



# 季节性冻融区

## 农田土壤氮素输移与负荷特征研究

程红光 蒲晓 郝芳华 王东利 等 著



科学出版社

国家自然科学基金项目：

三江平原农业活动胁迫下的区域生态环境过程及安全调控研究(40930740)

三江平原季节性冻融条件下农业非点源氮污染时空分异模拟研究(41171384)

季节性冻土农业区生态水文驱动下土壤碳氮输移的热斑与热时段解析研究

(41301529)

共同资助

# 季节性冻融区农田土壤氮素 输移与负荷特征研究

程红光 蒲 晓 郝芳华 王东利 等 著

科学出版社

北 京

## 内 容 简 介

本书系统介绍了我国东北地区季节性冻融区农田土壤氮素输移的基本规律和负荷的时空特征。本书共7章,包括从实验室模拟研究、农田原位观测和历史数据模型计算等不同尺度探明了氮素在水土界面过程的行为及影响因素,辨析了冻融循环和共存离子对土壤氮素迁移过程中的作用;揭示了农业活动胁迫下关键约束因子对氮素在农田耕层土壤中固存的影响,估算了因子对氮素输入和输出的贡献率;构建了无水文资料地区氮污染负荷驱动模型,阐释了无资料小流域氮污染负荷的时空特征。

本书可供环境科学、生态学等管理、科研人员及大专院校有关专业师生参阅。

### 图书在版编目(CIP)数据

季节性冻融区农田土壤氮素输移与负荷特征研究/程红光等著. —北京:科学出版社,2014.6

ISBN 978-7-03-040985-0

I. ①季… II. ①程… III. ①农田-土壤生态体系-土壤氮素-研究  
IV. ①S153.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 123657 号

责任编辑:朱 丽 杨新改 / 责任校对:郑金红

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>

骏立印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2014年6月第一版 开本:720×1000 1/16

2014年6月第一次印刷 印张:12 1/4

字数:250 000

定价:68.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

## 前 言

大规模农业开发活动引起的非点源污染已成为制约农业垦殖区建设的关键环境问题。经济快速增长和人口膨胀的双重压力以及粮食危机的威胁,迫使人类对自然环境的开发强度逐年增加,导致大范围陆域生态结构的改变。过度垦殖和化学品滥用所引发的区域环境污染和生态破坏等问题日益突出,进而威胁粮食生产的可持续性。

氮素是农作物必需的营养元素,也是影响农作物产量的限制性因子之一。在农业垦殖区,为追求高产而大量使用氮肥的现象相当普遍。由于过度投入,加之利用率低下,农田中大量氮素随地表径流冲刷和土壤水运动进入自然水体,在土-水-沉积物等多介质间运移,并在区域内产生巨大污染负荷,造成水体富营养化、水质恶化、水体功能丧失等环境问题,严重威胁饮用水安全和农业正常生产。另外氮素的大量流失加剧了耕地贫瘠化、资源浪费和二次污染,进而造成流失越严重氮肥施用量越大的恶性循环。区域农业非点源氮污染已经成为威胁水体环境质量的主要因素。

三江平原地处黑龙江省东部,珍贵的黑土资源和丰沛的水资源促进了农业发展。新中国成立后,区域已历经4次以增加粮食产量为目标的大规模农业开发活动,对土地进行大规模改造,大量沼泽湿地通过排水开地、毁林毁草种粮及广种薄收等耕作措施被改造为良田,灌区内形成了错综复杂的廊道网络系统,并形成自然生态和人工生态单元相互竞争的局面。近年来围绕“千亿斤粮食计划”,大面积开展旱田改水田工作,亦使得原有人工生态单元发生剧烈变化。农业开发活动,特别是灌溉工程,使区域下垫面发生阶段性变化,深刻地影响着水量平衡,进而改变了流域天然水循环过程,影响了区域内物质能量转化和流动过程,最终制约着以水和土地为依托的生态系统变化。

2008年,国家和黑龙江省先后制定了《千亿斤粮食生产能力建设规划》,意在充分挖掘三江平原粮食增产的潜力。随着千亿斤粮食战略的实施,三江平原面临新一轮的大规模开发,在区域种植面积有限和土地开发强度较高的条件下,增加化学品投入、提高黑土资源利用强度、改善灌溉条件等将作为实现粮食增量主要手段。区域农业开发活动通过土地利用方式的改变和水资源的人工配置,打破了三江平原长期历史条件下形成的生态和水文平衡,影响了自然植被演替过程,使原有区域生态系统的结构和功能发生变化。因此,在该区域开展与氮素相关的生态安

全和环境保护工作迫在眉睫。

笔者长期从事水资源、水环境污染及非点源污染等方面的研究,在农业非点源污染机理研究以及治理方面积累了丰富的经验,在水文水资源、环境污染生态修复、土壤侵蚀、环境模拟评价和非点源污染研究与控制等方面,开展了多领域多学科交叉的基础性与应用性研究。因此,选取部分科研工作成果在本书中做了重点介绍,内容包括实验室模拟、景观单元现场原位观测及区域模型估算等研究。

本书共7章。第1章介绍了冻融农区的氮污染研究的发展,总结了目前农田土壤氮污染研究的方法和技术,概述了三江平原地区和研究区的概况,提出了本书在研究冻融农区土壤氮污染时的研究框架;第2章着重介绍了冻融循环对氮素水土界面过程的影响,分别探讨了氮素在有机土和农田土壤中迁移和固存的异同;第3章介绍了氮素水土界面过程的影响因素,辨析了冻融循环和共存离子对土壤氮素迁移过程中的作用,描绘了氮素在土壤颗粒表面的吸附和特性;第4章介绍了农业活动胁迫下关键影响因子对氮素在农田耕层土壤中固存的长期和短期作用,涉及典型气象、特征地理条件、种植制度和农业管理模式4类因子,估算了每种因子对氮素输入和输出的贡献率;第5章介绍了季节性冻融农区土壤质地对农业活动影响下农田耕层土壤氮素输移的反映程度,描绘了不同深度土层氮素的变化规律及耕作的影响;第6章介绍了针对研究区无资料的现状建立的小流域氮污染负荷驱动模型,包括数据获取与处理、模型参数的设置与率定以及小流域水文过程的模拟分析;第7章介绍了无资料小流域氮污染负荷的时空特征,通过比较传统区域法和遥感反演法估算和分析了氮污染负荷的年内、年际和空间分布变化特征。

本书所涉及的主要研究工作得到了国家自然科学基金重点项目“三江平原农业活动胁迫下的区域生态环境过程及安全调控研究”(40930740)、国家自然科学基金面上项目“三江平原季节性冻融条件下农业非点源氮污染时空分异模拟研究”(41171384)和国家自然科学基金青年科学基金项目“季节性冻土农业区生态水文驱动下土壤碳氮输移的热斑与热时段解析研究”(41301529)的资助。本书第1章由程红光、蒲晓、郝芳华编写,第2、3章由程红光、陈奕汀、王东利编写,第4、5章由程红光、蒲晓、路路编写,第6、7章由程红光、周坦、程千钉编写;全书由蒲晓、程千钉统稿,程红光审校。

在介绍本书的研究过程中,得到了北京师范大学杨胜天教授、林春野教授、欧阳威副教授等的指导。在项目开展过程中,得到了国土资源部土地整理中心和黑龙江省农垦总局建三江分局各位领导的帮助。在现场工作中,得到了八五九农场土地整理中心的丁兆亮主任、毕江副主任、徐欢、李春广、梁抚军、杜永泉的协助,在此表示衷心的感谢!

冻融农区的氮污染防控研究是区域环境管理的重要组成部分,因此受到了广泛关注 and 重视,国内外众多学者也对其进行了大量的科学研究,本书仅是笔者在该领域的一些思考、尝试和探索。鉴于时间和能力所限,书中难免有疏漏之处,敬请读者批评指正。

作 者

2014 年 1 月 1 日

# 目 录

## 前言

|                               |    |
|-------------------------------|----|
| 第 1 章 绪论                      | 1  |
| 1.1 冻融农区氮污染研究背景概述             | 1  |
| 1.2 农田土壤氮污染研究方法与技术            | 3  |
| 1.2.1 非点源污染物水土界面过程研究          | 3  |
| 1.2.2 农区土壤非点源污染物动态变化研究        | 8  |
| 1.2.3 无资料地区非点源污染模型模拟研究        | 11 |
| 1.3 季节性冻融农区概况                 | 16 |
| 1.3.1 三江平原概况                  | 16 |
| 1.3.2 研究区概况                   | 19 |
| 1.3.3 目标流域概况                  | 24 |
| 1.4 冻融农区土壤氮污染研究框架             | 26 |
| 1.4.1 冻融过程作用下的土壤氮素界面行为特性研究    | 26 |
| 1.4.2 农业活动胁迫下土壤氮素水平制约机制研究     | 27 |
| 1.4.3 无资料地区氮素污染负荷模型模拟研究       | 27 |
| 参考文献                          | 28 |
| 第 2 章 冻融循环对氮素水土界面过程影响研究       | 37 |
| 2.1 界面过程特性研究理论基础              | 37 |
| 2.1.1 土壤的吸附机理                 | 37 |
| 2.1.2 土壤吸附过程的模拟               | 39 |
| 2.2 实验材料与方法                   | 41 |
| 2.2.1 主要试剂与仪器                 | 41 |
| 2.2.2 冻融作用下湿地表层土吸附能力实验        | 41 |
| 2.2.3 冻融作用对旱地表层土中不同吸附形态氨氮影响实验 | 43 |
| 2.2.4 数据统计与分析                 | 44 |
| 2.3 冻融作用对湿地表层土吸附能力的影响         | 46 |
| 2.3.1 冻融条件下湿地表层土对氨氮的吸附等温线     | 46 |
| 2.3.2 初始浓度和冻融次数对氨氮固液分配系数的影响   | 50 |
| 2.4 冻融作用对旱地表层土中不同形态氨氮吸附的影响    | 52 |
| 2.4.1 冻融次数对氨氮吸附量的影响           | 52 |

|                                         |            |
|-----------------------------------------|------------|
| 2.4.2 冻融次数对氨氮吸附量的影响 .....               | 53         |
| 2.4.3 冻融作用对强吸附态氨氮的影响 .....              | 57         |
| 2.5 小结 .....                            | 61         |
| 参考文献 .....                              | 61         |
| <b>第3章 土壤氮素界面过程关键影响因子识别研究 .....</b>     | <b>64</b>  |
| 3.1 界面过程影响因子识别理论基础 .....                | 64         |
| 3.1.1 吸附动力学基础 .....                     | 64         |
| 3.1.2 界面迁移理论 .....                      | 68         |
| 3.2 冻融作用对表层土中氨氮迁移的影响 .....              | 68         |
| 3.2.1 冻融和非冻融条件下湿地和旱地表层土的吸附能力对比 .....    | 68         |
| 3.2.2 冻融作用对随土壤空隙水迁移氨氮的影响 .....          | 70         |
| 3.2.3 冻融作用对随泥沙迁移氨氮的影响 .....             | 71         |
| 3.3 灌溉用水中不同浓度亚铁离子对土壤吸附能力的影响 .....       | 72         |
| 3.3.1 低浓度亚铁离子添加下吸附等温线的拟合 .....          | 72         |
| 3.3.2 低浓度亚铁离子对土壤固液分配系数的影响 .....         | 74         |
| 3.3.3 高浓度亚铁离子添加下吸附等温线的拟合 .....          | 75         |
| 3.3.4 高浓度亚铁离子对土壤固液分配系数的影响 .....         | 76         |
| 3.4 小结 .....                            | 77         |
| 参考文献 .....                              | 78         |
| <b>第4章 农业活动胁迫下土壤氮素动态变化驱动机制研究 .....</b>  | <b>79</b>  |
| 4.1 氮素变化驱动机制研究理论基础 .....                | 79         |
| 4.1.1 阶乘实验 .....                        | 79         |
| 4.1.2 广义线性模型原理 .....                    | 80         |
| 4.2 因子阶乘实验设计及数据获取 .....                 | 81         |
| 4.2.1 因子筛选及长期观测模式设计 .....               | 81         |
| 4.2.2 土壤样品采集与测试 .....                   | 84         |
| 4.2.3 数据处理与统计分析 .....                   | 84         |
| 4.3 典型气象因子的影响 .....                     | 85         |
| 4.4 特征地理条件因子的影响 .....                   | 88         |
| 4.5 种植制度因子的影响 .....                     | 91         |
| 4.6 农业管理模式因子的影响 .....                   | 94         |
| 4.7 小结 .....                            | 98         |
| 参考文献 .....                              | 99         |
| <b>第5章 土壤氮素负荷水平与耕作及土壤质地响应关系研究 .....</b> | <b>101</b> |
| 5.1 响应关系研究理论基础 .....                    | 101        |

|                                      |            |
|--------------------------------------|------------|
| 5.1.1 $t$ 检验基础 .....                 | 101        |
| 5.1.2 单因素方差分析原理 .....                | 102        |
| 5.2 实验设计 .....                       | 103        |
| 5.2.1 土壤样品采集 .....                   | 103        |
| 5.2.2 土壤样品测定 .....                   | 103        |
| 5.2.3 统计分析方法 .....                   | 104        |
| 5.3 土壤质地与氮含量的关系 .....                | 104        |
| 5.4 耕作对土壤氮素的影响 .....                 | 107        |
| 5.5 土壤质地反映耕作对氮素水平的影响 .....           | 109        |
| 5.6 小结 .....                         | 112        |
| 参考文献 .....                           | 113        |
| <b>第 6 章 无资料小流域氮污染负荷驱动模型研究</b> ..... | <b>114</b> |
| 6.1 遥感驱动分布式水文模型构建 .....              | 114        |
| 6.1.1 模型发展概述 .....                   | 114        |
| 6.1.2 RS-DTVGM 模型基本原理 .....          | 115        |
| 6.1.3 植被截留模块 .....                   | 116        |
| 6.1.4 蒸散发模块 .....                    | 117        |
| 6.1.5 产流模块 .....                     | 117        |
| 6.1.6 汇流模块 .....                     | 117        |
| 6.2 模型数据源及数据获取 .....                 | 118        |
| 6.2.1 MODIS 积雪覆盖产品 .....             | 119        |
| 6.2.2 MODIS 叶面积指数产品 .....            | 120        |
| 6.2.3 土地覆被类型 .....                   | 123        |
| 6.2.4 MODIS 地表温度产品 .....             | 124        |
| 6.2.5 植被盖度数据获取 .....                 | 124        |
| 6.2.6 根系深度数据获取 .....                 | 125        |
| 6.2.7 土壤水分参数数据获取 .....               | 127        |
| 6.3 模型参数及率定 .....                    | 128        |
| 6.3.1 融雪模块参数 .....                   | 128        |
| 6.3.2 蒸散发模块参数 .....                  | 128        |
| 6.3.3 产量模块参数 .....                   | 129        |
| 6.3.4 汇流模块参数 .....                   | 129        |
| 6.3.5 模型参数率定及设置 .....                | 130        |
| 6.4 阿布胶河流域水文过程模拟 .....               | 131        |
| 6.4.1 模拟精度评价指标 .....                 | 131        |

|                                                         |            |
|---------------------------------------------------------|------------|
| 6.4.2 模拟结果与分析 .....                                     | 131        |
| 参考文献 .....                                              | 133        |
| <b>第7章 无资料小流域氮污染负荷时空特征研究 .....</b>                      | <b>135</b> |
| 7.1 阿布胶河流域 SWAT 模型构建与模拟 .....                           | 136        |
| 7.1.1 阿布胶河流域空间数据库建立 .....                               | 136        |
| 7.1.2 阿布胶河流域属性数据库建立 .....                               | 137        |
| 7.1.3 子流域及水文响应单元(HRU)的划分 .....                          | 140        |
| 7.1.4 参数敏感性分析 .....                                     | 140        |
| 7.1.5 模型主要参数物理意义 .....                                  | 141        |
| 7.1.6 模型校准和验证 .....                                     | 143        |
| 7.2 基于区域化法对阿布胶河流域非点源污染负荷估算与分析 .....                     | 144        |
| 7.2.1 区域法模拟阿布胶河流域污染负荷年际变化特征 .....                       | 145        |
| 7.2.2 区域法模拟阿布胶河流域污染负荷年内变化特征 .....                       | 146        |
| 7.2.3 区域法模拟阿布胶河流域污染负荷空间分布特征 .....                       | 148        |
| 7.3 基于遥感反演法阿布胶河流域非点源污染时空分布特征 .....                      | 154        |
| 7.3.1 遥感反演法非点源污染年际变化特征及其比较 .....                        | 154        |
| 7.3.2 遥感反演法非点源污染年内变化特征及其比较 .....                        | 155        |
| 7.3.3 遥感反演法非点源污染空间分布特征及其比较 .....                        | 156        |
| 7.4 小结 .....                                            | 162        |
| 参考文献 .....                                              | 163        |
| <b>附录 .....</b>                                         | <b>164</b> |
| 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法(HJ 636—2012) ...               | 164        |
| 水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法(HJ 536—2009) .....                    | 168        |
| 水质 硝酸盐氮的测定 紫外分光光度法(HJ/T 346—2007) .....                 | 173        |
| 土壤 氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮测定 氯化钾溶液提取-分光光度法<br>(HJ 634—2012) ..... | 175        |

# 第1章 绪 论

## 1.1 冻融农区氮污染研究背景概述

为满足社会经济发展的需要,大规模大强度的农业垦殖活动给环境带来了巨大的压力和影响。由农业、养殖业、农村社区甚至分散的小工厂等所释放的非点源污染负荷没有确定的排放点或入河口,在时间和空间上随机地进入环境,使其难以被监测和控制(Agrawal et al., 1999)。随着环境问题越来越受到关注,工业和生活污染源等点源污染已经得到了有效的控制,非点源污染则成为导致水环境质量下降的主要原因。据美国和日本等国家报道,即使点源污染得到全面控制以后,非点源污染也会造成 35% 的江河水质不达标,58% 的湖泊水质不达标,22% 的海域水质不达标。非点源污染的危害性已经在我国很多城市和地区显现出来,限制了国民经济的进一步发展(郝芳华等,2006)。非点源污染最直接的后果是引起水体的富营养化(职锦等,2010),进而造成水质恶化、水体功能丧失等后果,威胁饮用水安全。据统计,中国湖泊达到富营养化的水体已占 63.3%,富营养化发生后水体中溶解氧量会降低,进一步造成水质的恶化,并可能导致硝酸盐和亚硝酸盐含量的增高,威胁人类健康。2007 年的太湖蓝藻事件就造成南京、苏州、无锡等城市的饮用水水源地水质不达标,饮用水无法安全供给。

非点源污染的主要来源有:土壤侵蚀、农药和化肥的施用、农村禽畜粪便与垃圾、城镇地表径流和大气干湿沉降等(郝芳华等,2008)。其中,农业活动的广泛性和普遍性使其成为了非点源污染最主要的来源(Agrawal et al., 1999)。农田中的地表径流冲刷和农田退水会将大量氮磷等营养物质带入到自然水体中,产生严重污染(Leu et al., 2004; Schaffner et al., 2009)。据统计,我国水体中 50% 以上的氮磷负荷都来自农业非点源污染(刘侨博等,2010),这已经成为制约我国农业发展、危害生态环境的主要污染之一。

作为人口大国,巨大的粮食需求量导致我国的化肥施用量一直呈增加的趋势。从 1949 年到 2007 年,伴随着粮食产量的增加,我国的化肥施用总量从 0.6 万 t 增加到了 3514.17 万 t,占全世界平均消费量的四分之一;单位面积化肥施用量则从 1952 年的  $0.75 \text{ kg/hm}^2$  增加到了 2001 年的  $327 \text{ kg/hm}^2$  (曾希柏和李菊梅,2004),远远超过国际上为防止水体污染而设置的  $225 \text{ kg/hm}^2$  的化肥使用安全上限(王建兵和程磊,2008)。但我国的粮食产量增加一直低于化肥施用量的增加(徐卫涛

等,2010),特别是在土地稀缺的地区,将化肥作为替代要素以求提高粮食产量的情况很普遍(赖力等,2009)。这种趋势使得我国的农业面源污染分布更加广泛,水体受污染程度更高。

三江平原是我国八大商品粮基地之一,位于黑龙江省东部,是由松花江、乌苏里江和黑龙江冲积形成的低平原。由于区域内河道密布,河流形成的阶地和河漫滩为沼泽和沼泽化草甸的发育提供了良好的条件,使其成为我国最大的淡水沼泽湿地集中分布区(何太蓉等,2004)。但近 50 年来,为满足我国巨大的粮食需求,三江平原相继开展了水利化、农机化、水稻大棚育秧、科技和社会服务支撑、中低产田改造、耕地保护与土地整理等专项工程。但大规模的农业开发带来了环境问题:①生态结构单一化。区域土地利用类型发生明显的改变,耕地面积增加迅速,林地面积锐减,湿地面积从 1949 年的 53 400 km<sup>2</sup> 减少到 2005 年的 8100 km<sup>2</sup>(黄妮等,2009)。②养分流失造成的非点源污染问题凸显,土壤侵蚀日益严重。由于农药化肥的大量投入、“旱改水”等耕作方式和灌溉方式的改变,营养物质在水土界面的迁移量增大,形成非点源污染,对三江平原的水环境形成威胁。2008 年,国家和黑龙江省制定了《千亿斤粮食生产能力建设规划》。在区域种植面积有限和土地开发强度较高的条件下,增加化肥投入以提高黑土资源利用强度、改善灌溉条件等是实现规划的必要手段,这对当地的生态环境将是又一大挑战。

位于中高纬度地区的三江平原具有季节性冻融的特殊环境。冻融过程改变了土壤物理性状和土壤中的水分迁移过程(Maehlum et al., 1995),促进或抑制土壤有机质分解和矿化,进而影响有机和无机物质的吸附与解吸、形态转化以及微生物活性等(朴河春等,1998)。随着近年全球气候变暖和极端气候的出现(Easterling et al., 2000; IPCC, 2007),季节性冻融地区的冻融频率和强度也开始增加(Melander et al., 2005; Henry, 2008)。有数据表明,近 10 年来我国北部的季节性冻融区的冻融时间在延长,且冻融期间的冻融频次也在增加(Han et al., 2010),这些现象又进一步加大了冻融过程对农业非点源污染形成的影响。加上该区域内地势平坦,地表径流过程较长,冻融造成的滞水过程使其更易形成高强度的农业非点源污染。

同时三江平原地区的地下水和地表水中的可溶性铁离子含量均较高,灌溉后的农田,特别是地下水灌溉后的水田,土壤溶液中含有较高浓度的铁离子,可能形成无定形氧化物(王文成等,2007),从而促进或阻碍土壤中养分离子的吸附过程。但目前对这些条件下的养分离子迁移转化过程的研究尚处在初期阶段,缺乏深入的分析。

然而由于受地理条件、人为因素的影响和现有水文站点分布特征及密度的限制,三江平原部分农业产区缺乏观测资料和水文数据,导致现有的水文资料不足以满足模型的要求,从而无法将一些通用模型应用在三江平原部分流域的水文模拟

和非点源污染研究中。一般来讲,数学模拟是用来研究非点源污染空间分布问题和进行非点源污染控制、评估管理的重要工具(Heng and Nikolaidis, 1998)。但是现有的数学模型大多是借助于概念性模拟或经验函数关系,这样的模型通性往往比较差,特别是无资料地区或资料缺乏地区更是难以取得令人满意的效果。因此,针对无资料流域开展非点源污染的研究,不仅可以解决水文模型在无资料地区的应用问题,为无资料流域提供水文数据和模型的参数变量,提高模型模拟精度和可靠性,并指导和优化该地区的非点源管理,还可以为中国其他地区的无观测资料流域的径流模拟和非点源污染研究提供方法和思路上的借鉴。

综上所述,鉴于三江平原地区特殊的地理位置和重要的社会地位,在该地区开展非点源污染物水土界面过程描绘、污染物水平动态变化制约因子分析及无资料地区模型模拟探索等研究工作,完善相关数据库,在季节性冻融农区建立非点源污染物环境行为特征系统研究方法框架,对指导和优化该地区的环境管理和生态安全具有十分重要的战略和科研意义。

## 1.2 农田土壤氮污染研究方法与技术

### 1.2.1 非点源污染物水土界面过程研究

农业活动造成的非点源污染已经成为世界性的难题。农业生产中大量使用化肥和不合理耕作造成了诸如水体富营养化、地下水水质恶化等问题。化肥中的氮磷等养分离子在土壤中流失严重从而产生污染,给环境管理带来了很大风险(Yulianti and Lence, 1999; Jia et al., 2007)。有研究发现,氮肥施入旱地土壤后,氮的平均损失率为42%,未被作物吸收而残留于土壤中的氮素占施入肥料的25%,水田土壤氮素的损失率为54%,25℃时氮素的淋溶损失为9.8%~38%(朱建文,2005)。较低的化肥利用率使大部分氮磷残留在土壤中,随降水和灌溉向水体迁移形成非点源污染。

#### 1. 非点源污染物在土壤中的迁移规律研究

在宏观层面,建立不同尺度的污染物迁移模型可以直接量化污染物的负荷强度,为相关决策提供依据。梁威等(2007)通过室内大型土槽和人工降雨装置模拟无植被坡地单次降雨过程地表径流的产生,并以ANSWERS模型为基础,建立了适用于土槽尺度下的非点源污染迁移模型;梁新强等(2008)将田间试验结果结合水氮耦合平衡理论,开发出了一套水田尺度下的氮素径流侧渗-下渗-流失特征模型,其可以有效地模拟氮素的流失速率和通量;Tim和Jolly(1994)则运用GIS软件,对流域尺度的土壤侵蚀,泥沙输送氮、磷的输出负荷等进行了有效的模拟;

Arnold等(1998)在GIS环境下进一步开发了SWAT(soil and water assessment tool)模型,实现了流域尺度下非点源机理过程模拟、污染负荷时空分布、关键源区标志、非点源管理方案模拟、最佳管理措施提出等过程,该模型自建立后在国内外得到了广泛的应用。Wilson和Weng(2010)运用L-THIA-NPS(long-term hydrologic and nonpoint source pollution model)模型对较长时间范围内,流域尺度的非点源污染产生特征进行分析。

在模型建立的过程中,参数的确定需要大量的基础数据作支撑,数据的准确性和适用性直接决定了模拟结果的准确性(郝芳华等,2006)。非点源污染产生过程中的径流形成和土壤侵蚀过程可以通过野外试验或室内模拟实验获取相关数据。Magesan等(1998a)研究了生活污水灌溉条件下 $\text{NO}_3^-$ -N在土壤中的淋洗渗漏规律。刘忠翰和彭江燕(2000)采用土柱模拟实验,研究了土壤在污水灌溉过程中,不同形态氮素的纵向迁移特征。孙志高和刘景双(2007)发现对不同水分带上的草甸沼泽土和腐殖质沼泽土,硝态氮和氨氮垂直运移穿透曲线差异不太大。Jia等(2007)则同时考虑了地表径流和壤中流两种途径下氮素的流失,研究了3种雨强条件下 $\text{NO}_3^-$ -N的流失特征。有研究表明,由于土壤的吸附作用,氨氮的含量随深度增加而减小,但不同深度土壤中的亚硝态氮的含量始终极低,这说明氮素主要以氨氮和硝态氮的形态在土壤中进行迁移。窦培谦和王晓燕(2006)则进一步发现土壤中的氨氮容易被植物吸收和被土壤吸附,所以在土壤含水层中的氮大都以硝态氮的形式存在。周全来等(2006)的研究结果表明,随着施肥量增加,磷发生纵向迁移和淋融现象的可能性增大。谢学俭等(2003)通过田间试验发现,在水田淹水的情况下,施磷肥后的总磷浓度会保持在较高值,但在退水后,磷素则会富集于土壤表层,更易随地表径流而迁移。周根娣等(2006)发现田埂宽度与其对养分离子的截留效应成正比,且对氨氮和磷酸盐的截留效果明显,对硝态氮的截留作用较小。

## 2. 非点源污染物在水土界面的分配规律研究

在更微观的层面上,探究养分离子在水土界面上的迁移特征一方面可以从机理上描述土壤的吸附过程,另一方面为不同尺度元素迁移模型中的土壤物理化学属性提供了数据基础。Rosenfeld(1979)发现在有机质含量较高的土壤和沉积物中,铵根离子大部分被有机质吸附,而且吸附于有机质胶体表面的铵根离子是可被交换的,另一部分铵根离子则被固定于黏土矿物晶层间或晶格中而难以解吸。朱兆良和文启孝(1992)提出,在不同浓度下土壤对铵根离子吸附的松紧程度是不同的,其中,紧吸附态铵具有较高的热稳定性,其吸附规律服从阳离子交换规律,而松吸附态铵则易于被水淋失和水解,并与物理性吸附态铵呈显著正相关。

对养分离子在水土界面吸附特征和机理的探讨,可以通过分析元素的静态吸附-解吸过程并运用相关模型的拟合来实现。闫学军和张伟(2004)的研究结果表

明,土样对  $\text{NH}_4^+$  的静态吸附特性满足 Freundlich 等温吸附方程,其纵向迁移的滞后系数与土壤黏粒含量正相关。姜桂华(2004)的研究结果显示,土壤对  $\text{NH}_4^+$ -N 吸附作用也可以用 Langmuir 等温吸附模型来拟合。在孙大志等(2007)的研究结果中, $\text{NH}_4^+$ -N 的吸附在 10 min 左右就达到了最大吸附量的 90%,其吸附等温方程并不能用 Langmuir 或者 Freundlich 等温方程很好地拟合。

环境条件能够影响养分离子在土壤及矿物上的吸附。伍华(2006)对华北平原最主要的四种土壤类型分别进行了氮、磷、钾三种养分离子的吸附实验,并用 Freundlich、Langmuir、Temkin 等吸附等温模型进行拟合,结果表明,土壤对养分离子的吸附能力与黏粒的含量成正比。马艳梅(2009)通过田间定位试验发现,不同施肥处理下的白浆土对磷的等温吸附曲线均符合 Langmuir 方程,吸附量随添加液浓度升高而增加,但有机肥料的施用会降低白浆土对磷的吸附能力。Moreira 等(2008)的研究结果表明,养分离子的迁移会明显地受到土壤 pH 变化的影响,Ugurlu 和 Karaoglu(2011)也发现氨氮在海泡石上的吸附随 pH 的升高而增加。张静(2006)将鄱阳湖南矶山湿地土壤对磷的等温吸附曲线分别用 Langmuir、Freundlich 和 Temkin 三种方程来拟合,发现 Langmuir 等温方程拟合的相关度最高,土壤的黏粒含量、有机质含量、pH 及阳离子交换量等因素都能显著地影响土壤对磷的吸附量。Hou 等(2003)发现铵根离子的吸附随盐度的增加而下降。徐义军和吴文勇(2008)研究了北京 3 种典型土壤对  $\text{NH}_4^+$ -N 的吸附解吸规律,结果表明  $\text{NH}_4^+$ -N 在 3 种典型土壤中均易被吸附,吸附量随添加液浓度升高而增加,其静态吸附特性可以用等温吸附方程较好地拟合。

### 3. 冻融作用对非点源污染物迁移转化的影响

冻融过程可以影响养分离子在土壤中的迁移转化规律。周旺明等(2008)通过室内模拟实验,研究了不同冻融循环过程对沼泽湿地土壤可溶性有机碳(DOC)、可溶性有机氮(DON)以及土壤有机氮矿化过程的影响。结果表明,随着冻融次数的增加,土壤 DOC 和 DON 含量呈先增加后降低趋势。Elliott 和 Henry(2009)通过室内模拟实验,研究了冻融强度和冻融频次对土壤中养分离子的变化规律,结果表明冻融交替的过程可以明显降低土壤中硝态氮的含量,增加氨氮的含量。Malhi 和 Nyborg(1986)以及 DeLuca 等(1992)的研究结果也表明,冻融交替的过程会促进土壤中有有机氮的矿化过程,使土壤中氨氮和硝态氮的增加,导致矿化氮的流失,使可利用的矿化氮减少(Sulkava and Huhta, 2003)。Ronvaz 等(1994)发现土壤中可溶性磷含量在冻融过程中也有增加的趋势,并借此推断冻融过程可能会改变土壤中有有机物的可溶性。室内模拟实验的结果也表明冻融过程会增加磷素的流失(Fitzhugh et al., 2001)。

冻融作用会影响土壤中水分的运移过程。土壤冻结层的冻结为自上而下的单

向冻结,融化则为自上而下和自下而上的双向融化(杜琦,2009)。封闭体系中土壤水分在冻结时向表面冻层迁移;融化时,由于地表蒸发,土壤中的水分又向地表强烈迁移(郑琦宏等,2006),由此引起的冻结滞水会比冻结前水量增加 20%~40%(王兴菊等,2008)。滞水过程将会加大非点源污染形成的风险。Shanl 和 Chalmers(1999)的研究表明,土壤含水量达到饱和状态后,冻结土壤孔隙中充满冰体,渗透性降低,加速了硝态氮和溶解性有机酸的产生,使养分容易随地表径流流失。

在对冻融作用的研究中,土地利用类型也与养分离子的迁移转化特征有着紧密的联系(Grogan et al., 2004)。Freppaz 和 Williams(2007)的研究结果表明,冻融作用下,人工养护草地和自然林地土样中,氮磷等养分离子的形态转化行为并不完全相同。Yu 等(2010)发现冻融作用下,开垦后的湿地与天然湿地相比,土壤的吸附能力减小而解吸能力增大。Kreyling 等(2010)的研究则表明,经过冻融,草地土样中的硝态氮含量增加,而石楠花种植园土样中的硝态氮含量减少。

Lehrsch(1998),Oztas 和 Fayetorbay(2003)从土壤理化性质的角度研究了冻融过程的影响,其结果表明,冻融作用可以打破大的土壤团聚体,使其成为粒径更小的黏粒,从而降低土壤团聚体的稳定性,进而影响有机和无机物质的吸附与解吸、形态转化以及微生物活性等,改变土壤的特性(Edwards, 1991)。易顺民和唐辉明(1994)的研究结果表明:在冻融过程中,土壤大、小颗粒与冰晶颗粒或其聚集体发生相互转化,产生胶结作用。伴随着土壤团聚体的变化,土壤的吸附能力会改变(Yu et al., 2010),有机物和矿化氮含量增加(Christensen and Christensen, 1991; Esala, 1995),造成土壤中营养物质的流失(Schimel and Clein, 1996)。有学者在对冻融条件下土壤的吸附研究中发现,在吸附质为  $\text{NH}_4^+$ 、DOC、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  和  $\text{Cd}^{2+}$  时,冻融过程均能增加土壤对其的吸附量。Edwards(1991),Lehrsch(1998),Joseph 和 Henry(2008)等学者则更全面地研究了冻融对土壤行为的影响,结果表明冻融对土壤理化性质的影响程度主要取决于土壤含水量、冻结和融化时的温度及温度梯度、冻结时间、冻融交替的次数和土地利用类型等。

#### 4. 铁盐对非点源污染物输移的影响

三江平原的农业用水主要来源于地表水和地下水,并逐渐过渡到以地下水为主(潘月鹏等,2008),而该区域地表水和地下水中的可溶性铁离子含量均较高。据潘月鹏等(2008)报道,三江平原江河水可溶性铁的含量变化于 0.04~2.05 mg/L 之间, $\text{Fe}^{3+}$  含量高于  $\text{Fe}^{2+}$ ;地下水中可溶性铁含量变化范围为 0.03~21.00 mg/L,其中的  $\text{Fe}^{2+}$  含量普遍高于  $\text{Fe}^{3+}$ 。铁盐在溶液中能形成水合氧化铁的絮凝体,从而对溶液中的离子产生吸附作用。农田灌溉后土壤溶液中的铁离子浓度升高,并可能在土壤和土壤矿物的表面形成无定形氧化铁基团,与土壤溶液中的离子发生离子交换和络合等作用(王文成等,2007),从而可能增大土壤的吸附能力。

在对铁氧化物吸附作用的研究中,一部分学者着重于探讨其吸附机理,直接将铁氧化物作为吸附剂,观察它对不同离子的吸附特性,并用合理的吸附模型来说明其吸附过程。Roger 和 Roger(1977)以铁氧化物为吸附剂,在对硫酸根的吸附机理的探讨中提出:在吸附过程中硫酸根取代了铁氧化物表面的两个  $H^+$  基团,形成更加复杂的  $Fe-O-S(O_2)-O-Fe$  基团。Kinniburgh 等(1974)在研究了铁氧化物对  $Ca^{2+}$  的吸附过程后提出了一个质子释放的模型。Kalbasi 等(1978)则以  $Zn^{2+}$  为吸附质,发现铁氧化物在吸附阳离子时,在更高的 pH 条件下较为有利,提出吸附过程是阳离子取代了晶体态铁氧化物上的氢离子。

其后,相关研究将土壤环境也考虑其中,探讨土壤环境中的铁氧化物对离子吸附过程产生的影响。Borggaard(1983)去除了土壤样品中已有的铁氧化物,发现土壤在去除无定形铁氧化物和氧化铁矿物后,对磷的吸附量随之下降,二者呈显著的正相关。Hsu(1963)通过向土壤中添加铁铝氧化物,发现在土壤吸附磷的过程中,吸附首先发生在土壤中已存在的铁铝氧化物表面,其次发生在实验过程中新形成的氧化物表面。Chao 等(1964)同样将吸附能力较强的棕壤样品去除铁、铝氧化物,发现其对  $SO_4^{2-}$  吸附能力有明显的降低,而吸附能力较弱的红壤样品在加入铁、铝氧化物后吸附能力有明显增加。陈家坊和高子勤(1959)在对红黄壤的研究中将盐溶液浸提出  $NH_4^+$  称为吸收性铵,并指出这部分铵是以物理吸附和代换性吸附两种方式发生吸附的,其中发生物理吸附过程  $NH_4^+$  的载体主要以土壤中的游离氧化铁为主。初元满等(2008)在水土比为 10:1 的情况下加入含有不同浓度  $NH_4^+$  的  $Fe^{3+}$  溶液,经过恒温振荡并离心,发现上清液中  $NH_4^+$  浓度减小,分析其原因一方面是由于溶液中的铁离子生成了无定形氧化铁,促进了土壤胶体颗粒对  $NH_4^+$  的吸附,另一方面是因为加入的  $Fe^{3+}$  为系统提供了氧化环境,促进了氨氮发生硝化作用,使得  $NH_4^+$  浓度减小,并猜测若用地下水灌溉,其中的金属离子可能会对土壤中氮的形态转化有一定影响。

多项研究结果表明有机质是影响土壤吸附能力的重要因素(熊毅,1979;虞锁富和陈家坊,1982),有机质和铁氧化物的共同作用决定了土壤胶体的吸附能力。Borggaard 等(1990)也对土壤中的有机质和铁氧化物的关系做了探讨,发现土壤胶体中的铁铝氧化物和其结晶物才是磷的主要吸附剂,仅仅是有机质的去除对磷的吸附量影响不大。有机质只是通过影响铁铝氧化物形成结晶来影响土壤对磷的吸附量。而 Shuman(1988)在实验中却发现保留有机质只去除无定形氧化铁时,土样对  $Zn^{2+}$  的吸附量反而有增加的趋势,而同时去除土壤样品中的无定形氧化铁和有机质时,土样对  $Zn^{2+}$  的吸附量有显著的减小趋势。