

于正常值,说明样品溶液被泄漏或仪器运转不正常。

(三) 环境样品的测定结果,很大程度上依赖于垃圾的构成。发达国家中垃圾内含有大量的塑料制品,它们的燃烧生成了 PCDD 和 PCDF。表 1 中所列的结果,与欧美部分国家的垃圾焚烧飞灰中 PCDD 和 PCDF 的含量接近^[7]。

从图 3 和图 4 可知,飞灰中的各 PCDD 和 PCDF 含有较多的异构体。异构体的分析和鉴定是 PCDD 和 PCDF 分析的发展方向之一,这是由于含相同数目氯原子的 CDD 和 CDF 的不同异构体毒性差异极大^[8]。

(四) 由于一些 PCDD 和 PCDF 的异构体已被证明具有最高的毒性,因此分析 PCDD 和 PCDF 必须注意防护问题。操作人员必须穿戴专用的工作服及乳胶手套,以

避免任何皮肤接触和吸入体内。

参 考 文 献

- [1] "Chlorinated Dioxins and Related Compounds", Proceedings of the Fourth International Symposium held at Ottawa, Canada, October 16—18 1984. *Chemosphere*, 14(6—7) (1985).
- [2] Olie, K., et al., *Chemosphere*, 6, 454 (1977).
- [3] Lamparski, L. L. and Nestrick, T. J., *Anal. Chem.*, 52, 2045 (1980).
- [4] Buser, H. R., et al., *Chemosphere*, 7, 109 (1978).
- [5] Buser, H. R., et al., *Chemosphere*, 7, 417 (1978).
- [6] Tong, H. Y., et al., *Anal. Chem.*, 56, 2442 (1984).
- [7] Choudhary, G., Keith, L. H. and Rappe, C., *Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans in the Total Environment*, pp. 227—244, Butterworth Publishers, Boston-London, 1983.
- [8] Karasek, F. W. and Onuska, F. I., *Anal. Chem.*, 54, 309A (1982).

模拟酸雨对南方五种土壤理化性质的影响

周修萍 江静蓉 梁 伟 秦文娟

(城乡建设环境保护部南京环境科学所)

酸性降水产生的环境影响已成为全球性的环境问题。雨水酸度对生态环境的影响,特别是对湖泊和土壤植被系统的酸化效应引起了国内外有关部门的关注。土壤是酸沉降物的最大接受者,土壤遭受了持续的酸沉降后,其物理化学性质发生变化,造成土质恶化,使正常生态系统失去平衡,而且,这种变化常常是不可逆的。

本文以贵州、四川、广西三省采集的五种土壤为对象,研究模拟酸雨对土壤理化性质的影响。

一、材料与方法

土壤样品采自四川、广西、贵州三省区的四个郊区。采样深度为 50cm。土样分层风干后,压碎,经 4mm 筛孔及 20 目、100 目筛选,分别保存于样品瓶内,供试验用。在直径为 3cm 的塑料圆筒底部塞上带玻璃管的橡皮塞,铺上用塑料网纱缝制的玻璃纤维,以防小土粒被淋出。根据容重按层次将经过 4mm 筛孔的土分层装入筒内,土表再铺上一层薄层玻璃纤维。土柱用去离子水浸泡、沥干。

模拟酸雨淋溶液配制在玻璃瓶内,利用虹吸作用使淋溶液自动滴入土柱内。在整个淋溶过程中保持土柱上淋溶液的高度为 3cm,淋

溶的速度因土壤不同而不同。供试土壤的基本性质和表层交换性盐基含量分别列于表 1 和表 2。

表 1 供试土壤的基本性质

编号	采样地点	土壤及种类	母质	土层 (cm)	pH	Al ₂ O ₃ (%)	CEC (me/100g)	有机质 (%)	TiO ₂ (%)	代换性 Al (ml/100g)
1	四川温江踏水乡南岳三队	水稻土油砂土	近代沉积物	耕作层 0—16	7.08	11.76	10.20	2.25	0.70	
				犁底层 16—20.5	7.42					
				潜育层 20.5—50	8.09					
2	四川重庆江北两路乡犀牛大队	水稻土灰棕紫泥土	紫色沙页岩	耕作层 0—14	5.84	10.74	19.08	1.52	0.75	
				犁底层 14—20	5.97					
				潜育层 20—50	6.20					
3	贵州贵阳花溪乡养牛四队	黄壤黄泥土	石灰岩	耕作层 0—18	6.04	15.05	18.00	3.95	1.66	
				心土层 18—46	5.10					
4	广西南宁市郊心圩乡和德十队	水稻土第四纪红土	第四纪红土	耕作层 0—16	5.77	19.34	8.92	2.69		0.40
				犁底层 16—23	6.21					
				潜育层 23—53	6.21					
5	广西南宁安吉乡大扩十五队	红壤赤沙土	砂页岩	耕作层 0—16	5.05	17.33	6.30	1.22		1.42
				心土层 16—50	5.36					

表 2 供试土壤表层的交换性盐基含量

含量		土壤				
盐基		油砂土	灰棕紫泥土	黄泥土	第四纪红土	赤沙土
K ⁺	(mg/100g)	19.2	13.0	19.8	14.6	6.4
	(meq/100g)	0.5	0.3	0.5	0.4	0.2
Na ⁺	(mg/100g)	39.8	34.5	25.5	31.3	22.2
	(meq/100g)	1.7	1.5	1.1	1.4	1.0
Ca ²⁺	(mg/100g)	125.4	245.2	140.8	51.5	4.1
	(meq/100g)	6.3	12.2	7.0	2.6	0.2
Mg ²⁺	(mg/100g)	22.3	42.4	21.4	11.1	6.3
	(meq/100g)	1.8	3.5	1.8	0.9	0.5
计	(meq/100g)	10.3	17.5	10.4	5.3	1.9
BEC(%)		100	88	57	59	30

土壤 pH 在水土比为 3:1 条件下用 pH 计测定;土壤交换性钾、钙、镁用 0.005mol EDTA 和 0.5mol 乙酸铵溶液提取,交换性钾用 0.5mol 的乙酸铵溶液提取,原子吸收法测定;土壤有机质用重铬酸钾法测定;土壤阳离子代换量用 EDTA-铵盐快速法测定;土壤铁铝氧化物用无水碳酸钠熔融样品脱硅后,氢氧化氨作沉淀剂重量法测定;土壤对硫酸根的吸附用 K_2HPO_4 和 K_2SO_4 法测定;土壤重金属用 $HClO_4-HCl-HNO_3$ 消化,原子吸收法测定;土壤淋滤液电导率用电导率仪测定;淋滤液中阴离子用离子色谱法测定,阳离子用等离子发射光谱法测定。

二、结果和讨论

(一) 模拟酸雨对土壤理化性质的影响

1. 土壤中盐基离子淋溶强度增强

盐基饱和度的变化是酸雨对土壤最基本的影响。在酸雨的作用下,交换性盐基离子从土壤中溶脱流失,间接地促使了土壤 pH 下降,使土壤理化性质恶化,给植物生长带来了不利的影响。

SO_4^{2-} 是酸性沉降物中主要的阴离子。在我国降水的阴离子组成中,硫酸根占 90% 以上,硝酸根所占比例则很小。根据这一情况,用硫酸和硝酸配制含硫酸根 90%、硝酸根 10% (即硝酸根和硫酸根的摩尔比为 1:5.8), pH3、4、5 的模拟酸雨对 6cm 高表层土进行一年雨量的淋溶试验。年雨量以 1000mm 计。测定土壤淋滤液 pH、电导率和交换性盐基含量。

淋滤液的 pH 和电导率如图 1、图 2 所示。同一土样淋滤液的 pH 随淋溶液的 pH 的减小而减小,电导率随淋溶液 pH 的减小而增大,在 pH3 模拟酸雨淋溶时,这种趋势尤为明显。

淋溶液 pH 越低,土壤中盐基离子流出量越多(见表 3)。

在 pH3 的酸雨淋溶下,各元素的流出量

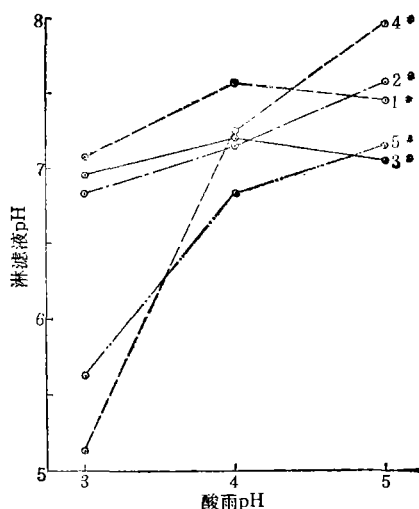


图 1 用 pH 不同的酸雨淋溶时各受试土壤淋滤液 pH 值
1# 油砂土 2# 灰棕紫泥土 3# 黄泥土
4# 第四纪红土 5# 赤沙土

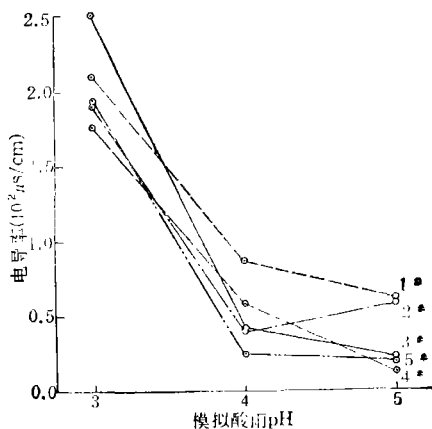


图 2 用 pH 不同的酸雨淋溶时各受试土壤淋滤液 pH 值
(土壤号同图 1)

骤然增大,特别是赤沙土,盐基流出量竟占土壤交换性盐基总量的 61.4%,盐基离子中 Ca^{2+} 的损失最为严重;其次是第四纪红土,流出盐基占 38.1%。即使在 pH5 淋溶时,赤沙土盐基流出量 11.1%,也高于灰棕紫泥土的 7.0% 和黄泥土的 7.3%。这与 Wood 等的报道,在 pH 低于 3.3 的酸雨影响下,土壤中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 等离子流失量显著地增加是一致的。

表 3 土壤中盐基离子流出量及占土壤交换性盐基百分比

土 壤	模拟酸雨 pH	盐 基 流 出 量									流出盐基占交换性盐基百分比(%)				
		K ⁺		Na ⁺		Ca ²⁺		Mg ²⁺		合					
		mg/ 100g	meq/ 100g	mg/ 100g	meq/ 100g	mg/ 100g	meq/ 100g	mg/ 100g	meq/ 100g	meq/ 100g	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	平均
油砂土	3	1.3	<0.1	3.4	0.1	57.7	2.9	9.6	0.8	3.8	6.7	8.5	46.0	42.8	26.0
	4	0.7	<0.1	4.5	0.2	17.5	0.9	3.5	0.3	1.4	3.4	11.4	14.0	15.9	11.2
	5	2.0	0.1	3.9	0.2	7.6	0.4	1.4	0.1	0.8	10.7	10.0	6.0	6.4	8.2
灰棕紫泥土	3	0.6	<0.1	4.1	0.2	46.8	2.3	10.1	0.8	3.3	4.9	10.4	19.0	23.7	14.5
	4	0.4	<0.1	6.0	0.3	10.8	0.5	3.2	0.3	1.1	3.4	15.0	4.4	7.5	7.6
	5	0.4	<0.1	6.4	0.3	8.5	0.4	2.4	0.2	0.9	2.8	16.0	3.5	5.6	7.0
黄泥土	3	1.1	<0.1	3.5	0.2	34.8	1.7	6.1	0.5	2.4	5.8	13.6	24.7	28.4	18.1
	4	0.5	<0.1	1.5	0.1	9.5	0.5	1.8	0.1	0.7	2.4	6.0	6.8	8.2	5.9
	5	0.4	<0.1	3.5	0.2	8.3	0.4	1.7	0.1	0.7	2.0	13.6	5.9	7.2	7.3
第四纪红土	3	4.2	0.1	3.8	0.2	33.0	1.6	5.2	0.4	2.2	29.0	12.2	64.1	46.9	38.1
	4	1.3	<0.1	4.2	0.2	9.1	0.5	1.3	0.1	0.8	9.0	13.4	17.7	12.1	13.1
赤沙土	3	2.5	0.1	1.6	0.1	5.5	0.3	4.1	0.3	0.7	39.2	7.3	133.9	65.1	61.4
	4	1.7	<0.1	2.2	0.1	0.4	<0.1	0.4	<0.1	0.1	26.6	10.1	9.8	5.9	13.1
	5	0.6	<0.1	1.9	0.1	0.4	<0.1	1.4	0.1	0.2	8.6	8.6	8.6	21.9	11.1

2. 土壤 pH 降低和有毒金属元素溶解度增大

酸性降水的输入影响了土壤中的阳离子交换平衡,使土壤盐基饱和度降低,从而导致土壤 pH 下降,引起土壤酸化。McFee 等曾报道,用 pH6.0 的土壤作试验,如果盐基饱和度减少 19%,土壤 pH 将下降到 5.2。

用 pH3 模拟酸雨对 6cm 高表层土淋溶试验结果表明,盐基离子流失严重,土壤 pH 值迅速下降,相反土壤淋滤液 pH 值增高(表 4)。这是因为淋溶液中 H⁺ 离子与土壤中阳离子相交换的原因。

用 pH2.73 模拟酸雨淋溶土壤后,土壤 pH 的下降表现了一定的垂直梯度(见表 5)。有机质含量少, pH 接近中性的土壤容易受到酸雨酸化的影响,各供试土柱在 4cm 以上段

表 4 pH3 模拟酸雨淋溶对土壤 pH 值的影响

土样	油砂土	黄泥土	第四纪红土	赤沙土
淋滤溶液 pH	7.07	6.96	5.14	5.64
土壤 pH	6.09	5.59	5.06	4.63
ΔpH	0.99	0.45	0.71	0.42

ΔpH: pH_{土壤前} - pH_{土壤后}

表 5 pH2.73 模拟酸雨淋溶后土壤 pH 的垂直分布

土层深度 (cm)		0—3	3—5	5—7	7—10	10—16(18)
土种						
油砂土		4.99	5.77	5.75	5.77	6.24
黄泥土		5.14	5.40	5.81	5.94	5.99
赤沙土		4.51	4.82	4.85	4.94	4.94

表 6 模拟酸雨 pH 对土壤中铝、锰离子流失量的影响

元素 模拟酸雨 pH 流失量 ($\mu\text{g}/100\text{g}$) 土种	Al^{3+}			Mn^{2+}		
	3	4	5	3	4	5
油砂土	291	167	42	2495	845	269
灰棕紫泥土	231	190	175	4186	564	466
黄泥土	3136	289	68	1085	131	113
第四纪红土	2809	403	—	851	168	—
赤沙土	634	518	—	1804	152	162

pH 上升梯度最大。三种供试土样的酸化效应是油砂土>赤沙土>黄泥土。

酸性降水引起土壤酸度提高的进一步影响是土壤淋滤液中金属元素浓度增大。铝、锰等有毒离子浓度的增高是由于低 pH 下溶解度升高所造成的(表 6)。

随着 H^+ 离子的输入、土壤 pH 的降低,铝、锰离子的溶解度增大。高浓度的铝与其它重金属元素沉降和积累在表土层,使土壤成为有毒性的环境介质。另外,从土壤中溶解出来的铝、镉、汞等重金属流入湖泊、河流后,污染水质,影响水生生物种群的生长发育。尤其铝,在水质酸化的条件下,对水生物的危害最严重。酸化湖泊中铝的含量为对照湖泊的 10—15 倍。

(二) 酸雨阴离子组分的改变对土壤淋溶特性的影响

土壤阳离子的淋溶是一种相当复杂的现象,它不仅取决于土壤的特性,而且也取决于渗透雨水的离子组成。各种土壤组成的相对比例和酸性淋溶物本身的性质,制约着离子交换反应和土壤溶液的组成。

配制 NO_3^- 与 SO_4^{2-} 的摩尔比分别为 1:0, 1:3, 1:5.8 和 0:1 的 pH4 模拟酸雨对 6cm 高表层土进行一年雨量的淋溶试验。表 7 为五种供试土壤中 H^+ 离子代换交换性盐基的

效率。 H^+ 代换阳离子的效率,可表示为被取代的交换性阳离子总当量与加入的 H^+ 总当量之比。

表 7 模拟酸雨 pH4 时土壤中 H^+ 离子代换交换性盐基的效率

$\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ (mol 比) 代换效率 土种	0:1	1:5.8	1:3	1:0
油砂土	0.148	0.114	0.116	0.082
灰棕紫泥土	0.074	0.064	0.055	0.033
黄泥土	0.065*	0.053	—	0.063
第四纪红土	0.076	0.055	0.055	0.052
赤沙土	0.059	0.029	0.023	0.054

* 后 10 个月雨量淋溶计算结果

油砂土、灰棕紫泥土和第四纪红土随着模拟酸雨中 SO_4^{2-} 离子含量的增加阳离子的淋失量也增加(图 3)。赤沙土在全含 NO_3^- 离子和全含 SO_4^{2-} 离子的酸雨淋溶下,盐基流失量相差甚微。各受试土壤对 SO_4^{2-} 淋溶表现出来的不同特性与土壤吸附 SO_4^{2-} 的能力有关。在正负电荷特性十分显著的土壤中,酸雨对土壤阳离子的淋溶主要受 SO_4^{2-} 离子的有限移动性所支配,金属阳离子的淋失速率在很大程度上受阴离子(主要为 SO_4^{2-})被粘土吸

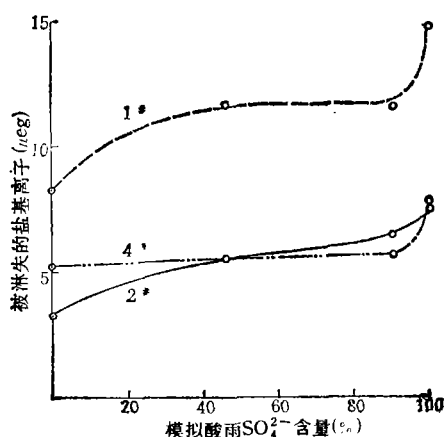


图 3 阴离子组分对阳离子淋溶的影响
(土壤号同图 1)

附强度的影响。

(三) 土壤阳离子淋溶中硫酸根的作用

1. 土壤对 SO_4^{2-} 的吸附

阳离子淋溶强度在很大程度上决定于土壤对 SO_4^{2-} 的吸附特性。土壤中硫酸根的原吸附量受多种因素影响,它同土壤 pH、有机质、氧化物及成土母质有关。成土母质含硫量大,土壤 pH 低,有机质和氧化物含量高的土壤中硫酸根吸附量高。由于土壤已经吸附了一定量的 SO_4^{2-} 离子,所以在含有 SO_4^{2-} 离子的溶液中土壤存在着吸附与解吸两种相逆过程。溶液含硫量高于某一浓度时,土壤主要从溶液里吸附 SO_4^{2-} 离子;反之,向溶液里释放 SO_4^{2-} 离子(表 8)。

相同条件下五种土壤中,赤沙土对 SO_4^{2-} 的吸附量最大,解吸量最小。与此相反,油砂土的吸附量较小,解吸量较大。因为两种土壤中氧化物及有机质的含量不同,相比而言,赤沙土氧化物含量高,有机质含量低。 SO_4^{2-} 主要被土壤中的铁、铝氧化物吸附,而土壤中的有机质常常与氧化物胶膜结合形成有机薄层,在一定程度上封闭了硫酸根的吸附位,因而氧化物含量高,有机质含量低的土壤对 SO_4^{2-} 的吸附能力大。也就是说,土壤中游离

态的铁、铝氧化物和粘土含量低, pH 和有机质含量高的土壤对硫酸淋溶敏感。从表 7 可见,油砂土受 SO_4^{2-} 淋溶比赤沙土敏感。

表 8 五种土壤中氧化物含量及硫酸根吸附量

土种	R_2O_3 (%)	SO_4^{2-} 原吸附量 ($\mu\text{g/g}$)	SO_4^{2-} 解吸量* ($\mu\text{g/g}$)	SO_4^{2-} 吸附量** ($\mu\text{g/g}$)
油砂土	18.98	86.1	8.8	726.0
灰棕紫泥土	18.48	106.4	7.8	678.0
黄泥土	20.99	265.7	10.5	1233.5
第四纪红土	23.57	110.1	—	1595.0
赤沙土	22.21	55.1	0.9	1848.0

* 25℃含 S20ppm 的溶液中试验结果

** 25℃含 S1000ppm 的溶液中试验结果

在含硫 20—1000ppm 的溶液中,五种土壤的 SO_4^{2-} 等温吸附方程如表 9 所示。

表 9 五种土壤的等温吸附方程

土样	拟合方程	方 程
油砂土	Temkin	$Y = -744.59 + 494.52 \lg x$
灰棕紫泥土	Temkin	$Y = -641.17 + 453.35 \lg x$
黄泥土	Freundlich	$Y = 9.5764x^{0.7312}$
第四纪红土	直线	$Y = -52.71 + 1.5089x$
赤沙土	Freundlich	$Y = 0.1496x^{1.3701}$

注: Y—— SO_4^{2-} 吸附量 ($\mu\text{g/g}$)

x——溶液 S 浓度 ($\mu\text{g/ml}$)

2. 硫酸根在土壤中的迁移

随着土壤中 H^+ 输入量的增加, SO_4^{2-} 流通量增大(表 10),相应阳离子流失量增多(表 3)。这是土壤溶液电荷平衡的需要。

在肥沃的土壤中, SO_4^{2-} 主要伴随 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 离子从土壤中淋失,待土壤变得比较贫瘠和酸性更强时, H^+ 、 Al^{3+} 和 Mn^{2+} 离子在阳离子总量中比例增加。

表 10 表层土壤中阴离子的流通量

阴离子 模拟酸雨 pH 流通量(mg/100g) 土种	SO ₄ ²⁻			NO ₃ ⁻		
	3	4	5	3	4	5
油砂土	124.4	7.8	2.7	17.9	0.4	0
灰棕紫泥土	120.9	8.4	4.3	18.9	0.9	0.6
黄泥土	127.4	10.5	9.8	19.8	1.2	0.9
第四纪红土	116.4	8.8	2.4	15.8	0.6	0.6
赤沙土	126.0	8.6	2.7	19.1	1.6	1.1

三、结 语

土壤酸化的影响取决于降水 pH 值、降水的离子组成,也取决于土壤的起始特征(如 CEC, BEC, 有机质含量)。酸雨增强了土壤阳离子的淋溶,酸度越大,盐基离子淋溶强度越大。淋溶强度的增加,因土壤类型的不同有明显的差异。如果土壤的阳离子交换量较低,盐基饱和度变化可能较大。盐基离子如果得不到补偿,土壤肥力就会降低,酸度就会提高。酸雨对土壤阳离子淋溶的影响主要取决于与酸有关的阴离子的迁移率。SO₄²⁻是

酸雨中最主要的阴离子(占 70% 以上,中国占 90%)。因而,SO₄²⁻在土壤中的迁移和土壤对 SO₄²⁻的吸附特性在相当大程度上决定着土壤酸化速率和金属离子淋溶强度。

参 考 文 献

- [1] McFee, W.W. et al., *Water, Air and Soil Pollution*, 7, 401—408(1977).
- [2] 赵殿五, 大气污染防治技术与能源环保对策, 159—169 页, 海洋出版社, 1984 年。
- [3] 黄洪峰、谭文澄译, 区域环境研究译文集, (2), 106—120(1983)。
- [4] 杨景辉, 土壤学进展, (5), 11—19(1984)。
- [5] 篠崎光夫, 环境技术(日)12(12), 821—827(1983)。

模拟酸雨处理的青菜显微和亚显微结构 观察及部分生理指标测定

王 玮

(上海农业科学院土壤肥料研究所)

模拟酸雨的影响研究已屡见报道^[1],但在植物影响方面目前较多的是在对叶面宏观损伤量的观察、产量的计算及部分生理指标

的测定。然而,在细胞水平上了解酸雨对植物的影响程度、影响机制无疑是重要的。

本文仅以青菜为对象,采用显微、亚显微