5 章 沔河流域农业氮素运移规律研究	132
5.1 材料与方法	132

5.2	土壤参数测定	133
5.3	灌溉施肥氮素运移转化特性	135
5.4	施肥方式对农田土壤氮素运移特性的影响	138
5.5	不同肥料处理土壤 NO_3^- -N 迁移转化特性	143
5.6	肥液浓度对间歇入渗土壤氮素运移特性的影响	149
5.7	农田灌溉施肥间歇入渗水氮运移数值模拟	156
5.8	PAM 对沔河坡耕地坡面水分入渗及氮素迁移的影响	164
5.9	本章小结	170
	参考文献	171
第 6 章	分散型点源脱氮技术试验研究	173
6.1	传统 SBR 脱氮试验研究	174
6.2	改进 SBR 工艺	182
6.3	人工湿地脱氮	207
6.4	本章小结	225
	参考文献	226
第 7 章	多级串联潜流人工湿地净化城市地面径流的试验研究	228
7.1	城镇地面径流水质研究	228
7.2	多级串联潜流人工湿地的试验设计	233
7.3	试验内容与方法	241
7.4	试验结果与分析	243
7.5	人工湿地净化效果的模拟	266
7.6	本章小结	269
	参考文献	271
第 8 章	生态滤沟净化城市路面径流的试验研究	273
8.1	生物滞留技术国内外研究进展	274
8.2	西安市城市路面径流水质特征研究	275
8.3	生态滤沟净化效果的试验设计	278
8.4	生态滤沟净化效果的试验结果分析	286
8.5	生态滤沟净化效果影响因素极差分析与拟合	309
8.6	本章小结	321
	参考文献	322
第 9 章	面源污染控制的植被过滤带技术试验研究	325
9.1	植被过滤带研究进展	325
9.2	研究目标和内容	330
9.3	试验场概况及试验研究方法	331
9.4	研究结果及分析	340

9.5 本章小结 381

参考文献 382

第 10 章 河流氮素污染控制模式和技术体系的研究 386

10.1 流域氮素污染控制的一般模式及技术体系 386

10.2 沔河流域氮素污染控制技术体系 407

10.3 本章小结 409

参考文献 410

图版

第 1 章 绪 论

1.1 研究背景和意义

自 20 世纪 50 年代以来,全球人口急剧增长,工业发展迅速。一方面,人口增长对水资源的需求以惊人的速度扩大;另一方面,各类工矿企业、农业生产导致的“三废”物质的产量急剧增加,其中相当大的一部分废弃物质会通过各种渠道最终进入水体之中,水污染日益严重,并不断蚕食着紧缺的可供利用的水资源。

2003 年第三届世界水论坛提供的水资源评估报告显示,全世界每天约有数百万吨垃圾倒进河流、湖泊等水体;印度每天有 200 多万吨工业废水直接排入河流、湖泊及地下,造成大面积污染,所含各项化学物质指标严重超标,其北方的主要河流——恒河已被列入世界污染最严重的河流之列;欧洲 55 条河流中仅有 5 条水质勉强能用;在美国,每年有超过 80 亿 kg 的氮和 20 亿 kg 的磷排放到淡水水域之中,进而引起藻类过度增殖,导致水质恶化,水体功能失调现象严重。2012 年第六届世界水论坛报告指出,全球目前有 80% 的废水仍不能得到收集与处理,8.84 亿人口仍在饮用未经净化改善的饮用水源,26 亿人口未能使用得到改善的卫生设施,有 30 亿至 40 亿人家中没有安全可靠的自来水。每年约有 350 万人的死因与供水不足和卫生状况不佳有关。

据《2011 年中国环境公报》显示,全年废水排放总量为 652.1 亿 t,其中,化学需氧量(COD)排放总量为 2499.9 万 t,氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$)排放总量为 260.4 万 t。全国十大水系监测的 469 个国控断面中 I ~ III 类、IV ~ V 类和劣 V 类水质断面比例分别为 61.0%、25.3% 和 13.7%;监测的 26 个国控重点湖泊、水库中 I ~ III 类、IV ~ V 类和劣 V 类水质的湖泊、水库比例分别为 42.3%、50.0% 和 7.7%;中营养状态、轻度富营养状态和重度富营养状态的湖泊(水库)比例分别为 46.2%、46.1% 和 7.7%。

富营养化是当前水体常规污染中的重要表现。富营养化即水体中氮、磷等营养物质大量积累,其本质问题是水体生物多样性的破坏,由此造成系统丧失自我维持、自我调节的能力与系统平衡失稳,并最终导致水生生态系统的破坏和环境问题的进一步加剧。随着人类对环境资源开发利用活动日益增加,特别是工农业生产大规模发展,大量含有氮、磷营养元素的生活污水排入附近的湖泊、河流和海洋,增加了水体的营养物质的负荷量,污染失衡现象时有发生,水环境污染危害逐年加剧。水中含氮、磷等有害物质已成为我国水环境灾害的主要污染物,且已成为制约社会和经济可持续发展的重要因素。

所有形态的氮素都可以造成河流、湖泊等水体的富营养化。人们对水体中关注的氮素形态有氨氮、硝氮($\text{NO}_3\text{-N}$)、亚硝氮($\text{NO}_2\text{-N}$)、有机氮(ORG-N)、总氮(TN)。通常氮是水生生态系统中植物生长的限制因素,所以氮的过剩对水生生态系统的正常功能影响

显著。此外,过剩的氮还会造成其他水质问题,如非离子氨浓度超过 0.2 mg/L 时,则对鱼类具有毒害作用;在人体消化道内硝氮被转化为亚硝氮,后者会使血液失去输送氧的能力,亚硝氮还可与仲胺类反应生成致癌性的亚硝胺类物质。因此,我国现行生活饮用水卫生标准中氨氮和硝氮的限值分别为 0.5mg/L 和 20 mg/L。

造成水体富营养化的氮素污染源类型很多,大致可分为点源和非点源两大类型。点源主要指通过排放口或排放管道排放污染物的污染源。主要的点源包括食品原料加工、肥料、焦化、皮革、纤维和制药等行业工业废水和生活污水处理厂的出水,以及固体废弃物处置场所排水等,这些废水中的氮、磷含量都相当高,即使经过二级污水处理,仍有部分氮、磷会随处理后的废水排入水体。非点源是指除点源以外的所有污染源,非点源污染(non-point source pollution)主要指溶解的或固体污染物从非特定的地点,在降水和径流冲刷作用下,通过径流过程汇入河流、湖泊、水库、海洋等自然受纳水体而引起的水体污染,也常称为面源污染。其主要来源为土壤化肥及农药流失、农村畜禽养殖排污、农村生活污水排放、固体生活垃圾堆放污染、城市建筑工地产生的扬尘污染、城市地面及道路交通沉积物污染、大气污染、矿山等固体废弃物堆存区污染等。有资料表明,美国湖泊水体中的氮、磷负荷有 2/3 左右来自面源污染,且大多数情况下氮素主要通过面污染源进入水体;农业面源污染总氮、总磷分别占中国云南滇池总负荷的 46% 和 53%,成为湖泊富营养化的主要污染源(万晓红等,2000);中国农业科学院土壤肥料研究所试验结果表明,太湖总氮、总磷污染中农业面源贡献了 83% 和 84%,工业和城市生活点源贡献了 16% 和 17%(张维理等,2004)。此外,水体内部底泥等沉积物的氮、磷释放也不可忽视,底泥及沉积物含有一定量的氮、磷物质,可以通过溶解进入水体,形成氮、磷的二次污染。

在水体富营养化如此严峻的形势下,对河流氮素污染进行全方位监测与分析,找出主要的氮污染源,掌握区域氮污染源排放特征及污染过程,进而定量地计算出各种污染源对环境氮素污染的贡献值(分担率),即进行氮污染源的解析,可以为区域内氮素污染源减排、限排途径及调控政策提供科学依据,也是河流环境质量评估、水源保护区划分等工作的重要依据;结合氮素污染特征与现状,研究并因地制宜地选取相关污染控制技术体系,是切实有效地控制流域点源、面源及河道内源污染、保障工农业及生活用水安全、恢复流域环境生态的重要手段。简言之,进行水体氮素污染源解析及控制技术相关研究具有重大的环境效益和社会效益。本书以陕西沔河为例进行氮素污染源解析方法及控制技术研究。

1.2 国内外研究现状及趋势

1.2.1 非点源污染负荷定量化研究进展

1. 模型研究进展

从国外的非点源污染模型的发展历程看,大致可以分为以下三个阶段。

第一阶段,在 20 世纪 80 年代以前,是研究的探索期。这一阶段在污染源调查、非点源特性分析、非点源污染对水质的影响等方面取得了大量的成果,模型研究在此基础上得

以蓬勃发展 (Yoram and Anthony, 1978; Vladimir et al., 1978)。这一时期主要是以水文模型与土壤侵蚀模型为主, 其代表有: Horton 入渗方程 (Horton, 1940)、Green-Ampt 入渗方程、SCS 曲线、Stanford 模型 (Stanford watershed model, SWM) (Crawford and Linsley, 1966)、日本的水箱模型 (Tank)。1940 年 A. W. Zing 提出了第一个土壤侵蚀模型。Wischmeier 和 D. Smith 在对美国东部地区 30 个州 10 000 多个小区近 30 年的径流观测资料的分析的基础上, 提出了著名的通用土壤流失方程 (universal soil loss equation, USLE) (Wischmeier and Smith, 1965)。它们的出现为非点源污染定量计算奠定了基础。在 Stanford 模型的基础上开发出了农田径流管理模型 (agricultural runoff management, ARM)、农药迁移和径流模型 (pesticide transport and runoff model, PTR) 等大型模型。城市暴雨管理模型 (urban storm water management model, SWMM) (Metcalf et al., 1971) 也是在这一时期出现。

第二阶段, 20 世纪 80 年代初至 20 世纪 90 年代初, 这一时期非点源污染问题进一步受到重视, 以非点源污染为主题的国际会议和各种专著大量出现。这一阶段的模型研究主要集中在把已有的模型用于非点源污染管理, 开发含有经济评价和优化内容的非点源管理模型。提出的有代表性的模型有流域非点源污染模拟模型 ANSWERS (areal non-point source watershed environment response simulation)、AGNPS (agricultural non-point source pollution) (Young et al., 1989), 这一时期在注重机理研究的同时也注意到了非点源污染的控制与管理措施, 同时注意经济效益的分析, 开发出了著名的农业管理系统中的化学污染物污染模型 CREAMS (chemicals, runoff, and erosion for agricultural management systems) (Knisel, 1980)。为了提高模型土壤侵蚀部分模拟的简便性和准确性, 美国农业工程师协会 (ASAE) 提出并逐步改进了农田尺度的水侵蚀预测模型 (water erosion prediction project, WEPP); 另外, 传统的土壤流失方程 (USLE) 也经过改进形成 RUSLE (revised universal soil loss equation) (Renard et al., 1994)。同时, 最佳管理措施 BMPs (best management practices) 发展更加成熟, 美国国家环境保护局、农业部水土保持局和各州政府都建立起了相应的实施细则和办法, 模型分析技术被大量应用于评价 BMPs 的效果。这个时期, GIS 与一些简单经验统计模型如美国通用土壤流失方程 (USLE) 等集成, 计算土壤的侵蚀量, 二者的集成也仅限于松散模式。该阶段的特点是: 大都以水文数学模型为基础, 能描述污染物迁移转化的机理, 能模拟污染物在连续时间内的负荷, 开始注意非点源控制管理与经济效益分析, 模型主要应用于中、小流域, 可以称为机理研究阶段。

第三阶段, 从 20 世纪 90 年代初至今, 随着大型化、实用化机理模型的建立, 对现有非点源模型的进一步完善, 以及桌面式 GIS 的栅格数据分析功能与空间处理能力的增强, 非点源污染模型与地理信息系统 (GIS) 的集成成为主流。90 年代初期, 一些机理模型 (如 AGNPS、WEPP) 与支持栅格数据空间分析的 GIS 软件 GRASS、ArcInfo 进行紧密集成 (Srinivasan and Engel, 1994; Panuska et al., 1991) 的研究表明, 与 GIS 相结合的模型应用更有效, 比较有代表性的是 1995 年 Savabi 等将 GIS 技术与 WEPP 模型结合来进行流域水土流失的评价。但这些集成是在工作站环境下进行的, 其应用受到一定的限制。90 年代后期, 一些功能强大的超大型流域模型被开发研制出来, 这些模型是集空间信息处理、数据库技术、数学计算、可视化表达等功能于一身的大型专业软件, 其中比较著名的有美

国国家环境保护局 (USEPA) 开发的 BASINS (better assessment science integrating point and non-point sources)、Arnold 等开发的 SWAT (soil and water assessment tool) (Arnold et al., 1998) 以及美国自然资源保护局和农业研究局联合开发的 AnnAGNPS (annualized agricultural non-point source) 等。同时, 随着网格数据分析和空间分析功能的扩展, 一些桌面式 GIS 软件 (如 ArcView) 与分布式参数模型 AGNPS、AnnAGNPS、SWAT、BASINS 进行了集成 (David and Darren, 2000), 集成后充分发挥了桌面系统强大的交互查询功能, 广泛应用于模型研究区域降雨-径流、土壤侵蚀、溶质迁移的连续模拟, 估算污染负荷, 以明确主要的污染因子和关键源区, 并与控制管理措施相结合。另外, 这一阶段模型研究进一步由纯数学问题转向一种系统决策工具, 以帮助预测非点源污染的程度, 并对各种水域管理措施进行评价 (Bhaduri, 1998)。同时, 把传统的非点源模型与专家系统或各种人工智能工具相结合, 开发非点源模型系统平台, 为非点源污染的研究和控制提供有利工具, 也成为一个新的研究方向。

我国非点源污染研究开始于 20 世纪 80 年代, 80 年代开展的我国湖泊富营养化调查标志着我国非点源污染研究的开始 (王晓燕, 2003)。1980~1990 年, 我国的非点源污染仅是农业非点源和城区径流污染的宏观特征与污染负荷定量计算模型的初步研究; 基于受纳水体水质分析, 计算汇水区农业非点源污染输出量的经验统计模型在这一时期发展较快并广泛应用 (朱莹等, 1985); 城区径流污染负荷模拟模型主要从径流量与污染负荷相关性 (吴林祖, 1987)、单位线 (温灼如等, 1986)、地表物质累积规律三个角度进行研究; 通用土壤流失方程首次在我国用于非点源污染的危险区域识别研究 (刘枫等, 1988)。这一时期, 开展的有代表性的工作主要有: ①1983 年天津引滦入津工程环境影响评价中首次监测了 3 场暴雨洪水的水质水量同步过程资料, 并建立了水质-水量关系; ②国家“六五”攻关项目, 在四川沱江设立小区进行监测, 并进行了小区模拟, 在苏州水网城市非点源污染监测, 建立了单位线类模型; ③“七五”攻关项目: 云南滇池流域、巢湖、太湖的非点源污染研究, 在监测的基础上, 建立了统计类负荷模型, 提出了初步控制措施与对策。进入 20 世纪 90 年代, 我国的非点源污染研究更加活跃。农药、化肥污染的宏观特征、影响因素研究和黑箱经验统计模式在农业非点源污染研究中占重要席位。分雨强计算城区污染负荷 (施为光, 1993) 为城市径流污染负荷定量计算提供了新方法。将农业、城市非点源污染负荷模型与 3S 技术结合 (陈西平, 1993)、与水质模型对接 (陈鸣剑, 1993) 用于流域水质管理成为农业、城市非点源污染研究的新增长点。油田开发区石油污染 (熊运实, 1993)、生物污染、大气沉降 (周国梅和云桂香, 1996) 等非点源污染研究也有一定进展。这一时期本书作者之一的李怀恩等建立的机理型流域暴雨径流污染响应模型具有代表性 (杨爱玲和朱颜明, 1999; 李怀恩和沈晋, 1996), 它要求参数少, 应用范围广, 适合我国目前资料短缺的非点源污染研究现状, 但该集总式模型不能解释非点源污染在流域内的空间分布。此期间, 我国开展的非点源污染方面的研究工作较多, 如在西安、天津、北京等大型城市地表饮用水源保护工作中, 把非点源污染的模拟预测与控制管理作为重要内容, 推动了我国非点源污染的研究和控制; 在北京、南京、上海等城市也开展了一些城市非点源污染方面研究。近几年, 李强坤和李怀恩 (2010) 结合农业非点源污染的产生和迁移特点, 将农业非点源污染整体模型划分为“源”、“汇”模块并分别构建, 组成了完

整的农业非点源污染负荷模型；并将模型应用于青铜峡灌区，计算了该灌区 2008 年典型时段的农业非点源污染输出负荷。同时，根据农业非点源污染在“源”、“汇”环节的不同特点，通过模型定量分析，提出“源”、“汇”环节不同的农业非点源污染控制措施。

2. 现有主要模型

在长期的非点源污染防治过程中建立和积累了大量有效的模型，经过实践的检验和自身不断地发展，逐步形成了若干种较为完善的常用模拟工具。由于其模拟机理和适用范围不同，各模型间存在明显差别。常见的国内外非点源污染模型的参数形式、时空尺度、结构和主要研究对象见表 1-1（徐力刚和张奇，2006）。

表 1-1 常见非点源污染模型对比

模型名称	参数形式	时间尺度	空间尺度	模型结构	主要研究对象
HSPF	集中参数	长期连续	流域	斯坦福水文模型；侵蚀模型考虑雨滴溅蚀、径流冲刷侵蚀和沉积作用，考虑复杂的污染物平衡	氮、磷和农药等
SWMM	集中参数	长期连续	暴雨径流区	径流过程、储水及水处理过程、污染物输运过程水量	降雨、降雪径流过程、固体颗粒、细菌
ANSWERS	分散参数	开始为单次暴雨后来发展为长期连续	流域	水文模型考虑降雨初损、入渗、坡面流和蒸发；侵蚀模型考虑溅蚀、冲蚀和沉积；早期并不考虑污染物迁移，后期补充了氮、磷子模型和复杂污染平衡	营养盐、固体颗粒、重金属
ARM	集中参数	长期连续	流域	SWM IV 水文模型；改进通用土壤流失方程；污染物迁移过程属概念性模型	杀虫剂、氮、磷
CREAMS	集中参数	长期连续	农田小区	SCS 水文模型，Green Ampt 入渗模型，蒸发；侵蚀模型考虑溅蚀、冲蚀、河道侵蚀和沉积；氮、磷负荷，简单污染物平衡	农田径流量、泥沙、氮、磷、农药
GLEAMS	集中参数	长期连续	农田小区	水文和侵蚀子模型与 CREAMS 相同；污染物更多考虑农药地下迁移过程	水量、泥沙、氮、磷、农药
SWRRR	集中参数	长期连续	流域	SCS 水文模型，入渗，蒸发，融雪；改进通用土壤流失方程，氮、磷负荷，复杂污染物平衡	天气、水文、庄稼增长、沉积物、氮、磷和农药的迁移
ROTO	集中参数	长期连续	大流域	河流水文和泥沙演算，水库水文和泥沙演算	农田径流量、泥沙
EPIC	集中参数	长期连续	农田小区	SCS 水文模型，入渗，蒸发，融雪；改进通用土壤流失方程氮、磷负荷，复杂污染物平衡	气候、水量、泥沙、氮、磷、农药
SWAT	集中参数	长期连续	流域	SCS 水文模型，入渗，蒸发，融雪；改进通用土壤流失方程；氮、磷负荷，复杂污染物平衡	水量、泥沙、氮、磷、农药

续表

模型名称	参数形式	时间尺度	空间尺度	模型结构	主要研究对象
AGNPS	分散参数	开始为单次暴雨后来发展为长期连续	流域	SCS 水文模型通用土壤流失方程；氮、磷和 COD 负荷，不考虑污染物平衡	氮、固体颗粒、氮、磷和 COD 负荷
LOAD	分散参数	长期连续	流域	产流系数法计算径流量；无侵蚀模型；统计模型计算 BOD、TN、TP 负荷	生化需氧量（BOD）、总磷（TP）、TN 负荷
李怀恩模型	集中参数	单次暴雨	流域	产流模型根据研究流域的水文特性选择，一般流域可优先选用综合产流模型；逆高斯分布瞬时单位线汇流模型；产污模型；污染物逆高斯分布迁移转化模型	水量、泥沙、氮、磷
LASCAM	集中参数	长期连续	流域	SCS 水文子模型；土壤侵蚀和泥沙输运子模型（USLE）（径流冲刷侵蚀、河岸河道侵蚀、沉积）；污染物迁移转化子模型	径流量、盐分、泥沙、氮、磷

对于特定的情况，选择模型是一件十分关键的事情。一些模型基于简单的经验关系，计算简单方便，而另一些模型则基于过程，数学要求十分高。简单的模型往往得不到想要的详细和精确的结果，而复杂的模型则在计算大面积流域时效率不高，并且由于对数据和使用者要求过高而受到限制（Borah and Bera, 2003）。在选择模型时要考虑期望得到什么样的结果，以及模型对数据和用户自身的具体要求。STORM 对水量和水质的模拟比较简单，主要用于城市排水系统设计，尤其应用于评价合流控制方法储存、处理、溢流等之间关系，以选择最佳措施。SWMM（storm water management model）则是一个模拟城市径流非点源污染较好的模型，可以为正确评价排水系统和排水能力提供详细可靠的依据，是所有城市非点源污染模型中应用最广泛的模型。AGNPS、ANSWERS 是单次降雨事件模型，可以用来分析单次降雨事件产生的影响和流域管理措施（主要指结构布局管理上）。AnnAGNPS、ANSWERS-Continuous、HSPF、SWAT 是连续事件模型，可以用来分析因水文和流域管理措施（主要指农业措施上）变化而引起的长期变化。其中 SWAT 是一个模拟以农业流域占主导地位流域的比较有前途的连续模拟模型，HSPF 则是一个在模拟农业和城市混合流域比较有前途的连续模拟模型。SWAT 与 HSPF 都被整合到 USEPA 的 BASINS 下，所以在美国 and 全世界气候地形等不同的许多国家得到了广泛的应用，模型比较成熟。

3. 有限资料条件下非点源污染负荷估算研究

非点源污染的发生与大气、土壤、植被、水文、地质、地貌、地形等环境因素及人类活动密切相关，具有在不确定时间内，通过不确定途径排放不确定数量污染物的特性；另外，我国缺乏针对非点源污染的长系列数据资料，全面系统的监测分析少；基础调查只在个别城市、个别流域的个别监控点上展开过，代表性差；相关数据资料分别掌握在环保、农业、水文等多部门中，获取困难；国外开发的非点源模型软件输入数据的时间系列长，

建模费用昂贵，常需多部门联合研究才能满足其建模要求，从我国国情出发，较难推广应用；现有的非点源模型软件涉及几十个参数，率定困难，且测试、统计和分析的误差相累积，影响使用。因此，在有限资料条件下，对非点源污染负荷进行估算（或预测），一直是环境治理工作的重点和难点。长期以来，国内学者作了积极探索，主要提出了三类方法，包括：①断面实测总负荷减去统计的点源负荷；②单位负荷法，根据单位人口或动物的废弃物排放量及人口或动物的总量来统计非点源负荷；③水文分割法等（陈友媛等，2003；陈吉宁等，2009）。近年来，西安理工大学较为系统地提出了一些方法，如平均浓度法（李怀恩，2000）、水质水量相关法（洪小康和李怀恩，2000）、非点源营养负荷-泥沙关系法（李怀恩和蔡明，2003）、土地利用关系法（张亚丽和李怀恩，2009）、改进的 Johnes 输出系数法（蔡明等，2004）、综合平均浓度法和综合输出系数法（Li and Li，2010）、基于 USLE 的估算方法与专家评判法（胥彦玲等，2005，2006）、降水量差值法（蔡明等，2005）、径流量差值法（胥彦玲，2007）、多沙河流非点源负荷估算方法（李强坤等，2008a；2008b）、基于单元分析的灌区农业非点源污染估算方法（李强坤等，2007）、基于现代分析技术的非点源负荷预测方法（李家科等，2006；2007；2009；2011）等，这些方法都有各自所需的资料条件和一定的精确度。

1.2.2 氮素来源示踪研究进展

随着工农业的发展和城市化进程的加快，农田施用粪肥和人工化肥量逐年增加，污水排放量迅速增大，大量工农业污水、废弃物未经处理排向河流，导致河流中氮污染成为日益严峻的环境问题。近几年，我国黄河、长江和珠江营养元素氮、磷的含量均有升高的趋势。氮、磷的流失，不仅影响农业和生态系统的氮生物地球化学循环，同时对流域河水的水质、河口及近海环境造成很大的影响，一些地区甚至已到了较为严重的程度。这些问题已引起政府和学术界的高度重视，正积极研究和采取措施控制污染。

氮具有多来源的特点，包括大气、雨水中的尘埃、工业和生活污水、城市生活垃圾、土壤和含水层介质、含氮的化学物质、化肥农药、牲畜排泄物和植物腐殖体，以及工业生产合成中含氮物质（Houghton et al.，1990；Matson and Vitousek，1990）。自然条件下水环境中 NO_3^- 背景值通常不高，人为活动常常导致水环境中 NO_3^- 浓度激增，达到污染程度（Widorya et al.，2004）。因此，人为活动常常是造成河水 NO_3^- 污染的主要原因，如开垦土地导致土壤有机氮氧化作用增强、含氮化肥的直接入渗、动物粪便和污水的氧化等（Panno et al.，2008；Wilson et al.，1994）。

传统的方法在研究硝酸盐污染时，多是通过调查污染区的土地利用类型并结合水化学特征分析辨别污染源。研究结果表明：只有不到 50% 氮肥可被植物吸收，其余绝大部分或滞留于土壤中，或被农田排水和地表径流排入地下及地表水体，另有部分直接以挥发的形式返回大气（陈法锦等，2007；李彦茹和刘玉兰，1996）。城镇则以生活污水和部分工业废水为主。但这种方法的局限性在于，所得结论为间接性的。同时，硝酸盐来源具有的多样性，点源和非点源的混合出现以及氮循环中复杂的物理、化学作用、生物转化过程等特征，使得这一传统的方法得到的结果较为粗糙，不能提供硝酸盐的来源信息。

在自然界,氮元素有 ^{14}N 和 ^{15}N 两种稳定同位素,氮同位素在自然界复杂的物理化学过程中会产生氮的分馏,从而能够引起自然界含氮物质 $\delta^{15}\text{N}$ 的显著差异。已有的研究结果表明,不同来源的硝酸盐具有不同的同位素组成,大多数陆地物质的 $\delta^{15}\text{N}$ 组成为 $-20\text{‰} \sim 30\text{‰}$ 。例如,人工合成化肥 $\delta^{15}\text{N}$ 大多为 $0\text{‰} \sim 4\text{‰}$,土壤有机氮的 $\delta^{15}\text{N}$ 可以在 $4\text{‰} \sim 9\text{‰}$ 范围内变化。人畜排泄物的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 $8\text{‰} \sim 20\text{‰}$ 。而城市排污中,主要来源于生活排泄物的氮同位素值较高,可高于 10‰ ,如有工业来源或其他生活垃圾,可能会低于 10‰ (Heaton, 1986)。这样硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 的值可以用来区分硝酸盐的来源。因此,通过河水氮同位素研究可以较好地示踪水中氮素的来源,以弥补传统方法的不足,从而提供一种直接识别污染源的手段(Mariotti et al., 1988; Wassenaar, 1995; Aravena and Robertson, 1998; Panno et al., 2001; Pardo et al., 2004)。

随着同位素分析测试技术的发展,国外较早地开展了利用水体中硝酸盐氮同位素的组成变化示踪硝酸盐污染物来源的研究。Chang等(2002)通过测定密西西比河流域5个不同土地利用类型水样中的 NO_3^- 的含量及 $\delta^{15}\text{N}$ 变化,区分了来自不同土地利用区的 NO_3^- 。Silva等(2002)认为河水中 NO_3^- 浓度易受来自于化粪池、污水泄漏和农药应用等方面的影响而升高,利用 NO_3^- 氮同位素,同时将其与水力学数据、水化学特征联系起来能够很好地识别硝酸盐的来源。他们将其应用于美国Washington市的河流,发现城市污水是河流硝酸盐升高的一个明显影响因素。同时,他们还将氮、氧同位素联系起来,很好地识别了该地区水中硝酸盐的反硝化过程。Lee等(2008)利用 $\delta^{15}\text{N}$ 区分了韩国南、北汉河不同的 NO_3^- 来源。北汉河的 NO_3^- 主要来自大气降水和土壤有机物,南汉河的 NO_3^- 则受化粪池和污水中的 NO_3^- 贡献较大,而降水和土壤有机氮对南汉河的 NO_3^- 仅有很小一部分贡献。Johannsen等(2008)测定德国境内5条排入北海河流的硝酸盐浓度和同位素组成的变化,判定了这些河流的硝酸盐主要来自于土壤硝化作用、化粪池和人畜粪便的影响,在其中的4条河流中出现夏季 $\delta^{15}\text{N}$ 值升高,同时硝酸盐浓度出现下降的现象,暗示了硝酸盐的同化过程是河水中硝酸盐分馏的主要过程;而冬季 $\delta^{15}\text{N}$ 值相对于夏季平均偏负,主要和冬季微生物的活性和吸附硝酸盐能力下降有关。Rivers等(1996)通过测定研究区7种潜在补给源的 NO_3^- 浓度及其 $\delta^{15}\text{N}$ 值识别英国Nottingham市砂岩含水层氮污染源,确定出大部分深层水中 NO_3^- 来自土壤有机氮矿化。

近年来,国内学者也逐渐开展了水体中硝酸盐氮同位素的研究。肖化云和刘丛强(2004)利用氮同位素示踪技术对贵州红枫湖各输入、输出河流氮污染状况和季节性变化规律进行了研究,指出农业输入河流季节氮污染变化较小,以低 NO_3^- 、低 NH_4^+ 含量为特征,其 $\delta^{15}\text{N}$ 值较小,位于农业源范围之内($<10\text{‰}$)。工业污染河流氮污染呈干季和雨季变化:干季(冬春季)以高 NO_3^- 、高 NH_4^+ 含量和高氮同位素组成($>10\text{‰}$)为特征,雨季(夏季)则相似于农业输入河流。张翠云和郭秀红(2005)研究了石家庄市地下水 NO_3^- 污染源,指出地下水中的无机氮化合物主要以 NO_3^- 形式存在,浓度变化为 $2.65 \sim 152.1\text{mg/L}$,48%的样品浓度超过国际饮用水标准($\text{NO}_3^- - \text{N } 10\text{mg/L}$)。地下水样品的 $\delta^{15}\text{N}$ 值域 $4.53\text{‰} \sim 25.36\text{‰}$,34个样品中,22个样品的 $\delta^{15}\text{N}$ 值大于 8‰ ,指示地下水 NO_3^- 的主要来源为动物粪便或污水;结合 Cl^- 分析,南部地下水 NO_3^- 还受到东明渠污水的影响。其余12

个样品的 $\delta^{15}\text{N}$ 变化为 $4\text{‰} \sim 8\text{‰}$ ，其中 $\delta^{15}\text{N}$ 值较大的 ($6\text{‰} \sim 8\text{‰}$) 指示来自土壤有机氮，较小的 ($4\text{‰} \sim 6\text{‰}$) 指示来自氨挥发较弱、快速入渗的化肥厂污水。周爱国等 (2003) 根据 NO_3^- 中的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素资料分析了林州市和安阳县山区地下水中 NO_3^- 主要来源，结果表明山区地下水中的 NO_3^- 主要来源于农家肥和化肥。吴登定等 (2006) 则运用氮、氧同位素技术判别常州地区地下水氮污染源，发现常州地区潜水和微承压水中 NO_3^- 含量高， $\delta^{15}\text{N}$ 为 $4.818\text{‰} \sim 32.834\text{‰}$ ，反映了多数潜水和微承压水受到了厩肥和污水的污染；中深层承压水中 NO_3^- 含量低，未受到氮污染， $\delta^{15}\text{N}$ 为 $2.163\text{‰} \sim 6.208\text{‰}$ ， NO_3^- 应主要来源于早期形成时的大气降水。

相比于水体硝酸盐的氮同位素研究，水体中铵氮同位素组成变化研究开展得相对要晚，目前大多还处于探索阶段。Fukuzaki 和 Hayasaka (2009) 报道了日本弥彦-角田山区大气降水中铵态氮和硝氮同位素季节变化，研究了大气降水中铵态氮和硝氮的来源和变化规律。山顶采样铵态氮同位素值暖季和冷季分别为 -3.4‰ 和 -2.8‰ ，山脚采样铵态氮同位素暖季和冷季分别为 -4.5‰ 和 -3.7‰ 。暖季铵态氮同位素值比冷季铵态氮同位素值偏负，暖季和冷季山脚铵态氮同位素值都较山顶的值偏负。通过此铵态氮同位素值得出的结论为：铵态氮同位素季节变化可能是由农业活动释放的低氮同位素组成的氨气溶解于大气降水中所致。Böhlke 等 (2006) 研究了被污水处理厂污染的地下水铵态氮转化过程的机理。在上层过渡带，铵根离子的浓度较低并且有 O_2 存在，铵态氮同位素随着铵根离子浓度的增加同位素组成偏负，呈反相关关系；而在厌氧区，铵根离子的浓度高，但同位素值保持不变，为 $12.6\text{‰} \pm 0.4\text{‰}$ ，说明在这个富集铵根的过程中不存在氮同位素分馏的过程，可能是吸附作用导致的。Russell 等 (1998) 研究了富营养化河口区域 Chesapeake Bay Region 的大气降水的有机氮、硝氮和铵态氮的通量和同位素值，根据铵态氮同位素值和铵根离子通量得出以下结论：铵态氮的氮源主要来源于施肥、土壤和动物排泄物释放。Sebilo 等 (2006) 通过水化学和同位素手段研究了塞纳河流域的硝化和反硝化过程。

国内研究方面，邢光熹等 (2001) 研究了太湖流域中心地带苏州和无锡地区河水和湖水水体中铵氮 $\delta^{15}\text{N}$ ，对河水、湖水和井水中氮的来源进行了区分，比较了不同年份、不同季节和不同水体氮污染的变化趋势及浓度增幅。河水铵态氮 $\delta^{15}\text{N}$ 的值为 $6.52\text{‰} \sim 21.86\text{‰}$ ，与动物和人排泄物的 $\delta^{15}\text{N}$ $7.47\text{‰} \sim 49.71\text{‰}$ 相近，故得出河水中高 ^{15}N 主要由高 $\delta^{15}\text{N}$ 值的人畜粪便的大量排入所致。阳澄湖区的西部和中心 $\delta^{15}\text{N}$ 的值分别为 $19.312\text{‰} \pm 0.614\text{‰}$ 和 $28.279\text{‰} \pm 0.430\text{‰}$ ，指示生活污水和动物排泄物进入湖水，饵料的投入也是氮污染源之一。肖化云等 (2003) 通过对贵阳地区雨水中铵态氮同位素的测定，得出贵阳地区小雨铵盐中低 $\delta^{15}\text{N}$ 值的样品 ($-22.01\text{‰} \sim -1.73\text{‰}$) 与云水 (-28.6‰) 对 ^{15}N 较少的吸收有关。贵阳地区较高的铵盐含量和较低的 $\delta^{15}\text{N}$ 值 (平均 $-12.18\text{‰} \pm 6.68\text{‰}$) 表明，铵盐来源于农业肥料的大范围施用和土壤 NH_3 的挥发。李思亮等 (2005) 检测了贵阳地下水的三氮浓度及城市和郊区地下水、地表水和污水的硝氮、铵态氮同位素值。 $\delta^{15}\text{N}$ 取值范围为 $-1.7\text{‰} \sim 6.2\text{‰}$ ，平均值为 1.2‰ 。污水中的 $\delta^{15}\text{N}$ 明显较高，认为是硝化过程中动力学分馏以及挥发作用提高了 NH_4^+ 的 $\delta^{15}\text{N}$ 。在 23 个已测水样中约 60% 的样品 $\delta^{15}\text{N}$ 的值都小于 2‰ ，说明这部分水样中的氮素主要来自于农用化肥，而市区部分的水样中氮素可能主要来源于排污，也与污水中的铵态氮以及污水颗粒有机氮的同位素值相关。而其余的 $\delta^{15}\text{N}$