

我国东部七省(闽、浙、赣、湘、鄂、苏、皖)生态系统对酸沉降的临界负荷的研究^①

1. 临界负荷的确定

徐仁扣 季国亮 王敬华 张效年 赵安珍 孔晓玲

(中国科学院南京土壤研究所 南京 210008)

摘 要 本文介绍了生态系统对酸沉降的临界负荷的概念及一般确定过程。叙述了用 MAGIC 区域数学模型求算临界负荷的方法,包括计算单元的选择、采样点的布设及样品的采集、土壤参数的确定、地表径流和地表水参数的确定以及临界负荷的计算方法。

关键词 生态系统;酸沉降;临界负荷

环境酸化问题是当今世界最重要的环境问题之一。环境酸化的根源是工业排放的致酸气体,这些气体通过一系列化学变化形成酸雨或以干沉降进入生态系统(土壤和地表水),并由此带来一系列严重后果。酸性沉降物对生态系统的危害程度决定于 2 个因素。一是生态系统的本性。不同生态系统对酸性沉降物的承受能力不同。有的承受能力大,有的承受能力小。二是酸性气体的排放量。减少排放量,虽然可以减轻对生态系统的危害。但必须增加投资,加大工业成本。因此,为了达到既保护生态环境又尽量减少投资的目的,应该制订一个合理的酸性气体排放量的控制对策。对生态系统敏感性的研究只能为这种环境对策的制订提供相对指标,起定性的指导作用。而临界负荷的研究可为这种合理的控制对策的制订提供定量的依据。从 80 年代中期以来,欧、美等国均投入比较大的力量从事临界负荷的研究工作,并提出了几种确定临界负荷的方法,七五期间我国在西南地区也着手开展临界负荷的研究工作^[1]。由于临界负荷的确定及临界负荷图的编制是一项十分复杂的工作,到目前为止还没有一种成熟的方法。本文介绍用 MAGIC 区域模型方法确定我国东部 7 省生态系统对酸沉降的临界负荷。

1 临界负荷的概念及一般确定过程

生态系统对酸沉降的临界负荷或简称酸沉降临界负荷是一个生态系统能安全承受的最大酸沉降量。它的定义是:在不导致对生态系统的结构和功能产生长期有害影响的化学变化时,生态系统所能承受的酸性化合物的最大沉降量。这里的化学变化,指生态系统内部的化学性质的变化,如土壤和水体 pH 的改变、有毒元素 Al 和 Mn 的增加、土壤盐基饱和度的减少等。这些化学性质的变化达到一定程度时,将会对生态系统的结构和功能产生长期有

^① 国家科技攻关项目(85-912-01-02-03)、中国科学院重点项目(KZ952-J₁-204)和国家自然科学基金项目(49831005)资助。本所李成保参加了部分样品的采集,特此致谢。

害的影响。这时的化学组成值称为确定临界负荷的临界化学组成值。生态系统接受酸沉降引起生态系统内部化学性质改变,但只要其值不超过这一临界值,都将不会对生态系统产生长期有害的影响。对于一个给定的生态系统,应分别确定土壤、地表水和地下水的临界负荷,并选择三者中最小者作为整个生态系统的临界负荷。也可对硫沉降和氮沉降分别求得临界负荷,两者之和为一个生态系统的临界负荷总量,以单位时间内单位面积上接受的硫沉降量、氮沉降量或沉降总量来表示。

对一个给定的生态系统,其临界负荷的求算过程可简要地用图1表示。其中最关键的步骤是选择一个合适的计算方法。

2 MAGIC 模型简介

MAGIC 模型是一个区域酸化预测模型,由美国的 B.J. Cosby 等人建立。建立该模型的理论基础是土壤和地表水的酸化由土壤中的一些化学过程所控制,这些过程包括阳离子交换、阴离子吸附、无机铝的溶解平衡和络合平衡、 CO_2 的溶解平衡和碳酸的离解平衡、土壤中原生矿物的风化等。模型中包含 33 个变量、16 个热力学常数以及土壤性质参数、地表水性质参数和沉降参数等。

MAGIC 模型预测土壤和地表水的酸化趋势一般分两步进行。首先对选定地区的酸化历史进行回顾计算,将所获得的模型参数代入模型中,从选定的过去某一起点时间开始一直计算到当前为止,将计算所得的当前的土壤和地表水的酸化状况与实测值进行比较,以验证和校正模型参数。然后用校准的参数在一系列设定的酸沉降水平下(以当前沉降量作参考),对土壤和地表水的组成和性质的变化趋势进行模拟预测计算。有关该模型的具体组成及详细的求算过程,我们曾作过介绍^[2],也可参阅有关文献^[3,4],在此不再详述。

根据对土壤和地表水酸化趋势的预测可求出临界负荷值。

3 工作及模型参数

3.1 计算单元的选择

MAGIC 模型是一个流域酸化模型,其计算单元可以小到几平方公里的集水区,也可以大到一个流域或一个省。由于在一个省内土壤和地表水的性质会有很大的变异性,因此以一个省作为一个计算单元显得过于粗糙。如果以一个很小的集水区作为计算单元,虽然结果

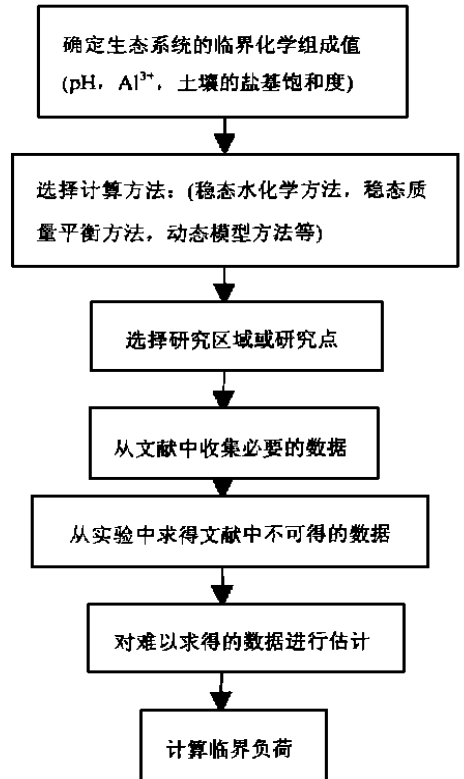


图1 临界负荷求算的一般过程

可能更为精确,但从编制小比例尺的临界负荷图的角度来看,似乎没有必要,而且这样做工作量太大。权衡利弊,我们以流域为主结合行政区划选择模型计算单元。具体讲,对于小流域,就以一个流域作为一个计算单元,而对于大流域则按行政地市区划分成若干小的计算单元。

3.2 采样点的布设及样品的采集

本研究工作要求在计算单元内采集有代表性的土壤和地表水样品,目的是为了获得某些模型参数和数据。在一个计算单元内选几个具有代表性,且分布面积较广的土壤类型,一般分两层采集样品,表层为 0~20cm,底层为 20~60cm。采样点的多少视计算单元内土壤类型和分布面积而定。地表水的采集也是选择计算单元内有代表性的点,一般采流动水,尽量远离污染源,但又不能太偏僻,以免影响代表性。一般情况下土壤样品和地表水样品是同步采集的。

3.3 土壤参数

土壤的容重、孔隙度、阳离子交换量(CEC)和土壤的盐基饱和度等理化性质,根据各省市土壤普查资料查得。在每个计算单元内,根据主要类型土壤所占面积比求加权平均值。

土壤 CO_2 分压,从实验中求得。用土壤空气采集钻抽出一定体积(一般为 1 升)的土壤空气,用一定量的氢氧化钡标准溶液吸收,过量的氢氧化钡用盐酸标准溶液滴定,从而可计算出土壤空气中 CO_2 含量^[5],并根据测定时的气温求出相应的分压。

土壤中铝的酸溶解常数和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 等盐基离子的风化速率,目前难以从实验中求得,这两类参数从有关资料推算求得。

土壤的年平均温度,用计算单元的年平均气温代替。土壤总可溶有机酸,目前也难从实验中测得,本研究主要根据计算单元内土壤的有机质状况推算出。其离解常数,根据土壤中两类腐殖酸(胡敏酸和富啡酸)的离解常数及南方土壤中两类腐殖酸的相对含量推算出。一般胡敏酸的第一级离解常数 pK_1 在 5.3~5.9 之间,而富啡酸的 pK_1 在 3.98~4.3 之间^[6]。我国红壤类土壤的 HA/FA(胡敏酸/富啡酸)比较小,多数在 0.2~0.45 之间^[7]。

土壤对阳离子的交换选择性系数,是根据我们设计的实验求得的。测定的原理是,先测定土壤水溶液中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 和 Al^{3+} 含量,然后分别用 1.0mol/L 的 NH_4Ac 和 1.0 mol/L 的 KCl 溶液提取土壤中交换性 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 和交换性 Al^{3+} ,根据测定结果计算出交换选择性系数。土壤对 SO_4^{2-} 的最大吸附量和半饱和吸附时土壤溶液中 SO_4^{2-} 的平衡浓度,也是从我们设计的实验中求得的。其原理是先制作 SO_4^{2-} 的吸附等温线,然后从吸附等温线确定这两个参数。

3.4 地表径流和地表水参数

各计算单元的年平均地表径流深,直接从有关水文资料和土壤普查资料中查得。

地表水的年平均温度用年平均气温代替。

地表水中铝的酸溶解常数,与该计算单元内土壤中铝的酸溶解常数相同。

地表水化学组成包括 pH 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 F^- 、 HCO_3^- 的含量都是通过分析测定得到的。

地表水中 CO_2 分压 Pco_2 从测得的地表水 pH 和 HCO_3^- 浓度计算求得。方法原理如下:地表水中存在下列化学平衡,

$$[\text{CO}_2(\text{aq})]/P_{\text{CO}_2} = K_1$$

$$[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]/[\text{CO}_2(\text{aq})] = K_2$$

两式相乘得:

$$[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]/P_{\text{CO}_2} = K_1 \cdot K_2$$

已知 $[\text{HCO}_3^-]$ 和 $[\text{H}^+]$, 查出 K_1 和 K_2 , 即可求出 P_{CO_2} 。

3.5 降雨量和沉降参数

年平均降雨量直接从气象资料或土壤普查资料查得。

降水的化学组成包括 pH、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 的含量, 资料来源于各环境监测站的监测结果。

背景降雨化学组成, 采用黄山背景点的监测结果, 用以代替回顾计算起始时的降雨化学组成。

干沉降量是根据大气 SO_2 全年日平均浓度推算出来的。先选定一个 SO_2 沉降速度, 各研究者所选的速度从 0.6cm/s ~ 0.9cm/s 不等, 用下列公式计算:

$$\text{干沉降量} = C_{\text{SO}_2} \cdot V_{\text{SO}_2} \cdot t$$

C_{SO_2} 是大气中 SO_2 浓度, V_{SO_2} 是 SO_2 沉降速度, t 是沉降时间。由于干沉降量的计算结果受多种因素的制约, 故计算值与实际情况有一定的差异。本研究根据计算结果, 结合降雨量的大小, 并参考有关文献资料确定各计算单元的干沉降校正系数 ($\gamma = (\text{干沉降量} + \text{湿沉降量}) / \text{湿沉降量}$)。本研究中所取的干沉降系数在 1.5 ~ 1.7 的范围内。

酸沉降的历史变化情况是根据解放后燃煤的消耗量估计出的。因为我国酸沉降中的主要酸性物质来源于化石燃料燃烧排放出的 SO_2 , 因此酸沉降的大小与燃煤有必然的联系。燃煤消耗量的历史变化情况, 基本上反应了酸沉降的历史变化情况。图 2 是根据燃煤消耗量推算出的酸沉降的历史变化趋势。在回顾计算中, 模型将根据酸沉降的历史趋势、计算起始时的降雨化学组成和当前的降雨化学组成, 计算出历年的降雨化学组成。

4 临界负荷的计算

模型计算的第一步是回顾计算, 以校正模型参数。本研究选择 1930 年作为计算起始年, 假定当时土壤和地表水均未受到酸沉降的影响, 处于稳态。选择 1990 年为当前年。将上述获得的各类参数代入模型, 计算从 1930 到 1990 年间土壤的地表水化学性质的变化情况。将计算所得的地表水的化学组成的模拟值与实际测定值进行比较, 并调整参数, 直到模拟值与实测值一致, 此时的参数可以认为对该地区具有区域代表性, 可用于未来酸化趋势的预测研究。表 1 列出了浙江温州和福建三明两地部分模型校正参数。

预测计算从 1990 年开始, 预测未来 60 年, 即到 2050 年土壤和地表水的酸化趋势。

沉降水平的设计是以当前的沉降水平为基础, 通过增加或减少沉降组成中 S 的量来实现的。在增加 S 的沉降量时, 保持沉降组成中除 H^+ 以外的其它组分不变。这样在 S 沉降量提高时, pH 相应降低。在减少 S 的沉降量时, pH 相应就要升高。为使 pH 不致高于背景

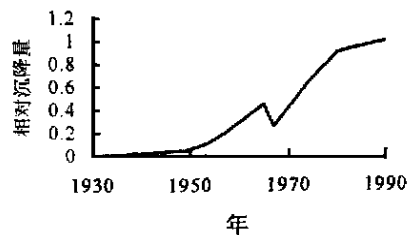


图 2 酸沉降的历史变化趋势图

沉降 pH 值, 相应减小降雨中 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 等阳离子的含量。

东部七省地处亚热带, 由于南北气候条件及生物循环的差异, 土壤发育程度存在较大差异。由南向北土壤风化淋溶作用减弱, 土壤酸度逐渐降低, 盐基饱和度逐渐增高。从模型预测结果来看, 以红黄壤类土壤为主的地区, 在目前的酸沉降水平下, 土壤 pH 和盐基饱和度均有所下降。从地表水的测定结果来看, 东部七省目前地表水的酸度均处于中性到弱酸性范围。在目前的酸沉降水平下, 地表水不会发生明显的酸化, 所以本工作以土壤的酸沉降临界负荷代表整个生态系统的酸沉降临界负荷。

考虑到我国酸沉降中致酸物质主要是 SO_2 , 所以本工作以硫沉降负荷作为酸沉降负荷。临界负荷以单位时间单位面积上接受的 S 沉降总量表示, 临界负荷的计算公式是:

$$CL(\text{酸沉降}) = C \cdot H \cdot r / 3$$

式中 CL(酸沉降)是酸沉降临界负荷, C 是降水中年平均 SO_4^{2-} 临界浓度, H 是年平均降雨量, r 是干沉降校正系数。

表 1 浙江温州和福建三明两地模型校正参数

模型参数	福建三明		浙江温州	
	表层	底层	表层	底层
深度(m)	0.2	0.8	0.2	0.8
孔隙度	0.52	0.48	0.55	0.45
容重(kg/m ³)	1250	1300	1250	1390
CEC (mmol/kg)	44.3	36.0	37	35
SO_4^{2-} 最大吸附量(mmol/m ³)	25.0	25.0	20	30
SO_4^{2-} 半饱和吸附浓度(mmol/m ³)	1500	1500	1500	1750
$\lg K[\text{Al}(\text{OH})_3]$	9.0	8.7	9.0	8.5
土 阳离子交换选择性系数				
$\lg S_{\text{AlCa}}$	3.14	5.34	3.85	4.17
壤 $\lg S_{\text{AlMg}}$	3.67	5.73	3.28	3.80
$\lg S_{\text{AlK}}$	-2.90	-0.85	-2.67	-2.32
参 $\lg S_{\text{AlNa}}$	-1.15	0.8	-0.65	-0.34
数 总机有酸 (mmol/m ³)	100.0		100.0	
pK ₁	5.0		5.0	
pK ₂	11.0		11.0	
土壤当前的盐基饱和度(%)	14.1	17.9	26.3	30.0
土壤 P _{CO₂} (大气压)	0.03	0.04	0.035	0.045
盐基离子的风化速率				
Ca	50	30	65	35
Mg	40	10	40	25
K	0	0	20	10
Na	20	20	80	30
其它参数				
年平均地表径流深(m)	0.88		1.10	
年平均降雨量(m)	1.60		1.60	
年平均温度(°C)	18		0.0015	
地表水 P _{CO₂} (大气压)	0.001			

酸脱氢酶对G—6—磷酸的氧化,从而促进PPP运转,为种子萌芽创造条件。

因此POD和CAT活性变化总趋势虽为 Cd^{++} 越低,活性越大,越有利种子的萌芽生根,但是受不同程度镉胁迫的种子POD和CAT活性却时常出现不规则的增减,甚至有时活性高于无镉害的对照,这种现象正是POD和CAT抵御逆境能力的一种机体自卫的体现。0.05mmol/L镉逆境下CAT较POD更具敏感性($P < 0.05$),POD则相对更具防御性。种子萌芽第5天POD和CAT活性回落或者增加迟缓是由于种子萌生的芽鞘叶含叶绿素,能进行光合作用制造生长所需养份,幼苗逐渐从异养转向自养的标志。此情形对已萌芽的受或不受镉害的种子来说都是一样的。

体外试验结果认为镉离子浓度对POD和CAT产生的抑制作用是间接性的,也即 Cd^{++} 本身不影响酶的活性,种子中毒后体内POD和CAT活性升高或降低,不是由镉离子直接引起,而是由中毒水稻种子异常生理变化间接引起,镉离子如何导致种子生理异常而使POD和CAT活性发生变化,有待进一步研究。

参 考 文 献

- 1 罗立新等. 镉胁迫对小麦叶片细胞膜脂过氧化影响. 中国环境科学. 1998, 18(1): 72~75
- 2 张义贤. 重金属对大麦(*Hordeum vulgare*)毒性研究. 环境科学学报. 1997, 17(2): 199~205
- 3 G. Quzounidou et. al., Physiological and ultrastructural effects on cadmium of wheat leaves. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 1997, 32(2): 154~160
- 4 施农农等. 重金属镉对水稻种子萌芽生长及体内水解酶的活性的影响. 农业环境保护. 1999, 5: 213~216
- 5 Dumas BT. et. al., Chin Chem 1981, 27: 1624
- 6 X. H. 波钦诺克. 植物生物化学分析方法. 荆家海等译. 科学出版社, 1981, 197~207
- 7 A. Galston et. al. 新编植物生理学. 戴尧仁等译, 北大出版社, 1989
- 8 武内忠男等. 新酶组织化学. 朱逢春主译. 北京: 人民卫生出版社, 1983, 121
- 9 Hendrick, S. B. et. al., Breaking of seed dormancy by catalase inhibition. Proc. Natl. Acad. Sci. as A., 1973, 72: 306~309



(上接第124页)

参 考 文 献

- 1 Zhao D W and Seip H M. Water, Air and Soil Pollution, 1991, 60: 83—97
- 2 徐仁扣, 季国亮. 预测土壤和地表水酸化趋势的MAGIC模型. 土壤学进展, 1994, 22(5): 36~39
- 3 Cosby B J et al. Water Resources Research, 1985a, 21: 51~63
- 4 Cosby B J et al. Water Resources Research, 1985b, 21: 1591~1601
- 5 张万儒. 森林土壤分析方法(国家标准). 北京: 中国标准出版社, 1987: 68~76
- 6 于天仁. 土壤化学原理. 北京: 科学出版社, 1987: 150
- 7 熊毅, 李庆远. 中国土壤(第二版). 北京: 科学出版社, 1987: 394~398