

淋溶条件下低分子量有机酸对淋出液及三峡库区典型土壤性质的影响

杨茜^{1,2}, 卢越琴², 马玲莉², 魏世强¹

(1. 西南大学 资源环境学院 重庆市农业资源与环境研究重点实验室

三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400716; 2. 自贡市环境监测中心站, 四川 自贡 643000)

摘要: [目的] 研究低分子量有机酸(草酸、柠檬酸、酒石酸)作用下淋出液及土壤(紫色潮土和灰棕紫泥)性质的变化, 以期为三峡库区的环境管理提供参考和科学依据。[方法] 采用间歇式土柱模拟试验进行研究。[结果] 高浓度低分子量有机酸(≥ 50 mmol/L)能够破坏灰棕紫泥的酸碱缓冲体系, 当草酸、柠檬酸和酒石酸浓度 ≥ 50 mmol/L 时, 灰棕紫泥土壤 pH 值均从 8 左右降到了 4.11 以下; 而紫色潮土的缓冲性能较强, 经淋溶后土壤 pH 值变化不大, 仍然维持在 6.84~8.71 左右, 与空白处理差异性不显著。另外, 灰棕紫泥淋出液电导率变化较紫色潮土明显, 高浓度低分子量有机酸处理下, 灰棕紫泥淋出液电导率最高值达到了 34.400 mS; 灰棕紫泥在 3 种低分子量有机酸淋洗下淋溶出离子量的大小顺序为: 柠檬酸>酒石酸>草酸。[结论] 低分子量有机酸的酸解作用和络合作用是影响淋出液 pH 值、淋出液电导率和土壤 pH 值变化的主要原因, 并能够参与紫色潮土和灰棕紫泥的化学和生物化学过程。低分子量有机酸的存在对三峡库区水环境恶化存在一定的风险。

关键词: 土壤; 淋出液; pH 值; 电导率

文献标识码: A

文章编号: 1000-288X(2016)04-0175-07

中图分类号: 157

文献参数: 杨茜, 卢越琴, 马玲莉, 等. 淋溶条件下低分子量有机酸对淋出液及三峡库区典型土壤性质的影响[J]. 水土保持通报, 2016, 36(4): 175-181. DOI:10.13961/j.cnki.stbctb.20160520.001

Effects of Low-Molecular-Weight Organic Acids on Leachate and Soil Properties of Typical Soils Under Leaching Condition in Three Gorge Reservoir Areas

YANG Xi^{1,2}, LU Yueqin², MA Lingli², WEI Shiqiang¹

(1. College of Resources and Environment, Southwest University, Key Laboratory of Agricultural Resource and Environmental Research in Chongqing, Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-environment, Ministry of Education, Chongqing 400716, China; 2. Zigong Environmental Monitoring Center, Zigong, Sichuan 643000, China)

Abstract: [Objective] To provide references and scientific bases for environmental management of the Three Gorges Reservoir areas, the effect of three simple organic acids(oxalic acid, citric acid, tartaric acid) on the properties of leachate and soil(purple soil and grey-brown purple soil) were investigated. [Methods] leaching experiments were conducted using intermittent soil column in lab. [Results] Low-molecular-weight organic acids at high concentration(≥ 50 mmol/L) can upset the acid-alkaline buffer system of grey-brown purple soil. Either oxalic acid, citric acid or tartaric acid, when the concentration was higher than 50 mmol/L, pH value of grey-brown purple soil was observed declined from around 8 to lower than 4.11. Whereas, the buffer effect of purple soil behaved strong. soil pH value of it varied between 6.84 and 8.71 after leaching, no significant differences were observed with the contrast value of blank treatment. Electrical conductivity of grey-brown purple changed more obviously than the one of purple soil. In the treatments of high concentrations of low-molecular-weight organic acids, the highest electrical conductivity of grey-brown purple soil even

收稿日期: 2015-07-22

修回日期: 2015-09-28

资助项目: 国家自然科学基金项目“三峡库区消落带土壤磷素源—汇转换功能与风险评价”(41171198); 水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07104-003)

第一作者: 杨茜(1989—), 女(汉族), 四川省自贡市人, 硕士研究生, 研究方向为水污染控制。E-mail: liliyx123mm@163.com。

通讯作者: 魏世强(1963—), 男(汉族), 四川省乐山市人, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事环境化学和污染生态学方面的研究。E-mail: sqwei@swu.edu.cn。

reached 34.400 mS. The leached amount of ions by the three acids had a rank of citric acid > tartaric acid > oxalic acid. [Conclusion] The main reasons affecting pH value, electrical conductivity of leachate and soil pH value were acid splitting and complexing action of the low-molecular-weight organic acid. Meanwhile, the acid-participated chemical and biochemical processes of the purple soil and grey-brown purple soil were also important. The presence of low-molecular-weight organic acids has certain risk to water environment in the Three Gorge Reservoir areas.

Keywords: soil; leachate; pH value; electrical conductivity

三峡水电站建立以来,库区的水环境质量直接影响着我国长江中下游地区的水环境安全^[1]。三峡库区是一个特定的水陆变化区域概念^[2],随着三峡水库成功蓄水,发现库区局部地区已经出现了富营养化现象,生态问题逐步凸显,尤其是三峡库区消落带,是环境变化最为复杂的区域,因此是许多学者研究的重点。三峡库区消落带是在库区水位涨落过程中形成的一段特殊区域,三峡水库蓄水运行后,消落带土壤长期处于干湿交替的变换过程中,土壤性质会发生一系列变化,如有机质、酸碱度、氧化还原电位、微生物等,进而影响库区水质。

有机酸是在自然界广泛存在的化合物,有机物分解、植物生长代谢以及人为污染、大气沉降均可导致有机酸进入土壤,尤以有机质含量高的土壤和根际较为丰富^[3]。由于有机酸含有一个或多个羧基,它们往往具有较强的络合能力,并可与阴离子竞争吸附位点,从而起到减少土壤中一些元素的固定^[4-5]、提高其有效性和迁移性的作用^[6-7]。各种来源的有机酸进入土壤后,能够参与到土壤的化学与生物化学过程中^[8]而改变土壤性质,使土壤释放一些污染元素,导致库区生态环境恶化,从而对库区水质和水环境安全构成严重威胁^[9-10]。

目前,国内外关于有机酸对土壤影响的研究多集中在对土壤磷素^[3,5,11-13]、重金属^[14-15]、有机污染

物^[16]、土壤酸碱度^[17]等方面。三峡库区的研究则多集中在氮磷释放^[18]、重金属^[19]、库区地形地貌变化^[20]、水环境变化^[21]等方面,而关于有机酸对三峡库区水环境及消落带土壤影响的研究极少^[22-23]。三峡库区出落期间有大量植被生长,植物根系分泌、淹水腐解过程及周边工厂均可产生大量有机酸,有机酸的存在必定会对三峡库区土壤性质产生影响。因此,本研究以三峡库区紫色潮土和灰棕紫泥为研究对象,通过土柱淋溶模拟试验,研究有机酸淋溶后淋出液和土壤性质的变化,以期对三峡库区的环境管理提供参考和科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验土样采自高程 170 m 的开县紫色潮土和高程 160 m 的涪陵灰棕紫泥。两种库区土壤在出露期间生长植被均为野生草本。土样经去除植物残体等杂质后自然风干、磨细,其基本性质详见表 1。试验所用有机酸为草酸、柠檬酸和酒石酸,均为分析纯试剂^[24]。

3 种有机酸分别设置 5, 10, 50 和 100 mmol/L 共 4 个浓度梯度,分别标记为处理 1, 2, 3 和 4, 并设蒸馏水空白处理(pH 值为 7.13)作为对照。每个处理均重复 3 次。

表 1 供试土壤的基本理化性质

土壤类型	pH 值	有机质/(g · kg ⁻¹)	CEC/(cmol · kg ⁻¹)	总磷/(mg · kg ⁻¹)	有效磷/(mg · kg ⁻¹)
紫色潮土	8.34	10.11	14.77	382.83	4.20
灰棕紫泥	8.18	8.27	33.81	263.66	23.50

1.2 试验方法

采用间歇式土柱淋溶法,采用长 30 cm,内径 5.4 cm 的 PVC 管作模拟土柱^[22]。为了保证淋溶效果,土柱底部和土层上部均设置有由尼龙网、石英砂、尼龙网组成的承托层和布水层。土层高 20 cm,质量 600 g。淋溶前从土柱底部以上升流充去离子水以排除土柱内空气,防止试验开始后发生空气阻塞或形成短流。经过 10 d 静置,用不同浓度的低分子量有机酸进行淋溶试验,淋溶量以重庆市近几年的平均降雨

量^[25]和降雨平均入渗系数为依据进行设计,本试验设计的年降雨量为 1 200 mm,模拟 1.5 a 降雨量,扣除 30% 的降雨量通过地表径流循环后,确定模拟降雨量为 1.5 a 降雨量的 70%,即每个土柱总淋溶量为 3 L。试验每天淋溶 100 ml,每收集 300 ml 取样 1 次,共取样 10 次。淋出液取样后立即测定 pH 和电导率,淋溶完成后,土样风干磨细后测定 pH 值、有机质。第 1 批淋溶试验开始时间为 2013 年 11 月 24 日,淋溶周期为 1 个月,淋溶结束后土样风干、磨细。

2013年12月23日第1批淋溶试验采样完成,共进行了4批淋溶试验。

试验所得数据采取 Excel 和 Origin 数据分析软件进行处理。

2 结果与讨论

2.1 淋出液和土壤 pH 值的变化

3种低分子量有机酸均是强酸性淋溶液,随着低分子量有机酸浓度依次从 5 mmol/L 增加到 10, 50, 100 mmol/L, 3种淋溶液自身 pH 值分别为 2.35, 2.05, 1.50, 1.29(草酸); 2.66, 2.53, 2.14, 1.99(柠檬酸); 2.57, 2.45, 2.14, 1.97(酒石酸)。土壤经强酸性有机酸溶液淋溶后部分处理的淋出液和土壤 pH 值发生了改变。经各有机酸溶液淋溶后,淋出液 pH 值变化如图 1 所示(淋出液 pH 值与空白处理差异性不显著者未在图中显示)。紫色潮土在草酸溶液处理下

淋出液 pH 值在 7~8 左右变动,与对照处理无显著差异。灰棕紫泥在低浓度草酸淋溶液(浓度 ≤ 10 mmol/L)处理下淋出液 pH 值与对照相比差异性同样不显著;而当草酸浓度为 50 和 100 mmol/L 时,淋出液 pH 值分别在第 5 次和第 2 次即出现了明显的下降,10 次淋溶结束两者的最终 pH 值分别下降至 4.45 和 3.44,且随着草酸浓度的增大,淋出液 pH 值出现明显下降的时间随之提前了。随着不同浓度有机酸的淋溶进程,两种土壤的 pH 值也发生了不同改变。草酸淋溶液处理后,紫色潮土 pH 值始终维持在 7~8 左右,与对照处理无显著差异;而灰棕紫泥土壤 pH 值则随着草酸浓度的增大逐步下降。当草酸浓度 ≥ 50 mmol/L 时土壤 pH 值显著下降,分别降到了 4.11(50 mmol/L)和 3.34(100 mmol/L)。说明高浓度的草酸淋溶液(浓度 ≥ 50 mmol/L)能够破坏灰棕紫泥的酸解缓冲系统。

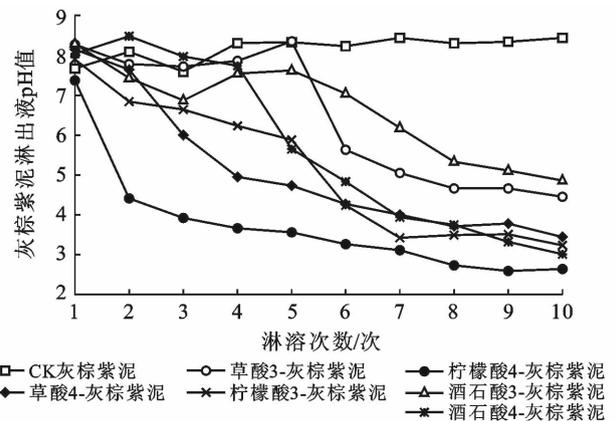
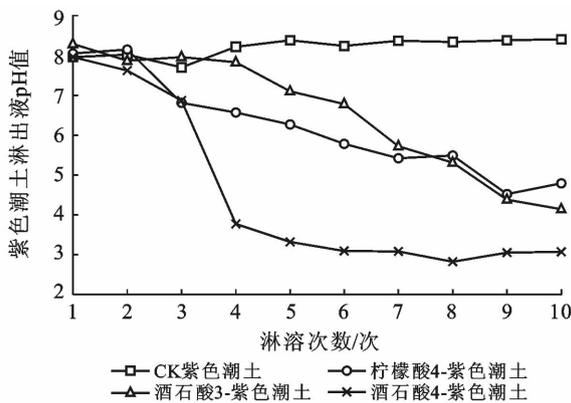


图 1 淋溶液不同处理对土壤淋出液 pH 值的影响

不同浓度柠檬酸溶液同样能对土壤自身缓冲体系产生不同程度的影响。当柠檬酸浓度 ≤ 50 mmol/L 时,紫色潮土淋出液 pH 值均在 7~8 变动,与对照处理无显著差异;当柠檬酸溶液浓度达到 100 mmol/L 时,从第 3 次淋溶开始淋出液 pH 即出现明显下降,最终降到 pH 值为 4.79。对于灰棕紫泥,低浓度柠檬酸溶液(浓度 ≤ 10 mmol/L)的淋出液 pH 值与对照相比差异性不显著;柠檬酸浓度为 50 和 100 mmol/L 时淋出液 pH 值均从第 2 次淋溶开始即出现了急剧下降,最终达到 3.23, 2.64。淋出液 pH 值随着柠檬酸浓度的增大不断降低。另外,紫色潮土在各柠檬酸处理浓度下土壤 pH 值均在 6~8 左右的范围内变化,而灰棕紫泥土壤 pH 值则随着柠檬酸浓度的增大而降低,特别的,当柠檬酸浓度 ≥ 50 mmol/L 时土壤 pH 值显著下降,分别降到了 3.69(50 mmol/L)和 2.99(100 mmol/L)。

紫色潮土经酒石酸淋溶液淋洗后,低浓度的酒石酸溶液(浓度 ≤ 10 mmol/L)淋出液 pH 值均在 7~8 左右变动,与对照处理无显著差异;当酒石酸浓度分别为 50 mmol/L 和 100 mmol/L 时,淋出液 pH 值均有显著下降,第 10 次淋出液的 pH 值分别为 4.14, 3.07。对于灰棕紫泥,低浓度酒石酸淋溶液(浓度 ≤ 10 mmol/L)的淋出液 pH 值与对照相比差异性不显著;50 mmol/L 的酒石酸淋出液 pH 值随淋溶次数的增加而逐渐下降,100 mmol/L 的酒石酸淋出液 pH 值在第 4 次淋溶时即出现明显下降,两者的最终 pH 值分别下降至 4.86, 3.01。对于土壤 pH 值的变化,酒石酸各处理浓度下,紫色潮土土壤 pH 值均维持在 6~8 左右。灰棕紫泥土壤 pH 值的变化规律同柠檬酸一致,即当酒石酸浓度 ≥ 50 mmol/L 时土壤 pH 值显著下降,淋溶处理后分别降到了 3.08(50 mmol/L)和 3.30(100 mmol/L)。紫色潮土相比于灰棕紫泥,

土壤 pH 值的变化较小,没有被酸化,因为紫色潮土对酸度的缓冲能力高于灰棕紫泥。紫色潮土在任何处理下土壤 pH 值变化不大,这可能与紫色潮土自身土壤性质有关。低浓度低分子量有机酸(≤ 10 mmol/L)对灰棕紫泥 pH 值的影响不大,土壤的酸碱体系未被破坏。高浓度低分子量有机酸(≥ 50 mmol/L)能够显著降低土壤 pH 值,这可能是因为高浓度低分子量有机酸流经土壤时,通过酸解作用和络合作用,破坏了土壤的缓冲体系。不同有机酸淋洗后,柠檬酸处理下 pH 值下降幅度最大,这一结果与胡红青等^[26]人的研究结果一致。酒石酸和草酸的影响次之且较相近。对于灰棕紫泥,浓度 ≥ 50 mmol/L 的草酸、柠檬酸和酒石酸 3 种低分子量有机酸比其他处理更容易加速土壤酸化。这种情况比较容易发生在根际附近,经土壤有机质、有机残体及植物根系分泌的低分子量有机酸能够随着土壤中的孔隙或根土界面下渗,引起土壤酸化,造成根际土壤 pH 值一般会显著低于本体土壤 pH 值^[17]。

以上分析表明,低分子量有机酸对库区消落带紫色潮土酸度的影响在紫色潮土酸碱缓冲能力内,紫色潮土 pH 值变化不大,较空白处理差异性不显著。对于库区消落带灰棕紫泥,在低浓度低分子量有机酸(≤ 10 mmol/L)处理下其酸碱缓冲体系未遭到破坏,而高浓度低分子量有机酸(≥ 50 mmol/L)严重破坏了其酸碱缓冲体系,灰棕紫泥土壤从碱性变到了酸性。有机酸可通过解离质子过程使体系 pH 值明显降低^[27],土壤的酸化可使一些难溶性化合物溶解,如可使土壤中结合的 Ca-P 等难溶性磷酸盐容易酸释放出来,增加水体富营养化风险。

2.2 淋出液电导率的动态变化

水溶液的电导率是水中离子产生的导电现象。电导率是以数字形式显示溶液传导电流的能力。电导率的大小反映水中离子浓度的高低。水的电导率与其所含无机酸、碱、盐的量有一定的关系,溶液中离子浓度越高,电导率越大,故电导率是表征水体离子多少的指标。电导率除了表示离子的多少,水溶液中电导率的高低还能对土壤中一些元素产生影响。如付春平等^[28]的研究表明,一定范围内的电导率会影响三峡库区底泥氮磷的释放。因此,在探讨有机酸对库区消落带环境的影响时,渗滤液电导率的高低是一个重要指标。不同性质淋洗液淋洗 2 种土壤后淋出液电导率动态变化如图 2 所示(淋出液电导率与空白处理差异性不显著者未在图中显示)。对于紫色潮土,只有在酒石酸浓度为 100 mmol/L 时淋出液电导率变化较大。酒石酸浓度为 100 mmol/L 时,淋出液

电导率从 1.886 mS 变化到了 10.200 mS,峰值为 18.526 mS。对于灰棕紫泥,低分子量有机酸浓度 ≤ 10 mmol/L 时电导率的变化范围在 1 mS 左右及以下,且除柠檬酸浓度为 5 和 10 mmol 处理下 10 次淋出液电导率变化不大外,其他几种处理下淋出液电导率均随着淋溶次数的增加而减小。低分子量有机酸浓度 ≥ 50 mmol/L 时,灰棕紫泥淋出液电导率显著增大。当草酸浓度为 50 和 100 mmol/L 时,随着淋溶次数的增加,灰棕紫泥淋出液电导率总体来说是增大的,分别从 0.975 和 0.948 mS 变化到 19.443 和 23.800,峰值分别为 24.277 和 25.400 mS。柠檬酸浓度为 50 和 100 mmol/L 时,灰棕紫泥淋出液电导率随着淋溶次数增加先增大再减小,分别从 1.455 和 1.751 mS 变化到了 15.865 和 27.600 mS,峰值分别为 31.705 和 34.400 mS。酒石酸浓度为 50 和 100 mmol/L 时,灰棕紫泥淋出液电导率随淋溶次数的增加总体也有增大的趋势,分别从 0.946 和 1.048 mS 增大到了 12.888 和 15.000 mS,峰值分别为 23.880 和 26.500 mS。灰棕紫泥在 3 种低分子量有机酸淋洗下淋溶出离子量的大小顺序为:柠檬酸>酒石酸>草酸。

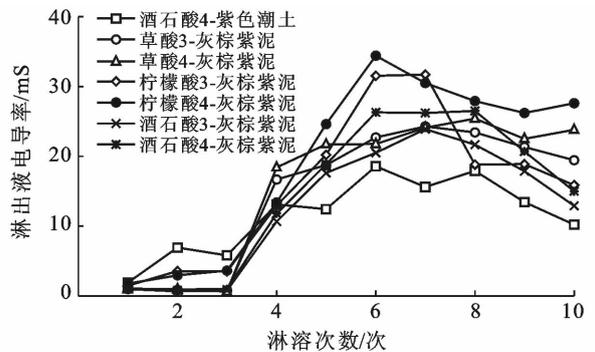


图 2 淋出液电导率的动态变化

原淋溶液电导率变化详见表 2。从表 2 可以看出,草酸淋溶液电导率在几种淋溶液中最高,即草酸溶液中离子浓度最高,但除了灰棕紫泥经草酸浓度为 50 和 100 mmol/L 的淋溶液淋洗后淋出液电导率变化较对照处理差异较大,其他处理下淋出液电导率均在 1 mS 左右或以下,这可能是由于草酸溶液流经土壤后溶液中的离子被土壤吸附引起的。表 3 为几种淋溶液处理后土壤有机质的含量,从表 3 可以看出,草酸溶液处理后土壤有机质含量较淋溶处理前有所增加,说明淋溶液中有有机质被土壤吸附。柠檬酸和酒石酸处理下淋出液电导率变化情况更大,50 和 100 mmol/L 柠檬酸处理下,甚至出现淋出液电导率高于原淋溶液电导率的情况。一方面这可能与 2 种高浓度的低分子量有机酸溶液对土壤有一定的酸度破坏

作用有关,高浓度低分子量有机酸(≥ 50 mmol/L)能够显著破坏灰棕紫泥的缓冲体系,改变土壤的酸碱体系而使一些化合物分解,致使大量离子释放。另一方面,低分子量有机酸具有较强的螯合能力,其可与铁、铝、钙等化合物发生螯合作用而释放一些阴离子,如低分子量有机酸与铁磷、钙磷的螯合作用可促进磷的释放,进而引发水环境恶化。

表2 淋溶液电导率

淋溶液	电导率/mS	淋溶液	电导率/mS
草酸 1	14.3	柠檬酸 3	21.2
草酸 2	23.6	柠檬酸 4	29.9
草酸 3	53.8	酒石酸 1	5.7
草酸 4	122.6	酒石酸 2	8.7
柠檬酸 1	5.2	酒石酸 3	22.8
柠檬酸 2	7.9	酒石酸 4	32.8

表3 淋溶液处理后土壤有机质含量 mg/kg

处理	紫色潮土	灰棕紫泥	处理	紫色潮土	灰棕紫泥
CK	9.55	6.79	柠檬酸 3	12.21	9.5
草酸 1	12.18	9.41	柠檬酸 4	19.11	10.14
草酸 2	10.43	9.79	酒石酸 1	11.2	8.43
草酸 3	21.52	10.37	酒石酸 2	11.86	9.08
草酸 4	28.45	11.43	酒石酸 3	12.74	11.15
柠檬酸 1	14.31	8.31	酒石酸 4	13.99	13.27
柠檬酸 2	11.68	8.02			

有机酸的络合能力可用络合稳定常数 β 表征,稳定常数值越大,络合能力越强。3种低分子量有机酸与 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Ca^{2+} 4种金属离子的络合平衡常数详见表4。从表4可见,柠檬酸同4种金属离子能形成多种络合物,且与各种金属离子形成络合物的络合平衡常数在3种低分子量有机酸中最大,故其与金属离子的络合能力最强,相同情况下淋出液的电导率也最高。其次是酒石酸,虽然草酸可与 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 两种铁离子形成多种络合物,草酸同铁离子形成的络合物中有两种络合物的络合平衡常数大于酒石酸,但草酸只能与 Ca^{2+} 形成一种络合物,酒石酸可与 Ca^{2+} 形成两种络合物,且酒石酸同 Ca^{2+} 形成的CaHL络合物的络合平衡常数大于草酸,而两种供试土壤均为碱性土壤,土壤中钙化合物含量较大,如两种土壤中的钙磷均为主要的无机磷赋存形态(表5),造成酒石酸处理下离子溶出量高于草酸。

综上,低分子量有机酸对灰棕紫泥的酸解作用及与金属离子的络合作用较好,导致高浓度低分子量有机酸(浓度 ≥ 50 mmol/L)处理下灰棕紫泥离子溶出量高于紫色潮土。

三峡库区消落带灰棕紫泥在有机酸作用下淋出

液电导率较高,紫色潮土的淋出液电导率较低,研究淋出液中电导率高低及淋出液对消落带总氮、总磷释放的影响,合理确定三峡库区周边工厂的排污量,可为控制三峡库区富营养化提供依据。低分子量有机酸具有酸溶解能力和络合能力,它能够参与紫色潮土和灰棕紫泥的化学和生物化学过程,诸如养分活化(如磷和铁)、根际微生物的增殖、植物对金属的解毒(如铝)、土壤矿物溶解等^[8]。高浓度低分子量有机酸(≥ 50 mmol/L)的存在可使土壤酸化,造成土壤中一些难溶性化合物酸解释放。另外,加之有机酸的强络合能力,可与土壤金属离子形成络合物释放阴离子,进而可能对三峡库区水质和环境造成不利影响。如有机酸能够促进土壤中磷素的释放^[23-24],进而引发水体富营养化问题等。因此,对于库区周边存在的工厂应对其排放的有机酸进行管理,减少进入土壤中有机酸的量,使土壤中有机酸浓度维持在适宜的浓度范围内,降低库区水环境恶化的风险。

表4 低分子量有机酸与金属离子络合形成的平衡常数

低分子量有机酸	金属离子	离子强度 I	络合物	络合平衡常数 $\lg\beta$	
草酸	Al^{3+}	0	AlL_2	13	
			AlL_3	16.3	
	Fe^{2+}	0.5	FeL_2	4.52	
			FeL_3	5.22	
			FeL	7.53	
	Fe^{3+}	0.5	FeL_2	13.64	
			FeL_3	18.49	
			Ca^{2+}	0.1	CaL
	柠檬酸	Al^{3+}	0.5	AlL	20
				$AlHL$	23
				$Al(OH)L$	30.6
		Fe^{2+}	1	FeL	15.5
$FeHL$				19.1	
FeH_2L				24.2	
Fe^{3+}		1	FeL	25	
			$FeHL$	27.8	
			FeH_2L	28.4	
Ca^{2+}		0	$CaHL$	20.68	
			CaH_2L	25.1	
			CaH_3L	27.6	
酒石酸	Al^{3+}	0.1	AlL	6.35	
			$AlHL$	7.93	
			AlH_2L_2	14.71	
	Fe^{3+}	0.1	$Al(OH)L$	18.5	
			FeL_2	11.86	
			CaL	1.8	
	Ca^{2+}	0.2	$CaHL$	5.2	
			$CaHL$	13.8	

表 5 淋溶土壤各形态无机磷含量

mg/kg

土壤类型	Al-P 含量	Fe-P 含量	O-P 含量	Ca ₁₀ -P 含量	Ca ₂ -P 含量	Ca ₈ -P
紫色潮土	22.02	10.06	105.45	123.99	17.84	7.19
灰棕紫泥	40.07	57.69	83.43	75.90	23.18	6.32

3 结论

(1) 高浓度低分子量有机酸(≥ 50 mmol/L)能够严重破坏灰棕紫泥的酸碱缓冲体系,显著降低土壤 pH 值。经 50 和 100 mmol/L 的 3 种低分子量有机酸处理后,灰棕紫泥土壤 pH 值分别从 8 左右降到了 4.11, 3.34(草酸), 3.69(50 mmol/L)和 2.99(柠檬酸), 3.08, 3.30(酒石酸)。紫色潮土缓冲性能较强,土壤 pH 值维持在 6~8 左右的范围内。高浓度低分子量有机酸(≥ 50 mmol/L)能够酸化灰棕紫泥。

(2) 高浓度低分子量有机酸(≥ 50 mmol/L)处理下灰棕紫泥淋出液 pH 值较空白处理显著下降。低分子量有机酸浓度为 50 和 100 mmol/L 时,灰棕紫泥淋出液 pH 值分别从 8 左右降到了 4.45, 3.44(草酸), 3.23, 2.64(柠檬酸), 4.86, 3.01(酒石酸)。柠檬酸浓度为 100 mmol/L 时,紫色潮土淋出液 pH 值降到了 4.79, 酒石酸浓度为 50 和 100 mmol/L 时,淋出液 pH 值降到了 4.14, 3.07。其他处理下淋出液 pH 值维持在 7~8 的范围内,较对照处理差异性不显著。

(3) 3 种低分子量有机酸处理下,灰棕紫泥淋出液电导率变化较紫色潮土明显。紫色潮土仅酒石酸浓度为 100 mmol/L 处理下淋出液电导率变化较大,峰值为 18.526 mS。对于灰棕紫泥,50 mmol/L 草酸、柠檬酸和酒石酸处理下峰值分别为 24.277, 31.705 和 23.880 mS, 100 mmol/L 处理下峰值分别为 25.400, 34.400 和 26.500 mS。电导率的高低会影响库区土壤中氮磷的释放,增加库区富营养化的风险。

4 问题与展望

4.1 问题

本研究针对低分子量有机酸对库区土壤影响的研究存在一定的缺陷,试验只研究了有机酸对土壤 pH 值、有机质及有机酸淋溶后淋出液 pH 值、电导率的变化,对土壤其他性质的变化并未做全面的研究。另外,本研究对三峡库区土壤有机酸现状及工厂有机酸排放量情况的调查不够全面,未做系统的调查。在今后的研究中须全面考虑涉及研究主体的相关因素,深入分析有机酸对库区消落带土壤的具体影响。

4.2 展望

在有机酸酸解作用和络合作用下,库区消落带土

壤中物质发生了一系列复杂的物理化学变化。因此有机酸的存在会使库区土壤污染物质释放的风险增大,导致库区水体生态环境恶化,而目前有机酸对三峡库区土水影响的研究很少^[19],针对有机酸存在条件下土壤物质变化的机理部分还有待于进一步的研究,以便为库区水污染防治提供参考。

[参 考 文 献]

- [1] 黄利玲,王子芳,高明,等. 三峡库区紫色土旱坡地不同坡度土壤磷素流失特征研究[J]. 水土保持学报, 2011, 25(1): 30-33.
- [2] 于淑芳,张沫苒,刘光栋,等. 山东主要土壤无机磷的转化和有效性[J]. 山东农业科学, 1994(6): 23-25.
- [3] 胡红青,廖丽霞,王兴林. 低分子量有机酸对红壤无机态磷转化及酸度的影响[J]. 应用生态学报, 2002, 13(7): 867-870.
- [4] Hue N V. Effects of organic acids/anions on P sorption and phytoavailability in soils with different mineralogies [J]. Soil Science, 1991, 152(6): 463-471.
- [5] 陆文龙,曹一平,张福锁. 根分泌的有机酸对土壤磷和微量元素的活化作用[J]. 应用生态学报, 1999, 10((3): 379-382.
- [6] Kpombrekou A K, Tabatabai M A. Effect of organic acids on release of phosphorus from phosphate rocks[J]. Soil Science, 1994, 158(6): 442-453.
- [7] Violante A, Gianfreda L. Adsorption of phosphate on variable charge minerals: Competitive effect of organic ligands[M]// Huang P M, Berthelin Jeds. Environmental Impact of Soil Component Interactions. New York: C R C Press, 1995, 12: 29-38.
- [8] Marschner H. Mineral nutrition of higher plants [J]. London: Academic Press, 1995.
- [9] 长江水利委员会编. 三峡工程生态环境影响研究[M]. 湖北 武汉:湖北科学技术出版社, 1997.
- [10] 谢德体,范小华,魏朝富. 三峡水库消落区对库区水土环境的影响研究[J]. 西南大学学报:自然科学版, 2007, 29(1): 39-47.
- [11] 冯晨,关连珠,颜丽. 持续淋溶条件下有机酸对土壤磷素释放及无机磷组分的影响[J]. 土壤通报, 2013, 44(3): 607-611.
- [12] Lena S, Andrew G O, Douglas L G, et al. Organic acid mediated P mobilization in the rhizosphere and uptake by maize roots[J]. Soil Biology & Biochemistry, 2002, 34(5): 703-710.

- [13] Kpombekou K A, Tabatabai M A. Effect of low-molecular weight organic acids on phosphorus release and phytoavailability of phosphorus in phosphate rocks added to soils [J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2003,100(2/3):275-284.
- [14] 黄丽,刘畅,胡红青. 不同 pH 下有机酸对针铁矿和膨润土吸附 Cd^{2+} , Pb^{2+} 的影响[J]. *土壤学报*, 2007,44(4):643-649.
- [15] 吉芳英,王图锦,胡学斌,等. 三峡库区消落区水体—沉积物重金属迁移转化特征[J]. *环境科学*, 2009,30(12):3481-3487.
- [16] 李宛泽,谢文明,江涛,等. 3 种低相对分子质量有机酸对土壤中 DDT 的解吸[J]. *北华大学学报:自然科学版*, 2009,10(6):551-553.
- [17] 李平,王兴祥. 几种低分子量有机酸淋溶对土壤 pH 和交换性铝的影响[J]. *土壤*, 2005,37(6):669-673.
- [18] 胡刚,王里奥,袁辉,等. 三峡库区消落带下部区域土壤氮磷释放规律模拟试验研究[J]. *长江流域资源与环境*, 2008,17(5):780-784.
- [19] 王业春,雷波,杨三明,等. 三峡库区消落带不同水位高程土壤重金属含量及污染评价[J]. *环境科学*, 2012,33(2):612-617.
- [20] 张信宝. 关于三峡水库消落带地貌变化之思考[J]. *水土保持通报*, 2009,29(3):1-4.
- [21] 张彦春,王孟钧,戴若林. 三峡库区水环境安全分析与战略对策[J]. *长江流域资源与环境*, 2007,16(6):801-804.
- [22] 杨茜,蒋珍茂,石艳,等. 低分子量有机酸对三峡库区消落带典型土壤磷素淋溶迁移的影响[J]. *水土保持学报*, 2015,29(1):126-131.
- [23] 唐海燕,魏世强. 低分子量有机酸对淹水土壤磷释放动力学的影响[J]. *西南农业大学学报:自然科学版*, 2005,27(4):439-443.
- [24] 陆文龙,王敬国,曹一平,等. 低分子量有机酸对土壤磷释放动力学的影响[J]. *土壤学报*, 1998,35(4):493-499.
- [25] 蒋智,况明生. 重庆地区近 57 a 降雨量变化特征及其影响分析[J]. *亚热带水土保持*, 2009,21(2):9-13.
- [26] 胡红青,廖丽霞,王兴林. 低分子量有机酸对红壤无极态磷转化及酸度的影响[J]. *应用生态学报*, 2002,13(7):867-870.
- [27] 金相灿. *沉积物污染化学*[M]. 北京:中国环境科学出版社,1992:314-323.
- [28] 付春平,钟成华,邓春光. 水溶液电导率与三峡库区底泥氮磷释放关系研究[J]. *重庆建筑大学学报*, 2006,28(4):76-78.

(上接第 174 页)

- [12] 杨默远,桑燕芳,王中根,等. 潮河流域降水—径流关系变化及驱动因子识别[J]. *地理研究*, 2014,33(9):1658-1667.
- [13] Xu Jianhua, Chen Yaning, Lu Feng, et al. The nonlinear trend of runoff and its response to climate change in the Aksu River, Western China[J]. *International Journal of Climatology*, 2011,31(5):687-695.
- [14] Xu Jianhua, Chen Yaning, Li Weihong, et al. The nonlinear hydro-climatic process in the Yarkand River, Northwestern China[J]. *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*, 2013,27(2):389-399.
- [15] 李芬,张建新,郝智文,等. 山西降水与 ENSO 的相关性研究[J]. *地理学报*, 2015,70(3):420-430.
- [16] 陈烈庭,吴仁广. 太平洋各区海温异常对中国东部夏季雨带类型的共同影响[J]. *大气科学*, 1998,22(5):718-726.
- [17] Wu Zhaohua, Huang Norden E. Ensemble empirical mode decomposition: A noise-assisted data analysis method [J]. *Advances in Adaptive Data Analysis*, 2011,1(1):1-41.
- [18] Huang N E, Wu Zhaohua. A review on Hilbert-Huang transform; Method and its applications to geophysical studies[J]. *Reviews of Geophysics*, 2008, 46(2):2008.
- [19] 王文,任冉,李耀辉. 基于 EEMD 的黄河中上游夏季降水预报方法的研究[J]. *气象科学*, 2014,34(3):261-266.
- [20] Bai Ling, Xu Jianhua, Chen Zhongsheng, et al. The regional features of temperature variation trends over Xinjiang in China by the ensemble empirical mode decomposition method[J]. *International Journal of Climatology*, 2014, 35(11):3229-3237.
- [21] Wang Shanshan, Huang Jianping, He Yongli, et al. Combined effects of the Pacific Decadal Oscillation and El Niño-Southern Oscillation on global land dry-wet changes[J]. *Scientific Reports*, 2014,4:6651.