

大孔隙和优先水流及其对污染物 在土壤中迁移行为的影响*

区自清 贾良清 金海燕 姜霞

(中国科学院沈阳应用生态研究所, 沈阳 110015)

张 慤 高 继 红

(沈阳广播电视大学, 沈阳 110013)

(沈阳特种环保设备制造有限公司, 沈阳 110011)

摘 要 本文研究了冻融和干湿交替过程对土壤大孔隙及由其导致的优先水流形成的作用, 以及表面活性剂直链烷基苯磺酸盐(LAS)在水稻和大豆土壤中的优先迁移。结果表明, 冻融和干湿交替均可使土壤产生大孔隙和优先水流, 而且前者的作用比后者强, LAS在1.5m水稻土体和大豆土体的优先穿透时间均为23天, 而优先穿透淋洗水量却相差甚大, 前者为69mm, 后者仅为9mm。优先迁移过程不受土壤吸附/解吸过程的制约。受土壤吸附/解吸过程制约的平衡穿透淋洗水量, 水稻系统和大豆系统分别185mm和178mm, 两者很为接近。在水稻和大豆土壤, LAS的优先穿透时间比平衡穿透时间分别提前了21天和35天。优先穿透峰浓度在大豆系统可达平衡穿透峰浓度的20%~30%, 在水稻系统则高达30%~86%。在没有大孔隙的填充土柱中, 观察不到这种优先迁移的现象。

关键词 土壤, 大孔隙, 优先水流, 冻融交替, 干湿交替, LAS, 迁移

中图分类号 S152

土壤中由于动物的活动、植物根系的伸展或腐烂以及物理和化学作用如干湿交替、冻融变化、亚表层流、化学风化等作用, 导致土壤孔隙的不均匀性, 存在着许多大孔隙(Macropore)。水及其溶质(包括污染物)可通过大孔隙在土壤中快速和远距离迁移, 即优先水流(Preferential flow)和优先迁移(Preferential migration)^[1]。优先水流和优先迁移可能导致的后果有: (1)降水或灌溉水因此在根区下层流动而降低对植物的有效性; (2)地下水在土壤水还未达到田间持水量时就得到补充; (3)土壤表层盐分或养分、污染物将迁移得更深; (4)按Darcy定律推算的污染物到达地下水时间不可信^[2]。导致许多数学模型对污染物迁移的预测不准, 尤其是溶解度很低的污染物^[1]。直链烷基苯磺酸盐(LAS)是目前生产和使用量最大的表面活性剂^[3], 同时也是环境中最常见、分布最广的有机污染物^[4,5]。研究其在环境中的行为和归宿具有重要意义^[3~5]。本文旨在研究土壤大孔隙和优先水流

* 国家自然科学基金(批准号:49771044)和中国科学院陆地生态系统痕量物质生态过程开放实验室基金资助项目

收稿日期:1998-02-24; 收到修改稿日期:1998-10-24

的发生及其对 LAS 在土壤中迁移行为的影响。

1 材料与方法

1.1 材料

LAS(十二烷基苯磺酸钠)为美国 Sigma 化学公司产品,纯度约 80%。供试土壤为中国科学院沈阳生态实验站草甸棕壤,其基本理化性质见文献 [6]。

1.2 方法

1.2.1 冻融交替实验 研究冻融对土壤大孔隙和优先水流形成的作用,所采用的装置是可拆卸的环割 PVC 土柱,内径 10cm,长 40cm,下端有出水口。土柱上部的 20cm 为每 2cm 一层,下部的 20cm 为每 4cm 一层。层与层之间由三根固定杆连接成为一个完整的土柱。在土柱下垫一层滤布,然后按土壤容重装入风干并过 2mm 筛的土壤。加水至饱和,静置沥滤过夜后开始冻融。冻融的昼/夜周期为 15/9 小时,昼夜温差为 5℃。采用如表 1 所示的温度变化周期,以模拟真实环境中逐渐降温后逐渐升温的过程。

冻融结束后,采用染色照相法半定量测定大孔隙及优先水流。染色剂为生物染色剂罗丹明 B (Rodamine B),配制成浓度为 2g/L 的水溶液。将适量染色液加入土柱上端,静置过夜。等染色液完全渗入后,按层次将土柱切开,观察截面上大孔隙及染色液在大孔隙形成优先水流(色斑)的分布情况并照相。用透明硫酸纸将照片上的色斑描下,用方格法计算色斑面积。色斑面积可代表大孔隙及优先水流的大小^[7]。

表1 冻融实验温度(℃)

Table 1 Temperature for freeze-thawing experiments (℃)

天数	白天	夜间	天数	白天	夜间
Day	Daytime	Night	Day	Daytime	Night
1	-10	-15	7	-15	-20
2	-11	-16	8	-14	-19
3	-12	-17	9	-13	-18
4	-13	-18	10	-12	-17
5	-14	-19	11	-11	-16
6	-15	-20	12	-10	-15

1.2.2 干湿交替实验 研究干湿交替对土壤大孔隙和优先水流形成的作用,所采用的土柱及装土方法同冻融交替实验(1.2.1)。土柱加水至土壤饱和后沥滤三天,再加水至饱和,再沥滤三天。如此反复进行 3 次。干湿交替处理结束后,大孔隙及优先水流的测定方法同冻融交替实验。

1.2.3 田间渗滤实验 实验在中国科学院沈阳生态实验站进行。渗滤装置(Lysimeter)为内径 1m 的钢筋混凝土土,土体深度 1.5m。为回填式渗滤装置,装土时间为 1991 年。在开展本实验之前,已经过 3 年的一般农业耕作和管理,土体具有自然土壤的典型结构和形态。研究了 LAS 在水田和旱田(大豆)两种土壤中随水的迁移规律。各设置 CK、80、400mg/kg(0~20cm 表层土壤 LAS 浓度)3 个处理。将一定量的 LAS 甲醇溶液,边拌边投加到适量土壤上。拌均匀后将 LAS 土壤均匀地撒在渗滤筒土壤表层,用铁锹将表层土壤往返翻 3 遍。然后按正常农业耕作措施进行播种和田间管理。每周取一次渗滤水,每次取水以无渗滤水流出为止,记录水量并测定 LAS 含量。

1.2.4 水中 LAS 的提取和测定 用 C18 固相提取柱(购自美国 J.T.Baker Inc.)提取渗滤水中的 LAS, 然后用 HPLC 测定,方法和条件见文献 [8].

2 结果与讨论

2.1 冻融和干湿交替对土壤大孔隙和优先水流形成的作用

经冻融和干湿交替处理后的土柱截面染色结果示于图 1(照片),可明显看出土壤中分

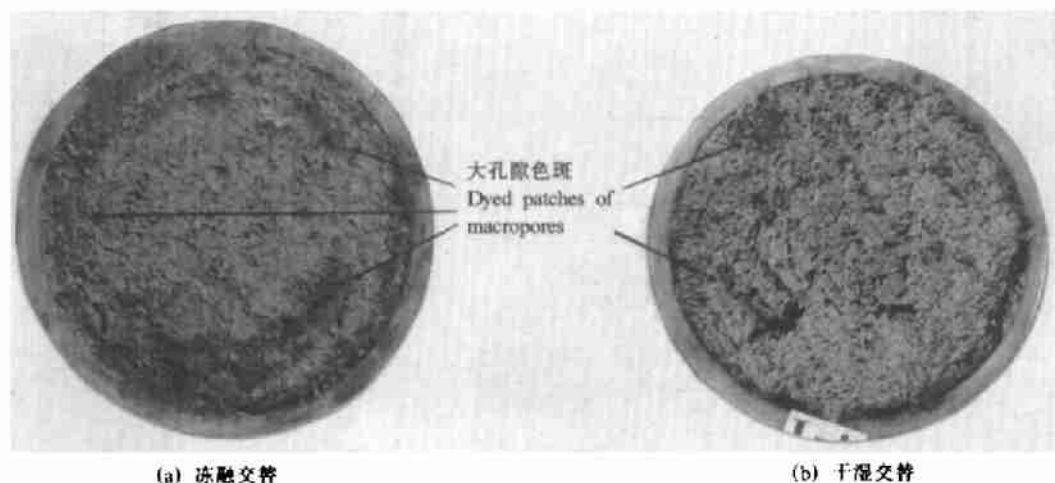


图1 土柱染色截面

Fig.1 Dyed cross section of soil monolith

布有着色的大孔隙色斑,着色的部位是在大孔隙壁上,土壤的其它部位没有色斑,说明染料是随着优先水流在土壤中迁移的。不同上层的色斑分布示意于图 2,色斑面积自土柱上端向下端逐渐减少,色斑面积占上柱截面积的百分比也相应地减少(图 3)。冻融交替处理的土柱,色斑出现的最大深度为 20cm。色斑面积由 2cm 深处的 $3.8\sim 4.2\text{cm}^2$ 减少至 20cm 深处的 $0.1\sim 0.2\text{cm}^2$,相应的面积百分比由 $12.2\%\sim 12.7\%$ 减少至 $0.3\%\sim 0.5\%$ (图 3a)。干湿交替处理的土柱,色斑出现的最大深度为 10cm。色斑面积由 2cm 深处的 $1.6\sim 1.9\text{cm}^2$ 减少至 10cm 深处的 $0.4\sim 0.6\text{cm}^2$,相应的面积百分比由 $5.1\%\sim 6.7\%$ 减少至 $1.4\%\sim 2.3\%$ (图 3b)。实验结果表明,冻融和干湿交替作用都可使土壤产生大孔隙并导致优先水流的发生,冻融交替对土壤形成大孔隙及优先水流的作用较干湿交替强。

2.2 LAS 在田间土壤中的优先迁移

田间条件下 LAS 在渗滤装置水稻和大豆土壤中随渗滤水迁移的监测结果示于图 4。从渗滤水中 LAS 浓度随时间变化的曲线(图 4)可明显看出以下现象。对于大豆

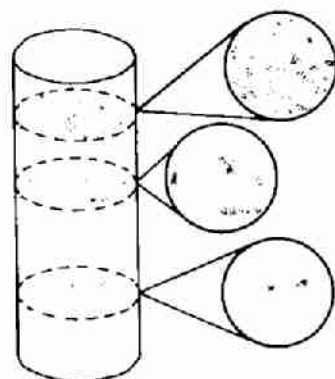


图2 不同上层色斑分布示意图

Fig.2 Schematic drawing of the distribution of dyed patches in different soil layers

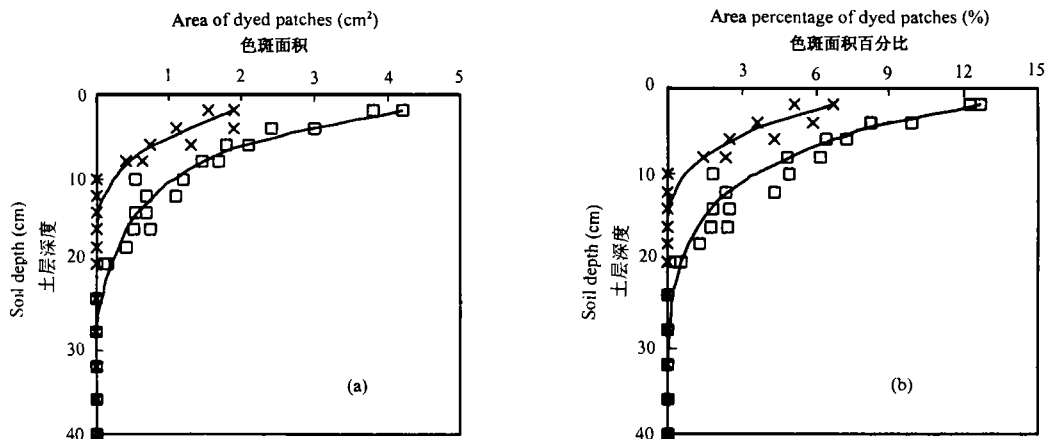


图3 冻融(□)和干湿(×)交替对土壤大孔隙及优先水流形成的作用

Fig.3 Effects of freeze-thawing (□) and dry-wetting (×) processes on the formation of soil macropores and preferential flow

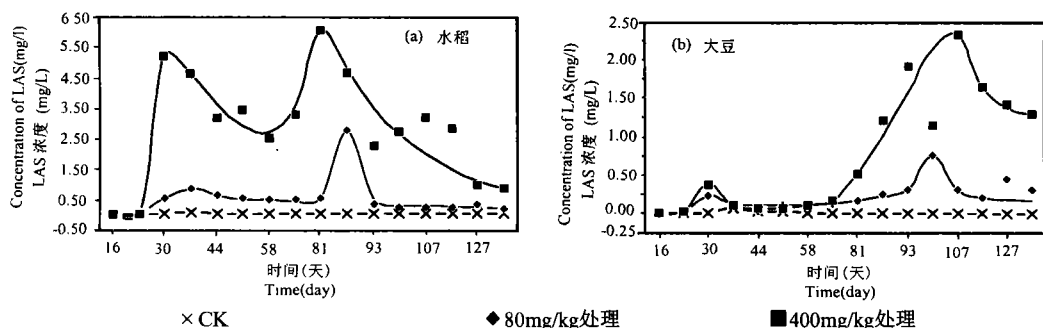


图4 田间水稻、大豆渗滤装置出水LAS监测结果

Fig.4 Monitoring results of LAS in leachate of lysimeters of paddy rice and soybean in fields

系统,在实验开始后的第30天,两个剂量处理的渗滤水中LAS浓度都达到一个高峰,然后LAS浓度逐渐降低。第58天后,渗滤水LAS浓度逐渐升高,在第100天(80mg/kg处理)或第107天(400mg/kg处理)达到第二个LAS浓度高峰。之后一直到实验结束,LAS浓度逐渐降低。峰值的大小均与处理剂量的高低成正比。LAS在水田土壤中的迁移情况相类似。在实验开始后的第30天(400mg/kg处理)或第37天(80mg/kg处理)出现第一个LAS流出浓度峰,尔后渗滤水中LAS浓度逐渐降低,在第81天(400mg/kg处理)或第86天(80mg/kg处理)出现第二个高峰。

如果以处理组渗滤水中LAS浓度(C_{out})大于对照组渗滤水LAS浓度(CKC_{out})的两倍标准差时为LAS穿透土体,LAS在两种土壤中的第一次穿透时间均为23天。水稻系统在第44天、大豆系统在第58天,LAS浓度开始第二次升高。

虽然LAS在两种土壤的第一次穿透时间一样,但在水稻土壤第一次穿透时的淋出水量为69mm,而在大豆土壤仅为9mm。即LAS在这两种土壤中的第一次穿透与入渗水量无关(在9~69mm范围内),而是时间恒定的。这表明在满足一定水量条件下,水和LAS以恒定的速度流出土体,LAS与土壤之间远没有达到吸附/解吸平衡。从两种土壤淋出水

量的差异来看,也表明 LAS 第一次穿透土体的过程不受土壤吸附/解吸过程的制约。也就是说,土壤中存在大孔隙和优先水流,LAS 没来得及与土壤发生相互作用即随优先水流快速穿透土体。从穿透时间及其峰值大小和整个曲线的变化情况也可判断,第一次穿透为优先水流造成 LAS 优先迁移所导致的穿透。LAS 在不存在大孔隙的土柱中的迁移,就没有这种优先穿透的现象^[1]。

如前所述,冻融比干湿交替对土壤大孔隙及优先水流形成的作用更为强烈。在沈阳地区,冬季寒冷,土壤的冻融作用非常强烈,成为这两种土壤大孔隙形成的主导因素。虽然水稻与大豆的土壤水分条件不一样,但由于所受的冻融作用是一样的,因此它们具有相似的大孔隙和形态学性质。这就说明了 LAS 在这两种土壤的优先穿透时间为什么是相同的。

LAS 在水稻土壤和大豆土壤的第二次穿透时的淋出水量分别为 185mm 和 178mm,两者很为接近,尽管两者的穿透时间相差 14 天(水稻为 44 天、大豆为 58 天)。这表明此时 LAS 与土壤之间的吸附/解吸过程达到了平衡。这一穿透是受土壤吸附/解吸过程控制的“真正”穿透,主要受土壤性质和水流通量的制约。LAS 的优先穿透时间比受吸附/解吸过程控制的穿透时间,在水稻土和旱田土壤上分别提前了 21 天和 35 天。这一结果表明优先水流对物质在土壤中的迁移速度和迁移距离有着十分显著的影响。在大豆系统,优先穿透峰浓度可达平衡穿透峰浓度的 20%~30%(因土壤初始浓度而异);在水稻系统,这一比值可高达 30%~86%。这些数值表明,优先水流对物质在土壤中的迁移量也有重要的影响。

3 结论

由上述实验结果,可以得出如下结论:

1. 冻融交替和干湿交替作用均可使土壤产生可形成优先水流的大孔隙,冻融交替对土壤形成大孔隙和优先水流的作用较干湿交替强。在沈阳等寒冷地区,冻融是浅根作物土壤大孔隙和优先水流产生的主导因素。

2. 优先水流对物质在土壤中的迁移速度和迁移距离有十分重要的影响,可使物质快速远距离迁移。

3. 在冻融作用不强烈的温暖地区,可以通过农业耕作措施(尤其是水分管理制度)调控土壤大孔隙和优先水流的形成,从而调控水及物质在土壤中的迁移。

4. 土壤大孔隙和优先水流导致随其迁移的溶质与土壤相互作用的机会很少或时间很短,不能用吸附平衡理论去解释和预测。优先迁移过程(迁移速度、迁移水量、溶质迁移量)主要受土壤形态结构和大孔隙的影响,因此是难以预测的^[1,2]。但如果自然条件(如冻融)是大孔隙形成的主导因素,在同一地区和对于同一类型土壤及根系发育程度相似的作物,优先水流和优先迁移是可以预测的。如果自然条件不是主导因素,那么对于同一地区

(1) 贾良清. 洗涤剂在土壤-植物系统中迁移、降解规律的研究(硕士学位论文). 中国科学院沈阳应用生态研究所, 1996

和同一土壤、作物类型及相似耕作措施(尤其是水分管理制度),优先水流和优先迁移也是可以预测的。

参 考 文 献

1. 贾良清, 区自清. 污染物在土壤-植物系统中迁移规律的数字模拟研究: II 大孔隙和优先水流. 资源生态环境网络研究动态, 1995, 6(2): 16~19
2. Thomas G W, Philips R E. Consequences of water movement in macropores. *J. Environ. Qual.*, 1979, 8(2): 149~152
3. Aboul-Kassin T A, Simoneit B R T. Detergents: A review of the nature, chemistry, and behavior in the aquatic environment. Part I. Chemical composition and analytical techniques. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 1993, 23(4): 325~376
4. 区自清, 贾良清, 何耀武等. 洗涤剂 LAS 在土壤上吸附行为及机理研究. 应用生态学报, 1995, 6(2): 206~211
5. McAvoy D C, Eckhoff W S, Papaport R A. Fate of linear alkylbenzene sulfonate in the environment. *Environ. Toxic. Chem.*, 1993, 12: 977~987
6. Ou Z Q, Yediler A, He Y W et al. Adsorption of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) on soil. *Chemosphere*, 1996, 32 (5): 827~839
7. Bouma J. Soil morphology and preferential flow along macropores, *Agri. Wat. Manag.*, 1981, 3: 235~250
8. 区自清, 贾良清, 何耀武等. 水和土壤中 LAS 的提取及 HPLC 测定. 生态学杂志, 1996, 15(1): 67~71

MACROPORES AND PREFERENTIAL FLOW AND THEIR EFFECTS ON POLLUTANT MIGRATION IN SOILS*

Ou Zi-qing Jia Liang-qing Jin Hai-yan Jiang Xia

(*Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015*)

Zhang Que

(*Shenyang Broadcasting and Television University, Shenyang 110013*)

Gao Ji-hong

(*Shenyang Special Environmental Protection Equipment Manufacturing LTD, Shenyang 110011*)

Summary

In this paper, effects of freeze-thawing and dry-wetting processes on the formation of soil macropores and preferential flow under simulative conditions in laboratory, and preferential migration of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) in soils growing rice and soybean in field lysimeter were studied. Results showed that both freeze-thawing and dry-wetting processes could cause macropores and preferential flow

* This work was funded by the National Natural Science Foundation of China (Project No. 49771044) and the Open Laboratory of Ecological Process of Trace Substance in Terrestrial Ecosystem, Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, to which the authors are very grateful.

in soils and that the former was stronger than the latter. The duration of preferential penetration of LAS through 1.5m soil monolith was 23 days for both soils growing rice and soybean. However, their leachate volumes of preferential penetration were much different, i.e., 69 mm for soil growing rice and only 9 mm for soil growing soybean. Preferential migration process was not governed by soil adsorption/desorption processes. The leachate volumes in equilibrium governed by adsorption/desorption processes in soil were very similar for paddy rice (185mm) and soybean (178mm). The duration of preferential penetration of LAS was 21 and 35 days ahead of equilibrium penetration for soils growing rice and soybean, respectively. The peak concentrations of preferential penetration of LAS amounted to 20%~30% of peak concentration of equilibrium penetration in soil growing soybean. This ratio was as high as 30%~86% in soil growing rice. This phenomenon of preferential migration could not be observed in repacked soil monolith without macropores.

Key words Soil, Macropore, Preferential flow, Freeze-thawing process, Dry-wetting process, LAS, Migration