

模拟淹水条件下三峡库区消落带土壤重金属形态变化

郭沛¹ 朱强¹ 王素梅¹ 胡红青¹ 胡莲² 万成炎² 张志永²

1. 华中农业大学资源与环境学院, 武汉 430070; 2. 中国科学院水工程生态研究所, 武汉 430079

摘要 采集三峡库区小江流域消落带土样, 通过室内模拟试验和化学分析, 考察土壤理化性质和消落带土壤淹水前后重金属(Fe、Mn、Cu、Zn)形态变化。结果表明: 淹水导致 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、有效铜等重金属含量增加, 平均含量分别从 58.88、35.26、0.96 mg/kg 增加到 1 383.8、782.7、1.73 mg/kg; 淹水 15 d 后, 部分样品有效锌含量增加 10.15%~12.18%, 部分样品有效锌含量减少 3.69%~7.12%; 淹水 30 d 后, 有效锌的含量增加 10.9%~46.6%。土壤基本理化性质对土壤重金属含量也有影响。

关键词 消落带; 土壤重金属; 含量; 淹水培养; 三峡库区

中图分类号 X 524; X 131.2 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2013)06-0070-05

消落带是指河流、湖泊、水库周边等因周期性水文涨落而被淹没和出露成陆地的区域^[1]。三峡水库蓄水后, 采用“冬蓄夏泄”的方式, 形成了水位变幅达 30 m 的消落带^[2]。消落区作为水域与陆地环境系统的过渡地带, 受库区水位周期性涨落的影响, 消落区将成为生态系统物质、能量的转移和转化的活跃地带, 消落区既可能是污染物的源头也可能是污染物的汇集地, 对水库水质有重要影响^[3]。由于三峡消落区湿地生态系统尚处于发育期, 环境不稳定、生物组成及群落结构简单、生态调节功能低, 是三峡工程后续工作必须解决的主要生态环境问题之一。因此, 消落区的生态环境问题为国内外所关注^[4]。随着水库蓄水和江水流速降低, 水体稀释扩散能力下降, 污染物输入增加, 易造成污染物在土壤中滞留时间加长, 并在消落带富集; 水库蓄水后, 消落带土壤中重金属将被溶出释放, 成为水库重金属的重要来源之一。由于消落带原有的生态系统受损, 新的湿地生态系统还未发育完善, 其截留、吸收污染物的能力减小, 造成大量污染物直接进入水体, 加大了水库重金属生态风险^[5]。消落带土壤的重金属不仅关系到消落带的合理开发利用, 而且对水库水质有重要影响^[6]。土壤重金属的生物活性以及对环境的影响, 除了与总量有关, 更大程度上取决于其化学形态^[7-12]。目前, 有关三峡库区土壤重金属的研究, 主

要集中在库区土壤重金属背景值、重金属在不同土壤类型和利用方式下的含量、淹水前后土壤重金属的调查、消落带水体-土壤重金属动态模拟研究和分布等方面^[13-16]。三峡库区水位周期性涨落, 其土壤理化性质有何变化, 如何影响土壤中重金属形态分布与迁移变化特征, 进而对水体水质产生何种影响, 值得关注。笔者通过室内模拟培养, 研究淹水前后土壤重金属形态(Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、有效铜和有效锌)变化, 以明确消落带土壤重金属变化特征, 为库区开发利用和环境保护以及利用土壤和保护库区水质提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 土样采集

小江为长江上游北岸的一级支流, 发源于重庆开县大巴山麓, 全长 182.4 km, 流域面积 5 172.5 km², 是三峡库区万州以下水系中流域面积最大的一条支流。小江流域消落带面积 38.68 km², 占三峡库区消落带总面积 13.2%, 是库区最大的消落带。小江流域消落带土壤以紫色土、潮土和黄壤为主^[6]。于 2010 年 9 月采集小江流域高阳、黄石、养鹿、渠口和双江等 5 个断面消落带土样(图 1), 采样高程 165 m, 采样深度 0~20 cm。样品风干后, 过孔径 2 mm 筛备用。

收稿日期: 2012-11-15

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07104-003)

郭沛, 硕士研究生, 研究方向: 土壤环境化学. E-mail: gloriakuo523@gmail.com

通讯作者: 胡红青, 博士, 教授. 研究方向: 土壤与环境. E-mail: hqhu@mail.hzau.edu.cn

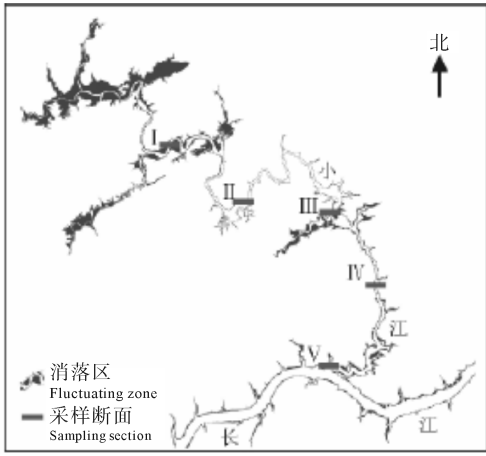


图 1 采样断面位置示意

Fig. 1 Location of investigation sections

1.2 试验方法

将 10 个广口瓶分成 2 组,各对应装入 150 g 风干土,并加入 150 mL 蒸馏水以淹没土壤。以序号代表土壤样点: I, 渠口; II, 养鹿; III, 高阳; IV, 黄石; V, 双江。在实验室条件下,一组连续培养 15 d,另一组连续培养 30 d。

1.3 土样分析

1) 基本理化性质测定。参照文献[17]进行。pH 值在土水质量比 1 : 2.5 下用 pH 计测定;有机质用重铬酸钾容量法-外加热法测定;土壤质地用吸管法测定。

2) 土壤重金属全量测定。土壤全量铁、锰、铜、锌采用王水-高氯酸消煮,原子吸收分光光度法(AAS)测定。称取过孔径 0.15 mm 筛后的土样 1.000 g

于消化管中,加水湿润后加入王水 4 mL,通风橱中加热,待棕色氮氧化物除净,冷却,再加入高氯酸 3 mL,加热至样品成灰白色糊状,取下冷却,过滤转移到 100 mL 容量瓶中,同时做空白试验。

3) 土壤 Fe²⁺、Mn²⁺ 含量测定。称取 10.00 g 新鲜土样于 250 mL 锥形瓶中,加入 200 mL 硫酸铝浸提剂,加塞、摇匀。放置 5 min 后过滤,滤液中 Fe²⁺ 立即采用邻菲罗啉比色法测定,Mn²⁺ 采用高碘酸钾氧化比色法测定,同时作空白试验。

4) 土壤有效铜和有效锌的测定。称取 0.9 mm 风干土样 5.00 g,放入 100 mL 塑料瓶中,加入 50 mL 0.1 mol/L HCl,室温震荡 1.5 h,过滤,AAS 法测定铜、锌含量。

1.4 数据处理

本试验所有数据均采用 Office Excel 2003 计算处理,数理统计分析各项指标不同时间阶段的差异性。

2 结果与分析

2.1 土壤基本理化性质和重金属含量

由表 1 可见,供试土壤有机质含量最高的是渠口样点黄壤,为 16.8 g/kg,含量最低的是黄石样点紫色土,为 7.3 g/kg。风干土壤的 pH 值为 6.4~7.8,养鹿样点土壤 pH 值最高。土壤质地有粘土(I、IV 号土)、粉壤土(II、V 号土)和壤土(III 号土),参照美国农业部质地分类^[18]。

表 1 土壤基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of soil

样品 Sample	土壤 Soil	有机质/(g/kg) Organic matter	pH	机械组成/% Particle composition			质地 Texture
				0.050~2.000 mm	0.002~0.050 mm	<0.002 mm	
I	黄壤 Yellow soil	16.8	6.7	13.1	26.6	60.3	粘土 Clay
II	黄壤 Yellow soil	11.5	7.8	43.9	47.9	8.3	粉壤土 Silt loam
III	紫色土 Purple soil	8.1	6.4	47.9	38.9	13.1	壤土 Loam
IV	紫色土 Purple soil	7.3	6.9	12.4	16.2	71.4	粘土 Clay
V	紫色土 Purple soil	13.7	6.8	35.4	50.8	13.9	粉壤土 Silt loam

表 2 表明,小江流域消落区 5 个供试土壤的 Fe、Mn、Cu 和 Zn 全量分别为 24.3~37.2 g/kg、0.5~0.6 g/kg、7.0~17.0 mg/kg、61.7~109.1 mg/kg,平均值分别为 30.2 g/kg、0.5 g/kg、13.0 mg/kg、90.0 mg/kg。土壤全 Fe、Mn、Cu、Zn 含量分别以 III 号、I 号、III 号和 III 号土样最低。三峡库区

消落带土壤重金属 Zn 的背景值为 69.9 mg/kg,而我国土壤环境质量一级标准为 100 mg/kg^[6]。可见小江流域土壤 Zn 含量处于较高水平;黄石样点土壤 Zn 含量超过国家一级标准,是三峡库区土壤背景值的 1.3 倍,可能是地质背景中 Zn 含量较高引起的,也可能与农业活动有关。

表 2 小江流域消落区土壤重金属含量

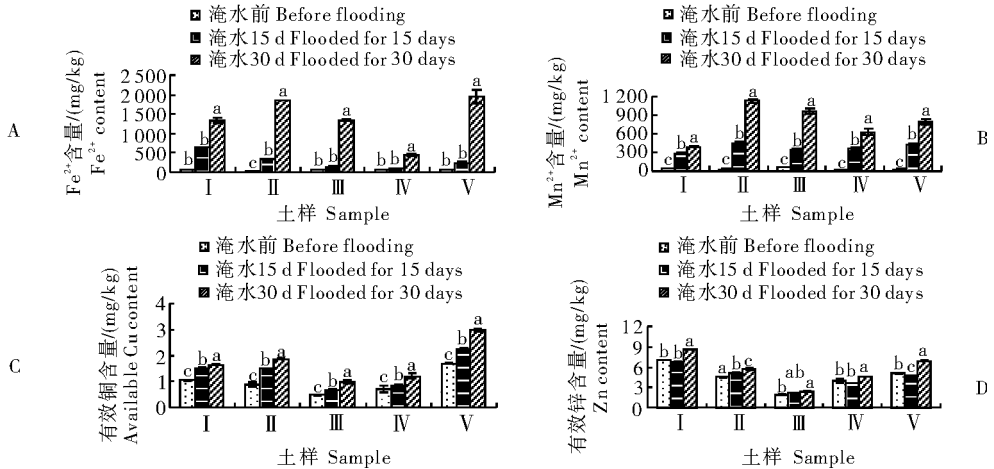
Table 2 Total contents of heavy metals in Xiaojiang water-level fluctuation zone

样品 Sample	Fe		Mn		Cu		Zn	
	含量/(g/kg)	变异系数/%	含量/(g/kg)	变异系数/%	含量/(mg/kg)	变异系数/%	含量/(mg/kg)	变异系数/%
	Content	CV	Content	CV	Content	CV	Content	CV
I	31.2	1.5	0.5	3.5	9.5	8.5	99.5	2.2
II	28.0	1.7	0.6	2.7	16.3	1.2	92.0	1.4
III	24.3	10.2	0.5	3.5	7.0	9.1	61.7	5.6
IV	37.2	2.4	0.5	2.0	15.3	3.8	109.1	1.0
V	30.2	2.8	0.6	3.9	17.0	4.1	87.7	4.9
平均值 Average	30.2	/	0.5	/	13.0	/	90.0	/

2.2 淹水前后土壤 Fe²⁺ 和 Mn²⁺ 含量变化

由图 2-A 可知,淹水前,5 个土样 Fe²⁺ 含量为 41.0~73.6 mg/kg,淹水 15 d 后,Fe²⁺ 含量依次为 645.5、354.2、138.3、111.3、244.8 mg/kg;淹水 30 d 后,5 个土样 Fe²⁺ 含量依次为 1 322.8、

1 848.2、1 351.9、442.8、1 953.2 mg/kg。显然,淹水前和淹水 15 d,Fe²⁺ 含量变化无显著差异(除 II 号土样外),但淹水 30 d 后 Fe²⁺ 含量比前 2 个阶段均显著增加。淹水对 5 种土壤 Fe²⁺ 含量影响都较显著。



a, b, c 表示 $P < 0.05$ 水平上差异性显著 Different letters indicate significant differences at $P < 0.05$.

图 2 淹水前后土壤 Fe²⁺ (A)、Mn²⁺ (B)、有效铜 (C)、有效锌 (D) 含量变化Fig. 2 Change of Fe²⁺ (A), Mn²⁺ (B), available Cu (C) and available Zn (D) content after flooding soils

淹水 15 d 后, I 号土样 Fe²⁺ 含量增加量最大为 588.3 mg/kg;淹水 30 d 后,增加量最大的是 V 号样,为 1 708.5 mg/kg,其次为 II 号样。2 个样点淹水时间后,Fe²⁺ 累积增加较大的是 II 号和 V 号土样,观察发现此结果与土壤质地有一定关系。

由图 2-B 可知,淹水对 2 个土壤 Mn²⁺ 形态转化有显著影响。随着淹水时间延长,Mn²⁺ 含量呈上升趋势。淹水前,5 个样点土壤的 Mn²⁺ 含量依次为 36.0、29.9、58.8、21.1 和 30.6 mg/kg。淹水 15 d 后,Mn²⁺ 含量依次为 282.0、455.2、348.1、367.8、418.3 mg/kg。II 号土样 Mn²⁺ 的含量增加最多,V 号土样增加次之。淹水 30 d 后,5 个土样的 Mn²⁺ 含量依次为 393.0、1 130.8、967.3、625.2、797.3 mg/kg。II 号土样 Mn²⁺ 含量增加量为 675.6

mg/kg,仍最多,III 号土样增加量次之。不同淹水时间后,I 号土样与其他 4 种土样 Mn²⁺ 含量有明显区别,且变化最小,而 Mn²⁺ 累积增加量最多的是 II 号和 III 号土样。淹水 15 d,各土样 Mn²⁺ 含量较原样分别增加 6.8、14.2、4.9、16.4、12.7 倍。淹水 30 d,各土样 Mn²⁺ 含量比淹水 15 d 的分别增加 39%、148%、178%、70%、91%,增幅比淹水 15 d 时的降低。

2.3 淹水前后土壤有效铜和有效锌含量变化

由图 2-C 可知,淹水前,5 个土样的有效铜含量为 0.5~1.7 mg/kg,淹水 15 d 后,增加到 0.7~2.2 mg/kg,增加量最大的是 II 号和 V 号土样。淹水 30 d 后,有效铜含量为 1.0~3.0 mg/kg,增加量最大的是 V 号,而 III 号样增加量最少。总体看,淹水后

V号样有效铜累积增加量最高,为1.3 mg/kg,II号样增加量为1.0 mg/kg,次之。显然,淹水对5个土样的有效铜含量影响极显著,随着淹水时间延长,有效铜呈上升趋势。淹水15 d,各土样有效铜含量分别增加45.0%、72.5%、43.3%、15.7%、32.7%。淹水30 d,土样有效铜含量比淹水15 d的增加48.3%~7.80%。

由图2-D可知,淹水前,5个土样的有效锌含量依次为7.0、4.6、2.0、3.9、5.1 mg/kg。淹水15 d后,有效锌含量依次为6.8、5.1、2.2、3.7、4.7 mg/kg。II号和III号土样的有效锌含量增加,而I号、IV号和V号土样的有效锌含量降低。淹水30 d后,5个土样的有效锌含量依次为8.6、5.8、2.5、4.6、7.0 mg/kg,都比原土样的含量上升。2个阶段淹水结束后,有效锌累积增量最大的是V号样,其次是I号样。淹水对5种土壤有效锌的含量影响极显著。小江流域消落区5个断面土壤淹水前后,有效锌含量变化呈现不均一的现象。淹水15 d后,各土样有效锌含量分别增加是-3.7%、10.2%、12.2%、-7.1%、-6.1%。淹水30 d后,各土样有效锌含量比淹水15 d的分别增加26.8%、13.9%、10.9%、26.6%、46.6%。

3 讨论

研究消落带土壤重金属在不同淹水状态下的形态、含量变化,对库区开发利用和环境保护有着重要的意义。本文采集了三峡库区小江流域消落带土样,通过室内模拟淹水试验,考察土壤理化性质和消落带土壤淹水前后重金属(Fe、Mn、Cu、Zn)形态变化,较之前研究^[3-6,13-14]有所拓展。淹水导致的还原状态是引起 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、有效铜和有效锌等重金属形态含量增加的一个主要原因。养鹿和双江土壤淹水后,土样 Fe^{2+} 增加量和有效铜增加量最大,其质地均为粉壤土,说明壤质土有利于还原条件下 Fe^{3+} 转化、 Fe^{2+} 的累积和有效铜的溶解。高阳和养鹿土样淹水后, Mn^{2+} 累积增加量最大;淹水15 d后,高阳和养鹿土壤中 Mn^{2+} 的含量剧烈增加,而其他3个土样 Mn^{2+} 的含量增加量不明显,这种变化与土壤质地、有机质含量相关性不大,可能是pH变化造成金属含量变化趋势不同。小江流域消落带土壤Zn的平均含量为90.0 mg/kg,处于较高水平;黄石土样Zn超过国家一级标准,是三峡库区土壤背景值的1.3倍。Zn含量较高主要是由于地质背景较

高的非活性残渣态含量较高引起的,其次还可能与农业活动有关。淹水15 d后,黄石、双江、渠口土样的有效锌减少,随着淹水时间延长,有效锌增长,30 d后,有效锌含量超过淹水前。有效锌含量变化与土壤质地、有机质含量之间无明显关系。储立民等^[5]研究显示,三峡水库蓄水后,消落带未淹水土壤重金属含量与之相比相当,但经过淹水的土壤其重金属含量明显高于蓄水前水平。本研究得到相同的结果,说明经过淹水后,水中重金属在土壤中有沉淀积累现象。

本研究试验设计简单,时间周期较短,与实际环境中的淹水情况有一定差别,可以将淹水培养周期延长,土壤在淹水期间的pH变化及三峡水库淹水对土壤酸碱性的影响有待于进一步研究。储立民等^[5]研究发现,消落带土壤为微碱性,淹水后土壤pH仍高于未淹水土壤,且淹水时间越长,pH值越大,并指出可能是由于在强烈还原条件下,形成大量还原性碳酸铁、锰,呈碱性,溶解度较大,导致pH值升高。三峡水库消落带受到外源物质的侵袭,存在重金属累积的风险,将来随着每年高强度、高深度的周期性水位涨落,消落带土壤中的重金属及其他污染物将通过溶解、交换、扩散等方式进入水体而引起水质变化,增加水体污染风险,因此,本研究还有待于进一步深化。

参 考 文 献

- [1] 戴方喜,许文年,陈芳清.对三峡水库消落区生态系统与其生态修复的思考[J].中国水土保持,2006(12):6-8.
- [2] 杜逢彬,陈继平,石金胡.浅谈三峡库区消落带环境问题及生态环境评价治理[J].科技资讯,2009(5):165-167.
- [3] 吉方英,王图锦,胡学斌,等.三峡库区消落区水体一沉积物重金属迁移转化特征[J].环境科学,2009,12(30):3481-3487.
- [4] 邱权,陈雯莉.三峡库区小江流域消落区土壤微生物多样性[J].华中农业大学学报,2013,32(3):15-20.
- [5] 储立民,常超,谢宗强,等.三峡水库蓄水对消落带土壤重金属的影响[J].土壤学报,2011,48(1):192-196.
- [6] 王晓阳,傅瓦利,张蕾,等.三峡库区消落带土壤重金属Zn的形态分布特征及其影响因素[J].地球与环境,2011,39(1):85-90.
- [7] 黄光明,周康民,汤志云,等.土壤和沉积物中重金属形态分析[J].土壤,2009,41(2):201-205.
- [8] 雷鸣,廖柏寒,秦普丰.土壤重金属化学形态的生物可利用性评价[J].生态环境,2007,16(5):1551-1556.
- [9] IMPELLITTERI C A, SAXE J K, COCHRAN M, et al. Predicting the bioavailability of copper and zinc in soils: modeling

- the partitioning of potential bioavailable copper and zinc from solid to soil solution[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2003, 22(6): 1380-1386.
- [10] FEMANDEZ A J, TENERO M, BARRAGEN F J, et al. An approach to characterization of sources of urban airborne particles through heavy metal speciation [J]. *Chemosphere*, 2000 (2): 123-136.
- [11] SASTRE J, HEMANDEZ E, RODRIGUEZ R, et al. Use of sorption and extraction tests to predict the dynamics of the interaction of trace elements in agricultural soils contaminated by a mine tailing accident[J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 329(1/3): 261-281.
- [12] 王月容, 卢琦, 周金星, 等. 洞庭湖退田还湖区不同土地利用方式下土壤重金属分布特征[J]. *华中农业大学学报*, 2011, 30(6): 734-739.
- [13] 李其林, 黄昀, 刘光德, 等. 三峡库区主要土壤类型重金属含量及特征[J]. *土壤学报*, 2004, 41(2): 301-304.
- [14] 黄昀, 周优良, 李道高, 等. 三峡库区柑橘园土壤重金属行为特征研究[J]. *中国生态农业学报*, 2005, 13(3): 45-47.
- [15] 傅杨武, 陈明君, 祁俊生. 重金属在消落带土壤水体体系中的迁移研究[J]. *水资源保护*, 2008, 24(5): 8-11.
- [16] 王迪友, 邓文强, 杨帆. 三峡水库消落区生态环境现状及生物治理技术[J]. *湖北农业科学*, 2012(5): 865-869.
- [17] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 3 版. 北京: 中国农业出版社, 2000.
- [18] 黄昌勇. 土壤学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.

Changes of soil heavy metal forms of Three-Gorges Reservoir water-level fluctuation zone under the flooding simulation

GUO Pei¹ ZHU Qiang¹ WANG Su-mei¹ HU Hong-qing¹
HU Lian² WAN Cheng-yan² ZHANG Zhi-yong²

1. *College of Resource and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China;*

2. *Institute of Hydroecology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430079, China*

Abstract Soil samples on Xiaojiang watershed water-level fluctuation zone in the Three Gorges Reservoir Area were collected for the study. By simulation incubation and chemical analysis, the basic physical-chemical properties of soils and the changing forms of heavy metals (Fe^{2+} , Mn^{2+} , available Cu and Zn) were examined in continuous anoxic conditions. The results showed that flooding increased the contents of the Fe^{2+} , Mn^{2+} , available Cu. The contents increased on average from 58.88, 35.26, 0.96 mg/kg to 1383.8, 782.7, 1.73 mg/kg, respectively. After 15 days' flooding, the contents of available Zn in both Gaoyang and Yanglu increased at the rates of 12.18% and 10.15%, but the other forms decreased at the rates of 7.12% and 3.69%. After 30 days' flooding, the contents of available Zn increased with the increment rate ranging from 10.9% to 46.6%. The changing form of heavy metals were influenced by the basic physical and chemical properties of soils.

Key words water-level fluctuation zone; soil heavy metals; content; waterlogged incubation; Three Gorges Reservoir

(责任编辑: 陆文昌)