

环境调查

重庆地区土壤和水中活性铝的分布

庞叔薇 康德梦 王玉保

(中国科学院环境化学研究所)

近年来西欧、北美等国家对环境酸化引起土壤中活性铝的淋溶进行了观测,认为对针叶林及鱼类造成的危害比较明显。1985年5月,我们对重庆地区以针叶林为主的酸性土壤11个点17个剖面31层以及8条溪流中活性铝的形态分布进行了初步调查,通过采样分析,提供了酸雨在该地区可能存在的潜在危害的有关资料。

一、采样范围及布点原则

土壤及流溪水样品采自市区及近郊(图1),共采集样品39个(包括8个水样)*。采样点主要分布在重庆市区及近郊的针叶林酸性土及附近溪流,使其能在一定程度上代表重庆地区自然土及溪流中活性铝的含量水平。选定的采样点是根据铝在环境酸化条件下对针叶林的生态影响为出发点,并采集就近的偏酸性流溪水,以观察酸雨对土壤酸化水体影响及径流中铝的溶出所起的作用。

二、样品处理及实验方法

1. 土样的处理 采集表层土壤样品,检去根皮等杂物,35℃风干,锤碎,通过80—100目筛。余剩的土样再用玛瑙研钵磨细,同样过筛,供测定。

2. 铝的分析方法^[1]用羊毛铬菁R分光光度法测定提取液中铝。

3. 实验方法

(1) 水中含铝量测定(Al_{in}):

取100ml水样,用1mol HCl调节pH为1,放置1小时后,通过0.15μm滤膜,收集滤液,取一定体积分析总活性铝的含量。

(2) 土壤含铝量测定^[1]:

称取1.00g磨细土样,置于塑料瓶中,加入50ml浸提液(1mol KCl溶液提取的为可交换态铝,1mol NH₄Ac溶液提取的为可提取态铝),在振荡器上振摇30分钟,取下放置30分钟,用中速定量滤纸过滤,滤液再通过超滤器(0.15μm孔径有机膜)过滤,分取一定量,用羊毛铬菁R分光光度法测定。

(3) 不同酸度溶液提取土壤中活性铝的方法:

称取5.00g磨细土样,置于150ml塑料烧杯中,加40ml去离子水,用0.5% H₂SO₄及0.5% NaOH调节pH至间隔0.5单位(pH2.5—6.0左右),静置20—30分钟,在酸度计上再次调整pH值,至pH值变化不大为止,然后放置过夜(24小时左右)。再测pH值,记下pH值的变化。用中速定量滤纸过滤,继用超滤器通过0.15μm滤膜,分取一定量滤液测定铝。

(4) 土壤酸度测定

称取5.00g磨细土样,加25ml去离子水或1mol KCl溶液,剧烈搅拌5分钟左右,放置5分钟,再搅拌3—5分钟,放置30分钟,用酸度计测定上清液pH值。

结果与讨论

一、不同类型土壤对酸的缓冲能力

土壤对酸,碱具有较强的缓冲能力,如调

* 在采样过程中,得到重庆市环科所的王学华、陈尧华二位同志的大力协助。

节土壤到预定的 pH 值,在 10—20 分钟内能较迅速地恢复到接近原来的 pH。选取重庆地区不同类型和酸碱度的土样作短期缓冲能力的观察,每份土样取 20g,置于 150ml 塑料烧杯中,用 50ml 去离子水浸取,测得原始 pH 值后,用 0.5310mol 的 HCl 和 0.5260 mol 的 NaOH 调整 pH 值至 3 或 5,每隔 24 小时调整一次(即用标准酸或碱溶液滴定至 pH 3 或 5),经 240 小时(10 昼夜)左右,达到平衡,

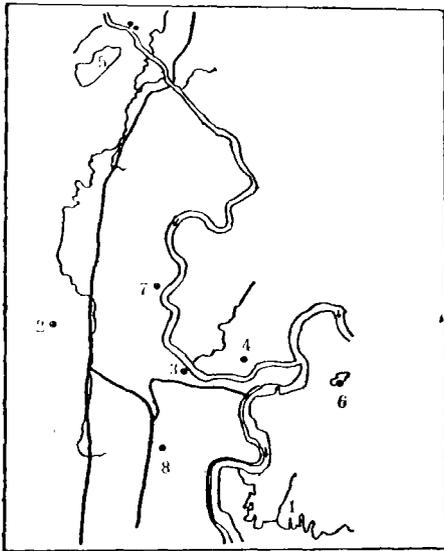


图1 重庆市郊采样点

- 1.南温泉; 2.虎溪金刚坡; 3.沙坪坝; 4.观音桥;
- 5.缙云山; 6.南山公园; 7.井口; 8.华岩风景区。

所消耗的酸(碱)总量见表 1, 结果见图 2—4。

表 1 土壤类型对酸的缓冲

土壤类型	采样地点	原始 pH (水浸)	调整 pH	酸(碱)消耗 总量 (ml)
旱作土、 紫红砂质土	沙溪大湾 生产队	7.16	3	4.860 HCl
			5	1.920 HCl
底泥、 砵子黄泥	南温泉 溪底泥	5.08	3	2.310 HCl
			5	0.122 HCl
自然土、 红紫泥	华岩风景 区针叶林	4.76	3	2.325 HCl
			5	0.230 NaOH

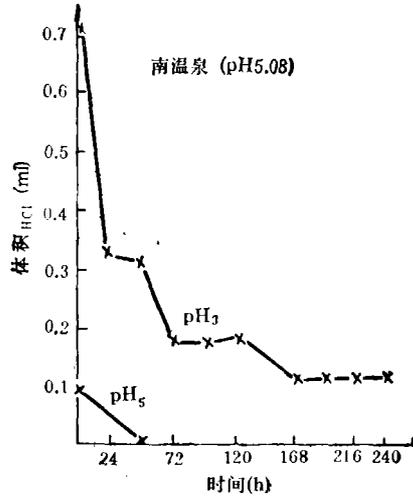


图 2 土壤类型对酸的缓冲(酸性土)

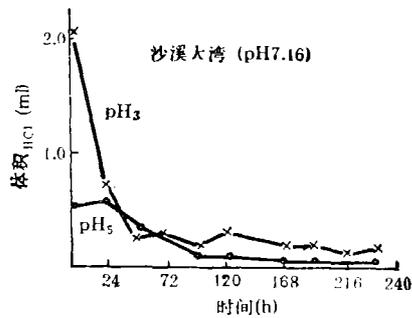


图 3 土壤类型对酸的缓冲(碱性土)

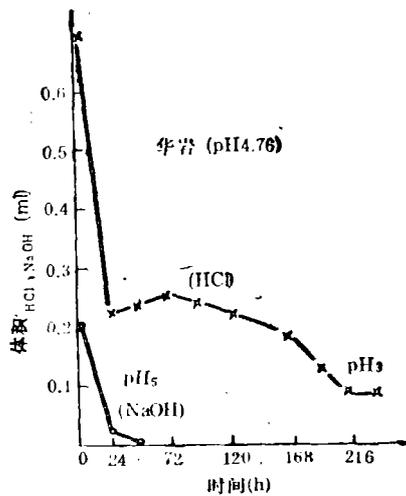


图 4 土壤类型对酸的缓冲(酸性土)

表2 土壤 pH 与铝溶出量的相关性 ($y = a + bx$)

项目 土壤类型	$X-AV$	$Y-AV$	a	b	R	S	α
重庆城郊土	4.093	477.323	1595.630	-273.231	-0.562	308.62	0.01
重庆自然土	3.962	529.024	2162.33	-412.203	-0.587	297.724	0.01
重庆耕作土	NOTHER						
土壤 pH > 5.6	NOTHER						

图 2—4 指出,酸性或碱性土壤对外来酸碱均有一定的缓冲能力,但随时间而递减,在 24 小时内具有最强的缓冲能力,然后逐渐衰减,可能由于所测的土样,基质是由花岗岩(火成岩)组成,如沙溪大湾生产队的砂质土壤缓冲能力不能持久。另外,从实验观察到调整 pH 值与土壤起始 pH 之差也影响土壤的缓冲能力,其差太小(小于 0.5pH 单位),缓冲能力不明显,其差太大,超出土壤缓冲范围,亦得不到正常的缓冲曲线(如沙溪大湾土壤原始水浸 pH 值为 7.16),缓冲曲线有起伏。因此,同一土壤对不同 pH 的酸雨,缓冲能力亦不一样。

二、不同 pH 浸提液对土壤铝溶出的影响。

酸雨对土壤影响的首要因素是雨水的酸度。长期淋溶作用下,土壤淋出液逐步酸化,可以推测在酸化条件下,可提取态或可交换

态活性铝的含量都会增加,见图 5。但在正常条件下,转入溶液中的铝含量与土壤吸附方式的关系也很密切。在模拟酸雨的条件下,考虑达到宏观平衡时,随浸提液 pH 值变化,铝含量的变化规律,在该条件下已基本排除了土壤缓冲能力的影响,所得结果是吸附方式、络合物(有机、无机配位体),氧化还原能力等各种因素的综合效应,根据所得结果用一元线性回归方程计算出重庆城郊土壤 pH 与铝溶出量的相关性,见表 2。

表中 $X-AV$ 为 pH 平均值; $Y-AV$ 为溶出铝平均值 ($\mu\text{g}/\text{克土}$); a , b 为回归方程系数; R 为相关系数; S 为剩余标准差; α 为置信度。从表 2 可知重庆城郊土的溶出铝平均值为 $y = 1595.630 - 273.231x$; 重庆自然土的溶出铝平均值为 $y = 2162.33 - 412.203x$; 而重庆耕作土溶出铝与 pH 不呈线性关系,这说明施肥等人为因素对其有干扰。

三、重庆城郊针叶林土壤中可提取态活性铝的分布。

本区内紫色土分布较广,占全市土壤 70% 以上,其余黄壤占 20% 左右,冲积土占 5% 左右。全市大面积的宽缓向斜谷地及低山山麓为侏罗系红层(泥岩夹砂岩)出露区,海拔 200—550m,丘陵起伏,广布各种紫色土。陡窄的背斜低山区,成土母岩主要为三迭系须家河组青灰—灰白色砂岩、雷口坡组和嘉陵江组灰岩及白云岩,二迭系灰岩及含煤沉积,出露面积很小,低山海拔 500—1000m,年平均温度较丘陵山麓略低 3℃ 左右,降水

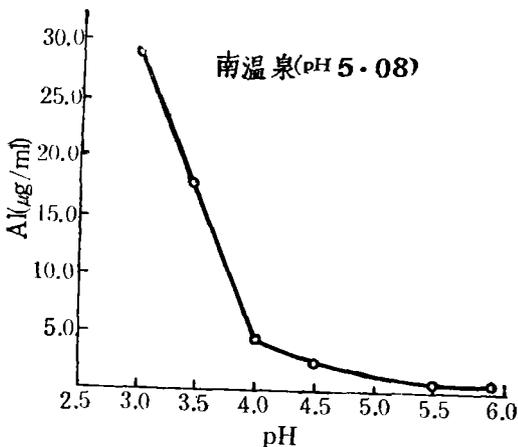


图 5 不同 pH 浸提液对土壤铝溶出关系曲线

表 3 重庆城郊土壤中活性铝的形态分布

土壤类型 (自然土)	采样地点	层次 (cm)	pH (KCl)	有机质 (%)	活性铝含量(μg/克土)		铝形态分布(%)	
					可交换态铝	可提取态铝	Al ³⁺	[Al(OH)] ²⁺ [Al(OH) ₂] ⁺ +Al-FA
黄棕壤	南温泉针叶林	0—10	3.29	2.898	1170	1200	97.5	2.5
冷砂黄泥	南温泉针叶林	10—20	3.62	1.548	1250	1275	98.03	1.96
紫色潮土	南温泉溪边上游	0—10	3.83	1.86	150	300	50.0	50.0
砒子黄泥	南温泉溪边下游	0—10	4.30	2.82	25.5	255	10.0	90.0
砒子黄泥	南温泉溪底	0—10	4.67	1.496	5	630	0.79	99.21
黄棕壤	虎溪金刚坡	0—10	3.79	N.D.	600	700	85.71	14.29
黄棕壤	虎溪金刚坡	10—20	3.85	N.D.	730	760	96.05	3.95
砒子黄泥	虎溪金刚坡	0—10	4.08	1.514	330	850	38.82	61.18
砒子黄泥	虎溪金刚坡	10—20	4.07	0.138	400	700	57.14	42.86
冷砂黄泥	沙坪坝松林坡	0—10	3.54	1.78	300	340	88.2	11.8
冷砂黄泥	沙坪坝松林坡	10—20	3.56	0.103	580	600	96.7	3.3
暗紫泥	观音桥扬河沟	0—10	4.40	2.236	70	200	35.0	65.0
暗紫泥	观音桥扬河沟	10—20	4.78	2.236	5.5	11	50.0	50.0
黄棕壤	缙云山针叶林	0—10	3.49	1.565	320	700	45.7	54.3
黄棕壤	缙云山针叶林	10—20	3.57	0.258	340	600	56.7	43.3
黄棕壤	缙云山针叶林	0—10	3.20	1.62	700	800	87.5	12.5
黄棕壤	缙云山针叶林	10—20	3.40	0.413	560	680	82.4	17.6
冷砂黄泥	南山公园针叶林	0—10	3.66	1.574	5	43	11.6	88.4
冷砂黄泥	南山公园针叶林	10—20	3.99	0.09	5	270	1.9	98.1
红棕紫泥	井口工矿区草坡	0—10	4.61	0.14	2.5	26	9.6	90.4
红棕紫泥	井口工矿区草坡	10—20	5.44	0.043	2.5	28.5	8.8	91.2
红紫泥	华岩针叶林	0—10	3.39	0.507	750	1100	68.2	31.8
红紫泥	华岩针叶林	10—20	3.52	0.172	100	150	66.7	33.3
红紫泥	华岩针叶林	0—10	3.61	1.015	550	950	57—9	42.1
红紫泥	华岩针叶林	10—20	3.62	0.16	5	5.5	90.9	9.1
灰棕紫泥	沙溪大湾生产队	0—10	6.10		64	230	27.8	72.2
灰棕紫泥	沙溪大湾生产队	10—20	6.10		100	400	25.0	75.0
暗紫泥	高滩岩表土 1	0—10	3.90		240	500	48.0	52.0
暗紫泥	高滩岩表土 2	10—20	4.02		440	460	95.7	4.3
红棕紫泥	老顶坡剖面土	0—20	4.84		30	340	8.8	91.2
红棕紫泥	老顶坡剖面土	0—70	4.64		50	160	31.3	68.7

可交换态铝为 1mol KCl 提取;可提取态铝为 1 mol NH₄AC(pH4.8) 提取

略多 300—400mm, 发育各种黄壤。东南部中山地区, 成土母岩主要是下古生代志留系, 奥陶系和寒武系的页岩、砂岩、灰岩及白云岩, 海拔 1000—1900m, 年平均温度比丘陵山麓低 6℃ 左右, 降水多 500mm 左右, 一般发育成黄棕壤。这次主要调查了重庆城郊针叶林土壤中(含对照点)可提取态活性铝的分布, 结果见表 3。

表 3 说明, 土壤类型和活性铝含量有关, 一般而言, 红紫泥、黄棕壤及砒子黄泥等酸性

表 4 水样中活性铝的测定结果

序号	采样地点	pH 值	活性铝含量 (ppm)	
			总活性铝	无机活性铝
1	南温泉小溪上游	4.8	2.160	6.24×10 ⁻¹⁹
2	南温泉小溪下游	5.1	0.045	1.26×10 ⁻¹⁹
3	观音桥小溪	5.0	0.100	8.40×10 ⁻²¹
4	缙云山小溪	5.2	0.107	9.79×10 ⁻²⁰
5	虎溪金刚坡小溪	5.4	0.045	—
6	沙坪坝松林坡山泉	5.4	0.027	—
7	华岩湖水	5.4	0.043	—
8	井口小池塘	5.4	0.047	—

表 5 土壤浸提液中其它阳离子及元素含量 (ICP 测定数据)

测得离子及元素		K	Na	Ca	Mg	Fe	Mn	Cu	Pb	Sr	Ba	Sr	As	Ga	S	B	P	U
测得值 (ppm)																		
采样点及浸提液	沙坪坝松林坡	KCl	—	0.75	0.60	n.d.	0.02	0.004	0.03	n.d.	0.013	0.38	0.03	0.07	0.40	0.012	0.002	0.008
		NH ₄ AC	12.21	0.08	0.13	n.d.	0.02	0.05	0.02	0.02	0.013	0.01	0.16	n.d.	n.d.	0.16	0.006	0.007
虎溪金刚坡	南山公园	KCl	—	0.43	0.19	n.d.	0.012	0.04	0.03	0.01	0.023	0.024	0.05	0.04	0.16	0.006	0.047	0.005
		NH ₄ AC	16.98	0.01	0.17	0.11	0.015	0.05	n.d.	0.08	0.027	0.025	0.18	n.d.	n.d.	0.18	0.004	0.084
缙云山针叶林	南温泉上游	KCl	—	0.53	0.19	n.d.	n.d.	0.03	0.02	0.014	0.005	0.017	0.04	0.05	0.46	0.006	0.096	0.006
		NH ₄ AC	5.70	0.67	0.80	0.27	n.d.	0.04	0.01	0.07	0.003	0.023	0.14	n.d.	n.d.	0.54	0.004	0.089
南温泉底泥	观音桥扬沟	KCl	—	0.55	0.19	n.d.	n.d.	0.042	0.012	0.02	0.008	0.005	0.04	0.06	0.34	0.012	0.14	0.008
		NH ₄ AC	18.12	0.15	0.43	0.14	0.06	0.045	0.038	0.07	0.007	0.011	0.17	0.03	0.42	0.011	0.08	0.004
南通泉针叶林	华岩针叶林	KCl	—	0.80	0.36	n.d.	0.013	0.004	0.009	0.02	0.010	0.03	0.05	0.06	0.50	0.002	0.05	0.008
		NH ₄ AC	6.75	n.d.	0.15	n.d.	0.06	0.015	0.014	0.08	0.011	n.d.	0.20	0.03	0.11	0.005	0.15	0.004
井口矿区草坡	井口矿区草坡	KCl	—	0.52	0.19	n.d.	0.02	0.015	n.d.	0.03	0.007	0.018	0.063	0.08	0.32	0.003	0.07	0.009
		NH ₄ AC	10.39	0.06	1.26	0.20	n.d.	0.03	0.016	n.d.	0.09	0.011	0.017	0.186	0.03	0.25	0.004	0.14
井口矿区草坡	井口矿区草坡	KCl	—	0.69	0.83	n.d.	0.07	0.007	n.d.	0.03	0.069	0.039	0.07	0.07	0.37	0.006	0.07	0.009
		NH ₄ AC	24.58	0.26	4.85	0.86	0.09	0.031	0.02	0.09	0.074	0.043	0.17	0.04	0.32	0.004	0.11	0.005
井口矿区草坡	井口矿区草坡	KCl	—	0.67	0.72	n.d.	n.d.	0.01	0.03	0.03	0.004	0.023	0.08	0.072	0.29	0.008	0.02	0.002
		NH ₄ AC	61.97	0.17	0.82	0.30	0.14	n.d.	0.06	0.04	0.11	0.002	0.029	0.20	0.004	0.22	0.005	0.017
井口矿区草坡	井口矿区草坡	KCl	—	0.40	4.95	1.01	0.06	0.016	0.04	0.03	0.15	0.033	0.06	0.09	0.13	n.d.	0.08	0.011
		NH ₄ AC	112.7	0.03	6.91	1.40	0.09	0.02	0.01	0.07	0.18	0.043	0.16	0.02	0.21	0.001	0.09	0.004
井口矿区草坡	井口矿区草坡	KCl	—	0.45	2.79	0.32	0.016	0.008	n.d.	0.02	0.08	0.02	0.07	0.03	0.09	n.d.	0.06	0.004
		NH ₄ AC	16.82	0.16	5.75	0.67	0.038	0.018	0.004	0.08	0.13	0.04	0.16	n.d.	0.23	n.d.	0.05	n.d.

* Co, Li, Ni 痕微量; Cr, Ti, Zn, Mo 接近 n. d.

土壤,铝的溶出率较高,这可能与成土母岩相关。

四、重庆酸雨地区水体中活性铝的含量

观测了土壤采样点近傍的 8 条溪流,水样的 pH 在 4.8—5.4 之间,说明有轻度酸化的迹象。据加拿大陈海华博士的报告,水质 pH 5.0,无机铝离子含量达 0.2ppm 时,就会引起鱼类的死亡。据 T. M. Florence 介绍,无机活性铝是危害水生生物的主要因素,而无机铝中的致毒因子主要是 Al^{3+} 、 $[Al(OH)]^{++}$ 及 $[Al(OH)_2]^+$ 。本次所观测的水样中,除南温泉小溪上游测得总活性铝含量较高外,其它含量均很低,威胁鱼类生存的无机活性铝含量均远远低于阈值,结果见表 4。

表 4 说明,溪流对酸性降水及地表径流具有一定的缓冲能力。实验中发现,水体中有机质含量较高,总活性铝中有机铝(稳定单聚体铝)占优势,因此,使毒性得到缓解,尚未达到造成对水生生物危害的程度。

五、土壤浸出液中阳离子及硫的含量:

用 ICP 测定土壤 KCl 及 NH_4AC 浸提液中阳离子及元素的含量。K、Na、Ca、Mg 等营养元素在 KCl 及 NH_4AC 浸提液中均有较高的淋溶。Ga、B 和 Al 在周期表中处于同一族,因此有一定检出量,可能是潜在影响因子。Fe、Mn 淋溶极微,而 S 甚高,均值得深入探索,结果见表 5。

小 结

1. 从分析结果发现土壤活性铝的含量平

均水平较低,对于农业及森林系统尚不致造成威胁。但该地区黄棕壤和黄壤区铝的潜在危害作用仍应密切注意,其中如缙云山、南山公园针叶林活性铝的形态分布,毒性较强的 $[Al(OH)]^{++}$ 及 $[Al(OH)_2]^+$ 占优势,应追踪其发展趋向。

2. 不同土壤活性铝的溶出率似有差别,但对于某一固定类型的土壤,其溶出率主要与淋溶液的酸度有关,在 pH 3.0—6.0 之间,随酸度增加而增加,并且在 pH 4.0 左右有个突变 ($< pH 4.0$)。

3. 酸性降水在短期内(10—20 年)对土壤不会有显著影响,但有使土壤酸度逐步变化,并消耗土壤酸碱缓冲能力的作用。

4. 该地区酸性降水,对溪流的酸化尚无明显迹象,通过酸性土壤的溪流,由于缓冲作用及富含有机质,水质 pH 仅微带酸性(pH 4.8—5.4),活性铝中毒性最大的无机单聚体铝 $[Al(OH)]^{++}$ 及 $[Al(OH)_2]^+$ 含量甚微,尚不致对水生生物造成危害。这方面尚需结合地质资料,实验室模拟及理论模型的建立深入开展研究。

参 考 文 献

- [1] 庞叔微等,环境化学,5(3),68(1986).
- [2] Florence, T. M., *Talanta*, 29(5), 345 (1982).

京杭大运河(杭州段)中重金属的分布特征及其成因研究

吴 敦 敖 翁 焕 新

(浙江大学环境科学研究中心) (浙江大学地质系)

京杭大运河(杭州段)南起杭州市区武林门,北至德清县武林头(图 1),它曾是具有航

运、养殖、灌溉、提供生活饮用水和工业用水等多功能的人工河道,但从五十年代末至六