

红枫湖流域农业面源污染治理的生物地球化学垒体系构建初探

岑模珊^{1,2}, 朱蒋洁^{1,3}, 计永雪⁴, 陈敬安¹, 曾艳^{1,*}

(1.中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室,贵阳 550081;2.中国科学院大学,北京 100049;
3.贵州大学 资源与环境工程学院,贵阳 550003;4.贵州财经大学 管理科学与工程学院,贵阳 550025)

摘要:在点源污染得到有效控制后,流域内农业面源污染逐渐成为湖库氮、磷等营养物质外源输入的主要贡献者。本研究选取红枫湖流域农田土壤为研究对象,对其添加改良剂并种植植物来构建生物地球化学垒,并对其氮、磷拦截效应进行了综合评估。研究表明,添加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 CaCl_2 与钠基膨润土显著提高了土壤对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和磷的拦截率,降低其流失程度。其中,对土壤添加 CaCl_2 改性钠基膨润土并种植植被构建的生物地球化学垒,对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和磷的综合拦截效果最佳,截留率分别为 87%、95%、93%。而添加了 FeSO_4 的土壤, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的淋失程度增强,不宜选取。种植植物后,植物生长对土壤中氮和磷有一定的活化作用,导致模拟径流中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和溶解性磷浓度较种植植物前升高,但是均低于对照组。而且种植植物后经改良的土壤单元有效磷(Olsen-P)较种植植物前显著降低,也反映出植物对土壤磷的活化利用。综上表明,通过对土壤添加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 CaCl_2 与钠基膨润土并种植适生植物(黑麦草和白花三叶草)来构建生物地球化学垒,可以实现红枫湖小流域内的氮、磷等污染物拦截和植物生长两相促进,从而有效、持续拦截土壤氮、磷,降低其流失程度,对实现农业面源污染的可持续治理具有重要意义。

关键词: 农业面源污染;氮;磷;地表径流;生物地球化学垒

中图分类号: X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9250(2024)01-0076-10 **DOI:** 10.14050/j.cnki.1672-9250.2023.51.011

1965年彼列尔曼提出地球化学垒的概念,是指表生带在短距离内迁移条件明显交替,并导致化学元素浓集的地段。地球化学垒分为机械地球化学垒、物理化学地球化学垒和生物地球化学垒。生物垒是生物累积作用的广泛表现,例如陆地植被将碳、氧、氢、氮以及水迁移元素浓集于植物组成中^[1]。生物地球化学垒可通过改变土壤离子交换能力来降低土壤物质的地表迁移或控制土壤中化合物的扩散,同时地表植物通过根区直接吸收土壤中浓集的营养、提高土壤吸附养分的能力。Rysz-kowski等^[2]研究表明生物地球化学垒可有效控制面源污染。

近年来,虽然点源污染得到了有效控制,但是面源污染问题日益突出。农田径流携带氮、磷等营养物质进入河流、湖泊、水库和其他水体,导致地表

水富营养化,是农业面源污染的最主要问题。通过人为改良土壤,提高湖滨带氮、磷污染物的截留效率,可有效治理农业面源污染^[3]。粘土矿物具有独特孔状结构、比表面积大、表面吸附性和离子交换性强等特点,而且成本低、储量丰富、无毒、具有化学稳定性,可以与天然土壤、沉积物相容,因此被广泛应用于水体中磷酸根、氨氮及重金属离子的吸附。利用粘土矿物对土壤进行改性,不仅可以提高土壤吸收农业面源污染(氮、磷)的能力,同时土壤吸收的氮、磷又为植物生长供应了养分^[4-5]。种植植被不仅能有效拦截径流泥沙和污染物,植物还能将氮、磷等污染物作为养分吸收利用,从而阻止氮、磷等营养物质进入水体^[6-7]。

通过对土壤进行改良来提高土壤对污染物的拦截效率,这方面已开展较多研究^[8-10]。但是在不

收稿日期:2022-12-14; 改回日期:2023-04-17

基金项目:贵州省湖泊水环境科技创新基地中央引导地方科技发展资金项目(黔科中引地[2021]4028);贵州省科学技术基金([2019]1042)。

第一作者简介:岑模珊(1996-),女,硕士研究生,主要研究方向为湖泊水环境。email:cenmoshan@mail.gyig.ac.cn.

* 通讯作者:曾艳(1983-),女,博士,副研究员,研究方向为湖泊生源要素循环。email:zengyan@vip.skleg.cn.

同流域,由于土壤性质存在较大差异,需开展针对性的改良土壤拦截污染物的研究。此外,关于添加改良剂并种植适生植物的土壤拦截效应的研究也开展较少。位于云贵高原的红枫湖,素有“高原明珠”之誉,不仅风景秀丽,而且是贵阳市重要饮用水源地。流域内有大量污染物排入红枫湖,使红枫湖水质恶化^[11]。2009~2018年,红枫湖营养水平介于中营养和轻度富营养之间^[12]。目前,在点源污染得到有效控制后,流域内农业面源污染成为了红枫湖氮、磷等营养物质外源输入的主要贡献者。因此,本研究选取红枫湖流域农田土壤为研究对象,对其添加改良剂并种植植物,在对其拦截氮、磷等营养元素的效果综合评估的基础上,提出适用于红枫湖流域农业面源污染治理的生物地球化学全构建方案。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

红枫湖位于长江二级支流猫跳河的上游区,东经 106°07'~106°32'、北纬 26°25'~26°56',属长江流域乌江水系,水域面积约 1 124.62 km²,是一个典型的农业耕作区^[13];总库容 6.01×10⁸ m³,是贵阳市重要的饮用水水源地。红枫湖流域属亚热带季风湿润气候带,干湿分明,年均气温 14.4℃,年均降水量 1 174.7~1 386.1 mm,降水主要集中在 6~8 月份^[14]。红枫湖农业面源污染主要来源于畜禽养殖、农村生产生活、农田施用化肥。加强农业面源污染治理,减少入湖污染负荷,对于改善红枫湖水质具有重要意义^[15]。

1.2 研究方法

1.2.1 土壤样品采集

在位于红枫湖湖滨缓冲带上坡处且具有明显农业面源污染的试验场地内采集农田表层土,该农田主要种植玉米。选取两片不同的农田,采集表层 10 cm 土壤。将采集的土壤样品中杂草挑出,并将土壤样品混合均匀,以备试验。

1.2.2 粘土矿物、土壤改良剂、植被的选择

(1) 粘土矿物的筛选

本课题组前期研究发现钠基膨润土的表面吸附作用和离子交换作用可以减少富营养化水体底泥中磷的释放量。因此,本研究选用钠基膨润土作为土壤改良基质,开展生物地球化学全的模拟构建试验^[16]。本试验中的钠基膨润土来自河南信阳市

平桥区宏程膨润土厂,主要成分为 SiO₂、Al₂O₃,主量元素见表 1,粘土自然干燥后粉碎至粒径<1 mm。

表 1 钠基膨润土的主量元素分析
Table 1 Percentages of principal elements in sodium bentonite

sodium bentonite									%
MnO	TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	
0.03	0.07	70.14	13.31	2.19	2.34	1.33	0.94	0.64	

(2) 土壤改良剂的选取

目前,国内外常用的土壤改良剂有铝盐、铁盐、钙盐,这 3 种材料都是研究较多、也较为有效的土壤改良剂^[17-18]。通过施用铁铝氧化物、石灰等土壤改良剂,使土壤速效磷转化为与钙、铁和铝结合态磷,可降低土壤磷的有效性、减少磷的流失。刘伟等^[19]研究表明使用硫酸铝、硫酸亚铁对土壤进行改良能减少土壤中有效磷和全磷,从而降低地表径流中磷的浓度。麻万诸等^[20]通过对野外农田施加氯化钙,降低了当地农田地表径流中磷的浓度。综合前人的研究,本试验选择硫酸铝、氯化钙、硫酸亚铁作为土壤改良剂。

(3) 植被的选择与种植

黑麦草为禾本科黑麦草属,对地表径流中总磷的去除能力较好,同时具有较强的磷富集能力,且需肥量大、适应性强,可以修复富营养化水体^[21-22]。白花三叶草为豆科三叶草属,适宜在红枫湖周边生长,且对地表径流中的总氮、总磷具有一定的去除能力^[23-25]。豆科与禾本科植物混作可充分发挥种间的互补互利作用,促进氮、磷的吸收和利用,增加作物产量^[26-27]。因此,本研究拟构建的生物地球化学全选择黑麦草和白花三叶草作为供试植物,考虑红枫湖周边土壤偏酸性和潮湿的气候,以 1:1 的比例混合种植黑麦草和白花三叶草,作为生物地球化学全的草被。从草种公司购得种子,按照种子的萌发率适量播种,播种比例大约为 8 g/土槽,播种后对其进行适当的维护和管理。

1.2.3 生物地球化学全实验设计

试验构建了 4 套结构相同的生物地球化学全模拟单元(31 cm×22 cm×6 cm),坡度维持在 2°左右(如图 1)。对模拟单元采用 0.25 kg/m² 的比例在土槽表面施加改良剂,根据本模拟单元的表面积 682 cm²,加 17 g 左右的土壤改良剂。课题组前期通过添加改性钠基膨润土控制湖库沉积物磷释放的研究结果显示:钠基膨润土与改性物质质量比为 1~5 时,可有效抑制沉积物磷的释放^[16]。胡小贞等^[28]

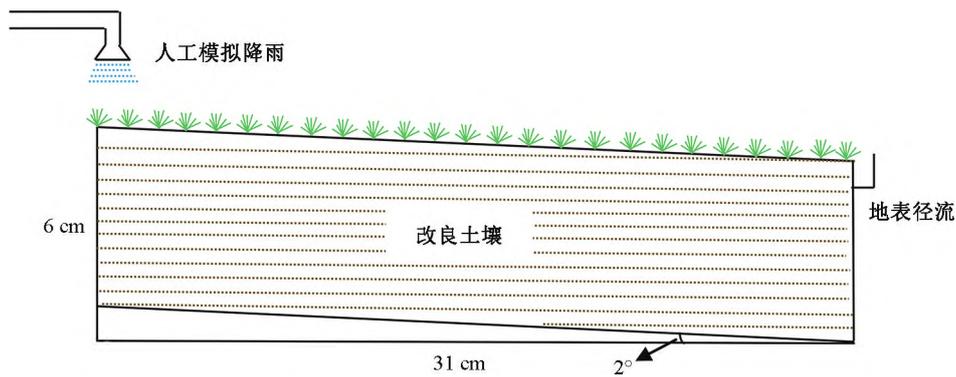


图1 生物地球化学全模拟系统结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of biogeochemical barrier simulation system

对沉积物添加了质量比1:1的改性物与粘土矿物钝化剂,对沉积物磷释放的抑制率大于67%。基于此,本研究模拟单元按照钠基膨润土与改性物的质量比为1:1制备土壤改良剂。

4套生物地球化学全模拟单元分别为:

模拟单元1:空白对照。不添加土壤改良剂,其它处理方式相同。

模拟单元2:8.5 g 硫酸铝($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) + 8.5 g 钠基膨润土。

模拟单元3:8.5 g 氯化钙(CaCl_2) + 8.5 g 钠基膨润土。

模拟单元4:8.5 g 硫酸亚铁(FeSO_4) + 8.5 g 钠基膨润土。

每日观察土槽情况,当土壤缺水时加入少量去离子水,模拟田间持水能力,且不产生地表径流。后期分两个阶段取模拟地表径流和土壤样品。阶段I:模拟单元制作完成后第30天,对模拟单元喷洒1800 mL去离子水,以形成饱和土壤模拟地表径流水,取第一次地表径流和土壤样品。随后,对4个模拟单元土壤表层投加草种。草种发芽率较高,植被长势良好。阶段II:投加草种后第22天,人工喷洒1800 mL的去离子水,取第二次地表径流和土壤样品。对4个模拟单元2个阶段地表径流不同形态的氮和磷以及土壤基本理化性质、水浸提磷和有效磷进行了分析。

1.2.4 分析方法

土壤理化性质按照土壤农化分析方法进行测定^[29]。

土壤pH采用电位法测定,土壤总氮和总碳含量采用元素分析仪(vario MACRO cube)测定,土壤总磷采用碱熔-钼锑抗分光光度法进行测定,土壤

有机质采用油浴重铬酸钾法进行测定,土壤粒度采用MASTERSIZER 2000激光粒度仪测定。土壤水浸提磷(WEP)用去离子水以水土比(5:1)浸提,采用钼锑抗比色法测定磷浓度^[30]。土壤有效磷(Olsen-P)采用0.5 mol/L NaHCO_3 (pH=8.5)溶液浸提,采用钼锑抗比色法测定磷浓度^[31]。

水样总氮测定采用过硫酸钾氧化紫外分光光度法,水样硝态氮测定采用紫外分光光度法,水样铵态氮测定采用纳氏试剂法,水样总磷及可溶性总磷测定采用钼酸铵分光光度法,颗粒态磷由总磷减去可溶性总磷而得^[32]。

1.2.5 数据处理

模拟地表径流中氮、磷截留率计算为^[33]:

$$R = \left(1 - \frac{C_i}{C_0} \right) \times 100$$

式中, R 为地表径流中氮、磷截留率(%); C_0 为参照单元地表径流中氮、磷浓度(mg/L); C_i 为2、3、4号模拟单元地表径流中的氮、磷浓度(mg/L)。以阶段I的1号对照单元为参照单元,截留率用 R_1 表示;以阶段II的1号对照单元为参照单元,截留率用 R_{II} 表示。

数据经Excel程序整理,数据绘图通过Origin 2018软件完成。

2 结果与分析

2.1 红枫湖土壤的理化性质

土壤理化性质见表2,土壤编号1为采集的第一片农田表层土,土壤编号2为采集的第二片农田表层土。土壤细砂粒、粗砂粒等含量较高,表层土壤的透水性较好,但粘粒含量较低,土壤吸附作用较小。

表2 供试土壤基本理化性质

Table 2 Basic physicochemical properties of soil investigated

土壤 编号	pH	总碳 /%	总氮 /%	总磷 /(mg/kg)	有机质 /(g/kg)	比表面积 /(m ² /g)	粒度的百分比/%					
							粘粒	细粉粒	粗粉粒	细砂粒	粗砂粒	细砾
							0~5 μm	5~10 μm	10~50 μm	50~ 250 μm	250~ 1 000 μm	>1 000 μm
1	6.56	1.707	0.126	558.85	36.50	0.618	30.45	16.37	33.53	12.24	7.41	0
2	6.80	1.792	0.140	607.65	30.72	0.626	30.38	15.94	34.18	14.3	5.2	0

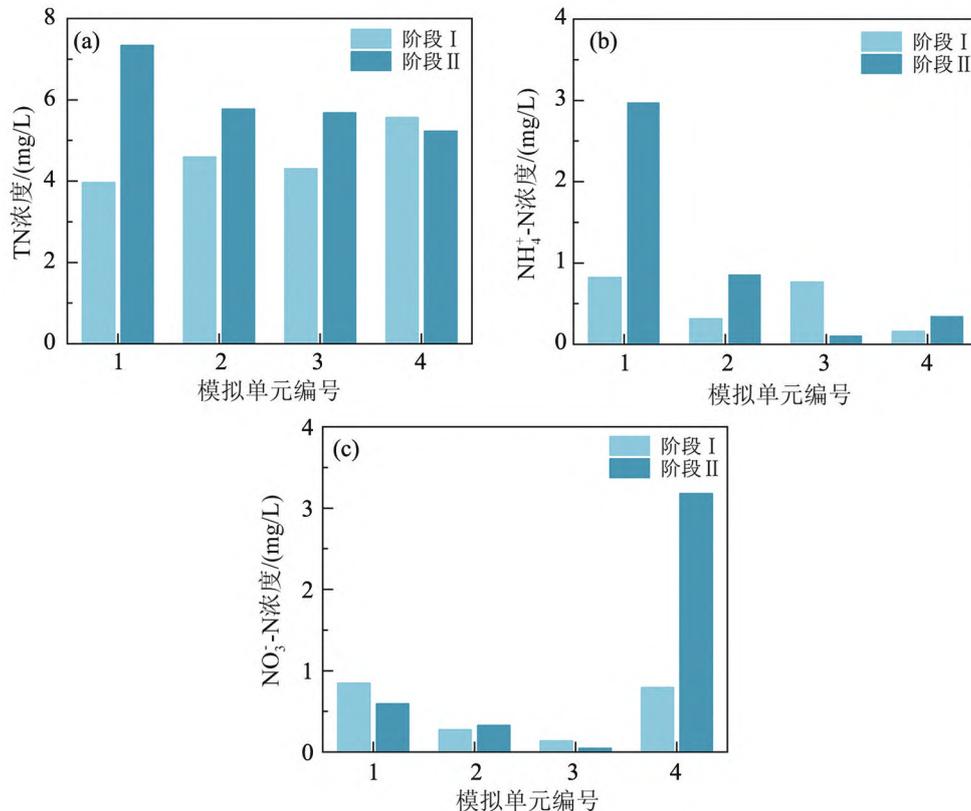
2.2 模拟地表径流中氮流失情况

对模拟单元进行了两次地表径流试验,测得4个模拟单元地表径流中总氮、铵态氮、硝态氮浓度如图2所示,截留率如表3所示。阶段I的2号、3号、4号模拟单元地表径流总氮浓度与1号对照模拟单元相比有所升高。阶段II的1号对照单元模拟径流总氮浓度较阶段I显著升高;阶段II的2号、3号模拟单元径流总氮浓度分别较阶段I相应模拟单元略微升高;但是,阶段II的2号、3号、4号模拟单元径流总氮浓度较1号对照单元显著降低,截留效率 R_{II} 分别为21%、23%和29%。

阶段I的2号、3号、4号模拟单元铵态氮截留

率 R_I 分别为62%、7%和81%。阶段II的1号对照单元模拟径流铵态氮浓度较阶段I显著升高,但是阶段II的2号、3号、4号模拟单元对铵态氮截留作用显著,截留率 R_I 分别为-5%、87%、58%,截留率 R_{II} 分别高达71%、96%、88%。

阶段I的2号、3号、4号模拟单元硝态氮截留率 R_I 分别为67%、84%和6%。阶段II的1号对照单元模拟径流硝态氮浓度较阶段I降低,且阶段II的2号、3号模拟单元对硝态氮截留作用显著,截留率 R_I 分别为61%、95%,截留率 R_{II} 分别为45%和92%;而阶段II的4号模拟单元径流硝态氮浓度显著高于1号对照单元。



阶段I:模拟单元制作完成后第30天;阶段II:在阶段I的基础上投加草种后第22天。下图同。

图2 种植植物前后各模拟单元径流总氮(TN)、铵态氮(NH₄⁺-N)和硝态氮(NO₃⁻-N)浓度对比

Fig.2 Comparison of runoff TN, NH₄⁺-N and NO₃⁻-N concentrations in each simulation unit before and after growing plants

表3 各模拟单元对不同形态氮、磷的截留率

Table 3 The interception rate of nitrogen and phosphorus of different forms in each simulation unit

污染物	阶段 I			阶段 II					
	截留率 R_I /%			截留率 R_I /%			截留率 R_{II} /%		
	单元 2	单元 3	单元 4	单元 2	单元 3	单元 4	单元 2	单元 3	单元 4
总氮	-16	-9	-40	-46	-43	-32	21	23	29
铵态氮	62	7	81	-5	87	58	71	96	88
硝态氮	67	84	6	61	95	-276	45	92	-436
总磷	26	37	52	95	93	95	-14	-44	-2
颗粒态磷	26	38	52	95	94	96	-115	-175	-66
溶解态总磷	36	4	85	-22	-46	-109	71	65	50

2.3 模拟地表径流中磷流失情况

对4个模拟单元进行的两次地表径流试验测得4个模拟单元地表径流中总磷、溶解态总磷和颗粒态磷浓度如图3所示,截留率如表3所示。阶段I的2号、3号、4号模拟单元总磷截留率 R_I 分别为26%、37%和52%。阶段II的1号对照单元模拟径流总磷浓度较阶段I显著降低,浓度从阶段I的3.92 mg/L降低至0.18 mg/L;阶段II的2号、3号、4号模拟单元径流总磷浓度分别为0.21、0.27和0.19 mg/L,分别较阶段I的相应单元显著降低,截留率 R_I 分别为95%、93%、95%;但是阶段II的2号、3号、4号模拟单元径流总磷浓度较阶段II的1号对照模拟单元略有升高。

阶段I的2号、3号、4号模拟单元径流的溶解态总磷截留率 R_I 分别为36%、4%和85%。阶段II的1号对照单元模拟径流溶解态总磷浓度较阶段I显著升高,浓度从阶段I的0.02 mg/L升高至0.10 mg/L。但是阶段II的2号、3号、4号模拟单元对溶解态总磷截留作用显著,径流溶解态总磷浓度分别为0.03、0.04和0.05 mg/L,截留率 R_{II} 分别为65%、50%。

阶段I的2号、3号、4号模拟单元径流的颗粒态磷截留率 R_I 分别为26%、38%和52%。阶段II的1号对照单元模拟径流颗粒态磷浓度较阶段I显著降低,从阶段I的3.90 mg/L降低至0.08 mg/L。阶段II的2号、3号、4号模拟单元径流颗粒态磷浓度

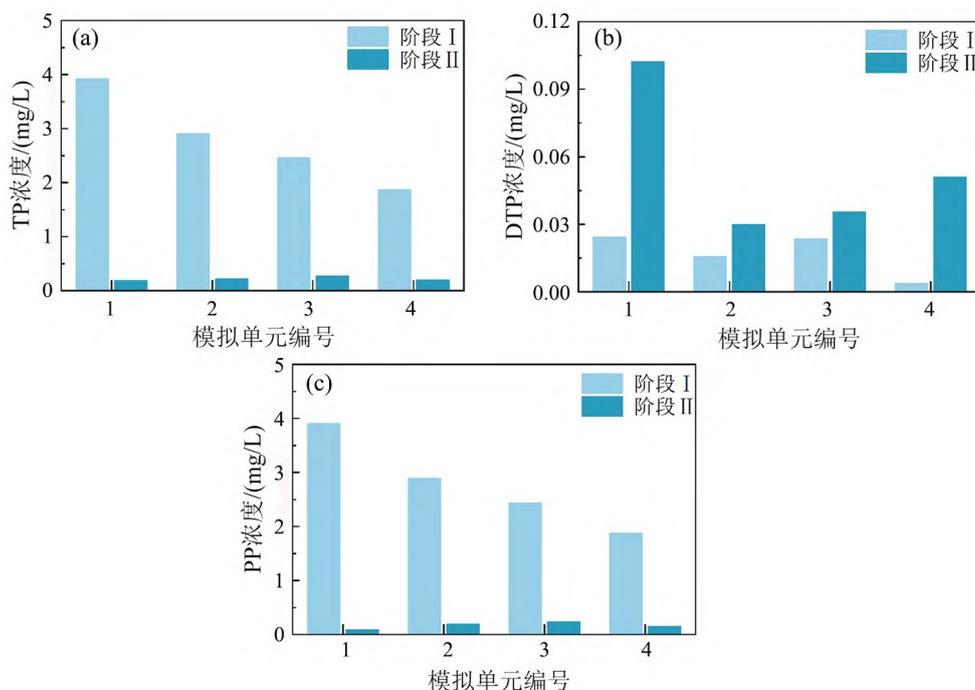


图3 种植植物前后各模拟单元径流总磷(TP)、溶解态总磷(DTP)、颗粒态磷(PP)浓度对比

Fig.3 Comparison of runoff total phosphorus (TP), dissolved total phosphorus (DTP) and particulate phosphorus (PP) concentrations in each simulation unit before and after growing plants

较阶段 II 的 1 号对照单元略有升高,但是较阶段 I 的相应单元颗粒态磷浓度显著降低,截留率 R_1 分别为 95%、94%、96%。

2.4 各模拟单元不同阶段土壤 WEP 及 Olsen-P 变化

各模拟单元不同阶段土壤 WEP 测定结果如图 4a 所示。阶段 I 的 1 号对照单元 WEP 为 0.11 mg/L。阶段 I 的 2 号、3 号、4 号模拟单元土壤 WEP 均低于 0.04 mg/L,较 1 号对照单元显著降低。阶段 II 的 1 号对照单元 WEP 较阶段 I 显著降低,从阶段 I 的 0.11 mg/L 降低至 0.04 mg/L 以下。阶段 II 的 2 号、3 号、4 号模拟单元 WEP 较阶段 I 对应单元有所升高,但均显著低于阶段 I 的 1 号对照单元结果。

土壤有 Olsen-P 测定结果如图 4b 所示。阶段 I 的 2 号、3 号、4 号模拟单元土壤 Olsen-P 均显著高于 1 号对照单元。而种植植物后,除了 1 号对照单元较种植植物前 Olsen-P 有所升高外,其余模拟单元 Olsen-P 均较种植植物前显著降低。且阶段 II 添加了土壤改良剂的各模拟单元 Olsen-P 含量均较 1 号对照单元不同程度地降低,其中添加了 CaCl_2 + 钠基膨润土的 3 号模拟单元降低最显著。

3 讨论

3.1 土壤改良剂对土壤氮、磷固持作用的影响

硝态氮和铵态氮是作物吸收利用氮肥最主要的两种形态,也是造成农业面源污染最主要的氮形态^[34-35]。未种植植物前,添加土壤改良剂的 2 号、3 号和 4 号模拟单元与 1 号对照单元相比,模拟地表

径流中 NH_4^+-N 显著降低,表明改良后的土壤增强了对 NH_4^+-N 的固持作用,有效抑制了 NH_4^+-N 的流失。这可能与钠基膨润土具有良好的吸附和离子交换性能有关。由于拥有特殊的表面化学性质,使其具有更强阳离子交换能力和有机及无机化合物的吸附能力。另外,由于粘土颗粒的粒径较小,因而具有更大的比表面积,能附着吸附更多的铵态氮^[36]。

$\text{NO}_3^- - \text{N}$ 带负电荷的化学性质导致其不易被吸附而淋溶流失。而且农田土壤的硝化速率一般大于反硝化速率,导致农田 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 流失量增加、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 输出负荷大于 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ ^[37-38]。因此, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 通常是农田土壤氮素流失的最主要形态。未种植植物前,与 1 号对照单元相比,添加土壤改良剂的 2 号、3 号模拟单元地表径流中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度显著降低,而 4 号模拟单元则显著升高。这些结果表明添加了 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 CaCl_2 和钠基膨润土的改良土壤能有效降低土壤 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的流失。投加了 FeSO_4 的 4 号模拟单元流失的硝态氮含量异常高,可能是由于 Fe^{2+} 易于被氧化,在 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} 的过程中,土壤的负电荷增加,导致土壤对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的吸附能力减弱、对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的吸附能力增强。这与 4 号模拟单元径流 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度最低相吻合。

众多的研究表明,颗粒态磷是农田土壤磷素流失的最主要形态^[39-40]。如图 3 所示,未种植植物前,添加了土壤改良剂的 2 号、3 号和 4 号模拟单元径流颗粒态磷较 1 号对照单元显著降低,表现出对土壤颗粒态磷很好的固持作用。此外,除 3 号模拟单元外,2 号和 4 号模拟单元径流溶解态总磷也较 1

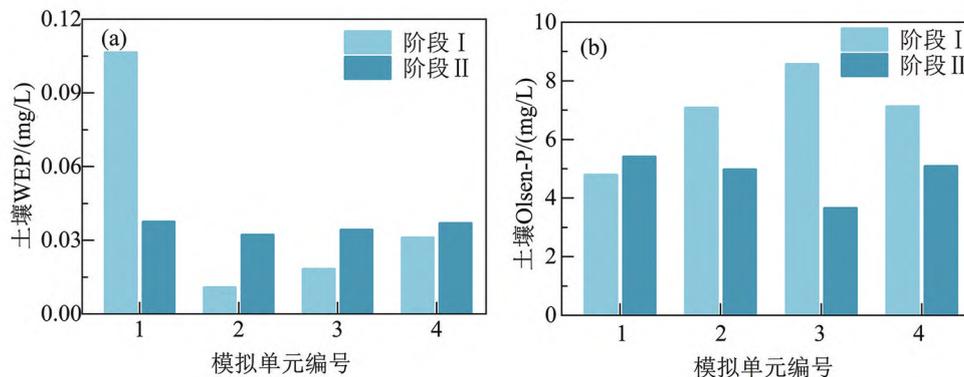


图 4 种植植物前后各模拟单元土壤水浸提磷 (WEP) 和土壤有效态磷 (Olsen-P) 含量对比

Fig.4 Comparison of soil water extractable phosphorus (WEP) and effective phosphorus (Olsen-P) concentrations in each simulation unit before and after growing plants

号对照单元显著降低。

在径流的不断冲刷下,土壤磷素向径流释放并在径流中运移。实验中多用土壤 WEP 来模拟土壤磷素的流失^[41-42]。土壤 Olsen-P 可反映能被植物吸收利用的磷组分。有研究表明在土壤 Olsen-P 含量较低时,土壤 Olsen-P 含量与作物产量有较好的相关性^[43-45]。未种植植物前,2号、3号和4号模拟单元土壤 WEP 较1号对照单元显著降低,而这些经改良的模拟单元土壤 Olsen-P 较1号对照单元显著升高。这些结果均表明土壤改良剂的添加,有效降低了土壤磷的迁移能力和活性,增强了对土壤磷素的固持作用。

3.2 生物地球化学垒对地表径流氮、磷的拦截作用

如图2所示,1号对照单元种植植物后,模拟径流 NH_4^+-N 浓度较种植植物前显著升高。一方面微生物或低等植物能固定大气中的氮,固定后多以铵态氮的形式存在。另一方面,植物生长会促进土壤微生物和酶活性,有机氮会在土壤微生物作用下转变成 NH_4^+-N ^[46-47]。但是,种植植物后,添加土壤改良剂的2号、3号、4号模拟单元径流 NH_4^+-N 浓度较1号对照单元显著降低,且除2号模拟单元外,均低于种植植物前的1号对照单元径流 NH_4^+-N 浓度。种植植物后,除4号模拟单元外,2号和3号模拟单元径流 NO_3^--N 浓度也均显著低于1号对照单元。尽管种植植物对土壤铵态氮有一定的活化作用,但是添加改良剂的土壤对 NH_4^+-N 的吸附作用较强,拦截作用显著。而种植植物对土壤硝态氮的活化作用不明显,且添加改良剂的2号和3号模拟单元土壤对 NO_3^--N 的吸附作用较强,拦截作用显著。

不同模拟单元种植植物后,模拟径流总磷和颗粒态磷均较种植植物前显著降低,表明了植物种植能有效抑制颗粒态磷的流失。但是同 NH_4^+-N 类似,种植植物后的1号对照单元径流溶解态总磷浓度较种植植物前显著升高,表明植物生长能促进土壤磷的活化。种植植物后,添加了土壤改良剂的2号、3号、4号模拟单元径流溶解态总磷较1号对照单元显著降低,但是均高于未种植植物之前的相应模拟单元径流溶解态总磷浓度。有研究表明,植物生长可提高磷转化微生物活性,而且植物根际分泌的有机酸和磷酸酶等都可加速土壤磷的活化^[48-50]。种植植物后1号对照组 WEP 较种植植物前显著降低,由0.11 mg/L降低至0.04 mg/L。而且种植植物后,经改良的土壤单元 Olsen-P 较种植植物前显著降低,

也反映出植物对土壤磷的活化利用。土壤中磷被植物吸收利用后,改善了土壤吸附磷的能力,使得土壤具有可持续拦截农业面源污染物的能力。

综合以上分析表明,添加 FeSO_4 会促进土壤 NO_3^--N 的淋失,不宜选取。而通过对土壤添加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 CaCl_2 与钠基膨润土并种植适生植物能有效拦截土壤氮、磷,降低其流失程度。一方面,对土壤添加土壤改良剂,可提高土壤对氮、磷的固持能力,为植物生长提供丰富的营养元素;另一方面,植物生长吸收利用了土壤吸附的氮、磷,使得土壤具有持续纳污的能力。因此,利用改性土壤与植被相结合的方法构建生物地球化学垒,可实现小流域内的氮、磷等污染物拦截和植物生长两相促进,有望实现农业面源污染的可持续治理。

4 结论

本研究通过对红枫湖周边土壤添加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 CaCl_2 、 FeSO_4 与钠基膨润土对土壤进行改良,并种植适生植物,来构建生物地球化学垒。研究表明,对土壤添加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 CaCl_2 与钠基膨润土,并种植植物,显著提高了土壤对 NH_4^+-N 、 NO_3^--N 和磷的拦截率,降低其流失程度。其中,对土壤添加 CaCl_2 改性钠基膨润土并种植植被(黑麦草和白花三叶草)构建的生物地球化学垒,对 NH_4^+-N 、 NO_3^--N 和磷的综合拦截效果最佳,截留率分别为87%、95%、93%。而添加了 FeSO_4 的土壤, NO_3^--N 的淋失程度增强,不宜选取。本研究构建的生物地球化学垒,一方面提高了土壤对氮、磷的固持能力,为植物生长提供丰富的营养元素;另一方面,植物生长吸收利用了土壤吸附的氮、磷,使得土壤具有持续纳污的能力。因此,利用改性土壤与植被相结合的方法构建生物地球化学垒,可实现小流域内的氮、磷等污染物拦截和植物生长两相促进,有望实现农业面源污染的可持续治理。

但是需注意的是, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的添加可能会使土壤 pH 降低、导致土壤酸化,进而引起铝的活化、阻碍植物根系生长和影响作物产量^[51-53]。而 CaCl_2 的添加也可能会改变土壤 pH,且土壤中过高的 Ca^{2+} 和 Cl^- 浓度会影响植物生长^[54-56]。因此,在后续研究中,需对土壤 pH、土壤溶液 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 含量以及种植植物长势进行长期监测,评估对土壤添加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 CaCl_2 改性钠基膨润土对植物生长的影响。

参 考 文 献

- [1] A.И. 彼列尔曼著. 后生地球化学[M]. 龚子同, 徐琪, 刘良梧, 等译. 北京: 科学出版社, 1975.
- [2] Ryszkowski L, Bartoszewicz A, Kędziora A. Management of matter fluxes by biogeochemical barriers at the agricultural landscape level[J]. *Landscape Ecology*, 1999, 14(5): 479–492.
- [3] Wang J F, Chen J A, Jin X Z, et al. Simultaneous removal of phosphate and ammonium nitrogen from agricultural runoff by amending soil in lake-side zone of Karst area, Southern China[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2020, 289: 106745.
- [4] Huo J W, Min X P, Wang Y. Zirconium-modified natural clays for phosphate removal: effect of clay minerals[J]. *Environmental Research*, 2021, 194: 110685.
- [5] 朱蒋洁, 曾艳, 陈敬安, 等. 我国农业面源污染治理技术研究进展[J]. *四川环境*, 2014, 33(3): 153–161.
- [6] 李璧君. 植被对降雨条件下农田溶解态氮素随地表径流迁移流失的影响初步研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2019.
- [7] 蔡雅梅. 汾河临汾段典型河岸带氮磷时空分布规律及其影响因素研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2021.
- [8] Lizarralde C A, McDowell R W, Condon L M, et al. Amending soils of different pH to decrease phosphorus losses[J]. *Soil Research*, 2021, 60(2): 114–123.
- [9] Shaddox T W, Kruse J K, Miller G L, et al. Surfactant-modified soil amendments reduce nitrogen and phosphorus leaching in a sand-based root-zone[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2016, 45(5): 1549–1557.
- [10] Mi J Z, Gregorich E G, Xu S T, et al. Changes in soil biochemical properties following application of bentonite as a soil amendment[J]. *European Journal of Soil Biology*, 2021, 102: 103251.
- [11] 江成鑫, 江川, 霍晓芹. 红枫湖水质变化趋势及环境保护政策综合分析[J]. *中国环境监测*, 2021, 37(3): 51–57.
- [12] 曾华献, 王敬富, 李玉麟, 等. 贵州红枫湖近10年来(2009–2018年)水质变化及影响因素[J]. *湖泊科学*, 2020, 32(3): 676–687.
- [13] 耿润哲, 殷培红, 原庆丹. 红枫湖流域非点源污染控制区划[J]. *农业工程学报*, 2016, 32(19): 219–225.
- [14] 孟凡丽, 王立志, 宋红丽, 等. 红枫湖水体营养盐与环境因子关系研究[J]. *生态科学*, 2019, 38(2): 77–85.
- [15] 杨通铨, 喻阳华, 刘鸿雁. 贵阳市红枫湖饮用水源保护区的农业面源污染分析[J]. *贵州农业科学*, 2016, 44(1): 161–165, 170.
- [16] 杨永琼. 高原亚湖泊沉积物内源磷释放特征与控制途径研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2013.
- [17] Lei J J, Lin J W, Zhan Y H, et al. Effectiveness and mechanism of aluminum/iron co-modified calcite capping and amendment for controlling phosphorus release from sediments[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 298: 113471.
- [18] Yang H Q, He K K, Lu D P, et al. Removal of phosphate by aluminum-modified clay in a heavily polluted lake, Southwest China: effectiveness and ecological risks[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 705: 135850.
- [19] Liu W, Ji H L, Kerr P, et al. The application of soil amendments benefits to the reduction of phosphorus depletion and the growth of cabbage and corn[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(21): 16772–16780.
- [20] 麻万诸, 章明奎. 改良剂降低富磷蔬菜地土壤磷和氮流失的作用[J]. *水土保持学报*, 2012, 26(5): 22–27.
- [21] 美英, 杨晓华, 郭亚男, 等. 植物滞留系统中草本植物对磷的去除效果研究[J]. *环境工程*, 2013, 31(2): 27–30, 37.
- [22] 颜明娟, 方志坚, 翁伯琦, 等. 牧草轮作对奶牛场污水氨、磷的净化效果研究[J]. *生态环境学报*, 2011, 20(10): 1540–1546.
- [23] 张剑. 白花三叶草[J]. *蜜蜂杂志*, 1979(2): 19.
- [24] 刘燕, 夏品华, 郑钧宁, 等. 河岸缓冲带植物配置模式对面源污染物的净化效果[J]. *贵州农业科学*, 2014, 42(10): 248–251.
- [25] 卢宝倩. 滨岸缓冲带对农田径流氮、磷污染物的去除效果研究[D]. 上海: 东华大学, 2008.
- [26] 房增国. 豆科/禾本科间作的氮铁营养效应及对结瘤固氮的影响[D]. 北京: 中国农业大学, 2004.
- [27] 杨文亭, 王晓维, 王建武. 豆科-禾本科间作系统中作物和土壤氮素相关研究进展[J]. *生态学杂志*, 2013, 32(9): 2480–2484.
- [28] 胡小贞, 金相灿, 梁丽丽, 等. 不同改良条件下硫酸铝对滇池污染底泥磷的钝化效果[J]. *环境科学学报*, 2008, 28(1): 44–49.
- [29] 劳家桢. 土壤农化分析手册[M]. 北京: 农业出版社, 1988.
- [30] Roswall T, Lucas E, Yang Y Y, et al. Hotspots of legacy phosphorus in agricultural landscapes: revisiting water-extractable phosphorus pools in soils[J]. *Water*, 2021, 13(8): 1006.
- [31] Humphreys J, Tunney H, Duggan P. Soil phosphorus determination using three extraction procedures, the effect of sampling depth and comparison of phosphorus fertiliser recommendations for grassland[J]. *Irish Journal of Agricultural and Food Research*, 1998, 37(1): 29–38.

- [32] 吴淑岱. 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.
- [33] 魏忠平, 朱永乐, 汤家喜, 等. 模拟黑麦草植被缓冲带对径流中氮、磷以及悬浮颗粒物的截留效果研究[J]. 沈阳农业大学学报, 2020, 51(3): 328-334.
- [34] 尹飞, 毛任钊, 傅伯杰, 等. 盐渍区农田氮肥施用量对土壤硝态氮动态变化的影响[J]. 生态学报, 2007, 27(2): 596-602.
- [35] 曹娜, 张乃明. 滇池周边地区农田土壤硝酸盐迁移累积特征[J]. 安全与环境学报, 2007, 7(1): 20-23.
- [36] 孙嘉, 王海燕, 谢宝元, 等. 生态减污袋去除模拟污水中氨氮及磷的效果试验[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(5): 98-101.
- [37] 欧阳威, 蔡冠清, 黄浩波, 等. 小流域农业面源氮污染时空特征及与土壤呼吸硝化关系分析[J]. 环境科学, 2014, 35(6): 2411-2418.
- [38] 刘方谊, 范先鹏, 夏颖, 等. 三峡库区典型流域农业面源氮素输出特征[J]. 湖北农业科学, 2018, 57(10): 31-36.
- [39] 袁敏, 文石林, 徐明岗, 等. 湘南红壤丘陵区不同生态种植模式下土壤磷素流失特征[J]. 应用生态学报, 2013, 24(11): 3162-3168.
- [40] 关荣浩. 冀南地区不同降雨强度与施肥对菜地氮磷流失影响[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2020.
- [41] Zvomuya F, Rosen C J, Gupta S C. Phosphorus sequestration by chemical amendments to reduce leaching from wastewater applications[J]. Journal of Environmental Quality, 2006, 35(1): 207-215.
- [42] Dodd R J, Sharpley A N, Berry L G. Organic phosphorus can make an important contribution to phosphorus loss from riparian buffers[J]. Agricultural & Environmental Letters, 2018, 3(1): 180002.
- [43] 俄胜哲, 杨志奇, 曾希柏, 等. 长期施肥黄绵土有效磷含量演变及其与磷素平衡和作物产量的关系[J]. 应用生态学报, 2017, 28(11): 3589-3598.
- [44] Tang X, Ma Y B, Hao X Y, et al. Determining critical values of soil Olsen-P for maize and winter wheat from long-term experiments in China[J]. Plant and Soil, 2009, 323(1): 143-151.
- [45] Bai Z H, Li H G, Yang X Y, et al. The critical soil P levels for crop yield, soil fertility and environmental safety in different soil types[J]. Plant and Soil, 2013, 372(1): 27-37.
- [46] 何君. 浅谈植物生长与土壤酶的关系[J]. 中国新技术新产品, 2011(16): 234-235.
- [47] Kuypers M M M, Marchant H K, Kartal B. The microbial nitrogen-cycling network[J]. Nature Reviews Microbiology, 2018, 16(5): 263-276.
- [48] Cabugao K G, Timm C M, Carrell A A, et al. Root and rhizosphere bacterial phosphatase activity varies with tree species and soil phosphorus availability in Puerto Rico tropical forest[J]. Frontiers in Plant Science, 2017, 8: 1834.
- [49] Erel R, Bérard A, Capowicz L, et al. Soil type determines how root and rhizosphere traits relate to phosphorus acquisition in field-grown maize genotypes[J]. Plant and Soil, 2017, 412(1): 115-132.
- [50] Betencourt E, Duputel M, Colomb B, et al. Intercropping promotes the ability of durum wheat and chickpea to increase rhizosphere phosphorus availability in a low P soil[J]. Soil Biology & Biochemistry, 2012, 46: 181-190.
- [51] 孙宇男, 耿玉辉, 赵兰坡. 硫酸铝改良苏打盐碱土后各离子的变化[J]. 中国农学通报, 2011, 27(23): 255-258.
- [52] 田仁生, 刘厚田. 酸化土壤中铝及其植物毒性[J]. 环境科学, 1990, 11(6): 41-46, 94.
- [53] 谢正苗, 黄铭洪, 叶志鸿. 铝超积累植物和铝排斥植物吸收和累积铝的机理[J]. 生态学报, 2002, 22(10): 1653-1659.
- [54] Li L, Mao K, Ippolito J A, et al. Calcium amendments affect heavy metal bioavailability in acidic and calcareous soils[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2022, 19(10): 10067-10076.
- [55] 任轶. 植物营养中钙的功能及其在土壤改良中的作用[J]. 现代农业科技, 2013(12): 202.
- [56] Yang L L, Zhu Z J, Zhang J S, et al. Response of kiwifruit yield and fruit quality to chloride-containing fertilizers[J]. Agronomy Journal, 2020, 112(2): 1012-1020.

A Pilot Study on the Construction of Biogeochemical Barriers for Agricultural Non-point Source Pollution Control in the Hongfeng Lake Watershed

CEN Moshan^{1,2}, ZHU Jiangjie^{1,3}, JI Yongxue⁴, CHEN Jingan¹, ZENG Yan¹

(1.State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3.College of Resources & Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550003, China; 4.School of Management Science and engineering, Guizhou University of Finance and Economics, Guiyang 550025, China)

Abstract: When the point source pollution got under control, agricultural non-point source pollution in the watershed gradually became the main contributor to the exogenous inputs of nutrients, such as nitrogen (N) and phosphorus (P) and other nutrients. In this study, agricultural soils in the Hongfeng Lake watershed were chosen as the research object. The biogeochemical barrier was constructed by adding amendments and growing plants, and the interception effect of N and P was comprehensively evaluated. The results show that the addition of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, CaCl_2 and sodium-based bentonite significantly increased the interception rates of $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ and phosphorus, consequently reducing its loss. In addition, the biogeochemical barrier constructed by adding CaCl_2 modified sodium-bentonite to soils and growing plants intercepted $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ and P most effectively with an interception rate of 87%, 95% and 93%, respectively. Conversely, FeSO_4 amended soils enhanced $\text{NO}_3^-\text{-N}$ leaching and should not be considered. After planting, the plant growth had certain activation effects on soil N and P, which resulted in higher concentrations of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and dissolved P in simulated runoff, although both were lower than the control. Moreover, the effective P per unit (Olsen-P) of the amended soil was significantly lower than before planting, which reflected the active utilization of soil P by plants. It can be said in conclusion that the biogeochemical barrier constructed by adding $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, CaCl_2 and sodium-bentonite to the soil and planting suitable plants (ryegrass and white clover) can effectively and continuously intercept soil N and P which furthermore promotes plant growth in Hongfeng Lake watershed. This is of great significance for the sustainable control of agricultural non-point source pollution.

Key words: agricultural non-point source pollution; nitrogen; phosphorus; runoff; biogeochemical barrier