

风沙土不同粒径微团聚体对氨氮的富集特征

王而力, 王嗣淇, 王雅迪

(辽宁工程技术大学环境科学与工程学院, 辽宁 阜新 123000)

摘要:风沙土是易发生溅蚀和水土流失严重的土类,为估算风沙土吸附态氨氮流失量,采用平衡吸附法研究了风沙土不同粒径微团聚体对氨氮的富集特征。结果表明,风沙土中微团聚体对氨氮具有富集作用。其原因有二:细粒级微团聚体中腐殖质含量高于粗粒级;细粒级微团聚体中有机质是通过可溶有机质与黏土矿物相互结合形成复合体而富集。黏粒和粉粒中的稳结态腐殖质占 Ht 比例相对高于其他粒级,稳结态腐殖质是形成复合体团聚结构的重要胶结物质,在复合体团聚结构中存在的孔隙填充方式氨氮吸附是导致黏粒级和粉粒级微团聚体对氨氮产生富集作用的原因;团聚体对氨氮的富集系数与腐殖质总量呈极显著正相关 ($R^2=0.909$),与稳结态腐殖质含量呈极显著正相关($R^2=0.902$);西辽河流域风沙土在暴雨径流中黏粒级和粉粒级冲泻质泥沙所携带的吸附态氨氮质量分数可分别按 3 641.49、2 617.52 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 估算,黏粒和粉粒级微团聚体的富集系数可分别按 1.65 和 1.18 计算。

关键词:风沙土;微团聚体;粒径;氨氮;吸附分配系数;富集系数

中图分类号:X131.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2013)02-0320-07 **doi:**10.11654/jaes.2013.02.016

Enrichment Characteristic of Ammonia-Nitrogen on Different Grain Sizes Micro-Aggregate of Sandy Soil

WANG Er-li, WANG Si-qi, WANG Ya-di

(College of Resource and Environmental Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

Abstract: Splash erosion and soil and water loss was liable to occur in sandy soil. Enrichment characteristic of ammonia-nitrogen on different grain sizes micro-aggregate of sandy soil was investigated by batch experiments of equilibrium adsorption in order to estimate the loss flux of its adsorption state. Results indicated that the enrichment effect on ammonia-nitrogen was attributed greatly to micro-aggregate of sandy soil. Firstly, humus content of fine grain size aggregate was higher than that of coarse grain size aggregate. Secondly, organic matter of fine grain size aggregate was enriched by clay mineral, which was combined with dissoluble organic matter. The content of stably combined humus in clay or silt was higher relatively, and there was a micro-hole filling function in ammonium-nitrogen sorption on complex. Stably combined humus is an important adhesive material in the formation of organo-mineral complex. Micro-hole filling mechanism was the cause of enrichment of ammonia-nitrogen on different grain sizes micro-aggregate. Furthermore, there was a highly obvious positive correlation between enrichment ratio and total humus content ($R^2=0.909$), and so was it with stably combined humus content ($R^2=0.902$). Consequently, mass percentages of adsorption state ammonia-nitrogen carried by clay and silt from West Liao River sandy soil under rainfall condition were estimated in accordance with 3 641.49 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and 2 617.52 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ respectively, and enrichment ratios of clay and silt were estimated in accordance with 1.65 and 1.18 respectively.

Keywords: sandy soil; micro-aggregate; grain sizes; ammonia-nitrogen; partition coefficient; enrichment ratio

因营养盐通量增加而导致的水体富营养化已构成了对水域生物地球化学循环的威胁,流域水文循环过程中的污染物迁移转化和化学过程变化机理是国内外水文科学和环境科学研究共同关注的问题^[1]。地表径流中与泥沙结合的吸附态氮浓度远大于溶解态氮的浓度,吸附态氮是氮流失的主要形态^[2-4]。土壤

流失量与养分流失量呈显著的正相关关系,多数泥沙样中有效养分的含量高于土壤中养分含量^[5-6]。流失土壤携带是养分流失的主要形式,氮素通过土壤携带造成的损失占氮养分流失总量的 90.14%^[7]。径流流失的沉积物主要以 0.25 mm 以下的团聚体为主^[8],流失泥沙中<0.02 mm 的微团聚体和<0.002 mm 的黏粒是养分流失的主要载体^[9]。流失泥沙具有富集粘粒和富集养分的特性^[10],土壤和侵蚀泥沙氮磷养分主要是存在于不同粒径的土壤团聚体中^[11]。水土流失不仅使土壤环境和质量得到损害,而且给接纳水体带来危害,因

收稿日期:2012-08-25

基金项目:辽宁省教育厅科研项目(20060391)

作者简介:王而力(1954—),男,辽宁阜新人,硕士,教授,主要从事水污染控制理论与技术研究。E-mail: wangerli1954@126.com

为流失的水土是污染物的重要载体^[12]。土壤团聚体是土壤的重要组成部分,对土壤的各种物理化学性质和土壤侵蚀有重要影响^[13]。一方面,不同粒度沉积物对氮的富集程度不一致,参与循环氮的比例也不同^[14];另一方面,沉积物粒度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^[15]。从环境意义的角度来讲,细颗粒虽然不一定是沉积物的主要部分,但该粒级却是湖泊沉积物中参与氮循环的重要部分,沉积物细颗粒部分对氮循环的可能贡献占绝对主体,是粗颗粒部分的几倍到几十倍^[16]。目前国内外常用的非点源污染模型,径流中颗粒态氮输移率(TN_{sed})采用公式 $TN_{sed}=TN_{soil}\cdot Q_s\cdot E_r$ 进行计算^[1,17]。富集系数(E_r)是计算径流中颗粒态氮输移率的一个重要参数。因此,研究土壤不同粒径微团聚体对氮氮的富集特征对于理解氮的生物地球化学循环具有特殊的意义。

风沙土土质疏松,有机质含量低,保水保肥性差^[18]。内蒙古自治区东胜市的黄土土样因砂粒(易被溅蚀的颗粒范围)含量高,溅蚀量最高^[19],降雨溅蚀引发的水土流失在风沙土中表现更为强烈。全国土壤侵蚀量估算及其在吸附态氮磷流失量匡算中的应用研究表明,吸附态氮的重点流失区包括西辽河上游区^[20]。本文研究西辽河流域风沙土不同粒径微团聚体对氮氮的富集特征,旨在为该流域风沙土吸附态氮氮流失量估算提供依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 采样点位布设

参考中国东北地区土壤图^[21],按照西辽河流域风沙土的地理分布,选取具有典型性、代表性的样地,设置样方(样方面积为 $60\text{ m}\times 100\text{ m}=6000\text{ m}^2$),在西辽河流域共设置样方 5 个,按上、中、下游划分,其中上游

1 个样品(1#哈拉道口镇),中游 3 个样品(2#东风镇、3#余粮堡镇、4#治安镇),下游 1 个样品(5#角干镇)。

1.1.2 土壤样品的采集

在设置的样方内采用蛇形布点方法,采集 0~20 cm 耕层土壤,取小样 50~60 个,混合均匀后,用四分法缩分至 3~5 kg,自然风干后备用。

1.1.3 不同粒径团聚体样品制备

团聚体粒径分级采用国际制^[22],分为粗砂(2000~200 μm)、细砂(200~20 μm)、粉粒(20~2 μm)、黏粒(<2 μm)。不同粒径团聚体分离方法:称取土壤样品 100 g,置于 500 mL 烧杯中,加去离子水 500 mL,水土比为 5:1,浸泡 24 h 后,将烧杯放入 TH150 超声波清洗槽中,用 25 kHz、150 mA 超声分散 20 min,应用 Stokes 定律计算出不同粒径团聚体在 10 cm 深处沉降所需时间,用虹吸法在降尘缸 10 cm 深处逐级分离出粗砂、细砂、粉粒、黏粒,分离后测得各粒级样品平均粒径(表 1)。称取制备的样品 20 g,在 100~105 $^{\circ}\text{C}$ 条件下烘干至恒重,测定制备样品含水量,计算得出各粒级所占比例。原样为未经分级处理的土壤样品。

1.2 实验设计

称取制备样品 2.5 g,置于 100 mL 聚乙烯塑料离心管中,分别加入不同浓度氮氮标准溶液(分析纯用氯化铵配制,初始氮氮标准溶液浓度序列为 50、100、150、200、250、300、350、400、450、500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)25 mL。振荡吸附 24 h,静止平衡 2 h,上清液通过 0.45 μm 微孔滤膜后,测定氮氮浓度,由初始氮氮浓度与平衡溶液氮氮浓度差值计算得出样品对氮氮的吸附量。每个样品设置 3 次重复,在变异系数小于 5%的前提下,采用 3 次测定结果的平均值。

1.3 测试方法

(1)平衡液中氮氮浓度采用纳氏试剂分光光度法测定^[23];(2)土壤腐殖质组成采用相对密度分组法和

表 1 供试风沙土样品理化性质

Table 1 Results of physical-chemical properties in tested sandy soil

粒级	平均粒径/ μm	粒级比例/ %	pH	H I 组		H II 组		H III 组		Ht/%
				含量/%	占 Ht 比例/%	含量/%	占 Ht 比例/%	含量/%	占 Ht 比例/%	
原样	124.57 $\pm$ 38.20b	—	7.23 $\pm$ 0.12	0.26 $\pm$ 0.04b	19.85 $\pm$ 6.10a	0.47 $\pm$ 0.18b	35.88 $\pm$ 3.76b	0.58 $\pm$ 0.16b	44.27 $\pm$ 6.11a	1.31 $\pm$ 0.31b
粗砂	339.68 $\pm$ 40.48a	56.01 $\pm$ 1.86	7.08 $\pm$ 0.01	0.08 $\pm$ 0.03c	19.04 $\pm$ 6.18a	0.10 $\pm$ 0.10c	23.81 $\pm$ 5.46c	0.24 $\pm$ 0.08c	57.14 $\pm$ 15.63a	0.42 $\pm$ 0.18c
细砂	82.11 $\pm$ 6.96c	33.39 $\pm$ 2.37	7.03 $\pm$ 0.02	0.14 $\pm$ 0.07c	21.21 $\pm$ 7.54a	0.17 $\pm$ 0.09c	25.76 $\pm$ 6.15c	0.35 $\pm$ 0.09c	53.03 $\pm$ 12.07a	0.66 $\pm$ 0.16c
粉粒	17.72 $\pm$ 1.32d	5.55 $\pm$ 0.55	6.83 $\pm$ 0.05	0.35 $\pm$ 0.08a	15.84 $\pm$ 1.84a	0.81 $\pm$ 0.19a	36.65 $\pm$ 3.56a	1.05 $\pm$ 0.05a	47.51 $\pm$ 4.63a	2.21 $\pm$ 0.29a
黏粒	1.46 $\pm$ 0.52e	5.05 $\pm$ 0.37	6.64 $\pm$ 0.09	0.36 $\pm$ 0.09a	14.06 $\pm$ 2.61a	1.04 $\pm$ 0.24a	40.63 $\pm$ 4.38a	1.16 $\pm$ 0.24a	45.31 $\pm$ 7.57a	2.56 $\pm$ 0.34a

注:粗砂为 2000~200 μm ;细砂为 200~20 μm ;粉粒为 20~2 μm ;黏粒为 <2 μm 。H I 组为松结态腐殖质;H II 组为稳结态腐殖质;H III 为紧结态腐殖质;Ht 为腐殖质总量。表内数据为哈拉道口镇、东风镇、余粮堡镇、治安镇、角干镇 5 个点位平均值标准差;同列不同小写字母表示组间差异显著($P<0.05$)。

熊毅-傅积平改进的结合态腐殖质分组法测定^[22,24-25];(3)腐殖质含量采用水合热重铬酸钾氧化-比色法测定^[22];(4)土壤 pH 值采用电位法测定^[22];(5)团聚体平均粒径采用 LS-POP(VI)激光粒度分析仪测定。

1.4 计算方法

1.4.1 吸附量计算方法

由初始氨氮浓度与平衡溶液氨氮浓度的差值计算出样品对氨氮的吸附量。计算公式如下:

$$\Gamma_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (1)$$

式中: C_0 为初始氨氮浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; C_e 为吸附平衡时氨氮浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为平衡溶液体积, L ; W 为供试样品质量, kg ; Γ_e 为吸附平衡时吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

1.4.2 吸附分配系数

风沙土不同粒径团聚体对氨氮的吸附特征用 Freundlich 吸附方程来定量描述。Freundlich 吸附方程为:

$$\Gamma_e = k C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

式中: Γ_e 为吸附平衡时的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; C_e 为吸附平衡时液相中的吸附质浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; k 为吸附分配系数,在一定平衡溶液浓度条件下,吸附质在固相和液相中的分配比,可直观表征吸附剂对吸附质的吸附容量的大小; n 为吸附速率常数,表示随着吸附质溶液浓度的增加,吸附量增加的速率。

上式取对数直线化可得:

$$\ln \Gamma_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_e$$

以 $\ln \Gamma_e$ 对 $\ln C_e$ 作图,即可求得各特征值。

1.4.3 饱和吸附量

风沙土不同粒径团聚体对氨氮的吸附特征还用 Langmuir 吸附方程来定量描述。Langmuir 吸附方程为:

$$\Gamma_e = \frac{\Gamma_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (3)$$

式中: Γ_e 为吸附平衡时的吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; Γ_m 为饱和吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,可直观表征吸附剂对吸附质的吸附能力大小; C_e 为吸附平衡时液相中的吸附质浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; b 为吸附作用的平衡常数,也称吸附系数(在一定温度下, Γ_m 和 b 对一定的吸附剂和吸附质来说是常数)。

上式直线化可得:

$$\frac{C_e}{\Gamma_e} = \frac{1}{b \Gamma_m} + \frac{1}{\Gamma_m} C_e$$

以 C_e/Γ_e 对 C_e 作图,即可求得各特征值。

1.4.4 富集系数^[1,17]

不同粒径团聚体对氨氮的富集系数用下式计算:

$$E_r = \frac{G \Gamma_m}{O \Gamma_m} \quad (4)$$

式中: E_r 为富集系数; $O \Gamma_m$ 为原样氨氮饱和吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; $G \Gamma_m$ 为某一粒级团聚体氨氮饱和吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

式(4)是将原样土壤的氨氮饱和吸附量作为基准(100%),某一粒级团聚体氨氮饱和吸附量只有大于原样土壤的氨氮饱和吸附量,才说明该粒级团聚体具有对氨氮的富集作用,否则该粒级团聚体对氨氮没有富集作用。因此,将 1 作为判别是否具有富集作用的临界值, $E_r < 1$ 为没有富集作用, $E_r > 1$ 为具有富集作用, E_r 值越大粒级的氨氮富集作用越强。

2 结果与分析

2.1 供试土壤样品理化性质

供试土壤样品的理化性质见表 1。风沙土中粗砂所占比例最大,为 56.01%;其次为细砂,占 33.39%;黏粒和粉粒所占比例较小,分别为 5.05%和 5.55%。pH 值为 7.23,中性偏碱。腐殖质组成特征为紧结态腐殖质含量最高,平均含量为 0.58%,占重组比例为 44.27%;其次为稳结态腐殖质,平均含量为 0.47%,占重组比例为 35.88%;松结态腐殖质含量最低,平均含量为 0.26%,占重组比例为 19.85%。 T 检验结果表明,松结态腐殖质(H I)占 Ht 比例和紧结态腐殖质(H III)占 Ht 比例各粒级之间没有显著性差异。稳结态腐殖质(H II)占 Ht 比例以黏粒和粉粒(分别为 40.63%和 36.65%)相对高于其他粒级。松结态腐殖质(H I)含量、稳结态腐殖质(H II)含量、紧结态腐殖质(H III)含量和腐殖质总量(Ht)黏粒和粉粒之间均没有显著性差异,粗砂和细砂之间也没有显著性差异,其余各粒级之间有显著性差异。黏粒和粉粒的腐殖质总量分别相当于粗砂的 6.09、5.26 倍。

2.2 风沙土不同粒径团聚体对氨氮富集特征

分别采用 Freundlich 吸附方程(式 2)和 Langmuir 吸附方程(式 3)对氨氮的吸附等温线进行拟合,拟合参数见表 2。风沙土不同粒径团聚体对氨氮的吸附行为均符合 Langmuir 吸附等温式,其 R^2 在 0.994~0.997 之间。该吸附行为也符合 Freundlich 吸附等温式,其 R^2 在 0.956~0.983 之间。 T 检验结果表明,饱和吸附量(Γ_m)和富集系数(E_r)两个参数各粒级之间均有显著

性差异,吸附分配系数(k)细砂和原样之间没有显著性差异,其他各粒级之间有显著性差异。风沙土不同粒径团聚体对氮氮的饱和吸附量(Γ_m)由大到小排序为黏粒($3\,641.49\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)>粉粒($2\,617.52\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)>原样($2\,216.52\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)>细砂($1\,767.13\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)>粗砂($1\,163.49\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。吸附分配系数(k)由大到小排序为黏粒(219.90)>粉粒(182.53)>原样(125.85)>细砂(119.09)>粗砂(61.89)。西辽河流域风沙土对氮氮的吸附行为研究^[26]表明,氮氮饱和吸附量(Γ_m)为 $573.81\sim 3\,666.16\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均为 $1\,733.83\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,吸附分配系数(k)为 $3.13\sim 524.55$,平均为 93.47 。氮氮饱和吸附量(Γ_m)原样($2\,216.52\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)接近其平均值($1\,733.83\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),黏粒($3\,641.49\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)接近其最大值($3\,666.16\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),粗砂($1\,163.49\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)大于其最小值($573.81\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。吸附分配系数(k)黏粒(219.90)、粉粒(182.53)、原样(125.85)和细砂(119.09)均大于其平均值(93.47),粗砂(61.89)小于其平均值(93.47)。

表 2 结果表明,风沙土不同粒径团聚体对氮氮的富集系数(E_r)由大到小排序为黏粒(1.65)>粉粒(1.18)>细砂(0.79)>粗砂(0.53)。将 1 作为判别是否具有富集作用的临界值,粗砂和细砂对氮氮没有富集作用,黏粒和粉粒具有富集作用,并且黏粒的富集作用大于粉粒。

2.3 团聚体理化性质对氮氮的富集特征影响相关分析

风沙土氮氮饱和吸附量与有机质含量呈极显著正相关^[26]。有机质可以增加土壤对 NH_4^+ 的吸附量,并降低其对 NH_4^+ 的吸附结合能力^[27]。不同粒径团聚体对氮氮的富集系数和吸附分配系数与腐殖质组成相关分析结果见表 3。

表 3 结果表明,不同粒径团聚体对氮氮的吸附分配系数和富集系数均与腐殖质总量呈极显著正相关

表 3 吸附分配系数和富集系数与腐殖质组成相关分析

Table 3 Correlation analysis between partition coefficient or enrichment ratio and humus composition

吸附分配系数		富集系数	
相关方程	R^2	相关方程	R^2
$k=63.24Q_{\text{总}}+51.32$	0.818	$E_r=0.408Q_{\text{总}}+0.448$	0.909
$k=414.76Q_{\text{稳}}+43.04$	0.796	$E_r=2.506Q_{\text{稳}}+0.435$	0.828
$k=141.15Q_{\text{紧}}+68.95$	0.812	$E_r=0.911Q_{\text{紧}}+0.562$	0.902
$k=132.04Q_{\text{松}}+52.50$	0.762	$E_r=0.870Q_{\text{松}}+0.443$	0.864

注: k 为吸附分配系数; E_r 为富集系数; $Q_{\text{总}}$ 为腐殖质总量; $Q_{\text{稳}}$ 为松结态腐殖质含量; $Q_{\text{紧}}$ 为稳结态腐殖质含量; $Q_{\text{松}}$ 为紧结态腐殖质含量。当样本数 $n=25$ 时,达显著水平和极显著水平的相关系数临界值分别为 0.381 和 0.487。

(其 R^2 分别为 0.818 和 0.909)。不同结合形态腐殖质对吸附分配系数影响程度顺序为稳结态腐殖质 ($R^2=0.812$)>松结态腐殖质($R^2=0.796$)>紧结态腐殖质($R^2=0.762$);不同结合形态腐殖质对富集系数影响程度顺序为稳结态腐殖质 ($R^2=0.902$)>紧结态腐殖质 ($R^2=0.864$)>松结态腐殖质($R^2=0.828$)。可见,稳结态腐殖质对吸附分配系数和富集系数影响都是最大的。

3 讨论

3.1 研究结果比较

模拟降雨条件下农田径流中氮的流失过程研究表明,径流中侵蚀泥沙对氮的平均富集系数为 1.51^[28]。风沙土中黏粒的氮氮富集系数($E_r=1.65$) 大于文献[28]的研究结果($E_r=1.51$),粉粒的氮氮富集系数($E_r=1.18$)小于文献[28]的研究结果。还有研究表明^[29-30],黏粒中的固定态铵数量最大,其次为粉粒,砂粒甚少。

3.2 风沙土不同粒径微团聚体对氮氮的富集机理探讨

天然有机质(NOM)是土壤、水体和沉积物中的重要组成部分,NOM 一般可分为两类:一类是组成有机体的各种有机化合物,称为非腐殖物质,如蛋白质、

表 2 风沙土不同粒径团聚体对氮氮的吸附分配系数和富集系数

Table 2 Partition coefficient and enrichment ratio of ammonia-nitrogen on different grain size micro-aggregates

粒级	Langmuir 吸附方程			Freundlich 吸附方程	
	$\Gamma_m/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	E_r	R^2	k	R^2
原样	$2\,216.52\pm 146.27\text{c}$	1	0.997	$125.85\pm 6.59\text{c}$	0.956
粗砂	$1\,163.49\pm 105.38\text{e}$	$0.53\pm 0.05\text{d}$	0.996	$61.89\pm 4.32\text{d}$	0.979
细砂	$1\,767.13\pm 146.96\text{d}$	$0.79\pm 0.10\text{c}$	0.994	$119.09\pm 10.07\text{c}$	0.980
粉粒	$2\,617.52\pm 110.92\text{b}$	$1.18\pm 0.04\text{b}$	0.996	$182.53\pm 15.60\text{b}$	0.983
黏粒	$3\,641.49\pm 115.90\text{a}$	$1.65\pm 0.08\text{a}$	0.995	$219.90\pm 19.35\text{a}$	0.982

注:粗砂为 $2000\sim 200\text{ }\mu\text{m}$;细砂为 $200\sim 20\text{ }\mu\text{m}$;粉粒为 $20\sim 2\text{ }\mu\text{m}$;黏粒为 $<2\text{ }\mu\text{m}$ 。 Γ_m 为饱和吸附量; E_r 为富集系数; k 为吸附分配系数。表内数据为哈拉道口镇、东风镇、余粮堡镇、治安镇、角干镇 5 个点平均值 $\pm$ 标准差;同列不同小写字母表示组间差异显著($P<0.05$)。

糖类、树脂、有机酸等;另一类是成为腐殖质的有机化合物,占有机质的65%~75%^[31]。近年来,土壤和水体颗粒物的研究开始从单一相物质(纯矿物或腐殖质)的理想体系逐渐向多相物质(含矿物、腐殖质)的复杂体系方向发展,并向微观领域深化研究^[32]。在富含有机质的沉积物中,有机质或有机-无机复合体控制着沉积物对氨氮的吸附^[33]。有机质是团聚体存在的胶结物质,在团聚体的形成过程和稳定性方面起重要作用^[34]。土壤和侵蚀泥沙氮磷养分主要是存在于不同粒径的土壤团聚体中^[11],在团聚体结构中存在孔隙填充方式的氨氮吸附。表2结果表明,不同粒径团聚体对氨氮的富集系数(E_r)为黏粒(1.65)>粉粒(1.18)>细砂(0.79)>粗砂(0.53)。其原因有两方面,下面分别讨论。

3.2.1 腐殖质含量对富集系数的影响

表1结果表明,不同粒径土壤团聚体中的腐殖质含量存在明显差异,黏粒和粉粒的腐殖质含量分别相当于粗砂的6.09、5.26倍。表3结果表明,不同粒径团聚体对氨氮的吸附分配系数和富集系数均与腐殖质总量呈极显著正相关(R^2 分别为0.818和0.909)。细粒级团聚体中腐殖质含量明显高于粗粒级,它是导致黏粒和粉粒对氨氮的富集系数增大的原因之一。

3.2.2 有机质存在形态对富集系数的影响

在粗粒级中有机质是通过颗粒有机质与矿物颗粒相互共生而富集,在细粒级中有机质则是通过可溶有机质与粘土矿物相互结合形成复合体而富集^[35]。沉积物对氨氮的吸附系数与沉积物孔隙度有明显的相关关系^[36]。表1结果表明,黏粒和粉粒中稳结态腐殖质占Ht比例(分别为40.63%和36.65%)相对高于其他粒级。表3结果表明,不同结合形态腐殖质对富集系数影响程度顺序为稳结态腐殖质($R^2=0.902$)>紧结态腐殖质($R^2=0.864$)>松结态腐殖质($R^2=0.828$)。可见,稳结态和紧结态腐殖质对富集系数影响较大。稳结态、紧结态腐殖质是形成土壤疏松多孔团聚体结构的重要胶结物质。在其所形成的有机-无机复合体中存在着孔隙填充方式的氨氮吸附^[37]。它是导致黏粒和粉粒对氨氮的富集系数增大的原因之二。

3.3 风沙土吸附态氨氮流失量估算

水土流失不仅使土壤环境和质量受到损害,而且给受纳水体带来危害,因为流失的水土是污染物的重要载体^[12]。雨滴击溅侵蚀在土壤侵蚀中起着重要作用,它为后续的径流搬运提供了丰富的松散颗粒^[38-39]。当没有雨滴击溅影响时,土壤流失量可减少78.8%^[40]。内蒙古自治区东胜市的黄土土样因砂粒(易被溅蚀的颗

粒范围)含量高,溅蚀量最高^[19]。可见,降雨溅蚀引发水土流失在风沙土中表现的更为强烈。风沙土吸附态氨氮流失量可用以下两种方法进行估算。

3.3.1 风沙土冲泻质泥沙吸附态氨氮携带量估算

不同粒度沉积物对氮的富集程度不一致,参与循环氮的比例也不同^[41]。从环境意义的角度来讲,细颗粒虽然不一定是沉积物的主要部分,但该粒级却是湖泊沉积物中参与氮循环的重要部分,沉积物细颗粒部分对氮循环的可能贡献占绝对主体,是粗颗粒部分的几倍到几十倍^[16]。水流泥沙运动基本规律研究表明,冲积河流中,把悬移质中较粗的可以与床沙相互交换的这一部分泥沙称作床沙质,悬移质中较细的那一部分泥沙入河槽后“一泻千里”,因与河床基本不发生关系而称为冲泻质。目前生产、科研单位普遍近似采用 $d_c=0.025\text{ mm}$ 作为冲泻质与床沙质的分界粒径^[41]。本项研究中的黏粒和粉粒粒级微团聚体属于冲泻质泥沙。暴雨径流中泥沙所携带的吸附态污染物负荷量可应用 $W_s=C_s\cdot Q_s$ 式计算(式中 C_s 为径流携带的悬移质泥沙中吸附态污染物质量分数; Q_s 为径流输沙量)。可见,径流悬移质泥沙中携带的吸附态污染物质量分数是计算吸附态污染物入湖、海通量的重要参数^[42]。依据本项研究结果,西辽河流域风沙土在暴雨径流中黏粒级和粉粒级冲泻质泥沙所携带的吸附态氨氮质量分数可分别用3 641.49、2 617.52 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 估算。

3.3.2 风沙土暴雨径流中颗粒态氮输移率估算

目前国内外常用的非点源污染模型,暴雨径流中颗粒态氮输移率(TN_{sed})采用公式 $TN_{\text{sed}}=TN_{\text{soil}}\cdot Q_s\cdot E_r$ 进行计算^[11,17](式中 TN_{sed} 为暴雨径流中颗粒态氮输移率; TN_{soil} 为土壤含氮量; Q_s 为径流输沙量; E_r 为土壤对氨氮的富集系数)。可见,富集系数(E_r)是计算暴雨径流中颗粒态氮输移率的一个重要参数。本项研究中的黏粒和粉粒粒级微团聚体的富集系数(E_r)可分别按1.65、1.18计算。

4 结论

(1)不同粒径团聚体对氨氮的富集系数依次为黏粒(1.65)>粉粒(1.18)>细砂(0.79)>粗砂(0.53)。其原因有二:细粒级中腐殖质含量高于粗粒级;细粒级中有机质是通过可溶有机质与粘土矿物相互结合形成复合体而富集(黏粒级和粉粒级的稳结态腐殖质占Ht比例相对高于其他粒级)。

(2)不同粒径团聚体对氨氮的吸附分配系数和富集系数均与腐殖质总量呈极显著正相关(R^2 分别为

0.818和0.909)。

(3)不同结合形态腐殖质对富集系数的影响程度顺序为稳结态腐殖质($R^2=0.902$)>紧结态腐殖质($R^2=0.864$)>松结态腐殖质($R^2=0.828$)。

(4)从环境意义的角度来讲,西辽河流域风沙土在暴雨径流中黏粒级和粉粒级冲泻质泥沙所携带的吸附态氮氮质量分数可分别按 $3\ 641.49.2\ 617.52\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 估算,富集系数(E_r)可分别按 1.65、1.18 计算。

参考文献:

- [1] 薛金凤, 夏军, 梁涛, 等. 颗粒态氮磷负荷模型研究[J]. 水科学进展, 2005, 16(3):334-337.
XUE Jin-feng, XIA Jun, LIANG Tao, et al. Research on load model of particulate nitrogen and phosphorus[J]. *Advances in Water Science*, 2005, 16(3):334-337.
- [2] 赵亮, 唐泽军, 冯绍元, 等. 旱作农业土壤水蚀条件下氮素流失效应试验研究[J]. 水土保持学报, 2010, 24(5):79-82.
ZHAO Liang, TANG Ze-jun, FENG Shao-yuan, et al. Experimental study on effect of nitrogen loss under water erosion in dry farmland soil[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2010, 24(5):79-82.
- [3] 梁涛, 王红萍, 张秀梅, 等. 官厅水库周边不同土地利用方式下氮、磷非点源污染模拟研究[J]. 环境科学学报, 2005, 25(4):483-490.
LIANG Tao, WANG Hong-ping, ZHANG Xiu-mei, et al. Simulation study of non-point source pollution under different land use in Guanting Reservoir watershed[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(4):483-489.
- [4] Ventura M, Scandellari F, Ventura F, et al. Nitrogen balance and losses through drainage waters in an agricultural watershed of the Po Valley (Italy)[J]. *European Journal of Agronomy*, 2008, 29(2-3):108-115.
- [5] 白红英, 唐克丽, 陈文亮, 等. 坡地土壤侵蚀与养分流失过程的研究[J]. 水土保持通报, 1991, 11(3):14-19.
BAI Hong-ying, TANG Ke-li, CHEN Wen-liang, et al. Studies on the process of soil erosion and nutrient loss in the sloping lands[J]. *Bulletin of Soil and Water Conservation*, 1991, 11(3):14-19.
- [6] 康玲玲, 朱小勇, 王云璋, 等. 不同雨强条件下黄土性土壤养分流失规律研究[J]. 土壤学报, 1999, 36(4):536-543.
KANG Ling-ling, ZHU Xiao-yong, WANG Yun-zhang, et al. Research on nutrient loss from a loessial soil under different rainfall intensities[J]. *Acta Pedologica*, 1999, 36(4):536-543.
- [7] 胡宏祥, 洪天求, 刘路. 水土流失量和养分流失量的预测[J]. 环境科学研究, 2009, 22(3):356-361.
HU Hong-xiang, HONG Tian-qiu, LIU Lu. Prediction of soil erosion and nutrient loss quantity[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2009, 22(3):356-361.
- [8] 晏维金, 章申, 唐以剑. 模拟降雨条件下沉积物对磷的富集机理[J]. 环境科学学报, 2000, 20(3):332-337.
YAN Wei-jin, ZHANG Shen, TANG Yi-jian. Sediment enrichment mechanisms of phosphorus under simulated rainfall conditions[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2000, 20(3):332-337.
- [9] 黄丽, 丁树文, 董舟, 等. 三峡库区紫色土养分流失的试验研究[J]. 土壤侵蚀与水土保持学报, 1998, 4(1):8-21.
HUANG Li, DING Shu-wen, DONG Zhou, et al. Study on nutrient losses of purple soil in Three Gorges Reservoir Region[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 1998, 4(1):8-21.
- [10] 胡宏祥, 洪天求, 马友华, 等. 土壤及泥沙颗粒组成与养分流失的研究[J]. 水土保持学报, 2007, 21(1):26-29.
HU Hong-xiang, HONG Tian-qiu, MA You-hua, et al. Study on soil and sediment particle size distribution and nutrient loss[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2007, 21(1):26-29.
- [11] 黄满湘, 章申, 晏维金. 农田暴雨径流侵蚀泥沙对氮磷的富集机理[J]. 土壤学报, 2003, 40(2):306-310.
HUANG Man-xiang, ZHANG Shen, YAN Wei-jin. Sediment enrichment mechanisms of nitrogen and phosphorus under simulated rainfall conditions[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2003, 40(2):306-310.
- [12] 张水龙, 庄季屏. 农业非点源污染研究现状与发展趋势[J]. 生态学杂志, 1998, 17(6):51-55.
ZHANG Shui-long, Zhuang Ji-ping. Current situation and development tendency of researches of non-point source pollution in agriculture Chinese[J]. *Journal of Ecology*, 1998, 17(6):51-55.
- [13] 卢金伟, 李占斌. 土壤团聚体研究进展[J]. 水土保持研究, 2002, 9(1):81-85.
LU Jin-wei, LI Zhan-bin. Advance in soil aggregate study[J]. *Research of Soil and Water Conservation*, 2002, 9(1):81-85.
- [14] 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 Ji-cui, SONG Jin-ming, ZHENG Guo-xia, et al. Environmental biogeochemical significance of nitrogen in Jiaozhou Bay sediments[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(9):1924-1928.
- [15] 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 Hong-yi, WU Qun-he, CHEN Xin-geng. Grain size distributional characteristics of the surface sediments in the Pearl River(Guangzhou section)[J]. *Ecology and Environment*, 2007, 16(5):1353-1357.
- [16] 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分布[J]. 环境科学研究, 2007, 20(3):52-57.
WANG Sheng-rui, JIN Xiang-can, JIAO Li-xin. State distribution of transferable nitrogen in different grain size from the different trophic level lake sediments[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2007, 20(3):52-57.
- [17] Young R A, Onstad C A, Bosch D D, et al. AGNPS: A nonpoint-source pollution model for evaluating agricultural watersheds[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 1989, 44(2):168-173.
- [18] 徐杰, 宁远英. 科尔沁沙地持续放牧和不同强度放牧后封育草场中生物结皮生物量和土壤因子的变化[J]. 中国沙漠, 2010, 30(4):824-830.
XU Jie, NING Yuan-ying. Impact of overgrazing and enclosing on biomass and soil factors of the microbiotic soil crusts in Horqin Sandy Land[J]. *Journal of Desert Research*, 2010, 30(4):824-830.
- [19] 程琴娟, 蔡强国. 我国水土流失典型区土壤溅蚀特征研究[J]. 水土保持通报, 2010, 30(1):17-21.
CHENG Qin-juan, CAI Qiang-guo. Splash erosion by raindrops in typical soil and water loss regions of China[J]. *Bulletin of Soil and Wa-*

- ter Conservation, 2010, 30(1):17-21.
- [20] 杨胜天, 程红光, 步青松, 等. 全国土壤侵蚀量估算及其在吸附态氮磷流失量匡算中的应用[J]. 环境科学学报, 2006, 26(3):366-374.
- YANG Sheng-tian, CHENG Hong-guang, BU Qing-song, et al. Estimation of soil erosion and its application in assessment of the absorbed nitrogen and phosphorus load in China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, 26(3):366-374.
- [21] 中国科学院林业土壤研究所. 中国东北土壤[M]. 北京: 科学出版社, 1980.
- Chinese Science Academy of Soil Institute. Soil in Northeast China[M]. Beijing: Science Press, 1980.
- [22] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000: 12-282.
- LU Ru-kun. Agricultural chemical analysis of soil[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000: 12-282.
- [23] 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[M]. 第四版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 276-280.
- Ministry of Environmental Protection the People's Republic of China. Standard methods for water and wastewater monitoring and analysis [M]. 4th edition. Beijing: China Environmental Science Press, 2002: 276-280.
- [24] Tan Z, Lal R, Owens L, et al. Distribution of light and heavy fractions of soil organic carbon as related to land use and tillage practice[J]. *Soil & Tillage Research*, 2007, 92(1-2):53-59.
- [25] Christensen B T. Physical fractionation of soil and structural and turnover[J]. *European Journal of Soil Science*, 2001, 52(3):345-353.
- [26] 王而力, 王嗣淇, 王 亮. 西辽河流域沙土对氨氮的吸附行为研究[J]. 环境科学与技术, 2011(增刊1):102-106, 183.
- WANG Er-li, WANG Si-qi, WANG Liang. Sorption behavior of ammonium nitrogen on sandy soil in Western Liao River Basin[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011(Suppl1):102-106, 183.
- [27] 崔桂芳, 关连珠, 孙 琳, 等. 有机质含量对棕壤表面电荷及 NH_4^+ 的吸附解吸特性的影响[J]. 土壤肥料, 2006(1):17-20.
- CUI Gui-fang, GUAN Lian-zhu, SUN Lin, et al. Effect of organic matter content on surface electric charge and NH_4^+ adsorption-desorption characteristics in brown soil[J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2006(1):17-20.
- [28] 黄满湘, 章 申, 唐以剑, 等. 模拟降雨条件下农田径流中氮的流失过程[J]. 土壤与环境, 2001, 10(1):6-10.
- HUANG Man-xiang, ZHANG Shen, TANG Yi-jian, et al. Nitrogen losses from farm runoff under simulated rainfall conditions[J]. *Soil and Environmental Sciences*, 2001, 10(1):6-10.
- [29] 张崇玉, 李生秀. 土壤颗粒组成与固定态铵之间的关系[J]. 土壤学报, 2004, 41(4):649-654.
- ZHANG Cong-yu, LI Sheng-xiu. Relationship between particle composition and fixed ammonium in soil [J]. *Pedologica Sinica*, 2004, 41(4):649-654.
- [30] 钱晓晴, 封 克, 汤 炎, 等. 不同粒级土粒固定态铵的初步研究[J]. 土壤肥料, 1996(5):6-8.
- QIAN Xiao-qing, FENG Ke, TANG Yan, et al. A preliminary study on fixed ammonium in different grain size soil particle[J]. *Soils and Fertilizers*, 1996(5):6-8.
- [31] 李爱民, 冉 炜, 代静玉. 天然有机质与矿物间的吸附及其环境效应研究进展[J]. 岩石矿物学杂志, 2005, 24(6):671-680.
- LI Ai-min, RAN Wei, DAI Jing-yu. Advances in the study of adsorption of natural organic material on minerals and its environmental effects[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2005, 24(6):671-680.
- [32] 吴宏海, 张秋云, 卢 平, 等. 土壤和水体环境中矿物-腐殖质交互作用的研究进展[J]. 岩石矿物学杂志, 2003, 22(4):429-432.
- WU Hong-hai, ZHANG Qiu-yun, LU Ping, et al. Advances in the study of mineral-humus interactions in soils and waters[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2003, 22(4):429-432.
- [33] 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.
- [34] 窦 森, 李 凯, 关 松. 土壤团聚体中有机质研究进展[J]. 土壤学报, 2011, 48(2):412-418.
- DOU Sen, LI Kai, GUAN Song. A review on organic matter in soil aggregates[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2011, 48(2):412-418.
- [35] 蔡进功, 徐金鲤, 杨守业, 等. 泥质沉积物颗粒分级及其有机质富集的差异性[J]. 高校地质学报, 2006, 12(2):234-241.
- CAI Jin-gong, XU Jin-li, YANG Shou-ye, et al. The fractionation of an argillaceous sediment and difference in organic matter enrichment in different fractions[J]. *Geological Journal of China Universities*, 2006, 12(2):234-241.
- [36] Mackin J E, Aller R C. Ammonium adsorption in marine sediment[J]. *Limnology and Oceanography*, 1984, 29(2):250-257.
- [37] 王而力, 王嗣淇, 赵晓亮. 风沙土不同有机组分对氨氮的吸附特征影响[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(7):1357-1364.
- WANG Er-li, WANG Si-qi, ZHAO Xiao-liang. Effect of organic matter fraction on sorption of ammonium nitrogen on sandy soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(7):1357-1364.
- [38] Bradford J M, Ferris J E, Remley P A. Interrill soil erosion processes: I. Effect of surface sealing on infiltration, runoff, and soil splash detachment[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1987, 51(6):1566-1571.
- [39] Watson D A, Laflen J M. Soil strength, slope, and infall intensity effects on interrill erosion[J]. *Transactions of the ASABE*, 1986, 29(1):98-102.
- [40] Meyer L D, Wischmeier W H. Mathematical simulation of the process of soil erosion by water[J]. *Transactions of the ASABE*, 1969, 12(6):754-758.
- [41] 黄才安. 水流泥沙运动基本规律[M]. 北京: 海洋出版社, 2004: 28-32.
- HUANG Cai-an. Basic law for water flow and sediment transport[M]. Beijing: Marine Press, 2004: 28-32.
- [42] 陈友媛, 惠二青, 金春姬, 等. 非点源污染负荷的水文估算方法[J]. 环境科学研究, 2003, 16(1):10-13.
- CHEN You-yuan, HUI Er-qing, JIN Chun-ji, et al. A hydrological method for estimation of non-point source pollution loads and its application[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2003, 16(1):10-13.