流域土壤基质与非点源磷污染物作用的 3 种模式及其 环境意义

王夏晖1,2,尹澄清1*,颜晓3,单保庆1,王为东1

(1.中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室,北京 100085; 2. 中国环境规划院,北京 100012; 3.北京理工大学化工与环境学院,北京 100081)

摘要:以华北地区典型农业流域为研究对象,针对流域不同空间分布和干扰程度下的土壤基质与污染径流中磷素的相互作用过程进行了模拟研究.研究发现,土壤基质与磷的作用过程呈3种模式,持留型、释放型及持留-释放转换型.持留型土壤基质对污染径流中磷酸盐具有较强的吸附作用,能有效持留径流中的磷素;释放型土壤基质则以解吸过程为主导,向径流中释放大量的磷素;持留-释放转换型土壤基质则呈动态性,当径流中磷酸盐含量较低时,解吸过程占优,以磷素释放为主,当径流中磷酸盐含量较高时,吸附过程占优,以磷素持留为主.结果表明,在自然环境及人类干扰的作用下,流域异质性景观下的土壤基质与非点源污染物的作用过程差异明显,其生态功能具有时空动态性.从非点源污染发生的角度来看,在空间上,土壤基质可成为污染物的汇或释放源;在时间上,同一区域存在源-汇功能的动态转化.因此,异质性景观中土壤基质与污染物作用过程动态机制的认识与判定,对于流域尺度上有效控制非点源污染十分关键.

关键词:农业流域;土壤;非点源;磷污染物;持留;释放;模式

中图分类号: X524 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)04-0123-06

Three Patterns of Interaction Between Soil and Non-point Source P pollutants in Agricultural Watershed

WANG Xia hui^{1,2}, YIN Cheng qing^{1*}, YAN Xiao³, SHAN Bao qing¹, WANG Wei dong¹

(1.SKLEAC, Research Center for Eco Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. Chinese Academy for Environmental planning, Beijing 100012, China; 3. Department of Chemistry and Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Typical agricultural watershed was selected to study the interactions between soil matrix and non-point source P-pollutants in surface runoff under simulative conditions. The soil samples were taken in different spatial locations in this watershed and were under different degree of human disturbance. The results showed that the interactions between different soil matrix and phosphorus could be divided into three patterns: retention, release and combination of retention and release. Soil of retention pattern has strong adsorption capacity of phosphate and will retain phosphorus from polluted runoff. Soil of release pattern has significant desorption capacity of phosphate and will release phosphorus to the runoff. Soil of retention and release combination pattern will retain or release phosphorus according to the phosphate concentration in the polluted runoff. These results showed that soil matrix in different spatial locations in the agricultural watershed have different ecological functions and environmental values under the processing of natural conditions and human disturbance. From the view of occurrence of non-point source pollution, these soils could become the sink of pollutants as well as the source of pollutants. Under some conditions, there has a conversion between sink and source of them. These results are valuable for control of non-point source pollution on watershed level, identification of key source area of pollutants and improvement of efficiency of control measures.

Key words: agricultural watershed; soil; non-point source; P-pollutants; retention; release; pattern

农业流域是非点源污染的主要来源,也是水质恶化的重要原因[1~5].农业流域作为农业产品的主要生产区,每年有大量的、各种形态的养分物质输入,经过各种内部循环转化过程,养分在整个流域空间上的分布很不平衡。同时,在人类干扰下,土壤基质的理化性质分化明显,导致土壤基质与养分物质的相互作用产生了空间上的变异性。影响农业流域养分物质输出的因子很多,有气候因子,如降水量、

降水强度等;流域下垫面特征因子,如地形坡度、土壤状况等;人文因子,如土地开发程度,施肥量、作物覆盖情况等[6~9].研究证实,土壤基质是内陆养分

收稿日期:2003-10-31;修订日期:2003-12-23

基金项目:国家自然科学基金项目(40171003);国家重点基础研究发展规划项目(2002CB412308);中科院知识创新工程重大项目(KZCXI-S W-12)

作者简介:王夏晖(1975~),男,博士,主要从事水环境非点源污染机 理及控制,水陆生态系统界面过程的研究.

* 通讯联系人 E-mail:cqyin@mail.rcees.ac.cn

循环的一个关键环节,尤其是陆源养分从农业区向相邻水体传输过程中,土壤基质与养分流的界面过程,对受纳水体输入负荷量起到相当重要的作用[10~14].以往关于养分与土壤基质相互作用的研究,主要集中在土壤对养分的吸附特征及动力学,以提高农业产量为目标的吸附特征与土壤供应状况、田间合理施肥量的研究等[15~19].从水环境污染控制角度,基于流域尺度,进行土壤基质与污染物作用空间变异性的研究鲜有报道[20,21].本文通过实验模拟的方法研究典型农业流域中不同空间分布及不同人类干扰程度下,土壤基质与污染径流中磷素的相互作用过程,分析了具有不同吸附能力的土壤基质对于磷素持留的影响,以期揭示其对流域尺度非点源污染控制的意义.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

试验流域的选择根据以下原则:流域自然条件、社会经济状况、人文活动具有区域代表性;农业非点源污染影响典型且试验可操作性强.根据以上原则,最终确定天津市蓟县桃花寺流域为试验流域.桃花寺流域位于于桥水库北岸(图1),面积约3km².整个流域地势呈北高南低,北部山区坡度多在25°以上,南部属冲积平原,坡度多小于5°.流域气候属暖

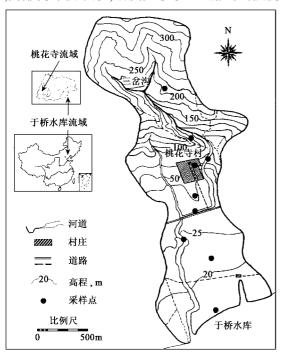


图 1 试验流域的地理位置及采样点分布

Fig.1 Location of experimental watershed and distribution of sampling sites

温带大陆性季风型半湿润气候.由于起伏的地貌及夏季高强度的暴雨,土壤易遭受侵蚀.该区年平均温度10.4~11.5℃.多年平均降水量748.5 mm,季节性分配差异大,降雨集中于汛期6~9月,占全年降水量的80%

流域地貌类型呈现高度异质性:山脊、丘陵、低地与悬崖、渠道、季节性河谷混杂交错分布.流域中土壤类型有棕壤、褐土和潮土,由北向南呈带状分布.褐土分布最广,多为农业用地.土壤质地分为砂壤和重壤两类.主要栽培农作物有小麦、玉米.流域主要土地利用类型包括山坡林地、旱地、果园、村庄、道路、撂荒地,林地主要分布于北部上游山区,农田多分布于南部下游平原区.

1.2 样品采集与处理

试验在中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室水环境与水生态模拟实验室进行.试验所需土壤样品,于 2002 年 4 月在桃花寺流域采集,取样深度为 0~15cm,具体采样点分布见图 1.采样时,在每一样点 4 m² 范围内,采集 4 个子样品,混匀,作为样点代表样.样品采集后,立即在室温下风干,研磨,过 100 目和 20 目筛,分别用于全磷、有机质,速效磷含量的测定和模拟试验.

1.3 试验设计及测试方法

- (1)土壤样品基本理化性状测定[22] 有机质采用重铬酸钾硫酸外加热法;全磷为 $HClO_4$ H_2SO_4 法;速效磷为 Olsen 法;容重为容重环法;粘粒 (<0.001~mm)含量采用吸管法.供试土壤的基本理化性状及采样点描述见表 1.
- (2) 土壤与径流中磷作用的模拟研究 称取过 20 目筛的风干土样 20g 7 份于 250 mL 锥形瓶中,按 1:10 的土液比分别加入 0.14 mg \bullet L $^{-1}$ 、 0.28 mg \bullet L $^{-1}$ 、 0.70 mg \bullet L $^{-1}$ 、 1.40 mg \bullet L $^{-1}$ 、 0.28 mg \bullet L $^{-1}$ 4.20 mg \bullet L $^{-1}$ 、 1.40 mg \bullet L $^{-1}$ 的标准 磷酸盐溶液(以 pH = 7 的 0.01 mol \bullet L $^{-1}$ 的 KCl 溶液 为电解质) .加 3 滴氯仿抑制微生物活动 .加塞 ,置于 20 C 恒温振荡器内振荡,间隔 12h 取样,每次取水样 8 mL,离心,过 0.45 μ m 微孔滤膜,水样中的 PO_4^3 $^{-1}$ P 用钼蓝分光光度法测定 1.25 完验共持续 1.25 60 h .对于每次取样引起的溶液体积变化,在计算时进行校正.土壤对污染物的吸附量,即平衡时污染物的固相浓度,通过物料衡算求得,即:

$$X = (c_0 - c) \times V/m$$

式中, X 为平衡时污染物的固相浓度 $(mg^{\bullet} kg^{-1}); c_0$ 为污染物在液相的原始浓度 $(mg^{\bullet} L^{-1}); c$ 为平衡时

污染物的液相浓度 $(mg \cdot L^{-1})$; V 为溶液体积(L); m 为土样质量(g).

表 1 供试土壤的基本理化性状及采样点

Table 1	The whysical chemical	mromerties of soil s	camples tested and	description of sampling sites
1 a Die 1	The physical che inical	properties or son s	samples tested and	description of sampling sites

土样编号	样点	土壤类型	全磷	速效磷	有机质	容重	粘粒/%	 植被
			/ mg• kg - 1	/ mg•kg ⁻¹	/ g• kg - 1	$/$ g $^{\bullet}$ c m $^{-3}$	(< 0.001 mm)	但形
1	山坡	棕壤	143.86	4. 63	38.28	1.21	30.82	林地
2	采矿场	棕壤	49.19	3.14	18.26	1.61	16.99	灌木
3	山前淤土	褐土	124.96	4.32	26.67	1.40	34.13	灌木
4	养殖场	褐土	4186.9	1906.9	174.49	1.02	23.35	无
5	农田	褐土	246.60	21 . 41	44.57	1.28	33.25	冬小麦
6	排水沟渠	褐土	184.92	47.06	35.71	1.28	28.75	草本植物
7	天然草区	褐土	254.44	14.71	58.98	1.31	26.51	草本植物
8	农田	褐土	221.62	40.97	34.28	1.23	36.32	冬小麦
9	库滨区	潮土	102.36	2.01	39.65	1.32	38.29	湿生植物

2 结果与分析

2.1 磷酸盐浓度随时间的变化特征

在不同的初始浓度下,随着时间的延长,各平衡溶液中磷酸盐的浓度变化特征表现出明显差异性(图 2).其变化呈 3 种类型:①吸持平衡型.此类型包括 1号 2号 3号 7号 9号土壤.由于土壤基质对磷酸盐的吸附,溶液中残留磷酸盐浓度呈逐渐递减的趋势.这种递减趋势存在于各初始浓度条件下.其中,1号 3号 7号 9号土壤下最终平衡浓度低于2号土壤,说明它们对磷素的持留能力强于 2号土

壤.产生这种现象的可能原因是 2 号土壤采自开矿厂区,土壤性状已受到严重干扰,粘粒含量大为降低,导致其对磷酸盐吸附能力的锐减.而其它 4 种土壤基本处于一种自然状态,干扰程度很小,加之本身磷酸盐含量背景值较低,土壤基质可用于吸附的点位多,因此具有较大的磷酸盐持留能力.②释放平衡型.包括 4 号土壤.该土样采自养殖场,磷酸盐含量高达近 2000 mg•kg⁻¹,吸附点位基本已处于饱和状态,而且存在大量的游离磷酸根离子,在本实验初始浓度范围内,土壤解吸过程占绝对优势,因此浓度变化表现为解吸特征.这是人类极端干扰下的一种特

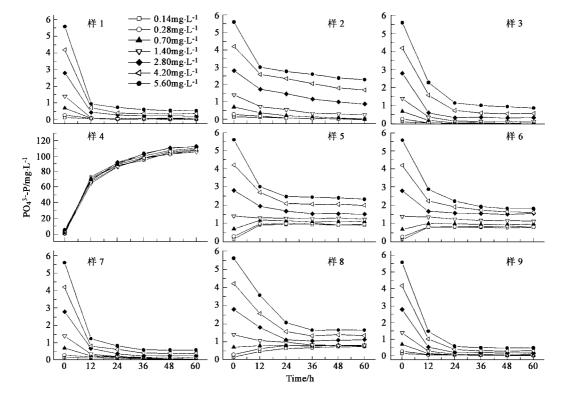


图 2 不同初始磷酸盐浓度随时间变化曲线

Fig.2 Changes of different original phosphate concentration with time

殊情况.③释放-吸持平衡型.包括5号。6号8号土壤.此类型的土壤,在本实验浓度范围内,表现出吸附-解吸共存特征.在较低磷酸盐初始浓度下,土壤解吸过程占优势,呈现解吸-平衡特征;而在较高磷酸盐初始浓度下,土壤吸附过程则占优势,呈现吸附-平衡特征.5号。8号土壤采自农田(旱地)耕层,由于长期的耕作施肥,土壤耕层磷酸盐含量相对较高,土壤处于人类高度干扰状态.由于每年农作物收获将带走部分磷素,因此土壤吸附点位仍处于不饱和状态,在较高磷酸盐浓度下,土壤仍表现出吸附特征.6号土壤采自流域中部路侧排水沟渠的底部,由于降雨径流可将上游磷素向下游传输,部分颗粒态磷及颗粒物质吸附的磷酸盐会沉降在排水沟渠的底部,因此采集的土样磷酸盐含量较高,在较低浓度下,可表现出解吸特征.

2.2 磷酸盐吸持量随时间的变化特征

不同磷酸盐初始浓度下,等时间间隔(12h)土壤基质对其吸持量的变化特征见图 3.可以看出,其变化特征仍可划分为 3 种类型:①吸持量递减型.包括 1号 2号 3号 7号和 9号土壤,不同初始磷酸盐浓度下,土壤对其吸附量均呈现递减趋势,吸附逐渐接近平衡状态.这类土壤对磷酸盐的吸附作用相对较强.其形成原因如前所述.②释放量递减型.包括 4号土壤,土壤始终表现为解吸特征,解吸量巨大,长时间条件下(60h),解吸量仍处于较高值,不同初始浓度下,平均为 27.23 mg·kg⁻¹.③释放量-吸持量递减型.包括 5号 6号和 8号土壤,在较低磷酸盐初始浓度下,表现为解吸量的递减;在较高磷酸盐初始浓度下.则表现为吸附量的递减.

由60h内土壤对磷酸盐吸附率的变化(表2),

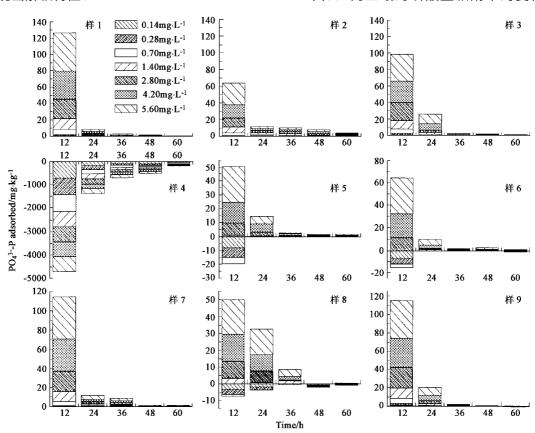


图 3 不同初始磷酸盐浓度间隔 12 h 吸附量变化曲线

 $Fig. 3 \quad Changes \ of \ adsorption \ a \ mount \ at \ intervals \ of \ 12 \ hours \ under \ different \ original \ phosphate \ concentration / \ \%$

可以看出,不同土壤基质对磷酸盐的吸附主要集中在初期阶段(前12h),占吸附总量的50%~90%左右.土壤的解吸(4号养殖场土壤)也集中在前期,可占总解吸量的60%左右.这种吸附率的变化仍可划分为3种类型:根据前12h的吸附率,1号3号、7

号 9 号土壤属于前期高吸附率型,12h 吸附率在76.5%~91.1%;2号 5号 6号 8号土壤属于前期低吸附率型,12h 吸附率在52.4%~67.4%;4号土壤属于解吸型.相关分析表明,在本实验条件下,前期吸附率的高低与土壤最终吸附量是呈极显著正相

关的(r=0.8403**).

综合以上试验结果,将平衡液磷酸盐浓度、土壤对磷酸盐的吸附量及吸附率随时间的变化特征加以分析,可将土壤基质与非点源磷污染物的作用划分为3种模式:持留型、释放型及持留-释放转换型.

表 2 60h 内土壤基质对磷酸盐吸附率的变化1)/%

Table 2 Changes of adsorption percent of phosphate by soil within 60 hours/ %

土样编号	12 h	24 h	36 h	48 h	60 h
1	91.1	97. 2	98.9	99.8	100
2	64.7	76.7	87.4	95.7	100
3	76.5	96.5	98.5	99.9	100
4	- 62.9	- 81.3	- 90.6	- 97.4	- 100
5	61.3	89.8	94.4	96.8	100
6	67.4	85.6	93.9	98.8	100
7	83.8	92.4	98.8	99.7	100
8	52.4	87.2	97.8	99.9	100
9	82.5	97.5	99.1	99.8	100

1)"-"表示土壤解吸磷酸盐;总吸附量以 60h 内各初始浓度下土壤吸附量之和计算。

2.3 鉴别农业流域土壤基质与磷作用空间变异性的环境意义

近年来,我国内陆水体的富营养化现象普遍,引 发了大量的环境、经济及社会问题.对于内陆水体, 磷通常是初级生产力限制因子[24,25],有效地控制磷 素进入湖库水体,是减缓水体富营养化进程的关键 因素之一,非点源污染物的传输需借助水文传输过 程(地表径流、壤中流、地下水)、方能进入受纳水体、 因此对其有效控制需以汇水单元为基础,进行源头 传输过程: 汇的系统控制 .界面吸附在磷素传输过程 中具有重要作用.这种界面过程将对降雨径流过程 中,土壤基质从污染径流中持留污染物还是释放污 染物起到关键作用 根据美国环保局提出的最佳管 理措施(Best Management Practices),非点源污染的 控制首先应尽量将污染物控制在产生源区,以尽量 提高控制效率和减少控制成本,因为污染物离开源 区后,会大大增加控制难度[26,27].从流域空间角度, 对人类不同干扰方式及不同干扰程度下的土壤基质 与非点源污染物的相互作用进行研究,将提供有关 流域尺度的源汇分布信息,使控制措施具有更强的 针对性,有效抑制污染源释放污染物的能力,同时可 借助已存的汇区及对其有效管理,对非点源污染物 传输过程进一步控制,从而提高综合控制效率.

磷源区在本试验流域中主要分布在村庄及其附近、南部平原区的农田,而汇区则分布在北部山地、

天然草区及库滨缓冲区 .控制措施首先应针对村庄 及农田污染源区.而天然草区及库滨缓冲区则可加 以适当管理,转变为污染物传输控制区,对于持留型 土壤基质分布区,应采取各种措施加强其"汇"能力, 尽量减少人为活动对其负面干扰,使其保持良好的 污染物持留性能.持留型土壤对磷的吸附主要发生 在前期若干小时内,此期间吸附速率最大,说明在降 雨过程中,土壤基质与径流有相对充足的时间进行 物质交换、土壤对径流携带的磷素可发挥重要的持 留功能,对于释放型土壤基质,应尽量限制其"源"能 力,减少污染物在土壤中的累积,特别是在地表的累 积,因为地表径流通常是污染物(特别是磷)传输的 主要途径,此类型土壤对磷的解吸可发生在较短时 间内,初期解吸速率高,降雨过程中可向径流释放相 当数量的磷素,传输路径上若无较大容量的汇区存 在,其单场降雨的释放量即可引发严重的水质问题. 因此应采取措施严格限制此区域养分物质的泄漏. 对于持留-释放转换型的土壤基质,应根据具体的土 地利用,在保证正常使用的前提下,尽量避免其成为 源的条件形成,例如确定田间最佳施肥量、采取高效 施肥方式等,通过这种流域不同空间单元土壤基质 与污染物作用特征鉴别 分类控制的途径,可使控制 措施更具针对性,大大提高控制效率,本试验以界面 吸附作用作为主要的指标划分土壤基质类型,主要 是针对磷的吸附特性而选取, 当划分其它类型非点 源污染物与土壤基质作用特征时,应选取适宜的相 应指标。

3 结论

农业流域土壤基质与非点源磷污染物的作用可划分为3种模式:持留型、释放型及持留-释放转换型.持留型土壤基质对污染径流中磷酸盐具有较强的吸附作用,从径流中持留磷素;释放型土壤基质则以解吸过程占优,会向径流中释放大量的磷素;对于持留-释放转换型土壤基质来说,当径流中磷酸盐含量较高时,吸附过程占优,以持留磷素为主.对这种土壤基质与非点源污染物作用特征空间变异性的鉴别,可以提供有关流域尺度的污染物输出机制及源汇分布信息,从而使控制措施具有更强的针对性,同时可借助已存的"汇"区及对其适当的管理,提高控制措施效率和降低控制成本.参考文献:

[1] Arheimer B, Lidén R. Nitrogen and phosphorus concentrations

- from agricultural catchments ——influence of spatial and temporal variables [J]. Journal of Hydrology, 2000, 227:140 \sim 159.
- [2] Sharpley AN, Chapra SC, Wedepohl R, et al. Managing agricultural phosphorus for protection of surface waters: issues and options [J]. Journal of Environmental Quality, 1994, 23: 437 ~ 451.
- [3] Van der Molen DT, Breeuwsma A, Boers PC. Agricultural nutrient losses to surface water in the Netherlands: impact, strategies, and perspectives [J]. Journal of Environmental Quality, 1998.27:4~11.
- [4] 陈利顶,傅伯杰.农田生态系统管理与非点源污染控制[J]. 环境科学,2000,**21**(2):98~100.
- [5] Parry R. Agricultural phosphorus and water quality: A U.S. Environmental Protection Agency perspective [J]. Journal of Environmental Quality, 1998, 27:258 ~ 261.
- [6] Moog DB, Whiting PJ. Climatic and agricultural factors in nutrient exports from two watersheds in Ohio[J]. Journal of Environmental Quality, 2002, 31:72 ~ 83.
- [7] Vagstad N, Jansons V, Loigu E, et al. Nutrient losses from agricultural areas in the Gulf of Riga drainage basin[J]. Ecological Engineering, 2000, 14:435 ~ 441.
- [8] Steegen A, Govers G, Takken I, et al. Factors controlling sediment and phosphorus export from two Belgian Agricultural watersheds [J]. Journal of Environmental Quality, 2001, 30:1249 ~ 1258.
- [9] O' Connell PE, Todini E. Modelling of rainfall, flow and mass transport in hydrological systems: an overview [J]. Journal of Hydrology, 1996, 175:3~16.
- [10] Torbert HA, Daniel TC, Le munyon JL, et al. Relationship of soil test phosphorus and sampling depth to runoff phosphorus in calcareous and noncalcareous soils [J]. Journal of Environmental Quality, 2002, $31:1380 \sim 1387$.
- [11] Bardgett ED, Anderson JM, Beham Pelletier V, et al. The influencee of soil biodiversity on hydrological pathways and the transfer of materials between terrestrial and aquatic ecosystem [J]. Ecosystems, 2001, 4:421 ~ 429.
- [12] Ahuja LR, Lehman OR. The extent and nature of rainfall-soil interaction in the release of soluble chemicals to runoff[J]. Journal of Environmental Quality,1983,12:34 \sim 40.
- [13] Wit M, Behrendt H. Nitrigen and phosphorus emissions from soil to surface water in the Rhine and Elbe basins [J]. Water Science and Technology, 1999, $39:109 \sim 116$.

- [14] McDowell RW, Sharpley AN. Approximating phosphorus release from soils to surfacee runoff and subsurface drainage[J]. Journal of Environmental Quality, 2001, 30:508 ~ 520.
- [15] 何振立,朱祖祥,袁可能,等. 土壤对磷的吸持特性及其与土壤供磷指标之间的关系[J]. 土壤学报,1988,25(4):397~
- [16] 刘 敏,侯立军,许世远,等.长江河口潮滩表层沉积物对磷酸 盐的吸附特征[J].地理学报,2002,**57**(4):397~406.
- [17] Hu GS, Zhu ZX, Yuan KN. Adsorption of phosphate on variable soils[J]. Pedosphere, 1992, 2(3):273 ~ 282.
- [18] Sharpley AN, Ahuja LR, Menzel RG. The release of soil phosphorus to runoff in relation to the kinetics of desorption [J]. Journal of Environmental Quality, 1981, $10:386 \sim 391$.
- [19] Börling K, Otabbong E, Barberis E. Phosphorus sorption in relation to soil properties in some cultivated S wedish soils [J]. Nutrient Cycling in Agrosystems, 2001, $59:39 \sim 46$.
- [20] Beauche min S, Simard RR, Cluis D. Phosphorus sorption desorption kinetics of soil under contrasting land uses [J]. Journal of Environmental Quality, 1996, 25:1317~1325.
- [21] Sharpley AN, Menzel RG, Smith SJ, et al. The sorption of soluble phosphorus by soil material during transport in runoff from cropped and grassed watersheds [J]. Journal of Environmental Quality, 1981, 10:211 ~ 215.
- [22] 南京农业大学. 土壤农化分析(第二版)[M]. 北京:农业出版 社,1994.33~35,68~70.
- [23] 谢贤群,王立军.水环境要素观测与分析[M].北京:中国标准出版社,1998.56~57.
- [24] Dorioz JM, Cassell EA, Orand A, et al. Phosphorus storage, transport and export dynamics in the Foron River watershed[J]. Hydrological Processes, 1998, $12:285 \sim 309$.
- [25] Xue Y, David MB, Gentry LE, et al. Kinetics and modeling of dissolved phosphorus export from a tile-drained agricultural watershed[J]. Journal of Environmental Quality, 1998, 27:917 ~ 922
- [26] Wossink GAA, Os mond DL. Farm economics to support the design of cost-effective Best Management Practice (BMP) programs to improve water quality[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2002, 57:213 ~ 220.
- [27] Lin JY, Hsieh CD. A strategy for implementing BMPs for controlling non-point source pollution: The case of the Fei-Tsui reservoir watershed in Taiwan[J]. Journal of the American Water Resources Association, 2003, 39:401 ~ 412.