模拟酸雨对太湖地区水稻土铜吸附 —解吸的影响^{*}

成杰民 潘根兴 郑金伟 杨建军 仓 龙 (南京农业大学资源与环境科学学院,南京 210095)

摘 要 以太湖地区三种典型的水稻土(黄泥土、白土、乌泥土)为例,利用模拟一培养 试验,着重研究模拟酸雨对土壤的铜吸附解吸能力的影响。研究结果表明:与未淋溶土壤相 比,经模拟酸雨淋溶的三种土壤对铜的吸附量有所增加,随着淋溶液 pH 的降低,增幅减小: 易解吸态铜的解吸量则随淋溶液 pH 的降低而增大,模拟酸雨降低了土壤对重金属污染的缓 冲能力;虽然黄泥土、乌泥土对铜的吸附量远大于白土,但模拟酸雨对黄泥土和乌泥土的吸 附一解吸能力的影响程度也大于白土。

关键词 酸雨,太湖地区,水稻土,铜,吸附一解吸 中图分类号 S155.32

太湖地区是我国高强度经济开发地区, 工农业产值居全国之首, 工业化、城镇化进程 较快^[1], 随着经济的发展, 能源消耗显著增加, 大气污染加剧。仅苏、锡、常三市大气污染 物的排放量就占全省排放量的 61.7%, "气溶胶"含量居全国之首^[2], 由此引起酸雨频率 及强度增加, 最低降水 pH 值达 3.2, 最高年份的酸雨率达 60% 以上^[3]。长期酸雨沉降必 然造成土壤环境质量恶化。业已证明, 近十年来该地区水稻土中重金属元素活性升高与 土壤 pH 降低相伴发生, 活性变化幅度因土壤种类不同而异^[4,5]。因活性重金属易进入食 物链, 所以活性升高是比总量增加更值得关注的环境问题。因此, 研究酸雨影响下土壤中 重金属元素的活化机制, 对于改善和控制土壤环境质量有着重要意义。

土壤的吸附与解吸被认为是控制阳离子在土壤固相一液相之间分配的重要过程之 一^[6,7],因此观察吸附解吸过程是研究土壤中重金属元素活化机制的合适途径。过去有 很多关于土壤对重金属离子吸附和解吸的研究^[8-13],但涉及酸雨影响下土壤对重金属元 素的吸附解吸的研究鲜见报道。本文研究经模拟酸雨淋溶的土壤对 Cu 的吸附和解吸行 为,试图阐明酸雨影响下土壤中重金属元素的活化机制。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤采自江苏省苏州市吴县具有代表性水稻土(黄泥土、白土、乌泥土)的耕层(0~15cm),其

 ^{*} 国家自然科学基金重点项目(49831070)
收稿日期: 2000-08-12; 收到修改稿日期: 2001-03-28

表1 供试土壤的基本性质

Table 1 Basic properties of soils studied

土壤 Soil	рН (H ₂ O)	阳离子代换量 CEC (cmol(+) kg ⁻¹)	有机质 O.M. (g kg ⁻¹)	游离氧化铁 Fed (g kg ⁻¹)	粘粒含量 Clay content (< 0.01mm g kg ⁻¹)	全铜含量 Total Cu content (mg kg ⁻¹)
黄泥土	6.17	21.58	34.7	18.0	533.9	30.78
白土	4.92	16.60	20.9	16.9	494.0	28.95
乌泥土	6.13	21.30	25.6	18.1	524.0	27.50

1.2 研究方法

1.2.1 模拟酸雨淋溶试验 将 1.00kg 过 10 目筛的试验土样装入直径 10cm,高 19cm 的聚乙烯圆柱 内。总淋溶量按3 000mm 设计(约为年降雨量的 2 倍),调节淋溶速率 14ml h⁻¹,模拟酸雨参考上海地区 自然雨水 中化 学组成 配制^[14],每升 酸雨 中含 K₂SO₄ 3.14mg, CaCl₂ 2H₂O 16.5mg, (NH₄)₂SO₄ 10.0mg, CaCO₃ 3.75mg, MgSO₄ 5.0mg, NaOH 6.9mg。用 H₂SO₄ HNO₃ 的体积比为 3:1 的混合酸调 节所需要的酸度。

模拟酸雨的 pH 设 5.6,4.0,3.0 和 2.0 四个处理,三次重复。模拟酸雨经土体从底部渗出,并用慢速定量滤纸过滤,连续淋溶 70 天后,土柱内的土壤取出风干、磨细、过 20 目筛备用。测定渗漏液中 Fe 和 Mn 的含量。

1.2.2 土壤吸附解吸试验 分别称取过 60 目筛土壤样品 1.00g 若干份, 置于 100ml 塑料离心管中, 分别添加 2.5,5.0,7.5, 10.0, 15.0, 20.0, 30.0, 40.0, 50.0mg L⁻¹Cu 标准液, 所加溶液体积均为 20ml, 在往复式振荡机上振荡 2h, 置于 25℃恒温干燥箱中保持 24h, 离心 15min(4000r min⁻¹), 测定上清液的 pH 及其 Cu 含量, 差减法计算吸附量。

上述吸附后残留的土样以 95% 的乙醇洗三次(每次 20ml 以除去游离的 Cu),于 25 °C 恒温保持 24h,添加 0.1 mol L⁻¹KN O₃ 溶液 40ml(1 20) 在往复振荡机上振荡 2h,再于 25 °C 恒温箱中放置 24h,离心后测 上清液中 pH 和 Cu 离子含量,计算出易解吸态 Cu 的含量。用解吸量对解吸前的吸附量作图,得到易解 吸态 Cu 的解吸曲线。

0.1 mol L⁻¹KNO₃ 解吸后的样品中分别加入 0.1 mol L⁻¹HCl 溶液 40ml(1:20), 在往复式振荡机上 振荡 2h, 再在 25℃恒温箱中放置 24h, 离心后测定上清液中 Cu 浓度, 计算难解吸态铜的量。

土壤理化性状的测定方法参照文献[15]; Cu 的测定用原子吸收分光光度法测定^[16]。渗漏液中的 Fe 和 Mn 用原子吸收分光光度法测定。

2 结果与讨论

2.1 模拟酸雨对土壤铜吸附能力的影响

三种供试土壤经不同 pH 的模拟酸雨淋溶后土壤对铜的吸附曲线(图 1~ 3) 几乎有着 相似的趋势:吸附量随着平衡浓度的增加而增大,随淋溶液 pH 的降低而减小。当淋溶液 的 pH ≥3 时,吸附量随 pH 降低而减小的幅度较小;当淋溶液的 pH= 2 时,吸附量急剧下 降。

用三种常用模型拟合 Cu²⁺ 吸附等温线,结果(表 2)显示, Langmuir 方程、Freundlich 方程和 Temkin 方程均达极显著水平,说明这三种方程均可用于描述供试土壤在模拟酸 雨影响下的土壤对铜的吸附特征。但 Langmuir 方程拟合度最高。Langmuir 方程拟合结 果为随着模拟酸雨淋溶液的 pH 降低, 三种土壤均表现为对铜的最大吸附量(Xm) 和键合 能(K1)减小。当淋溶液的 pH \geq 3 时, Xm 和 K1 减小缓慢, 当淋溶液的 pH = 2 时, 陡然减 小。Freundlich 和 Temkin 方程拟合参数 K_2 和 n、 K_3 和 a 也表现出当淋溶液 pH = 2 时, 陡然减小的趋势。





Cu adsorption by gleyed paddy Soil

Fe和Mn的含量

Fig. 4 Fe and Mn contents in soil percolate

与未经淋溶的对照土样相比, 经模拟酸雨淋溶后的土壤铜的最大吸附量(表 2)表现 如下特点: 当淋溶液 pH ≥3 时, 三种土壤对铜的最大吸附量大于或近似于未淋溶土壤; pH = 2.0时, 最大吸附量均小于未淋溶土壤。

太湖地区酸雨的 pH 绝大部分在 3 以上^[3]。上述模拟结果表明, pH \geq 3 的酸雨对土 壤吸附表面组分可能没有构成根本性影响, 但最大吸附量(Xm) 和键合能(K₁) 随淋洗液 pH 降低而减小指示着吸附表面的特征已发生变化。变化的原因可能与土壤铁锰氧化物 的活化有关。图 4 表明, 用 pH \geq 3 的模拟酸雨淋洗土壤, 淋出液中有少量的 Mn、Fe 被淋 出, 表明有土壤铁锰氧化物的活化过程。氧化物的活化一方面可以增加表面水合基的数 量, 水合基的 H⁺ 较配位羟基的 H⁺ 更易解离, 因此吸附量明显增大^[17]; 另一方面可以释 放出原本被老化的氧化物胶膜覆盖的表面^[18], 产生出新表面, 因而提高了土壤的吸附能 力^[19]。此外, 模拟酸雨中的 SO²⁻ 的专性吸附也可能是吸附量增大的原因^[20]。当淋溶液 的 pH = 2 时, 淋出液中有相当量的 Mn、Fe 被淋出, 表明铁锰氧化物表面受到明显的破

坏,损失了部分吸附位点,因此降低了土壤吸附量。

表 2 不同土壤吸附等温线拟合参数

Table 2 Cu adsorption isotherm paramenters of three soils as litted to adsorption equations

		Langmuir				Freundlich			Temkin		
土壤 Soil		$1/G = 1/X m + (1/K_1 X m) (1/C)$			$\log Y = \log K_2 + (1/n) \log C$			$Y = a + K_3 \log C$			
	pН	Xm	K_{1}	r ²⁾	K_2	n	r	a	K_3	r	
H ^{I)}	H_0	1 159	3.29	0. 999	853.2	0. 511	0. 958	800.6	474.6	0. 997	
	5.6	2 045	2.30	0. 989	418.8	1.63	0.853	811.5	667.4	0. 926	
	4.0	1 733	2.22	0. 991	326.5	2.01	0.887	710.5	490.3	0.978	
	3.0	1 307	1.95	0. 978	311.9	2.12	0. 926	686.4	439.0	0. 922	
	2.0	331.1	0.049	0. 981	28.97	2.04	0. 982	18.37	178.4	0. 989	
В	B_0	529.1	2.24	0. 997	326.3	0. 541	0.979	401.4	309.7	0.973	
	5.6	1 298	1.25	0. 988	368.1	1.18	0. 936	467.6	329.7	0.962	
	4.0	840.3	1.12	0. 995	237.1	1.49	0.975	419.7	313.7	0.979	
	3.0	819.7	0.85	0.996	201.4	1.42	0.992	381.3	304.7	0.968	
	2.0	176. 1	0.044	0. 992	18.54	1.89	0.973	0. 601	169.6	0.809	
W	W ₀	975.6	3.26	0. 998	856.0	0.515	0. 981	673.1	370.0	0.977	
	5.6	1 873	2.26	0.992	766.2	0.990	0.964	650.0	459.4	0.972	
	4.0	920. 8	1.85	0.968	605.3	1.27	0.890	620.8	392.8	0.957	
	3.0	840.3	1.80	0.969	532.9	1.49	0.881	565.2	360.6	0. 995	
	2.0	274.0	0.11	0. 992	35.32	1.72	0. 969	18.22	292.0	0.917	

1) H: 黄泥土 B: 白土 W: 乌泥土 Ho、Bo、Wo 分别代表黄泥土、白土、乌泥土的未经淋溶的对照土壤。

2) $n = 7 r_{0.05} = 0.754$, $r_{0.01} = 0.874$

过去直接研究酸雨对土壤吸附解吸影响的文献很少,但有许多文献研究 pH 对阳离 子吸附过程的影响,得到的结果是,低 pH 处理后土壤的最大吸附量都比起始土壤 低^[9~12]。如徐明岗在研究 pH 对黄棕壤 Cu 吸附等温线的影响发现,随 pH 5.9~2.2降 低,土壤对 Cu 的最大吸附量从 374.5降低至 37.8mg/kg^[21]。本研究得到的结果却相反, 模拟酸雨(pH = 2 除外)处理后土壤的最大吸附量与对照土壤相比是增加的(表 2)。出现 这种矛盾的结果可能与研究方法有关。过去的方法大都用 H Cl/NaOH 将待吸附液调整 到合适的 pH 然后直接加入土壤,浸提时间一般不超过 24 小时。这样,土壤的吸附解吸 系统在短时间内对有限的 H⁺ 作出反应:水化氧化物表面的 OH 与 H⁺ 缔合产生正电荷, 产生的正电荷将抵消一部分原有负电荷从而降低阳离子最大吸附量,此时有限的 H⁺ 与 吸附表面之间的作用强度还不足以使表面活化。而本研究则用模拟酸雨对土壤进行持续 淋溶,这样持续不断的 H⁺ 与土壤吸附解吸系统之间发生作用,其作用强度势必增强, H⁺ 活化氧化物表面的作用将显示出来。此外,过去的方法所使用的吸附液往往以 KNO3 或 CaCl₂ 作为支持电解质,没有 SO4² 的专性吸附而导致吸附表面性质发生改变的问题,而 本试验可能包含了模拟酸雨组分中 SO4² 的专性吸附过程。

2.2 模拟酸雨对土壤中铜解吸能力的影响

用 0. 1mol L⁻¹KNO₃ 解吸的铜为易解吸态,也即非专性吸附态。三种供试土壤经模 拟酸雨淋溶后,易解吸态的解吸曲线绘于图 5、6、7 中。结果表明,三种供试土壤易解吸态 Cu 的解吸曲线呈相同趋势:当淋溶液 pH ≥3 时,三种供试土壤均表现为解吸量随着吸附 量的增大而较缓慢地增大,淋溶液 pH = 2 时,解吸量随着吸附量的增大陡然上升。难解



吸态 Cu 的解吸曲线(图 8、9、10) 呈相反趋势: 当淋溶液 pH ≥3 时, 解吸量随着吸附量的增 大而较迅速增大:淋溶液 pH=2时,解吸量随着吸附量的增大缓慢上升。 表 3 模拟酸雨影响下土壤吸附解吸拟合参数 Table 3 Effect of acid rain on the adsorption (X) and desorption of KNO_{3-} and HCl- extractable Cu in the soils 吸附量 易解吸态 难解吸态 KNO3- extractable Cu Adsorption content HCl- extractable Cu 处理1) Treatment 最大吸附量 X m 相对值2) 相对值2) 相对值2) $Y = a + b_2 X b_2^{3}$ $Y = a + b_1 X b_1^{3}$ $(mg^{\bullet} kg^{-1})$ Relative value R elative value Relative value H- 对照 1159 1.00 0.026(0.936) 1.00 1.057(0.999) 1.00 H- 5.6 2045 1.76 0.058(0.955) 2.29 0.827(0.995) 0.78 H- 4.0 1.50 0.104(0.978) 4.05 0.826(0.998) 0.78 1733 H- 3.0 1307 1.13 0.115(0.978) 5.12 0.790(0.996) 0.75 H- 2.0 0.29 0.836(0.977) 32.8 0.328(0.996) 0.31 331.1 B- 对照 529.1 1.00 0.242(0.933)1.00 0.980(0.999) 1.00 B- 5.6 2.45 0.324(0.977)0.776(0.999) 1298 1.36 0.81 1.58 0.374(0.987) 0.798(0.997) 0.79 B- 4.0 840.3 1.55 B- 3.0 819.7 1.54 0.384(0.988)1.59 0.528(0.991) 0.54 B- 2.0 176.1 0.33 0.864(0.997) 3.57 0.396(0.954) 0.40 W- 对照 975.6 1.00 0.041(0.950) 1.063(0.999) 1.00 1.00 W-5.6 1873 1.92 0.073(0.968) 1.79 0.979(0.997)0.92 W-4.0 920.8 0.94 0.092(0.955)2.25 0.952(0.994) 0.86 W - 3.0840.3 0.160(0.966) 0.81 0.86 3.90 0.858(0.992) W - 2.0274.00.28 0.805(0.997) 19.8 0.373(0.998) 0.35

1) 处理中H、B、W 分别表示黄泥土、白土、乌泥土, 5.6、4.0、3.0、2.0 分别表示模拟酸雨淋溶液的 pH。

2) 以未淋溶土壤作为 1.00, 其他各处理与其相比的相对值。

3) b_1 和 b_2 分别表示易解吸态和难解吸态 Cu 的平均解吸百分率, 括号内 为拟合相关系 数($n = 7, P_{0.05} = 0.754, P_{0.01} = 0.874$)。

把上述吸附解吸试验结果分别以未淋溶土壤试验结果作为 1.00, 其他各处理与之相 比的相对值汇总于表 3 中。结果表明: 黄泥土当淋溶液 pH \geq 3 时, 与未淋溶土壤相比, 各 处理最大吸附量均有所增加, 且随淋溶液 pH 的降低增幅显著降低; 易解吸态的平均解吸 百分率 b_1 随淋溶液 pH 的降低, 增幅显著增大, 且远高于最大吸附量的增幅。难解吸态 变化幅度不大。所以可以认为, 经模拟酸雨淋溶后, 土壤增加了非专性吸附量(易解吸 态)。换句话说, 如果有外源 Cu 进入土壤, 经酸雨淋溶过的土壤将比未经淋溶的土壤使 更多的 Cu 以活性较高的易解吸态保留于土壤中。难解吸态吸附量愈大, 标志着土壤对 外源 Cu 的缓冲能力愈强, 所以模拟酸雨实质上降低了土壤对铜的缓冲能力。白土当淋 溶液的 pH = 5.6 时, 最大吸附量增幅(2.45) 大于平均解吸百分率的增幅(1.36), 这是淋 溶液的 pH 值(5.6) 大于土壤 pH 值(4.94) 的缘故^[22], 因为高 pH 淋溶液会使水化氧化物 表面的 OH 解离产生负电荷。当模拟酸雨淋溶液的 pH 值为4.0和 3.0 时, 最大吸附量增 幅与平均解吸百分率 b₁ 增幅相近, 说明该 pH 的酸雨对白土对铜的缓冲能力无实质性的 影响; 当淋溶液的 pH = 5.6 时, 乌泥土最大吸附量略高于未淋溶土壤, 在其他 pH 条件下, 则低于未淋溶土壤, 而平均解吸百分率 b₁ 明显高于未淋溶土壤, 且增幅随淋溶液 pH 降 低明显增大, 说明酸雨对乌泥土吸附解吸能力有明显影响。

3 结论

土壤经模拟酸雨淋溶后,由于土壤铁锰氧化物的活化,产生新的吸附表面,土壤对外 源铜的吸附量与未淋溶土壤相比有所增加,但是实际上是增加了非专性吸附量。由于这 部分对植物有较高的有效性,因此土壤在模拟酸雨影响下对重金属冲击的缓冲能力下降。 虽然黄泥土、乌泥土吸附量远大于白土,但模拟酸雨对黄泥土和乌泥土的吸附解吸能力的 影响程度也大于白土。

参考文献

- 1. 陈家其. 长江三角洲区域发展与人口、资源、环境. 中国人口资源与环境, 1994, 4(4): 23~29
- 2. 赵其国. 从现代土壤学看江苏农业持续发展中的问题. 土壤, 1996, (4): 169~175
- 3. 赵其国,董元华. 长江三角洲地区农业与环境问题及其持续发展对策. 土壤, 1996, 28(6): 285~289, 310
- 蒋定安, 成杰民.近10年来宜兴市水稻土表层土壤 pH及B, Cu、Zn、Mn有效态含量的变化.南京农业大学学报, 1997, 20(4):111~113
- 活根兴,高建琴,刘世梁等.活化率作为苏南土壤环境重金属污染冲击的指标.南京农业大学学报,1999,27(2): 46~49
- 6. 于天仁,季国亮,丁昌璞. 可变电荷土壤的电化学. 北京:科学出版社, 1996. 34~ 39
- 7. 袁可能. 土壤化学. 北京: 农业出版社, 1990. 48~ 64
- 8. 王晓蓉, 张惠珠, 周爱和. 金沙江颗粒物对重金属的影响. 环境化学, 1983, (2): 23~32
- 9. 涂丛等. 土壤吸收铜特性对铜毒性临界值的影响. 环境化学, 1990, 11(1): 31~35
- 10. 陈怀满. 影响土壤吸附镉的若干因子. 土壤, 1988, 20: 131~136
- 11. 徐明岗. 土壤离子的吸附. 土壤肥料, 1997, (5): 3~7
- Padmanabham M. Adsorption- desorption behavior of Cu²⁺ at the goethite- solution interface. Aust. J. Soil Res., 1983, 21: 309~ 320
- M cBride M B, Blasiak J J. Zinc and copper solubility as a function of pH in an acid soil. Soil Sci. Soc. Am. J. 1979, 43: 866~ 870
- 14. 汪雅各,盛沛麟,袁大伟. 模拟酸雨对土壤金属离子的淋溶和植物有效性影响. 环境科学, 1988, 9(2): 22~26
- 15. 史瑞和,鲍士旦主编. 土壤农化分析. 北京:农业出版社, 1992. 29~36, 96~99, 105~107, 180~188
- 16. 环境监测分析方法编写组. 环境监测分析法. 城乡环境保护部环保局, 1983. 55~60
- 17. 武玫玲,陈家坊. 苏南水稻土对铜离子专性吸附的初步研究. 土壤学报, 1981, 18(3): 234~243
- 18. 武玫玲. 土壤矿质胶体电荷表面对重金属离子的专性吸附. 土壤通报, 1985, 16: 89~ 94, 138~ 141
- Iu K L, Pulford I D, Duncan H J. Influence of water logging and lime or organic matter additions on the distribution of trace metals in an acid soil: 2. Zinc and Copper. Plant and Soil, 1981, 59: 327~ 333
- 20. 章钢娅, 张效年, 于天仁. 可变电荷土壤对 SO²⁻ 的吸附. 土壤学报, 1987, 24(1): 14~17
- 21. 徐明岗. pH 对黄棕壤 Cu²⁺ 和 Zn²⁺ 吸附等温线的影响. 土壤通报, 1998, 29(2): 65~66
- 22. Rechcigl J E, Sparks D L 酸雨对土壤环境的影响. 土壤学进展, 1986, (5): 21~26

EFFECT OF SIMULATED ACID RAIN ON ADSORPTION AND DESORPTION OF COPPER BY PADDY SOILS IN TAIHU LAKE REGION

Cheng Jie- min Pan Gen- xing Zheng Jin- wei Yang Jian- jun Cang Long (College of Resources and Environmental Science, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095)

Summary

Three typical paddy soils, hydragric paddy soil, bleached paddy soil and gleyed paddy soil, collected from the Taihu Lake region were used to investigate effect of acid rain on adsorption and desorption of copper by soils by using simulation and incubation approaches. Results indicated that when soils were leached with simulated acid rain, copper adsorption capacity of all three soils increased as compared to that of the un-leached control soils. Lower pH of leaching solution tended to bring about smaller increment in adsorption capacity. The amount of Cu released from the fraction of the KNO3- extractable Cu was increased with the decrease in pH of the leaching solution, suggesting that soils suffering from acid rain leaching decreased their capability to buffer the heavy metals pollution. Soils with large adsorption capacity such as hydragric paddy soil and gleyed paddy soil were more heavily affected by simulated acid rain than the soils with small adsorption capacity (*e.g.* bleached paddy soil).

Key words Acid rain, Paddy soil, Cu, Adsorption- desorption