

模拟酸雨及施磷对水稻土中汞的淋溶特性 影响研究^①

陶春军¹,周涛发²,李湘凌²,陈永宁¹,陈兴仁¹,贾十军¹,陈富荣¹,袁峰²

(1 安徽省地质调查院,安徽合肥 230001)

(2 合肥工业大学资源与环境工程学院,安徽合肥 230009)

摘要:采用 pH3.0、pH4.5 与对照 pH 5.6 的 3 种模拟酸雨淋溶土柱的方法,研究了酸雨及含磷酸雨淋溶下合肥市郊水稻土中汞的释放特征与规律。结果表明:经过相当于 1980 降水量的淋溶后,汞释放量总体上是随着酸雨强度增加累积淋溶量的增加。酸雨作用下,施磷量越多土壤中汞的淋失总量越大。在酸雨及施磷条件下,大兴地区黄褐土 Hg 较义城地区水稻土易于淋失。

关键词:酸雨;水稻土;磷;淋溶

中图分类号:SI53.6

文献标识码:A

除了重金属外,酸雨也对土壤环境质量有较大影响。因此,酸雨和重金属的复合污染是一个现实的环境问题^[1-2]。在酸性土壤地区,酸雨加速了土壤和地表水的酸化进程,而环境酸化又促进了重金属的环境活性和迁移性,导致土壤中重金属污染问题进一步严峻。

目前,针对酸雨或者重金属的单一污染研究国内外学者已做了大量的研究工作^[3-5]。关于酸雨长期作用对土壤中重金属化学行为的影响研究也有少量报道^[6-7]。然而从复合污染的角度对土壤系统中酸雨及磷对重金属释放影响的研究很少。合肥地区既是工业厂矿密集区,又是酸性土壤和酸雨主要分布区。针对合肥市郊土壤中汞污染局部比较明显^[8],笔者通过模拟实验,研究了酸雨及磷对合肥市郊典型水稻土中汞释放的影响,研究结果有助于探明酸雨地区水稻土中汞的环境化学行为,从而为阐明水稻土生态环境中汞在土壤-植物中的分配机制、汞污染防治以及为在酸雨地区农田施用磷肥的风险性评价及指导农业施磷肥提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 主要仪器

兰格恒流蠕动泵(型号 YZ1515X)、等离子发射光谱仪 ICP-MS。

① 收稿日期:2007-12-29

基金项目:中国地质调查局国土资源大调查项目(编号 JH2005-3)和安徽省优秀青年科技基金资助。

第一作者简介:陶春军(1982~),汉族,男,江苏人,安徽省地质调查院物化探所。

1.2 供试土壤

供试土壤采集于 2005 年 7 月到 8 月间,田间无水。考虑到不同的土地利用类型及所在区域的代表性,并兼顾样点的均匀性,土壤混合样品采自耕作层,采样深度为 0~20 cm。组成混合样的分点数根据采样方法、采样面积、地形条件和土壤差异性大小而定。采用多点取样混合成一个代表样的方法。采用梅花点法采集,混合样由 5 个以上分点样品组成。土壤样品倒在塑料薄膜上,将土块压碎、除去残根、杂物、铺成薄层,经常翻动,在阴凉、洁净、无污染处自然风干。风干土样用有机玻璃棒或木棒压碎后过 2 mm 尼龙筛,去掉 2 mm 以上的砂砾和植物残体。将上述风干细土反复按四分法弃取,最后土样进一步磨细,通过 20 目尼龙筛,备用。

合肥市郊义城镇地区是典型的农业基地而大兴镇地区是典型的工业重镇。考虑到代表性,供试的土壤样品为合肥市郊两种主要土壤,分别是义城地区水稻土(Y3)和大兴地区黄褐土(Y5),其污染元素含量及部分理化性质及重金属元素含量(表 1)。

表 1 土壤等温吸附实验样品污染元素含量及部分理化性质

Table 1 Contamination elements and part physical and chemical property of soil isothermal adsorption experimental samples

样号	Hg 10 ⁻⁹	Cd 10 ⁻⁶	Pb 10 ⁻⁶	As 10 ⁻⁶	有机质 10 ⁻²	CEC (cmol(+)/kg)	pH	Eh	Ec	Fe ₂ O ₃ 10 ⁻²
Y3	44	95	23.9	7.1	1.32	18.10	5.92	60	72.7	3.26
Y5	95	122	29.5	8.1	1.43	18.70	5.45	76	105.6	3.84

1.3 淋溶实验

1.3.1 酸雨配置

根据雨水样品的化学成分分析^[9],模拟酸雨的化学组分应与自然降水中雨水的化学组分相近。根据合肥市多年降雨阴离子组成中硫酸根离子 SO₄²⁻与硝酸根离子 NO₃⁻质量比为 4:1 的酸雨特征,合肥酸雨化学组成为典型的硫酸型酸性降水,酸雨中主要化学组成为 SO₄²⁻、NO₃⁻和 Ca²⁺、NH₄⁺^[10]。酸雨用 H₂SO₄、HNO₃ 和去离子水采用逐步释稀法来配制,其中 H₂SO₄和 HNO₃的摩尔浓度比为 4:1。酸雨的 pH 值设 3 个处理:pH3.0 和 pH4.5,并同时配制 pH5.6 的溶液作为对照,每个处理设有 2 个重复。其它离子的含量为 Ca²⁺33 mol/L;NH₄⁺44 mol/L;Cl⁻21 mol/L。

1.3.2 实验装置

淋溶柱由内径 D3.9 cm、高 H25 cm 的有机玻璃柱加工而成。土柱按接近土壤的实际密度充填。考虑到实际淋溶主要发生在表土层,因此,充填高度按表土层取样全高加上心土层及底土层取样半高充填。分别称取义城地区水稻土 166 g、大兴地区黄褐土 142 g(烘干重)加入土柱。

1.3.3 实验设计

合肥地区区域降水量为 900~1 100 mm(取 1 100 mm)^[8],蒸发率按 40% 计,净淋溶量为 660 mm,用蠕动泵控制淋溶速率为 15 mL/h(360 mL/d)。

土壤装柱完成后,加入一定量去离子水浸泡土壤,达到田间持水量后,进行淋溶实验,淋溶量为 1 980 mm(3 年净淋溶雨量)。淋溶过程中按照一定的淋溶量(200 mL、250 mL、380 mL、380 mL、380 mL、380 mL、395 mL)间隔收集淋出液,在中国地质大学(武汉)地质过程与

矿产资源国家重点实验室用 ICP-MS 测定淋溶液的元素浓度。

上述实验中,淋溶液 pH 值根据合肥地区降雨统计数据,选择 4.5 代表合肥实际酸雨 pH 值;淋溶液中采用磷酸二氢钾盐溶液配制,根据实际田间施磷情况,设定有效磷浓度分别为 5 mg/L(少量施磷量 SP)、15 mg/L(平均施磷量 JP)代表实际田间施磷量、25 mg/L(多量施磷量 DP)。

1.4 数据处理方法

所有分析数据均进行正态分布检验。正态分布检验用 MATLAB 完成。所有数据相对误差大于 5% 的实验结果剔除。分析软件用 SPSS 及 EXCEL。以上所有淋溶试验均设 3 个平行实验。

2 结果与讨论

2.1 酸雨对汞的累积淋溶量的影响

酸雨条件下两种土壤淋溶液中汞累积淋溶量变化规律的模拟实验结果见图 1。义城地区水稻土和大兴地区黄褐土在不同 pH 值模拟酸雨淋溶作用下,pH 值对 Hg 累积淋溶量影响较为明显。义城土 pH 值越高 Hg 累积淋溶量越大,而大兴土 pH 值越低 Hg 累积淋溶量越大。

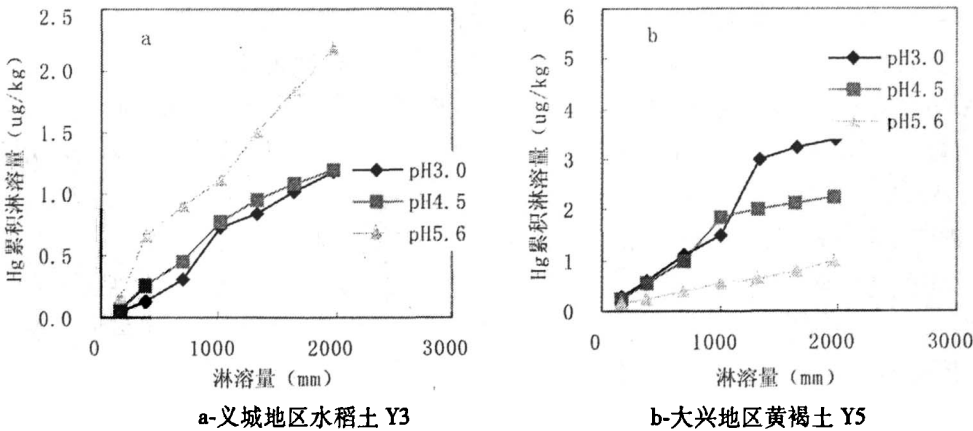


图 1 Hg 淋溶液中元素累积淋溶量变化
Fig. 1 Hg accumulation leaching amount variation in leaching solution

义城地区水稻土在不同 pH 值模拟酸雨淋溶作用下,pH 值对 Hg 累积淋溶量影响较为明显,pH 值越高 Hg 累积淋溶量越大。在 pH 3.0、pH 4.5 及 pH 5.6 的淋溶作用下,经过相当于大约 3 年(1 980 mm)降水的淋溶后,Hg 累积释放量分别为 1.18×10^{-3} 、 1.19×10^{-3} 、 2.17×10^{-3} mg/kg,分别占水稻土中 Hg 含量的 1.24%、1.25% 和 2.29%。pH 3.0 与 pH 4.5 模拟酸雨 Hg 累积释放量基本相当,分别降低为参照样淋失量的 54.18% 和 54.67% (以 pH 5.6 为参照)。

大兴地区黄褐土在不同 pH 值模拟酸雨淋溶作用下,pH 值对 Hg 累积淋溶量影响较为明显,pH 值越低 Hg 累积淋溶量越大。在 pH 3.0、pH 4.5 及 pH 5.6 的淋溶作用下,经过相当于约 3 年(1 980 mm)降水的淋溶后,Hg 累积释放量分别为 5.59×10^{-3} 、 2.26×10^{-3} 、 1.0×10^{-3} mg/kg,分别占黄褐土中 Hg 含量的 0.43%、0.67% 和 0.70%。pH 3.0 模拟酸雨使得

Hg 累积释放量提高为参照样淋失量的 358.59% (以 pH 5.6 为参照), 而 pH 4.5 模拟酸雨使得 Hg 累积释放量提高为参照样 pH 5.6 淋失量的 225.92%。同时实验结果还显示, 大兴地区黄褐土中 Hg 较义城地区水稻土易于淋失。大兴黄褐土 Hg 较义城水稻土易于淋失, 但是义城水稻土 Hg 淋失量受酸雨影响较大。

2.2 酸雨强度影响水稻土中汞释放的机理分析

酸性降水溶液导致重金属更多地进入土壤溶液中, 而土壤水溶液的酸化导致重金属离子以水合离子形态存在, 具有更高的生物活性和化学活性, 酸雨明显加强了土壤中重金属的下渗迁移能力^[11]。

本次实验的供试土壤均为酸性土壤, 模拟酸雨淋洗作用下, 模拟土壤柱中重金属淋出强度随模拟酸雨酸度增加而增强。由于模拟酸雨 pH 5.6 酸度较弱, 模拟柱大兴土壤中重金属 Hg 淋出量明显低于 pH 4.5 和 pH 3.0, pH 4.5 时模拟柱土壤中重金属 Hg 淋出量又明显低于 pH 3.0, 说明模拟酸雨淋洗对大兴土壤中重金属 Hg 淋出量影响明显。不同类型土壤中 Hg 的释放对酸雨的反应不同, 对义城地区水稻土, 酸雨酸性越强反而对土壤中 Hg 的释放规律与大兴土壤不完全一致。从图 1 可以看出, 大兴地区较义城地区酸雨更容易从土壤中将重金属 Hg 的淋出。酸雨明显促进了土壤中背景值含量重金属 Hg 的生态危害效应, 酸雨对义城地区和大兴地区土壤中重金属 Hg 污染化学过程产生了非常明显的影响。

实验中, 酸雨强度增大促进 Hg 的释放, 主要是由于酸雨向水稻土中输入 H^+ 的原因, 导致土-水系统的 pH 值降低。pH 降低, 提高了重金属氢氧化物或氧化物的溶解度, 从而表现出酸雨对水稻土汞元素释放的促进作用。 H^+ 浓度增加, 降低了土壤胶体对汞可溶态离子的吸附量。另外, 酸雨作用下土壤中活性铝含量大大提高^[11], 使 Hg 吸附量下降, 解吸量增加^[13], 从而使汞元素的释放量增加。

2.3 酸雨作用下磷对汞的累积淋溶量的影响

酸雨作用下磷对两种土壤淋溶溶液中汞累积淋溶量变化规律模拟实验结果见图 2。大兴地区黄褐土在不同施磷条件淋溶作用下, 施磷增加 Hg 累积释放量增加; 而义城地区水稻土在不同施磷条件淋溶作用下, 施磷增加 Hg 累积释放量降低。

义城地区水稻土在少磷、均磷和多磷条件淋溶作用下, 经过相当于 1 120 mm 左右降水的淋溶后, Hg 累积释放量分别为 5.07×10^{-3} 、 2.45×10^{-3} 、 3.19×10^{-3} mg/kg, 分别占水稻土中 Hg 含量的 5.34%、2.48% 和 3.35%。多磷条件下 Hg 累积释放量降低为少磷条件下的 62.86%, 均磷条件下 Hg 累积释放量降低为少磷条件下的 48.38%。

大兴地区黄褐土在少磷、均磷和多磷条件淋溶作用下, 施磷增加 Hg 累积释放量增加, 在少磷、均磷和多磷条件淋溶作用下, 经过相当于约 3 年 (1 980 mm) 降水的淋溶后, Hg 累积释放量分别为 2.14×10^{-3} 、 3×10^{-3} 、 3.57×10^{-3} mg/kg, 分别占黄褐土中 Hg 含量的 2.14%、6.82% 和 8.12%。多磷条件下 Hg 累积释放量提高为少磷条件下的 167.29%, 均磷条件下 Hg 累积释放量提高为少磷条件下的 140.49%。

综上, 大兴黄褐土、义城水稻土 Hg 释放受施磷量多少影响不同, 大兴黄褐土增加施磷量可以促进 Hg 释放, 而义城水稻土增加施磷量抑制 Hg 释放。

2.4 磷影响水稻土中汞释放的机理分析

在 pH 值同为 4.5 的酸雨淋溶下, 含磷时土壤中 Hg 的淋失量比无磷时大。随着施磷量

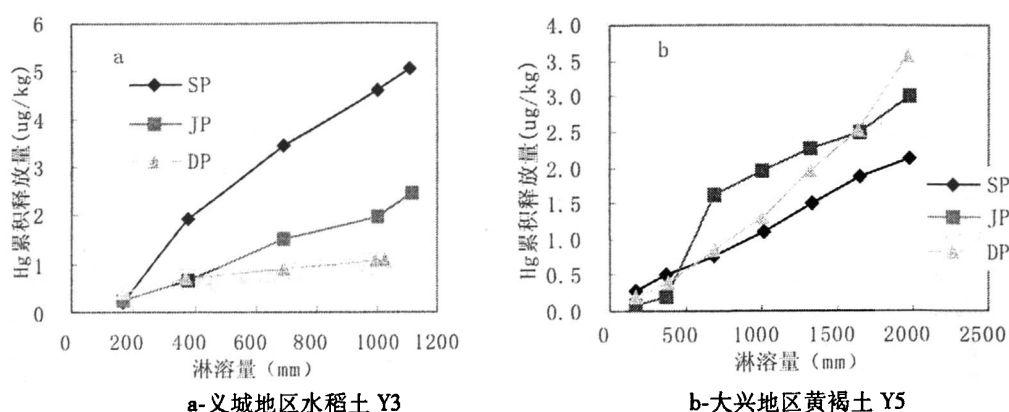


图2 Hg元素施磷淋溶模拟实验结果—淋溶液中元素累积淋溶量变化

Fig. 2 Hg accumulation leaching amount variation in leaching solution obtained

from simulated leaching test by applying phosphorus

SP-少磷条件(5 mg/L);JP-均磷条件(15 mg/L);DP-多磷条件(25 mg/L)

的增加,土壤中 Hg 的淋失总量在逐渐增加。由于磷能显著改变土壤胶体的表面性质,从而对各种重金属在土壤中的行为的影响较为突出。磷肥对重金属的作用机制既有直接的沉淀作用,也有间接的通过影响土壤胶体对重金属的吸附解吸行为影响土壤对重金属的淋溶,磷酸根离子存在对土壤吸附能力有抑制作用即吸附过程中产酸。磷酸根反应产生 H^+ 离子, H^+ 对重金属离子的竞争吸附作用加强了。在溶液中,磷酸根以 $H_2PO_4^-$ 、 HPO_4^{2-} 或 PO_4^{3-} 形态存在,产生磷酸,抑制土壤对重金属的吸附作用,使更多的重金属离子处于自由状态易于淋出。

另外,磷肥的施用降低了土壤中晶形氧化铁结合态、有机态以及碳酸盐结合态的重金属含量,使无定形氧化铁结合态、水溶态和交换态的重金属含量上升,还促进了土壤中重金属向易溶、易交换态的转化。磷酸根能与重金属形成沉淀而降低重金属的有效性。土壤供磷适中时,增施磷肥将明显增加重金属的积累。不同施磷条件对土壤中汞元素活性的影响不同,施磷量增加,土壤中 Hg 的淋失总量增加。

3 结论

(1)不同 pH 值模拟酸雨对水稻土中汞元素释放的影响不同。酸雨 pH 值越低,对土壤酸化影响越大。虽然酸雨强度增加对大兴地区黄褐土中 Hg 释放有促进作用,而义城水稻土中 Hg 释放规律相反,但在长期酸雨作用下,对水稻土中 Hg 释放有明显促进作用。

(2)酸雨作用下,不同施磷条件对水稻土中汞元素释放的影响不同。施磷对大兴地区黄褐土中 Hg 的释放有促进作用,而对义城地区水稻土,施磷量越多土壤中 Hg 的释放量越低。施磷总量越多,水稻土中 Hg 的淋失总量越大。

(3)在不同强度酸雨及各种施磷条件下,大兴地区黄褐土中 Hg 较义城地区水稻土易于淋失。具体机理在后续工作中将会进一步研究。

致谢:本研究部分工作在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室完成,研究过程中得到徐小磊教授和赵和仓高工的指导,特此表示感谢!

参考文献

- [1] 吕均良,李三玉,黄寿波. 模拟酸雨对葡萄叶片的生理伤害[J]. 园艺学报,1999,26(1):49-50.
- [2] 李书鼎,李雪莲. 土壤植物系统中重金属长期行为的研究[J]. 环境科学学报,2000,20(1):76-80.
- [3] Kahle H. Response of roots of trees to heavy metals[J]. Environmental and Experimental Botany,1993,33:99-119.
- [4] Liao B H, Seip H M, Larsen T. Response of two Chinese forest soils to acidic inputs: leaching experiment[J]. Geoderma, 1997,75:53-73.
- [5] Liao B H, Liu H Y, Lu S Q, et al. Combined toxic effects of Cd²⁺ and acid rain on *Vicia faba* [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2003,71(5):998-1004.
- [6] 成杰民,潘根兴,郑金伟,等. 模拟酸雨对太湖地区水稻土铜吸附-解吸的影响[J]. 土壤学报,2001,38(3):333-340.
- [7] Liao B H, Guo Z H, Probst A, et al. Soil heavy metal contamination and acid deposition: experimental approach on two forest soils in Hunan, southern China[J]. Geoderma, 2005,127(1-2):91-103.
- [8] 安徽省地质调查院. 合肥市江淮分水岭地区区域生态地球化学评价设计书[R]. 2005,2.
- [9] 丁国安,晓斌,房秀梅,等. 中国酸雨现状及发展趋势[J]. 科学通报,1997,42:169-173.
- [10] 刘丽,陈飞. 合肥市酸雨污染分析及控制对策研究[J]. 安徽化工,2002(4):30-31.
- [11] 陆雍森. 环境评价(第二版)[M]. 上海:同济大学出版社,1999.
- [12] 张兴昌,邵明安. 坡地土壤氮素与降雨、径流相互作用机理及模型[J]. 地理科学进展,2000,19(2):128-135.
- [13] 李世清,李生秀. 半干旱地区农田生态系统中硝态氮的淋失[J]. 应用生态学报,2000,11(2):240-242.

Leaching properties of Hg in paddy-soil under influence of acid rain and phosphorus

TAO Chun-jun¹, ZHOU Tao-fa², LI Xiang-ling², CHEN Yong-ning¹, CHEN Xing-ren¹,
JIA Shi-jun¹, CHEN Fu-rong¹, YUAN Feng²

(1 Anhui Institute of Geological Survey, Hefei, 230001, China)

(2 School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei, 230009, China)

Abstract

A soil leaching column experiment has been designed to investigate the release of Hg from paddy-soil in suburb of Hefei city under the influence of simulated acid rain. Compared with pH 5.6 rain, pH 3.0 and pH 4.5 acid rain were studied. Under leaching similar to 1980 mm rainfall in the experiment, the release of Hg from the paddy-soil increases with the increasing of the acid rain strength. Promoting the release of Hg can be due to the enhancement of the phosphate quantity increased. The release amount of Hg differs with soil types. The leaching effect is more remarkable for soil sample from Daxing area than for that from Yichen area.

Key words: acid rain; paddy-soil; phosphorus; leachate