

# 南方土壤酸沉降敏感性研究

## ——盐基淋溶与缓冲机理

仇荣亮 董汉英 吕越娜 赵晓辉

(中山大学环境科学系, 广州 510275)

**摘要** 研究了模拟酸雨对我国南方主要土壤类型盐基离子淋溶的影响. 结果表明, pH 低于3.0或3.5时, 盐基离子淋溶总量明显增加, 但 pH 高于3.5时, 则影响不明显. 相对于二价  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^{+}$ 、 $\text{Na}^{+}$  淋溶释放受模拟酸雨影响不大. 在不同模拟 pH 阶段, 土壤可能由于不同的缓冲与反应机制而导致盐基释放. pH 高于3.5时, 以溶解淋溶为主, pH= 3.5时, 以离子交换反应为主, pH 低于3.5时, 阴离子吸附、矿物风化及粘土的铝边缘和铝氧化物的溶解均可能对土壤离子释放造成影响.

**关键词** 酸雨, 盐基离子, 淋溶, 土壤敏感性.

酸雨对陆地和水生生态环境的影响及危害已成为全球性的重大环境问题. 近年来许多研究表明<sup>[2,4]</sup>, 酸雨对生态系统的危害往往通过土壤而间接体现. 因此生态系统酸沉降的承受能力很大程度上取决于土壤的敏感性.

酸雨进入土壤系统会发生一系列化学反应, 对土壤最基本的影响表现在盐基离子的淋溶. 有关阳离子淋溶, 国内外均有一些研究成果<sup>[1-4]</sup>, 但观点不尽一致, 且缺乏对我国南方土壤类型的系统研究. 本文旨在通过模拟酸雨条件下南方主要酸沉降区主要土壤类型的盐基淋

溶特性, 系统研究和探讨盐基离子释放规律和释放机理, 为土壤酸沉降敏感性研究提供理论基础.

### 1 材料与方法

#### 1.1 土样采集

供试土壤采自重庆、贵阳、柳州、广州、韶关、汕头等我国酸雨沉降较严重的地区, 并采集了我国南方其他一些主要土壤类型进行对照, 共采27个土壤剖面. 供试主要土壤类型及其基本理化性质见表1.

表1 所采样品自然环境及基本理化性质

样品号	类型	样品位置	母质类型	pH 值	有机质含量 / g·kg <sup>-1</sup>	粘粒含量 / g·kg <sup>-1</sup>	交换性阳离子量/ cmol·kg <sup>-1</sup>							
							Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	Al <sup>3+</sup>	T	
No. 1	红壤	韶关森林公园	第四纪红土	4.26	43.88	526.44	1.64	0.20	0.18	0.17	0.20	6.31	8.70	
No. 2	赤红壤	广州白云山	花岗岩	4.23	9.86	340.11	1.08	0.18	0.09	0.10	0.05	4.02	5.52	
No. 3	砖红壤	海南琼海	花岗岩	5.06	26.74	220.24	1.24	0.42	0.20	0.05	0.20	1.58	3.69	
No. 4	黄壤	重庆南山公园	砂页岩	3.90	10.94	168.13	1.48	0.22	0.08	0.19	0.19	4.04	6.20	
No. 5	紫色土	重庆南岸	紫色砂岩	5.45	0.28	55.48	1.24	0.28	0.52	0.09	0.20	3.97	6.30	
No. 6	黑色石灰土	贵阳黔灵公园	石灰岩	7.06	44.49	573.35	35.85	9.82	0.86	1.83			48.36	
No. 7	红色石灰土	柳州鱼峰公园	石灰岩	7.98	22.67	320.84	27.72	2.29	0.81	1.28			32.10	
No. 8	滨海盐土	汕头龙湖区	滨海冲积物	8.55	4.55	24.72	18.00	7.04	0.77	2.03			27.84	

#### 1.2 土柱装置

称取20目土样各5份, 分别装入直径28mm、高250mm的硬质聚氯乙烯管中, 土柱高

度参照土壤原容量设定, 淋溶管底端铺一层玻

\* 国家自然科学基金资助项目  
收稿日期: 1997-01-25

玻璃纤维及慢速定量滤纸,再用有孔橡皮塞塞住,土样上铺一层薄玻璃纤维以防土粒溅出。

1.3 淋溶实验与测定方法

用  $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{NO}_3^-$  9:1(重量比)的酸母液配制 成 pH 为 2.5、3.0、3.5、4.0和5.6的淋溶液,为更接近自然降水过程,采用间歇性淋溶法,使土壤有一定的反应时间,每次淋溶模拟酸雨量相

当于 250mm 降雨量,淋溶速率视土壤结构而异,每隔 24h 淋溶 1 次,共 20 次,累积淋溶量 5000mm,每 500mm 模拟降雨收集淋溶样 1 个,共收集不同 pH 处理样 800 个(5 × 16 × 10)。收集完渗滤液后,即进行 pH 值测定,淋溶液 K、Na、Ca、Mg 元素均用原子吸收分光光度计测定。

表2 不同 pH 模拟酸雨淋溶时元素的释放量<sup>1)</sup>/mmol•kg<sup>-1</sup>

样品号	土壤类型	土壤 pH	交换性阳离子量 / m mol• kg <sup>- 1</sup>		模拟酸雨酸度				
					2. 5	3. 0	3. 5	4. 5	5. 6
No. 1	红壤	4. 26	Ca	16. 4	33. 90	23. 25	13. 03	8. 21	8. 03
			M g	2. 0	3. 75	1. 51	0. 84	0. 55	0. 74
			K	1. 8	0. 70	0. 36	0. 35	0. 55	0. 74
			Na	1. 7	0. 94	0. 75	0. 81	0. 80	1. 02
No. 2	赤红壤	4. 23	Ca	10. 8	25. 46	18. 72	12. 66	9. 03	8. 49
			M g	1. 8	3. 01	1. 85	0. 77	0. 51	0. 54
			K	0. 9	0. 37	0. 29	0. 15	0. 15	0. 14
			Na	1. 0	0. 99	0. 72	1. 04	0. 45	0. 31
No. 3	砖红壤	5. 06	Ca	12. 4	19. 85	17. 09	9. 35	7. 27	9. 97
			M g	4. 2	5. 51	2. 70	2. 35	2. 02	1. 73
			K	2. 0	2. 48	1. 86	1. 58	1. 59	1. 30
			Na	0. 5	0. 97	1. 51	1. 08	1. 03	0. 63
No. 4	黄壤	3. 90	Ca	14. 8	37. 24	13. 48	4. 21	2. 84	1. 74
			M g	2. 2	3. 55	1. 46	0. 85	0. 40	0. 23
			K	0. 8	0. 64	0. 44	0. 53	0. 26	0. 22
			Na	1. 9	0. 81	0. 73	0. 56	0. 54	0. 65
No. 5	紫色土	5. 45	Ca	12. 4	31. 39	11. 61	2. 38	1. 31	1. 20
			M g	2. 8	4. 07	2. 05	0. 44	0. 14	0. 12
			K	5. 2	4. 37	5. 91	5. 89	3. 08	2. 08
			Na	0. 9	0. 88	2. 25	1. 53	1. 38	1. 02
No. 6	黑色石灰土	7. 06	Ca	358. 5	36. 19	19. 49	12. 01	9. 11	6. 56
			M g	98. 2	18. 61	11. 97	8. 08	6. 82	6. 56
			K	8. 6	0. 67	0. 40	0. 40	0. 34	0. 39
			Na	18. 3	1. 42	1. 30	1. 02	1. 04	0. 51
No. 7	红色石灰土	7. 98	Ca	277. 2	43. 14	24. 58	20. 90	15. 36	11. 73
			M g	22. 9	15. 40	9. 19	7. 51	6. 06	5. 45
			K	8. 1	0. 96	0. 88	0. 65	0. 58	0. 49
			Na	12. 8	2. 43	1. 78	2. 17	2. 01	1. 67
No. 8	滨海盐土	8. 55	Ca	180. 0	43. 92	25. 56	12. 53	7. 46	3. 50
			M g	70. 4	6. 30	3. 20	1. 36	1. 69	0. 83
			K	7. 7	1. 39	1. 00	0. 69	0. 96	0. 69
			Na	20. 3	1. 13	1. 36	1. 00	1. 06	0. 63
质子输入量						0.09	118. 60	37. 50	

1) 淋溶量均相当于5000mm降雨量

2 结果与讨论

2.1 不同酸度酸雨对离子淋溶的影响

由表2可见,随模拟酸雨 pH 值的降低,质子输入量的增加,土壤盐基离子淋溶总量均有明显增加,当 pH 值低于3.5以下时,这种趋势

尤为明显<sup>[1,2]</sup>。

土壤各种盐基的释放量与交换性盐基组成表现出一定的相关与吻合,但同时也可见,相对于 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 而言, $\text{K}^{+}$ 、 $\text{Na}^{+}$ 释放量受模拟酸雨 pH 值影响不大,说明一价离子的交换淋溶过程由于所需能量小而易于进行,因此 $\text{H}^{+}$ 离子浓度的增加对多数土壤一价离子交换不会产生太大的影响。而 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等离子交换过程则在很大程度上受制于 $\text{H}^{+}$ 的浓度,pH 达3.5以下时, $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 淋溶量均明显增加。

铁铝土纲系列土壤在不同模拟酸雨淋溶条件下淋溶量大小顺序基本表现为:红壤>赤红壤>砖红壤>黄壤,这个特点与其盐基离子交换量大小基本一致,但重庆黄壤在 pH2.5酸雨淋溶下,盐基离子尤其是 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{+}$ 释放量迅速增加,其原因可能是在强酸条件下导致了土壤可风化矿物(含 $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$ )的风化分解,从而释放出一定数量的二价盐基离子所致。该土壤发育于矿页岩母质、粘粒含量低于其它系列土壤, $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$ 可能来自数量较丰的砂和粉砂组,这种风化作用可同时导致 $\text{Al}$ 、 $\text{Si}$ 的大量释放<sup>[4]</sup>。

紫色土受淋溶液 pH 值的影响更为明显,与对照 pH= 5.6相比,pH 为4.5、3.5、3.0、2.5时,其离子淋溶量分别增加了1.34倍、2.32倍、4.93倍和9.22倍。由于供试紫色土本身呈酸性,CEC 值较低,因此低 pH 条件下大量可风化矿物成为潜在的盐基离子供体。主要增加的离子种类为 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{+}$ 等二价离子,表明酸性紫色土中参与质子缓冲反应主要为含 $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$ 盐基的矿物种类。

相比较,石灰土和盐土的离子释放量远高于表2所列土壤剖面,这类土壤中一般均有 $\text{CaCO}_3$ 结核或易溶盐存在,因此会产生溶解或中和反应,在 pH 值较高时,往往以溶解反应为主,因此离子释放量往往高于 $\text{H}^{+}$ 输入量,随着酸度增加, $\text{CaCO}_3$ 等盐类的中和及离子交换反应成为缓冲质子的主要反应,此时离子扩散过程成为决定平衡速度及离子淋溶的限制因子,由于 $\text{CaCO}_3$ 等盐类在土壤中多呈非均一性分布,限制离子扩散与淋溶速度,因此当淋溶 pH

值低于3.5后,释放盐基数量并不随质子输入量而成比例增加。

2.2 土壤淋溶 pH 值变化特点

由图1可见,pH= 2.5的处理,随淋溶量的增加,石灰土及滨海盐土淋溶液 pH 值均稳定在7.0之上,表明这些土壤对外源质子均有较强烈的缓冲作用。

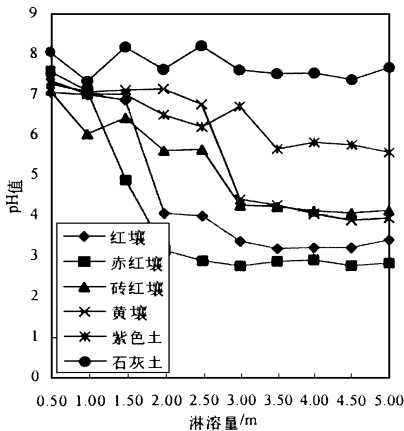


图1 淋溶液 pH 变化动态(pH= 2.5)

而铁铝土系系列随淋溶量增加,淋溶液 pH 值均出现一突变转折点,此点处被淋溶盐基总量大体与土壤阳离子交换总量相当,表明土壤阳离子交换作用是质子缓冲的一级反应,阳离子被淋溶后,便导致土壤缓冲能力的迅速下降。而砖红壤 pH 值一直保持在4.0以上,故其变化曲线较为缓和,主要原因可能是由于这种土壤采自受酸沉降影响不太大的海南琼海,土壤仍有较强的 $\text{SO}_4^{2-}$ 吸附能力与吸附容量,因此 $\text{SO}_4^{2-}$ 吸附反应成为质子缓冲源之一,从其阳离子尤其是 $\text{Ca}^{2+}$ 淋溶量远低于其他土壤也可佐证这个观点。

紫色土尽管其淋溶离子量也远离于阳离子交换量,但其淋溶液 pH 值始终保持在5.60以上,表明酸性紫色土对 pH= 2.5的酸雨也仍有较强的缓冲能力,其与地带性土壤的差异则可能因为大量易风化矿物的存在。

pH= 3.5以上的处理,由于盐基淋溶量多低于阳离子交换量,淋溶液 pH 值也始终稳定

在 7.0 以上, 而  $\text{pH} = 3.0$  的处理 (见图 2), 5000mm 淋溶量时其质子输入量与  $\text{pH} = 2.5$  的 1500mm 淋溶量时质子输入量相当, 且离子淋溶总量也高于阳离子交换量 (见表 2), 虽然其淋溶液  $\text{pH}$  值略有下降, 但仍保持在较高水平 (一般  $> 6.5$ ), 说明除离子交换反应外, 土壤中存在一取决于反应时间的质子次级缓冲体系, 这个体系与土壤固相组成相关, 且此缓冲过程伴随着  $\text{Si}$ 、 $\text{Al}$  的释放<sup>[5, 6]</sup>. 同时也说明由于模拟实验时间周期一般较短, 因此与野外实际状况尚有一定的差别, 其结果应用尚需对次生缓冲体系进行充分研究.

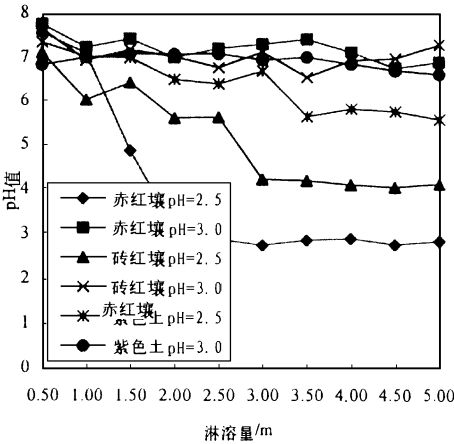


图2 不同  $\text{pH}$  模拟酸雨淋溶液  $\text{pH}$  值变化比较

2.3 淋溶过程与盐基释放

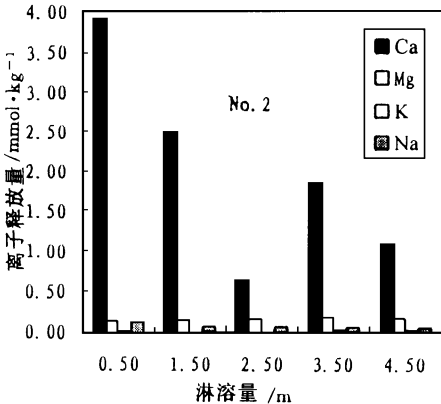
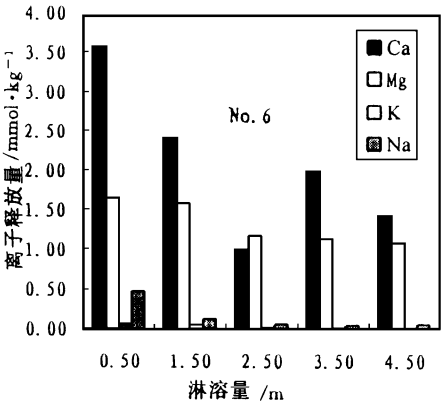


图4 赤红壤 (No. 2) 和石灰土 (No. 6) 离子释放动态 ( $\text{pH} = 3.0$ )

2.4 土壤外源质子缓冲机理探讨

由图 5 可见, 尽管离子释放量有差异, 但基

本表现出同样的规律, 即高  $\text{pH}$  条件下, 盐基释放量均高于质子输入量, 而低  $\text{pH}$  条件下, 盐基

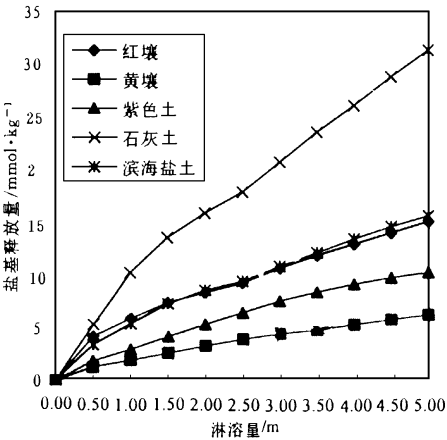


图3 土壤盐基累积释放量与模拟酸雨淋溶量 ( $\text{pH} = 3.5$ )

淋溶初始阶段, 盐基释放量均较高, Liu<sup>[7]</sup> 将之归为盐效应的影响. 应该指出的是, 由于土壤经过磨碎, 破坏了原先的结构, 增加了大量暴露的可交换点位, 也是初始阶段释放量增加的重要原因, 到一定阶段后, 则基本达到平衡 (图 4).

本表现出同样的规律, 即高  $\text{pH}$  条件下, 盐基释放量均高于质子输入量, 而低  $\text{pH}$  条件下, 盐基

释放量则低于质子的输入量.

pH 高于3.5时,此时由于土壤盐基具备一定的溶解能力,盐基释放量取决于溶解迁移,此时控制阳离子淋溶数量的是降雨量,这个特点从溶解迁移能力较强的一价离子淋溶释放量受模拟酸雨 pH 值影响不大可能得到佐证.因此在目前状况下,pH 高于3.5的酸雨沉降尚不会对土壤盐基离子淋溶速度造成太大的影响,但进入土壤系统的  $H^+$  归宿应值得注意.

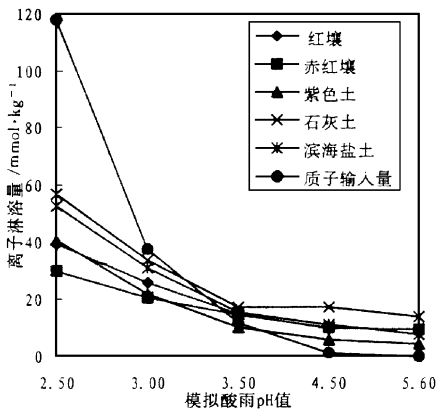


图5 土壤质子输入量与离子淋溶量比较  
(淋溶量为5000mm)

pH 等于3.5时,土壤主要是阳离子交换体系起缓冲作用,由于阳离子的迅速缓冲,使淋溶液 pH 稳定保持在7.0左右,同时盐基释放总量与  $H^+$  输入量基本保持等当量关系.

pH 低于3.5时,土壤中除阳离子交换反应外,尚存在其他消耗质子的反应,其一是阴离子吸附作用,这个过程在 Fe、Al 氧化物含量较高的我国南方铁铝土纲中尤其值得关注, $SO_4^{2-}$  的吸附能力与吸附容量是影响缓冲反应的重要因

素,而 pH 值的降低使土壤可变正电荷数量增加,使  $SO_4^{2-}$  吸附能力更得以提高,这从 No.3砖红壤的离子释放可得到证明.另外,硅酸盐矿物(包括原生矿物和次生矿物)的风化反应也是质子重要的缓冲源,这个反应将会释放出 Al 和 Si,但不同矿物组成对离子释放种类、数量和释放动态的影响有待进一步的深入研究,这也是按阳离子交换量推导的土壤敏感性与实际情况存在不一致的重要原因<sup>[8]</sup>.当然,浓度与活度的测定误差和沉淀反应可能也会造成  $H^+$  输入量低于盐基释放量<sup>[7]</sup>.同时,由于淋溶液进入土壤后,经迅速缓冲反应,土壤溶液 pH 存在一定的时间和空间变化,因此各反应阶段实际难以进行明显区分.

参 考 文 献

- 1 周修萍等. 模拟酸雨对南方五种土壤理化性质的影响. 环境科学, 1992, 9(3): 6—12
- 2 康敏捷等. 模拟酸雨对莲花池森林土壤阳离子淋溶作用. 中国农业化学会志, 1995, 34(1): 41—53
- 3 Ervio R. Acid-induced leaching of elements from cultivated soils. Annales Agriculture Fenniae, 1991, 30: 311—344
- 4 冯宗炜主编. 酸雨对生态系统的影响——西南地区酸雨研究. 北京: 中国科学技术出版社, 1993: 85—108
- 5 廖柏寒等. 土壤对酸沉降的缓冲能力与土壤矿物的风化特征. 环境科学学报, 1991, 11(4): 425—430
- 6 廖柏寒等. 土壤对酸沉降的缓冲机制探讨. 环境科学, 1989, 10(1): 30—34
- 7 Liu K H et al. Cation Removal during Application of Acid Solutions into Air-Dry Soil Columns. Soil Sci. Soc. Am. J., 1990, S4: 1747—1753
- 8 Hornung M et al. An empirical map of critical loads of acidity for soils in Great Britain. Environmental Pollution, 1995, 90(3): 301—309

northern China. The maximum value of  $\text{N}_2\text{O}$  emissions from forest and grassland soil is about  $23\mu\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ . A high rate of  $\text{N}_2\text{O}$  loss is observed when the temperature is lower than  $15^\circ\text{C}$ . The maximum value of  $\text{N}_2\text{O}$  negative emissions as high as  $18.984\mu\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$  has been measured.

**Key words:**  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_3$ , emission flux, source, sink, exchange between atmosphere and territory.

**Ultrafiltration Membrane Bioreactor for Domestic Wastewater Treatment and Its Hydraulic Behavior.** Xing Chuanhong, Qian Yi, (State Key Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Dept. of Environ. Eng., Tsinghua University, Beijing, 100084), Tardieu Eric (CIRSEE-Lyonnais des Eaux, 38, rue du President Wilson, F78230 Le Pecq.): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18** (5), 1997, pp. 19—22

It is proven that Ultrafiltration Membrane BioReactor (UMBR) applied to domestic wastewater treatment, under conditions of hydraulic retention time 5h, sludge retention time 30d, membrane surface velocity  $4\text{m/s}$  and membrane flux  $75\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ , is technically feasible and reliable during several weeks. Removal rate of COD,  $\text{NH}_3\text{-N}$ , and turbidity of the system are equal to or higher than 98%, 97% and 98%, SS and E. coli, 100%. The effluent quality is always better than the quality standard for reuse issued by the Ministry of Construction in China. Furthermore, the hydraulic behavior of UMBR is concisely discussed. The hydraulic boundary layer is about  $185\text{--}5.9\mu\text{m}$  thick, and the mass transfer boundary layer,  $18.5\text{--}0.59\mu\text{m}$  when the typical Reynolds number is  $4\times 10^3\text{--}2\times 10^5$ .

**Key words:** ultrafiltration membrane, bioreactor, domestic wastewater, hydraulic behavior, boundary layer thick.

**Soil Sensitivity to Acid Deposition in South China. Cation Leaching and Buffering Mechanism.** Qiu Rongliang et al. (Department of Environmental Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(5), 1997, pp. 23—27

Acidic deposition is considered an environmental problem that may affect the soil's cation-exchange status. This study used column leaching experiments to examine the influences of simulated acid rain with different pH values on base cation leaching of main soil types collected from South China. The results showed that amounts of leaching base cations increased obviously when the pH value of simulated acidic rain was lower than 3.0 or 3.5,

while the amounts almost did not differ when pH higher than 3.5. The leaching of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  was affected evidently by the pH value of simulated acidic rain, compared with the leaching of  $\text{K}^+$  and  $\text{Na}^+$ . The  $\text{H}^+$  buffering mechanisms which may vary in different simulated pH acidic rain are proposed for main soils studied. The dissolving reaction of salts was the dominant resources of leaching base cations and  $\text{H}^+$  buffering when pH value higher than 3.5. The mechanisms of  $\text{H}^+$  buffering treated with acid rain at pH 3.5 were the exchangeable cations and sulfate sorption. Dissolved aluminum on the broken edge of clay and aluminum oxides weathering of original and secondary minerals and sorption of sulfate played a great role on the leaching of soil cations and  $\text{H}^+$  buffering when the soils treated with acid rain of pH lower than 3.5.

**Key words:** simulated rain, base cations, leaching, soil sensitivity.

**Studies on Effect of Water Treated by High-Voltage Electrostatic Field on Oxygen Utilization Rating of Activated Sludge.** Yang Feng, Kong Jilie, Deng Jiaqi (Dept. of Chem., Fudan University, Shanghai 200433), Xiang Yang, Gao Tingyao (School of Environ. Eng., Tongji University, 200092): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(5), 1997, pp. 28—30

The microorganisms extracted from activated sludge were selected as the sensitive material to make a BOD biosensor for monitoring the metabolic ability of themselves in high-voltage electrostatic treated water (HVETW). The oxygen utilization rating of the microorganisms which operated in such an aqueous media for appropriate time, could be promoted by at least 20%. At the same working high-voltage, this effect depended on how long the water was treated. The water treated for too long a time would lead to the negative effects. At 5000 V, it took about 6.0 h for the microorganisms to obtain the maximum oxygen utilization rating, whereas it did about 4.0 h at 7000 V. This discovery might offer a great potential for improving the new waste water disposal techniques.

**Key words:** high-voltage static electricity, activated sludge, BOD, microbial sensor.

**Mixtoxicity of 2, 4-DNT and 6 Kinds of Nitroaromatic Compounds to the Algae.** Liu Jingling, Yuan Xing, Lang Peizhen (Dept. of Environ. Sci., Northeast Normal Univ., Changchun, 130024): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18** (5), 1997, pp. 31—33

In order to evaluate objectively the ecological effects of 2, 4-DNT mixed with 6 kinds of ni-