

不同灌溉模式下太湖流域稻田土对氨氮的吸附特性

吕学研^{1,2,3}, 吴时强², 戴江玉², 张咏³

(1. 南京大学 环境学院 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 江苏 南京 210020; 2. 南京水利科学研究院 水文水资源与水利工程科学国家重点实验室, 江苏 南京 210029; 3. 江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210036)

摘 要: 为了考察灌溉模式对稻田土吸附氨氮的影响, 本文采集太湖流域不同灌溉模式下的稻田土, 在室内开展氨氮的等温吸附试验。结果表明: 氨氮在两种稻田土上的吸附动力学过程均可分为明显的快、慢两个阶段, 且均以准二级吸附动力学方程的拟合结果最佳; 控制灌溉模式下稻田土氨氮的理论平衡吸附量、试验平衡吸附量分别为 454.5 mg/kg 和 446.2 mg/kg, 均高于漫水灌溉模式。Freundlich 方程对等温吸附数据的拟合结果最好。控制灌溉模式下稻田土的不均匀性、吸附氨氮的反应强度以及对氨氮的吸附容量均升高。

关键词: 灌溉模式; 稻田土; 氨氮; 氨氮的吸附; 太湖流域

中图分类号: S152.72

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2016)01-0227-05

Adsorption characteristics of paddy soil to ammonia nitrogen in Taihu lake basin under different irrigation patterns

LÜ Xueyan^{1,2,3}, WU Shiqiang², DAI Jiangyu², ZHANG Yong³

(1. State Key Laboratory of Pollutant Control and Resources Reuse, School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210020, China; 2. State Key Laboratory of Hydrology – Water Resources and Hydraulic Engineering, Nanjing Hydraulic Research Institute, Nanjing 210029, China; 3. Jiangsu Environmental Monitoring Center, Nanjing 210036, China)

Abstract: In order to investigate the influence of irrigation pattern on paddy soil adsorption to ammonia, the paper collected the paddy soil in Taihu Lake basin under different irrigation patterns to carry out adsorption experiment in laboratory. Results showed that the adsorption dynamic processes on two kinds of paddy soil could be divided into fast stage and slow stage. The result fitted by pseudo – second – order rate equation is the optimum; the theoretic equilibrium adsorptive capacity and experiment equilibrium adsorptive capacity of paddy soil to ammonia nitrogen under controlling irrigation pattern are 454.5 mg/kg and 446.2 mg/kg, respectively, which is higher than that under flooding irrigation pattern. The result of isothermal adsorption data fitted by Freundlich equation is the best. Under the mode of controlling irrigation, the unhomogeneity, reaction strength of absorbing ammonia nitrogen and adsorption capacity of paddy soil all raised.

Key words: irrigation pattern; paddy soil; ammonia nitrogen; adsorption of ammonia nitrogen; Taihu lake basin

我国农业氮肥的使用量较大, 约占世界氮肥使用总量的 36.9%^[1], 而氮肥的有效利用率仍处于较低水平, 仅有 30% ~ 35%^[2]。大量未被利用的氮肥经过挥发、淋溶、径流等途径进入周边环境, 为淡水生态系统浮游植物的生长提供充足, 甚至过量的氮

营养盐。OECD 的调查表明, 北欧 80% 湖泊的浮游植物生长受磷的限制, 仅有 11% 受氮限制^[3]。研究同样表明, 我国苏州平原河网区的湖泊^[3]、浙江千岛湖^[4]、湖南岳阳南湖^[5]、宁夏沙湖^[6]、上海淀山湖^[7]、广东江门大沙河水库^[8]等浮游植物的生长也

收稿日期: 2015-11-05; 修回日期: 2015-12-05

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项项目(2012ZX07506-003); 河海大学水文水资源与水利工程科学国家重点实验室开放基金(2014491411); 水利部公益性行业科研专项经费项目(201301041); 国家自然科学基金项目(51309156, 51479120)

作者简介: 吕学研(1984-), 男, 江苏宿迁人, 博士, 工程师, 主要从事水污染控制及环境与生态水力学研究。

受到磷的制约。由此可见,相对于磷而言,我国富营养化水体氮的存量处于较高水平,导致其对浮游植物生长的制约功能降低。

太湖流域是我国经济最为发达的区域之一。作为我国的第三大淡水湖,其水质变化对周边城市经济社会发展的影响巨大^[9-11]。经过治理,太湖的富营养化状况有了一定改善,但是尚未发生根本性扭转^[12],每年仍会发生不同程度的蓝藻水华。在造成太湖流域水体富营养化营养物质的来源中,农业面源氮、磷排放的贡献率不容忽视^[13-14]。稻米是太湖流域居民的主要粮食作物之一,在太湖流域具有悠久的种植历史和广泛的种植面积。为了获得更高的产量,农户往往向稻田施入过量的化肥。土壤中经年积累的未被作物利用的化肥在合适的条件下,通过地表和(或)地下径流进入周边水体,造成水体污染^[15]。

控制灌溉是针对传统的漫水灌溉而提出的一种灌溉方式,其目的在于缓解日益严重的水资源短缺问题,由于其排水量较少,也一定程度上减少了农业污染物的排放量。对于农户而言,控制灌溉对作物产量和品质的影响是他们关注的重点,所以,关于灌溉模式对作物产量^[16-17]、土壤性质^[18]、有害物质在农产品中的累积^[19]等的相关研究较多。氮肥施用后,首先被土壤颗粒吸附,然后被作物吸收利用或在适当的条件下随着径流流失。因此,研究氮在土壤颗粒上的吸附特性对于控制氮的流失尤为重要。本文采集太湖流域不同灌溉模式下的稻田土为实验材料,在室内开展氨氮的吸附试验,旨在探讨不同灌溉模式下太湖流域稻田土对氨氮的吸附特性。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

稻田土样品采集自浙江省平湖市黄姑镇赵家桥村农业排灌技术示范基地内的水稻示范田。土壤质地为粉质黏土,容重 1.39 g/cm^3 。多年平均降雨为 $1\,259.0 \text{ mm}$,蒸发量 $1\,191.5 \text{ mm}$,平均降雨天数 140 d/a 。

每个长方形试验小区规格为 $6 \text{ m} \times 11 \text{ m}$ 。为提供较为一致的试验环境,减少边际效应和横向渗漏的干扰,在试验小区四周设宽 $2 \sim 3 \text{ m}$ 的保护带,小区田埂全部采用水泥砂浆砖砌,田埂中间设置深入地面以下 1 m 的复合土工膜防渗,小区进水及排水全部采用无缝钢管,安装计量水表、过滤器及控制阀。

控制灌溉模式下,稻田水层维持在 $0 \sim 30 \text{ cm}$ 间,露田时间为 3 d 左右,分蘖后期晒田时间延长至 5 d 左右;漫水灌溉模式下,稻田水层一直维持在 $20 \sim 50 \text{ cm}$,仅在分蘖后期各阶段进行短时间露田。

1.2 样品采集与制备

采用“S”型布点方式采集研究区内的表层土壤供试验分析用。样品采自 $0 \sim 20 \text{ cm}$ 的耕作层土壤(我国农田的常规耕作深度),混合后采用四分法存留 1 kg 装袋,并做好相关记录。

采集的土壤样品在通风的室内进行自然风干,当土样达到半干状态时,将大土块捏碎,以免干后结成硬块,不易压碎。风干后的土样平铺在平整木板上,用木棍压碎,挑出根系。在风干和压碎过程中,随时将土样中的石块、植物残根、侵入体和新生体剔除干净。经过初步压碎的土样分别过 40 目、 60 目、 80 目和 100 目筛,将土样分为 $<0.15 \text{ mm}$ 、 $0.15 \sim 0.18 \text{ mm}$ 、 $0.18 \sim 0.25 \text{ mm}$ 和 $0.25 \sim 0.38 \text{ mm}$ 4 个粒径范围。未通过筛子的土粒,必须重新压碎过筛,直至全部通过筛孔为止。过筛后的土样经充分混匀,然后装入封口袋中密封,内外各具标签一张,写明编号、采样地点、土壤名称、深度、筛孔等项目。制备好的土样避免日光、高温、潮湿和有害气体的污染。

1.3 纳氏试剂分光光度法修改

现行国标 HJ535-2009《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》中,氨氮标准溶液工作曲线的测定过程如下:在 7 个 50 mL 比色管中,分别加入 0.00 、 0.50 、 1.00 、 2.00 、 4.00 、 8.00 和 10.00 mL 氨氮标准工作溶液($\rho_{\text{N}} = 10 \text{ } \mu\text{g/mL}$),其所对应的氨氮含量分别为 0.0 、 5.0 、 10.0 、 20.0 、 40.0 、 80.0 和 $100.0 \text{ } \mu\text{g}$,加水至标线。加入 1.0 mL 酒石酸钾钠溶液($\rho = 500 \text{ g/L}$),摇匀,再加入纳氏试剂($\text{HgI}_2 - \text{KI} - \text{NaOH}$) 1.0 mL ,摇匀。放置 10 min 后,在波长 420 nm 下,用 20 mm 比色皿,以水作参比测量吸光度。

实际操作过程中发现, $5.0 \text{ } \mu\text{g}$ 梯度的样品无法在 10 min 的时间内显色完全。与众多实验室交流后发现是方法固有的缺陷。经过室内多次试验,发现 30 min 可以满足该梯度的显色要求。故实验室氨氮工作曲线绘制以及实际样品测定中的显色时间均改为 30 min 。

1.4 氨氮吸附动力学试验

称取过 100 目筛的表层风干土 0.50 g 若干份于 50 mL 螺口离心管中,分别准确加入含氮量为 20.0 mg/L 的 NH_4Cl 溶液 30 mL 。每管加甲苯 2 mL ,以抑制微生物活性。密封后于 25°C 恒温振荡器

(SHA - C,上海国华)上在最高振荡速率下振荡,设计 40 个时间梯度,分别从 15 ~ 1440 min,以得到吸附动力学曲线及较准确的平衡时间。样品到达设定时间后取出于 3000 r/min 下离心 10 min,以慢速滤纸过滤,采用修正的纳氏试剂分光光度法测定滤液的氨氮浓度,根据吸附前后溶液中的氨氮浓度之差,计算土壤对氨氮的吸附量。试验设置 3 个平行,结果以均值表示。

以时间 t (min) 为横坐标,吸附量 q (mg/kg) 为纵坐标绘制吸附动力学曲线。

1.5 氨氮等温吸附试验

称取过 100 目筛的表层风干土 0.50 g 若干份于 50 mL 螺口离心管中,分别准确加入不同质量浓度 (5.0、10.0、20.0、40.0、60.0、80.0 和 100.0 mg/L) 的 NH_4Cl 溶液 30 mL,在 25℃ 恒温振荡器上振荡至平衡时间后,经 3000 r/min 离心 10 min 后用慢速滤纸过滤,以修正的纳氏试剂分光光度法测定

滤液中氨氮的含量。通过差量法求得氨氮的吸附量。试验设置 3 个平行,结果以均值表示。

以平衡浓度 C_e (mg/L) 为横坐标,平衡吸附量 Q_e (mg/kg) 为纵坐标作等温吸附曲线。

2 结果与讨论

2.1 吸附动力学

不同灌溉模式下稻田土氨氮的吸附动力学曲线 (图 1a) 显示,吸附过程存在明显的快、慢两个过程。在开始的 60 min 内,氨氮在土壤颗粒上发生快速吸附,吸附曲线表现为陡峭上升,约 80% 的氨氮在此阶段被土壤颗粒吸附。这可能是因为,土壤颗粒表面以带负电的基团为主,在开始阶段,土壤颗粒表面的吸附点周围聚集了大量的铵根离子,它们与土壤胶体表面吸附点位上的有效基团迅速发生配位交换反应。

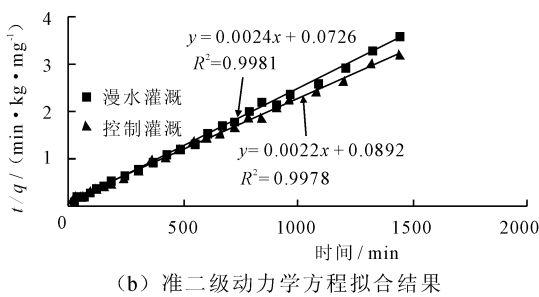
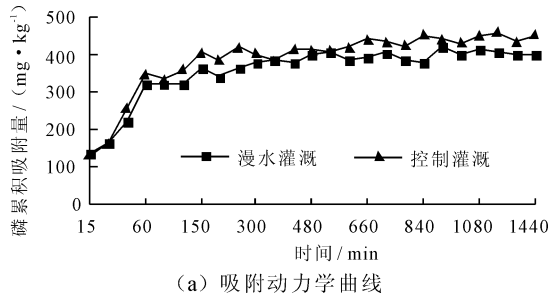


图 1 不同灌溉模式下氨氮的吸附动力学曲线和方程拟合结果

随着反应进行,土壤颗粒的有效吸附点位逐渐减少,同时土壤颗粒表面吸附的铵根离子能够与溶液中的铵根离子产生静电斥力作用,使得吸附过程逐渐减弱,从而导致氨氮的吸附速率下降,进入慢速吸附阶段。尽管如此,吸附反应仍在较长的时间内得以维持。可能的原因是,随着吸附过程的推进,最初被吸附的铵根离子渗入到土壤颗粒的亚表面或内部,重新释放的表面吸附点位又发挥了对铵根离子的吸附能力。从不同灌溉模式下稻田土氨氮的吸附动力学曲线 (图 1a) 可以看出,慢速吸附阶段,氨氮在土壤上的吸附量呈波动式缓慢上升。漫水灌溉模式下,吸附在大约 960min 的时候趋于平衡,而控制灌溉模式下的慢速吸附过程一直持续到试验结束还在进行。

吸附动力学拟合结果表明,不同灌溉模式下稻田土对氨氮的吸附动力学均以准二级吸附动力学方程的拟合结果最佳 (图 1b)。由拟合方程可以推算得两种灌溉模式下稻田土氨氮的理论平衡吸附量分

别为 416.7 mg/kg (漫水灌溉) 和 454.5 mg/kg (控制灌溉)。非常接近吸附动力学试验获得的试验平衡吸附量,分别为漫水灌溉的 404.4 mg/kg (960 ~ 1440 min 吸附量的均值) 和控制灌溉的 446.2 mg/kg (同样取 960 ~ 1440 min 吸附量的均值)。吸附动力学方程拟合结果还给出两种稻田土对应的吸附速率常数分别为 0.0793 kg^{-1} (漫水灌溉) 和 0.0543 kg^{-1} (控制灌溉)。可见,漫水灌溉模式下稻田土对氨氮吸附强度较高,但是理论吸附量和试验平衡吸附量均低于控制灌溉模式。

准二级吸附动力学方程的拟合结果还说明,两种稻田土对氨氮的吸附过程均以化学吸附为主。两种稻田土的理化指标分析结果显示,控制灌溉模式下稻田土氨氮的初始含量为 834.1 mg/kg,显著高于漫水灌溉模式下的 169.3 mg/kg。如果考虑到土壤颗粒氨氮本底含量的影响,则控制灌溉模式下,土壤颗粒对氨氮的容量显著高于漫水灌溉模式。同时,较高的本地含量也可能是控制灌溉稻田土对氨

氮吸附强度相对较低的原因。

2.2 等温吸附特征

2.2.1 初始浓度与吸附量的关系 以吸附量 q 为纵坐标,溶液初始浓度 C_0 为横坐标绘制 $C_0 - q$ 关系曲线,如图 2a 所示。结果表明,氨氮在两种稻田土上的吸附量均随溶液初始浓度的增加呈幂指数增加。相同初始浓度下两种稻田土氨氮的吸附量的位置关系也显示,控制灌溉模式下稻田土对氨氮的吸附能力较漫水灌溉模式强。

2.2.2 等温吸附曲线 以平衡吸附量 q_e 为纵坐标,溶液平衡浓度 C_e 为横坐标,绘制氨氮在两种稻田土上的等温吸附曲线,如图 2b 所示。结果表明,两种稻田土对氨氮的等温曲线均可以归为 L I 型等

温线(Langmuir I 型)。此类型等温曲线的特点是等温线起始段的斜率较大,且曲线向吸附量轴凸出,当平衡浓度到达一定程度后,吸附量大多不再变化。L 型等温吸附曲线说明试验所用溶质容易被吸附剂吸附,但是由于单层吸附极限的限制,在平衡浓度达到一定程度后,吸附量都会出现一个变化平缓的区域,故 q_e/C_e 会随着平衡浓度 C_e 的增加而表现出下降趋势。随着平衡浓度的进一步升高,可能出现多层吸附或形成排列更紧密的单层吸附,导致吸附量又有所增加。从吸附等温线还可看出,在相同的平衡浓度下,控制灌溉模式下稻田土氨氮的吸附量更高。说明,该灌溉模式下稻田土对氨氮的吸附能力更强。

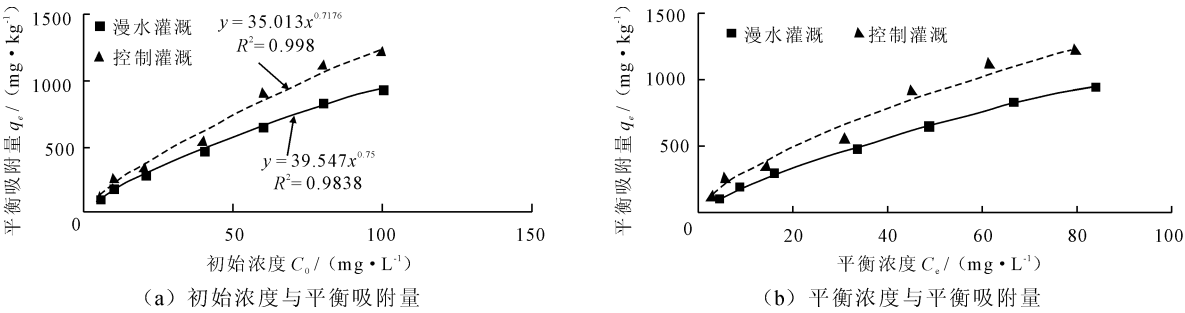


图2 不同灌溉模式下氨氮的等温吸附

2.2.3 等温吸附方程 以 Langmuir 方程和 Freundlich 方程对实验数据进行拟合,结果分别如图 3a 和 3b 所示。Langmuir 方程的拟合结果(图 3a)显示,Langmuir 方程能够较好地拟合氨氮在漫水灌溉模式下稻田土上的等温吸附数据,而对控制灌溉模式下试验结果的拟合则较差。Freundlich 方程的拟

合结果(图 3b)表明,Freundlich 方程不仅能够大幅提升氨氮在控制灌溉稻田土上吸附数据的拟合效果,还能进一步提高漫水灌溉等温吸附数据的拟合精度。由此可见,氨氮在两种稻田土上的等温吸附以单层吸附为主,但是局部区域发生了不均匀吸附现象,尤其是氨氮在控制灌溉稻田土上的吸附。

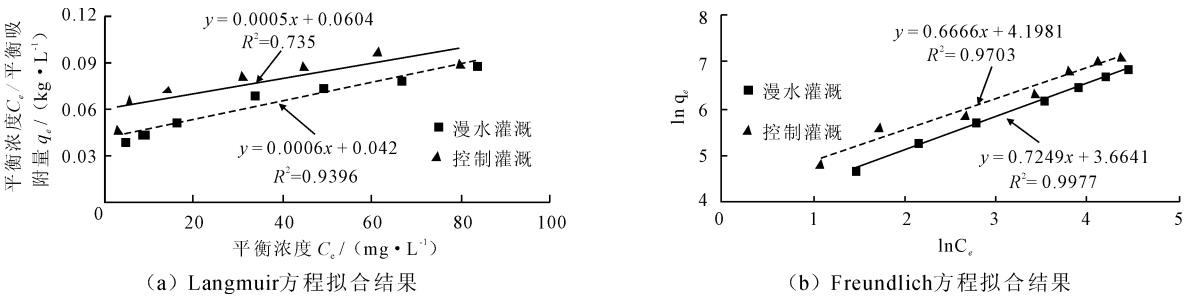


图3 不同灌溉模式下氨氮的等温吸附方程拟合结果

Freundlich 方程中, K_f 是一个与吸附剂吸附容量有关的参数,方程拟合结果显示,两种稻田土对氨氮的 K_f 分别为 $39.02 [(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}) \cdot (\text{L} \cdot \text{mg})^{-n}]$ (漫水灌溉) 和 $66.55 [(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}) / (\text{L} \cdot \text{mg})^{-n}]$ (控制灌溉)。

再次表明,控制灌溉能够显著提升稻田土对氨

氮的容量。由 Freundlich 方程的拟合结果还可得到两种稻田土吸附氨氮的 n 值分别为 1.38 (漫水灌溉) 和 1.50 (控制灌溉),说明控制灌溉模式下稻田土颗粒表面的不均匀性稍高,也说明控制灌溉模式下稻田土氨氮吸附过程的反应强度稍高。

3 结 论

为了考察灌溉模式对太湖流域稻田土氨氮吸附特性的影响,采集太湖流域不同灌溉模式下的稻田土,在室内开展氨氮的吸附试验。得到以下初步结论:

(1)氨氮在漫水灌溉和控制灌溉两种灌溉模式下稻田土上的吸附动力学过程均可分为明显的快、慢两个阶段,且均以化学吸附为主,吸附动力学过程满足准二级吸附动力学方程。吸附动力学拟合结果表明,控制灌溉模式下稻田土氨氮的理论平衡吸附量、试验平衡吸附量均高于漫水灌溉模式。

(2)氨氮在两种稻田土上的吸附等温线均属于Langmuir I型,以Freundlich方程对等温吸附数据的拟合结果最好。Freundlich方程的拟合结果表明,控制灌溉模式下稻田土的不均匀性、吸附氨氮的反应强度以及对氨氮的吸附容量均升高。

参考文献:

- [1] 赵娜,贾力,刘洪来,等.氮肥的环境风险及管理研究进展[J].草原与草坪,2011,31(1):89-93+96.
- [2] 张红举,陈方.太湖流域面源污染现状及控制途径[J].水资源保护,2010,26(3):87-90.
- [3] 阮晓红,石晓丹,赵振华,等.苏州平原河网区浅水湖泊叶绿素a与环境因子的相关关系[J].湖泊科学,2008,20(5):556-562.
- [4] 王飞儿,吕唤春,陈英旭,等.千岛湖叶绿素a浓度动态变化及其影响因素分析[J].浙江大学学报(农业与生命科学版),2004,30(1):22-26.
- [5] 葛大兵,吴小玲,周延凯,等.岳阳南湖水体中叶绿素a时空变化特征分析[J].湖南农业大学学报(自然科学版),2005,31(3):328-330.
- [6] 任学蓉,张宁惠.沙湖水体富营养化限制性因子分析[J].宁夏工程技术,2006,5(3):288-291.
- [7] 吴阿娜,朱梦杰,汤琳,等.淀山湖蓝藻水华高发期叶绿素a动态及相关环境因子分析[J].湖泊科学,2011,23

(1):67-72.

- [8] 吕学研,张文涛.大沙河水库叶绿素a影响因子分析[J].人民黄河,2010,32(3):45-46.
- [9] 张振克.太湖流域湖泊水环境问题、成因与对策[J].长江流域资源与环境,1999,8(1):81-87.
- [10] 刘聚涛,杨永生,高俊峰,等.太湖蓝藻水华灾害灾情评估方法初探[J].湖泊科学,2011,23(3):334-338.
- [11] Qin Boqiang, Zhu Guangwei, Gao Guang, et al. A drinking water crisis in Lake Taihu, China: linkage to climatic variability and lake management[J]. Environmental Management, 2010,45(1):105-112.
- [12] Qin Boqiang. Lake eutrophication: control countermeasures and recycling exploitation[J]. Ecological Engineering,2009,35(11):1569-1573.
- [13] 金苗,任泽,史建鹏,等.太湖水体富营养化中农业面污染源的影响研究[J].环境科学与技术,2010,33(10):106-109+119.
- [14] 闫丽珍,石敏俊,王磊.太湖流域农业面源污染及控制研究进展[J].中国人口·资源与环境,2010,20(1):99-107.
- [15] Sui Yaobing, Thompson M L, Mize C W. Redistribution of biosolids-derived total phosphorus applied to a mollisol[J]. Journal of Environmental Quality, 1999, 28(4): 1068-1074.
- [16] Belder P, Bouman B A M, Cabangon R, et al. Effect of water-saving irrigation on rice yield and water use in typical lowland conditions in Asia[J]. Agricultural Water Management, 2004,65(3):193-210.
- [17] 徐国伟,王贺正,翟志华,等.不同水氮耦合对水稻根系形态生理、产量与氮素利用的影响[J].农业工程学报,2015,31(10):132-141.
- [18] 杨士红,王乙江,徐俊增,等.节水灌溉稻田土壤呼吸变化及其影响因素分析[J].农业工程学报,2015,31(8):140-146.
- [19] 彭世彰,乔振芳,徐俊增.控制灌溉模式对稻田土壤-植物系统镉和铬累积的影响[J].农业工程学报,2012,28(6):94-99.