

陆地生态系统酸沉降缓冲机制与缓冲能力^{*}

仇荣亮 于锡军

(中山大学环境科学系, 广州 510275)

摘 要 陆地生态系统对酸沉降的缓冲能力主要体现在土壤和植被上. 通过对土壤和植被中各个因子的研究, 指出了影响酸沉降缓冲能力的主要因子, 为研究酸沉降缓冲能力和计算缓冲容量提供了一定的理论基础. 并对今后的研究方向提出了建议.

关键词 陆地生态系统, 酸沉降, 缓冲能力, 影响因子

分类号 X 171

酸性沉降物对生态环境的影响已成为全球性的重大环境问题. 陆地生态系统是酸沉降的最大接受者和缓冲者, 故对陆地生态系统酸沉降缓冲能力及缓冲容量的研究是衡量酸沉降对生态影响的中心环节. 陆地生态系统对酸沉降的缓冲作用主要由土壤和植被完成, 应全面考察影响土壤缓冲能力的各种生态因子和植被不同带来的差异, 从而从生态系统角度来定量评价酸沉降缓冲能力及计算酸沉降缓冲容量.

1 土壤系统酸沉降缓冲作用

1.1 盐基淋溶

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. 在酸雨作用下, 土壤一方面消耗来自淋入液的 H^+ , 另一方面释放出 K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} 等阳离子. 其阳离子释放总量与 H^+ 离子消耗量之间符合等当量作用规律.

通过模拟酸雨对我国南方主要土壤类型盐基离子淋溶实验表明^[1]: $pH < 3.0$ 或 3.5 时, 盐基离子淋溶总量明显增加, $pH > 3.5$ 时, 则影响不明显. K^+ , Na^+ 释放量受模拟酸雨 pH 值影响较 Ca^{2+} , Mg^{2+} 小, 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 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.

在不同模拟 pH 阶段, 土壤由于不同的缓冲与反应机制而导致盐基释放. $pH > 3.5$ 时, 以溶解淋溶为主, $pH < 3.5$ 时, 以离子交换反应为主, 这个过程称为质子初级缓冲体系. $pH < 3.5$ 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, 这个过程称为质子次级缓冲体系. 次级缓冲体系与土壤固相组成有关, 且此缓冲过程伴随着 Si , Al 的释放^[2].

* 国家自然科学基金 (49301018) 和广东省自然科学基金资助项目

收稿日期: 1998-07-10 仇荣亮, 男, 31岁, 副教授

1.2 Si, Al 释放

土壤的次级缓冲体系主要是土壤矿物风化缓冲过程, 其过程主要为土壤中原生及次生铝硅酸盐的酸性水解过程. 因此, Si 可以作为测定土壤矿物的标志元素^[2].

土壤中 Si 释放量随淋溶模拟酸雨 pH 下降而增大, 在土壤初级缓冲体系, H⁺ 主要与土壤中交换性阳离子进行反应, Si 的释放不明显. 当模拟酸雨 pH ≤ 3.5 后, Si 的释放量突然增大. 在 pH = 2.5 的模拟酸雨作用下, 强酸性水淋溶导致土壤矿物风化反应的加剧, 土壤次级缓冲体系成为外源质子缓冲的重要反应^[3].

土壤中 Si 的淋溶除受矿物风化释放过程影响外, 还同时受氧化物吸附、硅酸沉淀与转化等众多过程的影响. 在 pH 4.0~10 的范围内, 随 pH 值的升高, 吸附量增加, 当 pH > 10 或 < 4 后, 吸附量则迅速降低, 溶液中硅浓度会明显增加. 因此, 含水氧化铁尤其是氧化铝的吸附对硅的淋溶会起到明显控制作用.

对于碱性土壤而言, 由于土壤发育程度低, 硅酸盐水解仍是质子缓冲的重要反应, 其硅释放量高于地带性铁铝土. 对铁铝土纲而言, 由于脱硅富铝化程度高和铁铝氧化物对硅的吸附, 硅释放量低于非地带性土壤.

土壤酸化过程中, 土壤铝的淋出量与诸多因素有关, 研究表明: 土壤铝释放量与淋溶量有密切相关. 在 pH = 2.5 的模拟酸雨淋溶下, 铁铝土纲土壤铝离子释放量均较高, 砖红壤和黄壤在淋溶质子输入量远高于土壤有效阳离子交换量时, 铝释放量便急剧增加. 土壤中铝的淋出还和土壤中的 SO₄²⁻ 含量密切相关, 因为土壤溶液中 Al³⁺ 和 SO₄²⁻ 在适当条件下可形成 Al-SO₄ 化合物, 它们是作为缓冲作用范围内铝迁移中间产物^[4]. Al-SO₄ 化合物的形成控制着土壤中 Al³⁺ 的淋出.

淋溶液中 Al 释放量取决于 pH 值, 当淋溶液 pH > 4.5 时, w(Al) 明显降低, 而 pH < 4.5 时, w(Al) 即急剧升高, 说明溶液 pH < 4.0~4.5 后, 土壤质子缓冲即转向铝缓冲体系^[5].

1.3 固相组成

由于土壤组成在不同 pH 阶段均可能参与质子缓冲反应, 因此土壤固相组成特征是土壤缓冲性差异的根源. 有机质对酸缓冲反应存在双重影响, 取决于原始 pH 值及盐基组成状态. pH > 7.0 的偏碱性土壤含有丰富的盐基离子, 有机质去除后, 大量可缓冲外源 H⁺ 的有机交换体消失, 土壤缓冲容量下降. 对地带性铁铝土而言, 有机质去除会减少土壤酸性物质, 并使很多粘土矿物或氧化物交换点位暴露, 成为外源质子新的缓冲源, 因此缓冲容量和缓冲强度都有不同程度的提高.

活性氧化物在低 pH 条件下的水解是重要的质子缓冲反应, 氧化物活化度大, 活性氧化物含量高的土壤在去除活性氧化物后, 缓冲容量明显下降. 晶态氧化物的缓冲能力主要受制于活化反应的速度, 缓冲反应经历时间长, 是土壤次级缓冲反应体系的重要组成部分.

固相硅酸盐的风化是酸沉降的重要缓冲反应. 对于发育程度较低的土壤, 在风化过程中, 盐基离子的释放主要来源于砂矿物组, 而对于发育程度高的土壤, 盐基离子的释放主要来源于粘土矿物组^[6].

1.4 SO₄²⁻ 吸附解吸

土壤中 SO₄²⁻ 的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 值低, 有机质和氧化物含量高的土壤, 土壤中 SO₄²⁻ 吸附量高. 研究表明, 中国南方土壤去掉有机质后对硫酸根的吸附基本是减少的, 去掉活性氧化物

后对硫酸根的吸附更急剧降低.同时由于层间羟基铝的存在,2:1型粘土矿物也会影响硫酸根吸附反应.因此,对以 SO_4^{2-} 型酸雨为主的中国南方土壤而言, SO_4^{2-} 吸附是区别于欧美灰化土的重要的 H⁺ 缓冲反应.

2 植被系统缓冲作用

2.1 森林冠层

森林冠层对雨水的溶液化学产生重要的作用.其缓冲或中和过程可能有两种途径.一是酸雨中的 H⁺, N, S 等离子被树叶吸收,它们与叶片组织中的 Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ 等阳离子交换形成缓冲过程.二是树叶表面淋失的弱碱性离子与酸雨中的酸性离子起到中和作用^[7].

故阔叶林冠层对酸雨的中和缓冲作用部分是由于降水中 H⁺ 与叶子中的 Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ 等阳离子交换所引起的,而针叶林冠层对酸雨表现出进一步的酸化作用,则可能是植物分泌的酸性物质的释放和淋失造成的.

2.2 枯枝落叶与植物根系吸收

枯枝落叶层是酸沉降物作用于森林土壤亚系统的最先承受者^[8].不同树种所含养分不同,归还到土壤的元素亦不同,酸沉降的缓冲作用亦不同.阔叶树的树叶含有较多的灰分,因此残落后将大量的灰分元素归还土壤,从而对酸起到一定中和作用,而针叶树的树叶浸出液带酸性,故针叶树下的土壤淋溶作用较强,往往使土壤变为盐基不饱和,呈酸性.

土壤和植物之间的相互关系取决于选择吸收法则和质量作用定律.植物在吸收离子时,伴随着质子的转移,从而对酸沉降产生缓冲作用.由于酸沉降对植物营养阳离子的淋洗,使得植物为保持其组织中的化学平衡而加强对土壤阳离子的吸收,进一步加强土壤酸化效应.当这些养分再以枯枝落叶或淋滤液的形式沉积在土壤表面,通过矿化作用归还土壤,完成元素的生物地球化学循环时,又会抵制酸沉降对生态系统的影响.

3 缓冲容量及模型研究

3.1 元素循环

元素的生物地球化学循环与土壤酸化存在着一定的关系.元素的生物地球化学循环过程中有很多过程和反应会导致 H⁺ 的转移,所以元素生物地球化学循环对陆地生态系统的酸沉降敏感性有一定的影响.

营养元素 (K, Na, Ca, Mg 等)对土壤和陆地生态系统的酸沉降缓冲过程都有贡献.土壤中的营养元素的释放及其对酸雨的缓冲能力的大小取决于土壤的理化性质.当土壤中存在大量的可交换性 K, Na, Ca, Mg 元素及其易风化物时,它们对酸沉降的缓冲能力就强.此外,土壤中植物营养元素的释放还与酸沉降的酸度及降雨量有关.

由于大气沉降中的主要物质为 SO_2 , NO_x , 而相对于 K, Na, Ca, Mg 等元素对酸沉降的缓冲作用而言, C, N, S 元素的生物地球化学循环就重要得多.在 N 循环过程中,产生 H⁺ 的过程有 NH_3 的挥发,硝化, N_2 的固定, NO_2 的氨化及 NO_2 的吸收等,降低 H⁺ 浓度有 NH_3 的形成,反硝化等过程.在整个过程中, NH_3 的植物吸收或硝化作用都会导致生态系统内 H⁺ 荷载增加. S 进入生态系统后,最终会转化为 SO_4^{2-} 形态.当有酸沉降时, SO_4^{2-} 的吸附解吸过程会伴随着 pH 值的降低,这主要与 SO_4^{2-} 在土壤中的专性吸附有关.另外,在 C 循环过程中, CO_2 离解,甲酸形成,有机酸离解等过程有 H⁺ 产生,对土壤酸化有一定促进作用.

3.2 指标选择

在进行酸沉降敏感性分级时,提出了许多不同的指标. McFee^[9]曾按 CEC大小将土壤分为敏感土壤 (CEC < 62 meq/kg) 微敏感土壤 (CEC 为 62~ 154 meq/kg)及非敏感土壤 (CEC > 154 meq/kg). 王敬华等^[10]根据红壤的特性与酸雨的特点,将针叶林下土壤 pH 的最低值 3.5 作为致害参考 pH 值,通过酸缓冲曲线提出了土壤酸害容量和酸敏感值概念. Cronan^[11]认为 $m(\text{Ca})/m(\text{Al})$ 比可作为森林生态系统长期受酸雨影响的指示值. 由于我国酸雨出现地区的土壤组成和酸雨组成与国外有所不同,故国外研究土壤酸表观敏感性的方法和指标在我国难以直接利用. 至酸害容量^[12]可作为评价中国南方土壤酸沉降敏感性的理想指标. 它既考虑了土壤缓冲反应的主要过程,又兼顾了反应速度因素,且测定方便. 同时根据土壤反应由铝缓冲体系转入铁缓冲体系时的 pH 值,可以选定 pH = 3.0 作为植物致害参考 pH 值.

3.3 模型研究

在研究土壤、水体酸化趋势及生态系统敏感性过程中提出了许多计算模型,应用于土壤敏感性分级和计算临界负荷. 但模型多以土壤或植被为研究对象,尚缺乏系统全面的指标计算和定量评价体系,而以土壤酸化为基础的酸沉降临界负荷模型不能全面反映酸沉降对生态环境的影响^[13]. 特别是国外直接开发的模型难以直接应用于我国. 因此,酸化模型的建立,应以土壤酸缓冲能力的差异为中心环节,综合考虑外源质子输入输出过程和土壤与生物的影响,系统研究土壤组成及生态类型差异对酸沉降缓冲能力的影响,从而从生态系统角度建立起酸沉降缓冲模型^[14].

4 讨 论

(1) 陆地生态系统对酸沉降敏感性主要体现在土壤和植被上,研究表明^[15]: 对中国南方土壤酸缓冲性能影响最大的因素为蒙脱石含量、土壤 pH 值、活性铝、活性锰和 CEC; 不同植被对酸沉降的敏感性有所不同,应根据不同植被选取对酸沉降反应的指标,综合考虑土壤和植被对酸沉降的缓冲能力.

(2) C, N, S 及盐基离子的生物地球化学循环也会对酸沉降的敏感程度产生影响,目前的研究主要集中在单个元素对缓冲能力的影响,忽略了各个过程之间的相互影响. 今后应该在全面考虑整个生态系统反应的基础上,对已有的计算模式进行修正与补充.

(3) 我国酸性沉降物中以 SO_4^{2-} 为主,且酸沉降区多分布富铁铝土壤, SO_4^{2-} 的吸附解吸对酸沉降缓冲能力有很大的影响,应充分研究土壤中各固相组成与 SO_4^{2-} 吸附解吸之间的关系,为计算酸沉降缓冲容量提供定量描述.

(4) 目前对酸沉降缓冲能力的研究多限于室内模拟. 今后研究应采取室内模拟与室外设立生态定位点相结合的方法,并结合土壤的长时间效应,分析土壤对酸沉降的缓冲性能,以提高计算结果的精度.

参 考 文 献

- 1 仇荣亮,董汉英,等. 南方土壤酸沉降敏感性研究 (VII). 盐基离子释放机理. 环境科学, 1997 (5): 23~27.

- 2 廖柏寒, 戴昭华. 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
- 3 Wu Q, Qiu R L, Lu Y N. Effects of simulated acid rain on cation release of soil in South China. J Environ Sci, 1998, 10 (3): 309~ 315
- 4 Ulrich B. Production and consumption of hydrogen ions in the eospher. In Hutcnison T C, Havas M. Effects of acid precipitation of terretrial ecosystems. New York: Plenum Press, 1980. 255~ 282
- 5 仇荣亮, 吴箐, 等. 南方土壤酸沉降敏感性研究 (II). 铝释放与缓冲作用. 环境化学, 1998, 17 (2): 143~ 147
- 6 仇荣亮, 杨平. 南方土壤酸沉降敏感性研究 (V). 模拟酸雨条件下土壤矿物风化特征. 中山大学学报 (自然科学版), 1998, 37 (4): 91~ 94
- 7 曹洪发, 王玮等. 酸雨与农业. 北京: 中国林业出版社, 1988. 146~ 150
- 8 曾天勋. 森林养分循环. 生态科学, 1986 (1): 69~ 73
- 9 McFee W W, et al. Sensitivity of soil regions to long term acid precipitation. Water, Air and Soil Pollution, 1977 (7): 401~ 408
- 10 王敬华等. 华南红壤对酸雨敏感性的研究. 土壤学报, 1994, 31 (4): 348~ 354
- 11 Cronan C S, Grigal D F. Use of calcium /aluminum ratios as indicators of stress in forest eco-system. J Environ Qual, 1995, 24 209~ 226
- 12 仇荣亮, 吴箐, 吕越娜. 南方土壤酸沉降敏感性研究 (VI). 敏感性指标选择. 热带地理, 1997, 17 (4): 391~ 396
- 13 刘厚田, 杜晓明. 闽南地区生态环境对酸沉降的临界负荷研究. 环境科学研究, 1996, 9 (5): 13 ~ 16
- 14 于锡军, 仇荣亮. 陆地生态系统酸沉降临界负荷及模型研究. 上海环境科学, 1998, 17 (3): 4 ~ 7
- 15 仇荣亮, 张云霓, 莫大伦. 南方土壤酸沉降敏感性研究 (I). 影响因子及其数学表征. 中山大学学报 (自然科学版), 1997, 36 (5): 78~ 83

Study on Buffering Mechanisms and Buffering Ability of Terrestrial Ecosystem to Acid Deposition

Qiu Rongliang^{*} *Yu Xijun*

Abstract The buffering ability of terrestrial ecosystem to acid deposition is mainly manifested by soil and plant. According to the research of factors in soil and plants, this paper points out the main factors of influencing buffering ability to acid deposition, provides theory base for studing buffering ability to acid deposition and calculating buffering capacity. The suggestion on research trends is provided.

Keywords terrestrial ecosystem, acid deposition, buffering ability, influencing factor

^{*} Department of Environmental Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China