

三峡库区消落区周期性干湿交替环境对土壤磷释放的影响

马利民^{1,2}, 张明¹, 滕衍行¹, 赵建夫^{1,2}

(1. 同济大学长江水环境教育部重点实验室, 上海 200092; 2. 重庆三峡研究院, 重庆 404020)

摘要:以三峡库区消落区典型江段万州断面为试验基地, 以释磷能力较强的紫色土为对象, 根据三峡水库消落带的“干湿交替”空间和时间特征, 进行万州断面土壤磷释放的实验室模拟试验, 分析了周期性“淹水-落干”干湿交替对土壤磷释放的影响。研究发现, 在“淹水-落干”干湿交替条件下各形态磷在水土界面释放的活性为: $\text{Ca}_2\text{-P}$ 、 $\text{Fe-P} > \text{Ca}_8\text{-P}$ 、 $\text{Al-P} > \text{O-P} > \text{Ca}_{10}\text{-P}$; T-P 在每次淹没时释放量递增, 从第 1 次的 $15.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 到第 3 次 $26.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 磷在持续淹水状态下释放的主要动力为 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 在水相的溶解和还原状态下 Fe-P 的释放, 其中 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 活性最高, 由淹水初期的 $14 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降至 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 左右; 而干湿交替条件下 P 的释放主要是氧化-还原条件变换下 Fe-P 的形态转换。淹水并不会使 O-P 释放, 但可以使 O-P 活化, 使其在落干氧化时转化为 Fe-P , 在下一次淹水时释放。研究发现每次淹水时土壤的有效磷水平都略有增加, 每次落干时较上次落干时有效磷水平降低。

关键词: 三峡库区; 消落区; 磷释放; 淹水; 落干

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)04-1035-05

Characteristics of Phosphorous Release from Soil in Periodic Alternately Waterlogged and Drained Environments at WFZ of the Three Gorges Reservoir

MA Li-min^{1,2}, ZHANG Ming¹, TENG Yan-hang¹, ZHAO Jian-fu^{1,2}

(1. Key Laboratory of Yangtze River Water Environment, Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Chongqing Institute of Three Gorges, Chongqing 404020, China)

Abstract: The water-fluctuation-zone (WFZ) of reservoir and big river had special environmental characteristics that were a joint of aquicolous and terrestrial ecological system. According to the WFZ's alternately waterlogged and drained environment, the control experiment for phosphorous release with purple alluvial soil of the water-fluctuation-zone (WFZ) at the Three Gorges Reservoir were carried out. Research was focused on the characteristics of phosphorous release from soil in the WFZ in periodic inundating-draining environment. Results showed that the release of T-P increased after each inundating process, from $15.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ at first time to $26.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ at third time. The activity of each phosphorous fraction at the water-soil interface in alternately inundating-draining conditions followed the sequence of $\text{Ca}_2\text{-P}$ 、 $\text{Fe-P} > \text{Ca}_8\text{-P}$ 、 $\text{Al-P} > \text{O-P} > \text{Ca}_{10}\text{-P}$. The main impetus of phosphorous release at continuing inundating condition was the solubilization of $\text{Ca}_2\text{-P}$ and the transformation of Fe-P at alternately oxidizing-deoxidizing conditions; and the main impetus of phosphorous release at alternately inundating-draining conditions was the latter. In addition, inundation could not make O-P release from the soil, but it activated O-P which transformed to Fe-P when drained and Fe-P could be released when inundated again. The activeness of $\text{Ca}_2\text{-P}$ was highest among all kinds of phosphorous, and its concentration is from $14 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ at beginning of inundated process to $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ at end of inundated process. The results showed there was an increase of activated O-P after each waterlogged period, and a decrease after each drained period.

Key words: Three Gorges Reservoir; water-fluctuation-zone; phosphorous release; inundate; drain

水库消落区是指因水库调度引起的库水位变动而在库周形成的一段特殊区域。消落区为水生生态系统和陆地生态系统的衔接过渡地带, 存在着一个复杂的季节性水淹环境中的土壤-植物系统。由于系统中存在着季节性干湿交替, 而其中伴随着土壤的物理化学性质、氧化、还原状态、厌氧、好氧状态、植物生长状态、微生物生态环境^[1~3]等一系列复杂情况变化, 这些变化对土壤中磷等污染物的释放、转移及转化有十分复杂的影响。水体富营养化是全球人工水库共同面对的一个科学难题^[4]。消落区土壤是水体营养盐的重要来源, 沉积物释磷量的多少并不

与沉积物中的含磷总量成比例关系^[5]。沉积物中磷的结合态及形态之间的相互转化是控制沉积物-水界面间磷循环的一个主要因子^[6,7]。因此, 了解消落区土壤中磷的形态变化规律, 对水体营养状况的研究和控制是非常重要的^[8]。

三峡水库属特大型年调节水库, 建成后将在库

收稿日期: 2007-04-23; 修订日期: 2007-08-20

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2006BAJ08B01); 国家“十五”科技攻关重大项目(2003BA808A17); 同济大学污染控制与资源化国家重点实验室基金项目

作者简介: 马利民(1968~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为生物地球化学、污染环境生物修复, E-mail: lmma@mail.tongji.edu.cn

周形成垂直距离为 30 m、面积 440 km² 的消落区^[9,10].消落区受江水淹没和暴露交替、泥沙冲淤交替的交互作用影响,具有独特的自然环境过程.以往的研究表明,磷是长江水体富营养化控制因子,这一过程对水库的水质有何影响,值得关注.因而,研究消落区土壤在干湿交替下对水体富营养化的贡献、进而分析库区富营养化趋势及区域生态修复具有重要意义.本研究以三峡库区消落区典型江段——万州断面为试验基地,选取释磷能力较强的紫色冲积土,根据三峡水库消落区的水位空间和时间特征,围绕“干湿交替”的特征进行土壤磷释放的实验室模拟试验,分析周期性“淹水-落干”干湿交替对土壤磷释放的影响,讨论了消落区土壤磷释放的规律,以期为对水库的环境影响提供新的认识,并进一步了解三峡库区土壤环境质量演变过程.

表 1 供试土壤理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of test soil									
pH	有机质 /g·kg ⁻¹	CaCO ₃ /g·kg ⁻¹	TN /mg·kg ⁻¹	TP /mg·kg ⁻¹	Olsen-P /mg·kg ⁻¹	Mehlich-Ⅲ P /mg·kg ⁻¹	Feox /mg·kg ⁻¹	Alox /mg·kg ⁻¹	DPS (磷吸持饱和度)/%
7.78	21.22	57.15	848.5	741	20.45	54.37	968.2	643.7	18.12

表 2 万州段江水基本性质/mmol·L⁻¹

Table 2 Properties of river water in Yangtze River at Wanzhou/mmol·L ⁻¹						
Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
0.697	0.435	0.241	0.079	0.152	0.118	2.197

1.3 试验方法

1.3.1 土壤样品的分析方法

试验中供分析土壤样品分为风干样和鲜样,鲜样保存于实验室 4℃冰箱中.风干样的处理步骤为:将鲜样清除砂石,植物残体后在室内混匀风干,过 200 目筛.

(1)总磷(TP) 硫酸-高氯酸消化法,过滤后钼锑抗比色法测定.

(2)有效磷(Olsen P 和 Mehlich-Ⅲ P) 用 0.5 mol/L NaHCO₃ (pH 8.5),土液比 1:20,在 25℃ ± 1℃ 下振荡 30 min,过滤后钼锑抗比色法测定溶液中磷的浓度为 Olsen-P;取 2.500 g 土样于 PVC 离心管中,加入 25 mL Mehlich-Ⅲ P 浸提剂,在 25℃ ± 1℃ 下振荡 5 min,过滤后用钼锑抗比色法测定溶液中磷的浓度为 Mehlich-Ⅲ P, Mehlich-Ⅲ P 浸提剂的组成为 0.2 mol/L CH₃COOH + 0.25 mol/L NH₄NO₃ + 0.015 mol/L

1 材料与方法

1.1 研究地点

本研究以重庆三峡研究院万州消落带研究实验区中典型的库区消落带生境特性的地点为实验地点.实验室研究基地于 2003-08 建设在地处三峡腹地的重庆市万州区五桥新田乡(N30°43′41.0″,E108°25′42.0″),占地 12 hm².

1.2 研究材料

土壤样品取自万州新田镇野外试验基地三峡水库初期蓄水前河岸,取自地表 0 ~ 10 cm 淤积土充分混合,土壤呈紫色,粘粒较少,理化性质如表 1 所示.

模拟试验用水以蒸馏水为主,保存土壤和部分对比试验水采用万州江段新田镇断面的江水,其基本性质如表 2 所示.

NH₄F + 0.013 mol/L HNO₃ + 0.001 mol/L EDTA, pH 2.5.

(3)无机磷形态的分级 无机磷的分级采用顾益初提出的连续浸提法^[11,12],分析方法为:称取备用土壤样品 1.000 g,依次以 0.25 mol/L NaHCO₃、0.5 mol/L NH₄Ac、0.5 mol/L NH₄F + 0.8 mol/L H₃BO₃、0.1 mol/L NaOH + 0.05 mol/L Na₂CO₃、0.3 mol/L 柠檬酸钠 + 1 g 连二亚硫酸钠 + 0.5 mol/L NaOH、0.25 mol/L H₂SO₄ 为浸取剂,进行连续浸提,离心分离后进行测试,分别得到 6 种形态的无机磷(表 3): Ca₂-P、Ca₈-P、Al-P、Fe-P、O-P、Ca₁₀-P.

(4)有机磷 土壤经 550℃灼烧,使有机磷化合物转化为无机态磷,然后与未经灼烧的同一土样,分别用 0.4 mol/L 硫酸浸提后用钼锑抗比色法测定磷量,所得结果的差值即为有机磷.

1.3.2 模拟淹水实验

模拟淹水条件下,取供试土壤进行连续“淹水-落干”的干湿交替实验,测定磷的形态及释放吸持性能干湿交替下的变化.取风干土样 0.8 kg 分别放入直径为 13.6 cm、体积为 5 L 的玻璃试剂瓶中做淹水

表 3 土壤磷形态/mg·kg⁻¹

Table 3 Results of phosphorus forms in soil tested/mg·kg ⁻¹									
Ca ₂ -P	Ca ₈ -P	Ca ₁₀ -P	Fe-P	O-P	Al-P	无机磷	有机磷	TP	消解法 TP
14.1	42.2	302.5	24.4	227.3	16.2	626.7	133.6	760.3	741.5

释放试验,土层深度约为 6 cm,加入 4 L 蒸馏水浸泡.释放试验所用 PVC 容器外面覆厚度 4 mm 的纸以避光.每次淹水 4 周,然后排干上覆水并风干 4 周,测定鲜样和风干样的磷的形态.如此反复 3 次.实验做 3 个处理,每个样品做平行样,取平均值做分析用.

样品分析:①在第 1 次淹水期间在 1、2、5、7、14、21 和 28 d 分别测定土壤鲜样的磷形态.②分别测定 3 次淹水和风干后土壤鲜样和风干样的磷形态、有效磷及等温吸附解吸性能.

2 结果与讨论

2.1 持续淹水还原条件下磷形态的变化

在第 1 次淹水其间持续观察土壤各形态磷的变化(图 1),发现各形态磷变化有相当的差异. $\text{Ca}_2\text{-P}$ 活性最高,在淹水第 1 d 由 $14\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 降至 $4\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,但在 10 d 左右略有上升并维持稳定. $\text{Ca}_8\text{-P}$ 略有减少,但并不显著.

Fe-P 是磷释放的主要动力,在开始 5 d 内下降较少,但在 1 周左右开始持续减少. Fe-P 的释放是由于土壤溶解氧逐渐耗尽致使 Eh 较低,使其还原释放. Al-P 开始时略有下降,但 10 d 后开始缓慢上升.

研究发现在持续淹水条件下 Al-P 在开始时下降,随后又有所上升.前人研究表明,湖泊沉积物在相当长时间内, Al-P 和 Fe-P 存在一个转化过程,沉积物中的 Al-P 将逐渐转化成 Fe-P ^[6,7,13].因此,这种现象可能是由于其他形态的磷转化为 Al-P 造成的.

O-P 、 $\text{Ca}_{10}\text{-P}$ 性质稳定,其中 O-P 在淹没过程保持 $30.2\sim30.3\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间, $\text{Ca}_{10}\text{-P}$ 在 $3.29\sim3.31\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,几乎没有变化.各形态磷在淹水过程中变化不一,但 T-P 是降低的,土壤磷有一定的释放.

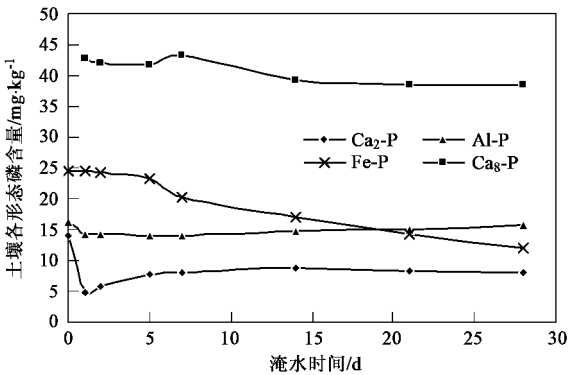


图 1 各形态磷随淹水时间变化

Fig.1 Contents of different forms of phosphorus varied with inundating time

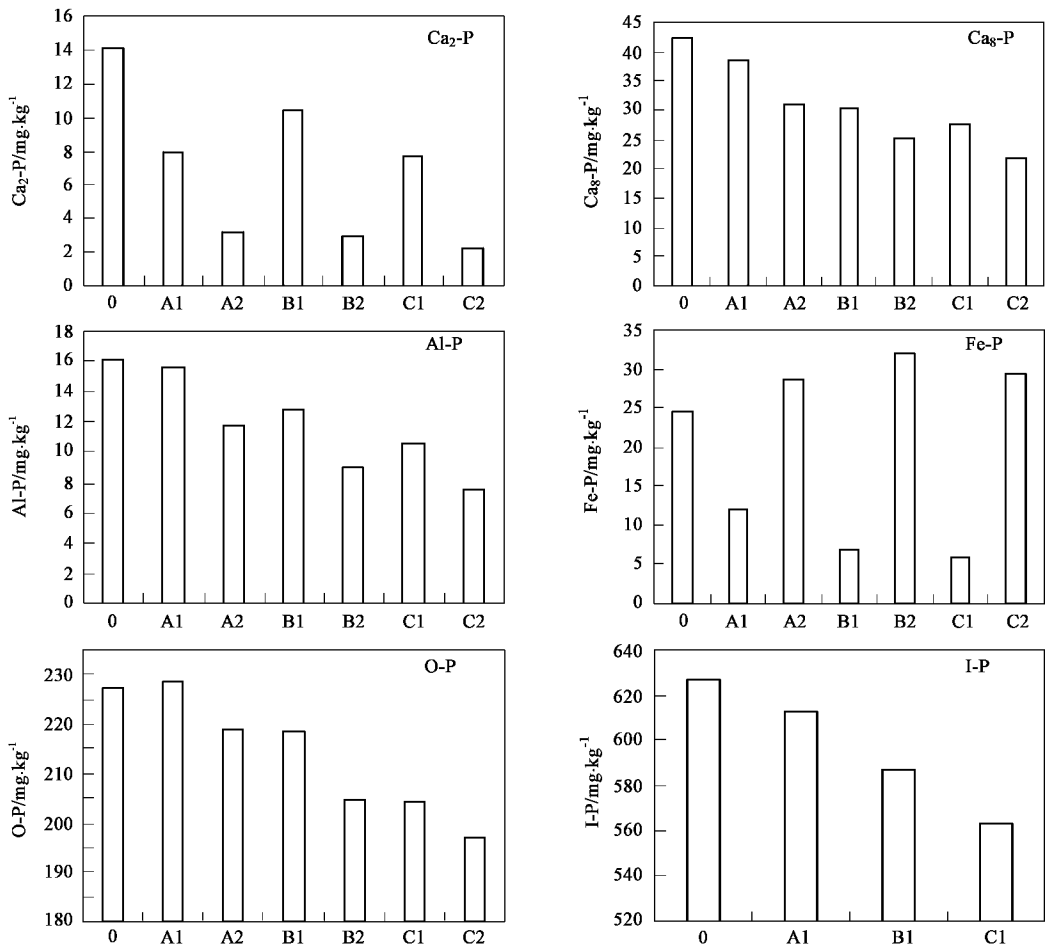
在本试验研究中,土壤的释磷主要是 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 和 Fe-P , Al-P 释放并不显著.顾益初等^[11]研究不同形态磷源在石灰性土壤中的有效性,认为 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 型的磷源应该是有效的磷源; Al-P 型磷源有很好的持续供磷能力, $\text{Ca}_8\text{-P}$ 型和 Fe-P 型磷酸盐大致相当于二级有效磷源,与本研究结论基本一致.

2.2 周期性“淹水-落干”条件下磷形态的变化

在比较每次“淹水-落干”周期鲜样和干样品各形态磷时(图 2)可以看出:① T-P 在每次淹没时释放量递增,第 1 次 $15.4\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,第 2 次 $19.6\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,第 3 次 $26.5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,说明每次“淹没-落干”磷的释放略有增大,但未达到显著水平;② $\text{Ca}_2\text{-P}$ 总体上减少,在第 1 次淹水前后由 $14.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 减少到 $3.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,以后在淹水时增加,干燥时减少,但干燥后水平均低于初始未淹水时;③ $\text{Ca}_8\text{-P}$ 和 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 有同样的变化规律,但不如 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 变化显著,淹水时 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 几乎没有变化,但在干燥时减少,因而 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 在交替淹水过程中持续减少;④ Al-P 在淹水期间略有增加,干燥时略有减少,但变化不显著;⑤ Fe-P 在淹水时剧烈减少,干燥时急剧增加,且每次淹水和干燥时量基本相等,如第 1 次淹水其间 Fe-P 由 $24.4\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 减少到 $12.0\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,在淹水后回升到 $28.6\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.这主要是由于土壤淹水时 Eh 降低,造成铁被还原($\text{Fe}^{3+}\rightarrow\text{Fe}^{2+}$),造成 Fe-P 溶解.而在干燥过程中 Eh 升高,还原性铁重新被氧化($\text{Fe}^{2+}\rightarrow\text{Fe}^{3+}$)形成 Fe-P ,因此淹水土壤的 Fe-P 低于干燥土壤;⑥ O-P 在每次淹水期间没有变化,但落干时略有减少,第 1 次淹水干燥后由 $228.6\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 减少到 $218.8\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,第 2 次淹水干燥后由 $218.6\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 减少到 $204.3\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,虽然 O-P 作为难以释放的磷源存在,但在本试验中,笔者发现 O-P 在干燥后减少的量和 Fe-P 在干燥后增加的量相当, O-P 可能作为 Fe-P 的有效蓄积库,随着氧化还原条件的转换以 Fe-P 的形式释放出来;⑦ $\text{Ca}_{10}\text{-P}$ 在淹水干燥期间没有变化.

2.3 活性磷在干湿交替条件下的变化

第 1 次淹水时土壤 Olsen-P 由 $20.3\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 上升到淹水时 $29.8\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,增加了 46.8%,干燥后降至 $22.0\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,土壤有效磷水平在淹水时增加,干燥后降低(图 3),这与以往的研究结果相符;通过研究发现每次淹水时土壤的有效磷水平都略有增加,3 次淹水时 Olsen-P 水平分别为 29.8、33.1 和 $34.6\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,但每次落干时相较上次落干时有效磷水平降低,3 次淹水干燥后有效磷水平分别为 22.0、18.4



图中横坐标中 0 表示初始, A1、A2 分别表示第 1 次淹水、落干, B1、B2 分别表示第 2 次淹水、落干, C1、C2 分别表示第 3 次淹水、落干, 下同

图 2 周期性“淹水-落干”条件下磷形态的变化

Fig.2 Phosphorus forms varied in periodic inundating-draining condition

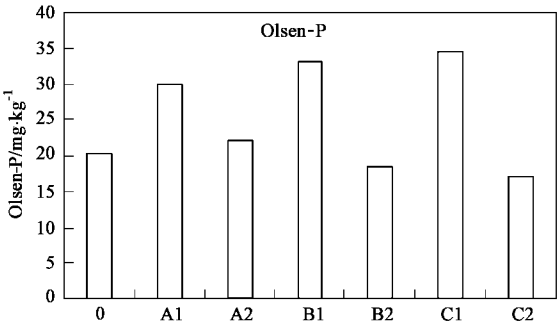


图 3 Olsen-P 在干湿交替下变化

Fig.3 Contents of Olsen-P varied in alternately waterlogged and drained condition

和 $16.9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 最后一次淹水后相较于初始时 Olsen-P 水平低 16.7%。

3 结论

(1) 研究了周期性“淹水-落干”干湿交替对土

壤磷释放的影响, 表明在淹水时土壤处于还原条件, 落干时处于氧化状态. 各形态磷在水土界面释放的活性顺序为 $\text{Ca}_2\text{-P}$, $\text{Fe-P} > \text{Ca}_8\text{-P}$, $\text{Al-P} > \text{O-P} > \text{Ca}_{10}\text{-P}$.

(2) 消落区土壤中磷释放的主要动力表现为: 在持续淹水状态下 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 在水相的溶解和还原状态下 Fe-P 的释放; 而干湿交替条件下 P 的释放主要是氧化-还原条件变换下 Fe-P 的形态转换.

(3) 消落区土壤中 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 、 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 存在同时消长关系, 但 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 释放较快, $\text{Ca}_8\text{-P}$ 则缓慢的释放, 对 Ca 结合态磷来讲 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 是 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 的主要蓄积库. 淹水并不会使 O-P 释放, 但可以激活 O-P, 使其在落干氧化时转化为 Fe-P , 在下次淹水时释放. 因此, 可以认为 O-P 是 Fe-P 的主要蓄积库.

(4) 消落区土壤中主要释放形态: 磷在落干时 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 、 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 、 Al-P 、 O-P 减少, 而 Fe-P 增加, Fe-P 在淹

水时转化为高活性的 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 和中稳态磷,且 Fe-P 和中稳态磷以 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 的形态释放出来.

(5)研究发现每次淹水时土壤的有效磷水平都略有增加,每次落干时相较上次落干时有效磷水平降低.

参考文献:

[1] Nichol T D. Rhizosphere microbial populations in contaminated soils [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1997, **95**(14):165-176.

[2] Ryan K M, Mary K F. Phenanthrene—Degradar community dynamics in rhizosphere soil from a common annual grass [J]. *J Environ Qual*, 2000, **29**: 584-592.

[3] Reilley A, Banks M K, Schwab A E. Dissipation of PAHs in the rhizosphere[J]. *J Environ Qual*, 1996, **25**: 212-219.

[4] David L C. The role of phosphorus in the eutrophication of receiving water: a review [J]. *J Environ Qaul*, 1998, **27**: 261-266.

[5] 范成新, 秦伯强, 孙越. 梅梁湖和五里湖水-沉积物界面的物质交换[J]. *湖泊科学*, 1998, **10**(1): 73-78.

[6] Pote D H, Daniel T C, Nichols D J, *et al.* Relationship between phosphorous in three Ultisols and Phosphorous concentration in runoff [J]. *J Environ Qual*, 1999, **28**: 170-175.

[7] Hooda P S, Rendell A R, Edwards A C, *et al.* Relating soil phosphorus indices to potential phosphorus release to water[J]. *J Environ Qual*, 2000, **29**: 1166-1171.

[8] 汪家权, 孙亚敏, 钱家忠, 等. 巢湖底泥磷的释放模拟实验研究[J]. *环境科学学报*, 2002, **22**(6):738-742.

[9] 牛志明, 解明曙. 三峡库区水库消落区水土资源开发利用的前期思考[J]. *科技导报*, 1998, **4**:61-62.

[10] 肖文发, 李建文, 于长青, 等. 长江三峡库区陆生动植物生态[M]. 重庆: 西南师范大学出版社, 2000. 1-88.

[11] 顾益初, 蒋柏藩. 石灰性土壤无机磷分级的测定方法[J]. *土壤*, 1990, **22**(2): 101-102.

[12] 中国土壤学会农业化学专业委员会编. 土壤农业化学常规分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 1983. 104.

[13] 傅庆红. 湖泊沉积物中磷的形态分析及其释放研究[J]. *四川环境*, 1994, **13**(4): 21-24.