

小叶章湿地开垦后汞和有机质的动态变化

刘汝海, 王起超, 王 艳, 吕宪国

(中国科学院东北地理与农业生态研究所, 吉林 长春 130012)

摘要:通过现场土壤样品采集和室内分析测试,研究了小叶章湿地开垦后汞和有机质的动态变化。结果表明,湿地开垦后耕作层土壤汞和有机质的含量在开垦初期降低迅速,随后缓慢降低,开垦 12 a 到 22 a 间略有上升;犁底层对环境变化的响应较慢,其含量在初期略有上升,随后缓慢降低,在开垦 12 a 后基本上达到平衡。土壤汞和有机质含量具有明显的垂直分异性,随着开垦时间的延长垂直差异减小。土壤汞和有机质含量极显著相关,随着有机质的降低,有机质结合态汞含量也不断降低,并向其他形态转移。pH 在开垦初期的降低将利于汞的迁移,而后期的升高则利于土壤汞的保持。

关键词: 湿地; 开垦; 汞; 有机质

中图分类号: S131 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2043(2003)06-0647-04

Changes of Hg and Organic Matter Contents After Reclamation of *Calamagrostis Angustifolia* Wetland

LIU Ru-hai, WANG Qi-chao, WANG Yan, LU Xian-guo

(Northeast Institute of Geography and Agricultural Ecology, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130012, China)

Abstracts: Contents of Hg and organic matter at plough horizon decreased quickly in the initial stages of reclamation, reduced slowly between the 8 ~ 12th year and increased very slowly between the 13 ~ 22nd year after reclamation. The contents of Hg and organic matter at plough pan layer increased a little in the initial stages of reclamation, then decreased slowly and became stable during the 12th year after reclamation. Hg in soil could moved to deeper layer after reclamation. There was clear vertical variability for Hg and organic matter, and the vertical variability decreased following the increase of reclamation years. There were close relations between Hg and organic matter. Hg bound to organic matter decreased with the decomposition of organic matter, it may transform into other speciation. The decrease of pH facilitated to the transportation of the metal in the soil, but the increase of pH was just reversed.

Keywords: wetland; reclamation; mercury; organic matter

汞和甲基汞是全球性污染物,元素汞可以在大气中存在 0.7 ~ 2 a。可以通过大气环流输送到全球各个角落。沼泽湿地是汞的大气沉降的汇,在地区汞的迁移和循环中扮演重要的角色^[1],研究证明湿地是许多湖泊和河流甲基汞的重要来源^[2,3]。湿地还是一个重要的碳库,在全球碳循环中占有重要的地位。三江平原分布着大面积湿地,是我国面积最大,分布连片的淡水湿地分布区,研究发现三江平原湿地土壤具有较高的汞浓度。解放后大面积的沼泽湿地被开垦为农田,湿地面积由 1949 年的 534 万 hm^2 (占平原面积的

80.1%)减少到目前的 148.2 万 hm^2 ^[4],自然景观变化剧烈,湿地开垦后土壤性质以及营养元素含量都有很大的变化^[4,5],有关湿地开垦后重金属元素汞的变化还未见报道,本文初步研究了湿地开垦后汞含量的动态变化以及与有机质等因素的变化关系。

1 材料和方法

1.1 样品采集

样品 2002 年 7 月采自三江平原地区洪河农场。小叶章湿地与 2001 年、1995 年开垦的耕地由排水沟隔开,1980 年和 1990 年开垦土壤与小叶章湿地相距约 2 km。采集了不同开垦年限的耕地土壤,按耕作层(0 ~ 25 cm)、过渡层(25 ~ 35)、犁底层(35 ~ 45 cm)3 个层次采集。小叶章湿地土壤按照发生层次采集。在同一开垦年限的耕地,随机布设 3 个点,每个点采取

收稿日期: 2003-02-21

基金项目: 国家自然科学基金(40071072); 中国科学院重要方向资助项目(KZCX2-302)

作者简介: 刘汝海(1975—),男,博士,主要从事环境污染行为及其控制的研究。E-mail: ruhailiu@163.com

周围多个土壤样品混合为一个样品。并采集耕地上生长的大豆样品,采集后在三江站分出根、茎、叶。土壤样品采集后放入 zip-lock 聚乙烯袋中,密封以防止样品的污染。样品在室温下自然风干,草根与泥炭用植物粉碎机粉碎,其他土壤用球磨机磨碎,通过 80 目筛,密封待测。

1.2 样品的测定

由于土壤样品有机质含量较高,因此总汞用 $V_2O_5 - H_2SO_4 - HNO_3$ 法消解, F732-V 智能型冷原子吸收测汞仪测定总汞。用同样的方法测定空白,所有的样品总汞含量都高于空白的标准差的 3 倍,测定精确度用土壤标准样品 (ESS-1) 进行检验。

有机质采用 $K_2Cr_2O_7$ 氧化-外加加热法测定。pH 用水提法,水土比为 5:1, pH 计测定。

2 结果与讨论

2.1 湿地开垦后土壤汞含量的动态变化

小叶章湿地开垦后土壤中汞的含量变化较大(图 1)。从整体上看开垦土壤 3 个层次均有很大的减少,其中在开垦 1 a 后各层含量达到最低点。但是各层汞含量具有不同的变化特征。耕作层土壤汞的含量在开垦 12 a 后,汞的含量下降到最低点,由 $54 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 变为 $19 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,而随着开垦时间的延长汞的含量反而略微增长,这可能是随着开垦时间的延长人类农业污染源的作用增加,化肥农药的施用增加了汞在土壤中的累积。在过渡层,汞的含量在开垦后最初 7 a 的时间里都有增加,在随后的 5 a 时间里降低,然后缓慢增加。在犁底层土壤中汞的含量在开垦 1 a 的时间里还略有增长,而在开垦 7 a 后下降到最低值 $19 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。小叶章湿地开垦后土壤汞含量在不同的时间段的降低速度见表 1,耕作层在开垦后第一 a 里具有最大的下降速率,为 $3.7 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$,在开垦后 2~7 a 的时间里仍保持较高的下降速率,然后下降速度减小,最后增加。整体上呈对数下降,其变化可以用下式模拟,

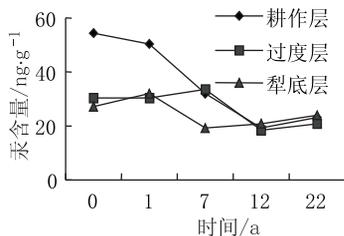


图 1 湿地开垦后汞含量的动态变化

Figure 1 Dynamic variance of mercury contents after the reclamation of wetland

Y 为汞, $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$; X 为时间, a。

过渡层在开垦后 7 a 的时间里以较小的速度增加,在 8~12 a 以较高的速度减少,随后增加。犁底层在开垦后第 1 a 增加,在第 2~7 a 以较快的速度减少,随后增加。

随着开垦时间的延长各层汞的含量的相对顺序也在发生变化。在开垦初期土壤中汞的含量具有随深度增加汞的含量逐渐降低的特点,在开垦 7 a 后,过渡层 > 耕作层 > 犁底层,开垦 12 a 后土壤 3 个层次含量相近,开垦 22 a 后总汞含量顺序变为犁底层 > 耕作层 > 过渡层,表明开垦后汞由表层向底层的迁移,也同时说明开垦后土壤各层受到的影响不同。

尽管不同开垦年限土壤中汞的含量不同,但是其上种植的大豆中汞的含量都很低(图 2),并且植物各器官与所在的土壤中汞的含量没有相关性,表明在较低土壤汞浓度下,汞被土壤有机质或粘土矿物结合的很牢固,不易迁移,因此在低土壤汞浓度下对作物的影响差别很小。大豆各器官中汞的含量具有根 > 叶 > 茎的特点。通过收割农作物可以带走少量的汞,而湿地植物能够在湿地汇的功能中扮演重要的角色^[6]。

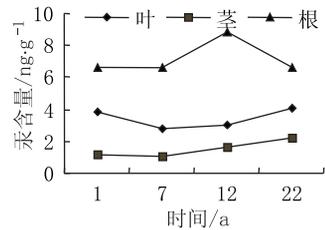


图 2 不同开垦年限土壤农作物汞浓度

Figure 2 Mercury contents of soja planted in the soil with different reclamation times

2.2 湿地开垦后有机质含量的动态变化

不同开垦年限耕地土壤各个剖面有机质含量都有耕作层 > 过渡层 > 犁底层的特点,这与总汞含量的各层分布规律略有不同。耕作层有机质含量在开垦后第一年下降迅速,随后以较小的速度减少,有机质的含量在经过 12 a 的下降后,逐渐保持稳定,有机质含量随开垦时间的延长呈对数降低:

$$Y = 5.278 + 24.46 \times e^{(-X/1.71)}, r^2 = 0.99$$

式中: Y 为有机质, %; X 为时间, a。

过渡层有机质含量下降的速度在开垦 12 a 的时间里都低于耕作层,耕作层和犁底层在开垦 13~22 a 间有机质含量以很小的速度增加,这可能是随着土壤开垦年限的增加土壤肥力的下降,开始注重有机肥的施用以及秸秆还田等措施有关。犁底层有机质含量在

表 1 湿地开垦不同时间段土壤汞和有机质含量的降低速度

Table 1 Decreasing rate of mercury and organic matter contents in the soil with different times after reclamation of wetland

土层剖面	1 a		2~7 a		8~12 a		13~22 a	
	Hg	有机质	Hg	有机质	Hg	有机质	Hg	有机质
耕作层	-3.7	-11.43	-3.1	-1.79	-2.5	-0.76	+0.36	+0.077
过渡层	-0.03	-0.82	+0.5	-0.20	-3.0	-0.54	+0.25	+0.079
犁底层	+4.9	+1.17	-2.2	-0.095	+0.32	-0.018	+0.37	-0.016

注:表中汞的单位为 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$, 有机质的单位为 $\% \cdot \text{a}^{-1}$;“-”为减少,“+”为增加。

开垦的初期反而有略微上升,这是由于开垦初期湿地排水、深耕等人类活动的干扰,以及水溶性有机质向底层的迁移造成的。但是随着耕作层有机质含量的降低,犁底层有机质含量也以非常缓慢的速度减少,见图 3。研究发现林地完全破坏后,地面 1 m 深度内有机质损失 25%~30%^[7]。从犁底层有机质含量的变化来看,有机质含量仍有下降的趋势,有必要采取合理的耕作制度,实行秸秆还田等措施,以增加有机质含量,阻止有机质的减少,从而实现土壤的可持续利用。

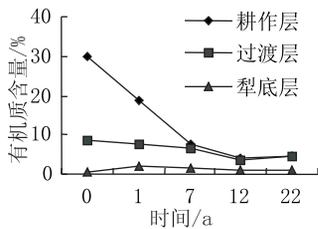


图 3 湿地开垦后有机质含量的动态变化

Figure 3 Dynamic variance of organic matter contents in the soil after reclamation

2.3 湿地开垦后土壤汞和有机质含量的垂直分异

湿地开垦后土壤结构、性质发生了很大的变化,土壤容重增加,pH 先降低后增加。不同开垦年限土壤汞含量、有机质含量和 pH 值具有不同的垂直分异性(表 2)。在小叶章湿地垂直分异显著,汞含量、有机质含量和 pH 值变异系数分别为 39%、116%、11%,随着开垦时间的延长变异系数逐渐降低,这是由于湿地表层具有高的汞和有机质,开垦后下降速度高于底层造成的。土壤汞含量与有机质含量的垂直分异变化显著,二者具有一致性,pH 的变化较小。

2.4 湿地开垦后土壤汞含量变化的影响因素分析

湿地开垦后土壤各层汞含量都有显著的降低,因此湿地土壤开垦后由厌氧环境变为好氧环境,使有机物质不断分解,被有机质所吸附的汞就会释放出来,由于开垦后植被破坏、水土流失严重,一部分汞通过径流迁移到洼地或河流,污染水体;王文华等人^[8]发现降水会溶解耕地土壤中的汞,使径流中具有较高的

表 2 不同开垦年限土壤 Hg、有机质含量及 pH 的垂直分异%

Table 2 Vertical variability of the contents for mercury, organic matter and pH in the soil reclaimed at different years

开垦时间	1980 年	1990 年	1995 年	2001 年	小叶章湿地
变异系数 Hg	7	5	28	29	39
有机质	60	51	66	91	116
pH	8	6	8	12	11

含量。Balogh 等人^[9]研究发现与自然景观为主的流域产生的径流相比,开发程度高的流域产生的径流中有较高的汞浓度;而且土壤侵蚀以及沉积物的传输主导着农业流域汞的迁移^[10],农业流域径流中产生的汞主要与悬浮物结合^[11];湿地开垦后水土流失严重,土壤中的汞会随着悬浮物的迁移而迁移。这将增加地表水中汞的浓度,导致汞在水生生态系统的迁移和富集,将影响该地人群的健康。Veiga et al^[12]认为亚马逊地区鱼和人体内升高的汞浓度与毁林活动造成的湿地破坏有关。一部分释放到大气,主要是 Hg(0),可以在大气中存在较长的时间,从而在大气中迁移,增加了全球大气中汞的负荷。

有机质影响着土壤“活性”。有机质含量降低,必然会破坏部分土壤有机-无机胶体,使土壤质量下降。湿地的开垦一方面丧失了湿地作为碳库的功能,另一方面也使湿地中多年累积的碳(泥炭、草根层或腐殖质层)在较短的时间分解并释放到大气中去。有机质含量还影响着土壤中汞的存在形式,湿地开垦后汞与有机质含量在不同的土壤层次具有不同的关系,在耕作层汞含量与有机质的相关系数达到 0.91 ($P < 0.01$),过渡层相关系数为 0.70 ($P < 0.05$),而在犁底层相关系数为 0.40,呈逐渐降低趋势。这表明在耕作层汞主要与有机物质结合,随着深度的增加、有机质含量的降低,汞可能主要与粘土矿物结合,而有机质结合态汞含量减少。

开垦后土壤不同层的 pH 值有明显的变化,pH 的变化可以影响腐植酸对汞的吸附和解吸能力。研究发现 pH 越高,越不易解吸出 Hg^{2+} ,在 pH < 5.5 时,pH

值越高对汞的吸附能力越强^[13]。湿地开垦后不同层土壤的 pH 变化特征都具有先降低后增加的特点。耕作层土壤 pH 在开垦后 1 a 里有较大的降低, 然后逐渐升高达到原来的水平。在过渡层开垦 7 a 后降到最低, 随后缓慢增加。在犁底层经过 12 a 时间达到最低, 然后增加。耕作层氧化还原环境变化剧烈, 土壤 pH 对环境变化的响应较快, 随着深度的增加, pH 对环境的响应要慢得多。开垦 1 a 后, 土壤温度升高, 土壤通气性改善, 微生物数量增加, 一部分有机质矿化分解, 一部分有机质转化成腐植酸, 从而使土壤有较低的 pH, 这不利于土壤汞的保持。随着有机质的不断分解, 腐植酸的含量逐渐减少而使土壤 pH 升高。因此 pH 对汞含量的影响在开垦初期会促进汞的流失, 在后期则有助于汞的保持。

3 结论

湿地开垦后耕作层土壤汞和有机质的含量在开垦初期降低迅速, 随后缓慢降低, 开垦 12 ~ 22 a 间略有上升, 总汞和有机质含量都呈指数减少, $Y = 19.95 + 35.45 \times e^{(-X/5.45)}$, $r^2 = 0.967$, $P < 0.01$, 式中 Y 为汞, $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$; X 为时间, a; $Y = 5.278 + 24.46 \times e^{(-X/1.71)}$, $r^2 = 0.99$, 式中 Y 为有机质, %; X 为时间, a。开垦后湿地汞含量的降低与有机物的分解强烈相关, 并导致汞向其他形态的转化。开垦后土壤汞存在垂直迁移, 开垦后造成的水土流失会增加径流中汞的含量, 是湿地土壤汞的损失的一个重要途径。开垦初期 pH 的降低会促进汞的流失, 而后期的升高则有助于汞的保持。因此湿地开垦后将丧失汞库的功能, 其累积的汞也将影响到地区汞的生物地球化学循环。

参考文献:

- [1] Driscoll C T, Yan C, Schofield C L, et al. The mercury cycle and fish in the Adirondack lakes[J]. *Environ Sci Technol*, 1994, 28: 136A - 143A.
- [2] Louis St V L, Rudd J W M, Kelly C A, et al. Importance of wetlands as sources of methylmercury boreal forest ecosystem[J]. *Can J Fish Aquat Sci*, 1994, 51: 1065 - 1076.
- [3] Louis St V L, Rudd J W M, Kelly C A, et al. Production and loss of Methylmercury and loss of Total mercury from boreal forest catchments containing different types of wetlands[J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30: 2719 - 2729.
- [4] 刘兴土, 马学慧. 三江平原自然环境变化与生态保育[M]. 北京: 科学出版社, 2002. 65.
- [5] 胡金明, 刘兴土. 三江平原土壤质量变化评价与分析[J]. *地理科学*, 1999, 19(5): 417 - 421.
- [6] 刘汝海, 王起超, 吕宪国, 等. 三江平原典型湿地植物汞的分布与库存量[J]. *应用生态学报*, (待刊).
- [7] 张东辉, 施明恒, 金峰, 等. 土壤有机碳转化与迁移研究概况[J]. *土壤*, 2000(6): 305 - 309.
- [8] 王文华, 刘俊华, 彭安. 降水引起的地表径流中汞来源的研究[J]. *农业环境保护*, 2001, 20(5): 297 - 301.
- [9] Balogh S J, Meyer M L and Johnson D K. Transport of Mercury in Three Contrasting River Basins[J]. *Environ Sci & Technol*, 1998, 32(4): 456 - 462.
- [10] Hurley J P, Nenoit J M, Babiarz C L, et al. Influences of watershed characteristics on mercury levels in Wisconsin rivers[J]. *Environ Sci & Technol*, 1995, 29: 1867 - 1875.
- [11] Balogh S J, Meyer M L and Johnson D K. Mercury and Suspended Sediment Loadings in the Lower Minnesota River[J]. *Environ Sci & Technol*, 1997, 31(1): 198 - 202.
- [12] Verga M M, Meech J A, Ontae N. Mercury pollution from deforestation[J]. *Nature*, 1994, 368: 816 - 817.
- [13] 余贵芬, 青长乐, 牟树森, 等. 汞在腐植酸上的吸附与解吸特征[J]. *环境科学学报*, 2001, 21(5): 601 - 606.

中国学术期刊综合引证年度报告

中国学术期刊(光盘版)电子杂志社文献检索分析中心根据《中国学术期刊综合评价数据库(CAJCED2002)》对 5186 种统计刊源 100 余万篇论文引用参考文献进行的统计, 并经综合评价分析, 《农业环境科学学报》(原《农业环境保护》)2001 年度各项文献计量指标如下:

总被引频次	影响因子	即年指标	2001 载文量	被引半衰期
403	0.5100	0.0199	151	5.9000