

# 田间施肥引起浅层土壤中氮的蓄积试验分析<sup>①</sup>

张云, 张胜, 刘长礼, 侯宏冰

(中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 河北正定 050803)

**摘要:** 田间施肥后, 未挥发和被作物吸收的剩余 N 素易淋失运移, 引起在浅层包气带土壤中的蓄积, 且又易再释放进入下层土或地下水中形成污染, 并主要受气候、土质结构、微生物作用等的影响。认识和掌握上述规律现象, 将有助于研究农田施肥引起地下水污染的治理方法。对田间超量施肥灌溉后, 作历时近 1 年的浅层包气带土壤中 N 的蓄积试验研究, 结果显示: 短期内土壤中 N 的显著蓄积主要发生在土层 1.5 m 以浅部位, 随时间、深度及入渗水量的变化而波动。这为探索根治由此引起的地下水污染, 提供了较好的应用基础和科学依据。

**关键词:** 包气带土层; N 素蓄积; 淋失运移; 有效吸附容量; 水分运移零通量面

**中图分类号:** S151.93

在我国农业生产中, 施入的 N 肥一般只有 35% ~ 40% 左右被作物吸收利用<sup>[1]</sup>。余下的部分多数易淋失运移到下部土层<sup>[2]</sup>, 并多数先以  $\text{NH}_4^+$  形式被土粒吸附, 吸附涉及深度取决于土层对  $\text{NH}_4^+$  的有效吸附容量。当有效吸附容量小于施入土壤中肥料所含的  $\text{NH}_4^+$  量时,  $\text{NH}_4^+$  会直接进入地下水中形成污染。当有效吸附容量大于施入土壤中肥料所含的  $\text{NH}_4^+$  量时,  $\text{NH}_4^+$  迁移很小。但该吸附的  $\text{NH}_4^+$  会在一定条件下, 由硝化菌群转化为  $\text{NO}_3^-$ , 一般这个转化需半月至数月时间, 受土温、碱度、湿度、氧化还原电位、溶解氧等因子影响。 $\text{NO}_3^-$  因吸附性较差, 随水迁移, 或通过浓度扩散、对流扩散形式被毛细水、弱结合水滞留或以结晶盐形式滞留于土中。如此接力演化, 形成了不同部位土层中 N 素蓄积。但当入渗水再次到来时, 又会与这些毛细水、弱结合水产生溶质交换而使  $\text{NO}_3^-$  再释放进入地下水中形成污染<sup>[2]</sup>。

不同结构土层引起的这种 N 的蓄积与释放特征不同, 防护地下水污染的能力亦不同, 并主要受到施肥量、入渗水量、种植条件<sup>[3-4]</sup>、蒸发蒸腾量、田间持水量等的制约影响, 由此而产生的地下水污染程度及其原位修复的进程亦有不同。研究查明土层中 N 的蓄积变化特征, 揭示溶质 N 与土、水、气多相体系的均衡作用和微生物作用理论, 对预防地下水污染、保护水资源、促进经济发展, 指导在不同

条件下的地表施肥、农业结构调整及排污、治污等具有重要意义。目前, 国内外针对包气带土层中的 N 素运移与蓄积研究, 大多集中在土层剖面或时间层面上的单一变化或者是在实验室内模拟或数学模拟等方面<sup>[5-9]</sup>, 而同时在土层剖面和时间层面上进行的综合研究还不多见。本文选择一实际土层剖面, 进行了这种综合考察的试验研究。

## 1 材料和方法

### 1.1 试验地概况

试验地位于河北省正定县城东南水文地质环境地质研究所的野外基地试验田, 面积约 50 m<sup>2</sup>。该试验地包气带土层较厚, 达 35 m, 自上而下主要形成有粉质亚黏土、粉质亚砂土、亚砂土、粉土、细砂、中砂等地层。其中, 浅部 4.1 m 以上剖面岩性变化为: 0~0.3 m, 耕作土; 0.3~0.7 m, 砂质亚砂土; 0.7~1.4 m, 粉质亚黏土; 1.4~1.5 m, 粉质亚砂土; 1.5~2.0 m, 砂质亚砂土; 2.0~2.5 m, 粉砂; 2.5~3.3 m, 粉质亚黏土; 3.3~3.7 m, 粉质亚砂土; 3.7~4.1 m, 粉土等。该深度部位的水土淋溶作用发生较频繁, 加之 0.7~1.4 m、2.5~3.3 m 层位的黏粒含量 > 100 g/kg, 使土层具有较强吸湿性、吸附性而富含较多养分和水分, 成为重要的活性层位。土壤中微生物的代谢及各类反应十分活跃, 起到了生物地球化学屏障的作用<sup>[9]</sup>, 外部进入的  $\text{NH}_4^+$  和由表部

①基金项目: 本文为国家高技术应用部门发展项目《污染土体和地下水的原位微生态修复技术研究》的阶段性成果之一。

作者简介: 张云 (1963—), 男, 云南保山人, 助理研究员, 主要从事环境地质、环境工程、环境生物化学的研究。E-mail: Zhangyun 9198@Sohu.com

$\text{NH}_4^+$  硝化产生的  $\text{NO}_3^-$  易蓄积在此部位; 之下至 9.5 m 为中细砂, 再之下为薄层亚黏土与厚层中细干砂的交替分布和已贯通了地下水位的巨厚中砂层分布。

## 1.2 试验设计及测试方法

**1.2.1 试验设计** 农田施肥引起土层中 N 的蓄积, 是指 N 肥中的  $\text{NH}_4^+$  或  $\text{NO}_3^-$  或经硝化转化的  $\text{NO}_3^-$  及少量  $\text{NO}_2^-$  等在土层中的分布积累。其中,  $\text{NH}_4^+$  易被土层吸附,  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$  则不易吸附, 当有水流入渗时,  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$  被溶滤迁移; 而当溶液的  $\text{NH}_4^+$  总量超过土层有效吸附容量时,  $\text{NH}_4^+$  亦会伴随迁移。土层对  $\text{NH}_4^+$  的有效吸附容量为在土层与  $\text{NH}_4^+$  入渗液的吸附平衡中<sup>[10-11]</sup>, 自上而下随土层的增厚, 平衡液中  $\text{NH}_4^+$  浓度不断趋小, 当达及土层的下端,  $\text{NH}_4^+$  的浓度已很小(可忽略)或为零值时, 即为土层对  $\text{NH}_4^+$  的总吸附量。它决定了  $\text{NH}_4^+$  是否会直接进入地下水中。据研究测试, 若按农田通常每公顷表施碳铵 750 kg、灌水 750  $\text{m}^3$  的量折算的 227.8 mg/L 浓度进行静态吸附试验, 当吸附平衡时, 体积质量为 1.91  $\text{g}/\text{cm}^3$  的土体吸附容量为 60 ~ 70  $\text{mg}/\text{kg}$ <sup>[9, 12]</sup>。据此可折算每公顷约需 13.8 cm 厚土层能将其完全吸附。若用有效吸附容量衡量, 一般也约需 3 ~ 4 m 厚的土层就可满足对  $\text{NH}_4^+$  的截留吸附, 但这一厚度在当地的巨厚包气带中仍显很薄。显见,  $\text{NH}_4^+$  多吸附在浅部包气带土壤中, 少数才迁移至较深部。而且, 当地常规浇灌水量下的最大入渗深度一般 < 2 m, 结合上述地层和已有研究成果, 我们就将试验土层深度选择在 4 m 以浅的部位。此外, 由于进入土中的  $\text{NH}_4^+$  大多被吸附在浅部, 浅部较好的供氧条件, 易使  $\text{NH}_4^+$  硝化转化为  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NO}_2^-$ 。因此, N 在土层中的迁移性, 就主要依赖  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NO}_2^-$  的表现。而  $\text{NO}_2^-$  又不稳定, 只可作为辅测指标帮助分析和鉴别。所以, 农田施肥引起土壤中 N 的蓄积试验研究, 就可通过选择有种植的田间土壤, 在进行施肥浇灌并控制溶质 N 的充分迁移下, 主要针对剖面土壤水中  $\text{NO}_3^-$  的迁移蓄积变化和剖面浅层土壤中  $\text{NH}_4^+$  的含量变化来考察进行。并且考虑到为使各深度能显著观测到 N 素的变化, 又较常规加大了施肥量。

2002 年 8 月 21 日在取得土壤本底值后, 以 100  $\text{g}/\text{m}^2$  的碳酸氢铵施入试验田中, 于 8 月 23 日对不同深度土壤水用负压计取样检测, 发现还未引起  $\text{NO}_3^-$  的明显变化。8 月 24 日又按 100  $\text{g}/\text{m}^2$  追加施入碳酸

氢铵于试验田中, 8 月 26 日先随机抽取了浅部的 4 个深度土壤水样检测  $\text{NO}_3^-$ , 结果只引起了 0.2 m 深度土壤水中  $\text{NO}_3^-$  的较明显变化(未纳入正式数据)。经分析可能施肥影响仍未达到较深部位。又在 8 月 27 日再次以 100  $\text{g}/\text{m}^2$  的碳酸氢铵施入试验田中, 于 8 月 30 日对不同深度土壤水进行负压取样, 检测结果表明已明显引起了浅部土壤水的  $\text{NO}_3^-$  积累变化。之后就大致按一定的时间间隔进行针对 0.2、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4、1.6、2.0、2.5、2.8、3.6、4.1 m 等深度土壤水为期约 1 年的取样检测, 观测其中的  $\text{NO}_3^-$  随时间的变化规律。这样, 先后共分 3 次累计施入了 300  $\text{g}/\text{m}^2$  的碳酸氢铵于试验田中。同时, 又在第 1 次施肥后的第 10 天(或第 3 次施肥的第 2 天), 选择试验田中心靠近本底样点位置处进行单点取样, 取 2.0 m 以浅的 8 个不同深度部位(0 ~ 0.1、0.1 ~ 0.2、0.2 ~ 0.3、0.3 ~ 0.5、0.5 ~ 0.7、0.7 ~ 1.1、1.1 ~ 1.5、1.5 ~ 2.0 m) 新鲜土样测试  $\text{NH}_4^+$  含量。并不时对  $\text{NO}_2^-$ 、Eh、pH 等进行了辅测分析。

**1.2.2 主要测试方法** ①  $\text{NH}_4^+$  的测试: 先用酸化氯化钠溶液浸提, 并以 EDTA 作掩蔽剂, 再用与苯酚-次氯酸盐在碱性介质中的兰色反应, 借助分光光度计测定, 测试精度为 5.4%; ② 水样  $\text{NO}_3^-$  的测定: 紫外分光光度法, 测试精度为 3.61%<sup>[13]</sup>; ③ 土样  $\text{NO}_3^-$  的测定: 先用 5:1 的水土比浸泡, 经振荡分离清液, 用紫外分光光度法测定, 测试精度为 3.61%<sup>[13, 14]</sup>。

## 1.3 试验仪器及试剂

主要仪器设备: 分析天平、752 型可见紫外分光光度仪、负压计、真空泵、PVC 管、负压取样瓶、振荡器、PHB-3 pH 计、系列比色管及其他系列实验用玻璃器皿等。

主要化学试剂: 盐酸、次氯酸、苯酚、氯化钠、氯化铵、氢氧化钠、EDTA、碘化钾、对氨基苯磺酸、冰醋酸、亚硝酸钠、硝酸钾等, 均为分析纯。

## 2 试验结果

经上述试验, 取得主要结果见表 1、2。

### 2.1 $\text{NH}_4^+$ 的迁移变化特征

由表 1 看出, 在超量施肥后, 可引起土层中  $\text{NH}_4^+$  的吸附变化加快, 在第 10 天后土层 1.5 m 以浅部位的  $\text{NH}_4^+$  含量已明显增高, 之下变化较小。其具体特点表现为: 0 ~ 0.3 m 段平均增加了 10  $\text{mg}/\text{kg}$  左右; 0.3 ~ 0.7 m 段平均增加了 7  $\text{mg}/\text{kg}$  左右; 0.7 ~ 1.1 m

段平均增加了 15 mg/kg 左右; 1.1~1.5 m 段也平均增加了 5 mg/kg 左右; 而 1.5~2.0 m 段未见明显增加。显见, 施肥后 10 余天已引起了 1.5 m 以浅土层中  $\text{NH}_4^+$  含量的明显增高, 这一深度代表了超常规施

肥条件下土层对  $\text{NH}_4^+$  迁移吸附的有效深度。显示, 该试验地土层对  $\text{NH}_4^+$  的有效吸附容量很大,  $\text{NH}_4^+$  的迁移深度不大, 一般施肥量不会形成对地下水的直接污染。

表 1 浅部土层中的  $\text{NH}_4^+$  含量变化 (mg/kg)

Table 1 Variation of ammonium content with time and depth in the shallow vadose zone

间隔 (d)	0~0.1 m	0.1~0.2 m	0.2~0.3 m	0.3~0.5 m	0.5~0.7 m	0.7~1.1 m	1.1~1.5 m	1.5~2.0 m
0	2.2	3.1	2.8	4.2	4.5	3.3	2.5	3.6
10	12.3	13.3	12.6	10.6	11.2	18.5	7.8	3.3

注: 0 天指第 1 次施肥当天施肥前的计时时间 (或本底值), 10 天为第 1 次施肥后第 10 天的计时时间。

表 2 土壤水中的  $\text{NO}_3^-$  蓄积变化 (mg/L)

Table 2 Variation of nitrate in soil water with time and depth in the shallow vadose zone

日期 (年-月-日)	0.2 m	0.6 m	0.8 m	1.0 m	1.2 m	1.4 m	1.6 m	2.0 m	2.5 m	2.8 m	3.6 m	4.1 m
2002-08-21	24	75	3	7	9	10	113	57	46	113	135	151
2002-08-23	19	59	0	3	7	6	88	55	45	110	127	144
2002-08-30	366	62	7	3	9	5	99	48	44	96	103	125
2002-09-09	381	63	7	6	10	7	70	38	51	111	125	152
2002-09-26	366	62	7	3	9	5	55	36	48	100	116	140
2002-10-10	485	94	122	14	4	1	61	39	27	41	119	170
2002-10-15	484	93	121	14	4	1	41	26	24	53	131	173
2002-10-19	488	95	266	55	16	9	44	23	25	52	129	166
2002-10-21	484	91	242	72	20	9	51	25	0	69	126	161
2002-10-24	929	-	460	211	-	27	-	18	19	59	127	173
2002-10-28	880	54.5	365	409	-	59	59	25	26	66	128	169
2002-10-30	879	75	1482	497	-	67	68	23	22	69	147	184
2002-10-31	1651	84	1225	655	-	96	75	28	31	73	156	171
2002-11-10	1652	81	1426	685	-	84	63	16	28	75	124	166
2003-04-08	2155	346	1327	1095	-	-	61	38	33	55	121	135
2003-05-16	2438	619	1284	1536	1244	779	54	35	31	47	109	145
2003-06-18	3297	816	1121	2279	1868	1142	50	15	15	50	106	147
2003-06-19	2985	884	2620	2601	2057	1351	70	24	14	51	87	138
2003-07-10	3084	798	998	2551	2619	1622	84	16	33	75	94	159
2003-07-14	2941	984	1092	2557	2864	2175	119	23	16	84	82	142
2003-07-28	2651	830	1282	2557	2433	1448	123	19	23	119	87	131
2003-07-30	3297	827	1154	2806	2610	1648	117	21	29	111	71	149
2003-08-03	2384	1067	1021	2856	2967	1926	114	22	46	103	68	142
2003-08-04	3406	1109	999	2557	2864	2157	119	23	23	119	87	131

## 2.2 $\text{NO}_3^-$ 的蓄积变化特征

$\text{NO}_3^-$  的蓄积变化较复杂, 表现随时间、深度呈交替分段变化, 随入渗水量波动而变化。由表 2 看

出, 在经历近 1 年的监测后, 土层 0.2、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4 m 等深度的  $\text{NO}_3^-$  值随时间不断蓄积增大, 并在不同时间长度内达到并波动在最大值附近。

而 1.6、2.0、2.5、2.8、3.6、4.1 m 等深度  $\text{NO}_3^-$  值波动变化较小。各深度具体变化特点为: 0.3 m 以浅段, 在 8 月施肥后的第 8 天, 即已观测到  $\text{NO}_3^-$  的明显增加, 并逐渐蓄积增大。在越冬后的第 2 年 6 月中旬达到最大值区域; 0.3 ~ 0.7 m 段, 在施肥后的第 2 年 4 月才观测到  $\text{NO}_3^-$  明显增加, 并逐渐蓄积增大, 6 月中旬初达到最大值区域; 0.7 ~ 1.4 m 段, 在施肥后 2 个月左右, 开始观测到  $\text{NO}_3^-$  的明显增加, 并逐渐蓄积增大, 第 2 年 6 月达到最大值区域; 1.4 ~ 4.1 m 段, 在施肥后一直未观测到  $\text{NO}_3^-$  的显著增加。第二年 7、8 月的浇灌或大雨也未明显变化。以上各深度部位的  $\text{NO}_3^-$  变化显示出, 过量施肥后, 随时间明显引起了 1.4 m 以浅土层中  $\text{NO}_3^-$  的蓄积, 并且, 这种蓄积影响的深度主要发生在当地土层的最大水分运移零通量面 (2.2 m) 以上部位。说明, 伴随水分入渗与蒸发的交替进行,  $\text{NO}_3^-$  不断反复被淋溶、滞留中断而蓄积在了土层的不同部位。

### 3 讨论分析

#### 3.1 土层中 N 的蓄积影响因素

影响土层 N 的蓄积变化主要有蒸发、降雨、灌溉、水分运移零通量面埋深、土层结构、微生物转化、持水量及土温、pH、氧化还原电位、溶解氧、碱度等等因子。并可主要归结为气候、土质结构、微生物作用等方面。

**3.1.1 气候影响** 从表 2 可以看出, 土层 N 的蓄积随四季气候而变化。其中, 主要影响因素有气温、蒸发量、湿度、降雨、风力等。表现为: 首先, 试验开始时, 气温、湿度较高而风力平和, 田间蒸发量较大, 施入 N 肥后, 部分遭受了表层氮挥发损失<sup>[15]</sup>。但时值 8 月下旬, 作物蒸腾作用已趋弱, 土层水分运移零通量面发育至了最大深度 (2.2 m 左右)<sup>[16]</sup>附近。加之时有大雨, 入渗水易下穿该水分运移零通量面<sup>[16-17]</sup>至下部土层或地下水中。在此季节, 施入的 N 肥, 先以  $\text{NH}_4^+$  形式随水流被土层不断吸附, 由于存在动态平衡的影响, 质流中  $\text{NH}_4^+$  浓度随深度不断趋小; 被吸附的  $\text{NH}_4^+$ , 又会在适宜环境下再转化释放, 以  $\text{NO}_3^-$  形式继续运移蓄积。由试验数据揭示 (表 1、2), N 的蓄积已达 1.5 m 深一带。其次, 吸附在土层中的  $\text{NH}_4^+$ , 仅浅部 0 ~ 0.3 m 部位, 在充足溶解氧、碱度、湿度等条件下, 发生了  $\text{NH}_4^+$  向  $\text{NO}_3^-$  的转化。而较深部, 由于溶解氧、碱度的不足, 未能大量发生这种转化。又因时值 8

月, 蒸发量依然较大, 常使大雨破坏消失的最深水分运移零通量面, 在雨后又迅速发育至 1.5 m 深一带<sup>[16]</sup>, 直到水分凝结量超过蒸发量的秋季到来。所以  $\text{NO}_3^-$  只大量蓄积在了浅部。再次, 当冬季到来, 表土封冻, 微生物作用趋于休眠。来年春天, 气温渐升, 融化的水流润湿土层, 带入的溶解氧促使  $\text{NH}_4^+$  的转化由浅及深逐步进行, 引起相对深部  $\text{NO}_3^-$  含量的升高。但春天风力强大而少雨, 气候干燥, 蒸发量极大, 土层水分运移零通量面又迅速发育至较深部位 (一般可达及 1.5 m 一带)<sup>[16]</sup>, 致使产生的  $\text{NO}_3^-$  大多只在 1.6 m 以浅运移蓄积; 再其次, 又至夏天, 气温进一步升高, 雨量增多, 一次次入渗水将溶解氧和碱分带入, 微生物作用日趋强烈, 大量  $\text{NH}_4^+$  转化为  $\text{NO}_3^-$ 。由于此时迭加了作物的蒸腾影响, 土层水分运移零通量面发育至了最深 2.2 m 一带<sup>[16]</sup>, 出现  $\text{NO}_3^-$  大多只在 2.2 m 以浅部位运移蓄积。但即使一时的大雨又下穿了这一发育面, 在高温的夏季, 水分运移零通量面还会迅速发育至较深部位, 使  $\text{NO}_3^-$  运移再次受到滞留。而仅当水分凝结量超过蒸发量的秋季降雨或其他入渗水流的再次到来,  $\text{NO}_3^-$  才会继续向下淋失迁移, 或进入地下水中。可见, 气候是直接影响土层 N 素蓄积的主要因子之一。

**3.1.2 土质的影响** 土质代表了土层的内在特性, 土层中 N 的蓄积将直接受到土层特性的影响。表现在: 在 0 ~ 0.3 m 部位, 主要为耕作土 (粉质黏土), 土层具有较高的黏土矿物和粉细粒含量, 使土壤中的毛细与吸附作用较强。加之处于浅部, 溶解氧、碱度含量较高, 在试验初期  $\text{NH}_4^+$  大量吸附于这一带, 且也同时大量发生了向  $\text{NO}_3^-$  的转化蓄积。反映浅部一带土层因溶解氧、有机物含量较高, 有利于  $\text{NH}_4^+$  彻底转化及  $\text{NO}_3^-$  的脱 N 进行, 同时也说明粘细粒结构土层有利于对迁移  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NO}_3^-$  的滞留。

在 0.3 ~ 0.7 m 部位, 主要为砂质亚砂土类, 土粒较粗大, 土壤中毛细与吸附作用较弱,  $\text{NH}_4^+$  的吸附量相对较小。但第 2 年 6 月后因上部土层发生了吸附 N 的大量转化淋入, 使该部位易形成  $\text{NO}_3^-$  的滞留蓄积而升高。

在 0.7 ~ 1.4 m 部位, 主要为粉质亚黏土。土壤中黏土矿物和粉细粒含量很高, 毛细与吸附作用较强。加之该部位已处于水分运移零通量面的下部变动带内, 表现为: 试验初期土层即吸附了大量的

$\text{NH}_4^+$ , 并且由于溶解氧、碱度等条件的制约, 未能大量发生硝化作用。使试验初期这一部位土层的  $\text{NH}_4^+$  量明显高于其他深度部位 (表 1)。此时, 该部位土层对  $\text{NO}_3^-$  的蓄积也不明显, 仅约 2 个月后, 才见 0.8~1.1 m 层位蓄积了一些由上部淋下的  $\text{NO}_3^-$  (表 2), 但含量不高, 出现了  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$  共存现象。其中吸附的  $\text{NH}_4^+$ , 一方面会在以后地表水携带的溶解氧及土温、pH、湿度等适宜的环境下, 经硝化作用转化为  $\text{NO}_3^-$ 。但溶解氧的供应往往有限, 转化不易彻底。只当入渗水的再次到来, 带入的溶解氧才会使  $\text{NH}_4^+$  继续转化, 出现  $\text{NO}_3^-$  再次增高现象。并且粘性土中的倍半氧化物在偏酸环境下发生向产碱方向的离解或发生生物脱 N 作用等产生的碱度, 也会促进这类硝化反应的进行。产生的更多  $\text{NO}_3^-$ , 会在毛细水或弱结合水中蓄积下来。另一方面, 当溶解氧供应不足或是环境碱度下降时, 硝化作用将趋弱,  $\text{NO}_3^-$  随时间的变化又会趋于平稳。

在 1.4~2.5 m 部位, 主要为砂质亚砂土和粉砂类, 土粒粗大, 其毛细与吸附作用较弱, 加之已处于最大埋深水分运移零通量面的附近, 入渗水流已较少, 土层对  $\text{NH}_4^+$  的吸附量和  $\text{NO}_3^-$  滞留量都较小,  $\text{NO}_3^-$  随时间的变化不大。反映粗粒砂性土, 因持水性和滞留能力差, 不利于对溶质 N 的蓄积。即使存在高含量 N 的过路水淋溶, 也会因快速渗透而无法充分与土层原有较少量的“孔隙死角”水进行交换或浓度扩散, 因此不利于对溶质 N 的蓄积。

在 2.5~3.3 m 部位, 为粉质亚黏土类, 黏粒含量达 144 g/kg, 粒径  $<0.05$  mm 的土粒占 80% 以上, 易形成明显毛管作用<sup>[16]</sup>。由于已处在最大埋深水分运移零通量面以下, 入渗水流较少到达, 土层接收的  $\text{NH}_4^+$  量不多。但土层又有较强的吸附与毛细作用, 当水分凝结量超过蒸发量的秋季到来时, 下渗质流易下穿最大埋深水分运移零通量面, 使质流中部分  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NO}_3^-$  滞留在了该部位, 并又缓慢发生  $\text{NH}_4^+$  的释放和  $\text{NO}_3^-$  的蓄积现象。同时, 这一部位的本底值比上部的要高, 反映 N 的蓄积正处在一个时间较长的缓慢过程中。

在 3.3~4.1 m 部位, 为粉质亚砂土和粉土类, 土层中粉细粒含量较多而黏粒含量较少,  $<0.05$  mm 土粒占 66% 以上, 也易形成较强毛细作用<sup>[16]</sup>而滞留一定的  $\text{NO}_3^-$ 。但由于该部位已相对更深, 入渗水的到达更少。出现了  $\text{NO}_3^-$  值随时间始终维持在本底值附近波动。并且, 本底值也比上部的要高, 说明该

部位 N 的蓄积也正处在一个时间较长的缓慢过程中。

**3.1.3 微生物作用的影响** 微生物作用是影响 N 素蓄积的主要因子之一。首先, 土层中吸附的  $\text{NH}_4^+$ , 在温度、湿度、pH、Eh、溶解氧、碱度等的适宜条件下, 会硝化转化为  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ , 硝化菌群是这一转化的主要承担者。土层中  $\text{NH}_4^+$  量越大, 溶解氧、碱度水平越高, 越有利于硝化作用的进行。其主要反应式为:  $\text{NH}_4^+ + 3/2\text{O}_2 + (\text{亚硝化菌}) \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2^- + 1/2\text{O}_2 + (\text{硝化菌}) \rightarrow \text{NO}_3^-$ 。 $\text{NO}_2^-$  不稳定, 易转化为稳定的  $\text{NO}_3^-$ <sup>[18]</sup>, 蓄积在土层毛细水或弱结合水中。其次, 蓄积的  $\text{NO}_3^-$  在脱氮菌群的参与下, 进行以有机 C 源为电子供体、硝酸氮为电子受体的缺氧代谢活动而得到消解。其主要反应式为:  $12\text{NO}_3^- + 5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + (\text{脱氮菌}) \rightarrow 6\text{N}_2 + 10\text{CO}_2 + 12\text{OH}^- + 9\text{H}_2\text{O}$ <sup>[18]</sup>。这个作用强度受有机物含量、土温、湿度、pH、Eh、土质结构、地面种植、地下水埋深等因素影响。据任福弘等人<sup>[9]</sup>对钻孔土样的研究揭示, 在 20 m 深的连续土层剖面上均有硝化菌群、脱氮菌群的明显分布。可见, 土层中已完全具备 N 素转化的微生物种群, 土层对 N 的转化蓄积, 将主要受到影响这些微生物代谢繁殖因子的制约。而土层中的有机物含量、溶解氧、碱度、湿度等条件, 会因这些微生物的生长繁殖消耗而减少, 故需外部的输入和调控, 才可达到一定的人工目的效果。本试验显示, 上述因素在土层不同深度、不同时段表现了不同的变化特点, 影响 N 的蓄积变化较大 (表 2)。因此, 在土层中不同深度、不同时段 N 蓄积变化, 也客观反映出是受到了微生物作用的影响。

**3.1.4 其他因子影响** 土层中 N 的蓄积除与上述因子有关外, 还与入渗水量、氧化还原电位等相关。如 2002 年 10 月 10、17、24 等日, 发生了田间浇灌和降雨事件, 土层入渗水量很大, 之后, 便引起各土层深度先后不同的  $\text{NO}_3^-$  含量波动变化, 尤其是 1.0 m 以浅土层的明显变化 (表 2)。反映入渗水量, 特别是较大入渗水量能直接促进  $\text{NO}_3^-$  的淋失运移, 引起  $\text{NO}_3^-$  的蓄积波动, 是研究土层中 N 素蓄积的不可忽视因子。此外, 土中氧化还原电位值也是一个显著的影响因子。表 3 为试验田 1.0 m 以浅土层的氧化还原电位值。由表 3 看出, 氧化还原电位基本变化在 300~393 mV 之间, 这较适宜  $\text{NH}_4^+$  转化为  $\text{NO}_3^-$  的进行。同时, 在深度 0.5~1.0 m 以

表3 试验田区浅部土层的氧化还原电位值变化 (mV)

Table 3 Variation of redox potential with depth in the shallow vadose zone (1 ~ 100 cm)

日期 (年-月-日)	0~0.1 m	0.1~0.2 m	0.2~0.3 m	0.3~0.5 m	0.5~1.0 m
2003-06-18	321	326	320	329	330
2003-07-13	300	337	321	328	354
2003-07-22	367	388	388	393	389

下氧化还原电位值要略大于更浅部,这也加剧了深部 1.0 m 一带  $\text{NH}_4^+$  的硝化转化发生。

### 3.2 土层中 N 的迁移、蓄积实质

由上述试验结果与分析看出,施入土壤的 N 肥在经作物吸收及挥发损失后,剩余部分 N 在土层中的迁移、蓄积实质为: 剩余 N 先以  $\text{NH}_4^+$  形式进入并吸附在土层里,后由硝化菌群代谢转化,以  $\text{NO}_3^-$  形式进一步迁移。并与下部土层毛细水、弱结合水不断混合均衡或以结晶盐方式继续蓄积和滞留,尤其是蓄积在黏性土层中。这样,形成了  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$  共存的蓄积土层。其中,  $\text{NH}_4^+$  主要吸附在土粒表面(尤其黏土矿物表面),  $\text{NO}_3^-$  主要滞留、蓄积在毛细水和弱结合水中。但  $\text{NO}_3^-$  的蓄积并不稳定,当再次入渗液到来或环境条件的适宜改变时,便会溶滤减少或由微生物作用消散掉。

### 3.3 黏性土层的活性作用

包气带黏性土层是由一定比例黏粒及其他多组分构成的多级分散多相体系,是层圈相互作用及地表向下传输物质和能量的重要过渡带。对表层污染物进入地下水起到重要的阻控与保护屏障作用。据任福弘等人<sup>[9]</sup>对钻孔连续土样的研究揭示,黏性土中的微生物数量,如细菌总数、硝化菌、脱氮菌等,要明显高于砂性土类,并将这种黏性土层称为活性层。由此,他们又针对活性层和非活性层作了基于  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NH}_4^+$  等含量分布的对比测试,发现上述指标在土层中的含量分布基本与活性层和非活性层的深度部位对应。为此又指出,活性层起着生物地球化学屏障的作用,它既具有浓集元素和化合物的作用,又具有促进元素或化合物转化的微生物代谢作用,是阻控消散运移 N 素的有效层位。我们的试验也在 0~4.1 m 深的剖面上揭示出, N 的蓄积主要发生在浅部 0.7~1.5 m 的黏性土层中,并呈反复蓄积与消散的交替变化。进一步佐证了任福弘等人研究认识的正确性。可见将包气带土层中的黏性土层作为人工强化微生物转化作用的活性场所,具有重要的现实意义。

## 4 结论

经上述施肥引起土层中 N 的蓄积试验研究,得到以下结论:

(1) 田间施肥可引起浅部包气带土层发生 N 的显著蓄积现象,蓄积 N 又易再释放进入下部土层或地下水中,且主要受气候条件、土质结构、微生物转化作用等因素的影响。研究揭示,因气候、土质结构的变化,可引起 4.1 m 以上土层  $\text{NO}_3^-$  随时间、深度的较大变化。并且,入渗水量的大小也直接影响着这种变化。同时,不同深度  $\text{NO}_3^-$  的蓄积过程存在时间差异,浅部的过程时间短,深部过程时间长。

(2) 在巨厚包气带土层条件下,土层对  $\text{NH}_4^+$  的有效吸附容量很大。在超常规施肥灌溉下,  $\text{NH}_4^+$  的有效迁移深度也只涉及到 1.5 m 土带,未对地下水形成污染。显示,一般施肥量下不会对地下水构成直接污染。

(3) 溶质 N 的短期显著蓄积主要发生在 1.4~1.5 m 以浅土层中,这对利用该深度部位防范地下水污染进行原位修复治理,是十分有益的。

(4) 包气带中的黏性土层,是有效吸附、滞留与消散下移污染物的活性生物地球化学屏障层位,是为保护地下水进行人工强化微生物作用降解污染物的重要场所。它对于阐释包气带土体中的生物地球化学特征具有重要意义。

### 参考文献:

- [1] 中国农业科学院土壤肥料研究所. 中国肥料. 上海: 上海科技出版社, 1994: 3-5
- [2] 张国梁, 章申. 农田氮素淋失研究进展. 土壤, 1998, 30 (6): 291-297
- [3] 邢维芹, 骆永明, 王林权, 李生秀, 李立平. 半干旱玉米水肥空间耦合效应 I. 氮素的吸收和残留及其环境效应. 土壤, 2003, 35 (2): 118-121
- [4] 张树烂, 同延安, 梁东丽, 吕殿青, Ove Emteryd. 氮肥用量及施用时间对土体中硝态氮移动的影响. 土壤学报, 2004, 41 (2): 270-277

- [5] Zhu JH, Li X, Zhang FS, Li JL, Christie P. Responses of greenhouse tomato and pepper yields and nitrogen dynamics to applied compound fertilizers. *Pedosphere*, 2004, 14 (2): 213-222
- [6] 董悦安, 沈照理, 钟佐燊. 农田地区地下水氮污染和氮转化的实验研究. *北京师范大学学报*, 2001 (2): 199-204
- [7] 阮晓红, 王英, 朱亮. 氮在饱和土壤中迁移转化特征研究. *河海大学学报*, 1996 (2): 51-55
- [8] 杨胜科, 王文科, 李翔, 李永涛, 姜桂华. 水溶体污染物在土壤中转化的原位实验方法. *西北地质*, 2002 (2): 20-23
- [9] 任福弘, 孙继朝, 张翠云, 张胜, 贾秀梅, 叶思源. 污染元素氮在层圈间的循环过程及其对区域地下水演化影响. 国土资源部“九五”前沿科技发展计划项目 (编号: 9501110-02), 2000: 1-85
- [10] 蒋以超, 张一平. 土壤化学过程的物理化学. 北京: 中国科技出版社, 1993: 312-388
- [11] 汪民, 吴永锋, 钟佐鑫, 杨新民. 污水快速渗滤土地处理. 北京: 地质出版社, 1993: 1-56
- [12] 张胜, 张翠云, 叶思源. 土壤包气带土体无机氮的吸附与微生物作用影响试验研究. *地球学报*, 2003, 24 (2): 187-192
- [13] 洪水皆, 王顺荣, 王极德, 董万堂, 胡振源, 徐瑞微, 方肇伦. 环境污染分析方法. 第 1 卷. 无机物分析. 北京: 中国科学出版社, 1987: 355-358
- [14] 中华人民共和国地质矿产部. 土工试验规程. 北京: 地质出版社, 1984: 266-288
- [15] 张胜, 张翠云, 孙振华. 河北平原山前地区土壤氮挥发测定试验研究. *农业环境保护*, 2002, 21 (6): 527-529
- [16] 荆恩春, 费瑾, 张孝和, 韩双平, 许文锴. 土壤水分通量法实验研究. 北京: 地震出版社, 1994: 1-70
- [17] 埃弗雷特[美]. 包气带水勘察和研究方法. 北京: 地震出版社, 1986: 1-21
- [18] 徐亚同. 废水中氮磷的处理. 上海: 华东师范大学出版社, 1994: 1-228

## Fertilization and Nitrogen Accumulation in Shallow Soil of the Field

ZHANG Yun, ZHANG Sheng, LIU Chang-li, HOU Hong-bing

(*Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Zhengding, Hebei 050803, China*)

**Abstract:** A large amount of nitrogenous fertilizer that is not absorbed by crops or evaporated into the air is easily leached transport and accumulated in the shallow vadose zone. The accumulated nitrogen is released again and leached down into subsoils and groundwater, causing pollution. The process is mainly affected by climate, soil structure and microorganism transformation, etc. Knowledge and mastery of the above rules will contribute to exploration of ways to control groundwater contamination from fertilization. A field experiment was carried out to determine nitrogen accumulation in the shallow vadose zone within a year after excessive N fertilizer was applied and the field was irrigated. The results showed that nitrogen accumulation mainly occurred in the shallow vadose zone, 1.5 m thick, varied with time, depth and amount of infiltration water. The findings of the research may serve as scientific basis for exploring ways to control groundwater contamination caused by fertilizer application.

**Key words:** Vadose zone, Nitrogen accumulation, Leaching transport, Effective adsorption capability, Zero flux surface of water transport