

为基础,应用底泥释放模式,拟订出上海地区的底泥分类标准。

3. 应用底泥分类标准,对上海苏州河市区段底泥作了评价,约有四分之一河段为底泥污染严重区段,假如采取整治措施,由底泥释放至水相的浓度,不再超过地面水三级标准。

参 考 文 献

- [1] Robert, A. Baker, *Contaminants and Sediments*, Vol 1. pp. 483-499, Ann Arbor Science, 1980.
- [2] 方宇翹等,环境科学学报,7(3), 289-296(1987).
- [3] 中国环境监测总站,环境水质监测质量保证手册, 381-383 页,化学工业出版社,1984 年.
- [4] 汪雅谷,环境科学学报,2(1), 59(1982).

土壤对酸沉降缓冲机制探讨

廖柏寒 李长生

(中国科学院生态环境研究中心)

一、前 言

土壤对酸沉降具有一定的缓冲作用,不同土壤的缓冲能力也各不相同.那么,土壤缓冲作用的本质是什么,不同土壤为什么具有不同的缓冲能力,要解决这些问题,就必须了解土壤的缓冲机制,了解土壤内部的化学过程。

Tabatabai^[1] 分析了不同酸度下土壤所发生的中和反应. pH6.2—8.6, 大气中 CO₂ 与土壤中 H₂CO₃ 平衡; pH5.0—6.2, 硅酸盐矿物风化产生 H₄SiO₄; pH4.2—5.0, 可交换态阳离子 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 等与 H⁺ 交换; pH3.5—4.2, Al³⁺ 离子由铝化合物中释放出来; pH3.0—3.5, 土壤中 Fe₂O₃ 转换成 Fe³⁺. 这些过程都消耗氢离子. 显然土壤酸度不同时,中和反应是不同的,缓冲过程也是不同的. Johnson 等^[2]认为土壤对酸沉降的中和过程分两步进行. 第一步最初外来的 H⁺ 酸度由土壤溶液中溶解的氧化铝中和同时释放出 Al³⁺; 第二步 H⁺ 和 Al³⁺ 的酸度由土壤中原生矿物的风化解所中和同时释放出羟基阳离子. 大多类型的土壤都有通过

阳离子交换来平衡酸沉降带来的过量 H⁺ 的能力^[3], 所以土壤化学组成的变化是缓冲酸侵入的一种机理^[4].

本文通过酸性水对中国若干地区森林土壤的模拟淋溶实验,分析了淋出液中 pH 值和 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Al³⁺、Si⁴⁺ 等的含量和动态变化规律,对土壤缓冲机制进行了初步探讨。

二、实 验

1. 样品采集(见表 1)

2. 淋溶实验

用去离子水和稀硫酸配成酸性淋入液. 称取定量风干均匀土样装柱,用淋入液淋溶,控制淋出液流速 80 ± 5ml/h (晚上 50 ± 5ml/h),连续淋溶约 70h,淋入液始终浸泡土壤样品. 每隔一定时间收集定量淋出液. 每个地区各层土壤装柱 4~5 根,用不同淋入液同时淋溶,每根柱分 10 次收集淋出液约 5000ml,共收集淋出液样品 680 个。

3. 淋出液样品测定

(1) pH 值测定: 直接用 pH 计测定。

(2) 金属离子测定: 淋出液经 0.45 μm

表 1 采 样 情 况

地 区	湖南会同	贵州贵阳	四川重庆	陕西周至	河北兴隆
采样点	广坪区	东郊森林公园	南山风景区	核桃台森林公园	雾灵山自然保护区
植 被	杉 木	马尾松、杉木	森林已死亡	松树、侧柏等	马尾松、桦树
土 壤	黄 壤	黄 壤	黄 壤	坡 土	山地褐土
母 质	板页岩	灰 岩	砂 岩	第四纪黄土	花 岗 岩
年降雨量 ^[2] (mm)	1800	1162	1075	604	700
雨水 pH	5.5	4.4	4.4	6.2	6.1
土壤上层 (cm)	A 层, 0~17	A 层, 0~33	A 层, 0~12	A 层, 0~5	A 层, 0~37
土壤中层 (cm)	B1 层, 17~76	B1 层, 33~63	B 层, 12~55	B 层, 5~60	B 层, 37~68
土壤下层 (cm)	B2 层, 76 以下	B2 层, 63 以下	C 层, 55 以下	C 层, 60 以下	C 层, 68 以下

微孔滤膜过滤后,用电感耦合等离子体发射光谱法^[6]测定 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 浓度。

(3) 硅的测定:用硅钼兰比色法测定。

三、结果与讨论

酸性水对土壤的淋溶作用影响土壤中阳离子交换、氢氧化铝水解、原生矿物风化三类化学过程的进行,这三类化学过程都消耗 H^+ 离子,同时释放出阳离子,都对土壤缓冲作用有贡献。

1. 阳离子释放总量与氢离子消耗量的关系

酸性水对土壤的作用,使得土壤一方面消耗来自淋入液的 H^+ 离子,另一方面释放出 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 等阳离子。这五种阳离子释放量之和,称为阳离子释放总量。实验表明,土壤阳离子释放总量与氢离子消耗量之间存在着等当量关系(图 1)。

由图 1 可知,淋入液 $pH = 3.0 \sim 4.0$ 时,阳离子释放总量与氢离子消耗量之间存在一个直线关系,斜率为 1.20。直线斜率接近 1.0,说明土壤阳离子释放总量与氢离子消耗量在数值上(以 meq/kg 为单位)基本相等,符合等当量作用定律。由此可知,土壤对酸沉降的缓冲机制是:每缓冲掉一个当量的 H^+ 离子,土壤大体上产生一个当量的阳离子。

2. 阳离子释放总量与土壤缓冲能力

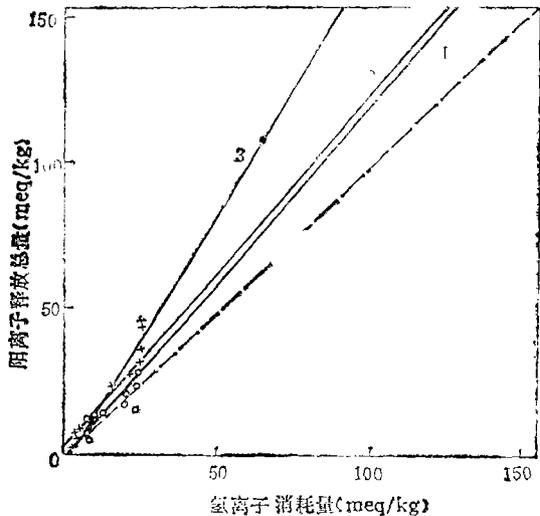


图 1 阳离子释放总量与氢离子消耗量的关系

- $pH = 3.0 \sim 3.5$ × $pH = 4.0$
- 1. $pH = 3.0 \sim 3.5$ $r = 0.989$
 $[M_i] = 1.21[H^+] - 0.88$
- 2. $pH = 3.0 \sim 4.0$ $r = 0.991$
 $[M_i] = 1.20[H^+] + 1.68$
- 3. $pH = 4.0$ $r = 0.964$
 $[M_i] = 1.61[H^+] - 1.78$

由土壤淋出液 pH 值和氢离子消耗量的测定可知,周至和兴隆土壤为酸沉降有较强的缓冲能力,贵阳和重庆土壤缓冲能力较弱。五个采样点土壤缓冲能力强弱排列为:周至 > 兴隆 > 会同 > 贵阳 > 重庆。土壤缓冲能力的不同,其本质是土壤消耗氢离子释放阳离子的能力不同。实验表明,五个采样点土壤在不同 pH 值淋入液作用下,阳离子释放总量大小顺序为:周至 > 兴隆 > 会同 >

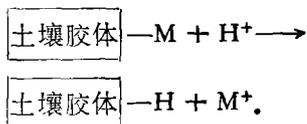
表 2 上层土壤阳离子释放总量的比较 (淋出液体积 5.0 L) 单位: mmol/kg

阳离子释放总量 采样点	淋入液 pH 值	3.00	3.50	4.00	4.50	5.00	去离子水 (约 5.6)
	会同	—	—	16.85	8.40	6.02	
贵阳	—	—	8.69	4.40	4.07	3.66	3.11
重庆	—	—	6.85	4.28	3.31	3.13	2.73
周至	135.9	—	—	26.88	—	23.17	21.16
兴隆	117.5	—	—	28.21	—	16.34	10.36

贵阳 > 重庆 (表 2)。由表 2 可知,缓冲能力强的土壤在酸性水作用下阳离子释放总量较大;缓冲能力弱的土壤阳离子释放总量则较小。

3. 阳离子交换缓冲作用

淋入液酸度不是很强时 (pH ≥ 4.0),阳离子 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 主要来自土壤的阳离子交换反应:



这四种阳离子释放量之和称为 M₄。由酸性水淋溶下各地土壤 M₄ 释放速率变化曲线(图 2)可知,淋溶初期 M₄ 释放速率变化很大,由一个较高值迅速下降,淋溶后期 M₄ 释放速率基本稳定不变。这说明阳离子交换反应是一

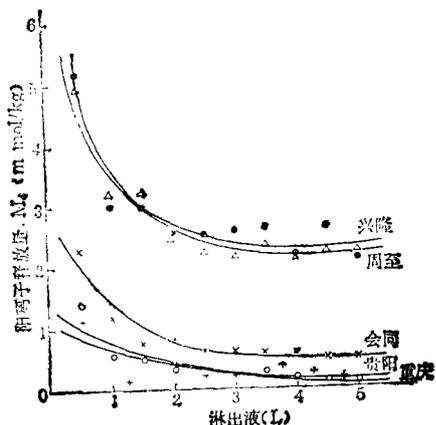


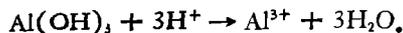
图 2 上层土壤在酸性水 (pH = 4.0) 淋溶过程中 M₄ 释放速率变化曲线

个快速反应,四种阳离子能够很快被淋洗下来,阳离子交换缓冲作用在淋溶初期起着主要的缓冲作用。由图 2 还可看出,土壤 M₄ 大小排列为:周至 > 兴隆 > 会同 > 贵阳 ≥ 重庆,这正好与土壤缓冲能力排列相同。说明酸沉降 pH ≥ 4.0 时,土壤阳离子 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 的释放量决定了土壤缓冲能力的强弱。

由表 3 可知,缓冲能力较强的周至、兴隆、会同土壤中, M₄/M₅ 比值都较大 (一般大于 0.95),说明这些土壤的阳离子交换缓冲作用是占主导的,它们主要靠释放出 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 四种阳离子来实现对酸沉降的缓冲。但缓冲能力较弱的贵阳、重庆土壤中, M₄/M₅ 比值较低 (一般小于 0.90),说明在这两个地区的土壤中虽然阳离子交换缓冲作用占有主要地位,但仍有 0.10—0.30 的缓冲作用是靠释放 Al³⁺ 离子来完成的,Al³⁺ 在土壤缓冲过程中有着重要影响。

4. 氢氧化铝水解缓冲作用

Al³⁺ 离子在贵阳、重庆的土壤缓冲过程中有着重要作用。一般条件下 Al³⁺ 主要来自氢氧化铝的水解反应:



这个过程可称为氢氧化铝水解缓冲作用。

不同采样点土壤 Al³⁺ 释放大小是不同的。缓冲能力较弱的贵阳、重庆土壤中 Al³⁺ 释放量远高于其他土壤,并且 Al³⁺ 是释放量最大的阳离子。由表 3 可以看到,贵阳、重庆土壤中 Al³⁺ 对阳离子释放总量的贡献 (以

表 3 各地区土壤 M_4^+/M_5^+ 、 Al^{3+}/M_5 的摩尔比值

土层	淋入液 pH 值	采 样 点		会 同	贵 阳	重 庆	周 至	兴 隆			
		比 值		M_4^+/M_5^+ , Al^{3+}/M_5							
上	4.00	0.98	0.02	0.77	0.23	0.84	0.16	1.00	0.00	0.99	0.01
	5.00	0.97	0.03	0.87	0.13	0.84	0.16	1.00	0.00	1.00	0.00
中	4.00	0.96	0.04	0.66	0.34	0.87	0.13	0.99	0.01	0.99	0.01
	5.00	1.00	0.00	0.77	0.23	0.89	0.11	0.97	0.03	0.95	0.05
下	4.00	0.97	0.03	0.84	0.16	0.85	0.15	0.99	0.01	0.96	0.04
	5.00	0.97	0.03	0.91	0.09	0.95	0.05	0.97	0.03	0.83	0.17

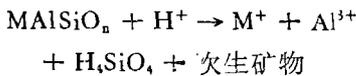
$M_4^+ = K^+ + Na^+ + Ca^{2+} + Mg^{2+}$; $M_5^+ = M_4^+ + Al^{3+}$.

Al^{3+}/M_5 表示)较大, Al^{3+}/M_5 比值为 0.10~0.30, 而缓冲能力较强的周至、兴隆、会同土壤中 Al^{3+} 的贡献较小, $Al^{3+}/M_5 \leq 0.05$, 这说明, 氢氧化铝水解缓冲作用在不同的土壤缓冲过程中所占的地位是不同的. 酸沉降 $pH \geq 4.0$ 时, 缓冲能力强的土壤以阳离子交换缓冲作用为主, 缓冲能力弱的土壤中阳离子交换缓冲作用和氢氧化铝水解缓冲作用都很重要.

实验表明, Al^{3+} 与 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 一样, 其释放量与氢离子消耗量之间大体存在一个直线关系. 各离子直线斜率大小表示了这种离子在土壤缓冲过程中消耗氢离子而自身被释放出来的能力. 以 meq/kg 为单位, 缓冲能力较强的周至、兴隆、会同土壤中各阳离子释放量大小排列为: $Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ > Na^+ \sim Al^{3+}$; 缓冲能力较弱的贵阳、重庆土壤中其排列为: $Al^{3+} > Ca^{2+} > K^+ > Mg^{2+} > Na^+$. 显然, 在有的土壤中 Al^{3+} 是缓冲作用中最重要、贡献最大的离子. 氢氧化铝水解缓冲作用是非常重要的.

5. 原生矿物风化缓冲作用

土壤原生矿物的风化过程可用通式表示为



这里 MA_3SiO_6 是任一种可风化原生矿物.

显然这个过程消耗氢离子, 分解铝硅酸盐矿物, 释放出阳离子和硅, 可称为原生矿物风化缓冲作用.

实验表明, 淋入液酸度增大时, 土壤阳离子和硅的释放量都是增大的, 这说明原生矿物风化反应随着酸度增大而变得更加激烈. 比较表 2 和表 4 可知, 淋入液 $pH \geq 4.0$ 时, 不同淋入液作用所得阳离子释放总量和硅释放量差别不大. 但淋入液 $pH \leq 4.0$ 时, 阳离子释放总量和硅释放量同时增加几倍, 缓冲能力较强的周至、兴隆土壤中, 这种现象更为明显. 显然在强酸性水作用下, 土壤原生矿物的风化反应表现得非常激烈, 大量 K^+ 、

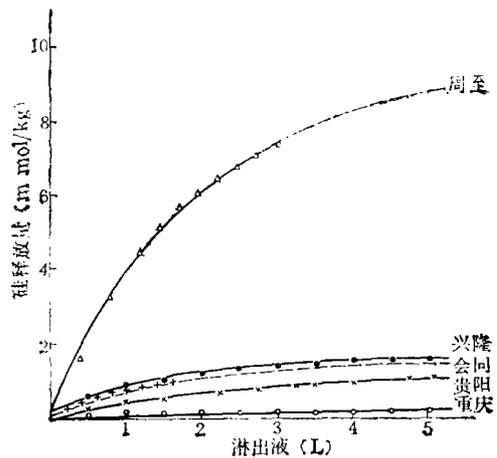


图 3 下层土壤硅释放量与淋出液体积的关系 (淋入液 $pH = 4.0$)

表 4 上层土壤硅释放量的比较*

单位: mmol/kg

硅释放量		淋入液 pH 值					去离子水 (约 5.6)
		3.00	3.50	4.00	4.50	5.00	
采样点							
会 同		—	0.64	0.34	0.22	0.22	0.13
贵 阳		—	0.46	0.34	0.27	0.18	0.13
重 庆		—	0.12	0.14	0.08	0.05	0.03
周 至		18.01	—	4.38	—	5.31	2.77
兴 隆		8.62	—	1.42	—	0.84	0.54

* 淋出液体积 5.0L.

Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Al³⁺ 和 Si⁴⁺ 阳离子由土壤释放出来消耗 H⁺ 离子, 原生矿物风化缓冲作用开始在土壤缓冲过程中占主导地位。

不同土壤其硅释放量是不同的(图 3)。一般来讲, 硅释放量大小排列为: 周至 > 兴隆 > 会同 > 贵阳 > 重庆。这个排列表示了土壤原生矿物风化反应的激烈程度和土壤中易风化矿物含量的高低, 也在一定程度上体现了土壤缓冲能力的强弱和维持这种缓冲能力的持续性。周至土壤硅释放量很大, 说明易风化矿物含量高, 风化反应易进行, 土壤缓冲能力和持续性都很强。重庆土壤硅释放量很小, 表明易风化矿物含量低, 没有潜力提供风化反应, 土壤缓冲能力非常弱。

四、结 论

在酸性水淋溶下, 土壤阳离子释放总量 (K⁺ + Na⁺ + Ca²⁺ + Mg²⁺ + Al³⁺) 与 H⁺ 离子消耗量之间符合等当量作用定律。显然土壤对酸沉降的缓冲机制是通过释放出等当量的阳离子消耗外来 H⁺ 离子来完成的。

土壤缓冲作用由阳离子交换缓冲作用, 氢氧化铝水解缓冲作用和原生矿物风化缓冲

作用三部分组成。酸沉降 pH ≥ 4.0 时, 缓冲能力较强的土壤以阳离子交换缓冲作用为主要缓冲作用; 缓冲能力较弱的土壤中阳离子交换缓冲作用和氢氧化铝水解缓冲作用都很重要。酸沉降 pH ≤ 4.0 时, 土壤中原生矿物风化缓冲作用成为主要的缓冲作用。

各种阳离子对土壤缓冲过程都有贡献, 缓冲能力强的土壤一般排列为 Ca²⁺ > Mg²⁺ > K⁺ > Na⁺ ~ Al³⁺, 缓冲能力弱的土壤排列为 Al³⁺ > Ca²⁺ > K⁺ > Mg²⁺ > Na⁺。这个排列说明了土壤中各阳离子对酸沉降的敏感性强弱。

参 考 文 献

- [1] Tabatabai, M. A., *CRC Critical Reviews in Environmental Control*, **15**(1), 65(1984).
- [2] Johnson, N. M., *Geological Aspects of Acid Deposition*, Owen P. Bricker(ed.), Ann Arbor Science: Boston. pp. 37—53, 1984.
- [3] Mayer, R., and B. Ulrich., *Water, Air, and Soil Pollut.*, **7**, 409(1977).
- [4] Overrein, L. N., *AMBIO*, **1**, 145(1972).
- [5] 《中华人民共和国地图集》, 11 页, 地图出版社, 1980 年。
- [6] 单孝全, 张力, *环境化学*, **4**(4), 38(1985).

Chemical Engineering, Shanghai University of Technology, Shanghai)

This work is designed to explore the regularity of organic and heavy metal pollutants released from re-suspended sediment in the Suzhouhe River of Shanghai, and to propose the classification standard of sediment on the basis of surface water quality standard. The proposed standard is classified into nonpollution, pollution and heavy pollution by comparing each of chemical parameters. Pollution assessment was done for the Suzhouhe River according to the standard. It is showed that when the sections of heavily polluted sediment are cleaned up, the sediment would no longer influence on water quality in the Suzhouhe River. (See pp. 26—30.)

Buffering Mechanism of Soil for Acidic Precipitation

Liao Bohan and Li Changsheng (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica)

Buffering mechanism of soil for acidic precipitation is an important topic in studying the effects of acidic precipitation on soil. Based on simulation of leaching experiments of acidic precipitation for some forest soils in China, this paper brings forward a discussion about the buffering mechanism of soil for acidic precipitation. The soil consumes H^+ ion through releasing cations, the total amount of released cations is equal to the total amount of consumed H^+ ion in soil. The buffering mechanism of soil consists of three processes, which are the exchange of cations, hydrolysis of aluminum hydroxide, and weathering of primary minerals. The importance of each process is different in various conditions. (See pp. 30—34).

The Structure and Function of Microbial Population ZE-1 for Decolouring Dyeing Wastewater

Qian Bing, Ye Junying and Xu Guanghui (Zhejiang Institute of Microbiology, Hangzhou); Min Yijue and Shen yuru (Zhejiang Institute of Environmental Protection, Hangzhou)

The principal purpose of this work is to explore the composition and activeness of microbial population ZE-1 which is able to decolour dyeing wastewater of silk goods more effectively. Ten strains of bacteria were isolated from the samples collected from experimental dyeing wastewater and ten strains from pilot plant dyeing wastewater of silk goods. The results showed that the composition of microbial population ZE-1 consisted of genera of *Bacillus*, *Acinetobacter*, *Achromobacter* and *Pseudomonas* essentially. In microbial population ZE-1 conserved in the lab, the dominant bacteria were *Bacillus* and *Acinetobacter*, which occupied 80% of total number of the isolates. The more effective species or strains decolouring dyeing wastewater microbial population ZE-1 were *Bacillus subtilis* and

Acinetobacter calcoaceticus, *Aeromonas punctate* and *Pseudomonas* No. 19 isolated from pilot-plant samples were effective too. (See pp. 35—38)

Interaction of Carbofuran and Activity of Soil Microorganisms in Paddy Field

Huang Xin, Fan Dejang and Chen Hexin (Research Team of Pesticide Residues, Zhejiang Agricultural University, Hangzhou)

An attempt was made to understand the biological degradation of Carbofuran in paddy soil and its effect on some microbial activities in soil. The results showed that the degradation of Carbofuran in paddy soil was affected by both biological factors and non-biological factors. Degradation of the pesticide had been retarded by the glucose at concentration of 1% during the early period, though the loss of the pesticide was accelerated during the late period. However, glucose at concentration of 0.1% did not retard degradation of Carbofuran.

Carbofuran at the concentration of 50ppm or more stimulated the degradation of cellulose in four types of soils. The ammonification increased significantly in silty loam while decreased in saline polder soil, when treated with high concentration of Carbofuran (500ppm). (See pp. 38—43)

Treatment of Brewery Saccharification Waste water with the Anaerobic Attached Film Expanded Bed Reactor

Zheng Ping et al. (Department of Environmental Science, Zhejiang Agricultural University, Hangzhou)

In this paper AAFEB reactor is considered to treat brewery saccharification wastewater. When influent COD concentration was 3808—13770 mg/L, operating temperature 28°C, HRT 6 hours, volumetric COD loading rate 33.76 kg/m³·day, the percentage of COD removal attained 86.88% and volumetric biogas production rate 13.90m³·m³·day. Per kg COD removed produced 0.34m³ of methane. When HRT was shortened to 3.5 hours, volumetric COD loading rate reached 20.35 m³·m³·day. The critical bed expansion was about 10% and critical ratio of alkalinity to acidity about 3.0 (See pp. 44—48)

Treatment of Urea-Plant Wastewater by Biological Hydrolysis

Cui Lianqi, Ji Biliang and Li Yaqi (Institute of Environmental Protection, Lanzhou Chemical Industry Co., Lanzhou)

Results of the experiments show that denitrifying bacteria were able to hydrolyze urea in the wastewater into CO₂ and NH₃ which could be recovered under suitable conditions. Sources of NH₃ or organic matters in the waste-