

酸化方式对土壤中铜的形态及生物有效性的影响

宋文恩¹, 郭雪雁², 陈世宝^{1*}, 李娜¹

(1. 中国农业科学院农业资源与农业区划研究所, 北京 100081; 2. 北方交通大学附属中学, 北京 100081)

摘要:为了探明不同土壤酸化方式对土壤中 Cu 的形态及生物有效性的影响, 采集了湖北黄棕壤和山东寿光潮土两种不同程度 Cu 污染土壤, 采用直接酸化(硫酸、T1)、模拟施肥(硫酸铵酸化、T2)和模拟人工酸雨(T3)三种土壤酸化措施, 研究不同酸化方式对土壤中 Cu 的形态变化及芥蓝对 Cu 吸收、转化的影响。试验结果表明: 在两种土壤中, 随着土壤酸化程度的加剧, 芥蓝生物量均显著降低($P<0.05$), 而茎叶中 Cu 含量显著增加; 在潮土中芥蓝植株 Cu 浓度最大值是最小值的 1.43 倍, 黄棕壤中则为 1.50 倍。随土壤酸化程度增加, 土壤中 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{MgCl}_2$ 可交换态 Cu 的含量显著增加: 潮土中, 随着 pH 降低, 交换态铜含量最大增加 10.7%, 比对照增加了 451.5%; 黄棕壤中, 随着 pH 降低, 土壤中可交换态 Cu 含量从 2.33% 增加到 12.07%, 比对照增加了 418.0%。芥蓝茎叶中 Cu 含量与土壤交换态 Cu 间呈极显著的正相关关系, 相关系数达 0.763 以上; 在两种土壤中, 不同酸化措施的土壤中 Cu 有效态含量与土壤 pH 呈显著的线性负相关 [$\lg(\text{EXC}) = -\lg(\text{pH}) + b$], 线性方程的斜率在 -0.314~-0.352 之间, 基于方程斜率可知, 在降低相同 pH 值条件下, 各酸化措施对土壤中 Cu 的活化顺序为 $\text{T3} > \text{T2} > \text{T1}$, 由此可以推断, 降低相同 pH 值条件下, 由酸雨导致的土壤中重金属的活化程度大于施肥和工业废水的酸化作用。

关键词: 土壤酸化; 铜; 形态; 生物有效性

中图分类号: X171.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2014)12-2343-07 **doi:** 10.11654/jaes.2014.12.010

Effects of Different Acidification Methods on Forms and Bioavailability of Cu in Soils

SONG Wen-en¹, GUO Xue-yan², CHEN Shi-bao^{1*}, LI Na¹

(1. Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China; 2. The Middle School Attached to Northern Jiaotong University, Beijing 100081, China)

Abstract: The influence of soil acidification on forms and bioavailability of heavy metals in soils has not been understood well. In this study, two types of Cu polluted soils collected from Daye, Hubei (yellow brown soil) and Shouguang, Shandong (alluvial soil) were used to examine the changes of forms and availability of soil Cu under three different acidification treatments, i.e. direct acidification—sulfuric acid (T1), fertilizer acidification—ammonium sulfate (T2) and simulated acid rain (T3). Acidification treatments decreased the biomass of *Brassica oleracea* L., but increased the shoot Cu concentrations ($P<0.05$). In alluvial soil, the maximum concentration of the shoot Cu was 1.43 times as much as the minimum, and 1.50 times in yellow brown soil. Soil exchangeable Cu increased significantly with increasing acidification. Compared with the control, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MgCl}_2$ -exchangeable Cu was up to 10.7%, an increment of 451.5%, in the alluvial soil; while it was up to 12.07%, an increase of 418% in the yellow brown soil. Significant positive correlation was observed between soil exchangeable Cu and the shoot Cu of *Brassica oleracea* L. with correlation coefficient above 0.80. However, soil exchangeable Cu had a significant negative linear correlation with soil pH [$\lg(\text{EXC}) = -\lg(\text{pH}) + b$], with the slope of -0.314~-0.352. The increase of soil Cu bioavailability by soil acidification followed the order: $\text{T3} > \text{T2} > \text{T1}$, showing that the bioavailability of heavy metals would be greater in soils acidified by acid rain than in those by fertilizers and industrial wastewater.

Keywords: soil acidification; copper; forms; bioavailability

在目前对环境重金属污染防治研究中, 针对土壤酸化对土壤中重金属的生物有效性影响的研究相对

较少。而近 20 多年来, 由于人为活动的影响, 土壤的酸化进程大大加快^[1], 其中工业废水、酸沉降和不当的农田施肥措施是土壤酸化加快的主要原因^[2]。随着工业的快速发展, 我国南方地区酸沉降污染相当严重, 我国已是继欧洲、北美之后, 在世界上出现的第三大酸雨区, 以湖南、江西和贵州部分地区为代表的华中酸雨区现已成为我国酸雨污染最严重的地区。目前,

收稿日期: 2014-06-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(41271490, 21077131)

作者简介: 宋文恩(1990—), 男, 在读研究生, 研究方向为土壤重金属风险评价及土壤修复。E-mail: songwenen@caas.cn

* 通信作者: 陈世宝 E-mail: chenshibao@caas.cn

的含量见图 1。在不同的酸化处理后,随着土壤 pH 的降低,芥蓝植株内的 Cu 浓度呈增加趋势,尤其在潮土中。潮土中芥蓝地上部 Cu 浓度为 10.52~17.02 mg·kg⁻¹,最大增加 61.8%;黄棕壤中芥蓝地上部 Cu 浓度范围为 70.68~106.14 mg·kg⁻¹,最大增加 50.2%。这主要是随着土壤 pH 的降低,土壤中 Cu 的有效态含量增加引起的。在两种不同土壤中,即使在相同 pH 条件下,不同土壤酸化处理对芥蓝植株吸收 Cu 也存在显著差异。总体而言,在相同 pH 条件下,不同酸化措施的芥蓝茎叶中 Cu 含量最大的为模拟人工酸雨(T3),其次为模拟施肥(T2)和直接酸化(T1)。在不同酸化处理的相同 pH 条件下,山东潮土芥蓝地上部的 Cu 浓度差异变化范围为 11.80%~31.30%,如在 pH5.7 时,T3 处理下芥蓝地上部 Cu 浓度是 T1 处理下的 1.31 倍,是 T2 处理下的 1.22 倍;在湖北黄棕壤中,不同酸化处理的相同 pH 条件下芥蓝地上部的 Cu 浓度差异变化范围为 4.49%~24.92%。

土壤中重金属的含量、形态、有效性、植物的种类、环境条件等因子影响着植物对重金属的吸收和积累^[12-15]。土壤中重金属的含量水平是影响植物体内重金属含量的重要因子,而在土壤重金属含量相同的条件下,同一植物在不同土壤中重金属的含量也存在差异。这是由于土壤的理化性质不同,使土壤中重金属的形态分布不同,从而造成土壤中重金属的有效性存在较大差异。研究表明,土壤 pH 值、有机质含量、阳离子交换量、粘粒含量等是影响 Cu 在土壤中有有效性的主要因子,其中 pH 值是主要影响因子^[16-19]。

2.3 酸化处理对土壤中铜形态变化的影响

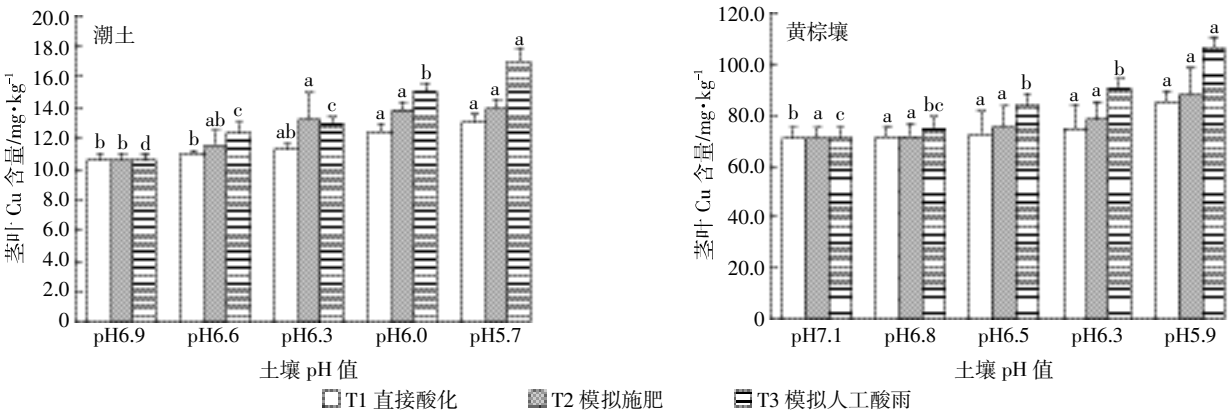
重金属对植物的毒害程度不仅与其重金属的数量有关,而且与重金属的赋存形态有关。土壤中重金属易被粘土矿物、铁锰氧化物吸附或以沉淀化合物等形式存在,而 pH 值影响土壤重金属的有效性,降低土壤 pH 可以增加土壤重金属的有效性^[20]。从图 2 中可以看出,不同酸化处理土壤中,交换态 Cu 含量随

表 2 不同酸化条件下的芥蓝生物量(g·盆⁻¹,干重)
Table 2 Kale biomass in different acidification treatments(g·pot⁻¹)

土壤类型	酸化处理	pH ₀	pH ₁	pH ₂	pH ₃	pH ₄
潮土	T1	1.19±0.99a	1.18±0.75a	1.09±0.11a	0.85±0.20b	0.79±0.03b
	T2	1.19±0.99a	1.21±0.10ab	1.02±0.14b	0.95±0.05b	0.81±0.13c
	T3	1.19±0.99a	0.94±0.18b	0.90±0.44b	0.82±0.07bc	0.78±0.09c
黄棕壤	T1	0.42±0.04a	0.37±0.01b	0.32±0.02b	0.26±0.02c	0.20±0.03d
	T2	0.42±0.04a	0.39±0.03ab	0.32±0.03b	0.24±0.02c	0.20±0.04d
	T3	0.42±0.04a	0.40±0.03a	0.34±0.02b	0.28±0.02c	0.22±0.03d

注:T1~T3 分别代表直接酸化(T1)、模拟施肥(T2)和模拟人工酸雨(T3)三种土壤酸化措施;pH₀~pH₄ 分别代表两种土壤中由高到低的 5 个不同 pH 处理;相同行内不同字母表示差异显著(P<0.05)。

Note: T1, T2, and T3 represent sulfuric acid, fertilizer and simulated acid rain treatments, respectively. pH₀, pH₁, pH₂, pH₃, and pH₄ represent five levels of acidification from high to low. Different letters in the same row mean significant differences(P<0.05).



相同酸化处理中,不同小写字母表示在 0.05 水平下差异显著。下同
Different lowercase letters over the same type of columns indicate significant differences(P<0.05). The same below

图 1 不同 pH 酸化处理后芥蓝植株内的 Cu 含量

Figure 1 Copper concentrations in shoot of *Brassica oleracea* L. in different acidification treatments

年平均降水 pH 值低于 5.6 的酸雨覆盖面积已占我国国土面积的 40% 左右^[3-4]。土壤酸化程度的加剧,致使土壤中铝离子和重金属离子活化度不断提高,土壤中活性重金属离子含量的增加,致使重金属进入土壤-植物的食物链进而产生危害的风险增大^[5-6]。此外,活性重金属离子浓度的增加还可能随土壤水下渗而使地下水源遭受污染。

随着工业“三废”、城市垃圾等随意排放以及含铜杀菌剂、杀虫剂、化肥等不合理使用,使得土壤铜污染日益严重^[7-8]。据环保部最新统计显示,我国土壤 Cu 污染点位超标率为 2.1%^[9]。土壤 Cu 含量超标不仅对作物产生毒害,也对人体健康构成威胁。本文采用人工模拟工业废水(硫酸直接酸化)、施肥(硫酸铵酸化)和人工模拟酸雨三种不同土壤酸化过程,研究不同酸化后土壤中 Cu 的形态和植物有效性变化,Cu 的有效形态变化与植物 Cu 吸收间的相关关系,探明不同酸化措施对土壤中重金属形态及有效性变化的影响。

1 材料和方法

1.1 供试土壤及植物

供试土壤样品采自于山东寿光有机肥处理的菜园土和湖北某冶炼厂周边铜污染土壤,用五点取样法采集表层(0~20 cm)土壤,风干,全部过 2 mm 尼龙筛备用。取部分土样过 0.25 mm 尼龙筛,用于土壤基本理化性质和全 Cu 浓度的测定(表 1)。土壤理化性质测定参照常规分析法^[10]。

表 1 供试土壤的基本理化性质

Table 1 Chemical and physical properties of tested soils

地点 Location	土壤类型 Soil types	pH	EC/ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	CEC/ $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	OC/ %	全 Cu 浓度/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
山东	潮土	6.9±0.1	111.8	9.3	1.5	65.2
湖北	黄棕壤	7.1±0.2	92.5	7.2	0.9	1 678.5

供试植物为芥蓝(*Brassica oleracea* L.),十字花科芸苔属甘蓝类蔬菜,芥蓝种子购于北京市特种蔬菜种苗公司。

1.2 实验处理

上述土壤采用三种不同方式进行酸化处理:直接酸化(硫酸、T1)、模拟施肥(硫酸铵酸化、T2)和模拟人工酸雨(T3)。根据预实验结果得出的不同酸化措施中土壤 pH 下降的线性关系: $Y_{\text{pH}}=aX+b$ (Y 为需要调节土壤的 pH 值, X 为不同酸化措施所需要添加酸化物质质量,mmol)。向土壤中分别添加 0.05 mol·

L⁻¹ 硫酸溶液(T1)、硫酸铵(T2)、模拟酸雨(T3)进行酸化,人工模拟酸雨按照文献方法配制稀酸溶液^[9]: $n(\text{CaSO}_4):n[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]:n(\text{MgSO}_4):n(\text{NaNO}_3):n(\text{NH}_4\text{Cl}):n(\text{NaCl}):n(\text{KCl})=33:22:5:15:15:6:8$ (pH 约为 6.05),用 $n(\text{SO}_4^{2-}):n(\text{NO}_3^-)=4:1$ 的酸溶液和去离子水调节溶液 pH 为 3.0。每种土壤设计 5 个酸化水平,黄棕壤 pH 设置为 7.1、6.8、6.5、6.3、5.9,潮土 pH 设置为 6.9、6.6、6.3、6.0、5.7。为了防止由于土壤缓冲性能对土壤设置 pH 的影响,不同酸化土壤需平衡 6 个月,其间测定土壤 pH,直至土壤 pH 稳定在上述水平。

试验用 10 cm×7 cm 塑料盆,每盆装过 2 mm 尼龙筛的风干土 300 g,3 次重复。播种后,每盆定苗 3 株,30 d 后收获,试验在中国农业科学院日光温室内进行,试验温室温度控制在(25±2)℃,日照时间与自然日照时间一致。

1.3 土壤中铜的形态及植株铜含量的测定

收获后的盆栽土壤经风干后,过 0.25 mm 尼龙筛。土壤中 Cu 的形态测定采用改进的 Tessier 连续提取法测定^[11]。用国家标准物质[GBW-07403(GSS-3)和 GBW-07405(GSS-5)]进行测定结果校正,土壤中 Cu 全量的回收率范围为 100%±12%。

1.4 数据分析

所有试验数据采用 Excel2010 和 SPSS18.0 分析,采用 Duncan 法进行不同处理间的显著性($P<0.05$)方差分析。利用 OriginPro8.5 作图。

2 结果与分析

2.1 酸化处理对芥蓝生物量的影响

表 2 是不同酸化处理土壤中芥蓝地上部分生物量变化情况。总体而言,在两种不同性质土壤中,随着土壤的酸化,植物的地上部生物量呈现下降趋势。在 pH=5.7 潮土中,三种不同酸化措施芥蓝生物量降低 31.9%~34.5%,不同酸化措施间的影响差异并不明显。在 pH=5.9 湖北的黄棕壤中,三种不同酸化措施芥蓝生物量降低 47.6%~52.4%。相比而言,在潮土中,土壤酸化对芥蓝地上部生物量的影响较小,而在黄棕壤中生物量变化较为显著。这可能与黄棕壤中 Cu 的植物毒性有关,黄棕壤中 Cu 含量远超过我国土壤环境二级标准值,植物生物量显著降低可能与土壤酸化导致 Cu 植物毒害有关。

2.2 酸化处理对土壤中铜有效性的影响

两种不同土壤中不同酸化处理后芥蓝茎叶中 Cu

着土壤 pH 值的降低而显著增加 ($P < 0.05$)。潮土中,随着 pH 降低,交换态铜含量最大增加 10.7%,增加了 451.5%;在黄棕壤中,随着不同酸化土壤中 pH 的降低,土壤中可交换态 Cu 含量从 2.33% 增加到 12.07%,增加了 418.0%,可见,在不同土壤中,土壤 pH 的变化均可显著影响可交换态 Cu 含量的变化,并随 pH 的降低可交换态 Cu 含量增加。从图 2 中可见,在不同土壤中,在相同 pH 条件下,土壤中 Cu 有效态含量的变化趋势总体为 $T3 > T2 > T1$,可见酸雨较其他土壤酸化方式更能促进土壤中可交换态 Cu 含量的增加。

2.4 土壤中铜的形态变化和芥蓝植株铜浓度的相关分析

芥蓝植株体内的 Cu 浓度不仅与土壤中 Cu 的总浓度有关,而且也与土壤中 Cu 的赋存形态有直接关系。植物一般直接吸收的 Cu 是土壤溶液中可溶态的 Cu。通过 SPSS 相关分析得到土壤中交换态 Cu 浓度与芥蓝植株内 Cu 浓度之间的 Pearson 相关系数见表 3。芥蓝植株内的 Cu 浓度与土壤 pH 呈显著的负相关关系,相关系数达 -0.878 以上,与交换态 Cu 相关系

数达到 0.800 以上,与碳酸盐结合态 Cu 的相关系数也在 -0.753 以上,可见植株对土壤 Cu 的吸收与土壤 pH、Cu 的形态有显著的相关性。这也可能由于土壤 pH 的降低促进了土壤中碳酸盐态 Cu 的降低,增加了交换态 Cu 的含量,从而使芥蓝植株内的 Cu 浓度随 pH 的降低和交换态 Cu 浓度的增加而增加(表 4)。

表 5 列出了芥蓝植株地上部 Cu 含量与可交换态 Cu、土壤可交换态 Cu 与土壤 pH 值间的相关关系,可见,土壤中 Cu 的有效性与可交换态 Cu 之间具有明显正相关关系,而土壤酸化引起的 pH 下降导致了土壤中可交换态 Cu 的显著增加。芥蓝植株地上部 Cu 浓度和土壤中交换态 Cu 浓度具有较好的相关关系,通过 SPSS 线性回归分析,得到土壤中交换态 Cu 与芥蓝植株地上部 Cu 浓度及交换态 Cu 与土壤 pH 的线性关系(表 5)。在两种不同土壤中,三种酸化措施处理芥蓝植株地上部 Cu 浓度与交换态 Cu 的决定系数 (R^2) 为 0.763、0.845、0.907。同时,土壤交换态 Cu 的含量与土壤 pH 值的相关系数也达到了 0.884 以上,说明土壤 pH 的降低引起了土壤交换态 Cu 的增加,进而导致芥蓝植株地上部 Cu 含量增加。从表 5 中也发现,在三种不同酸化处理土壤中,降低相同 pH 条件下, T3 处理土壤中可交换态 Cu 的释放效果要大于 T2 和 T1 处理,说明酸雨酸化导致的土壤酸化对土壤中 Cu 的生态风险比其他两种处理更严重。土壤酸化将会导致土壤酸度的下降、元素的淋失等,使土壤贫

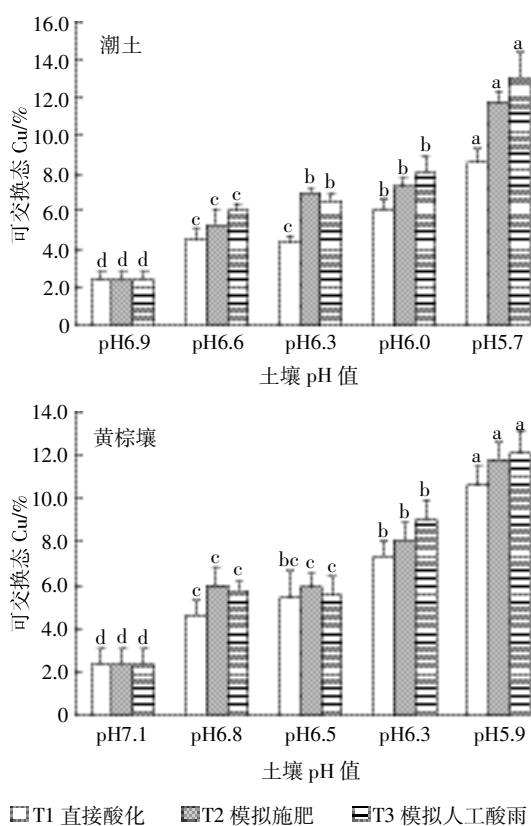


图 2 不同酸化处理土壤中可交换态 Cu 含量

Figure 2 Exchangeable Cu content in different acidification treatments

表 3 芥蓝植株 Cu 含量与土壤 pH 和不同形态含量间的相关关系 ($n=15$)

Table 3 Correlations between Cu concentrations of *Brassica oleracea* L. and soil pH or Cu forms ($n=15$)

土壤	处理	pH	EXC	CAB	FMO	OM	RES
潮土	T1	-0.968**	0.901**	-0.752**	0.346	-0.157	-0.101
	T2	-0.953**	0.899**	-0.824**	-0.495	0.081	0.394
	T3	-0.981**	0.950**	-0.886**	-0.402	0.658**	-0.391
黄棕壤	T1	-0.878**	0.801**	-0.883**	-0.571*	0.833**	-0.772**
	T2	-0.882**	0.800**	-0.840**	0.189	0.333	-0.281
	T3	-0.972**	0.898**	-0.923**	0.474	0.594*	-0.753**

注: *表示在 0.05 水平上显著, **表示在 0.01 水平上显著; RES、OM、FMO、CAB、EXC 分别代表表残渣态、有机结合态、铁锰氧化物结合态、碳酸盐结合态及交换态。下同。

Note: *means significant difference at 0.05 level, **means significant difference at 0.01 level. RES, OM, FMO, CAB, and EXC represent residual fraction, bound to organic matter fraction, bound to iron and manganese oxides fraction, bound to carbonates fraction, and exchangeable fraction, respectively. The same as below.

表 4 交换态 Cu 与土壤 pH 和土壤 Cu 形态间的相关关系($n=15$)Table 4 Correlations between exchangeable Cu form and soil pH or other Cu forms($n=15$)

土壤	处理	pH	CAB	FMO	OM	RES
潮土	T1	-0.958**	-0.622*	0.393	-0.140	-0.185
	T2	-0.967**	-0.730**	-0.439	-0.028	0.405
	T3	-0.963**	-0.819**	-0.220	0.803**	-0.597*
黄棕壤	T1	-0.872**	-0.865**	-0.429	0.789**	-0.796**
	T2	-0.969**	-0.927**	0.568*	-0.018	-0.502
	T3	-0.962**	-0.896**	0.149	0.787**	-0.666**

表 5 芥蓝植株地上部 Cu 含量与可交换态 Cu 及可交换态 Cu 与土壤 pH 值间的相关分析

Table 5 Regression between plant Cu concentrations and exchangeable Cu and between exchangeable Cu and soil pH

方程编号	处理	回归方程($n=15$)	R^2
1	T1	$\lg(\text{Shoot}-\text{Cu})=0.208\lg(\text{EXC})+1.143$	0.763
2	T2	$\lg(\text{Shoot}-\text{Cu})=0.243\lg(\text{EXC})+1.166$	0.845
3	T3	$\lg(\text{Shoot}-\text{Cu})=0.324\lg(\text{EXC})+1.212$	0.907
4	T1	$\lg(\text{EXC})=0.314\text{pH}+1.610$	0.884
5	T2	$\lg(\text{EXC})=-0.338\text{pH}+1.793$	0.931
6	T3	$\lg(\text{EXC})=-0.352\text{pH}+1.793$	0.907

注:Shoot-Cu 表示芥蓝地上部分 Cu 含量,EXC 表示土壤中交换态 Cu 的含量;T1、T2、T3 分别为直接酸化、模拟施肥和模拟人工酸雨酸化措施。

瘠化,同时还会使土壤中稳定态重金属活化,增强了重金属的生物有效性,进而增加了土壤重金属的危害性。本试验结果表明,随着土壤 pH 的降低,芥蓝的生物量显著减少,同时芥蓝植株地上部 Cu 浓度逐渐增加。这和成杰民等^[8]和 Spurgeon 等^[14]的研究结果相似。土壤 pH 降低,则土壤 H^+ 含量增加, H^+ 开始交换吸附性的 Cu^{2+} ,使土壤溶液中的 Cu^{2+} 浓度增加,进而增强了 Cu 的毒性。徐莉等^[15]研究也发现,土壤 pH 降低,可以使土壤重金属的活性提高,Cu 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 提取率达到了 50.8%。可见,土壤 pH 的变化对土壤重金属的活性变化有显著的作用。

土壤酸化会加速土壤盐基阳离子的淋失和物理结构的破坏^[21],使得铁离子、铝离子等活化及土壤中重金属释放,从而增加重金属的生物有效性^[22-24]。有研究表明,表层土壤长期酸化可以使土壤的阳离子交换量(CEC)显著减小。这是由于土壤酸化使得土壤 2:1 型粘土矿物质量分数减少而 1:1 型粘土矿物高岭石质量分数增加导致的,或是因土壤酸化中形成的无定型羟基铝覆盖在粘土矿物表面而掩盖了部分土壤永久负电荷^[25-27]。CEC 的减少也削弱了土壤对土壤中 Cu

的吸附固定,进而加重了 Cu 的毒害。徐明岗等^[23]研究也发现,随 pH 升高 Cu^{2+} 的吸附量降低, Cu^{2+} 分配系数的对数则与 pH 呈极显著正相关关系;研究结果还表明,砖红壤和黄棕壤对 Cu^{2+} 的吸附以专性吸附为主,且砖红壤吸附一个 Cu^{2+} 释放 H^+ 平均数为 1.19,说明随着 pH 升高, H^+ 与 Cu^{2+} 竞争吸附位点越激烈, Cu^{2+} 则会在土壤溶液中逐渐增多,从而使 Cu 毒害加重。王存龙等^[24]研究表明,土壤 pH 较低时,土壤中存在较高浓度的 H^+ 会与土壤溶液中的重金属阳离子发生竞争吸附关系,使得土壤中粘土矿物对重金属的吸附能力降低,从而增加了土壤溶液中的重金属浓度;随着 pH 的升高, H^+ 浓度降低,土壤中的粘土矿物对重金属元素的吸附能力加强,从而降低了土壤溶液中的水溶态重金属含量;当 pH 继续升高,则重金属元素就与氢氧根等结合形成难溶的氢氧化物或与粘土矿物共沉淀,从而使重金属毒性降低。

土壤重金属活化能力不仅和土壤中重金属的总量相关,而且和土壤中重金属的赋存形态及土壤的物理化学性质相关^[28-29]。土壤酸化不仅会破坏土壤结构,使土壤板结,更重要的是有利于土壤中的重金属向水溶态、交换态转化^[21]。在本研究中也发现了随着土壤 pH 的降低,土壤中交换态 Cu 的浓度增加,潮土交换态 Cu 由 2.37% 增加到 13.07%,黄棕壤交换态 Cu 所占比例由 2.33% 增加到 12.06%。相关分析表明芥蓝植株内 Cu 浓度和土壤中交换态 Cu、碳酸盐结合态 Cu 呈极显著的相关关系,与交换态 Cu 相关系数达到 0.763 以上,而交换态 Cu 含量与土壤 pH 的相关系数也在 -0.884 以上。可见,pH 值对土壤中 Cu 的形态变化有显著影响。黄游等^[27]在研究中也发现,随土壤 pH 的下降,土壤中交换态重金属显著增加,而碳酸盐结合态重金属逐渐下降,随酸雨的进入,土壤中 H^+ 增加,以碳酸盐结合态存在的重金属向交换态转化,而当 pH 值升高时,交换态的重金属离子会再次和 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 结合,使碳酸盐结合态重金属含量增加。酸雨对土壤中 Cu 形态的影响主要是交换态和碳酸盐结合态,只有在强酸性条件下才会影响到铁锰氧化物结合态,研究发现黑麦草吸收 Cu 的量分别与土壤中 Cu 的有效态和交换态呈显著和极显著的正相关关系。这与本研究得出的芥蓝植株内 Cu 浓度与土壤交换态 Cu 呈显著正相关的结论一致。

本研究发现,经酸雨处理后的土壤中 Cu 的毒害作用要高于施用硫酸铵和硫酸处理。这可能是由于酸雨中存在大量阳离子,如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 等,

这些阳离子会与 Cu^{2+} 竞争土壤中的吸附位点,减少土壤对 Cu^{2+} 的吸附能力,进而增加了土壤中 Cu 的毒害。有研究表明, Ca^{2+} 、 K^{+} 、 NH_4^{+} 与 Cu^{2+} 存在竞争吸附^[28],故酸雨处理下,会有更多的阳离子与 Cu^{2+} 竞争吸附位点而增加 Cu 的毒害作用。在本研究中,芥蓝植株内 Cu 浓度与土壤交换态 Cu 浓度及交换态 Cu 浓度与 pH 的回归关系也存在差异,可能是由于两种土壤性质不同及土壤中 Cu 的浓度不同而引起。

3 结论

(1)在污染土壤中,随着土壤酸化程度的加剧,土壤中 Cu 的植物毒性明显增加,表现为植株的生物量显著降低($P<0.05$);随着土壤酸化程度的加剧,植株茎叶中 Cu 含量显著增加,在潮土和黄棕壤中植株茎叶中 Cu 含量分别最大增加 1.43 倍和 1.50 倍。

(2)在两种土壤中,随土壤酸化程度增加和 pH 的下降,土壤中 0.1 mol MgCl_2 可交换态 Cu 的含量显著增加。潮土中,随着 pH 降低,交换态铜含量最大增加 10.7%,比对照增加了 451.5%;黄棕壤中,可交换态 Cu 含量从 2.33%增加到 12.07%,比对照增加了 418.0%。

(3)不同酸化措施土壤中 Cu 有效态含量与土壤 pH 呈显著的线性负相关 $[\lg(\text{EXC})=-a\lg(\text{pH})+b]$,方程的斜率在-0.314~-0.352 之间,基于方程斜率可知,在降低相同 pH 值条件下,不同酸化措施对土壤中 Cu 的活化顺序为 $\text{T3}>\text{T2}>\text{T1}$ 。由此可以推断,降低相同 pH 值条件下由酸雨导致的土壤中重金属的活化程度大于施肥和工业废水的酸化作用。

参考文献:

- [1] 杨 昂,孙 波,赵其国. 中国酸雨的分布、成因及其对土壤环境的影响[J]. 土壤, 1999, 31(1): 13-18.
YANG Ang, SUN Bo, ZHAO Qi-guo. The distribution of acid rain, causes and its effects on soil environment in China[J]. *Soils*, 1999, 31(1): 13-18.
- [2] 郭朝晖,廖柏寒,黄昌勇. 酸雨对污染环境中重金属化学行为的影响[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(9): 7-11.
GUO Zhao-hui, LIAO Bai-han, HUANG Chang-yong. Chemical behaviors of heavy metals in contaminated environment affected by acid rain[J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2003, 4(9): 7-11.
- [3] 张新民,柴发合,王淑兰,等. 中国酸雨研究现状[J]. 环境科学研究, 2010(5): 527-532.
ZHANG Xin-min, CHAI Fa-he, WANG Shu-lan, et al. Research progress of acid precipitation[J]. *Research of Environmental Science*, 2010(5): 527-532.
- [4] 吴甫成,吴君维,王晓燕,等. 湖南酸雨污染特征[J]. 环境科学学报, 2000, 20(6): 807-809.
WU Fu-cheng, WU Jun-wei, WANG Xiao-yan, et al. Study on acid rain pollution in Hunan Province[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2000, 20(6): 807-809.
- [5] Perkiömäki J, Fritze H. Does simulated acid rain increase the leaching of cadmium from wood ash to toxic levels to coniferous forest humus microbes?[J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2003, 44(1): 27-33.
- [6] Liao B, Guo Z, Probst A, et al. Soil heavy metal contamination and acid deposition: Experimental approach on two forest soils in Hunan, Southern China[J]. *Geoderma*, 2005, 127(1): 91-103.
- [7] 李 云,曹 慧,孙 波. 施污泥土壤中铜的形态分布及其生物有效性[J]. 土壤, 2009, 41(5): 836-839.
LI Yu, CAO Hui, SUN Bo. Speciation and bioavailability of copper in sludge-amended soil[J]. *Soils*, 2009, 41(5): 836-839.
- [8] 成杰民,潘根兴,仓 龙,等. 模拟酸雨对太湖地区土壤-植物系统中铜的化学行为的影响[J]. 环境科学学报, 2001, 21(4): 459-464.
CHENG Jie-min, PAN Gen-xing, CANG Long, et al. Effect of simulated acid rain on chemical behavior of copper in paddy soils and plant of Taihu Lake Region[J]. *Acta Science Circumstantiae*, 2001, 21(4): 459-464.
- [9] 环境保护部. 环境保护部和国土资源部发布全国土壤污染状况调查公报[R]. 2014. 04. 17. 2014. 04. 20. http://www.mep.gov.cn/gkml/hbb/qt/201404/t20140417_270670.htm.
Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. The Ministry of environmental protection and the Ministry of land and resources issued national survey of Soil Pollution Bulletin[R]. 2014. 04. 17. http://www.mep.gov.cn/gkml/hbb/qt/201404/t20140417_270670.htm.
- [10] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 3 版. 北京: 中国农业出版社, 2000.
BAO Shi-dan. Soil and agro-chemical analysis methods[M]. 3rd edition. Beijing: China Agriculture Press, 2000.
- [11] Tessier A, Campbell P G, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844-851.
- [12] Zhang X, Wang X, Wei D, et al. The influence of soil solution properties on phytotoxicity of soil soluble copper in a wide range of soils[J]. *Geoderma*, 2013, 211-212: 1-7.
- [13] 孙卫玲,赵 蓉,张 岚,等. pH 对铜在黄土中吸持及其形态的影响[J]. 环境科学, 2001, 22(3): 78-83.
SUN Wei-ling, ZHAO Rong, ZHANG Lan, et al. Effect of pH on copper sorption by the Loess and its species[J]. *Environmental Science*, 2001, 22(3): 78-83.
- [14] Spurgeon D J, Lofts S, Hankard P K, et al. Effect of pH on metal speciation and resulting metal uptake and toxicity for earthworms[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2006, 25(3): 788-796.
- [15] 徐 莉,骆永明,滕 应,等. 长江三角洲地区土壤环境质量与修复研究Ⅳ. 废旧电子产品拆解场周边农田土壤含氯有机污染物残留特征[J]. 土壤学报, 2009, 46(5): 1013-1018.
XU Li, LUO Yong-ming, TENG Ying, et al. Soil environment quality and remediation in Yangtze River Delta: IV. Soil acidification and

- heavy metal pollution in farmland soils around used electronic device disassembling sites[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2009, 46(5):1013–1018.
- [16] Short T A, Menzies N W, Mulligan D R. Mining disturbance alters phosphorus fractions in Northern Australian soils[J]. *Soil Research*, 2000, 38(2):411–422.
- [17] Matúš P, Kubová J, Bujdoš M, et al. Determination of operationally defined fractions of aluminium in reference materials and acid attacked environmental samples[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 540(1):33–43.
- [18] Simón M, Ortiz I, García I, et al. Pollution of soils by the toxic spill of a pyrite mine (Aznalcóllar, Spain)[J]. *Science of the Total Environment*, 1999, 242(1):105–115.
- [19] 王莉霞, 陈同斌, 宋波, 等. 广西环江流域硫污染农田的土壤酸化与酸性土壤分布[J]. *地理学报*, 2008, 63(11):1179–1188.
WANG Li-xia, CHEN Tong-bin, SONG Bo, et al. Spatial distribution of acid soils in the Huanjiang River Valley Guangxi[J]. *Acta Geographica Sinica*, 2008, 63(11):1179–1188.
- [20] Blake L, Goulding K, Mott C, et al. Changes in soil chemistry accompanying acidification over more than 100 years under woodland and grass at Rothamsted Experimental Station, UK[J]. *European Journal of Soil Science*, 1999, 50(3):401–412.
- [21] Ulrich B. An ecosystem approach to soil acidification[M]. Springer, 1991.
- [22] 徐仁扣, 赵安珍, 姜军. 酸化对茶园黄棕壤 CEC 和粘土矿物组成的影响[J]. *生态环境学报*, 2011, 20(10):1395–1398.
XU Ren-kou, ZHAO An-zhen, JIANG Jun. Effect of acidification on CEC and mineral compositions of yellow brown soils in tea gardens[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2011, 20(10):1395–1398.
- [23] 徐明岗, 曾希柏, 李菊梅. pH 对砖红壤和黄棕壤 Cu^{2+} 吸附与解吸的影响[J]. *土壤通报*, 2005, 36(3):349–351.
XU Ming-gang, ZENG Xi-bai, LI Ju-mei. Effect of pH on adsorption and desorption of Cu^{2+} in latersol and yellow brown earth[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2005, 36(3):349–351.
- [24] 王存龙, 郑伟军, 王红晋, 等. 山东烟台环境介质中重金属元素富集特征及与酸化土壤的关系[J]. *岩矿测试*, 2012, 31(2):361–369.
WANG Cun-long, ZHENG Wei-jun, WANG Hong-jin, et al. Soil acidification for environmental media in Yantai of Shandong Province[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2012, 31(2):361–369.
- [25] 周国华, 谢学锦, 刘占元, 等. 珠江三角洲潜在生态风险: 土壤重金属活化[J]. *地质通报*, 2004, 23(11):1088–1093.
ZHOU Guo-hua, XIE Xue-jin, LIU Zhan-yuan, et al. Potential ecological risk assessment of heavy metal in soils in the Zhujiang River delta: Heavy metal activation in soils[J]. *Geological Bulletin of China*, 2004, 23(11):1088–1093.
- [26] 王浩, 章明奎. 有机质积累和酸化对污染土壤重金属释放潜力的影响[J]. *土壤通报*, 2009, 40(3):538–541.
WANG Hao, ZHANG Ming-kui. Effects of organic matter accumulation and acidification on release potential of heavy metals from polluted soils[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2009, 40(3):538–541.
- [27] 黄游, 陈玲, 李宇庆, 等. 模拟酸雨对污泥堆肥中重金属形态转化及其环境行为的影响[J]. *生态学杂志*, 2006, 25(11):1352–1357.
HUANG You, CHEN Ling, LI Yu-qing, et al. Effects of simulated acid rain on form transformation and environmental behaviors of heavy metals in amended sludge compost[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2006, 25(11):1352–1357.
- [28] 黄晓武, 刘杰, 张学洪, 等. 不同化肥对水稻土中 Cu 吸附行为的影响[J]. *生态与农村环境学报*, 2011, 27(1):29–33.
HUANG Xiao-wu, LIU Jie, ZHANG Xue-hong, et al. Effects of fertilizers on Cu adsorption in paddy soil[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2011, 27(1):29–33.
- [29] 林蕾, 陈世宝. 土壤中锌的形态转化影响因素及有效性研究进展[J]. *农业环境科学学报*, 2012, 31(2):221–229.
LIN Lei, CHEN Shi-bao. Transformation and influence factors of speciation of zinc in soils and its effect on zinc bioavailability: A review[J]. *Journal of Agro-Environmental Science*, 2012, 31(2):221–229.