

# 酸雨对土壤生态系统影响的研究进展

凌大炯<sup>1</sup>, 章家恩<sup>2</sup>, 欧阳颖<sup>3</sup>

(1 广东海洋大学农学院, 广东湛江 524088; 2 华南农业大学热带亚热带生态研究所, 广州 510642;

3 Department of Water Resources, St. Johns River Water Management District, Palatka, Florida, USA)

**摘要:** 酸雨是人类当前面临的最严重的环境问题之一, 并日益成为土壤学和生态学研究的热点。现有的大量研究表明, 酸雨对土壤生态系统的功能特性, 包括土壤的盐基离子以及重金属与微量元素的淋溶、土壤营养、土壤酸化、土壤微生物数量及其活性、土壤缓冲性能、土壤对酸雨的敏感性、土壤结构、土壤矿物风化等方面均会产生一定的影响。本文就酸雨对土壤生态系统特性的影响研究进展进行了综述, 旨在为其他学者今后开展相关研究提供参考。

**关键词:** 酸雨; 土壤生态系统; 研究进展

**中图分类号:** S15; X1

酸雨是人类当前面临的最严重的环境问题之一。酸性强、持续时间长的酸雨不仅会直接使鲜花凋谢, 树叶脱落, 农作物枯萎, 建筑物和文物古迹受到腐蚀, 人体健康受到威胁, 而且还会导致江、河、湖、泊逐渐酸化, 浮游生物死亡, 土壤中营养物质不断溶出, 造成 Al 及其他金属对生物的危害<sup>[1-2]</sup>。在生产林区, 酸雨降落, 使土壤的酸性增强, 养分下降, 森林的生长缓慢、枯黄、甚至死亡。这些问题的出现, 引起了世界上许多科学家的极大关注。

土壤是陆地生态系统中酸雨的最终接受处, 因而酸雨对土壤影响的大小直接关系到整个生态环境的质量, 因此, 这方面的研究早为人们所重视<sup>[3-6]</sup>。1978年在加拿大的多伦多市首次召开酸雨对农作物和土壤影响的国际会议之后, 这方面的研究工作逐渐在世界范围内广泛开展起来。酸雨对土壤生态系统的影响主要是因为酸性物质的输入改变了土壤物理的、化学的及生物学的过程, 从而对土壤生态系统产生危害。

## 1 酸雨对土壤盐基离子的淋洗

阳离子的淋洗与土壤的组成和性质有很大的关系。黏土矿物和腐殖质含量高的土壤, 因其阳离子交换量高, 土壤所具有的对酸的缓冲能力亦高, 其淋洗的进程相对较缓慢, 而对于阳离子交换量低、缓冲能力弱的土壤, 不仅其交换量少, 且交换点上的碱性阳离子也很容易进入到土壤溶液中, 并被淋洗掉。

在酸雨的作用下土壤元素的迁移具有阶段性, 土壤酸化的阶段性决定着元素迁移的阶段性<sup>[7]</sup>。盐基离子的淋失量随模拟酸雨 pH 值的降低而增加<sup>[8-10]</sup>, 尤其当  $\text{pH} \leq 3.5$  时, 增加最明显<sup>[10]</sup>。在 pH 为 3.0 的酸雨淋溶下, 红壤、赤砂土盐基淋出量占交换性盐基总量的 61.4%<sup>[11]</sup>。土壤交换性  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的总量有随 pH 降低而降低的趋势<sup>[8]</sup>。

盐基离子的淋失与土壤类型关系密切。石灰性紫色土经相当于 10 年雨量的 pH 3.0 的模拟酸雨淋洗后, 土壤中的交换性  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  增高, 交换性  $\text{Na}^+$  的含量则下降 50%<sup>[12]</sup>。红壤、黄壤、山地草甸土及紫色土的离子淋失量大小均为:  $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ <sup>[10]</sup>。盐基离子对酸沉降的敏感性顺序一般是  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  比  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$  更为敏感。有时酸化程度对  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$  无甚影响<sup>[13]</sup>。但也有不同情况, 如英国灰壤酸化敏感性的元素顺序是  $\text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ <sup>[14]</sup>。酸雨酸度对离子淋出量的影响与土壤母质也有关, 如第四纪洪冲成土的金华红壤为  $\text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$ , 而粉砂质泥岩成土的临安红壤则为  $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ <sup>[7]</sup>。

土壤阳离子的淋溶强度主要取决于与酸雨有关的阴离子迁移率, 淋失速度在很大程度上受阴离子 (主要是  $\text{SO}_4^{2-}$ ) 被土壤吸附强度的影响, 而  $\text{SO}_4^{2-}$  吸附量与土壤 Fe、Al 氧化物含量正相关。在增加阳离子活性方面, 硫酸盐的作用要比硝酸盐大得多。这是因为大部分土壤都属于 N 素不足, 所以硝酸盐能很快被植

①基金项目: 广东省自然科学基金项目 (980148、010274、032246) 和华南农业大学校长基金项目 (2004X015) 资助。

\* 通讯作者 (jeanzh@scau.edu.cn)

作者简介: 凌大炯 (1962—), 男, 广东信宜人, 硕士, 副教授, 主要从事土壤生态和农业化学方面的研究。E-mail: zjxyling@163.com

物吸收, 仅在降雨量很大的情况下,  $\text{NO}_3^-$  来不及被植物和土壤吸收时才对阳离子的活动性有明显的作<sup>[11,15-16]</sup>。而土壤中的  $\text{SO}_4^{2-}$  则极易随酸雨所增加, 因而其对阳离子的淋洗作用就很大。如在灰化土上, 酸雨输入的硫酸可使土壤阳离子淋洗速率达到自然淋洗速率的3倍<sup>[4]</sup>。

## 2 酸雨对土壤重金属及微量元素的影响

不同土壤中都含有一定量的微量元素, 在这些元素中有些是作物生长所必需的, 如 B、Cu、Fe、Mo、Mn, 而另一些则可能是环境毒害元素, 如 Cd、Al 等。正常情况下这些元素仅有极少部分进入生物循环, 而在酸雨的影响下, 特别是有硫酸雨的影响下, 会有越来越多的金属元素包括有毒元素被淋溶出土壤。

Al 是地壳中除 Si 和 O 以外最丰富的元素。在中性或偏碱性的土壤溶液中, Al 几乎是不溶解的; Al 也极易与腐殖质物质作用而沉淀<sup>[3,17]</sup>。土壤中的腐殖质往往不可能使所有溶解的 Al 完全沉淀, 这些过剩的 Al 会渗入湖泊和水道, 如果此时它流过的土壤、水道或湖泊的 pH 值  $\geq 5$ , Al 就会在那里水解<sup>[18]</sup>, 并引起更强的酸化, 其结果使更多的 Al 和其他重金属迁移。

土壤溶液中的 Al 绝大部分来源于土壤固相 Al 的活化<sup>[18-19]</sup>, 土壤中固相 Al (有机结合态 Al、铝硅酸盐和三水铝石等) 在强酸性酸雨活化过程中, 不同结合形态的固相 Al 的活化机制影响着土壤对酸的缓冲效率及土壤溶液的 Al 浓度<sup>[20]</sup>。酸雨 pH 值越低, 则土壤 Al 离子释放量越大<sup>[8,21-25]</sup>、土壤中羟基态 Al 和腐殖质 Al 含量越低、交换态 Al 含量越高<sup>[8]</sup>, 从而导致土壤中的 Al 对植物和生态系统的危害性也越大。土壤活性 Al 的溶出与土壤酸化程度之间的关系极为密切<sup>[18,26]</sup>。土壤 pH 越低, 淋出液中 Al 的浓度越高<sup>[18]</sup>。当土壤 pH 为 3.4 ~ 4.7 时, Al 的溶出量约是土壤 pH 为 6.1 ~ 6.4 时溶出量的 10 倍以上<sup>[16]</sup>。这是因为土壤中固相的铝盐在酸性条件下溶解度较大、生成的可溶性铝络合物也较多的缘故。王维君等<sup>[24]</sup>认为, Al 的溶出是由于酸雨淋洗时, 酸对羟基铝的溶解和氢铝的交换, 但溶出的 Al 量明显小于土壤交换态 Al, 其量的大小与土壤交换态 Al 量有关, 且表土 > 底土、花岗岩赤红壤 > 玄武岩砖红壤 > 第四纪红土红壤。

大量的研究表明, 土壤中 Al 的淋出和土壤中的  $\text{SO}_4^{2-}$  含量密切相关<sup>[14]</sup>, 因为在土壤溶液中,  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  在适当条件下可形成 Al- $\text{SO}_4$  化合物, 它们可作为缓冲作用范围内 Al 迁移的中间产物<sup>[27]</sup>; 在模拟酸雨淋溶过程中, 土壤 B 层上部的土柱 (35 cm) 存在羟铝矾 ( $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$ )<sup>[28]</sup>; 土壤溶液中 Al 的浓度在弱酸情

况下受明矾石 ( $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ )、羟铝矾的影响, 而在强酸度条件下, 则受斜铝矾 ( $\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 的影响<sup>[13]</sup>。

许信玲<sup>[25]</sup>等认为,  $\text{MgSO}_4$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 、柠檬酸处理土壤可减少活性 Al 的溶出, 其中对 Al 毒矫治效果最好的是柠檬酸, 其次是  $\text{CaCl}_2$ 。而李平等<sup>[28]</sup>则认为低分子量有机酸 (柠檬酸) 比相同 pH 的模拟酸雨更容易增加土壤交换性 Al 含量, 从而加速土壤酸化。徐仁扣<sup>[29]</sup>认为有机酸矫治 Al 毒的作用机理主要是通过有机酸与 Al 络合以减少土壤对 Al 的吸附。而低分子量有机酸更容易增加土壤交换性 Al 含量则主要是因为低分子量有机酸一方面通过电离作用释放出质子, 通过酸溶解作用增加溶液中的可溶性 Al, 或者质子被吸附在土壤矿物 (如高岭石) 的表面, 吸附的质子很容易与矿物中的 Al 发生反应形成交换性 Al, 或者通过有机酸根对 Al 的络合反应来增加 Al 的释放量<sup>[30]</sup>。

模拟酸雨对土壤中的  $\text{Fe}^{3+}$  的淋出影响很小。即使 pH 3.0 的模拟酸雨对土壤中  $\text{Fe}^{3+}$  的淋出也无影响,  $\text{Fe}^{3+}$  的淋出与否似乎与土壤本身的含 Fe 氧化物和氢氧化物的含量关系不密切, 而和土壤有机质含量密切相关<sup>[31]</sup>。经模拟酸雨处理后的土壤, Mn、Cu、Zn 等重金属微量元素的离子浓度则大幅度增大<sup>[32]</sup>。

微量元素的淋出率大小除了和土壤母质有关外, 还与土壤的 pH 值, 土壤中有机胶体、无机胶体有关, 特别是 Fe、Al 氧化物和氢氧化物常制约着土壤中其他重金属的迁移<sup>[33]</sup>。而水溶性有机质-重金属络合体则会促进重金属的溶解迁移行为<sup>[22]</sup>。pH 4.0 以上的酸雨对土壤中 Cd、Zn、Cu、Pb 的淋出不明显, 而当酸雨 pH 为 2.0 时, 则 Cd、Zn、Cu、Pb 的淋出量显著增加, Cd、Zn 的相对淋出率比 Cu、Pb 大得多<sup>[34]</sup>。稀土元素的淋出量随着酸雨 pH (2.0 ~ 5.6) 的降低而增加, 而且稀土元素形态也有所变化, 当 pH 为 4.0 时, 松结有机态含量最高, 而紧结有机态稀土含量最低<sup>[35]</sup>。酸雨中的  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  或  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$  浓度增加, 则重金属活性会被明显激活, 从而加速交换态 Cd、Zn 的溶出, 促进土壤中交换态 Cr 百分率的增加, 但对交换态 Cu 和 Pb 影响不明显, Cu 的解吸主要受酸雨 pH 值的影响<sup>[36]</sup>。红壤中 Cr, Co, Ni, Cu, Cd, Pb 的累积释放量随淋溶量的变化符合二次模型, 释放量大小依次是:  $\text{Pb} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{Cd}$ <sup>[37]</sup>。

## 3 酸雨对土壤氮、硫营养的影响

在农业土壤中, pH 4.0 的酸雨对土壤 pH 值起不了多大作用, 但土壤中 N、S 的转化则会使土壤  $\text{H}^+$  量大

大增加, 如有人认为以铵盐形式每年每公顷施 100 kg N 肥, 其酸化效果可能远大于酸雨<sup>[3]</sup>。

土壤对  $\text{SO}_4^{2-}$  的吸附与酸沉降中  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度及土壤水溶性  $\text{SO}_4^{2-}$  含量有关, 但高浓度的盐基离子输入会降低  $\text{SO}_4^{2-}$  的吸附量; 土壤对  $\text{NO}_3^-$  的吸附主要发生在表土中, 且比  $\text{SO}_4^{2-}$  的吸附量低<sup>[38]</sup>。酸性淋溶土(红壤、黄红壤)的  $\text{SO}_4^{2-}$  吸附量均显著高于中性水成土(水稻土、潮土), 而且  $\text{SO}_4^{2-}$  主要被土壤吸附于带正电荷的氧化物胶体表面, 其吸附量与土壤游离 Fe、Al 含量呈显著正相关<sup>[39]</sup>。

大气中 S 的沉降, 绝大多数为干沉降<sup>[40-41]</sup>, 对那些缺 S 的农业土壤来说是有益而无害的, 因为大气沉降带给土壤的 S 能满足作物生长和发育的需要。就 N 来说, 短期内  $\text{NO}_3^-$  的沉降也不会对土壤酸化方面带来实质的影响, 相反, 对大多数土壤类型来说是有益的, 如对大多数森林来说, 它有助于森林的生长。但长期的 S 沉降和  $\text{NO}_3^-$  沉降则会使其积累超过植物之需, 并引起酸化<sup>[3]</sup>。模拟酸雨淋溶既可使土壤中 N 的矿化受到激活作用, 也可使土壤中 N 的矿化受到抑制作用, 对矿化作用的影响与土壤特性有关<sup>[42]</sup>。

#### 4 酸雨与土壤磷营养

P 是土壤和环境中重要的营养元素。P 在土壤中有有效性的衰减(被土壤固定)被认为是土壤养分退化的一个重要过程<sup>[43-44]</sup>。被土壤团粒和胶粒吸附的 P 与土壤溶液中的 P 处于吸附平衡状态, 并制约着土壤溶液 P 的浓度, 从而决定着土壤 P 的可给度<sup>[45]</sup>。由于酸雨改变土壤 pH 值, 而土壤中 P 的有效性 with pH 值关系密切, 因此, 酸雨会对土壤中 P 的有效性产生较大的影响。

刘广深等<sup>[46]</sup>用湿润培育加 P 后的土壤(2 种红壤和 1 种水稻土)发现, 土壤有效 P 的衰减存在快反应和慢反应两个阶段, 在快反应阶段呈直线下降, 而在慢反应阶段缓慢下降。快反应阶段持续时间约 3~6h, 随模拟酸雨的 pH 值不同而不同, pH 值愈低, 持续时间愈短, 有效 P 衰减得愈快; 在慢反应阶段, 随着时间的延续, 影响逐渐变小。酸雨对有效 P 固定的影响在不同土壤之间差别较大, 表现为红壤>水稻土。

土壤中 P 固定机制非常复杂, 研究者对此进行了广泛探讨。酸雨对土壤影响的重要特征之一是对活性 Al 的释放, 并伴随活性氧化铁含量的升高<sup>[18, 24, 47]</sup>, 同时使土壤 pH 值降低。当溶液 pH 值很低时, 红壤对  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  的吸附量随 pH 值升高而增大, 但达到一最大吸附值后(pH 2.9 左右), 随 pH 值的升高,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  的吸附量反而降低<sup>[48]</sup>。南方土壤中广泛存在的活性三氧

化物是 P 的活性吸附表面, 当土壤 pH 值在酸性范围内, P 的固定可能是由于活性表面对  $\text{PO}_4^{3-}$  吸附作用的结果<sup>[49]</sup>。活性 Al 愈高, 有效 P 衰减量愈大<sup>[44]</sup>。因此, 可以认为酸雨对土壤 P 有效性的影响是由于酸雨作用导致活性 Fe、Al 的大量释放, 增加了 P 的活性吸附点位, 从而增加了对  $\text{PO}_4^{3-}$  的配位吸附<sup>[46]</sup>。

#### 5 酸雨与土壤酸化

土壤酸化主要是指土壤中  $\text{H}^+$  和  $\text{Al}^{3+}$  数量的增加<sup>[15]</sup>。其具体过程大致是, 酸雨中的  $\text{H}^+$  与土壤胶体表面上吸附的盐基性离子进行交换反应而被吸附在土粒表面, 被交换下来的盐基性离子随渗漏水淋失; 土粒表面的  $\text{H}^+$  又自发地与矿物晶格表面的 Al 反应, 迅速转化成交换性 Al。这就是土壤酸化的实质<sup>[21, 50]</sup>。在土壤中支配着土壤酸碱性强弱的是土壤中盐基离子与  $\text{H}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$  的相对比例, 也就是说, 凡是影响盐基离子和  $\text{H}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$  比例的都会影响土壤酸碱性。土壤酸化是生态系统中元素的开放循环引起的, 区分自然因素与人为(如酸沉降)因素引起的土壤酸化, 涉及到降雨的化学成分、土壤中的化学过程、土壤中的水分运移的特点、土体内生物化学过程以及矿物的风化等因素<sup>[51]</sup>, 这些因素是引起土壤酸化的驱动力。

De Vries<sup>[52]</sup>提出用酸中和容量(ANC)和碱中和容量(BNC)反映土壤实际酸化与潜在酸化。土壤实际酸化是固相的酸中和容量( $\text{ANC}_s$ )的下降, 反映了阳离子的迁移特征, 最主要的酸化过程是元素的淋溶; 潜在酸化被认为是 BNC 的上升, 反映了阴离子的吸附(如土壤吸附  $\text{SO}_4^{2-}$ )<sup>[53]</sup>。Van Breemen<sup>[54]</sup>则认为, 土壤酸化是指土壤无机组分酸中和容量(ANC)的下降, 在实际环境条件下, BNC 的上升与土壤实际酸化作用无关。

关于酸雨的影响, 欧洲与北美的研究重点集中在 N 和 S 的地球生物化学过程上, 有机物中 N 和 S 的积累是土壤酸化的潜在来源<sup>[55-56]</sup>。N 的转化过程对控制  $\text{H}^+$  循环极其重要, 通常认为土壤酸化主要是由 C、N 循环不平衡引起的<sup>[52]</sup>, N 的转化与  $\text{NO}_3^-$  的淋失是土壤酸化的主要原因<sup>[57]</sup>。在 N 转化过程中产生的  $\text{H}^+$  加速土壤酸化和阳离子的淋失<sup>[52]</sup>。

酸雨淋洗对土壤酸化的影响与原土壤 pH 密切相关, 土壤 pH 愈高, 土壤酸化受酸雨的影响愈小; 酸雨的 pH 愈低, 对土壤酸化的影响愈大<sup>[8]</sup>。有机酸在土壤酸化中起重要作用<sup>[51]</sup>。在排水良好的土壤上, 有机酸与 Fe、Al 氧化物形成的 Fe、Al 有机络合物在土体内发生迁移, Al 迁移的另一种机制是以离子的形态或无机态 Al-硅酸盐络合物迁移<sup>[19]</sup>。Fe、Al 的淋出导致淋

溶层的酸化 (ANC 的下降) 和淀积层的碱化作用。从整个土壤剖面来看, 只有当金属-有机络合物进入地下水后才可能引起土壤的净酸化作用<sup>[52]</sup>。

酸雨能否引起土壤酸化还与土壤阳离子交换量或土壤缓冲容量有关。而土壤黏土矿物的类型及含量、腐殖质的组成及含量又决定着阳离子交换量的大小。一般情况下当土壤有较强的阳离子交换能力时, 酸雨的输入对其影响则小, 甚至可以忽略不计。红壤含有大量的氧化铁、铝, 带有大量的正电荷, 对  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  有相当强的吸附能力, 特别是可以通过配位交换的方式强烈吸附  $\text{SO}_4^{2-}$ , 使之难于从土壤中淋失。氧化铁、铝通过配位交换吸附  $\text{SO}_4^{2-}$  后, 可以释放出一些羟基离子。这可在一定程度上中和酸雨中的  $\text{H}^+$ , 从而减缓酸化作用<sup>[21]</sup>。

## 6 酸雨对土壤微生物的影响

土壤微生物是土壤生态系统中一个非常重要的组成部分。长期受酸雨影响, 土壤微生物活性将会受到明显的影响, 进而可能影响土壤的生态平衡<sup>[58]</sup>。一些室内模拟和野外调查资料均表明, 土壤酸化将造成细菌和放线菌的数量减少, 而一些真菌则会增加。只有当酸雨 pH 值下降到 2.0 时才能抑制呼吸作用和酶活性, pH 3.0 和 pH 4.0 的酸雨对微生物具有激活作用, 但各种酶的变化不同。例如 pH 3.0 的酸雨处理后, 脲酶活性不受影响, 磷酸酯酶活性降低。pH 3.0 和 pH 4.0 的酸雨对微生物的激活作用是由于 N 素的增加引起的, 而森林土壤微生物的活性则受到可利用性 N、C 的限制<sup>[59]</sup>。

徐冬梅等<sup>[60]</sup>通过溶液构象的研究认为, pH 值是通过改变酶的肽链构象、氨基酸残基微环境而影响其活性的。酸雨对过氧化氢酶活性的影响以活性酸  $\text{H}^+$  浓度的影响最为显著, 表现为低酸度对酶可产生一定的激活效应, 此后随酸浓度增大酶活性显著变小<sup>[61]</sup>。低酸度对脲酶、中性磷酸酶产生一定的激活效应, 进而转为抑制; 而在  $\text{H}^+$  0 ~ 55 mmol/kg 范围内, 外源酸对转化酶与酸性磷酸酶活性表现为明显的激活效应。3 种水解酶活性随培养时间的延长均表现为激活-抑制的变化规律。相关分析表明, 脲酶、中性磷酸酶活性与  $\text{H}^+$  呈极显著负相关; 而转化酶、酸性磷酸酶活性与  $\text{H}^+$  正相关。因此,  $\text{H}^+$  浓度是制约酶活性的最为重要的因素<sup>[60, 62]</sup>。

土壤酶除一小部分在土壤溶液中外, 相当一部分是被胶体颗粒、腐殖物质吸附, 呈吸附态存在于土壤中, 因此, pH 值还会改变酶与土壤中的腐殖质或黏土间的吸附行为, 影响酶的解离状态, 从而改变土壤中

酶的活性<sup>[63]</sup>。刘连贵等<sup>[42]</sup>认为酸雨对土壤酶活性的影响, 与土壤类型, 酶特性及雨水的酸度、成分有关, 短期的酸化处理并不一定造成土壤 pH 的实质性改变, 而改变了 C、N 等养分的有效性, 可能对酶产生不同影响, 使酶活性受到激活、抑制或无影响。吴杰民等<sup>[64]</sup>则认为, 淋溶强度 (25 mm/旬) 和淋溶量 (<1000 mm) 不大、酸度不高 (pH > 3.5) 的情况下, 虽然微生物活性有所降低, 但大多数酶有不同程度的激活效果; 当酸雨量较大 (2000mm)、酸度较高 (pH < 3.5) 时, 随着土壤酸化加剧和微生物活性持续降低, 土壤酶活性随降雨酸度增加而降低, 抑制效应明显。

## 7 酸雨与土壤缓冲性能

廖柏寒等<sup>[65]</sup>认为, 土壤中存在两个缓冲体系, 即初级缓冲体系和次级缓冲体系。在 pH  $\geq$  4.0 的酸沉降作用下或 pH  $\leq$  4.0 的酸沉降作用开始时, 土壤的初级缓冲体系 (可交换性阳离子, 羟基铝等) 发挥着主要的作用; 当 pH  $\leq$  4.0 的酸沉降进一步作用时, 土壤的初级缓冲体系很快被消耗掉, 次级缓冲体系 (铝硅酸盐等土壤矿物) 开始起主要作用, 通过土壤矿物的风化过程, 消耗  $\text{H}^+$  释放出阳离子, 实现对酸沉降的缓冲。在酸沉降作用下, 不同地区不同层次的土壤表现出不同的缓冲能力, 这种缓冲能力的差异可以通过土壤淋出液 pH 值来比较和讨论。

土壤对酸沉降的缓冲机制是通过释放出等当量的阳离子消耗外来  $\text{H}^+$  来完成的; 缓冲能力强的土壤在酸性水作用下阳离子释放总量较大, 缓冲能力弱的土壤阳离子释放总量则较小; 缓冲能力较强的土壤以阳离子交换缓冲作用占主导地位, 缓冲能力较弱的土壤虽然阳离子交换缓冲作用占有主要地位, 但  $\text{Al}^{3+}$  在土壤缓冲过程中有着重要影响, 在某些土壤中,  $\text{Al}^{3+}$  是缓冲作用中最重要、贡献最大的离子。土壤对酸沉降的缓冲作用由阳离子交换、氢氧化铝水解以及原生矿物风化缓冲作用 3 部分组成<sup>[10, 66]</sup>, 三者的相对重要性不仅决定于土壤酸度、盐基饱和度和矿物组成, 而且与酸雨的 pH 值密切相关<sup>[10]</sup>。

并不是所有的土壤都是容易酸化的<sup>[64, 67]</sup>。土壤的缓冲能力取决于土壤的无机物含量、组分、结构、pH 值、碱饱和度、含盐量以及土壤的渗透力等。由沉积岩形成的土壤缓冲能力很强, 尤其是含碳酸盐高的土壤, 而由水晶矿花岗岩、石英等形成的土壤, 其缓冲能力很弱; 酸性较强的黄红壤、红壤的缓冲能力较弱, 而近中性的水稻土的缓冲能力则相对较强。因此, 强酸性土壤受酸雨酸化的影响程度大于微酸性和近中性土壤<sup>[23]</sup>。

土壤对不同浓度酸雨的缓冲能力随酸性的增加而降低, 随土层的加深而增强; 土壤对酸雨的缓冲作用具有一定的时滞性, 一般在第 2 周表现出明显的缓冲作用; 土壤受酸雨的影响不仅表现出时间上的变化, 而且呈现出空间的变化<sup>[68]</sup>。

## 8 土壤对酸雨的敏感性

酸雨对土壤的影响大小与土壤的敏感性有关。土壤对酸雨的敏感性与土壤物理、化学或生物学性质有极为密切的关系, 其中质地、阳离子交换量、盐基饱和度、有机质含量、黏土矿物及有机质中的活性部分等对土壤敏感性的影响都是至关重要的。不同组分的土壤对酸沉降的敏感性有很大的差别。含黏粒高的土壤比含黏粒少的土壤具有对酸较强的缓冲能力, 故其酸化敏感性弱; 非石灰性土壤比石灰性土壤更为敏感。在同一酸负荷下, 高 pH 值的土壤在酸雨淋溶下土壤 pH 迅速下降, 土壤酸化相对明显; 如果土壤 pH 值接近于酸雨 pH 值, 则酸雨不会造成土壤 pH 值的迅速下降, 相对敏感性较小, 但淋失液的 pH 值较低, 对水体和生态危害则较大<sup>[69]</sup>。

王敬华等<sup>[50]</sup>从我国红壤的特性和我国酸雨的特点出发论述了华南红壤对酸雨敏感性的特点, 提出了研究红壤对酸雨敏感性的酸缓冲曲线法, 根据土壤的酸缓冲曲线提出了两个具体指标: ①土壤的酸害容量, 即土壤达到对植物致害的某参考 pH 值所需要的硫酸量, 它表示土壤对酸的承受能力。②土壤的酸敏感值 ( $\Delta\text{pH}_{\text{敏感值}}$ ), 即加入规定量的硫酸后土壤 pH 值比未加酸时土壤 pH 值的降低值, 它表示土壤对酸的敏感程度。仇荣亮等<sup>[70]</sup>则认为土壤对外源酸是否敏感, 与其酸缓冲能力密切相关。缓冲能力强, 有外源  $\text{H}^+$  侵入时, 土壤 pH 不易下降, 土壤对酸不敏感。因而土壤酸敏感性分级应建立在土壤缓冲能力的基础上。

## 9 酸雨与土壤结构

酸雨可造成土壤结构的损害。在土壤溶液 pH 值过低的情况下, 由于  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的含量减少和  $\text{H}^+$  的增多导致土壤结构被破坏, 土壤调节水、气、肥、热等能力下降<sup>[71]</sup>。

许中坚等<sup>[72]</sup>通过模拟酸雨对浙江杭州红壤的淋溶实验结果表明, 酸雨降低了红壤团聚体的稳定性, 表现为水稳性大团聚体的含量随酸雨 pH 值的降低、持续时间的延长而减少; 酸雨导致团聚体破坏率增高、稳定性降低。酸雨对红壤胶结物质的影响, 表现为土壤有机质淋失增加, 氧化铁活性提高。红壤团聚体的稳定性和结构性变差, 会加速土壤侵蚀, 表现出酸雨

对红壤的可蚀性。酸雨对土壤微结构也有一定影响。酸度愈大、降水时间愈长, 微结构影响愈明显。主要表现为土壤微龟裂密度增大、数量增多, 从而破坏了微团聚体的结合, 使水分运行加快, 渗漏和毛管蒸发作用增强, 土壤耐旱性减弱, 降低了土壤肥力, 影响作物的生长<sup>[73]</sup>。

## 10 酸雨与土壤矿物风化

土壤矿物的风化作用是以酸性水解反应为主要过程的<sup>[74-75]</sup>, 反应环境的  $\text{H}^+$  浓度是风化动力学的一个重要控制因子。元素释放既取决于水解反应的难易程度, 也取决于矿物组成中元素的相对比例<sup>[74]</sup>。廖柏寒等<sup>[65]</sup>认为, 土壤矿物在酸沉降作用下的风化过程有如下特征: ①酸性水酸度增加, 土壤矿物风化量增加; ②土壤深度增加, 土壤矿物风化量也增加; ③对酸沉降缓冲能力大的土壤, 矿物风化量也大。徐亚莉<sup>[73]</sup>的研究也表明, 酸雨对土壤矿物的风化作用明显。主要表现为酸雨酸度和雨量的增加, 矿物骨骼颗粒组成和形态变化, 可使风化矿物减少, 石英破裂、剥落、溶蚀, 长石浑浊化、水云母化, 矿物周围出现风化黏粒等; 酸雨影响越深, 矿物颗粒粒径越细, 黏粒出现越多; 酸雨促进铁质浸染物, 铁质凝团、凝块等土壤形成物的出现。

仇荣亮等<sup>[74]</sup>对模拟酸雨条件下土壤及黏土矿物与砂矿物的风化特征研究表明,  $\text{pH} < 3.5$  的模拟酸雨可引起土壤矿物风化速率的明显增大; 土壤矿物风化速率的变化特点是先快后慢; 不同土壤类型的风化速率取决于发育程度和易风化矿物的质量分数; 发育程度较低的土壤, 盐基离子的释放主要来源于砂矿物组, 而发育程度较高的土壤, 盐基离子则主要来源于黏土矿物组。

综上所述, 关于酸雨对土壤生态系统的研究虽已取得了多方面的成果, 但由于土壤的复杂性和实验条件不同, 某些问题尚无定论。酸雨对土壤生态系统的影响研究, 今后的主要方向有下列几方面:

(1) 酸雨与元素淋失关系的研究: 酸雨与元素淋失的定量模式, 元素结合形态变化的研究。微量元素对土壤酸化敏感性顺序的研究以及植物营养元素 N、P、K、S 在土壤酸化过程中的地球化学行为研究。

(2) 酸雨对土壤有机质、腐殖质的影响。

(3) 酸雨对不同母质类型、不同层次土壤的影响。

(4) 酸雨对土壤生物的影响。酸雨对土壤微生物种群变化、酶活性变化、土壤动物的种群数量变化的影响。

(5) 酸雨对土壤结构和矿物成分变化的影响。

(6) 酸雨与重金属、有机农药复合污染对土壤生态环境的影响。

(7) 酸雨对土壤-植物的生态影响等。

#### 参考文献:

- [1] 黎秉铭, 江成忠, 曾世光, 周竞业. 酸雨对土壤中铝等金属元素的影响及其迁移机理的研究. 环境科学丛刊, 1989, 10(3): 33-40
- [2] 张毅译. 酸雨研究百年及其演变. 国外环境科学技术, 1994 (1): 37-40
- [3] 张耀民. 酸雨对农业的影响. 农业环境科学学报, 1984 (4): 15-18
- [4] 汪嘉熙. 酸雨对陆地生态系统的影响. 国外农业环境保护, 1985 (1): 8-10
- [5] 俞绍才. 中国酸雨发展趋势及控制对策文集. 北京: 中国科学技术出版社, 1992: 123-146
- [6] Rechigl JE, Sparks DL. Effects of acid rain on the soil environment // Review. Common in Soil Science. Plant Analects, 1985, 16(7): 653-680
- [7] 陈建芳, 戎秋涛, 刘建明, 方银霞. 模拟酸雨对不同层次的红壤元素迁移作用的影响. 农业环境保护, 1996, 15(4): 150-154
- [8] 俞元春, 丁爱芳, 胡茄, 孟磊. 模拟酸雨对土壤酸化和盐基迁移的影响. 南京林业大学学报 (自然科学版), 2001, 25(2): 39-42
- [9] 岑慧贤, 王树功, 仇荣亮, 马灵芳. 模拟酸雨对土壤盐基离子的淋溶释放影响. 环境污染与防治, 2001, 23(1): 13-15, 26
- [10] 樊后保, 林德喜. 模拟酸雨对福建四种山地土壤的淋溶与风化作用. 山地学报, 2002, 20(5): 570-577
- [11] 周修萍, 江静蓉, 梁伟, 秦文娟. 模拟酸雨对南方五种土壤理化性质的影响. 环境科学, 1988, (3): 6-12
- [12] 牟树森, 青长乐, 王力军. 酸沉降物致酸土壤及其危害的研究. 农业环境保护, 1990, 9(6): 1-6
- [13] Arp PA, Quimet R. Aluminium speciation in soil solution: Equilibrium calculations. Water, Air and Soil Pollution, 1986, 31: 359-366
- [14] Brown KA. Chemical effects of pH3 sulfuric acid on a soil profile. Water, Air and Soil Pollution, 1987, 32: 201
- [15] 于天仁, 陈志诚主编. 土壤发生中的化学过程. 北京: 科学出版社, 1990: 198
- [16] 康德梦, 庞叔薇. 西南酸雨地区土壤中铝溶出规律的探讨. 环境科学学报, 1987, 7(2): 221-230
- [17] 傅柳松, 吴杰民. 酸化土壤活性铝溶出及形态变化的初步研究. 农村生态环境, 1994, 10 (3): 52-55
- [18] 傅柳松, 吴杰民, 杨影, 邱理均. 模拟酸雨对土壤活性铝释出影响研究, 环境科学, 1993, 14(1): 20-24
- [19] Mulder JN, Breemen vanljck HC. Depletion of soil aluminum by acid deposition and implications for acid neutralization. Nature, 1989, 337: 247-249
- [20] Salm C, Westerveld JW, Verstratern JM. Release rate of aluminum from inorganic and organic compounds in a sandy podzol during laboratory experiments. Geoderma, 2000, 96: 173-198
- [21] 邵宗臣, 何群, 王维君. 模拟酸雨对红壤铝形态的影响. 热带亚热带土壤科学, 1997, 6(3): 187-193
- [22] 郭朝晖, 黄昌勇, 廖柏寒. 模拟酸雨对红壤中铝和水溶性有机质溶出及重金属活动性的影响. 土壤学报, 2003, 40(3): 380-385
- [23] 庞叔薇, 许宁, 康德梦. 酸性降水对土壤酸化及铝溶出的影响. 环境化学, 1987 (1): 41
- [24] 王维君, 陈家坊, 何群. 模拟酸雨对主要酸性土壤中铝的溶出及形态的影响. 应用生态学报, 1992, 3(2): 184-189
- [25] 许信玲, 肖祥希, 谢一青, 林剑榕. 果园土壤酸化及铝毒矫治的研究. 土壤, 2005, 37 (5): 541-544
- [26] 戎秋涛, 杨春茂, 徐文彬. 模拟酸雨对浙东北红壤中盐基离子和铝的淋失影响研究. 环境科学学报, 1997, 17(1): 32-38
- [27] Ulrich B. Production and consumption of hydrogen ions in the eosphere // Hutcnison TC, Havas M. Effects of Acid Precipitation of Terrestrial Ecosystems. New York: Plenum Press, 1980: 255-282
- [28] 李平, 王兴祥. 几种低分子量有机酸淋溶对土壤 pH 和交换性铝的影响. 土壤, 2005, 37 (6): 669-673
- [29] 徐仁扣, 季国亮. 低分子量有机酸对可变电荷土壤中铝吸附的影响. 土壤学报, 2004, 41(1): 144-147
- [30] 徐仁扣, 季国亮, 蒋新. 低分子量有机酸对高岭石中铝释放的影响. 土壤学报, 2002, 39 (3): 334-340
- [31] Skeffington RA, Brown KA. The effect of five years acid treatment on leaching, soil chemistry and weathering of a hum-ferric podzol. Water, Air and soil Pollution, 1986, 31: 891-900
- [32] 陈美华, 欧世金, 蒋德书. 模拟酸雨对芒果生长及土壤的影响. 广西农业大学学报, 1995, 14 (4): 300-304
- [33] Slavek J, Pickering WF. Metal ion interaction with the hydrous oxides of Aluminum. Water, Air and Soil Pollution, 1988, 39: 201-216
- [34] 汪雅谷, 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的影响. 环境科学, 1988, 9 (2): 22-26
- [35] 陈照喜, 王晓蓉, 田笠卿, 戴乐美. 模拟酸雨下土壤中稀土元素的环境行为和植物可利用性研究. 环境科学学报, 1995, 15(1): 32-38
- [36] 郭朝晖, 廖柏寒, 黄昌勇. 酸雨中 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 对红壤中重金属的影响. 中国环境科学, 2002, 22(1): 6-10
- [37] 许中坚, 刘广深. 模拟酸雨对红壤重金属元素释放的影响研究.

- 水土保持学报, 2005, 19(5): 89-93
- [38] 廖柏寒, 蒋青. 模拟酸沉降下南方两种森林土壤对 $\text{SO}_4^{2-}$ 及 $\text{NO}_3^-$ 的吸附. 湖南农业大学学报, 2000, 26(3): 200-204
- [39] 吴杰民. 土壤对 $\text{SO}_4^{2-}$ 的吸附-解吸特征. 环境化学, 1992, 11(5): 39-45
- [40] Xu CK, Hu ZY, Cai ZC, Wang TJ, He YQ, Cao ZH. Atmospheric sulfur deposition for a red soil broadleaf forest in southern China. *Pedosphere*, 2004, 14(3): 323-330
- [41] Wang TJ, Yang HM, Gao LJ, Zhang Y, Hu ZY, Xu CK. Atmospheric sulfur deposition on farmland in East China. *Pedosphere*, 2005, 15(1): 120-128
- [42] 刘连贵, 曹洪法, 高映新, 舒俭民, 刘燕云, 熊严军. 模拟酸雨对土壤微生物活性的影响. 环境科学研究, 1991, 4(3): 7-41
- [43] Lal R. Soil degradation and sustainability // Sehgal J, et al. Red and Lateritic Soil. New Delhi: Oxford IBH Press, 1998: 237-252
- [44] 鲁如坤, 时正元, 钱承梁. 磷在土壤中有有效性的衰减. 土壤学报, 2000, 37(3): 323-328
- [45] 严昶升主编. 土壤肥力研究方法. 北京: 农业出版社, 1988: 201
- [46] 刘广深, 许中坚, 徐文彬, 李克斌, 戎秋涛. 模拟酸雨对土壤有效磷衰减的影响. 矿物学报, 2002, 22(1): 35-38
- [47] 徐仁扣, 季国亮. pH对酸性土壤中铝的溶出和铝离子形态分布的影响. 土壤学报, 1998, 35(2): 162-170
- [48] 陈铭, 刘更另, 孙富臣. 溶液pH对红壤吸持磷机理的影响. 环境化学, 1995, 14(4): 306-310
- [49] 洪顺山, 朱祖祥. 从磷酸盐位探讨土壤中磷的固定机制及其有效度问题. 土壤学报, 1979, 16(2): 94-108
- [50] 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): 348-355
- [51] Eriksson E. Modeling acidification effects on coniferous forest soils. *Water, Air and Soil Pollution*, 1998, 104: 353-388
- [52] De Vries W, Breeuwsma A. The Relation between soil acidification and element cycling. *Water, Air and Soil Pollution*, 1987, 35: 293-310
- [53] 王代长, 蒋新, 卞永荣, 徐仁扣, 贺纪正. 酸沉降下加速土壤酸化的影响因素. 土壤与环境, 2002, 11(2): 152-157
- [54] Van Breemen N. Acidic deposition and internal proton in acidification of soils and water. *Nature*, 1984, 367: 599
- [55] Galloway JN. Acid deposition: Perspectives in time and space. *Water, Air and Soil Pollution*, 1995, 85: 15-24
- [56] Reuss JO. Chemical processes governing soil and water acidification. *Nature*, 1987, 329(3): 27
- [57] Baba O. Acidification in nitrogen saturated forest catchment. *Soil Plant Nutr.*, 1998, 44(4): 513-525
- [58] 王力军, 张可. 重庆市受酸雨污染的蔬菜土壤生物活性分析// 陈志远. 中国酸雨研究. 北京: 中国环境科学出版社, 1997: 84-91
- [59] 王力军, 郑旭照, 张可. 酸雨对重庆市蔬菜土壤微生物区系影响的分析. 渝州大学学报(自然科学版), 1991 (2): 69-73
- [60] 徐冬梅, 刘广深, 许中坚, 王黎明, 刘维屏. 模拟酸雨对土壤酸性磷酸酶活性的影响及机理. 中国环境科学, 2003, 23(2): 176-179
- [61] 徐冬梅, 刘广深, 李克斌, 刘维屏. 酸雨胁迫下有机-无机复合污染对土壤过氧化氢酶活性的影响. 农业环境科学学报, 2003, 22(1): 31-33
- [62] 徐冬梅, 刘广深, 许中坚, 刘维屏. 模拟酸雨组成对棉花根际土壤水解酶活性的影响. 土壤通报, 2003, 34(3): 216-218
- [63] Kang H, Freeman C. Phosphatase and arylsulphatase activities in wetland soil: Annual variation and controlling factors. *Soil Biology & Biochemistry*, 1999, 31: 449-454
- [64] 吴杰民, 傅柳松. 酸雨长期淋溶对土壤酶活性的影响. 农业环境保护, 1993, 12(3): 108-113
- [65] 廖柏寒, 戴昭华. 土壤对酸沉降的缓冲能力与土壤矿物风化特征. 环境科学学报, 1991, 11(4): 425-431
- [66] 廖柏寒, 李长生. 土壤对酸沉降缓冲机制探讨. 环境科学, 1989, 10(1): 30-34
- [67] Record FA. 酸雨对陆生生态的影响. 世界环境, 1987 (3): 11-12
- [68] 肖慈英, 黄青春. 樟树和刺槐林地土壤对模拟酸雨缓冲性能研究. 土壤, 2002, 34(2): 99-103
- [69] 戎秋涛, 杨春茂, 徐文彬. 土壤酸化研究进展. 地球科学进展, 1996, 11(4): 396-401
- [70] 仇荣亮, 张云霓, 莫大伦. 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. 中山大学学报(自然科学版), 1997, 36(5): 79-83
- [71] 单胜道, 俞劲全, 于伟. 酸雨与土壤生态系统. 生态农业研究, 2000, 8(2): 20-23
- [72] 许中坚, 刘广深, 喻佳栋, 刘维屏. 模拟酸雨对红壤结构体及其胶结物影响的实验研究. 水土保持学报, 2002, 16(3): 9-11
- [73] 徐亚莉. 模拟酸雨对土壤微形态的影响. 西南农业大学学报, 1989, 11(1): 22-25
- [74] 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): 89-93
- [75] 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

## Advancements in Research on Impact of Acid Rain on Soil Ecosystem: A Review

LING Da-jiong<sup>1</sup>, ZHANG Jia-en<sup>2</sup>, OUYANG Ying<sup>3</sup>

(1 College of Agriculture, Guangdong Ocean University, Zhanjiang, Guangdong 524088, China;

2 Institute of Tropical and Subtropical Ecology, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China;

3 Department of Water Resources, St. Johns River Water Management District, Palatka, Florida, USA)

**Abstract:** Acid rain, as one of the major environmental problems man is confronted with, is becoming a hot spot in the study of soil science and ecology. So far, most related researches and achievements have showed that acid rain has certain impact on functions of a soil ecosystem, such as leaching of soil base-exchangeable ions, heavy metals and microelements, nitrogen, contents of sulfur and phosphorus nutrients, soil acidification, population and activities of soil microbes, soil buffer capacity, soil sensitivity to acid rain, soil structure and weathering status of soil minerals, and so on. A review was presented of advancements in the researches on impacts of acid rain on functions of soil ecosystems, with an attempt to provide other researchers involved in the acid rain area with some information for reference.

**Key words:** Acid rain, Soil ecosystem, Advancement