

南方土壤酸沉降敏感性研究^{*}

I . 酸敏感性影响因子及其数学表征

仇荣亮 张云霓 莫大伦

(中山大学环境科学系, 广州 510275)

摘 要 研究了影响我国南方土壤酸沉降敏感性的主要因子, 在逐步回归分析的基础上建立了土壤敏感性指标研究的多元回归方程. 根据研究结果, 对供试土壤进行了单因子指标聚类和多因子模糊聚类分析, 将土壤分为很敏感型、敏感型、微敏感型和不敏感型 4 种类型, 取得了较为理想的结果.

关键词 酸雨, 土壤敏感性, 影响因子, 数学表征

分类号 X 53

酸雨对土壤的影响是多方面的, 总体而言, 土壤在酸雨作用下逐渐酸化, 其遭受酸化的难易程度就是土壤对酸沉降的敏感性^[1]. 由于土壤酸沉降敏感性影响因子众多, 因此至今尚缺乏统一完善的指标评价体系^[2~4], 同时由于酸雨组成和土壤类型的巨大差异, 西欧、北美等世界重酸雨沉降区土壤酸缓冲反应的机制与我国南方酸沉降区也不尽一致^[5~7]. 本文在广泛调查采样的基础上, 系统研究了我国南方土壤酸敏感性影响因子, 通过逐步回归和模糊聚类方法对主要影响因子进行定量评价, 并对南方主要土壤类型的酸沉降敏感性进行合理分类.

1 材料与方法

1.1 样品采集

样品采集自我国南方酸雨沉降严重地区, 为保证研究结果的全面合理性, 也采集了其它主要土壤类型. 在广泛调查的基础上, 共选取 16 个典型样品, 土样基本情况及理化性质见表 1.

1.2 基本理化性质测定

pH 值用 Beckman pH 计测定, 有机质用 $K_2Cr_2O_7-H_2SO_4$ 消化法, 机械组成用吸管法, CEC 用 $1\text{ mol/L NH}_4\text{OAc}$ 提取, 原子吸收分光光度计测定, 游离氧化物用 DCB 法浸提, 活性氧化物用酸性草酸铵法浸提, Fe、Mn 用原子吸收分光光度计测定, Al 用铝试剂比色法测定. 粘粒矿物用沉降法提取 $<2\mu\text{m}$ 粘粒, 经镁饱和后作甘油片, 用 X 射线衍射仪测定.

* 国家自然科学基金 (49301018) 和广东省自然科学基金 (960043) 资助项目

收稿日期: 1997-01-22 仇荣亮, 男, 30 岁, 副教授

1.3 土壤酸缓冲能力测定

分别称取各原样土 10 g 置于 50 mL 烧杯中, 加无 CO₂ 蒸馏水 25 mL (水土比 2.5:1); 测定土壤原始 pH 值, 用 0.1 mol/L H₂SO₄ 调整悬液 pH 至 3.0, 室温放置 24 h 后测其回升的 pH 值, 用 H₂SO₄ 回滴使悬液 pH 值重新回降至 3.0, 再放置 24 h, 重复上述步骤, 直至放置 24 h 后悬液 pH 回升值 < 3.15 为止.

1.4 数学分析

数学分析均采用自编 FORTRAN 程序在 PC586 微机上进行运算, 模糊聚类分析用 ANALYST 软件包在 FACOM M340S 中型机上进行验证.

2 结果与讨论

2.1 土壤表观缓冲能力

由表 2 可见, 不同土壤酸表观缓冲能力有较大的差异, 基本表现为变性土 > 石灰土 > 滨海盐土 > 人为土 (潮土) > 铁铝土纲系列. 变性土和石灰土土壤原始 pH 值较高, 同时粘粒含量高, 交换性盐基离子丰富. 土壤质子缓冲反应以反应速度快的碳酸钙平衡反应和盐基离子交换反应为主, 缓冲能力强, 但易于达到平衡, 从其 Q_1/Q 值 (Q 为累积加酸量, Q_1 为第一天加酸量) 多在 0.5 左右, 甚至达 0.73 可得到佐证. 滨海盐土由于有较多的中碱性盐存在, 缓冲容量仅次于变性土和石灰土土壤, 但 Q_1/Q 值高达 0.77, 表明其质子主要通过中碱性盐缓冲, 可很快达成平衡. 地带性铁铝土纲系列 Q 值均较低, 其中以长期遭受酸雨危害、砂性较强的重庆黄壤最为明显, 但这类土壤 Q_1/Q 大多小于 0.5, 表明土壤缓冲过程以反应速度相对缓慢的氧化物酸性水解为主, 相较而言, 交换性盐基所起缓冲作用不大, 因此, 难以迅速达成平衡, 土壤缓冲容量与持久能力主要取决于土壤氧化物的种类与数量. 由于不同土壤和不同 pH 区段酸缓冲反应类型的差异^[8], 因此, 缓冲能力和缓冲容量的影响因子也相当多.

表 2 土壤酸表观缓冲能力
Tab. 2 Soil apparent acid buffering capacity

样号	Q /mL	$(Q \Delta pH)$ /mL	Q_1/Q	样号	Q /mL	$(Q \Delta pH)$ /mL	Q_1/Q
1	3.89	1.98	0.43	9	16.09	3.25	0.43
2	1.09	0.32	0.54	10	2.06	1.86	0.27
3	9.20	1.67	0.77	11	2.43	2.07	0.41
4	13.96	3.55	0.54	12	3.71	1.89	0.27
5	0.79	0.96	0.63	13	3.12	2.01	0.40
6	1.05	0.97	0.50	14	7.65	3.28	0.41
7	16.64	4.06	0.42	15	55.92	11.03	0.73
8	15.60	3.46	0.54	16	8.85	2.04	0.50

2.2 影响土壤缓冲能力主导因子的逐步回归分析

逐步回归分析是在众多的要素中挑选出有显著影响的变量, 以建立最优的回归方程^[9]. 本研究中样本数 K 为 16, 自变量 n 依次为 pH 值、有机质含量、粘粒含量、游离 Fe、游离 Mn、游离 Al、活性 Fe、活性 Mn、活性 Al、CEC 及 5 种粘土矿物含量共 15 个, 应变变量 y

为表观缓冲能力研究中的实验累积酸量 (mL)。

通过显著性水平检验 ($T=0.05$) 和 F 检验后,剔除系数为 0 的因子,并按 V 值绝对值大小进行比较,结果表明蒙脱石含量、土壤 pH 值、活性 Al、活性 Mn 和 CEC 是对土壤酸缓冲能力贡献度最大的显著性因子。将其它因素再进行逐步回归,依次筛选出的影响因子大小序列为高岭石、伊利石、粘粒含量、有机质含量、游离 Mn。而其它因子不能再筛选出来,表明本实验中这些因子对土壤缓冲作用影响微弱。

逐步回归分析表明,对土壤酸缓冲性能影响最大的 3 个因素中,土壤 pH 值是土壤胶体、有机质、土壤溶液等三相组成中离子平衡的综合体现。一般土壤 pH 值越高,对 H⁺ 的中和能力越大,对酸沉降的缓冲能力也越强。CEC 直接代表土壤的交换能力,同时离子交换是很多土壤的主要质子缓冲反应。蒙脱石含量之所以成为影响显著性因子,一方面因为所选变性土样品的影响,另一方面南方土壤中如果有蒙脱石存在,则往往土壤发育程度低,交换性盐基甚至 CaCO₃ 含量较高,同时土壤粘性重^[10],因此必然具备较高的缓冲能力。活性 Al 和活性 Mn 成为影响缓冲能力的主要因子是由于活性氧化物与晶态氧化物相比,具有巨大的比表面积,且晶态氧化物在土壤实验 pH 条件下,溶解度及水解能力很小,影响到晶态氧化物的活化,而活性氧化铁未成为显著因子是由于 Fe 氧化物往往在 pH 低于 3 时才起到明显的酸缓冲作用。

选取对土壤缓冲能力影响相对较大的 5 个因子:蒙脱石含量、土壤原始 pH 值、活性 Mn、活性 Al 及 CEC 进行逐步回归,可建立回归方程

$$y = 0.41x_1 + 1.89x_2 + 1.07x_3 + 4.36x_4 + 0.31x_5 - 14.67$$

式中, x_1 为蒙脱石含量, x_2 为原始 pH 值, x_3 为活性 Al 含量, x_4 为活性 Mn 含量, x_5 为 CEC。

2.3 供试土壤酸敏感性分级

土壤对外源酸是否敏感,和其酸缓冲能力密切相关。缓冲能力强,有外源 H⁺ 侵入时,土壤 pH 不易下降,土壤对酸敏感,因而土壤酸敏感性分级应建立在土壤缓冲能力的基础上。对土壤的酸敏感性分级采用不同的指标会有不同的结果,表 3 分别以实验缓冲强度 $Q/\Delta pH$ 及缓冲容量 Q 来进行分级。这两种分级,对 15 号样品剖面,其 Q 及 $Q/\Delta pH$ 都远大于其他样品,被列为不敏感土壤;而 2, 6, 5 号样品, Q 及 $Q/\Delta pH$ 都最小,显示其很低的缓冲能力,被列为很敏感土壤;7, 8, 9, 4, 3, 16, 14, 1, 12, 13, 11, 10 号样品在两种分级中大体趋势一致,只有个别样品如 14 号被列入两种敏感性类型。

表 3 按照酸缓冲强度 $Q/\Delta pH$ 及缓冲容量分级 (从大到小)

Tab. 3 Classification system of soil sensitivity by $Q/\Delta pH$ and Q (from high to low)

$(Q/\Delta pH)$ /mL	土壤样号	Q /mL	土壤样号	酸敏感性类型
> 10	15	20	15	不敏感
3~ 5	4, 7, 8, 9, 14	10~ 20	7, 9, 8, 4	微敏感
1~ 3	11, 16, 13, 1, 12, 10, 3	2~ 10	3, 16, 14, 1, 12, 13, 11, 10	敏感
0~ 1	6, 5, 2	0~ 2	2, 6, 5	很敏感

两种分级在一定程度上反映了土壤对酸沉降的敏感性,但对于单一指标硬性地划分,很难看出剖面之间的亲疏关系,难以说明哪一种分级更为合理。因此,我们选择对缓冲能力

影响最大的主要因子，确定多因子模糊评价指标对供试土壤进行敏感性分级评定。

依据模糊相似矩阵 R ，选取不同的入截水平 $F \in [0, 1]$ ，作截矩阵 R_F 。 F 的选取间距依模糊相似系数 R_{ij} 的密集程度而定，在 R_{ij} 较密集的区段 F 的间距应越小，使聚类结果更详细^[9]。根据相关系数矩阵 R ，绘制聚类动态图（图 1）。

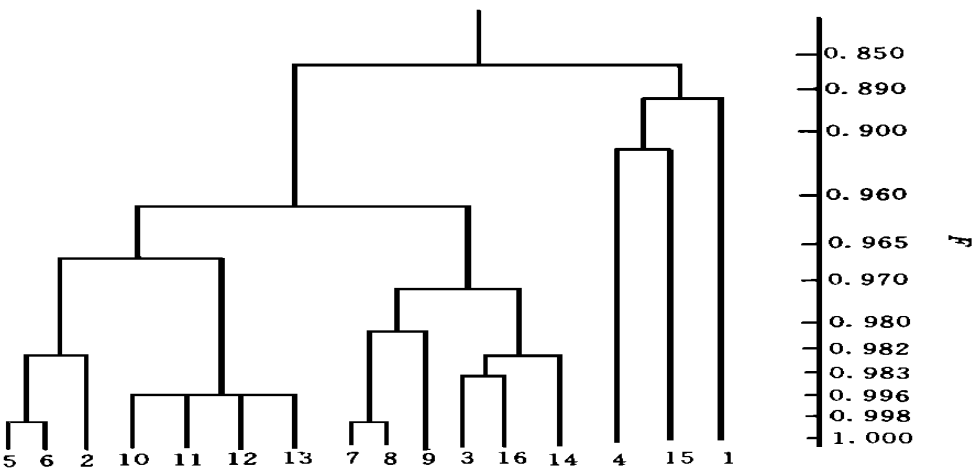


图 1 聚类动态图

Fig. 1 Diagram of cluster dynamics of soils studied

由于选取的指标是土壤酸缓冲能力的主要影响因子及各因子在缓冲能力上的综合反应 Q 及 $Q \Delta pH$ ，因此聚类动态图很直观地反映了剖面之间缓冲能力的相似性。在这种相似性基础上，把入截水平 $F < 0.960$ 的 4, 15, 1 归为一类；当 $F = 0.965$ 时，剖面可归为 3 类：5, 6, 2；10, 11, 12, 13 及 7, 8, 9, 3, 16, 14。模糊聚类下土壤敏感性分级如下：

(1) 不敏感性土壤，包括 4, 15, 1 号。从聚类动态图上可以看出，这 3 种土壤之间的相似程度，远大于它们和其他土壤的相似程度。这类土壤有较高的蒙脱石含量，原始 pH 值也较高，能够承受较多的酸负荷。

(2) 微敏感性土壤，包括铁硅铝土纲的石灰土 7, 8, 9 号，盐成土纲的 3 号，人为土纲的 16 号及铁铝土纲的 14 号。这几种土壤尽管所属土纲不同，主要缓冲机制不一样，但具有相似的缓冲能力，它们都具有较高的原始 pH 值， $pH > 7.0$ （14 号除外），活性 Mn 含量较高（3 号除外）。石灰土因有较多的 Ca Mg 离子，有较强的交换能力；3 号土的缓冲能力很大程度上决定于其含盐量高，起到盐缓冲的作用；14 号是铁铝土中较为特殊的剖面，因其发育于玄武岩母质，质地粘重，盐基饱和度较高，达 93.56%，而具备较强的缓冲能力。

(3) 敏感性土壤，包括 10, 11, 12, 13 号。这 4 种土壤具有较大的一致性， $pH < 5.5$ ，活性 Mn 含量少，缓冲能力较弱，所能承受的酸负荷较小，但却能较长时间地耐受酸沉降。

(4) 很敏感性土壤，包括 2, 5 及 6 号，这与表 3 中的分级一致。这类土壤的缓冲能力最差，少量的酸负荷便会使其 pH 值下降，其中 5, 6 号是长期遭受酸沉降影响的土壤，已导致以其为立地条件的马尾松林的死亡。

参 考 文 献

- 1 Norton S A, Lindberg S E, Page A L. Acid deposition (Vol. 4): Soils, Aquatic Processes and Lake Acidification. New York Springer-Verlag, 1989. 2~ 16
- 2 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. 71~ 73
- 3 Langan S J, Wilson M J. Critical loads of acid deposition on Scottish soils. Water, Air and Soil Pollution, 1994, 75 (1~ 2): 177~ 191
- 4 周修萍, 秦文娟. 华南三省土壤对酸雨的敏感性及其分区图. 环境科学学报, 1992, 12 (1): 78 ~ 83
- 5 吴杰民, 徐焰, 林天杰. 浙江省四种类型土壤酸缓冲性能初析. 环境科学学报, 1990, 10 (2): 138 ~ 144
- 6 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
- 7 王敬华, 张效年, 于天仁. 华南红壤对酸雨敏感性的研究. 土壤学报, 1994, 31 (4): 348~ 354
- 8 刘全友. 模拟酸雨对森林土壤风化影响的研究. 环境科学学报, 1993, 13 (1): 32~ 37
- 9 徐士良编. FORTRAN 常用算法程序集. 北京: 清华大学出版社, 1992. 331~ 359
- 10 仇荣亮, 熊德祥, 黄瑞采. 滇桂地区变性土的发生特性和系统分类研究. 土壤学报, 1994, 31 (4): 385~ 395

Study on Sensitivity of Soil to Acid Deposition in South China

I. Factors Affecting Acid Sensitivity of Soil and Their Mathematical Treatment

Qiu Rongliang^{} Zhang Yunni Mo Dalun*

Abstract Main factors affecting the sensitivity of soils to acid deposition in South China are studied. Results of stepwise regression show that the initial pH value, content of montmorillonite and active manganese oxide are the most remarkable factors which affect the soil buffering capacity. A multiple regression equation is established and used to study the soil sensitivity. Based on the results of single-factor cluster analysis and multi-factor fuzzy cluster analysis, sixteen samples of soils are classified ideally into four groups of sensitivity.

Keywords acid deposition, soil sensitivity, affecting factors, mathematical treatment

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