

专栏:黄河流域生态保护

【特约主持人】韩宇平:“新世纪优秀人才支持计划”入选者

【主持人按语】

2019年9月18日习近平总书记河南郑州主持召开黄河流域生态保护和高质量发展座谈会并发表重要讲话,黄河流域生态保护和高质量发展上升为重大国家战略.自黄河国家战略提出以来,围绕黄河流域所面临的生态保护修复、洪涝灾害防御、水资源节约集约利用、环境污染系统治理等领域的瓶颈问题急需开展基础科学研究,以便为黄河治理提供科学依据.为此,本期邀请相关领域专家针对上述科研需求发表阶段性科研成果,以期助力黄河国家战略贯彻落实.论文《锰离子对引黄灌区不同质地土壤铵态氮吸附影响》通过给黄河下游引黄灌区土壤样品中添加锰离子和去除锰氧化物两种试验方式研究锰离子对不同质地土壤铵态氮吸附的影响,为防治地下水氮污染提供依据.论文《基于SMI-P方法的黄河流域水生态安全评价与分析》基于“压力-状态-响应”模型,采用“单指标量化-多指标综合-多准则集成”评价方法,计算黄河流域水生态安全指数,分析地级行政区的水生态安全水平的集聚性特征和空间分布特征.《水库防洪风险预警与生态调度的研究及应用》以黄河上游龙羊峡水库、刘家峡水库联合防洪调度为研究对象,通过防洪预警的研究及应用,指导确定多目标水库防洪和生态调度策略.论文《基于EMD-AR模型的黄河下游灌区地下水漏斗演变预测》采用基于经验模态分解的自回归模型和普通最小二乘线性回归模型分别对黄河中下游未来地下水漏斗的中心水位和面积进行预测,为水文地质灾害防治提供科学依据.

锰离子对引黄灌区不同质地土壤铵态氮吸附影响

韩宇平¹,袁银¹,王春颖¹,李珂¹,张丽璇²,吴德丰¹

(1.华北水利水电大学 水资源学院,郑州 450046;2.北京市延庆区水务局,北京 102100)

摘要:为了研究锰离子对不同质地土壤铵态氮吸附的影响,选取河南省新乡市境内引黄灌区中的粉土、粉壤土和砂壤土作为研究对象.通过给土壤样品中添加锰离子和去除锰氧化物两种试验方式研究锰离子对不同质地土壤铵态氮吸附的影响.结果表明,不同质地土壤对铵态氮的吸附量不同,吸附能力从大到小依次为粉土,粉壤土,砂壤土.原土的铵态氮吸附量高于去锰土的铵态氮吸附量.吸附平衡时,去锰粉土、去锰粉壤土和去锰砂壤土较原土的吸附量变化率分别为-61.12%、-75.08%和-20.15%.土壤中添加的锰离子质量浓度不同,铵态氮的吸附量不同.粉土和粉壤土中添加锰离子质量浓度为0~0.8 mg/L时,随着锰离子质量浓度增大,土壤对铵态氮吸附量增加,最大吸附量变化率分别为5.00%和11.43%.砂壤土中高质量浓度(10.0 mg/L)锰离子抑制铵态氮吸附效果最显著,吸附量变化率为-66.00%.研究结果可为提高土壤固氮能力、合理灌溉及防治地下水铵态氮污染提供理论依据.

关键词:引黄灌区;锰离子;不同质地土壤;铵态氮;吸附

中图分类号:X523;X53

文献标志码:A

收稿日期:2021-09-28;**修回日期:**2021-12-18.

基金项目:国家自然科学基金(51609084);河南省青年自然科学基金(212300410194).

作者简介:韩宇平(1975-),男,宁夏彭阳人,华北水利水电大学教授,博士生导师,博士,主要从事水文水资源方面的研究,E-mail:hanyp@ncwu.edu.cn.

通信作者:王春颖(1987-),女,内蒙古赤峰人,华北水利水电大学副教授,硕士生导师,博士,主要从事水资源与水环境方面的研究,E-mail:wangchunying@ncwu.edu.cn.

铵态氮、硝态氮和亚硝态氮是地下水中无机氮的主要存在形态,氮污染问题已经成为地下水环境保护的重大问题之一^[1-4]。地下水污染中超标因子除硝态氮、锰、铁、硫酸盐等指标外,铵态氮是最为突出的人为污染指标之一^[5]。吸附是土壤氮素固持的主要方式^[6-7]。铵态氮经土壤向地下水迁移转化的过程中,土壤介质对铵态氮的吸附作用在一定程度上可以减缓和抑制部分铵态氮污染物向地下水中迁移。土壤中铵态氮吸附受温度^[8]、pH值、有机质含量、土壤粒径和金属离子及其化合物等多种因素的影响^[9-11]。锰与铵态氮存在着相关关系,锰氧化物可吸附、催化和氧化土壤-水环境中污染物^[12-13]。因此,研究锰离子对土壤铵态氮吸附特征影响可为区域农业面源污染防治提供理论基础。

国内外学者针对土壤铵态氮吸附特征和影响因子开展了大量研究。文献^[14]采集了不同质地土样模拟了铵态氮在农田土壤-水环境中的吸附特性,发现土壤剖面中粉壤土和壤土的存在约增加20%的铵态氮吸附,壤土和砂土的吸附动力学过程符合拟二级动力学方程,吸附等温线符合Redlich-Peterson模型。徐祎璠等^[7]通过吸附动力学试验和吸附热力学试验研究不同盐碱化土壤对铵态氮的吸附特性,结果表明溶液pH、温度和离子价态等均影响土壤对铵态氮的吸附能力。丛日环等^[15]应用等温吸附方程研究长期秸秆还田对土壤铵态氮的吸附、解吸特征差异及影响因素。董川等^[16]研究发现锰氧化物对锰离子和铵态氮的吸附受pH影响较大,同时还受温度、锰离子和 NH_4^+ 相互作用的影响。目前,关于不同质地土壤对氮素吸附方面的研究相对较多,而考虑不同金属离子对灌区土壤铵态氮吸附影响的研究尚显不足。在黄河流域生态保护与高质量发展的战略背景下,本文针对华北平原引黄灌区不同质地土壤,研究土壤添加锰离子和去除锰氧化物条件下铵态氮吸附特征,探求锰离子及锰氧化物对引黄灌区不同质地土壤铵态氮吸附影响。研究结果可为提高土壤固氮能力、合理灌溉及防治地下水铵态氮污染提供理论基础,对农业生产和地下水环境保护具有现实意义。

1 材料与方法

1.1 研究区域

本研究选取河南省新乡市境内引黄灌区人民胜利渠灌区作为研究区,地理位置范围为:113°31'E~114°25'E,35°0'N~35°30'N,总面积约1486.84 km²。灌区属暖温带大陆性季风气候,历年平均气温约14℃,无霜期220 d左右,多年平均潜在蒸发量1864 mm,多年平均降水量620 mm。降水集中在6至9月份,约占全年总降雨量的70%~80%。灌区地势自西向东呈倾斜下降趋势,地质构造主要由黄河古河道冲积平原和太行山冲积扇两部分构成,有坡地、洼地、沙地、沙丘等多种地貌形态,其土壤类型以粉土、粉壤土和砂壤土为主。灌区地下水氮污染严重,其中铵态氮含量均超过地下水质量标准(GB/T 14848-2017)Ⅲ类水标准,部分区域铵态氮含量超过1.5 mg/L,为Ⅴ类水标准,超标严重。

1.2 试验设计

本试验在粉土、粉壤土和砂壤土的代表性农田娘娘庙、关帝庙和张班枣进行土壤取样。利用马尔文粒度分析仪测定各取样点土壤粒径,3种质地土壤的理化性质见表1。本研究在2018年9月采集试验点剖面深0~10 cm土壤样品,每个农田试验点随机选择6个样点分别采集土样混匀成1个混合土样,土壤样品密封带回实验室预处理后自然风干,碾碎过2 mm筛后放入阴凉干燥处贮藏用于室内试验,解析去除锰氧化物及锰离子添加对不同质地土壤铵态氮吸附影响。

通过添加0.1 mol/L的盐酸羟胺-盐酸溶液75 mL选择性溶解土壤中锰氧化物,此方法对于锰氧化物的浸取率达到98%以上,且对于土壤结构中氧化铁等其他矿物质的影响较小^[17]。为研究原土和去锰土吸附热力学特征,分别称取5 g原土和去除锰氧化物的土壤样品,加入不同质量浓度的铵态氮溶液和土壤脱色剂,初始铵态氮质量浓度预设为0,15,50,100,200和300 mg/L。灌区灌溉水中锰离子质量浓度多集中在0~1 mg/L之间,极个别区域灌溉水中锰离子质量浓度较高。因此,添加锰离子时配制的锰离子质量浓度预设为0 mg/L(原土),0.2 mg/L,0.8 mg/L和10.0 mg/L,称取5 g过筛的待测土壤样品,分别加入不同质量浓度的 MnSO_2 溶液,再加入质量浓度为50 mg/L的氯化铵溶液,试验样品混合均匀后在恒温条件下(约25℃)经120 r/min震荡2 h,用离心机以2500 r/min的转速离心15 min取上清液,过滤后用1 cm比色槽在420 nm波长处按分光光度计-纳氏试剂比色法检测铵态氮质量浓度,最后计算其吸附量^[18-19]。本试验设置

3 组平行试验,所有用水均为纯水仪制备的去离子水.

表 1 取样点土壤理化性质

Tab. 1 Physical and chemical properties of soil at sampling point

土壤类型	取样点	土壤粒径组成占比/%			锰离子/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	pH	铵态氮/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	有机质/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	阳离子交换量/ ($\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)
		黏粒	粉粒	砂粒					
粉土	娘娘庙	1.83	80.73	17.44	284.54	6.8	15.22	23.56	5.9
粉壤土	关帝庙	1.31	77.29	21.4	362.24	6.7	14.25	19.51	2.9
砂壤土	张班枣	0.67	28.07	71.26	277.30	6.8	15.12	11.18	1.4

注:表中黏粒粒径 $<0.002 \text{ mm}$;粉粒粒径为 $0.002 \sim 0.050 \text{ mm}$;砂粒粒径为 $>0.050 \sim 2.000 \text{ mm}$.

1.3 研究方法及数据处理

土壤铵态氮吸附量计算公式^[20]如下:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}, \quad (1)$$

式中, q 为吸附平衡时铵态氮的吸附量, mg/kg ; C_0 和 C_e 分别为溶液初始质量浓度和平衡质量浓度, mg/L ; V 为溶液体积, mL ; m 为土壤质量, g .

铵态氮固液分配系数($K_d, \text{L}/\text{kg}$)计算公式^[11]如下:

$$K_d = \frac{S_e}{C_e}, \quad (2)$$

式中, C_e 为吸附达到平衡时溶液中铵态氮的质量浓度, mg/L ; S_e 为土壤中铵态氮的吸附量, mg/kg .

铵态氮吸附量变化率(η)计算公式^[14]如下:

$$\eta = \frac{S_n}{S_0} \times 100\%, \quad (3)$$

式中, S_0 为锰离子质量浓度 $0 \text{ mg}/\text{L}$ (原土)时土壤中铵态氮的吸附量, mg/kg ; S_n 为不同锰离子质量浓度梯度下土壤中铵态氮的吸附量, mg/kg .

试验数据处理和图形绘制在 SPSS 23 和 Excel 2010 软件中完成.

2 结果与分析

2.1 不同质地土壤铵态氮吸附特征

不同初始质量浓度下铵态氮吸附量变化如图 1 所示. 由图 1 可以看出,3 种质地土壤的吸附能力大小依次为粉土最大,粉壤土次之,砂壤土最小. 不同初始质量浓度下 3 种质地土壤的铵态氮吸附量随溶液初始质量浓度的增大而不断增加,其中粉土和粉壤土吸附量增加趋势显著,砂壤土增加趋势缓慢. 当溶液初始质量浓度为 $100 \sim 200 \text{ mg}/\text{L}$ 时,砂壤土铵态氮吸附量增长速率远小于粉土和粉壤土. 当溶液初始质量浓度为 $200 \sim 300 \text{ mg}/\text{L}$ 时,铵态氮吸附量趋于平衡,达到最大值.

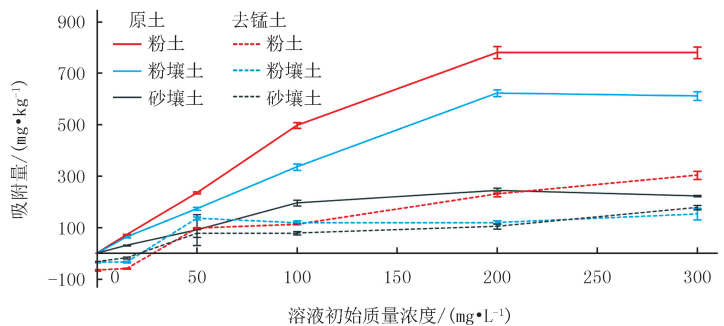


图1 不同初始质量浓度下铵态氮吸附量变化

Fig. 1 Changes of ammonium nitrogen adsorption amount under different initial concentrations

土壤经盐酸羟胺-盐酸溶液选择性溶解土壤中锰氧化物处理的样品称为去锰土. 在去锰土中,当溶液初始质量浓度为 $0 \text{ mg}/\text{L}$ 和 $15 \text{ mg}/\text{L}$ 时,土壤铵态氮吸附量小于 0,随着溶液初始质量浓度的增加,土壤铵态

氮吸附量逐渐增大至大于0。去锰粉土、去锰粉壤土和去锰砂壤土在溶液初始质量浓度为300 mg/L时铵态氮吸附量达到最大值,最大吸附量分别为303.26 mg/kg,152.24 mg/kg和177.62 mg/kg。当溶液初始质量浓度为0~50 mg/L时,3种质地去锰土壤铵态氮吸附量增长较快。当溶液初始质量浓度大于50 mg/L时,3种质地去锰土壤铵态氮吸附量增长速率逐渐下降。去锰粉土在溶液初始质量浓度为100~300 mg/L时铵态氮吸附量呈缓慢上升趋势,吸附平衡时,去锰粉土的铵态氮吸附量大于去锰粉壤土和去锰砂壤土。

2.2 去除土壤中锰氧化物对铵态氮吸附的影响

不同铵态氮初始质量浓度下去锰土较原土的铵态氮吸附量变化率如图2所示。由图2可知,土壤类型和溶液初始质量浓度不同,土壤对铵态氮吸附量的变化率不同,去锰土较原土铵态氮吸附量变化率小于0,即去除土壤中锰氧化物使得土壤铵态氮吸附量减少。当溶液初始质量浓度为

15 mg/L时,去锰土较原土3种质地土壤铵态氮吸附量变化率最大(-150%~-200%),当溶液初始质量浓度为50 mg/L时,3种质地土壤铵态氮吸附量变化率最小,其中去锰粉土变化率(-58.33%)大于去锰粉壤土(-21.45%)和去锰砂壤土(-14.77%)。当溶液初始质量浓度为100 mg/L和200 mg/L时,3种质地土壤铵态氮吸附量变化率差异较小,去锰砂壤土吸附量变化率(-59.81%和-57.06%)略小于去锰粉土(-77.39%和-70.46%)和去锰粉壤土(-64.75%和-80.83%)。当溶液初始质量浓度为300 mg/L时,去锰砂壤土吸附量变化率(-20.15%)明显小于去锰粉土(-61.12%)和去锰粉壤土(-75.08%)。从整体来看,不同质地土壤去锰土较原土铵态氮吸附量减小,去锰砂壤土吸附量变化率小于去锰粉土和去锰粉壤土,去除锰氧化物对粉土和粉壤土的影响大于砂壤土。

2.3 添加锰离子对土壤铵态氮吸附特征的影响

溶液质量浓度为50 mg/L的氯化铵溶液和原土、添加锰离子及去除锰氧化物处理下不同质地土壤铵态氮吸附量如图3所示。原土条件下粉土、粉壤土和砂壤土的铵态氮吸附量分别为234.49 mg/kg,172.87 mg/kg和90.83 mg/kg。添加锰离子后不同质地土壤铵态氮的吸附能力由大到小依次为粉土,粉壤土,砂壤土,其中粉土和粉壤土吸附量增加,砂壤土吸附量降低。粉壤土中随着锰离子质量浓度的增大,铵态氮的吸附量增加,粉土中当锰离子质量浓度较低时(≤ 0.8 mg/L)铵态氮的吸附量随着锰离子质量浓度增大而增加,当添加的锰离子质量浓度为10.0 mg/L时,铵态氮吸附量较添加的锰离子质量浓度为0.8 mg/L时有所减少。砂壤土中添加不同浓度锰离子铵态氮吸附量略有降低。

土壤添加锰离子和去除锰氧化物后铵态氮吸附量变化率如图4所示。由图4可以看出,粉土和粉壤土中添加不同质量浓度锰离子铵态氮吸附量变化率大于0,促进铵态氮的吸附。砂壤土中添加锰离子后铵态氮吸附量变化率均小于0,表现为抑制作用。添加锰离子铵态氮吸附量变化率绝对值从小到大依次为粉土、粉壤土

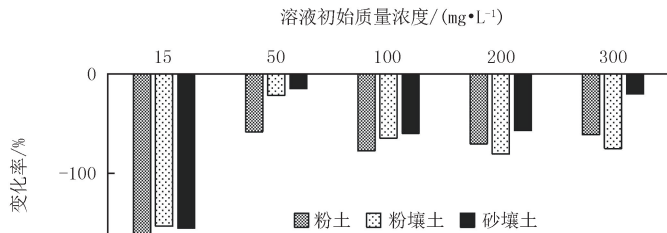


图2 去锰土较原土铵态氮吸附量变化率

Fig.2 Change rate of ammonium nitrogen adsorption when comparing manganese oxide removed soil with whole soil

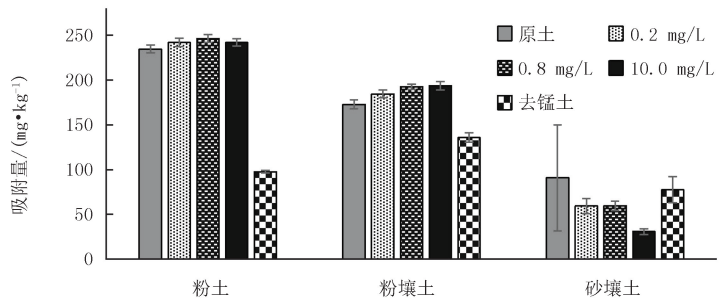


图3 原土、添加锰离子及去除锰氧化物条件下不同质地土壤铵态氮吸附量

Fig.3 Adsorption amount of ammonium nitrogen in different texture soils under conditions of whole soil, manganese ion addition and manganese oxide removal

和砂壤土,粉土和粉壤土吸附量变化率绝对值较小(3.14%~12.01%),砂壤土吸附量变化率绝对值较大(34.29%~66.00%).粉土、粉壤土和砂壤土去除锰氧化物条件下土壤铵态氮吸附量分别为 97.72 mg/kg,135.79 mg/kg 和 77.41 mg/kg,吸附量变化率分别为-139.96%, -21.45% 和 -14.77%.

去锰粉壤土和去锰砂壤土铵态氮吸附量变化率远小于去锰粉土.3 种质地土壤去除锰氧化物铵态氮吸附量变化率绝对值大小与添加锰离子处理相反,即粉土吸附量变化率最大,粉壤土次之,砂壤土最小.与去锰土相比,粉土和粉壤土原土和添加锰离子条件下铵态氮的吸附量较大.原土、添加锰离子及去除锰氧化物处理下 3 种质地土壤中铵态氮吸附量与粒径的关系如表 2 所示.由表 2 可知,土壤对铵态氮的吸附量与黏粒和粉粒呈正相关,与砂粒呈负相关.去锰土中土壤粒径与铵态氮吸附量的相关性小于原土和添加锰离子条件,去锰条件下粉粒和砂粒与铵态氮吸附量相关关系不显著.

表 2 铵态氮吸附量与粒径的相关性分析

Tab. 2 Correlation analysis between ammonium nitrogen adsorption capacity and particle size

土壤粒径类型	原土	锰离子质量浓度			去锰土
		0.2 mg/L	0.8 mg/L	10.0 mg/L	
黏粒	0.620 *	0.658 *	0.622 *	0.612 *	0.603 *
粉粒	0.719 **	0.747 **	0.747 **	0.709 **	0.187
砂粒	-0.724 **	-0.754 **	-0.752 **	-0.715 **	-0.203

注:**表示在 0.01 水平上显著相关;*表示在 0.05 水平上显著相关.

固液分配系数(K_d)能够定量地反映土壤-水环境中铵态氮与土壤颗粒表面发生的土壤界面反应过程,固液分配系数的增减反映了土壤对铵态氮吸附能力的强弱.原土、添加锰离子和去除锰氧化物处理固液分配系数的变化如图 5 所示.由图 5 可知,添加不同质量浓度锰离子条件下的固液分配系数不同,当锰离子质量浓度为 0.2 mg/L 和 0.8 mg/L 时,固液分配系数逐渐增大.当锰离子质量浓度为 10.0 mg/L 时,粉土和砂壤土固液分配系数较 0.8 mg/L 时减小,粉壤土固液分配系数增大,但增长率较低.去除锰氧化物处理后粉壤土固液分配系数最大,粉土次之,砂壤土最小.固液分配系数与 3 种质地土壤粒径的相关性如表 3 所示,由表 3 可以看出,固液分配系数与黏粒和粉粒呈正相关关系,与砂粒呈负相关.固液分配系数与去锰土条件下粉粒和砂粒的相关关系不显著.

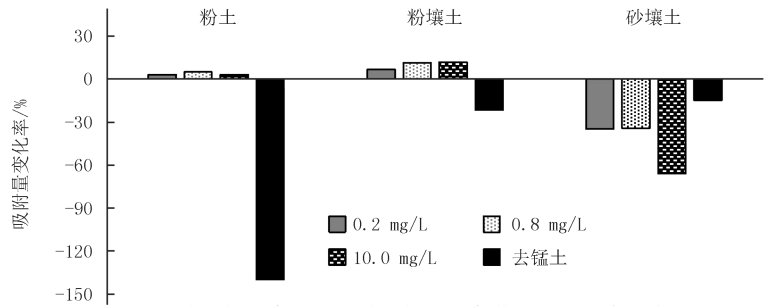


图 4 土壤添加锰离子和去除锰氧化物条件下吸附量变化率

Fig. 4 Change rate of adsorption capacity after adding manganese ion and removing manganese oxide in soil

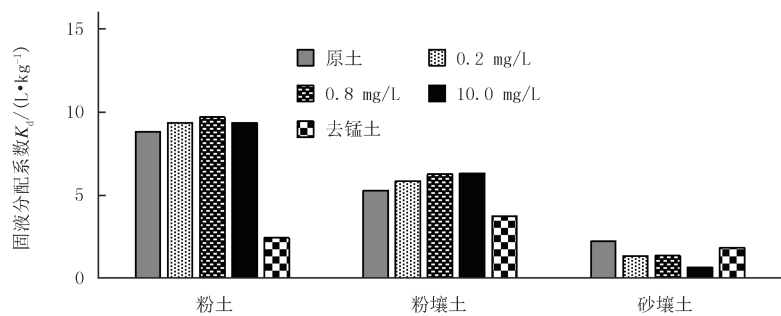


图 5 原土、添加锰离子和去除锰氧化物条件下固液分配系数的变化

Fig. 5 Variation of solid-liquid partition coefficient under conditions of whole soil, manganese ion addition and manganese oxide removal

表 3 固液分配系数与粒径的相关性分析

Tab. 3 Correlation analysis between solid-liquid distribution coefficient and particle size

土壤粒径类型	原土	锰离子质量浓度			去锰土
		0.2 mg/L	0.8 mg/L	10.0 mg/L	
黏粒	0.650 *	0.694 **	0.643 *	0.655 *	0.645 *
粉粒	0.670 **	0.688 **	0.680 **	0.655 *	0.204
砂粒	-0.678 **	-0.696 **	-0.687 **	-0.663 **	-0.221

注: ** 表示在 0.01 水平上显著相关; * 表示在 0.05 水平上显著相关。

3 讨 论

不同质地土壤对铵态氮的吸附量不同,吸附能力由大到小依次为粉土,粉壤土,砂壤土(图 1),这可能主要与土壤粒径、有机质、铁锰氧化物和阳离子交换量等有关^[11]。不同质地土壤理化性质不同,由表 1 可知,不同质地土壤粒径、锰离子、有机质及阳离子交换量差异较大。粉土、粉壤土和砂壤土 3 种质地土壤砂粒占比依次增大,有机质含量和阳离子交换量依次减小,砂壤土中有机质含量和粒径组成与粉土和粉壤土差别较大,粉土的阳离子交换量明显大于粉壤土和砂壤土。3 种质地土壤理化性质差异可能是导致原土铵态氮吸附量差异的重要原因^[9-10,21]。粉土、粉壤土和砂壤土的粒径依次增大,随着土壤粒径的增大,土壤的比表面积和吸附位点减少^[22],对铵态氮吸附能力减弱。另一方面,3 种质地土壤有机质含量和阳离子交换量依次减少,有机质中存在的极性官能团使土壤颗粒带有负电荷,对铵态氮具有较强的吸附能力^[23]。同时,添加铵态氮会使土壤中交换能力强的阳离子从土壤中解吸,为铵态氮提供吸附位点^[24]。

土壤去除锰氧化物后 3 种质地土壤铵态氮吸附量相较于原土均减少(图 1),研究结果表明土壤中锰氧化物是影响铵态氮吸附性能的重要因素。以往研究表明土壤中的铁锰氧化物具有稳定的化学性质、较高的比表面积以及优异的孔隙结构^[25-27]。原土中,不同溶液初始质量浓度下粉土的土壤铵态氮吸附量最大,粉壤土次之,砂壤土最小,去除土壤中锰氧化物后,3 种质地土壤吸附量均减少,但变化率差异较大,吸附规律发生改变。粉土和粉壤土去锰后铵态氮吸附量明显减少。这主要由于粉土和粉壤土锰氧化物含量高于砂壤土(表 1),锰氧化物八面体层间和矿物晶格缺陷的存在使其具有很高的阳离子交换能力^[12],盐酸羟胺-盐酸溶液对锰氧化物去除率较高(98%以上)^[17],大量减少了 NH_4^+ 的吸附位点,降低了阳离子交换能力和静电吸附力,铵态氮的吸附量减少。当溶液初始质量浓度为 0 mg/L 和 15 mg/L 时,去锰土铵态氮吸附量小于 0,李志安等^[28]的研究结果也出现了在极低浓度下,多数土壤呈现负吸附的现象。这可能在铵态氮溶液初始质量浓度较低时出现,去除锰氧化物的过程中土壤经过盐酸羟胺-盐酸处理、鼓风机干燥后土壤结构可能被破坏,导致原存在于土壤黏土矿物和少量残留锰氧化物等吸附载体中的铵态氮释出,但随着溶液初始质量浓度的增加,铵态氮吸附量逐渐增加。

添加锰离子后促进粉土和粉壤土对铵态氮的吸附,抑制砂壤土对铵态氮的吸附(图 3),这可能是由于粉土和粉壤土表面性质更有利于锰氧化物的形成和存在^[29-31]。溶液中溶解氧与吸附态锰离子发生氧化反应,生成锰氧化物,为 NH_4^+ 的吸附提供了更多的吸附点位,另一方面锰氧化物表面 Zeta 电势通常呈负性且有较多的表面活性官能团^[32-33],有利于 NH_4^+ 的吸附。随着锰离子质量浓度增大,土壤的吸附量呈增加趋势,但当添加的锰离子质量浓度为 10.0 mg/L 时,粉土的吸附量较添加的锰离子质量浓度为 0.8 mg/L 时有所减少,粉壤土吸附量无显著增加。分析其原因,由于粉土中有机质含量和阳离子交换量较高,随着锰离子质量浓度的升高,粉土中锰氧化物与吸附位点优先达到饱和,此时锰离子则与 NH_4^+ 竞争吸附点位,同时锰离子的吸附能力强于 NH_4^+ ^[34],所以高质量浓度锰离子使粉土对铵态氮的吸附能力下降。添加锰离子后砂壤土对铵态氮的吸附降低,可能是因为砂壤土表面性质不利于形成新的锰氧化物,原本存在吸附位点已经达到饱和,添加锰离子后与 NH_4^+ 竞争吸附位点,使得砂壤土对铵态氮的吸附量降低^[29-31]。土壤对铵态氮的吸附量与黏粒和粉粒呈正相关,与砂粒呈负相关(表 2),这与文献^[14]的研究结论相似。因此,可以认为在土壤环境中,含砂粒较多的砂壤土对铵态氮的吸附能力较弱,含锰离子水源灌溉增加砂壤土铵态氮解吸淋溶污染地下水

风险。

本研究较充分地解释了锰离子含量对引黄灌区不同质地土壤铵态氮吸附的影响及其作用机理,研究结果表明对质地不同的农田土壤进行灌溉时,灌溉水中适当的锰离子含量有利于促进粉土和粉壤土铵态氮的吸附,提高土壤固氮能力,但灌溉水中高浓度锰离子则抑制砂壤土铵态氮吸附,造成氮素流失。刘波等^[23]和张丽璇^[35]的研究表明,有机质结构及组成、锰离子、 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 等的含量均对土壤铵态氮的吸附有一定影响。因此,农业灌溉要科学合理地控制灌溉水中锰离子含量,后续研究中也考虑灌溉水中其他离子及土壤理化指标对铵态氮吸附的影响。

4 结 论

本研究通过对原土、土壤样品中添加锰离子和去除锰氧化物条件下铵态氮吸附试验,分析土壤锰离子添加和锰氧化物去除对引黄灌区粉土、粉壤土和砂壤土中铵态氮吸附影响。3种情况下不同质地土壤对铵态氮的吸附能力从大到小依次为粉土、粉壤土、砂壤土。原土对铵态氮的吸附量高于去锰土对铵态氮的吸附量。吸附平衡时,去锰粉土、去锰粉壤土和去锰砂壤土较原土的吸附量变化率分别为-61.12%、-75.08%和-20.15%,去锰粉土和去锰粉壤土对铵态氮的吸附能力显著降低,锰氧化物是影响土壤(特别是粉土和粉壤土)铵态氮吸附的重要载体。

添加锰离子促进粉土和粉壤土对铵态氮的吸附,抑制砂壤土对铵态氮的吸附。粉土和粉壤土中添加锰离子质量浓度为0~0.8 mg/L时,随着锰离子质量浓度增大,土壤对铵态氮吸附量增加,最大吸附量变化率分别为5.00%和11.43%。粉土和粉壤土中添加高质量浓度(10.0 mg/L)锰离子对铵态氮吸附能力无显著增强。砂壤土中高质量浓度(10.0 mg/L)锰离子抑制铵态氮吸附效果最显著,吸附量变化率为-66.00%。灌溉水中低质量浓度锰离子可能形成锰氧化物促进土壤铵态氮的吸附,提高土壤固氮能力,但应避免利用含高浓度锰离子水源进行农田灌溉,以防止氮素流失污染地下水。

参 考 文 献

- [1] 庞园,李志威,张明珠.广花盆地地下水三氮时空分布特征及影响因素分析[J].生态环境学报,2018,27(5):916-925.
PANG Y, LI Z W, ZHANG M Z. Analysis of spatial-temporal distribution and influencing factors of three-nitrogen in groundwater of Guanghua Basin[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2018, 27(5): 916-925.
- [2] DRAGON K. Groundwater nitrate pollution in the recharge zone of a regional Quaternary flow system (Wielkopolska region, Poland)[J]. Environmental Earth Sciences, 2013, 68(7): 2099-2109.
- [3] LI D F, ZHAI Y Z, LEI Y, et al. Spatiotemporal evolution of groundwater nitrate nitrogen levels and potential human health risks in the Songnen Plain, Northeast China[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021, 208: 111524.
- [4] 杜新强,方敏,冶雪艳.地下水“三氮”污染来源及其识别方法研究进展[J].环境科学,2018,39(11):5266-5275.
DU X Q, FANG M, YE X Y. Research progress on the sources of inorganic nitrogen pollution in groundwater and identification methods [J]. Environmental Science, 2018, 39(11): 5266-5275.
- [5] 赵丽,张艳霞,敖亮,等.非正规生活垃圾填埋场周边黄壤对铵态氮的吸附特征及其影响因素[J].环境工程学报,2020,14(9):2576-2586.
ZHAO L, ZHANG Y X, AO L, et al. Adsorption characteristics and influencing factors of ammonium nitrogen on yellow soil around informal landfill[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(9): 2576-2586.
- [6] 任富天,张秋英,杨广,等.离子型稀土尾矿深层土壤剖面铵态氮污染特征及影响因素[J/OL].土壤学报:1-12. [2021-12-17]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/32.1119.p.20210204.1541.002.html>.
REN F T, ZHANG Q Y, YANG G, et al. Characteristics of Ammonium Nitrogen Pollution in Deep Soil Profile of Ionic Rare Earth Ore Tailings and Influencing Factors [J/OL]. Acta Pedologica Sinica: 1-12. [2021-12-17]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/32.1119.p.20210204.1541.002.html>.
- [7] 徐祎璠,孙方园,郭亚馨,等.不同盐碱化土壤对 NH_4^+ 吸附特性研究[J].农业环境科学学报,2020,39(10):2345-2353.
XU Y F, SUN F Y, GUO Y X, et al. NH_4^+ adsorption characteristics of different saline soils[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2020, 39(10): 2345-2353.
- [8] 付海曼,贾黎明.土壤对氮、磷吸附/解吸附特性研究进展[J].中国农学通报,2009,25(21):198-203.
FU H M, JIA L M. Study progress of nitrogen and phosphate adsorption & desorption in soils[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2009, 25(21): 198-203.

- [9] 魏存,吕豪豪,汪玉瑛,等.铁改性稻壳生物炭对铵态氮的吸附效果研究[J].植物营养与肥科学报,2021,27(4):595-609.
WEI C,LYU H H,WANG Y Y,et al.Adsorption effectiveness of ammonium nitrogen by iron-modified rice husk biochars[J].Journal of Plant Nutrition and Fertilizers,2021,27(4):595-609.
- [10] 陈坚.铵态氮在包气带介质中的吸附机制及转化去除研究[D].北京:中国地质大学(北京),2011.
CHEN J.Study on the adsorption mechanism and removal of ammonium in vadose zone[D].Beijing:China University of Geosciences(Beijing),2011.
- [11] 吴德丰,王春颖,韩宇平,等.不同质地土壤铵态氮吸附/解吸特征[J].华北水利水电大学学报(自然科学版),2020,41(6):18-25.
WU D F,WANG C Y,HAN Y P,et al.Adsorption and desorption characteristics of ammonium nitrogen in different texture soils[J].Journal of North China University of Water Resources and Electric Power(Natural Science Edition),2020,41(6):18-25.
- [12] 孟佑婷,郑袁明,张丽梅,等.环境中生物氧化锰的形成机制及其与重金属离子的相互作用[J].环境科学,2009,30(2):574-582.
MENG Y T,ZHENG Y M,ZHANG L M,et al.Formation and reactions of biogenic manganese oxides with heavy metals in environment [J].Environmental Science,2009,30(2):574-582.
- [13] 杨维,王泳,郭毓,等.地下水中铁锰对氮转化影响的实验研究[J].沈阳建筑大学学报(自然科学版),2008,24(2):286-290.
YANG W,WANG Y,GUO Y,et al.Test about effect of iron and manganese on nitrogen transformation in underground water[J].Journal of Shenyang Jianzhu University(Natural Science),2008,24(2):286-290.
- [14] SIECZKA A,KODA E.Kinetic and equilibrium studies of sorption of ammonium in the soil-water environment in agricultural areas of central Poland[J].Applied Sciences,2016,6(10):269.
- [15] 丛日环,张丽,鲁艳红,等.长期秸秆还田下土壤铵态氮的吸附解吸特征[J].植物营养与肥科学报,2017,23(2):380-388.
CONG R H,ZHANG L,LU Y H,et al.Adsorption-desorption characteristics of soil ammonium under long-term straw returning condition[J].Journal of Plant Nutrition and Fertilizer,2017,23(2):380-388.
- [16] 董川,张瑞峰,张建民,等.锰氧化物制备及其对锰和氨氮的去除研究[J].水处理技术,2021,47(2):71-76.
DONG C,ZHANG R F,ZHANG J M,et al.Preparation of manganese oxide and its removal performance of manganese and ammonium [J].Technology of Water Treatment,2021,47(2):71-76.
- [17] 姜云,赵伟,郑建业,等.盐酸羟胺-盐酸浸取氧化锰矿中锰[J].冶金分析,2017,37(7):31-36.
JIANG Y,ZHAO W,ZHENG J Y,et al.Leaching of manganese in manganese oxide ore by hydroxylamine hydrochloride-hydrochloric acid system[J].Metallurgical Analysis,2017,37(7):31-36.
- [18] 张海涛.纳氏试剂比色法测定污水中氨氮含量的影响因素探究[D].大连:大连理工大学,2013.
ZHANG H T.Investigation on the influence factors to determinate the content of ammonia nitrogen in the sewage with nessler's reagent by colorimetric method[D].Dalian:Dalian University of Technology,2013.
- [19] SHUMAN L M.Effect of removal of organic matter and iron-or manganese-oxides on zinc adsorption by soil[J].Soil Science,1988,146(4):248-254.
- [20] 梁化学,王益权,石宗琳,等.不同形态氧化铁对黄土性土壤吸附铅的影响[J].干旱地区农业研究,2017,35(1):64-70.
LIANG H X,WANG Y Q,SHI Z L,et al.Effects of iron oxides on adsorption of Pb^{2+} by several loessial soils[J].Agricultural Research in the Arid Areas,2017,35(1):64-70.
- [21] WANG C Y,WU D F,MAO X M,et al.Estimating soil ammonium adsorption using pedotransfer functions in an irrigation district of the North China Plain[J].Pedosphere,2021,31(1):157-171.
- [22] 张菁菁.六氯苯在土壤不同粒径级份上的吸附行为研究[J].环境科学与技术,2011,34(8):49-53.
ZHANG J J.Detailed sorption isotherms of HCB on soil different particle-size fractions[J].Environmental Science & Technology,2011,34(8):49-53.
- [23] 刘波,盛明,唐千,等.有机质对城市污染河道沉积物铵态氮吸附-解吸的影响[J].湖泊科学,2015,27(1):50-57.
LIU B,SHENG M,TANG Q,et al.Effect of organic matter on adsorption/desorption of ammonium in the sediments of heavily polluted urban river[J].Journal of Lake Sciences,2015,27(1):50-57.
- [24] 赵新儒.紫色土交换性阳离子定比交换能力研究[D].重庆:西南大学,2014.
ZHAO X R.Study on ratio exchange capacity of the exchangeable cations in purple soil[D].Chongqing:Southwest University,2014.
- [25] 宋娇艳,袁林,杨志丹,等.铁锰复合氧化物对铅离子的吸附特征及影响因素研究[J].西南大学学报(自然科学版),2014,36(7):135-142.
SONG J Y,YUAN L,YANG Z D,et al.On adsorption of lead ions on Fe-Mn composite oxide and its influencing factors[J].Journal of Southwest University(Natural Science Edition),2014,36(7):135-142.
- [26] 曾祥峰,王祖伟,于晓曼,等.铁锰氧化物在碱性条件下对镉的吸附特征研究[J].中国地质,2011,38(1):212-217.
ZENG X F,WANG Z W,YU X M,et al.The adsorption of cadmium by goethite and manganite under alkaline conditions[J].Geology in China,2011,38(1):212-217.
- [27] LIANG J,FANG Y L,LUO Y,et al.Magnetic nanoferrromanganese oxides modified biochar derived from pine sawdust for adsorption of tetracycline hydrochloride[J].Environmental Science and Pollution Research International,2019,26(6):5892-5903.

- [28] 李志安,林永标,沈承德,等.华南不同人工林土壤铵吸附特征及其吸附动力学研究[J].土壤学报,2001,38(3):383-389.
LI Z A, LIN Y B, SHEN C D, et al. Adsorption and adsorption kinetics of ammonium by soils under different man-made forests in South China[J]. Acta Pedologica Sinica, 2001, 38(3): 383-389.
- [29] 王凯丽,徐绍辉,杨永亮,等.胶体存在时不同质地土壤对锌镉的吸附试验研究[J].土壤,2011,43(2):239-246.
WANG K L, XU S H, YANG Y L, et al. Study on Zn and Cd colloid-affected adsorption in three different soils[J]. Soils, 2011, 43(2): 239-246.
- [30] 曹昕.铁锰复合氧化物催化氧化去除地下水中氨氮研究[D].西安:西安建筑科技大学,2015.
CAO X. The study on catalytic oxidation of ammonia in groundwater by co-oxides of iron and manganese[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2015.
- [31] 王华伟,李晓月,李卫华,等.pH和络合剂对五价铋在水钠锰矿和水铁矿表面吸附行为的影响[J].环境科学,2017,38(1):180-187.
WANG H W, LI X Y, LI W H, et al. Effects of pH and complexing agents on Sb(V) adsorption onto birnessite and ferrihydrite surface[J]. Environmental Science, 2017, 38(1): 180-187.
- [32] DASHTBAN KENARI S L, BARBEAU B. Size and Zeta potential of oxidized iron and manganese in water treatment: influence of pH, ionic strength, and hardness[J]. Journal of Environmental Engineering, 2016, 142(5): 04016010.
- [33] 徐水萍,梁美娜,张庆,等.铁锰氧化物及其复合材料的研究进展[J].环境科学与技术,2019,42(10):197-206.
XU S P, LIANG M N, ZHANG Q, et al. Review of research progress on iron-manganese oxides and its composites[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 42(10): 197-206.
- [34] SCHILLING K E, JACOBSON P. Groundwater nutrient concentrations near an incised Midwestern stream: effects of floodplain lithology and land management[J]. Biogeochemistry, 2008, 87(2): 199-216.
- [35] 张丽璇.典型农业灌区土壤铵态氮吸附/解吸规律研究[D].郑州:华北水利水电大学,2019.
ZHANG L X. Study on soil adsorption and desorption of ammonium nitrogen in A typical agricultural irrigation district[D]. Zhengzhou: North China University of Water Resources and Electric Power, 2019.

Effects of manganese ions on ammonium nitrogen adsorption in different textured soils in Yellow River irrigation area

Han Yuping¹, Yuan Yin¹, Wang Chunying¹, Li Ke¹, Zhang Lixuan², Wu Defeng¹

(1. College of Water Resources, North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450046, China;

2. Yanqing Water Bureau, Beijing 102100, China)

Abstract: In order to study the effect of manganese ions on the adsorption of ammonium nitrogen in different textured soils, the silt, silty loam and sandy loam soils were collected from Yellow River irrigation area in Xinxiang city, Henan Province. The effects of Mn^{2+} on the ammonium nitrogen adsorption of different textured soils were studied by adding Mn^{2+} solution into the soil samples and removing manganese oxide. The results showed that the ammonium nitrogen adsorption capacity varied with soil textures. The adsorption capacity decreased in the order of silt, silty loam, sandy loam. The adsorption amount of ammonium nitrogen in the whole soil was higher than in the manganese oxide removed soil. For the manganese oxide removed soils, at adsorption equilibrium, the change rate of ammonium nitrogen adsorption capacity in silt, silty loam and sandy loam soils were -61.12% , -75.08% and -20.15% , respectively. The adsorption capacity of ammonium nitrogen changes with Mn^{2+} concentration of the adding solution. For silt and silty loam, when the Mn^{2+} concentration range was 0-0.8 mg/L, the adsorption capacity of ammonium nitrogen increased with the increase of Mn^{2+} concentration, and the maximum change rate was 5.00% and 11.43%, respectively. For sandy loam, high concentration of Mn^{2+} (10.0 mg/L) significantly inhibited adsorption of ammonium nitrogen, with the change rate of -66.00% . These results can provide theoretical basis for improving the N retention capacity of soil, rational irrigation and prevention of groundwater ammonium nitrogen pollution.

Keywords: Yellow River irrigation area; Mn^{2+} ; different texture soils; NH_4^+ ; adsorption

本期专家介绍



韩宇平,华北水利水电大学教授,博士,博士生导师.先后入选教育部新世纪优秀人才支持计划人选,河南省“科技创新杰出青年”人选,河南省学术技术带头人,华北水利水电大学首批“大禹学者”特聘教授.第六届中国水利学会青年科技工作者委员会副主任委员,中国水利学会水资源专业委员会委员,水利部发展研究中心特约研究员,兼任《人民珠江》杂志副主编,《南水北调与水利科技》《华北水利水电大学学报(自然科学版)》编委.现任华北水利水电大学水资源学院院长兼黄河科学研究院院长,黄河流域生态保护和高质量发展研究院办公室主任,河南省黄河流域水资源节约集约利用重点实验室主任.主要从事水资源系统管理等方面的教学与

研究工作.近年来主持完成包括国家自然科学基金项目、水利部“948”项目、水利部公益性行业专项资金项目等各类科研项目 40 多项,出版学术著作(译作)11 部,发表学术论文近 200 篇,其中 SCI/EI 检索论文 50 多篇,获省部级科技进步奖 7 项,发明专利 5 件,软件著作权 1 项.

左其亭,郑州大学教授,博士生导师.主要从事水资源与水环境的教学与研究工作.现任郑州大学水科学研究中心主任、黄河生态保护与区域协调发展研究院院长、河南省创新驱动发展研究院副院长、河南省水循环模拟与水环境保护国际联合实验室主任、郑州市水资源与水环境重点实验室主任、河南省教学名师、全国优秀科技工作者、全国高校黄大年式教师团队负责人、国务院学位委员会学科评议组成员.兼任中国自然资源学会水资源专业委员会主任、国际水资源学会中国委员会常务理事、中国自然资源学会常务理事、中国水资源战略研究会理事、全球水伙伴中国委员会理事,以及多个专业委员会副主任委员和委员.主持国家自然科学基金重点项目 1 项、面上项目 4 项,国家社会科学基金重大项目 1 项、青年项目 1 项,国家基础科技专项课题 1 项以及其他研究项目 51 项,出版学术专著 18 部,发表学术论文 456 篇.



李仁辉,温州大学教授,温州市高层次引进人才 B 类杰出人才.1998 年取得日本筑波大学理学博士,1998 年 4 月至 2005 年 9 月分别在日本国立环境研究所,美国赖特州立大学,弗吉尼亚理工大学和田纳西大学从事博士后研究.2005 年 9 月入选中国科学院海外杰出引进人才“百人计划”.曾任中国科学院水生生物研究所藻类研究中心主任,二级研究员,博士生导师.研究的领域包括水体富营养化,有毒蓝藻水华和藻类异味,饮用水源地有害生物和污染物的检测以及水质安全保障等.主持和承担国家“973”课题,“十一五”,“十二五”和“十三五”国家水专项以及国家自然科学基金等国家级项目以及受委托横向项目 60 多项(其中国家自然科学基金

8 项),广泛开展同美国,日本,欧洲和澳大利亚的国际合作研究.受聘于多个省市的“蓝藻水华和饮用水问题及处理”的专家,担任中国藻类学会常务理事兼副秘书长,国际藻类杂志 *Phycologia* (SCI) 副主编, *Journal of Systematics and Evolution* (SCI) 的副主编, *Harmful Algae*, 《生物多样性》和《应用与环境生物学报》的编委等.发表学术文章 150 多篇,其中第一和通信作者的 SCI 文章 130 多篇,被引 3 300 多次, H 指数 34.