

土壤累积酸化对鼎湖山马尾松林物质元素迁移规律的影响

刘菊秀, 周国逸

(中国科学院 华南植物园, 广东 广州 510650)

摘要: 自然酸沉降环境下, 土壤酸化是一个逐步累积的过程。在土壤被累积酸化影响下, 鼎湖山马尾松林土壤物质元素 K、Na、Ca、Mg、P、Fe、Mn、Cu 和 Al 的迁移变化规律与对照相比发生改变。土壤中, 交换性 K^+ 、有效 Fe、有效 Cu 含量持续上升; 总 P、活性 Al 含量下降; 交换性 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量开始时明显下降, 后又稍有上升; 有效 Mn 变化不大。土壤淋洗液中, K^+ 、 Na^+ 含量持续下降; Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量开始时下降, 后趋于缓和; 总 P、Fe、Cu、Mn 和 Al 含量持续上升。酸沉降对土壤有效 Fe、Mn 和活性 Al 以及土壤淋洗液中 Mg^{2+} 、Mn 和 Al 含量有显著影响。在雨季, 马尾松叶片中 Ca、Mg 元素随处理的酸雨酸度的增加, 含量下降, 马尾松生长应该注意是否缺 Mg 和出现 Al 毒。在酸沉降累积影响下, 鼎湖山马尾松林最终将容易出现因土壤养分 Mg、P、Cu 缺乏和微量元素 Fe 及有毒元素 Al 的活化而导致的养分失衡状况的发生。

关键词: 土壤酸化; 鼎湖山; 马尾松林; 元素迁移; 影响

中图分类号: Q948 **文献标识码:** A

LIU Ju-xiu, ZHOU Guo-yi (*South China Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China*)

Effects of cumulative acidification of soil on element transfer in *Pinus massoniana* Lamb. forest at Dinghushan. Journal of Zhejiang University (Agric. & Life Sci.), 2005, 31(4): 381-391

Abstract: Under the condition of natural acid deposition, the soil will be acidified gradually. Due to cumulative acidification of soil, transfer dynamics of K, Na, Ca, Mg, P, Fe, Mn, Cu and Al in the soil of mason pine forest at Dinghushan were changed, compared with the control. The exchangeable K content and available Fe and Cu content increased steadily, whereas available P and activated Al decreased, which was accompanied by earlier decrease and later increase in exchangeable Ca and Mg. Soil available Mn content was relatively stable. Total K and Na content steadily reduced in the soil leachate, with the Ca and Mg content tending to decrease at first and then remaining stable. Compared with the transfer dynamics of K and Na, changes in total P, Fe, Cu, Mn and Al concentrations in the soil leachate showed a contrary tendency. It is concluded that concentrations of available Fe, Mn and Al in soil and Mg, Mn and Al in the soil leachate in mason pine forest at Dinghushan were heavily affected by acid deposition. In rainy season, Ca and Mg content of pine leaves in mason pine forest exposed to simulated acid rain decreased with increasing acidity of simulated acid rain. It deserves our concern

收稿日期: 2003-10-21

基金项目: 广东省自然科学基金(04002320); 中科院华南植物园园长基金(2004-2139); 中科院知识创新工程重要方向项目(KSCXZ-SW-120)。

作者简介: 刘菊秀(1975—), 女, 湖南嘉禾人, 博士, 助理研究员, 主要从事植物环境生态学研究。Tel: 020-37252615; E-mail: ljxiu@scbg.ac.cn.

whether Mg and P will be deficient in mason pine forest. Exposure to acid deposition would probably lead to imbalance of nutrient elements in soil of the mason pine forest due to excessive decrease in Mg, P and Cu and activation of Al and Fe in soil.

Key words: soil acidification; Dinghushan; *Pinus massoniana* forest; element transfer; effect

王文兴(1997)^[11]等的研究表明,中国南方已成为继欧美之后的第三大酸沉降区。在酸沉降影响下,过去几十年里中国土壤已发生大面积酸化(Dai *et al*, 1998; Liao *et al*, 1998; Larssen *et al*, 1999)^[2~4]。虽然由于工厂烟气脱硫等技术的应用,SO₂ 排放量的增长率比往年有所下降,但总的排放量还是在持续增加的;另一方面,由于化学肥料的大面积施用和化石燃料使用量的持续增加,在最近几十年里 NO_x 的排放量增长很快^[5],因此酸雨在我国将来还依然是一个十分严重的问题,酸雨导致的土壤酸化必须引起我们重视。Larssen *et al* (2000)^[6]运用 MAGIC 模型研究就表明,目前中国的土壤酸化率增长很快。土壤酸化的结果,主要是使土壤养分 Ca、Mg、K、P 流失(Oene, 1992; Baba *et al*, 1995)^[7,8],与此同时, N 沉降量的增加,植物可吸收 N 增加,导致植物对营养离子的需要量增加,这样使土壤出现养分贫瘠;另一方面,在酸沉降影响下,重金属和 Al 等元素活化(Derome *et al*, 1998; Michopoulos, 1999)^[9,10],这些元素在土壤里有效成分含量增加,植物吸收量加大,在这两方面的作用下使植物吸收更多的有毒元素和较少的养分元素而导致植物生长不良,整个生态系统物质元素长期的平衡受到破坏。

在国外,酸沉降影响下森林生态系统养分失调问题早被得到重视(Schulze, 1989; Thelin *et al*, 1998)^[11,12]。Makarovh 和 Kiseleva (1995)^[13]认为俄罗斯西北部森林高 N 沉降,导致了 K、Ca、Mg 流失加快,营养不平衡。Huntington 等人(2000)^[14]对美国东南部森林生态系统 Ca 元素的生物地化循环总平衡问题进行了研究,结果发现酸沉降影响下,这些地方 Ca 流失导致的养分失衡将威胁森林生产力的维持。在瑞典南部云杉林也因 N 和 S 的沉降出现了营养的不平衡。^[15] Curtin 和 Smillie (1995)^[16]甚至认为一个

简单的方法预测盐基离子的比例问题可以作为植物是否健康的诊断。

马尾松是森林演替过程中的先锋树种,具有高木材产量的性质,是我国南方造林的传统树种。马尾松适合生长在微酸性的土壤中,然而随着土壤的进一步累积酸化,马尾松林养分含量是否平衡呢?上世纪八十年代初,广东省的“十年绿化广东”造林计划获得了巨大成功,但二十年后的今天,当年绿化起来约占全省森林面积 56% 的马尾松林却生态效益不佳,土壤累积酸化是否是马尾松生态效益不佳的原因之一呢?本文从土壤累积酸化后主要物质元素在土壤-水-植物体之间的迁移变化规律上阐述了土壤累积酸化对马尾松林生态系统养分元素平衡的影响,为中国南方纯针叶林的改造和优化及生态公益林的建设 and 营造提供科学依据。

1 研究地概况与研究方法

1.1 研究地概况

鼎湖山位于广东省境内,东距广州 86 km,南临西江 3 km,西离肇庆市 18 km,居于东经 112°30'39" ~ 112°33'41" E,北纬 23°09'21" ~ 23°11'30" N。鼎湖山属南亚热带季风气候,年平均气温 20.9℃,最冷月(1月)和最热月(7月)的平均温度分别为 12.6℃ 和 28.0℃,年均降雨量和蒸发量分别为 1929 mm 和 1115 mm,4~9 月为湿季,10 月至次年 3 月为旱季,干湿季明显,年均相对湿度 81.5%。

马尾松林为鼎湖山森林演替的早期林型,林龄约为 50 a。林内土壤为赤红壤,土层较浅,一般不超过 30 cm, pH 值为 4.5~5.0。马尾松林冠层树种主要为马尾松,还有少量的桉树。

1.2 研究材料和方法

1.2.1 实验设计

土壤和幼苗准备:于 2000 年 9 月在鼎湖

山马尾松林挖取 0~10 cm 土壤(主要元素含量见表 1), 混合均匀, 各称取 6 kg 土壤装盆, 共装

20 盆, 同时在针叶林中选取大小相差不远的马尾松 20 株.

表 1 鼎湖山马尾松叶林 0~10 cm 土壤剖面主要元素含量(n=20)

Table 1 The major element concentrations in 0-10 cm soil layer in monsoon evergreen broad-leaved forest at Dinghushan

参数	pH	交换性盐基离子				NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
		K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺		
平均值 ±标准差	3.38 ±0.1	45.11 ±10.0	15.79 ±7.1	599.5 ±82.8	63.15 ±11.8	59.86 ±34.3	7.18 ±1.2

参数	物质元素有效成分					活性 Al
	Cu	Fe	Mn	Zn	P	
平均值 ±标准差	0.87 ±0.1	92.83 ±14.1	10.29 ±4.1	8.68 ±2.8	3.74 ±0.4	986.8 ±89.3

实验过程:对幼苗进行对应土壤盆栽,成活后分成五组,每组 4 盆. 其中一组作对照,每周直接来源于鼎湖山天湖的天然湖水(pH 为 4.25~5.38)淋洗一次. 其它组每周用天然湖水配制的模拟酸雨淋洗土壤 1 次. 模拟酸雨的 pH 值分别为 4.40、4.00、3.52、3.05. 每盆淋洗量为 800 mL(淋洗液刚好够水样分析用). 模拟酸雨的配制是用 H₂SO₄:HNO₃=1:1 的混合酸液进行调节. 根据本文的设想,所有的淋洗液都直接淋洒到土壤表面,而不是淋洒到植株上.

分析材料来源:土壤:于 2000 年 10 月和 2001 年 1 月、7 月、10 月以及 2002 年 1 月、7 月进行采样,分别代表本底、淋洗 3 个月、淋洗 9 个月、12 个月、15 个月和 21 个月后的土壤. 采样后,自然风干并磨成 60 目,进行化学分析.

土壤淋洗液:分别在 2001 年 4 月(酸雨淋洗后 6 个月)、7 月(酸雨淋洗后 9 个月)、10 月(酸雨淋洗后 12 个月)、2002 年 1 月(酸雨淋洗后 15 个月)、2002 年 4 月(淋洗后 18 个月)和 2002 年 7 月(淋洗后 21 个月)直接用天然湖水淋洗盆内土壤,在盆下收集淋洗液过滤后装瓶,拿回实验室分析.

植物叶片:于 2001 年 9 月(酸雨淋洗土壤后 11 个月)、2002 年 1 月(酸雨淋洗土壤后 15 个月)和 2002 年 7 月(淋洗后 21 个月)进行采样,带回实验室进行叶片主要元素含量分析.

1.2.2 分析方法 土壤 pH 用 KCl 盐提(水土比为 2.5:1)后用 pH 计测定,土壤交换

性 K、Na、Ca、Mg 以及有效 Fe、Mn、Cu 和 Zn 用原子吸收分光光度计分析,有效 P 用碳酸氢钠浸提—钼锑抗比色法、活性铝用酸性草酸铵缓冲液提取 ICP-AES 法测定. 土壤水样品中 pH 值用 pH 计测定, K、Na、Ca、Mg、Cu、Fe、Mn 用原子吸收光谱分析,总 P 用过硫酸钾氧化—钼蓝比色法、总 Al 用铝试剂比色法测定. 土壤和水样品中 NO₃⁻ 都用酚二磺酸比色法(S24 型)分析,SO₄²⁻ 都用铬酸钡分光光度法测定. 植物叶片中, Ca、Mg、Cu、Zn、Fe、Mn 用原子吸收光度法分析,样品用 K₂SO₄-H₂O₂ 消化后, N 用扩散法、P 用钼锑抗分光光度法、K 用火焰原子发射法分析,样品用硝酸—高氯酸消煮后,可溶性 Al 用铝试剂比色法、S 用硫酸钡比浊法测定.

用 Microsoft Excel 进行数据处理. 用 SAS 软件进行相关关系分析、显著性差异检验等.

2 结果与分析

2.1 持续酸雨影响下对土壤和土壤水中 pH 值的影响

土壤 pH 值是表征土壤化学性质的一个重要参数. 在酸雨影响下,土壤 pH 值降低,土壤酸度加大. 从图 1 可以看出,在模拟酸雨的累积影响下,鼎湖山马尾松林土壤 pH 值发生一定程度的变化(图 1A),土壤淋洗液 pH 值同时也发生变化(图 1B).

马尾松林表层土壤 pH 值很低,在 4.00 以下,然而在酸度为 4.00、3.52、3.05 的模拟酸雨累积影响下,pH 值依然迅速降低,且酸雨酸度越大,下降速率越快,在 2002 年 7 月采样中,出现了 2.92 的极低值.对不同处理之间进行差异显著性比较后发现,不同处理之间并无显著性差异(表 2),说明酸沉降对马尾松林土壤 pH 值有一定影响,但不显著.

对应于土壤 pH 值的变化,土壤淋洗液 pH 值波动很大,但它主要受季节影响.在雨季,由于雨水对土壤的集中冲刷,土壤淋洗液 pH 值

相对较高.在旱季,由于雨水较少,土壤淋洗液 pH 值较低.同一处理不同年的同一时期比较,各处理 pH 值都有所降低,但变化不是很大,表明土壤有一定的酸缓冲能力.对不同处理之间比较,除对照和 pH 值为 4.4 的酸雨差异不明显外,其它各处理之间差异非常显著(表 3),酸雨的累积影响没有对土壤 pH 值产生显著性影响,但对土壤淋洗液 pH 值影响很大,在高酸度酸雨影响下,土壤淋洗液中 H^+ 离子含量迅速升高,土壤粘粒中没有足够阳离子与 H^+ 离子进行替换.

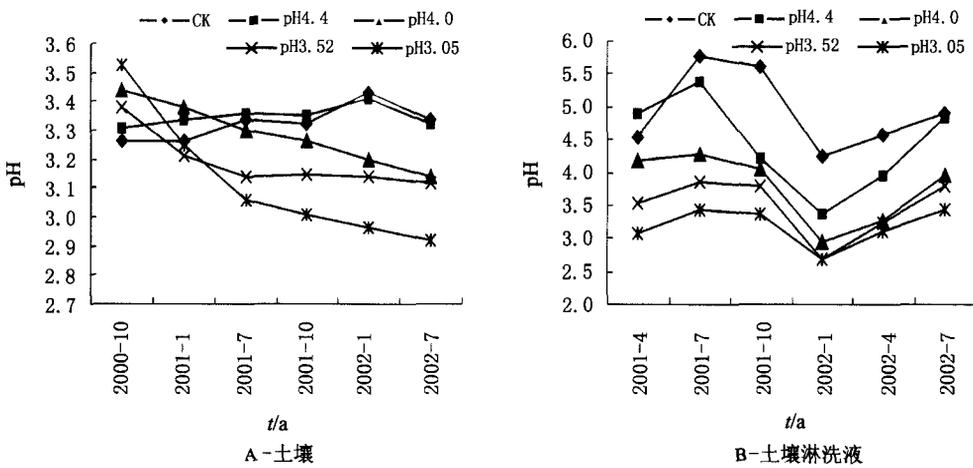


图 1 持续酸雨影响下土壤酸度与土壤淋洗液的酸度变化

Fig. 1 The durative effects of SAR on the changes of soil acidity and soil leachate acidity

2.2 持续酸雨影响下土壤和土壤水中元素 K、Na、Ca、Mg、P 含量的变化

模拟酸雨对鼎湖山马尾松林土壤长期的累积酸化,导致了土壤中养分元素迁移规律发生改变.其中图 2A 为元素 K、Na、Ca、Mg 和 P 的有效成分在土壤中的变化情况,图 2B 为元素 K、Na、Ca、Mg 和 P 在土壤淋洗液中的变化情况.从图中可以看出,不同元素在长期酸雨累积影响下表现出不同的迁移变化规律.

2.2.1 K 各处理随着时间的推移,土壤交换性 K^+ 离子含量不仅未下降,且持续上升(图 2),其主要原因是因为鼎湖山马尾松林土壤全 K 含量高(骆伯胜等,1990)^[17],随着时间推移,土壤风化促进了土壤交换性 K^+ 离子的释放,导致土壤交换性 K^+ 离子含量的升高,且酸雨的累积加入也同时会促进土壤的风化(陈建芳

等,1996)^[18].不同处理之间进行比较,交换性 K^+ 离子含量无显著性差异(表 2),表明酸沉降对鼎湖山马尾松林土壤交换性 K^+ 无统计上的显著性影响.

对应于土壤交换性 K^+ 含量的上升,土壤淋洗液中 K 随着时间延长,含量下降,表明伴随着土壤阴离子的流失,K 的流失量在减小,这也是土壤交换性 K^+ 含量能保持上升的原因之一.不同处理之间土壤淋洗液中 K 含量无显著性差异(表 3),酸雨的累积加入并没有使土壤 K 流失量加大.

与对照相比,生长在高酸度酸雨累积酸化土壤中的马尾松叶片 K 含量有升高趋势(表 4).土壤中交换性 K 含量上升,土壤淋洗液中 K 含量降低,叶片元素 K 含量上升,这就表明酸沉降影响下,在所研究的时间范围内,鼎湖山

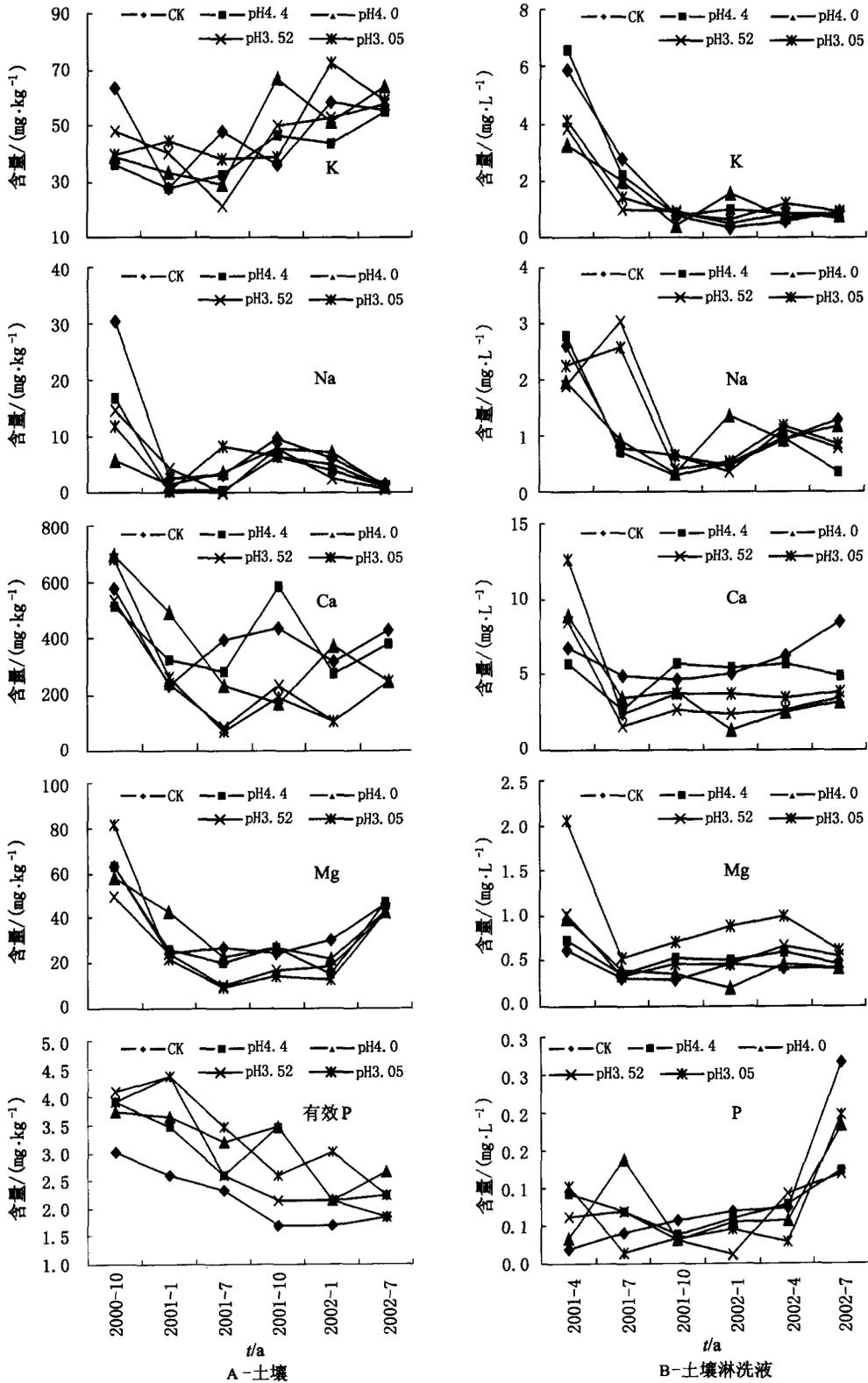


图 2 持续酸雨影响下土壤交换性 K、Na、Ca、Mg 和有效 P 与土壤淋洗液中 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 和可溶性 P 的变化
 Fig. 2 The durative effects of SAR on the concentration changes of exchangeable K, Na, Ca, Mg and available P in the soil and K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ and soluble P in the soil leachate

马尾松的生长无 K 缺乏现象的发生。

2.2.2 Na 从图 2 看出,随着时间推移,土壤交换性 Na^+ 含量开始明显下降,后稍有上升,接着又有所下降,土壤淋洗液中 Na 含量则持续下降。不同处理间比较,土壤交换性 Na^+ 和土壤淋洗液中 Na 含量都无显著差别,酸沉降对鼎湖山马尾松林 Na 元素含量没有统计上的显著影响。

2.2.3 Ca 同一处理不同年的同一时期比较后发现,土壤交换性 Ca^{2+} 含量开始时下降,后又稍有上升趋势(图 2A)。对应于土壤中交换性 Ca^{2+} 含量的变化,土壤淋洗液中 Ca 的含量也是开始时下降,后趋于缓和(图 2B)。虽然从表 2、3 和图 2 都可以看出,模拟酸雨酸度越大,土壤交换性 Ca^{2+} 含量和土壤淋洗液中 Ca 含量相对越小,但各处理间进行差异显著性检验,差异并不显著,酸沉降对鼎湖山马尾松林 Ca 含量无统计上的显著性影响。

在旱季,土壤的不同处理状况对马尾松叶片 Ca 元素含量影响不大,然而在雨季,生长在高酸度酸雨累积影响中的马尾松叶片 Ca 含量相对较低(表 4),因而在酸沉降影响下,雨季应关注马尾松叶片 Ca 元素是否缺乏。酸沉降影响下,马尾松叶片 Ca 含量降低,这与张萍等(1995)^[19]在重庆南山的研究结果不一致。

2.2.4 Mg 土壤交换性 Mg^{2+} 含量随着时间推移,开始含量下降,后含量又上升,当土壤刚开始受到酸雨影响时, H^+ 与吸附在土壤颗粒表面的 Mg^{2+} 交换,使土壤交换性 Mg^{2+} 含量迅速下降,随着酸雨对土壤的继续影响促进了土壤矿物风化,土壤矿物的风化足以弥补 Mg 的流失导致了土壤交换性 Mg^{2+} 含量的增加。各处理之间进行比较,差异不显著(表 2)。土壤淋洗液中 Mg 含量开始也是下降,后趋于缓和。不同处理之间比较,差异非常显著(表 3),酸雨酸度越大,土壤淋洗液中 Mg 含量越高,表明有更多的 Mg 流失,岑慧贤等(2001)^[20]运用土柱法研究模拟酸雨对土壤盐基淋溶影响时也发现,模拟酸雨促进土壤 Mg^{2+} 的大量流失。酸沉降对鼎湖山马尾松林土壤交换性 Mg^{2+} 的流失量具有严重影响,我们应注意在严重酸沉降影响下,鼎湖山马尾松林土壤是否会出现养分 Mg 的缺乏。

马尾松叶片元素 Mg 含量变化与 Ca 相似,表现在雨季,高酸度酸雨对土壤的累积酸化使生长在其中的马尾松叶片含相对较低的 Mg。

2.2.5 P 从图 2A 看出,随着时间推移,土壤有效 P 含量下降非常明显。对应于土壤有效 P 含量的降低,土壤淋洗液中 P 含量却持续上升,表明有更多的 P 被流失。鼎湖山马尾松林土质中 P 含量低(何金海等,1982)^[21],土壤 P 的进一步流失将对森林生态系统的健康产生一定程度的影响。各处理之间进行比较,不管土壤有效 P 含量还是土壤淋洗液中总 P 含量,差异并不显著,表明酸沉降不是鼎湖山马尾松林土壤有效 P 含量降低的主要原因。由于马尾松林土壤本身含 P 量低,而植物的迅速生长消耗大量的有效 P,这样就导致土壤 P 含量降低。

与对照相比,生长在累积酸化土壤中的马尾松叶片 P 元素含量降低,由于土壤有效 P 在酸沉降影响下含量降低,而流失量却仍加剧,因而土壤中应特别关注是否缺 P。

2.3 持续酸雨影响下土壤和土壤水中元素 Fe、Mn、Cu、Al 含量的变化

在模拟酸雨对鼎湖山马尾松林土壤的累积影响下,土壤有效 Fe、Mn、Cu 和活性 Al 含量的迁移变化规律是不同的。图 3A 是 Fe、Mn、Cu、Al 这 4 中元素的有效成分在土壤中随着时间延续的迁移变化情况;图 3B 是 Fe、Mn、Cu、Al 这 4 种元素的可溶性成分在土壤淋洗液中的迁移变化情况。

2.3.1 Fe 从图 3 看出,随着时间推移,鼎湖山马尾松林土壤有效 Fe 含量上升非常明显,模拟酸雨酸度越大,有效 Fe 含量上升越为明显,在酸雨的累积影响下,土壤迅速风化,更多的有效 Fe 释放出来。各处理之间比较,土壤有效 Fe 含量差异显著(表 2),表明酸沉降对鼎湖山马尾松林土壤 Fe 的活化有显著影响。土壤中 Fe 的活化也导致了土壤淋洗液中 Fe 含量的上升,越来越多的 Fe 被流失。然而,相对于土壤中有效 Fe 和土壤淋洗液中 Fe 离子含量的上升,马尾松叶片元素 Fe 含量并没有上升趋势(表 4)。

2.3.2 Cu 土壤有效 Cu 的变化与有效 Fe 相似,随着时间推移,含量上升,土壤淋洗液中

Cu 含量变化也是如此,但 Cu 含量的上升不如 Fe 上升反应快,且各处理之间比较,差异并不显著,酸沉降对 Cu 的活化不如 Fe 的活化明显. 谢思琴等(1991)^[22]的研究也表明,随着模

拟酸雨酸度增加,土壤淋洗液中 Cu 含量明显增加,模拟酸雨对 Cu 形态影响较为显著. 马尾松林土壤中 Cu 的活化并没有使之在马尾松叶片中累积(表 4).

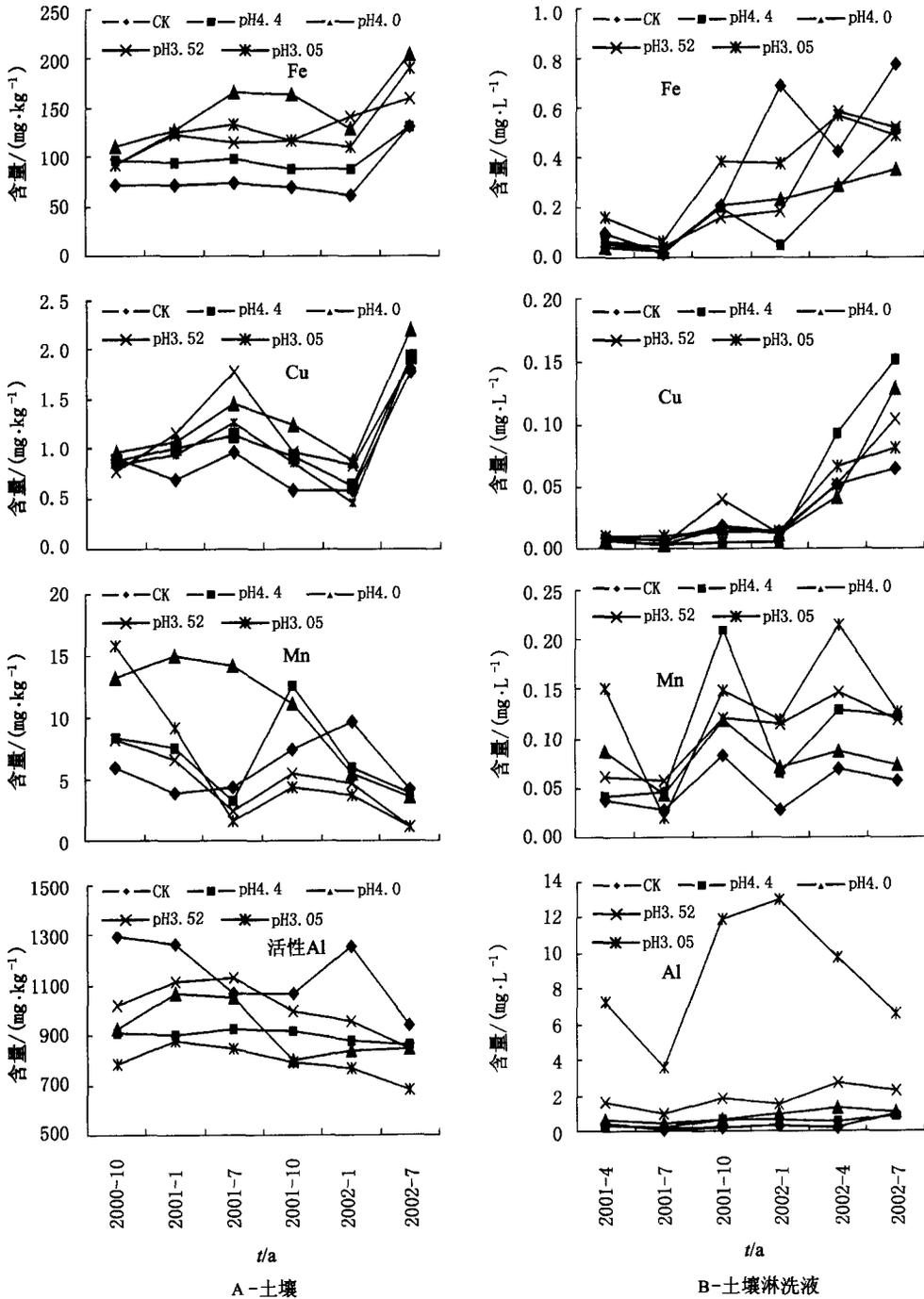


图 3 持续酸雨影响下土壤有效 Fe、Mn、Cu 和活性 Al 含量与土壤淋洗液中 Fe、Mn、Cu 和 Al 离子含量的变化规律
 Fig. 3 The durative effects of SAR on the concentration changes of available Fe, Mn, Cu and activate Al in the soil and the contents of soluble Fe, Mn, Cu and Al in the soil leachate

表 2 不同浓度梯度酸雨淋洗下马尾松林土壤各化学成分的平均值
Table 2 Total average values of soil parameters treated by different acidity of SAR in *Pinus massoniana* forest at Dinghushan

模拟酸雨	pH	交换性盐基离子					元素有效成分					活性 Al	
		K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Fe	Mn	Cu	Zn		P
CK	3.325 a	41.769 a	8.441 a	397.44 a	35.856 a	6.193 a	6.044 a	80.159 a	5.869 a	0.915 a	12.421 a	2.195 a	1146.5 a
pH4.4	3.348 a	40.170 a	4.853 a	391.68 a	32.880 a	7.383 a	9.145 a	99.489 b	6.927 a	1.082 a	10.762 a	2.970 a	900.5 b
pH4.0	3.287 a	47.307 a	3.772 a	365.88 a	35.856 a	9.613 a	11.032 a	150.569 c	16.416 ab	1.297 a	10.676 a	3.142 a	1089.5 b
pH3.52	3.190 a	44.928 a	5.060 a	238.84 a	26.976 a	14.743 a	8.217 a	125.048 cd	4.781 b	1.225 a	6.453 b	2.862 a	1010.8 b
pH3.05	3.172 a	48.633 a	5.428 a	318.60 a	30.528 a	25.342 b	22.933 a	127.959 c	5.972 b	1.041 a	4.492 c	3.268 a	792.3 c

注:相同字母表示没有显著性差异($P < 0.05, n = 24$)。

表 3 不同浓度梯度酸雨淋洗下马尾松林土壤淋洗液各化学成分的总平均值
Table 3 Total average values of soil leachate parameters treated by different acidity of SAR in *Pinus massoniana* forest at Dinghushan

模拟酸雨	pH	K	Na	Ca	Mg	可溶性 P	Fe	Mn	Cu	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Al
CK	4.938 a	1.882 a	1.122 a	6.843 a	0.426 a	0.0880 a	0.370 a	0.101 a	0.0267 a	10.058 a	0.837 a	0.369 a
pH4.4	4.448 a	2.008 a	0.933 a	5.048 a	0.531 b	0.0768 a	0.189 a	0.151 a	0.0441 a	15.798 b	0.989 a	0.542 a
pH4.0	3.778 b	1.628 a	1.113 a	3.890 a	0.470 b	0.0825 a	0.192 a	0.166 a	0.0346 a	17.377 b	0.976 a	0.838 b
pH3.52	3.476 c	1.316 a	1.305 a	3.541 a	0.579 bc	0.0642 a	0.278 a	0.170 a	0.0361 a	23.735 c	0.981 a	1.836 c
pH3.05	3.184 d	1.542 a	1.291 a	4.963 a	0.963 c	0.0702 a	0.340 a	0.264 b	0.0324 a	67.917 d	4.831 b	8.708 d

注:相同字母表示没有显著性差异($P < 0.05, n = 24$)。

表 4 土壤累积酸化对马尾松叶片元素含量的影响

时间	模拟酸雨	N/%	P/%	K/%	Al/%	S/%	Ca/%	Mg/%	Cu/(mg·kg ⁻¹)	Zn/(mg·kg ⁻¹)	Fe/(mg·kg ⁻¹)	Mn/(mg·kg ⁻¹)	Ca/Al (摩尔比)	$x \pm SD, n = 3$
2002-1	CK	1.364 ± 0.12	0.065 ± 0.00	0.234 ± 0.01	0.015 ± 0.00	0.094 ± 0.00	1.005 ± 0.07	0.078 ± 0.01	4.33 ± 0.20	170.4 ± 52.10	63.83 ± 8.96	297.4 ± 46.3	45.19	
	pH4.4	1.419 ± 0.13	0.059 ± 0.00	0.256 ± 0.02	0.014 ± 0.00	0.167 ± 0.00	0.915 ± 0.05	0.086 ± 0.01	4.52 ± 0.36	273.4 ± 25.10	45.32 ± 2.36	503.9 ± 35.26	44.08	
	pH4.0	1.2 ± 0.11	0.05 ± 0.00	0.21 ± 0.05	0.014 ± 0.00	0.117 ± 0.09	1.604 ± 1.01	0.085 ± 0.00	3.5 ± 0.65	290 ± 69.17	26.13 ± 4.21	562 ± 86.23	77.28	
	pH3.5	1.532 ± 0.05	0.052 ± 0.06	0.358 ± 0.10	0.016 ± 0.00	0.156 ± 0.05	1.171 ± 0.14	0.063 ± 0.00	1.38 ± 0.08	195.6 ± 48.21	37.58 ± 4.63	258.2 ± 79.25	49.36	
	pH3.05	2.228 ± 1.25	0.058 ± 0.02	0.321 ± 0.15	0.015 ± 0.00	0.184 ± 0.03	1.123 ± 0.29	0.073 ± 0.04	2.13 ± 0.10	133.6 ± 24.13	57.55 ± 9.68	295.5 ± 58.62	50.50	
2002-7	CK	1.027 ± 0.09	0.068 ± 0.00	0.319 ± 0.05	0.016 ± 0.00	0.066 ± 0.01	0.455 ± 0.01	0.065 ± 0.00	8.31 ± 0.89	118.7 ± 23.4	40.07 ± 6.35	141.5 ± 25.9	19.18	
	pH4.4	1.026 ± 0.03	0.063 ± 0.00	0.318 ± 0.01	0.019 ± 0.00	0.066 ± 0.00	0.366 ± 0.03	0.052 ± 0.00	5.33 ± 0.21	127 ± 12.45	26.65 ± 1.28	184.9 ± 28.91	12.99	
	pH4.0	1.057 ± 0.03	0.067 ± 0.02	0.283 ± 0.12	0.019 ± 0.00	0.055 ± 0.01	0.367 ± 0.04	0.048 ± 0.01	5.67 ± 0.69	131 ± 41.21	28.08 ± 2.38	193.2 ± 48.01	13.03	
	pH3.5	1.293 ± 0.08	0.065 ± 0.03	0.418 ± 0.07	0.019 ± 0.03	0.082 ± 0.01	0.308 ± 0.11	0.045 ± 0.01	6.66 ± 1.28	112.4 ± 29.56	31.78 ± 6.45	179.6 ± 57.28	10.93	
	pH3.05	1.393 ± 1.00	0.05 ± 0.01	0.371 ± 0.08	0.018 ± 0.00	0.084 ± 0.02	0.209 ± 0.10	0.039 ± 0.01	6.76 ± 0.12	84.18 ± 25.13	43.24 ± 10.20	143 ± 42.21	7.83	

2.3.3 Mn 随着时间延续, 土壤有效 Mn 含量年间比较如图 3A 所示, 各处理有效 Mn 含量变化不大, 但土壤淋洗液中 Mn 含量逐渐上升. 土壤淋洗液中 Mn 含量上升容易造成对根系的毒害, 从而影响植物的正常生长. 不同处理之间比较, 土壤有效 Mn 和土壤淋洗液中 Mn 的含量都有一定差异, 酸沉降促进土壤中 Mn 的活化. 土壤中 Mn 活化导致了 Mn 在马尾松叶片内的累积, 从表 4 可以看出, 生长在酸雨累积影响土壤中的马尾松叶片 Mn 含量明显高于对照.

2.3.4 Al 在酸性土壤中, Al 毒是限制植物生长的一个非常重要的因子 (Kay *et al.*, 1998)^[23]. 在酸沉降影响下, 土壤 Al 活化严重, 使土壤水中 Al 含量明显上升, 因而限制植物的生长. 从图 3 看出, 在模拟酸雨对马尾松林土壤的累积酸化影响下, 虽然土壤中活性 Al 含量稍有下降, 但土壤淋洗液中 Al 含量却上升明显, 尤其是在酸度为 pH3.05 的模拟酸雨累积影响下, 土壤淋洗液中测得的 Al 含量有时高达 10 mg/L 以上. 各处理之间比较, Al 含量都差异显著, 表明了酸沉降对土壤 Al 活化具有严重的影响. 模拟酸雨影响下土壤 Al 活化使其在马尾松叶片中含量稍有上升, 尤其在雨季表现明显 (表 4), 周国逸等 (1995)^[24] 用模拟酸雨的土壤淋洗液对马尾松幼苗生长影响研究时也发现, 模拟酸雨酸度增加, 马尾松叶片 Al 含量持续增加. 铝中毒是重庆南山马尾松林衰亡的主要原因 (杜晓明, 1996)^[25], 因而, 在强酸性降水情况下, 鼎湖山马尾松林也应特别关注是否会受到铝毒影响.

2.4 持续酸雨影响下对马尾松叶片元素含量的影响

在模拟酸雨累积酸化土壤的背景下, 分别在雨季 (2002 年 7 月) 和旱季 (2002 年 1 月) 对马尾松叶片进行元素含量测定, 结果发现, 在不同处理情况下, 叶片元素 N、S、Ca、Mg、Zn、Fe 和 Mn 含量在旱季都高于雨季, 而其它元素 P (P 在 pH3.05 的酸雨累积土壤的情况下除外)、K、Al 和 Cu 含量则都是旱季低于雨季 (表 4), 这可能与土壤粘粒对离子吸附顺序和土壤粘粒中这些元素含量的多少等因素有关. 马尾

松叶片元素 Ca、Mg 等含量在雨季和旱季的差别随着处理土壤酸雨酸度的加大有上升趋势, 在高酸度酸雨处理土壤状况下, 更多阳离子被流失而使叶片含量显著降低. 在雨季 (2002 年 7 月), 马尾松叶片中 Ca、Mg 元素随处理的酸雨酸度的增加, 含量下降. 在同一季节采样则发现, 随着酸雨酸度增加, 马尾松叶片中元素 N、S 上升, Cu 下降, 其它元素含量没有非常明显的持续上升或下降趋势. 叶片组织 Ca/Al 比较, 雨季在模拟酸雨酸度 < 3.5 的酸雨累积影响土壤状况下, 马尾松叶片 Ca/Al < 12.5 (表 4), 表明马尾松有 50% 危害的可能性 (Cronan & Grigal, 1995)^[26]. 刘厚田等 (1988)^[27] 比较了重庆南山重灾区、轻灾区和正常区马尾松针叶中元素的含量, 结果发现, Ca、K、Mg、P 和 Zn 在灾区针叶内含量与正常区相近; 灾区针叶内的 Al 和 Fe 含量比正常区高得多, Mn 和 Co 的含量则比正常区低得多, 马尾松营养失调是导致马尾松死亡的原因. 通过对鼎湖山马尾松林马尾松针叶与重庆南山重灾区的针叶元素含量相比较发现, 马尾松针叶中 Al、Zn 含量显著高于测定的重庆重灾区马尾松叶片的 Al、Zn 含量; K、P 低于重庆南山各区含量; Mg、Fe 的含量显著低于重庆各区马尾松叶片的 Mg、Fe 含量; 在雨季, Ca 含量低于各区含量; Mn 与灾区相差不大. 鼎湖山马尾松林马尾松生长应该注意是否缺 Mg 和出现 Al 毒.

2.5 讨论

2.5.1 目前的研究表明, 酸雨对鼎湖山马尾松林土壤的累积影响不会导致土壤交换性 K 含量的明显持续降低. 由于鼎湖山本身土壤含 Mg 和 P 量低, 而酸沉降对土壤淋洗液中 Mg^{2+} 含量有显著影响, 土壤淋洗液总 P 含量随着酸雨对土壤的累积影响持续上升, 因而在酸沉降影响下, 应注意观察土壤是否会出现 Mg 和 P 的缺乏.

2.5.2 在 pH 值为 3.05 的模拟酸雨处理下的土壤对应的土壤淋洗液中 Al 含量显著比其它处理的高, 说明鼎湖山马尾松林土壤在接受强酸性酸雨 (pH = 3.05) 会导致活性铝的大量释出. 由于酸沉降对土壤有效 Fe、活性 Al 和土壤淋洗液中 Al 含量有显著影响, 因而鼎湖山

马尾松林土壤 Fe 和 Al 的活化应受到重视. 马尾松林土壤有效 Cu 含量低, 而淋洗液中 Cu 含量持续上升, 应关注土壤是否会发生缺 Cu 现象.

2.5.3 在雨季, 马尾松叶片中 Ca、Mg 元素随处理的酸雨酸度的增加, 含量下降, 在模拟酸雨酸度 < 3.5 的酸雨累积影响土壤的状况下, 马尾松叶片 Ca/Al < 12.5, 这就表明在雨季马尾松比在旱季更容易受到酸沉降危害.

2.5.4 考虑到鼎湖山马尾松林本身土壤物质元素的含量和酸沉降对物质元素迁移变化规律的影响, 在酸沉降影响下, 鼎湖山马尾松林土壤最终将容易出现因土壤养分 Mg、P、Cu 的缺乏和微量元素 Fe 及有毒元素 Al 的活化而导致的养分失衡状况的发生.

2.6 结论

2.6.1 鼎湖山马尾松林土壤在不同酸度酸雨的累积酸化下, 在所研究时间范围内, 同一处理不同年间同一时期比较, 随着时间推移, 物质元素的迁移变化规律如下:

元素 K、Na、Ca、Mg、P: 土壤中, 交换性 K^+ 含量持续上升; 交换性 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量开始时明显下降, 后又稍有上升; 总 P 含量持续下降. 土壤淋洗液中, K^+ 、 Na^+ 含量持续下降; Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量开始时下降, 后趋于缓和; 总 P 含量持续升高. 酸沉降对土壤淋洗液中 Mg^{2+} 含量有显著影响.

元素 Fe、Mn、Cu、Al: 土壤中, 有效 Fe、Cu 含量上升; 有效 Mn 变化不大; 活性 Al 含量稍有下降. 土壤淋洗液中, Fe、Cu、Mn 和 Al 含量持续上升, Al 的上升趋势在 pH 值为 3.05 的模拟酸雨处理下尤其明显. 酸沉降对土壤有效 Fe、Mn 和活性 Al 含量有显著影响; 酸沉降对土壤淋洗液中 Mn 和 Al 含量有显著影响.

2.6.2 种植在累积酸化的土壤中的马尾松叶片元素含量. 马尾松叶片元素 N、S、Ca、Mg、Zn、Fe 和 Mn 含量在旱季高于雨季, 而其它元素 P (在 pH 3.05 的酸雨累积土壤的情况下除外)、K、Al 和 Cu 含量旱季低于雨季. 在雨季, 马尾松叶片中 Ca、Mg 元素随处理的酸雨酸度的增加, 含量下降. 在同一季节采样则发现, 随着酸雨酸度的增加, 马尾松叶片中元素 N、S 有

上升趋势, Cu 有下降趋势, 其它元素含量没有非常明显的持续上升或下降. 叶片组织 Ca/Al 比较, 在雨季在模拟酸雨酸度 < 3.5 的酸雨累积影响土壤的状况下, 马尾松叶片 Ca/Al < 12.5. 鼎湖山马尾松林马尾松生长应该注意的是否缺 Mg 和出现 Al 毒.

2.6.3 在酸雨累积影响下, 鼎湖山马尾松林土壤最终将容易出现因土壤养分 Mg、P、Cu 的缺乏和微量元素 Fe 及有毒元素 Al 的活化而导致的养分失衡状况的发生.

References :

- [1] WANG Wen-xing, DING Guo-an (王文兴, 丁国安). The geographical distribution of ion concentration in precipitation over China[J]. *Research of Environmental Sciences* (环境科学研究), 1997, 10(2): 1-6. (in Chinese)
- [2] Dai Z, Liu Y, Wang X, et al. Changes in pH, CEC and exchangeable acidity of some forest soils in southern China during the last 32-35 years[J]. *Water, Air, and Soil pollution*, 1998, 108: 377-390.
- [3] Liao B, Larssen T, Seip H M. Response of five Chinese forest soils to acidic inputs: batch experiment [J]. *Geoderma*, 1998, 86: 295-316.
- [4] Larssen T, Carmichael G R. Acid rain and acidification in China: the importance of base cation deposition[J]. *Environmental pollution*, 2000, 110: 89-102.
- [5] Galloway J N, Zhao D, Thomson V E, et al. Nitrogen mobilization in the USA and the People's Republic of China[J]. *Atmos Environ*, 1996, 30: 1551-1561.
- [6] Larssen, T, Schnoor J L, Seip H M, et al. Evaluation of different approaches for modeling effects of acid rain on soils in China [J]. *The Science of the Total Environment*, 2000, 246: 175-193.
- [7] Oene V H. Acid deposition and forest Nutrient Imbalance: a modelling approach[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1992, 63: 33-50.
- [8] Baba M, Okazaki M, Hashitani T. Effect of acidic deposition on forested andisols in the Tama hill region of Japan [J]. *Environmental Pollution*, 1995, 89: 97-106.
- [9] Derome J, Antti-Jussi Lindroos. Effects of heavy metal contamination on macronutrient availability and acidification parameters in forest soil in the vicinity of the Harjavalta Cu-Ni smelter, SW Finland [J]. *Environmental Pollution*, 1998, 99: 225-232.
- [10] Michopoulos P. Lead migration in some acid forest soils under Beech in Greece[J]. *J Environ Qual*, 1999,

- 28:1705-1708.
- [11] Schulze E D. Air pollution and forest decline in a spruce (*Picea abies*) forest [J]. **Science**, 1989, 244: 776-783.
- [12] Thelin G, Rosengren-Brinck U, Niholgard B, *et al.* Trends in needle and soil chemistry of Norway spruce and Scots Pine stands in South Sweden 1985-1994[J]. **Environmental Pollution**, 1998, 99:149-158.
- [13] Makarovh M I, Kiseleva V V. Acidification and nutrient imbalance in forest soils subjected to nitrogen deposition[J]. **Water, Air, and Soil Pollution**, 1995, 85:1137-1142.
- [14] Huntington T G, Hooper R P, Johnson C E, *et al.* Calcium depletion in a southeastern United States forest ecosystem[J]. **Soil Sci Soc Am J**, 2000, 64: 1845-1858.
- [15] Thelin G, Rosengren U, Callesen I, *et al.* The nutrient status of Norway spruce in pure and in mixed-species stands [J]. **Forest Ecology and Management**, 2002, 160: 115-125.
- [16] Curtin D, Smillie W G. Effects of incubation and Phon soil solution and exchangeable cation ratios[J]. **Soil Sci Soc Am J**, 1995, 59: 1006-1011.
- [17] LUO Bor-sheng, ZHANG Bing-gang (骆伯胜, 张秉刚). Clay mineral of lateritic red earth characteristics in Dinghushan [J]. **Tropical and Subtropical Forest Ecosystem Research(热带亚热带森林生态系统研究)**, 1990, 6: 91-96. (in Chinese)
- [18] CHEN Jian-fang, RONG Qiu-tao, LIU Jian-ming, *et al.* (陈建芳, 戎秋涛, 刘建明, 等). The effects of simulated acid rain on the element transportation in different red loam layer [J]. **Agro-Environmental Protection (农业环境保护)**, 1996, 15(4): 150-154. (in Chinese)
- [19] ZHANG Ping, YANG Guang-ying, LI Bai-zhong (张萍, 杨光滢, 李柏忠). Study on the change of the needle nutrient element of masson pine under atmospheric pollution[J]. **Forest Research (林业科学研究)**, 1995, 8(4): 462-465. (in Chinese)
- [20] CEN Hui-xian, WANG Shu-gong, QIU Rong-liang, *et al.* (岑慧贤, 王树功, 仇荣亮等). Effect of simulating acid rain on cation release of some soils [J]. **Environmental Pollution and Prevention (环境污染与防治)**, 2001, 23(1): 13-26. (in Chinese)
- [21] HE Jin-hai, CHEN Zhao-qi, LIANG Yong-an (何金海, 陈兆其, 梁永). The soils of Dinghushan biosphere reserve [J]. **Tropical and Subtropical Forest Ecosystem Research(热带亚热带森林生态系统研究)**, 1982, 1: 25-37. (in Chinese)
- [22] XIE Si-qin, ZHOU De-zhi, GU Zong-liang, *et al.* (谢思琴, 周德智, 顾宗濂, 等). The behavior and urgent toxicity of copper and cadmium in the soil affected by simulated acid rain[J]. **Environmental Science (环境科学)**, 1991, (2): 24-28. (in Chinese)
- [23] Kay M Cocker, David E Evans, Martin J Hodson. The amelioration of aluminium toxicity by silicon in higher plants: Solution chemistry or an in planta mechanism [J]. **Physiologia Plantarum**, 1998, 104(4): 608.
- [24] ZHOU Guo-yi, Norio Ogura (周国逸, 小仓纪雄). Effects of soil solutions leached by simulated acid rains on the growth of *Pinus Massioniana* and *P. Armandh* seedlings[J]. **Chin J Appl Environ Biol (应用与环境生物学报)**, 1995, 1(2): 138-144. (in Chinese)
- [25] DU Xiao-ming, TIAN Ren-sheng (杜晓明, 田仁生). The relation between aluminum poisoning and decline of masson pine forest in Nanshan mountain, Chongqing [J]. **Research of Environmental Sciences (环境科学研究)**, 1996, 9(6): 21-25. (in Chinese)
- [26] Cronan C S, Grigal D F. Use of calcium / aluminum ratios as indicators of stress in forest ecosystem[J]. **J Environ Qual**, 1995, 24:209-226.
- [27] LIU Hour-tian, ZHANG Wei-ping, CHEN Ying-wa, *et al.* (刘厚田, 张维平, 沈英娃, 等). The relation between acid rain and the decline of *Pinus Massioniana* forest in Nanshan, Chongqing province [J]. **Acta Scientiae Circumstantiae (环境科学学报)**, 1988, 8(3): 331-338. (in Chinese)