

(京)新登字 158 号

书 名：酸沉降临界负荷及其应用

作 者：郝吉明 谢绍东 段 雷 叶雪梅 著

出版者：清华大学出版社(北京清华大学学研大厦, 邮编 100084)

[http:// www .tup .tsinghua edu cn](http://www.tup.tsinghua.edu.cn)

印刷者：清华大学印刷厂

发行者：新华书店总店北京发行所

开 本：787 × 1092 1/ 16 印张：24.5 彩插：10 页 字数：453 千字

版 次：2001 年 5 月第 1 版 2001 年 5 月第 1 次印刷

书 号：ISBN 7-302-04452-X / X · 34

印 数：0001 ~ 1000

定 价：58.00 元

第1章 绪 论

“酸雨”是一个通用术语,用于表示氮、硫氧化物及其反应产物所引起的污染。氮、硫氧化物主要是由化石燃料燃烧产生并排放的,如在燃煤电站、汽车燃油和工业生产过程中产生。排放的 SO_x 和 NO_x 可能在大气中长距离传输、转化并且沉降到远离污染源的地方,甚至在离污染源非常遥远的地区也发现有酸沉降。排放出的气体对靠近污染源排放地区的直接影响相当重要,但距污染源更远的地区也可能遭受酸沉降的危害。因此,酸沉降现已成为重大的全球环境问题。我国是继欧洲、北美之后在世界上出现的第三大片酸雨区。20世纪70年代以来,欧洲、北美和日本等发达国家先后开展了大规模的酸雨研究。我国酸雨监测和研究起步较晚,1974年从北京西郊开始,1979年在上海、南京、重庆、贵阳等城市相继开展,1982年全国开展普查,“七五”和“八五”期间均列为国家环保科技攻关课题。综合国内外的研究状况,对酸沉降的研究主要集中在酸沉降的来源、成因、影响和控制对策等方面。研究酸沉降对生态系统的影响,首先考察的是酸沉降对土壤、地表水、地下水、森林、农作物、水生动物、陆生动物以及材料、构筑物等的影响^[1~3],使人们认识到酸沉降对生态系统的危害。在酸沉降的作用下,敏感性土壤和地表水会逐渐酸化,危害陆地和水生生态系统。由于酸雨危害面积大,其潜在影响又难于估计,因此必须把研究重点集中在对酸沉降敏感的地区。于是,开展了对自然生态系统的敏感性分区。在未定量描述酸沉降负荷与系统响应间的关系时,敏感性分区能为控制决策者们提供哪些区域应重点保护,哪些区域可暂缓控制,这些是制订控制方案时的有力依据。然而,这仅仅是停留在定性的阶段,没有一个控制量的标准。因此,必须对酸沉降量确定一个对生态系统最敏感部分不造成长期危害的最高允许标准。于是,提出了临界负荷的概念并开展了研究工作。在运用临界负荷进行控制对策的研究过程中,又提出了目标负荷的概念。本章介绍酸沉降危害、敏感性评价和酸沉降临界负荷概念的产生。

1.1 酸沉降对生态系统的影响

大量调查和研究表明,酸沉降对陆域及水域生态系统、材料及文物古迹、人体健康能产生不同程度的影响^[1~12],其危害已越来越明显。对土壤、水生生态

系统的影响是酸沉降危害的重要表现,对陆生、水生生物的影响在一定程度上也是通过这两者间接作用的。因此酸沉降对土壤和水体的作用一直是研究者们关注的焦点。酸沉降对土壤和水体的影响过程可用图 1-1 表示。

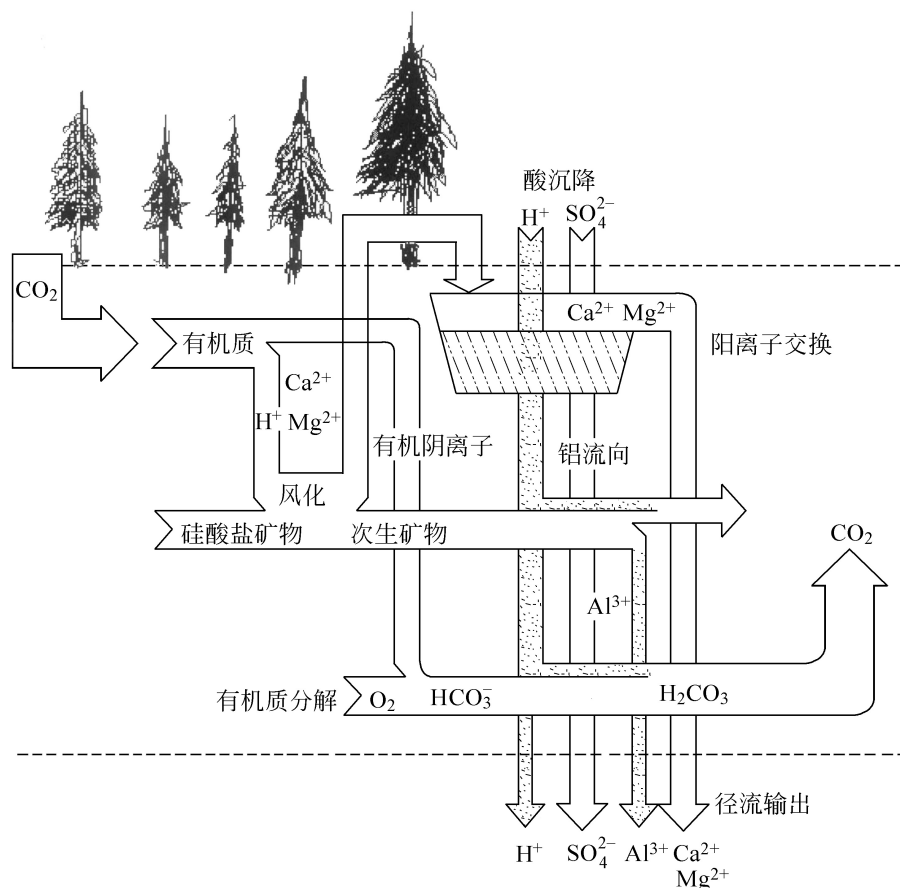


图 1-1 影响土壤和水体酸化的主要过程示意图

酸沉降对陆地生态系统有直接和间接的影响,也可能导致地表水的危害。气体和酸作用的直接影响可能导致对植被、人体健康和材料的危害。对植被的间接影响是引起土壤化学的变化,这些变化又导致植物结构和功能的变化,包括植被产量降低和管理的及未管理的植被的衰退。土壤中的变化还引起对植物群落的有害影响,通过降低物种的多样性增加对森林的危害,并导致敏感性地区植物生长量下降。

1.1.1 酸沉降对土壤的影响

酸沉降会引起土壤性质的一系列变化,其潜在影响主要反映在土壤酸化、阳离子交换能力降低、营养元素流失、重金属阳离子活化、土壤微生物过程抑制、有机物分解速率减慢等方面,从而直接和间接毒害陆生植物和动物。

1. 土壤酸化与盐基淋溶

土壤酸化定义为土壤总酸度的含量相对于盐基阳离子的含量升高,普遍解

释为盐基饱和度降低^[4]。地表水酸化指溶液中碱度的降低。径流由通过土壤各部分的渗流,因此径流溶液的组成反映了流域中土壤的化学状态。可见,首先值得重视的是土壤酸化。而且土壤一旦酸化,将降低中和能力,随之是湖泊和河流的酸化,所以土壤酸化是湖泊水体酸化的前提条件。在北欧斯堪的纳维亚半岛,土壤酸化引起了该地区湖泊的严重酸化。

如图 1-2 所示,硫和氮化合物的长期沉降引起土壤化学性质的一系列变化,其潜在影响主要反映在土壤酸化。随着硫、氮的输入, H^+ 置换了土壤交换位上的盐基阳离子,导致土壤中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等盐基阳离子和营养元素淋失,土壤 pH 下降,盐基饱和度减小,植物营养元素可获量减少,使植物长势衰退,产量和生长量下降。当土壤 pH 持续降低到使有毒金属(特别是铝)活化时,有毒金属离子的释放将进一步影响植物的生长。植物营养元素可获量减少和土壤 pH 的下降及铝毒性增大的结果改变了物种多样性,使植物种群组成和生态系统结构发生变化,这些变化包括植物产量的减少以及耕种和野生植物的退化。

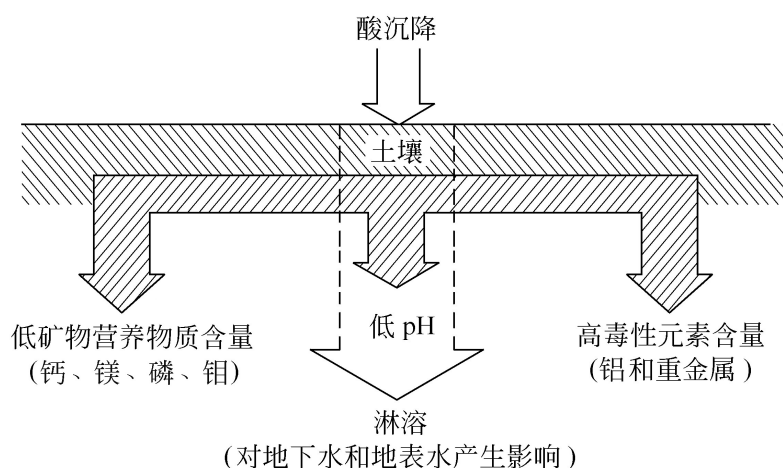


图 1-2 酸沉降对土壤化学性质的影响

土壤阳离子交换容量(CEC)和盐基饱和度(BS)与水体的酸缓冲能力有些类似,它们保证土壤具有一定的缓冲能力。当土壤具有一定的离子交换能力时,它能够通过阳离子交换来维持土壤不被有毒金属离子(如 Al^{3+})污染;当酸沉降输入过多时,土壤中的盐基阳离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 等就会消耗过度,对后续的酸输入只能靠 Al^{3+} 来交换,从而促成 Al^{3+} 大量释放,其毒性将影响土壤中生物的生长。另外,一部分 H^+ 也会累积,造成土壤酸化。

由图 1-2 可见,在低和中等缓冲容量的土壤中,酸沉降对土壤化学性质的影响主要表现在三方面:一是使土壤 pH 和碱度降低;二是使土壤盐基饱和度和营养物质(如钙、镁、磷、钼)含量下降;三是使土壤溶液中有毒元素(如铝和其他重金属)含量升高,还提高了土壤溶液和生态系统内硫酸盐和硝酸盐的浓度。土壤 pH 值降低的直接后果是使地下水和地表水酸化,营养矿物质含量下降和有毒

元素含量上升,这些变化进而促使植物结构和功能改变,使植物生长受到抑制。土壤的缓冲容量与生态系统的化学和生态状态有关,主要的长期缓冲过程是化学风化产生碱度。有证据表明,在过去 20—50 年间,欧洲大部分地区的森林土壤化学特征发生了显著的改变,其酸度提高了 5 ~ 10 倍。硫和氮的沉降是土壤酸化的原因之一。

2. 土壤微生物的影响

土壤酸性增强,使土壤中的微生物失去活性,起不到由生物小循环而增加土壤肥力的作用。土壤酸化影响微生物数量和群落结构,使有机物质的分解、硝化作用、氨化作用、反硝化作用和固氮过程减弱。

Creszta 研究了模拟酸雨对土壤生物过程的影响,发现细菌活性降低,数量减少,而真菌数量增加,说明细菌对土壤酸度敏感,而真菌对土壤酸度耐性大。周崇连的研究结果表明,酸雨可减少土壤中氨化细菌和固氮细菌的数量,固氮作用强度降低 80%,氨化作用强度减弱 30% ~ 50%,硝化作用强度也下降 70% 左右,因此酸雨的长期影响会使土壤中氮元素的转化和平衡遭到一定的破坏。

1.1.2 地下水酸化

酸化的地下水在斯堪的纳维亚和其他许多地区是常见的,瑞典南部 11% 的水井酸度相当高(pH 值小于 5.5),在北美和德国也发现了酸性地下水。酸沉降对地下水化学影响的第一征兆通常是含盐量提高,因为硫酸中的 H^+ 置换土壤上层中可交换的盐基阳离子,于是,置换出的盐基阳离子作为硫酸盐出现。当土壤上层与渗透过它的酸性水平衡时,盐分将降低到初始值。然而,硫酸将与碳酸氢盐反应,降低了碳酸氢盐的浓度,即碱度。当碱度下降时,pH 也下降,导致溶解的铝增加。

酸性地下水腐蚀水泥、钢材和其他物质。腐蚀不仅在饱和的地下水区域发生,而且也在地下水水面的非饱和区域发生。民用的酸性地下水中可能含高浓度的各种金属,因为它使土壤、水槽和自来水管及其他供水系统溶出金属离子。在酸性区域,铜、锌、镉的含量常常比中性 pH 地下水中的高 10 ~ 100 倍。

1.1.3 地表水酸化

最早发现的酸沉降影响是在水生系统中。20 世纪 50 年代就有报告指出挪威南部、瑞典东部和南部、加拿大的安大略(Ontario)和新斯科舍(Nova Scotia)、美国的阿迪朗达克(Adirondack)山区受酸沉降影响的区域鱼类和生物种类减少。到 90 年代初,pH 小于 5.0 的湖泊一半以上已无鱼可捕。对挪威南部约

2.8万 km² 区域内的5000个湖泊的研究表明,其中1750个湖泊鱼类减少,其他900个湖泊受到严重影响。在瑞典南部和中部,有证据表明,2500个湖泊渔业受损,推测另外6000个湖泊已有明显的酸化迹象。可见,湖泊的酸化是酸雨在北欧和北美造成的重要生态危害,它使鱼致畸并导致鱼类死亡。然而,我国西南地区大部分水体对酸沉降不太敏感,没有发现大面积已酸化的水体,但酸沉降对水体酸化的潜在危害仍然存在,水体酸化趋势值得关注。在目前的酸沉降量下,西南地区大部分小面积水体(包括湖泊、江河、水库、溪流等)对酸沉降并不太敏感,近期内虽不大可能被酸化,但少数山地小面积水体,特别是山顶对酸沉降是极为敏感的,极易被酸化,所以应加以重视。

酸性物质进入水体主要有两条途径,一是直接沉降到水体表面发生酸化作用,二是经过树冠、土壤之后进入水体,即通过土壤系统间接影响水体的性质。酸沉降影响水生生态系统的方式主要是使水体的酸中和容量(ANC)逐渐减小,直至丧失而产生酸化现象。

水体酸化过程分三个阶段:

(1) 地表水的酸中和容量通常是靠一定 HCO_3^- 维持。如果周围土壤、基岩易风化且 HCO_3^- 含量高,酸沉降降至水域后酸性沉降物中的酸根离子(如 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等)就会逐步取代水体中的 HCO_3^- 而成为主要的阴离子, HCO_3^- 将生成 CO_2 和 H_2O 因而浓度逐渐减小,这时水体的缓冲容量逐渐丧失,水体开始酸化,水体的性质也会改变,水生生物的生长将受到不利的影晌。

(2) 当 HCO_3^- 浓度消耗至 $0.1\text{meq} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,输入的 H^+ 不能被中和,pH 开始下降。

(3) pH 下降至 4.5 时,水体已严重酸化,腐殖质和铝开始起缓冲作用,腐殖质从水中吸收 H^+ ,水体中 $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ 反应缓冲了水体酸化,但 Al^{3+} 增加,对湖中生物和鱼类产生了强烈的毒害作用。

可见,受酸沉降影响的水域,其化学性质发生了明显变化: SO_4^{2-} 取代 HCO_3^- 成为水域中起支配作用的阴离子;痕量和微量金属(重金属)离子的浓度增加,特别是铝可达使水生生物致毒的浓度(大于 $200\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)。水域化学性质的改变最终使酸性水域中水生生物的数量和多样性下降,使水生生态系统简单化。因此,酸沉降对水生生态系统的结构和功能产生重大影响。

地表水酸化可用 pH 和碱度表示。整个流域对一个给定沉降的响应,较大地取决于基岩的地质结构、表土层类型和流域中土壤的深度,取决于湖泊的水文及水化学性质,取决于流域接受的酸沉降量。关于酸化的影响,可测量的化学指标有:下降的 pH 和碱度、升高的硫酸盐浓度、最初升高的盐基阳离子浓度、升高的铝离子浓度。

1.1.4 酸沉降对森林的影响

20世纪70年代在德国发现了树叶病害。由于发病区远离主要城市,人们开始认识到与大气污染的联系。在设法按非正常天气条件和虫害来解释这种树叶病害时,许多科学家提出大气污染物的长距离输送是诱发该病的主要原因。进一步研究发现,树叶病害与森林土壤酸化、大气污染、过量的氮和其他非污染因素均有一定联系。

80年代初,欧洲出现了大面积的欧洲冷杉和欧洲云杉死亡现象,其后迅速波及到欧洲赤松和山毛榉,北美虽没有大面积森林死亡的报道,但小范围云杉、冷杉、硬木或针叶林衰亡现象则频繁出现。我国南方重酸雨区也发现了一些严重的森林衰亡现象,如西南地区、四川盆地受酸雨危害的森林面积约为27.56万 hm^2 ,占林地面积的31.9%,由于酸雨造成四川盆地森林生长量下降,木材生产的经济损失每年达1.4亿元,贵州的木材生产经济损失为0.5亿元。

硫沉降和氮沉降对植物都具有双重效应。硫是一种必要的植物营养物,但是一般情况下植物不吸收大气中的硫。大气中的硫以硫酸盐的形式作为“离子”进入土壤使土壤酸化。氮对许多植物都是限制营养物,但氮过量也能使生态受损。在森林生长季节,对氮的需求量约是 $0.5 \sim 0.8 \text{gN} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$,但在瑞典南部仅湿沉降量就已达到 $2.0 \text{gN} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$,在欧洲中部,湿沉降量高达 $3.0 \sim 4.0 \text{gN} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ 。

酸沉降对森林可能有直接危害,但主要是通过间接途径导致树木衰亡。酸沉降可直接伤害树木,使树叶的皮质或蜡质部分受到伤害,营养元素淋失。酸雨淋洗树木叶片伤害其光合作用器官,影响树木的生长,最终导致森林的衰败。酸沉降通过雨水进入林下土壤,使土壤盐基阳离子长期淋溶,导致土壤养分缺乏,土壤的pH值下降,进而导致某些对植物有害的金属元素活化,主要是土壤溶液中铝浓度升高,以伤害植物根系并导致植株枯死。由于这种影响是持久的,也是难于恢复的,往往比酸沉降的直接伤害更加严重。

在德国索灵山(Solling)地区发现,酸性土壤中土壤溶液 Al^{3+} 浓度的上升,往往伴随树木细根数量减少,由此提出了铝毒害假说。红云杉、欧洲山毛榉及糖槭对铝最为敏感,当铝浓度在 $200 \sim 800 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时即可形成危害。多数研究认为,铝可与钙竞争根系吸收点位或者被植物吸收后与核酸、磷脂、三磷酸腺苷(ATP)等物质结合,从而影响能量转移、细胞分裂、细胞膜迁移、营养积累等一系列生物活动,形成铝毒害和铝胁迫作用。

1.2 生态系统对酸沉降的敏感性

生态系统对酸沉降的敏感性是表征生态系统是否易受酸沉 危害的特征

量,可定义为“重要变量对独立的强制变量的响应程度”^[13],可理解为生态系统对酸沉降的响应程度。在酸沉降影响研究领域,当生态系统响应酸沉降的定量关系尚未确定之前,它可为决策者提供哪些区域应重点保护,哪些区域可暂停控制的信息,也就是说对它的研究可为管理部门制订酸沉降控制对策提供科学依据,因此受到国内外科学家的广泛关注,就此开展了大量研究。

关于生态系统对酸沉降的敏感性,重要的是区别特定地点的“绝对”敏感性和整个区域的“相对”敏感性,前者用某地点的土壤或地表水的现在化学状态与物种对酸沉降的忍耐极限一起表示,后者通过比较一个区域与另一个区域抵抗酸输入的影响的能力来表示。由于受相同的强制变量控制,因此在一定区域中的生态系统可能不具有对酸沉降相同的绝对敏感性,但可能具有相同的相对敏感性。

生态系统对酸沉降敏感性研究中,人们感兴趣的响应变量是生物,在某种程度上是陆地与水生生态系统的地球化学特征。人们试图把生态系统的敏感性和生态系统对酸沉降的生物学响应联系起来,首先考虑酸沉降对土壤化学的影响,然后研究生态系统中生存的生物对土壤化学状态改变的响应情况。

生态系统对酸沉降具有各种相对的敏感性,取决于许多因子。而且生态系统的不同部分将以不同的方式响应酸沉降。无论是陆生还是水生生态系统,都存在着基本特性和群落结构这两方面变化的敏感性。在陆地生态系统中,功能特性的变化,如光合作用速率、生长率和针叶损耗率等,取决于土壤化学状态的变化是否使某些土壤参数趋近于特定的临界值。因此对于这样的变化,土壤参数对与临界值有关的变化敏感性将是非常重要的。另外,生态系统结构方面的变化,如植被种群结构的变化对某化学参数的变化更敏感,而与土壤参数的临界值无关。例如植被结构可能对土壤 pH 的变化或营养元素(如氮)浓度的变化更为敏感。因此,生态系统结构的敏感性与其功能的敏感性并不相同。对于水生生态系统,功能特性的变化,如水生有机物的生长速率和结构方面如物种多样性的变化,趋于遵循地表水化学的相同变化。因此,在开发敏感性评价方法方面,不同学者从描述生态系统对酸沉降敏感属性的各个角度开发了不同的评价方法。这里概述近十年来国内外在酸沉降敏感性评价中采用的各种方法。

1 2 1 水体对酸沉降敏感性的评价方法

酸沉降对水域生态系统的影响是人们研究酸雨的一个重要课题。北美、西欧已出现明显的水体酸化,并造成鱼量减少、水生生物消失等损害^[14, 15]。我国西南地区虽还没有发现大片水域酸化的现象,但水体酸化的潜在性仍然存在^[7, 16]。国内外已开展了一些有关水体酸化过程和水体对酸沉降敏感性及其区划

的研究工作,北美国家较早地开展了敏感性区划的研究。早在 20 世纪 70 年代末, Nriagn 等人^[17]系统地分析比较了 120 个加拿大湖泊对酸沉降的缓冲容量及相对敏感性; Hendry 等学者^[18]研究了美国东部地区对酸沉降敏感性的地理分布,提出了该地区淡水湖泊的敏感度^[19]; Logan 和 Nelson 等^[20, 21]分别考察了华盛顿、俄勒冈地区水体的敏感性。江静蓉等^[22]根据 Galloway 提出的以 HCO_3^- 为指标和 Kramer 提出的以钙饱和度指数为指标的两种分类标准,探讨了我国地表水对酸沉降的敏感性。

迄今,人们讨论水体酸化及酸化敏感性,主要是从水体本身性质(如水体 pH、酸中和容量 ANC、离子组成等)着手,再结合水体环境条件(如酸沉降、水文、地质及土壤等)来进行的。但目前还没有评价水体酸化敏感性及区划的统一方法和标准,主要有四种评价水体酸化敏感性的方法,即酸中和容量(ANC)法、钙饱和指数(CSI)法、抗酸化容量(A)法和水体酸化敏感指数(SI)法。

1. 酸中和容量法^[23 ~ 26]

地表水对酸化作用的敏感程度通常取决于碱度(Alk),它是加入强酸后地表水阻止 pH 值发生变化程度的一种量度,代表了湖泊中和酸输入的化学容量。碱度是一项十分重要的水质指标,它的一般定义是指水体中所含能与强酸发生中和作用的全部物质,亦即能接受质子 H^+ 的所有物质总量,又称酸中和容量(ANC),它考虑了水体的化学组成和各离子的贡献,直观反映了水体对酸沉降的承受能力和缓冲能力。水体碱度通常可表示为

$$\begin{aligned} [\text{Alk}] &= [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] - [\text{H}^+] \\ &= [\text{BC}] - [\text{Cl}^-] - [\text{SO}_4^{2-}] = [\text{ANC}] \end{aligned} \quad (1-1)$$

式中,BC 表示盐基阳离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+), A^- 表示无机或有机弱酸根。

目前普遍认为,ANC 可以作为评价水体对酸沉降敏感性的指标,将 ANC 值的大小分成不同等级来对水体的酸化敏感性进行评价,但划分标准却不大相同,主要体现在划分敏感、中等敏感和不敏感的分界点上还不一致。有人认为^[27]: $[\text{ANC}] < 0 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,水体已经酸化; $[\text{ANC}] = 0 \sim 40 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,水体极为敏感; $[\text{ANC}] = 40 \sim 200 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,水体中度敏感; $[\text{ANC}] = 200 \sim 500 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,水体低度敏感; $[\text{ANC}] > 500 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,水体不敏感。Galloway 等认为,水体中 HCO_3^- 浓度为 $0.5 \text{meq} \cdot \text{L}^{-1}$ 是敏感和不敏感的分界线,若水体中 HCO_3^- 浓度小于 $0.5 \text{meq} \cdot \text{L}^{-1}$,属敏感水体,若大于 $0.5 \text{meq} \cdot \text{L}^{-1}$ 则属不敏感水体。在此基础上,许多学者提出了另外的分级标准,见表 1-1。美国把地表水总碱度($\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$)划分成 6 个等级: < 200 , $200 \sim 399$, $400 \sim 599$, $600 \sim 999$,

1000 ~ 1999, 2000。Zimmermen 和 Harvery 提出用三个指标综合考虑地表水对酸沉降的敏感性,即 pH 小于 6.3 ~ 6.7、电导率小于 30 ~ 40 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、ANC 小于 300 $\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ 为敏感水体。

表 1-1 以总碱度(以 CaCO_3 计)划分水域对酸雨敏感性指标 $\mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$

研 究 者	敏感性等级		
	高度敏感	中度敏感	不敏感
Hendry(1980)	< 200	200	500
Haines(1981)	< 200	200 ~ 400	> 400
加拿大安大略省环境部(1981)	0 ~ 40	40 ~ 200	> 200

2. 钙饱和指数法

除了用碱度[Alk]作为分级指标外,Conroy^[28]和 Kramer 等^[29]相继提出用钙饱和指数(CSI)作为评价水体敏感性指标:

$$\text{CSI} = \text{p}[\text{Ca}^{2+}] + \text{p}[\text{Alk}] - \text{p}[\text{H}^+] + \text{p}K \quad (1-2)$$

式中: $\text{p}[X] = -\lg X$; $\text{p}K = 2$; Ca^{2+} 浓度以 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 计; [Alk]和 $[\text{H}^+]$ 分别是 HCO_3^- 和 H^+ 浓度,以 $\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ 计。当 $\text{CSI} < 1$ 时,该水体碳酸钙接近饱和,即水体对酸化不敏感; $\text{CSI} > 4$ 时,水体对酸化敏感。

Glass 和 Loucks 以 CSI 为指标,进一步细分了水体的敏感性等级: $\text{CSI} < 1$ 时,不敏感; $\text{CSI} = 1 \sim 2$,可能敏感; $\text{CSI} = 2 \sim 3$,微敏感; $\text{CSI} = 3 \sim 4$,敏感; $\text{CSI} > 4$,高度敏感(极敏感)。

3. 抗酸化容量法^[30]

我国一些学者提出用抗酸化容量来评价天然水体的酸化敏感性。他们认为,天然水体 pH 值一般在 6.5 ~ 8.5 之间,这时水体中 HCO_3^- 占总碳酸溶解量的 60% ~ 95%,成为水体中主要的缓冲因素。根据水体碳酸平衡公式,可导出:

$$A = \frac{[\text{Alk}] \cdot (1 - 10^{\text{pH}})}{(1 + K_1 \cdot 10^{\text{pH} - \text{pH}})} \quad (1-3)$$

式中: K_1 —— H_2CO_3 的第一级离解常数。

假设水体酸化临界值为 $\text{pH} = 6.5$,测得水体 pH 值和碱度,由 $\text{pH} = \text{pH} - 6.5$,就可以定量求算水体可承受的总酸量 A。如果 $A < 0.5 \text{meq} \cdot \text{L}^{-1}$,水体是敏感的; $A = 0.5 \sim 1.0 \text{meq} \cdot \text{L}^{-1}$,水体中等敏感; $A > 1.0 \text{meq} \cdot \text{L}^{-1}$,水体是不敏感的。

上述三种方法都有一定的实用性,但也有一些缺陷。钙饱和指数主要考虑水体中碳酸盐的含量,而忽略了其他无机或有机弱酸根的缓冲作用,特别是当水

体本身 pH 值较低时,因而都不太全面。酸中和容量法是应用较广的一种,但当水体 pH 值低于临界值 6.5 时,其水体 ANC 并不一定是小于或等于零,而这种水体常被认为是已经酸化的水体。

4. 水体酸化敏感指数法^[31]

水体酸化敏感指数 SI 定义为水体在酸沉降作用下,由目前 pH 值下降相同单位所需加入的强酸总量,根据实验得到:

$$SI(\text{pH}) = 0.0108 \exp(70 \cdot \text{pH} + 0.611 \cdot [\text{ANC}]) \quad (1-4)$$

式中: pH 为 pH 值降低的单位,规定为 0.1,取决于研究水体的实际情况和进行水体酸化敏感性区划所提出的具体要求,SI 和 ANC 的单位均为 $\text{meq} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

以 SI 作为酸化敏感性指标,将 SI 值的大小分成不同等级来评价水体酸化敏感性,如表 1-2 所示。

表 1-2 以 SI 划分水体酸化敏感性标准

$\text{meq} \cdot \text{L}^{-1}$

酸化敏感性区划等级	SI 范围	酸化敏感性区划等级	SI 范围
酸化水体	0.011	中度敏感	0.030 ~ 0.051
极敏感	0.011 ~ 0.018	不敏感	0.051 ~ 0.085
敏感	0.018 ~ 0.030	极不敏感	0.085

1.2.2 土壤对酸沉降的敏感性评价方法

不同土壤类型对酸沉降具有不同的缓冲能力,土壤是陆地生态系统中酸沉降的最大接受者及相对稳定的一个组成部分,如何评价土壤对酸沉降的敏感性成为引人注目的研究领域。因为径流由通过土壤的渗流汇成,径流溶液的组成反映了流域中土壤的化学状态,因此土壤一旦酸化,随之便是湖泊和河流的酸化。一般认为,土壤对酸沉降响应的敏感性主要表现在盐基阳离子的淋失、土壤 pH 值的下降、酸中和容量的减小、土壤中铝的活化。

Kaplan 等收集了世界上许多国家的土壤数据,将土壤分为四类,分析比较了其酸沉降的敏感性;加拿大学者^[14]基于土壤母岩、土壤中碳酸盐的含量和质地,将土壤缓冲酸沉降的能力分为三等:主要由非碳酸盐基岩和粗质浅层土构成的地区定为低等,主要由非碳酸盐基岩或浅层到深层土壤构成的地区定为中等,主要由碳酸盐基岩或深层细质土壤构成的地区定为高等;Raynal 等集中研究了美国阿迪朗达克山脉内森林对酸沉降的缓冲能力。但所有这些研究工作中最有影响的还是 McFee^[32, 33]提出的土壤对酸沉降的敏感性分区。

我国也开展了类似研究。刘怀全等^[34]根据土壤的盐基阳离子交换容量

(CEC), 并参考土壤缓冲极限 pH 和风化壳类型, 将敏感性分为四级, 概略地绘制出我国土壤对酸雨敏感性区域分布图; 周修萍等^[35, 36]应用 McFee 的方法, 分别评价了我国南方四省(区)(广西、贵州、四川、浙江)和西南地区土壤对酸雨的敏感性; 王敬华等^[37]基于酸缓冲曲线提出土壤酸害容量和酸敏感值两个指标, 对广东、广西、海南三省的土壤进行了敏感性分区。

总之, 土壤对酸沉降的敏感性实际反映了土壤酸化的难易。土壤酸化是指土壤总酸度的含量相对于盐基阳离子的含量升高了, 普遍解释为盐基饱和度降低, 因此北欧、北美常用盐基饱和度降低这个指标评价土壤对酸沉降的敏感性。但也有人将水化学中的酸中和容量(ANC)的概念应用于土壤酸化的预测研究, 不过所得结果只能代表理论上的最终结果, 实际意义不大。石灰位(pH - 0.5pCa)减少, 铝离子增加也被用作土壤酸化的指标, 前者比用 pH 这个单一指标更能反映土壤的酸化状况, 后者反映了土壤酸度的大小。但这些指标均不能完整定量地直接反映土壤对酸沉降的敏感程度, 因此迄今尚未找到一个评价土壤对酸沉降敏感性的较为统一的意见和标准, 这里就其中有代表性的评价方法作简单介绍。

1. McFee 土壤敏感性判据、分类基准及分级标准

土壤对酸沉降的响应, 包括一系列反应, 难以用单项指标定量描述土壤对酸沉降的敏感性。迄今用过的指标有盐基饱和度降低、pH 值降低、石灰位减少和铝离子增加。

McFee 重视酸沉降对土壤和水生生态系统两者的影响, 提出了 4 个参数作为评定土壤对酸沉降敏感的判据: 土壤阳离子交换容量(CEC); 盐基饱和度; 土壤的管理制度; 土壤剖面上碳酸盐存在与否。他首先把剖面中含有游离碳酸盐的土壤以及因耕作施用石灰改良剂和因淹灌而更新的土壤列为非敏感土壤, 随后根据 CEC 的大小进行分类。CEC 低的为敏感性土壤, CEC 高的为非敏感性土壤。尽管 McFee 的土壤 CEC 分级方法由于没有考虑到土壤的硫酸盐吸附特性等而遭到批评, 但大多数学者认为, 这些判据大体上提供了酸负荷所引起的盐基离子损失量的合理依据, 在北美和北欧的土壤研究中, 常常采用这一分级方法。

敏感性指标通常应包括两个方面的参数: 酸雨输入量, 包括年限、年降雨量、酸雨 pH; 土壤对酸负荷的响应。不同学者提出了各不相同的划分标准。当根据土壤的 CEC 的大小进行敏感性分类时, McFee 提出的分类基准可归纳如下:

- (1) 酸负荷参数 $25a \times 100\text{cm}$, pH3.7 酸雨/ a。
- (2) 土壤响应参数 表层 25cm 厚度; 响应变量由土壤 CEC 含量给出。

(3) 等级 “标准酸负荷”的总当量数大于“标准土层”CEC 总当量数 25% 以上(即 $CEC < 6.2 \text{ meq} \cdot (100 \text{ g 土})^{-1}$) 的土壤为敏感性土壤;“标准酸负荷”小于“标准土层”CEC 总当量数 10% (即 $CEC > 15.4 \text{ meq} \cdot (100 \text{ g 土})^{-1}$) 的土壤为非敏感性土壤,这种土壤不会受到明显的损害;CEC 在上述二者之间的土壤为微敏感性土壤。

在地形复杂地区,土壤 CEC 的分布往往有较大的非均一性。在编制大幅度分区时必须评定区域土壤的敏感性等级。McFee 根据各行政区内敏感、微敏感和非敏感土壤所占的比例,确定了土壤敏感性的区域分级标准:NS(区内主要分布非敏感土壤)、S1(区内主要分布敏感土壤)、SS1(区内主要分布微敏感土壤)、(S + SS)(区内非敏感土壤占比例最大,但不超过面积的 50%)、S2(区内敏感土壤占比例最大,但不超过面积的 50%)和 SS2(区内微敏感土壤占比例最大,但不超过面积的 50%),共 6 级。

2. 酸缓冲曲线法^[37]

向土壤中加入不同量的酸,平衡后测定悬浊液的 pH 值,将 pH 值对加入的相应酸量作图绘成曲线即为土壤的酸缓冲曲线。这种曲线可以直观、定量地反映出该土壤与不同量的酸反应后酸度变化的全貌。根据所绘成的酸缓冲曲线,可以提出表征土壤对酸雨敏感性的两个具体指标。

(1) 土壤的酸害容量 即土壤达到对植物造成危害的某参考 pH 值时所需要的硫酸量,它表示土壤对酸的承受能力。考虑到华南红壤的 pH 值较低和酸雨对森林的影响更为重要,选定 pH 值 3.5 为致害参考 pH 值,将土壤的酸害容量分为 4 级^[37]。

(2) 土壤的酸敏感值 用 $\text{pH}_{\text{敏感值}}$ 来表示,指加入规定量的硫酸后土壤 pH 值的降低值,表示土壤对酸的敏感程度。根据大量土壤的酸缓冲曲线及我国酸雨的状况,选定每千克土壤 20 mmol 的硫酸为基准。这个数值一般相当于该地区年均降雨量 1000 mm 左右、pH 值为 4 的酸雨在 45 年左右的降雨量。将土壤的酸敏感值($\text{pH}_{\text{敏感值}}$)分为 4 级^[37]。

上述两个指标反映了土壤敏感性的两种不同效应,可以认为酸害容量是容量因子,酸敏感值是强度因子,它们可以直观地反映土壤缓冲酸的能力。但土壤缓冲酸的反应往往有一定的滞后性,且依赖于土壤质地、矿物组成、有机质含量和土壤原先 pH 等诸多因素,因此时间是应该考虑的因素,同时 pH 值往往并不与植物致害机理有直接联系,因而该方法在应用时有较大局限性。

1 2 3 生态系统对酸沉降的相对敏感性评价方法^[13, 38]

前述 McFee 的土壤 CEC 分级方法和 Glloway 的地表水 Alk 分级方法是把

生态系统中某一组成部分同整个生态系统孤立开来的“绝对”敏感性评价方法。由于绝对敏感性不相同的生态系统却可能有着相同的相对敏感性,因此绝对敏感性不能作为排放削减的依据,它只是表示土壤或地表水当时的化学状态。反之,相对敏感性则可用于排放削减决策。因此,研究整个生态系统对酸沉降相对敏感性的评价方法,是十分重要和有意义的。瑞典环境科学院的 Chadwick 和 Kaylenstierna^[38] 提出了一套较为系统的评价生态系统对酸沉降的相对敏感性的方法,并对欧洲土壤进行了敏感性区划。

生态系统对酸沉降的相对敏感性的评价,主要集中在土壤内部的各种缓冲机制上。土壤在有酸性物质或酸性沉降物加入时阻止其 pH 变化的能力,称为对酸的缓冲能力。Ulrich^[39] 将土壤的缓冲作用分为碳酸盐(pH 为 8.6~6.2)、硅酸盐(pH > 5)、阳离子交换(pH 为 4.2~5)、铝(pH < 4.2)和铁(pH < 3.8)五个缓冲范围。

特定地点的植被类型是当地各种环境因子(土壤、生物、气候和其他因子)相互影响的结果,因此可以应用植被指示生态系统对主要生态因子的敏感性。各种植被特有的对酸性条件的忍耐极限,能够给出缓冲状态的指示,是土壤缓冲机制(中和酸沉降)的综合体现和缓冲系统的生物动态(营养素循环的速率)的体现。管理制度决定了植被产生的形式。在理论上可仅仅根据土地利用方面的数据绘制生态系统敏感性图。然而,因土地利用的数据有限,必须利用土壤和气候的属性。特别是在应用小地区的数据覆盖大区域时,由于分类的不精确和粗糙,因此评价中含有土壤和气候的特性就更为重要。

区域敏感性可以根据与生态相关的生境因子的分布导出,也可以用与现存生物相对应的区域性土壤和地表水化学数据估计。由于采用前一种研究方法时存在很多困难,所以迄今为止的敏感性研究都采用后一种方法。在较大范围的敏感性分级中,往往难以获得足够的详细的土壤和地表水化学数据,因此需要采用间接的方法评价区域敏感性。其方法是选择与响应酸沉降有关的生态环境因子,再根据它们对整个生态系统影响的有关知识来进行生态系统对酸沉降的相对敏感性评价。Chadwick 和 Kuylenstierna 提出的相对敏感性分级方法,是将有限的生态控制变量分类并应用权重综合这些因子,以大致表示它们影响地区敏感性的程度,得到的敏感性是指酸沉降对生态系统的功能和结构的可能影响。

1. 相对敏感性评价方法^[40,41]

首先,选择生境因子。所选择的生境因子必须与生境响应酸沉降有关且资料普遍可得,区域应用稳定。这些因子在生态系统中缓冲酸输入能力的相对大小,用权重表示。其次,对选择的每一个因子,根据它们缓冲酸沉降的能力再划

分成各种类型,并给出权重,以反映各种因子在确定敏感性中的重要性。由于生态系统的敏感性是生态系统响应酸沉降的生境因子综合影响的结果,因此用加和的方法产生生境因子的权重,可得到各个区域的相对敏感性。

Chadwick 和 Kuylenstierna 选择的生境因子为基岩类型、土壤类型、土地利用方式和降雨量。表 1-3 给出了这四个生境因子在评价中应用的权重和进一步的分类。

表 1-3 生境因子划分成的种类和给定的权重

因子	权重	种类	权重
岩石类型	2	含硅的、风化速率低的岩石	1
		风化速率高的岩石	0
土壤类型	1	主要的酸缓冲 pH < 4.5	1
		主要的酸缓冲 pH > 4.5	0
土地利用方式	3	针叶林	1
		天然牧场	2/3
		落叶林	1/3
		耕地	0
降雨量	1	大于 1200mm(年平均)	1
		小于 1200mm(年平均)	0

对大多数类型的岩石来说,其风化速率难以直接测定,只能根据岩石的化学成分和矿物种类作出定性判别,以及由流域研究和实验室试验确定相对风化速率。风化速率低的岩石,酸中和能力亦低,这些岩石的地区敏感性高。因此,根据岩石的风化速率将岩石类型划分为两类,种类 为风化速率低的岩石类型,亦即中和酸的能力低,对酸沉降敏感性高;其他具有较高中和酸能力的岩石类型(B~D)划分为种类 ,详见表 1-4。

表 1-4 岩石的酸缓冲能力

岩石类型	组别	酸中和能力	岩石类型
	A	无~低	花岗岩、正长石、片麻花岗岩、石英砂岩、硅酸岩、粗砂岩、脱钙砂岩
	B	低~中等	砂岩、油页岩、砾岩、不含碳酸盐的金属沉积物、煤层、高度变质的霏细岩
	C	中等~高	轻度含钙岩、透明的火山岩、碱性碱和超碱岩、含钙砂岩、大多数漂砂和海滩沉积物、泥砂岩、泥灰岩
	D	无限	高度含化石的沉积物、石灰岩、白云石

影响土壤对酸沉降缓冲能力的因素很多,例如盐基饱和度、阳离子交换容量、质地、有机物质含量、黏土矿物、钙含量和硫酸盐吸附容量等。因此,土壤的

缓冲速率由许多相互作用的变量决定。酸性土壤的缓冲速率相当低,而且缓冲容量常常也相当低。土壤长期缓冲 pH 值下降的能力取决于可交换性盐基阳离子供给的速率,其主要是由岩石内部和土壤中矿物风化产生的。低缓冲能力的土壤有灰壤类、灰化淋溶土类、强淋溶土类和铁铝土类,这些土壤上的生态系统将更容易受到酸沉降的危害。高缓冲能力的土壤有黑钙土类、黑色石灰土类、干旱土类、漠境土类和盐土类。

因此,根据土壤的物理和化学性质确定土壤是否处于铝缓冲范围,即由铝化合物完成大部分酸缓冲并且土壤中铝浓度可能升高,将土壤类型分为两类,见表 1-5。当 pH 小于 4.5 时,土壤处于或接近于铝缓冲范围,此时铝活性提高且钙与铝的比率降低,土壤中活化的铝可能被淋溶到地表水,因此这类土壤对酸沉降的敏感性高,确定为种类 I。而酸缓冲体系的 pH 大于 4.5 的那些土壤确定为种类 II。种类 II 的敏感性较种类 I 高。

表 1-5 两类土壤的土壤参数

土壤类型	pH	阳离子交换容量 CEC/ meq · (100g) ⁻¹	盐基饱和度	砂含量	钙含量 / meq · (100g) ⁻¹
平均	4.2	23	8%	61%	1.52
标准差	0.27	9.5	2.5%	21%	1.7
范围	3.8~4.5	14~33	6%~13%	30%~94%	0.1~4
平均	6.7	33	57%	30%	18
标准差	1.01	39	31%	26%	20
范围	4.9~8.4	2~182	7%~100%	5%~97%	0.2~1

根据植物对土壤形成的影响、树冠和沉降之间的相互作用以及植物对当地水文的影响,将土地利用类型分为四类,即针叶森林、相对未管理的土地如荒地或天然牧场、落叶森林、充分管理的土地,从第一类到第四类敏感性依次减小,见表 1-3。

针叶林植被最能增加地区的敏感性,因为针叶林使该地区具有一定的水文特性并在植被下形成典型的酸性土壤有机层。该有机层是植被根区的重要组成部分,进入湖泊的水基本上都要经过此层,特别是雨量充沛的地区。而且针叶林植被的过滤作用可促进污染物沉降,特别善于过滤空气中的酸性污染物。因此,随着集水区针叶林的增加,含硫化合物的沉降量也相应增加。

在相对未管理的土地上,如荒地或天然牧场,植被也产生酸性有机物腐殖土,因此也能提高地区的敏感性。但与针叶林相比,其过滤作用小,导致的水文变化也小,因而没有针叶森林那样敏感。

落叶森林植被产生少量酸性腐殖土。与其他腐殖土相比,该腐殖土具有较高的降解速率和较低的有机酸产生速率。阔叶树常常具有很深的树根,能从底

层土壤吸收营养元素,而使表层土富集一定量的营养元素。因此,落叶森林分布地区比针叶林等产生酸性有机质腐殖土的地区的相对敏感性低。

对于强化管理的耕地和富饶的天然土地,土地利用方式,如施肥和投加石灰,将人为地使这类土地的 pH 值和盐基饱和度提高,因而相对敏感性降低。

根据由降雨量决定的当地水文条件和从土壤中淋溶的离子量,将降雨量分为两类。降雨量增加,盐基阳离子、 Al^{3+} 和其他酸性离子淋溶速率也增加,因为土壤中水流量增加。在雨量充沛的地区,更多的水通过土壤表层流动,很可能使土壤酸中和能力降低,从而导致较多的酸排放到地表水。年平均降雨量大于 1200 mm 的地区比其他雨量小的地区具有较高的敏感性。

相对敏感性的区划是指在确定的权重范围内综合 4 个生境因子,得到 8 个对酸沉降的相对敏感性分级(0 ~ 7)。通过合并一些敏感性分级,将 8 个敏感性分级降低到 5 个。这里成对合并较高的敏感性范围(2 和 3,4 和 5,6 和 7),与分级 0 和 1 一起给出 5 个敏感性分级。

2. 评价方法的发展

Cambridge、Chadwick 和 Kuylenstierna、Cinderby 在区划非洲、南美洲和美洲中部、亚洲等发展中国家生态系统对酸沉降的相对敏感性时,考虑到数据的可获得性,将众多环境参数降低到 3 个,即土壤缓冲能力、土地利用方式以及降雨量与潜在的土壤水分蒸发蒸腾损失总量的比率。为了确定这些指标能否在较宽广的土壤气候条件下和土地利用制度范围下给出良好的结果,他们用欧洲已完成的工作进行了比较研究,由此证实了应用选择的 3 个参数能成功地绘制生态系统的相对敏感性图。在研究中,Chadwick 和 Kuylenstierna 进一步将上述 3 个参数进行分类并确定出权重,见表 1-6。

表 1-6 评价相对敏感性应用的数据层的种类

划分依据		种类数	综合分级值
土地利用	敏感性	敏感	1
		中等敏感	2
		中等不敏感	3
		不敏感	4
土壤	土壤缓冲能力 (pH、CEC 和盐基饱和度 BS)	相当低缓冲能力	1
		低缓冲能力	2
		中等缓冲能力	3
		高缓冲能力	4
P PE	湿度状态	相当湿润、湿润	1
		湿润、半湿润	2
		干燥、半干燥	3