

中国酸雨的分布、成因及其对土壤环境的影响^{*}

13-18

X517

杨 昂 孙 波 赵其国

(中国科学院南京土壤研究所 南京 210008)

摘 要 中国酸雨以硫酸盐为其主要成分,以局地冲刷和中长距离传输为其形成机制,主要分布在长江以南的广大地区,而这些地区又是对酸较为敏感的酸性土壤分布区。所以,我国酸雨对土壤环境的影响极大,主要表现在土壤酸化、活性铝溶出量增加、盐基离子大量淋失、有毒金属离子活化和土壤酶活性受抑制等方面。加入石灰等土壤改良剂虽然能在一定程度上控制酸化的影响,但最可行最根本的途径是控制污染源,减少大气中 SO_2 的含量。

关键词 酸雨; 土壤环境; 土壤酸化

酸雨是 pH 小于 5.6 的大气降水的总称,包括各种酸性的雨、雾、雪、霜等形式。酸雨不仅可以毒杀鱼类和其它水生生物,腐蚀建筑物,而且还能损害森林和农田,并威胁人体健康。

酸雨已成为一个国际性的问题。以前主要分布在欧洲和北美地区,但近来随着经济的高速发展,在东北亚地区出现了世界第三大酸雨区,该地区包括中国长江以南广大地区和台湾岛、朝鲜半岛和日本列岛,其中降水酸性最强,面积最大的酸雨区在中国。这主要是由于我国能源以煤炭为主,大气中 SO_2 的含量较高的缘故。同时,我国酸雨主要分布在长江以南地区,正好与酸性土壤分布区重叠,一些地方已出现土壤酸化现象,并产生了危害。在自然条件下,土壤极度酸化后很难逆转,土地将成为不毛之地,如果大面积土壤酸化到如此地步,后果将不堪设想。为此,本文在分析我国酸雨的分布、组成和成因的基础上,试图弄清酸雨对土壤环境的危害,为进一步采取有效措施治理酸雨提供科学依据。

1 酸雨现状

1.1 区域分布

大量监测数据表明,我国的酸性降水主要分布在长江以南地区,北方除少数几个城市外,大部分地区降水为中性,个别城市偏碱性,如唐山市曾出现过 pH8.0 以上的降水(见图 1)^[1]。但随着经济的迅速增长,在中国的华南、华东地区已多次出现了大面积的酸性降水。

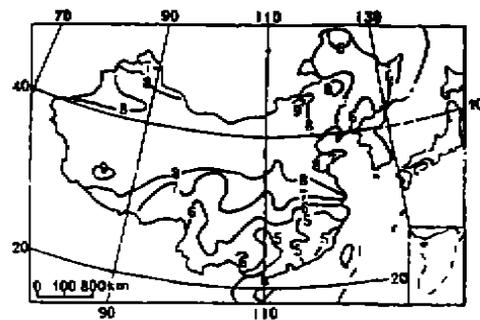


图 1 中国土壤 pH 等值线(1990)

* 本课题系中国科学院重点基金(KZ952-J1-013)和国家自然科学基金(49571043)资助项目。

在四川、贵州和广西的一些地方,降水年平均 pH 值低于 5.0,成为目前中国酸雨污染最严重的地区(图 2)^[2]。由图 2 可见,酸雨呈以城市为核心的多中心分布。城市降水酸度强,郊区弱,远离城市的广大农村则接近正常, pH 值在 5.6 左右。在季节分布上,冬季降水酸度强而夏季降水酸度较弱。在远离城市的山区和自然保护区,降水多数较为清洁,亦未酸化。酸雨的这种空间分布,与大气 SO₂ 污染的分布具有相似性。

1.2 化学组成

我国的酸性降水主要以硫酸盐占优势。表 1^[3]列出了国内外部分地区降水的主要化学组成。从表中可见,对降水酸度影响最大的是 SO₄²⁻,其次是 NO₃⁻ 和 Cl⁻,阳离子主要是 Ca²⁺ 和 NH₄⁺。

由于我国农田中 N 肥的大量施用和农田生态系统中 NH₃ 的挥发损失,使我国与国外相比降水中普遍含有较高浓度的 NH₄⁺。降水过程中 NH₃ 虽然暂时中和了降水中的酸度,但当 NH₄⁺ 随雨水进入土壤后,将不同程度地发生硝化作用形成 NO₃⁻ 并释出 H⁺,反而促进了土壤酸化^[3]。因此,对大气中的 NH₃ 含量绝不可等闲视之。

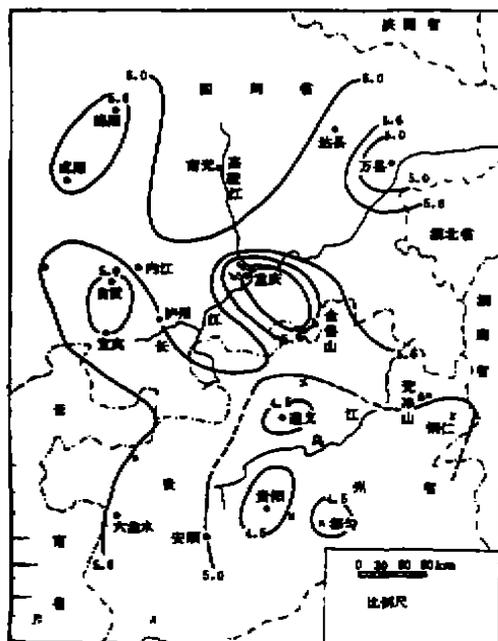


图 2 西南地区降水 pH 的地理分布

2 酸雨的来源与形成机制

2.1 局地冲刷与中长距离传输

我国酸性降水存在着大气污染物的局地冲刷和中长距离传输的双重来源机制^[4]。大气污染较严重的某些山区城市的酸性降水主要来源于城市高浓度大气污染物的局地冲刷;广阔区域和清洁地区的酸性降水则主要来源于大气污染物的中长距离传输,污染物在一定气象条件下可传输数百公里或更远,使下风区域云水和降水酸化;但多数酸性降水为局地冲刷和传输双重来源。当云水酸度相同时,各个城市酸性气体的浓度和气溶胶的缓冲能力就决定了局地冲刷和传输对降水中酸的相对贡献。

南方一些城市如重庆市,煤的含硫量很高,可达 2~5%,且城市区域内面源密集,燃料排

表 1 国内外部分地区降水主要化学组成 ($\mu\text{mol/L}$)

地 点	pH	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Ca ²⁺	NH ₄ ⁺
北 京	6.3	77.3	39.5	75.8	162.8
大 连	7.1	288.1	62.9	248.8	199.7
西 安	7.1	179.0	67.3	897.5	275.8
合 肥	4.7	71.0	31.8	55.1	117.3
南 京	5.0	72.2	28.5	69.0	104.6
杭 州	4.8	56.1	13.5	30.0	68.2
厦 门	4.7	50.0	69.5	49.2	49.0
重 庆	4.2	163.3	27.9	63.9	151.1
贵 州	4.4	202.6	27.9	99.8	174.3
纽 约	3.9	62.6	39.1	3.1	11.2
佛罗里达	4.5	21.4	13.6	10.3	7.1
挪威南部	4.6	17.5	11.0	2.5	11.0

放的大量 SO_2 等污染物可积聚在低层大气中, 如果该城市大气扩散条件较差, 则常在局部地区形成高浓度大气污染。这时若发生降水, 上述高浓度大气污染物即可进入降水, 从而造成降水的严重酸化。

酸雨不仅出现于城市和污染地区, 在乡村和清洁地区也常观测到大面积的酸性降水。这些地区并没有大量的大气污染源, 因而无法用局地原因来解释其酸性降水的来源。但从其上空云水的大面积酸化可知, 酸雨是由于在恰当的气象条件下, 其它城市上空的大气污染物随气流的运动而被传输, 使云水大面积酸化, 从而造成区域性的酸性降水。因此, 中长距离传输是某些区域酸性降水的主要成因。

2.2 影响酸雨形成的因素

2.2.1 大气颗粒物

不论在北方还是在南方, 大气中颗粒物普遍处于较高的水平。对酸雨的形成起着不可忽视的作用^[1,5]。大气颗粒物的浓度和化学组成随各地的自然和社会条件而异, 但一般而言, 南方湿润多雨, 植被良好、颗粒物浓度小, 北方干燥少雨、土壤裸露、颗粒物浓度大。不仅如此, 北方大气颗粒物中碱性和酸性物质浓度之比也明显高于南方。因此, 对于同样的降水, 南方大气颗粒物对降水酸性的缓冲能力要小得多。如我国重庆市, 其大气颗粒物具有很强的酸性, 不但对低酸度降水无中和作用, 相反的还能促进降水的进一步酸化。

大气颗粒物由不同粒径的粒子所组成, 不同大小粒子的来源和性质都不尽相同, 所具有的缓冲能力当然也不一样。由于随着粒径的减小, SO_4^{2-} 与 Ca^{2+} 含量的比值增大, 所以小粒径粒子的 pH 和缓冲能力都低于大粒子。

2.2.2 地理环境与气象条件

地形、地貌、气象条件, 如各种大气环流、天气系统、风向、风速等对大气污染物的沉降、扩散、输送都有着密切关系^[5]。盆地地形以及低压天气系统往往不利于污染物的扩散, 加剧了污染物的聚集; 高压系统控制下的天气, 地形开阔, 风速较大则易于污染物扩散。如我国四川盆地, 多山, 静风的频率达 73%, 大气层结构稳定, 不利于 SO_2 的稀释扩散, 在有降水过程时则会形成酸雨。

气象条件对酸雨形成的影响具体表现在两个方面^[1]: 在化学方面影响前体物的转化速率; 在大气物理方面影响有关物质的扩散、输送和沉降。太阳光强和水蒸气浓度的增加促进 SO_2 的转化, 形成硫酸在局地沉降。太阳光强随纬度升高而降低, 对我国来说, 大气湿度也是由南向北递减。故当其它条件相同时, 南方大气中 SO_2 能较快地转化为硫酸, 酸化当地的大气环流。

2.2.3 土壤的性质

中国的土壤, 北方偏碱性 pH 7~8, 南方偏酸性 pH 5~6。空气中的颗粒物有一半左右来自土壤, 碱性土壤的氨挥发量大于酸性土壤, 因此南方多酸雨在一定程度上也是由于南北方土壤性质差异所造成的。

由图 3、4^[1]可知, 土壤中钙和钠的含量由南到北递增, 但越过淮河秦岭则其含量迅速增加, 两者的规律性完全相似。土壤的酸性是土壤中各种化学成份综合作用呈现的一种物化性质, 它的等值线变化规律与土壤中碱性物质含量一致。而且酸雨区恰与土壤碱性物质低含量区、土壤的低 pH 值区重叠, 这就表明土壤的酸碱性质是影响酸性降水形成的一个基本因素。

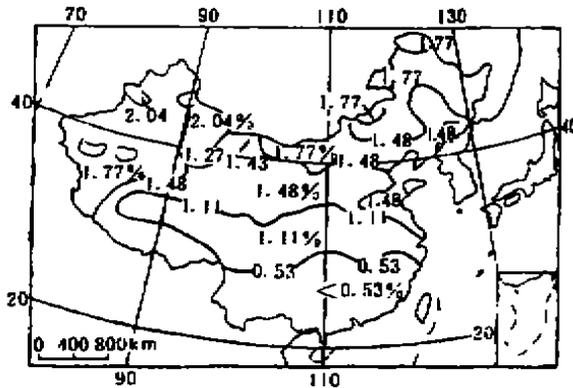


图3 中国土壤中钙含量(%)等值线(1990)

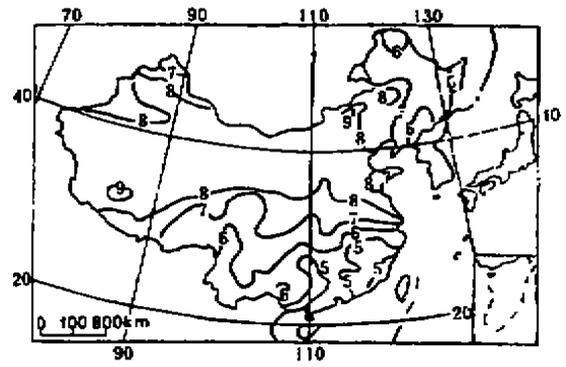


图4 中国土壤中钠含量(%)等值线(1990)

3 中国酸雨区的土壤特性

中国酸雨主要出现在长江以南,几个重酸雨区都在江南地区。该地区分布的土壤主要是酸性的红壤类土壤。从对酸雨的反应角度来看,红壤的基本特点是其粘粒矿物以高岭石为主,所带的负电荷量很小,阳离子交换量较低(表2)^[6,7],因此,虽然这类土壤含粘粒较多,但对酸的缓冲性能却很弱,当有酸雨进入时,其pH值易于降低。

在土壤的酸碱滴定曲线上有一个缓冲性较强的范围和两个缓冲较弱的范围。后两个范围分别在盐基饱和度25%以下和75~100%之间。我国红壤中的盐基性离子已大部分淋失,自然土壤的盐基饱和度正处于小于25%的弱缓冲范围。因此,酸雨中氢离子对土壤的影响易于在酸度上表现出来。

红壤含有大量的氧化铁、铝,带有大量的正电荷,对硫酸根和硝酸根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硫酸根,使之难于从土壤中淋失。氧化铁、铝通过配位交换吸附硫酸根后,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氢离子,从而减缓酸化作用。但是,所释放的羟基离子量仅相当于吸附硫酸根量的20%以下,因此,此种红壤对酸雨较为敏感,易于酸化。

4 酸雨对土壤环境的影响

在酸雨地区,土壤承受大部分酸性雨水。当酸雨输入超过土壤缓冲能力时,土壤呈现酸化。随着酸化的发展,土壤中钾、钙、镁、铵等营养物质逐渐被淋失,土壤变得贫瘠化。同时,酸化使土壤中的铝铁等金属元素的活性增加,进而对植物产生毒害。

4.1 土壤酸化

酸雨对土壤环境的污染,首先是酸化土壤,其具体过程大致是,酸雨中的氢离子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于土粒表面,被交换下来的盐基性离子随渗漏水淋失。土粒表面的氢离子又自发地与矿物晶格表面的铝迅速反应,转化成交换性铝。

表2 不同土壤粘粒的负电荷(pH7)

土壤	地点	负电荷(cmol/kg)
暗栗钙土	内蒙古	66.3
褐土	北京	55.9
黄棕壤	江西	41.4
红壤	江西	22.0
赤红壤	广东	12.0
砖红壤	广东	5.2

这就是土壤酸化的实质。

模拟酸雨试验表明,土壤酸化一般由表土向心土和底土层发展^[8],并与酸雨浓度、数量及持续时间成正相关。在酸雨淋溶量较小(<1000mm),pH值较高(>3.5)时,对土壤酸化影响较小,甚至无影响;当酸雨淋溶加大(>2000mm),pH值较小(<3.5)时,不仅耕层土壤酸化程度随降雨酸度增大而加剧,亚表土也开始酸化。

并不是所有的土壤都是容易酸化的^[9,10]。土壤的缓冲能力取决于土壤的无机物含量、组分、结构、pH值、碱饱和度和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。

4.2 促进活性铝的溶出

土壤活性铝的溶出与土壤酸化程度之间的关系极为密切^[11,12]。土壤经酸雨淋溶后,当土壤pH值降至5以下时,活性铝的溶出浓度就会明显提高;土壤pH值进一步降低时,活性铝的溶出浓度就会急剧增加^[6],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。

不同性质的土壤其活性铝的溶出受酸雨的影响也不一样^[2]。酸雨的酸度对强酸性土壤(pH<5)活性铝的溶出有较大的影响,而对微酸性和近中性土壤的活性铝溶出影响相对较弱。

大量铝离子的出现会产生两个重要后果:第一,当铝离子增多至一定程度后,植物根系即受害而生长不良;第二,因铝离子是多价离子,与土壤胶体的结合能力特别强,所以很容易从土壤的负电荷点上置换盐基性离子,使它们进入土壤溶液而淋失。我国南方酸性红壤中大量铝离子存在既是土壤遭受强烈淋溶、发生酸化的一个后果,反过来也是土壤酸化的一个原因。

4.3 盐基离子大量淋失

盐基离子的大量淋失是酸雨对土壤最基本的影响。在酸雨作用下,随着pH的下降,土壤的正电荷增加,负电荷减少,从而使净电荷减少得更多,有的土壤甚至出现净正电荷。这样,不仅对钾、钙、镁等养分离子的吸附量显著减少,而且由于这些阳离子与土壤的结合能力随pH的降低而剧烈减少,所以其吸附的牢固程度也大为减少,使这些离子易于随渗漏水淋失(表3)^[13],导致土壤肥力下降。

表3 淋洗量为5400mm的模拟酸雨处理后A层土壤养分的变化(%)

酸雨 pH值	样点	交换性盐基离子淋失率 [*]				有效氮 损失率	有效磷 损失率
		K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺		
3.00	金华	171.2	53.2	74.9	43.0	4.2	62.2
	临安	145.2	147.2	53.7	31.5	63.0	74.5
4.00	金华	125.1	47.9	48.9	33.5	7.1	68.8
	临安	117.3	131.5	31.5	16.2	50.1	45.0
5.00	金华	101.8	35.2	26.6	23.6	9.12	69.6
	临安	82.9	117	23.5	11.2	42.0	61.5

* 淋失离子的总量/交换性离子总量(淋溶前)

4.4 活化土壤有毒重金属元素

酸雨在使土壤酸度提高的同时也使土壤中某些重金属元素的活性增大^[14],这是由于锰、铬、铜、铅、镉、锌等有毒重金属离子在低pH下溶解度升高造成的。如锰离子,当土壤pH降至

5左右时,其浓度即可达到毒化水平。高浓度的有毒重金属元素便会沉降和积累在表土层,使土壤成为有毒性的环境介质,进而影响植物的生长。

4.5 降低土壤酶活性

土壤养分特别是有机态养分的转化与循环,有赖于专性微生物和酶的生化活性才能完成,而酸雨对土壤中这类具有专一效应的微生物酶活性具有相当的抑制作用^[9,15]。

在酸雨淋洗时间短、雨量不大(<1000mm)、酸度不高(pH>3.5)的情况下,土壤中微生物代谢虽然有所降低,但土壤酶活性大多无显著变化;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^[9]。

5 控制对策

(1)采取有效措施控制SO₂的排放是防止酸雨发展的根本对策。对于SO₂点污染源(如发电厂等)要求必须进行消烟、除尘和脱硫措施,严禁超标排放。对于面污染源,即千家万户生活煤炉的排放,根本解决办法是集中供热和家庭煤气化。更彻底解决污染源问题的办法是应用其它替代化石燃料的能源,改善节能工作,减少能源消耗,改进技术,提高各种效率等,这些措施将有助于减少硫氧化物和氮氧化物的排放量。

(2)对已经酸化的土壤可以添加一定的土壤改良剂,如苛性钠、碳酸钠、消石灰、石灰石或石灰岩等化学品来中和土壤中的酸,以达到改良土壤的目的^[16]。其中消石灰和石灰石最为常用。但这种方法仅是一种临时性的措施,最根本的方法还是控制污染源的排放。

(3)加速城市绿化和恢复植被,尽量选用本地的耐酸抗污树种,大力发展阔叶混交或针阔混交林,禁止在林地割枝割草和收集枯枝落叶,以提高土壤有机质含量,缓冲土壤酸度。

参 考 文 献

- 1 王文兴. 中国酸雨成因研究. 中国环境科学, 1994, 14(5): 323~329
- 2 王德春, 赵殿五. 中国酸雨概述. 世界环境, 1998, (2): 8~10
- 3 徐仁扣. 我国降水中的NH₄⁺及其在土壤酸化中的作用. 农业环境保护, 1996, 15(3): 139~140, 142
- 4 王玮, 王文兴, 全浩. 我国酸性降水来源探讨. 中国环境科学, 1995, 15(2): 89~94
- 5 李洪珍. 中国酸雨现状. 世界环境, 1988(4): 14~15
- 6 于天仁等. 中国土壤的酸化问题. 见: 中国林学会主编. 酸雨与农业. 北京: 中国林业出版社, 1989, 79~84
- 7 于天仁. 中国土壤的酸度特点和酸化问题. 土壤通报, 1988, 19(2): 49~51
- 8 汪雅各等. 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
- 9 吴杰民等. 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
- 10 Frank A. Record. 酸雨对陆生生态的影响. 世界环境, 1987(3): 11~12
- 11 戎秋涛等. 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
- 12 傅柳松等. 模拟酸雨对浙江省主要类型土壤铝溶出规律研究. 农业环境保护, 1993, 12(3): 114~119
- 13 陈建芳等. 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
- 14 王力军等. 模拟酸雨对土壤化学及蔬菜生长的影响. 农业环境保护, 1993, 12(1): 17~20
- 15 吴杰民等. 模拟酸雨对土壤酶活性的影响. 环境科学, 1998, 9(1): 26~30
- 16 莫斯塔法·托尔巴. 酸雨的危害. 世界环境, 1984 (2): 10~13, 40