

模拟酸雨对土壤活性铝释出影响研究*

傅柳松 吴杰民 杨 影 邱理均

(浙江农业大学环境保护系 杭州 310029)

摘要 采用室内动态淋溶方法研究了模拟酸雨对浙江省主要酸性土壤活性铝释出的影响。结果认为：酸雨对强酸性土壤活性铝的释出有一定的促进作用；当土壤酸化至 pH 为 4.3 时，才会导致活性铝迅速大量释出；促使土壤开始迅速大量释出活性铝的酸雨“临界淋溶量”与其酸度变化呈负相关，两者增减的倍比值基本相同。可利用此相关关系，对酸雨促进土壤活性铝释出的潜在影响进行定量化预测。

关键词 模拟酸雨,活性铝,临界淋溶量。

铝是岩石圈和土壤矿物组成的丰量元素之一。随着煤等能源消耗日增所带来的环境酸化问题趋向严重，人们逐渐认识到酸性降水在酸化土壤过程中，也会使土壤中活性铝的溶出量大大增加。而过量的活性铝对水生生物和植物有较强的毒害作用。

土壤酸化溶出的活性铝主要是指对生物体有较大毒性的无机单聚体铝，如 Al^{3+} 、 $Al(OH)^{2+}$ 和 $Al(OH)_2^+$ 等^[1]。本文采用动态淋溶方法研究不同酸度的模拟酸雨对土壤中活性铝淋出的影响。

1 实验

1.1 实验材料

1.1.1 供试土壤

以浙江省分布面积较大且具有代表性的金衢盆地红壤（第四纪红土母质）和杭州黄红壤（粉砂岩母质）的表层土（0—20cm）为供试对象，其理化性质见表 1。

表 1 供试土壤的理化性质

土壤类型	采样地点	pH(H ₂ O)	有机质(%)	粘粒% (<0.001mm)	CEC(meq/100g)	Al ₂ O ₃ (%)
红壤	衢州十里丰农场	5.39	1.60	36.19	18.16	16.51
黄红壤<I>	杭州半山	4.77	1.44	25.00	16.51	11.25
黄红壤<II>	杭州半山	4.54	1.37	—	—	—

出液经微孔滤膜抽滤后，测定滤液中水溶性铝离子浓度。

1.1.2 模拟酸雨配制

酸母液 根据浙江省实测降水中 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 的摩尔浓度之比约为 5:1，制备 0.25 mol/L H_2SO_4 和 0.05mol/L HNO_3 。两者等体积混合后作为模拟酸雨的酸母液。

电解质母液 依据浙江省天然降水中电解质的实测平均浓度，制备成浓度高于天然成分 1000 倍的电解质母液。每升母液中含 NaCl 0.91g、 NH_4Cl 2.8g、KCl 0.75g 和 $CaCl_2$ 3.1g。

模拟酸雨 在 1 升去离子水中加入 1ml 电解质母液，并用酸母液调节 pH 值。模拟酸雨的 pH 系列为 5.6（对照）、4.5、3.5、3.0、2.5。

1.2 实验方法

1.2.1 动态淋溶试验

称取过 1mm 筛的土壤样品若干份，每份 60g。分别装入直径为 22mm、高为 200mm 的硬质玻璃柱中（土柱高约 150mm）。在恒温条件下(25℃)，分别用不同 pH 系列值模拟酸雨淋溶土柱。^[3]淋溶强度控制在 15—20mm/h。渗

* 国家自然科学基金资助项目
1992 年 7 月 5 日收到修改稿

1.2.2 滤膜孔径的选择

土壤溶液中除可溶性铝离子外,还存在相当数量的胶体态铝,后者对生物的毒性很小.据文献报道^[3],许多胶体态铝可透过 0.45—0.22 μm 孔径的滤膜.因此本实验采用孔径为 0.20 μm 的微孔滤膜将土壤渗出液中胶态铝除去.

1.2.3 铝的测定方法

采用羊毛铬花青 R 显色剂比色测定滤液中铝的含量^[4].

2 结果与讨论

2.1 模拟酸雨淋溶对土壤活性铝释出的影响

用模拟酸雨对前述三种供试土壤作模拟自然状态的淋溶试验.在淋溶前期,酸雨降雨量每 100mm,测定土柱渗出液中活性铝浓度和 pH.中后期则视不同情况,酸雨淋溶每 100—400mm 测定一次上述项目.

图 1 是模拟酸雨淋溶土壤后的第一次测定结果.表明:①酸雨酸度对土壤中活性铝的释出量有一定的影响.主要表现出当酸雨 pH 值低至 3.5 以下时,三种供试土壤的活性铝释出量均有明显的提高.②土壤渗出液中活性铝的浓度还与土壤自身的 pH 值高低密切相关.土壤背景 pH 值越低,渗出液中活性铝的浓度就越高.这是因为土壤中固相铝盐在酸性条件下溶解度较大,活性铝的溶出一般只在 pH 低于 5.0 的土壤中出现.^[5]供试的两种黄红壤由于其

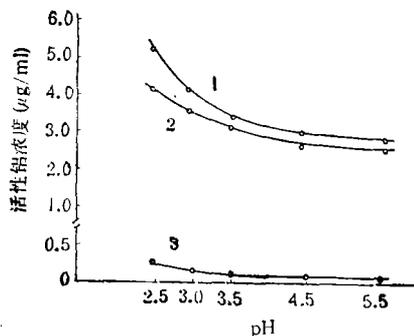


图 1 酸雨酸度对土壤铝释出的影响
(酸雨淋溶量为 100mm, 25℃)

1.黄红壤(II) 2.黄红壤(I) 3.红壤

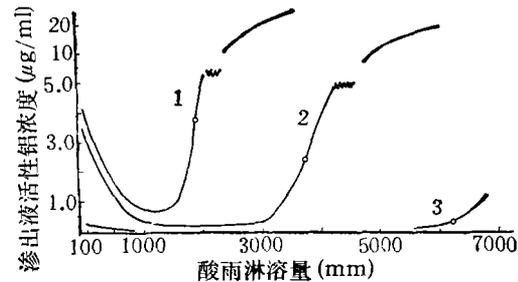


图 2 酸雨(pH3.0)淋溶量对土壤活性铝释出的影响

1.黄红壤(II)的“临界点” 2.黄红壤(I)的“临界点” 3.红壤的“临界点”

原始 pH 就已小于 5,因此即使用 pH 为 5.6 的对照雨水淋溶土壤,也有较多的活性铝释出.而红壤由于其原始 pH 值较高(5.39),即使用较强酸度的酸雨淋溶土壤,在短时间内,其土壤渗出液中活性铝浓度也是非常低的.故土壤自身的 pH 值也是影响活性铝释出的重要因素.

图 2 结果则表明:供试土壤在酸雨淋溶的前期,土壤渗出液中活性铝的浓度相对较高,并随着酸雨淋溶量的增加,土壤渗出液中活性铝的浓度逐渐下降.当酸雨淋溶量达到一定程度后,土壤渗出液中活性铝的浓度转而迅速上升.出现这种规律性变化的原因可能是酸性土壤中固相铝(铝硅酸盐、三水铝石)在土壤自身的条件下可形成部分游离的羟基铝离子吸附于土壤胶体表面.在酸雨淋溶土壤初始阶段,酸雨中的 H^+ 和其他阴离子促进土壤中原有的游离铝和胶体表面可交换态铝在淋溶和离子交换双重作用下迅速转入土壤溶液中.使得酸性土壤初期的降水渗出液中,活性铝浓度较高.继续淋溶时,由于土壤对酸具有一定的缓冲能力,不会导致土壤 pH 的迅速下降.此时土壤中固相铝转化成游离态的活性铝的反应速度十分缓慢.使渗出液中,铝的浓度持续降低.而当酸雨淋溶量达到相当程度后,土壤对酸的缓冲能力被破坏,土壤 pH 值迅速下降.此时土壤中的固相铝因酸解转变为可溶性的羟基铝的速度迅速上升,从而土壤渗出液中铝的浓度也随之迅速增高.

2.2 “临界点”处酸雨的淋溶量与酸度的关系
前面已讨论,酸雨淋溶初期,土壤渗出液活性铝浓度随淋溶量增加而逐渐下降。淋溶量达到一定程度后,活性铝浓度又会迅速回升。我们

把土壤渗出液铝浓度开始迅速回升到最初水平时的“临界点”处酸雨淋溶量称为:酸雨对土壤活性铝释出产生显著影响的“临界淋溶量”。试验结果见表 2 和表 3。

表 2 模拟酸雨的“临界淋溶量”

土壤类型	酸雨 pH	起始铝浓度 (100mm, $\mu\text{g/ml}$)	过程最低浓度 ($\mu\text{g/ml}$)	临界点铝浓度 ($\mu\text{g/ml}$)	临界淋溶量 (mm)
红壤	3.5	0.14	0	0.13	19700
	3.0	0.16	0	0.22	6200
	2.5	0.20	0	0.18	1900
黄红壤 <I>	3.5	2.6	0.02	1.58	11600
	3.0	2.7	0.04	2.14	3600
	2.5	3.4	0.20	2.10	1200
黄红壤 <II>	3.5	2.8	0.10	2.2	5800
	3.0	3.1	0.46	3.8	1900
	2.5	5.9	2.20	6.6	600

表 3 酸雨临界淋溶量与酸度的倍比关系

土壤类型	酸雨 pH	酸度减少倍数	酸雨临界淋溶量 (mm)	临界淋溶量增加倍数
红壤	2.5	0	1900	0
	3.0	2.16	6200	2.26
	3.5	9	19700	9.36
黄红壤 <I>	2.5	0	1200	0
	3.0	2.16	3600	2.0
	3.5	9	11600	8.67
黄红壤 <II>	2.5	0	600	0
	3.0	2.16	1900	2.17
	3.5	9	5800	8.67

试验结果表明:不同酸度的酸雨的“临界淋溶量”是不同的。它随酸雨酸度的降低而增加,二者增减的倍比值是基本相同的。这说明,不同酸度的酸雨淋溶同种土壤至活性铝开始大量释出时,向土壤输入的 H^+ 数量是相同的。因此在实际应用上,可根据强酸性酸雨淋溶土壤所获取的“临界淋溶量”来推测一定酸度范围内的任一低酸度酸雨导致土壤活性铝大量释出的“临界淋溶量”值。

2.3 “临界点”处的土壤酸度变化

我们对土柱内供试土壤活性铝刚开始大量释出,处于“临界点”状态时的土壤 pH 作了分层测定。结果见表 4。

试验结果表明:三种供试土壤经不同酸度酸雨淋溶达到“临界点”时,全层(0—15cm)土壤的 pH 值基本上均处于 4.2—4.3 之间。从土壤分层情况看,土柱内各种土壤的中间层(5—10cm) pH 基本相同,其值大多在 4.2—4.3 之间。但表层(0—5cm)和底层(10—15cm)土壤 pH 值,不同类型土壤之间存在较大的差别。其表现规律是土壤原始 pH 值越高,达到“临界点”时,表层土壤 pH 越低,而底层土壤 pH 值则越高。这一结果说明决定土柱内土壤开始大量释出活性铝取决于土柱内整体土壤的酸化程度,或者也可以说取决于土柱中间层土壤的酸化程度。由此可推测,土柱土壤层越厚,

表 4 “临界点”处土壤 pH 值

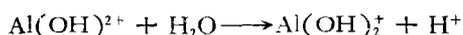
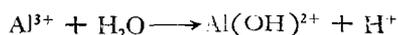
土壤类型	土壤原始 pH	酸雨 pH	临界状态时土壤 pH			
			0—15cm	0—5cm	5—10cm	10—15cm
红壤	5.39	3.5	4.31	3.86	4.31	5.19
		3.0	4.26	3.65	4.28	5.16
		2.5	4.18	3.42	4.19	5.20
黄红壤 (I)	4.77	3.5	4.30	3.96	4.32	4.57
		3.0	4.28	3.90	4.33	4.62
		2.5	4.31	3.94	4.36	4.62
黄红壤 (II)	4.54	3.5	4.33	4.01	4.24	4.42
		3.0	4.32	4.00	4.19	4.50
		2.5	4.27	3.97	4.17	4.48

达到“临界点”的酸雨淋溶量也会越大。

据文献报道^[6]：当土壤 pH 低至 4.2 时，土壤中有高溶解速度的羟基铝化合物存在，土壤处于铝缓冲范围。此时土壤中，铝离子在交换性阳离子中占主导地位，会有大量的羟基铝化合物释出。本文试验所得的结果与文献报道基本一致。这意味着自然界 pH 小于 4.3 的酸雨对土壤的长期淋溶，将会导致土壤 pH 酸化至 4.3 以下，从而可能引起土壤大量释出活性铝。

2.4 土壤渗出液 pH 的变化

在酸雨淋溶过程中，土壤渗出液 pH 值的变化与渗出液中活性铝浓度的变化呈负相关性。在酸雨淋溶初期，土壤渗出液的活性铝浓度逐渐下降，而渗出液的 pH 值则呈逐渐上升趋势。当渗出液中活性铝浓度达到最小值时，其 pH 值也处于最高状态。随后，渗出液的 pH 值随活性铝浓度的上升而下降。达到活性铝开始大量释出的“临界点”时，同种土壤各个处理的渗出液 pH 基本相近，而不同土壤之间则差异较大（见图 3）。土壤渗出液 pH 值所以有上述变化的原因可能是土壤释出的活性铝在水溶液中会发生水解反应放出 H^+ ^[7]。



因此，在酸雨淋溶土壤的初期，其渗出液的 pH 值受活性铝含量高低的影响较大。

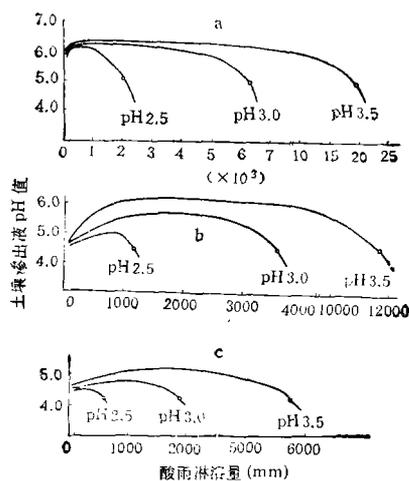


图 3 供试土壤渗出液 pH 的变化

a. 红壤 b. 黄红壤 (I) c. 黄红壤 (II) ○ 临界点

2.5 酸雨导致土壤活性铝大量释出的影响预测

模拟酸雨淋溶土壤，促使活性铝大量释出的“临界点”处，各种供试土壤 pH 值基本上在 4.2—4.3 范围。从理论上推断，只有 $pH \leq 4.3$ 的酸雨长期淋溶，才能促使土壤 pH 酸化至 4.3。目前我国各主要酸雨区，pH 值为 4.3 的自然酸性降雨并不鲜见。因此能够对自然酸雨促使土壤活性铝大量释出的潜在影响作出科学地预测，具有重要的现实意义。本文根据研究得出的酸雨酸度与“临界淋溶量”的倍比关系，同时依据浙江省历年的平均年降水量约为 1500 mm，在假定今后每年 pH 4.3 的酸雨降雨量占年总降水量 40% (600mm) 的条件下，预测了

表 5 酸雨促使土壤活性铝大量释出预测

土壤类型	土壤 pH	pH4.3 酸雨“临界淋溶量”预测值(mm)	pH4.3 酸雨年降雨量假设值(mm)	达到“临界淋溶量”需要经历的时间预测(a)
红壤	5.39	124300	600	207
黄红壤<I>	4.77	73100	600	122
黄红壤<II>	4.54	36600	600	61

pH 为 4.3 的酸雨对三种供试土壤表层土(0—15cm)酸化导致活性铝大量释出的“临界淋溶量”和所要经历的时间。预测结果见表5。结果表明,酸性降雨对土壤酸化和活性铝释出的影响是要经历相当长时期才会发生作用。

3 小结

本文讨论了模拟酸雨淋溶土壤对活性铝释出的影响。认为酸雨对 pH 值小于 5 的酸性土壤活性铝的释出有一定的促进作用;土壤 pH 值大于 4.3 时,土壤中固相铝转化为可溶性活性铝的速度比较缓慢,故土壤释出的活性铝随酸雨的持续淋溶而减少。而当土壤酸化至 pH 4.3 以下时,土壤固相铝转化为可溶性活性铝的速度迅速加快,此时土壤释出的活性铝随酸雨

的持续淋溶而迅速增大。导致土壤酸化至开始大量释出活性铝的酸雨“临界淋溶量”与酸雨的酸度成反比,两者增减的倍比值基本相等。初步测算,自然酸雨在相当长时期内(50—100年)对酸性土壤活性铝的大量释出不会产生明显的影响。

参 考 文 献

- 1 Moore C S. *Journal of soil Science*. 1988, 39:1
- 2 Jarvis S C. *Journal of soil Science*. 1987, 38:443
- 3 栾兆坤. 环境化学, 1987, 6(1): 46
- 4 张曾惠译. 美国水和废水标准检验法. 北京: 中国建筑工业出版社, 1978: 103
- 5 Jarvis S C. *Journal of soil Science* 1986, 37:211
- 6 于天仁主编. 土壤发生中的化学过程. 北京: 科学出版社, 1990: 101
- 7 徐拔和著. 土壤化学选论. 北京: 科学出版社, 1986: 23

• 环境信息 •

从造纸废液中回收饲料添加剂

我国以草类为制浆原料的中小造纸厂大约有几千家,其中大部分是碱法制浆,这些厂排出的酱油色废液对江河水系的污染十分严重。笔者采用二氧化硫酸化制浆废液(专利申请号 89106694.2)使 pH 下降至 4—5,分离木质素后的滤液含有亚硫酸氢钠、糖、粗蛋白、氨基酸、酸可溶木素,矿物元素等。对该滤液试用电渗析进行脱盐处理。

试验样品:河北省涿州市造纸厂麦草碱法制浆废液分离木质素后的溶液。pH5,含亚硫酸根 25g/L,含糖 4%。

试验仪器:电渗析器(核工业部第五研究所组装)、钛涂钉电极、均相膜。

极水:自来水;淡水:试验样品滤液;浓水:自来

水。

试验结果:浓水含亚硫酸根 69g/L,糖 1%;

淡水含亚硫酸根 0.6g/L,糖 4%。

经电渗析处理的滤液,浓水经浓缩后可结晶分离出纯度较高的亚硫酸盐,淡水可直接制畜牧业用的舔砖或添到日粮中,亦可浓缩到固形物 20% 左右,喷雾干燥得到含糖 70% 左右,含有粗蛋白、氨基酸、矿物元素、木质素的固体粉末。目前动物饲喂试验已初步证实有较明显的增肥效果。试验得到北京市顺义水处理设备厂、北京市酿造研究所、核工业部第五研究所、北京农业工程大学、北京农业大学的帮助和支持。

(中科院生态中心徐良才范秀英供稿)

for the oxidation of acetone, butylamine and toluene was studied. The order of oxidation activity was determined to be: Ce-Cr-Mn-K \approx Ce-Cr-Mn \approx Ce-Cr > Mn > Cr > Ce. The formation of NO_x in the oxidative reaction of butylamine can be retarded. The order of NO_x formation retarding ability of the catalysts was: Ce-Cr-Mn-K > Ce-Cr-Mn > Ce-Cr > Ce.

Key words: diatomite catalyst, oxidation, alumina.

The Effect of Simulating Acid Rain on the Release of Active Aluminum from Soil. Fu Liusong, Wu Jiemin et al. (Dep of Environ. Protection, Zhejiang Agri-University, Hangzhou 310029): *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(1), 1993, pp. 20—24

The effect of simulating acid rain on the release of active aluminum from a typical acidic soil of Zhejiang Province was investigated by dynamic leaching experiments under laboratory conditions. Results indicate that much of the active Al would be released from soil if the soil is leached by acid rain with pH value lower than 4.3 over a long period of time: the critical acid rainfall, which leads the quick release of active Al from soil, is inversely proportional to the acidity of the acid rain. Based on the relationship between the critical acid rainfall and the acidity of the acid rain, the possible effect of natural acid rain on the release of active Al from soils can be assessed.

Key words: simulating acid rain, active Al, Soil.

Study on the Analysis of Aldehydes in Ambient Air. Li Xiaozhen, Bai Yuhua et al. (Dept. of Technical Physics, Peking University, Beijing 100871): *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(1), 1993, pp. 25—28

Two spectrophotometric methods (MBTH method and Acetyl Acetone method) for the determination of formaldehyde (HCHO) and total aldehyde (TCHO) have been studied and optimized for the analysis of the ambient air in Beijing. Results show that time and temperature of color reaction are the major factors which influence obviously the completeness of the reaction. To get the best results, experimental conditions if the reaction

time was changed from 30 min to 80 min at room temperature for MBTH method and from 120 min at room temperature to 5 min at 70°C for Acetyl Acetone method. Other aldehyde is not detected by Acetyl Acetone method, which is naturally specific for Formaldehyde. However MBTH method can be used for the determination of formaldehyde and other aldehyde as well, and the results were expressed in the concentration of formaldehyde equivalents.

Key words: spectrophotometry, formaldehyde, aldehyde.

Granulation Technology of BOF Sloughy Dust in Wet Rotary Kiln. He Tianxiang (Design and Research Institute of Maanshan Iron and Steel Company, Maanshan 243000): *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(1), 1993, pp. 29—31

Preliminary dehydration, granulation and sintering of vacuum-filter dust containing 40% of water can continuously be accomplished in wet rotary kiln. The product from the kiln is a kind of sintered briquette. This sintered briquette can be reused in the steelmaking process as slag-forming material. The fuel consumption of the BOF dust recycling process is not high and economically acceptable.

Key words: BOF sloughy dust, granulation, sintering.

Study on Electrolytic Process for the Treatment of Wastewater Containing Copper Nitrate. Li Chunhua (Beijing Polytechnic University, Beijing 100022): *Chin. J. Environ. Sci.*, **14**(1), 1993, pp. 32—36

This paper deals with the study on conditions and principles of the recovery of copper from copper-nitrate wastewater by electrolysis. The change of NO₃⁻ before and after electrolytic process and the approach of raising the limit of current density were also discussed in the paper. Results show that, when the concentration of NO₃⁻ \leq 1.0 mol/L, the corresponding Cu²⁺ is in the range of 3—8g/L, H⁺ is in the range of 1.0—1.2g/L, and the current density for the electrolysis is in the range of 1.0—2.0 A/dm²,