

应用稳态酸化模型计算酸沉降临界负荷*

谢绍东** 郝吉明 周中平

(清华大学环境工程系, 北京 100084)

摘要 应用稳定状态土壤化学模型 PROFILE 计算了柳州薄层砂页岩红壤和地表水的酸沉降临界负荷. 对模型所需参数, 建立了系统完整的收集、测量与计算方法, 得到柳州地区针叶林植被区域由湿沉降计算总沉降的经验公式. 结果表明: 柳州薄层砂页岩红壤已处于酸化的稳定状态, 其酸度、潜在酸度和硫沉降临界负荷分别为 1.96 、 1.88 和 $1.1 \text{ keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$, 而地表水的酸度、潜在酸度和硫沉降临界负荷分别为 0.88 、 0.80 和 $0.61 \text{ keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$.

关键词 稳态酸化模型, 临界负荷, 土壤, 酸沉降, 柳州, 薄层砂页岩红壤, 地表水, 经验公式.

在确定酸沉降临界负荷的过程中大量使用了酸化模型^[1], 这些模型包括动态和稳态模型. 由于动态模型需要的参数太多, 使得不容易应用于较大的地区, 因此目前仅用于典型地点酸沉降临界负荷的估算. 而稳态模型被广泛用于森林土壤的临界负荷估算, 但我国在此方面的研究还未见报道. 本文应用稳态土壤化学模型 PROFILE 计算了柳州红壤的酸沉降临界负荷.

1 计算方法

1.1 PROFILE 模型^[2-5]

PROFILE 模型是一个稳定状态土壤化学模型, 不考虑酸化过程本身而直接计算给定条件下土壤最终的化学状态. 模型按照土壤的自然分层把土壤剖面划分成几个部分, 见图1. 对于每一个土壤部分都看成是连续搅拌的箱式反应器, 且是化学均质的, 所考虑的化学反应包括土壤溶液平衡、硅酸盐风化、硝化和阳离子交换反应以及营养阳离子、 NO_3^- 和 NH_4^+ 的吸收, 如图2所示. 对于每一个化学均质的土壤层, 导出一个关于酸中和容量 ANC 的质量平衡.

1.2 临界负荷的计算

PROFILE 模型考虑了生态系统中土地利用产生的酸度, 因此潜在酸度临界负荷计算为:

$$\text{CL}(\text{A}_{\text{cpot}}) = \sum_{\text{土壤层}} \text{ZC}(R_{\text{W}} - R_{\text{BC}} + R_{\text{N}}) - Q_{\text{run}}[\text{ANC}]_{\text{L}} \quad (1)$$

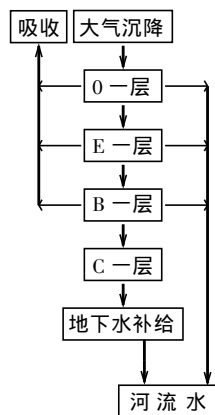


图1 PROFILE 模型的分层和水流动的路径

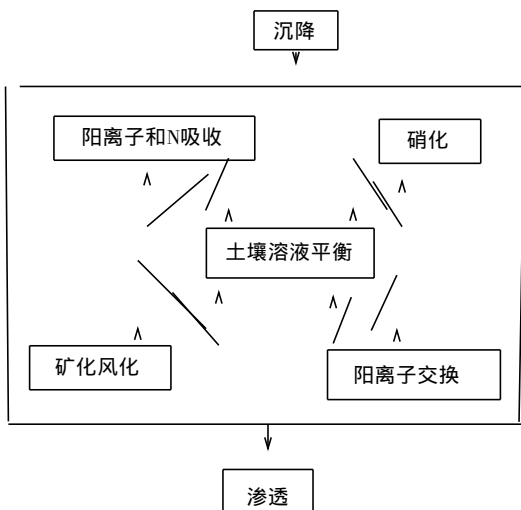


图2 PROFILE 模型中最小的子系统

* 国家自然科学基金资助项目

** 现在通信地址: 北京大学环境科学中心

收稿日期: 1997-01-31

根据系统中中和酸沉降的固有能力,定义酸度临界负荷为土壤中碱度的可供源,与沉降和土地利用无关,于是酸度临界负荷计算为:

土壤层

$$CL(AC) = \sum Z \Theta R_w - Q_{run} [ANC]_L \quad (2)$$

(1) —(2) 式中, Z 为土壤层深度 (m), Θ 为土壤含水量 ($m^3 \cdot m^{-3}$), Q 为通过土壤层的流量 ($m^3 \cdot m^{-2} \cdot a^{-1}$), R_w 为由风化产生 ANC 的速率 ($kmol \cdot m^{-3} \cdot a^{-1}$), R_{BC} 为盐基阳离子吸收产生酸度的速率 ($kmol \cdot m^{-3} \cdot a^{-1}$), R_N 为通过 N 反应和吸收产生 ANC 的速率 ($kmol \cdot m^{-3} \cdot a^{-1}$).

硫沉降临界负荷计算为:

$$CL(S) = BC_w + BC_d^* + N_u - N_d - BC_u - ANCL \quad (3)$$

式中, $CL(S)$ 为硫沉降临界负荷, BC_w 为盐基阳离子的风化速率, BC_d^* 为非海盐盐基阳离子沉降, N_u 为氮的吸收, N_d 为氮的吸收, BC_u 为盐基阳离子吸收, $ANCL$ 是在设定临界化学值下径流中的碱度通量, 即淋溶临界碱度.

2 数据测量与估算

2.1 沉降

本研究以柳州在“八五”期间监测的干湿沉降数据为基础, 结合我国“七五”期间在西南、华南对针叶林地区监测的林内降水化学数据, 用统计的方法得到计算阴离子总沉降的经验公式为:

$$T_D(SO_4^{2-}) = 1.39W_D \cdot (1 - x_F) + 3.0W_D \cdot x_F \quad (4)$$

$$T_D(NO_3^-) = 1.46W_D \cdot (1 - x_F) + 6.0W_D \cdot x_F \quad (5)$$

$$T_D(Cl^-) = 1.93W_D \cdot (1 - x_F) + 4.0W_D \cdot x_F \quad (6)$$

盐基阳离子和铵的总沉降计算为:

$$T_D(BC) = 2.87W_D \cdot (1 - x_F) + 2.55W_D \cdot x_F \quad (7)$$

$$T_D(NH_4^+) = 1.5W_D \cdot (1 - x_F) + 2.0W_D \cdot x_F \quad (8)$$

(4) —(8) 式中, T_D 为总沉降, W_D 为湿沉降, x_F 为流域中森林覆盖百分率.

2.2 土壤参数

(1) 土壤矿物含量的测定^[6] 由于所有大于 $50\mu m$ 的矿物颗粒溶解速率太慢, 以至于对风化速率没有显著影响, 因此本研究用 X 射线粉末衍射分析测量土壤粘土和淤泥部分的矿物含量. 但是常规的 XRD 方法的灵敏度比较低, 所以首先必须对矿物进行必要的分离富集, 提高各组分的相对含量, 以满足 XRD 分析的要求.

(2) 土壤质地及比表面积 土壤质地通常可从土壤普查资料中获得, 或根据筛分曲线确定出土壤的粒径分布. 矿物的总表面积可以由粒径分布或土壤中砂、淤泥和粘土含量的分级估计. 从标准筛分曲线或土壤质地分级转化到表面积可按式计算为^[4]:

$$A_{tot} = (X_{Sand} \cdot 0.3 + X_{Silt} \cdot 2.2 + X_{Clay} \cdot 8) \cdot \left[\frac{\rho_{Soil}}{1000 kg/m^3} \right] \quad (9)$$

$$x_{Coarse} + x_{Sand} + x_{Silt} + x_{Clay} = 1.0 \quad (10)$$

式中, x_{Coarse} 是大于 $250\mu m$ 的粗砂的分数, x_{Sand} 是土壤粒径大小在 $250—60\mu m$ 之间的砂的分数, x_{Silt} 是土壤粒径大小在 $60—2\mu m$ 之间的淤泥的分数, x_{Clay} 是土壤粒径小于 $2\mu m$ 的粘土的分数, ρ_{Soil} 为容重 ($kg \cdot m^{-3}$).

(3) 水铝矿平衡常数的测定 在实验室通过进行土壤的铝溶出试验, 以及现场测量土壤溶液中的铝离子浓度和 pH, 可得到水铝矿溶解平衡常数. 结果表明, 柳州红壤的 $\log K_{Gibb}$ 为: 有机层 6.5—7.0, 0—10cm 土壤层 7.0—8.0, 10—20cm 土壤层 8.0—8.5, 20—30cm 土壤层 8.5—9.0, 30—50cm 土壤层 9.0—9.5. 地表水中 $\log K_{Gibb}$ 为 8.7.

2.3 盐基阳离子和氮的生物量吸收

本研究假设整个树的产量是树干和树枝的和, 分别计算树干和树枝吸收 N 和盐基阳离子的年平均吸收速率, 即以生物量的年增长速率乘以树木不同部分中元素的含量来计算元素的年平均吸收, 于是:

$$\begin{aligned} X_U &= k_R \cdot \rho_{St} \cdot (X_{St} + f_{Br, St} \cdot X_{Br}) \\ &= K_R \cdot (X_{St} + f_{Br, St} \cdot X_{Br}) \end{aligned} \quad (11)$$

式中, X_U 是元素 X 的净吸收通量($\text{keq}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$), k_R 和 K_R 是分别用 $\text{m}^3\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ 和 $\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ 表示的年平均树干增长速率常数, ρ_{St} 是树干的密度($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), X_{St} 、 X_{Br} 分别是树干和树枝中元素 X 的含量($\text{keq}\cdot\text{kg}^{-1}$), $f_{\text{Br,St}}$ 是树枝对树干的比率($\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$).

对于每一个流域盐基阳离子吸收与森林的种类有关, 其值应用下述表达式计算:

$$\text{BC}_U = \sum_i^n \text{BC}_{Ui} \cdot x_{Fi}$$

(12)

式中, BC_{Ui} 为树种 i 的吸收, 在每一个地点有 n 个不同的树种组, x_{Fi} 为树种 i 在森林覆盖率 x_F 中占的百分率.

3 计算实例

本研究应用 PROFILE 模型计算了柳州红壤各种土种的临界负荷, 这里以柳州地区面积分布最广的薄层砂页岩红壤为例说明其计算过程. 计算时将土壤分为4层, 依据土壤的自然分层采集自然土壤样品, 表1列出了计算土壤化学

应用的输入数据. 土壤中 CO_2 的分压、土壤溶液溶解的有机碳、吸收和蒸发的分布是取自文献报道的值, 且在计算各土壤类型土壤化学时保持一个常数输入模型中. 水吸收分配与土壤剖面中细根分布成正比, 而树根分布可根据营养元素的出现率和有效利用率确定. 土壤湿饱和度是土壤平均含水量, 根据与水文学研究有关的文献和土壤分级, 如土壤分成为干、中和潮湿土壤等级别进行外推得出. 由湿沉降计算得到柳州地区1994年各阴阳离了的总沉降为: 硫酸盐 $5.33\text{keq}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ 、硝酸盐 $1.21\text{keq}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ 、铵 $2.3\text{keq}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ 、氯化物 $0.56\text{keq}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ 、盐基阳离子 $4.76\text{keq}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$. 柳州地区的降雨量为 $1.5\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$ 、径流量为 $0.7\text{m}\cdot\text{a}^{-1}$, 年平均土壤温度为 20.5°C .

表2是用 PROFILE 模型计算出的柳州土壤溶液化学成分值, 与实际测得值^[7]较为一致, 表明柳州红壤已处于稳定状态, 也说明计算结果较正确.

表1 计算薄层砂页岩红壤化学输入数据

参数	土壤层				参数	土壤层			
	1	2	3	4		1	2	3	4
土壤层厚度/m	0.05	0.1	0.2	0.3	$\lg K_{\text{Cabb}}/\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$	7.0	8.0	8.5	9.5
含水量/ $\text{m}^3\cdot\text{m}^{-3}$	0.29	0.30	0.30	0.29	占土体的百分比/%				
土壤容重/ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	1020	1240	1220	1230	钾长石	9	6	7	6
表面积 $\times 10^6/\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$	3.6	4.5	4.4	4.5	斜长石	1	1	1	1
CO_2 分压/大气压的倍数	3	5	10	15	角闪石	2	2	2	5
入流/降雨量/%	100	90	80	70	白云母	0.2	0.2	0.2	0.2
渗透/降雨量/%	90	80	70	60	绿泥石	0.1	0.1	0.1	0.1
$\text{Ca} + \text{Mg} + \text{K}$ 吸收/总最大吸收/%	20	30	30	20	蛭石	0.1	0.1	0.1	0.1
N 吸收/总最大吸收/%	20	30	30	20	高岭石	29	29	39	42
溶解有机碳/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	20	40	30	20	针铁矿	1	1	1	1
					石英	57.6	60.6	49.6	44.7

表2 薄层砂页岩红壤的溶液化学成分/ $\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$

深度/m	pH 值		ANC	BC	Al/ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Cl	SO_4	NO_3	NH_4
	溶液	atm-eq							
Dep	3.86	3.83	-138	106	0	38	355	81	133
0.025	3.81	3.81	-185	103	33	42	395	5	110
0.100	3.93	3.93	-271	92	240	47	444	134	63
0.250	4.13	4.13	-507	81	213	54	508	144	16
0.500	4.45	4.45	-546	99	294	62	583	120	0

本研究根据“七五”和“八五”的研究结果,选择马尾松作为敏感性受体的指示生物有机体,以土壤中 BC/A1 比率 ≥ 1 为界限确定临界负荷,并结合地表水 ANC 来预测生态系统的结构和功能是否受到酸沉降的有害影响. 因为土壤中 BC/A1 的摩尔比率小于 1 时便处于贫瘠,导致森林生长速率降低. 于是,可通过不断改变模拟的酸沉降来运行 PROFILE 模型,直到某沉降产生的化学指标不超过确定的临界值(如 BC/A1 摩尔比率 ≥ 1) 时为止. 还可根据方程(1)——(3) 由 PROFILE 模型输出的结果直接计算临界负荷.

对于薄层砂页岩红壤,计算出盐基阳离子的风化速率为 $1.04\text{keq}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$; 为保持土壤各层中 BC/A1 摩尔比率 ≥ 1 , 径流中的 ANC 必须为 $-131.4\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$ ($-0.92\text{keq}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$); 盐基阳离子和氮吸收分别为 0.93 和 $0.85\text{keq}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$; 柳州地区红壤可以接受的最大氮沉降估计* 为 $1.48\text{keq}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$, 根据环境质量标准估计出临界状态时的盐基阳离子沉降为 $0.5\text{keq}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$; 于是:

$$\begin{aligned}\text{CL}(\text{A}_{\text{Cpot}}) &= 1.04 - 0.93 + 0.85 - (-0.92) \\ &= 1.88\text{keq}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{CL}(\text{A}_{\text{c}}) &= 1.04 - (-0.92) \\ &= 1.96\text{keq}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{CL}(\text{S}) &= 1.04 - 0.50 + 0.85 - 1.48 - 0.92 \\ &\quad - (-1.11) = 1.1\text{keq}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}\end{aligned}$$

对于地表水系统, 为了保护鱼类不受酸沉降危害, 必须使径流中的 $\text{pH} \geq 6$, 此时径流中的 ANC 为 $23\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$ ($0.16\text{keq}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$), 地表水可以接受的氮沉降估计为 $0.70\text{keq}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$, 于是:

$$\begin{aligned}\text{CL}(\text{A}_{\text{Cpot}}) &= 1.04 - 0.93 + 0.85 - 0.16 \\ &= 0.8\text{keq}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{CL}(\text{A}_{\text{c}}) &= 1.04 - 0.16 \\ &= 0.88\text{keq}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{CL}(\text{S}) &= 1.04 + 0.50 + 0.85 - 0.70 \\ &\quad - 0.92 - 0.16 \\ &= 0.61\text{keq}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}\end{aligned}$$

由上述可见, 尽管临界负荷的定义与所考

虑的受体无关, 但实际值却取决于考虑的受体是土壤系统还是地表水系统, 因为考虑的指示生物有机体不同, 导致应用的标准不同. 土壤系统的指示生物有机体是森林植物, 而在地表水却是保护鱼类.

4 结论

(1) 可以以马尾松作为土壤受体对酸沉降响应的指示生物有机体和以 BC/A1 摩尔比率 ≥ 1 作为该植物得到保护或遭到损害的临界值. PROFILE 模型可由系统的地球物理数据计算临界负荷, 而不需要系统目前酸化状态的任何信息, 不仅可用于计算土壤系统的临界负荷, 也可应用于计算地表水的临界负荷.

(2) PROFILE 模型是基于不同土壤层的质量平衡进行计算. 根据可测量的土壤特性, 可再现出目前河流水化学组成以及土壤溶液化学组成; 由独立的地球物理特性如土壤质地和矿物组成计算风化速率.

(3) 柳州薄层砂页岩红壤已处于酸化的稳定状态, 其酸度、潜在酸度和硫沉降临界负荷分别为 1.96 、 1.88 和 $1.1\text{keq}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$, 而地表水的酸度、潜在酸度和硫沉降临界负荷分别为 0.88 、 0.80 和 $0.61\text{keq}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$.

参 考 文 献

- 1 谢绍东等. 酸化模型及其在确定酸沉降临界负荷中的应用. 环境科学, 1996, 17(1): 80
- 2 Sverdrup H et al. . In Nilsson J and Grennfelt P (Ed), Critical Loads for Sulphur and Nitrogen. Nordic Council of Ministers and the United Nations Economic Commission for Europe (ECE). 1988: 15, 81
- 3 Warfvinge P et al. . Water, Air, and Soil Pollution, 1992, 63: 119
- 4 Sverdrup H et al. . Environmental Pollution, 1992, 77: 195
- 5 Sverdrup H et al. . A MBIO, 1992, 21(5): 348
- 6 林国珍, 丁茹. 生态学报, 1988, 8(3): 226
- 7 谢绍东, 郝吉明, 周中平. 柳州地区酸沉降临界负荷的确定. 环境科学, 1996, 17(5): 1

* 谢绍东. 酸沉降临界负荷的研究, 清华大学博士学位论文. 1996.

Impacts of Temperature on N₂O Production and Emission. Zheng Xunhua, Wang Mingxing et al. (Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(5), 1997, pp. 1—5

N₂O emission fluxes from a rice-wheat rotation ecosystem of the Taihu Region in South-east China and temperature of air and soil were simultaneously measured with an automated system to understand the effects of temperature on N₂O emission. The principle of this automated system for N₂O emission measurement was based on static chamber techniques and gas chromatography with an electronic capture detector. Additionally, some simulated experiments were also undertaken in laboratory to study temperature impacts on N₂O production. Based on the results from this experimental study, conclusions as following could be drawn. N₂O emission flux from fields with suitable moisture is exponentially correlated to top soil temperature. The occurring frequency of significant N₂O emission in a rice-wheat rotation cycle versus top soil temperature is in normal distribution, with 67% of the total N₂O amount emitted within 15—25 °C. Temperature is rather a key factor regulating N₂O emission from wheat fields. However, on significant relationship between temperature and seasonal variation of N₂O emission from rice field was found. Although the diurnal maximum of N₂O emission from rice fields which occurs simultaneously with diurnal temperature peak appears about 3 hours earlier than that from wheat fields, the diurnal variation patterns from both rice and wheat fields are the same.

Key words: N₂O emission, temperature, N₂O production, rice-wheat ecosystem, emission fluxes, farmland.

Calculation of Critical Loads for Acid Deposition with Steady-state Acidification Model. Xie Shaocong, Hao Jiming, Zhou Zhongping (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua Univ., Beijing 100084): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(5), 1997, pp. 6—9

A steady-state soil chemistry model was used to calculate the critical loads of acid deposition for schist red earth and surface water in Liuzhou Area. A complete and systematic approach to collect, measure and estimate the parameters required by the model was established, and some empiric formulas to calculate total deposition from wet deposition for coniferous ecosystems in this area were acquired.

The results indicate that schist red earth in this area have reached a steady-state with the acid deposition, whose critical loads of acidity, potential acidity and sulfur deposition are 1.96, 1.88 and 1.1 keq·hm⁻²·a⁻¹ (1.8 g Sm⁻²·a⁻¹) respectively, and those of surface water 0.88, 0.80 and 0.61 keq·hm⁻²·a⁻¹ (1.0 g Sm⁻²·a⁻¹) respectively.

Key words: steady-state acidification model, critical load, red earth, acid deposition, schist red earth, surface water, empiric formula.

Study of Atmospheric Reaction between Isoprene and O₃. Li Shuang, Chen Zhongming, Shao Kesheng, Tang Xiaoyan (The State Key Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Center of Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(5), 1997, pp. 10—14

The reaction of isoprene-O₃ in the dark was studied by means of the Long Path Fourier Transform Infrared (LP-FTIR) method. Experiments were carried out in the evacuable quartz reactor with the volume of 28.5 L under the room temperature. The experiment results indicated that the major products in the isoprene-O₃ reaction system are methacrolein, methyl vinyl ketone and HCHO, with a yield of 37.4%, 20.2% and 55.1%, respectively. Other products identified in the FTIR spectrum are HCOOH, CO and CO₂, etc. The reaction mechanism for the ozone oxidation of isoprene is briefly discussed.

Key words: isoprene, O₃, LP-FTIR, atmospheric reaction.

N₂O Exchanges between Atmosphere and Territory from Forest and Grassland. Liu Ye, Mu Yujing, Zhong Jinxian, Yang Wenxiang (Research Center for Eco-Environment Sciences, Chinese Academy of Sciences, 100085): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(5), 1997, pp. 15—18

Nitrous oxide(N₂O) is not only a major greenhouse gas in the atmosphere, but also an important matter that can cause ozone depletion. The emission sources of N₂O are consisted by a large number uncertain minor sources. Besides agricultural soils, grassland and forest soils are also the major natural source of N₂O emissions. In this paper, a completed method to determine the N₂O emission flux from forest and grassland soil by a closed chamber installation was set up, and the N₂O emission at the natural environment was measured in