

应用稳态模型计算中国南方地表水的硫沉降临界负荷

叶雪梅, 郝吉明, 段雷, 周中平 (清华大学 环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 为了解我国地表水体对酸沉降的响应情况, 应用基于酸度平衡的稳态模型计算我国南方地表水的硫沉降临界负荷. 文中根据我国实际情况获得了计算地表水背景硫酸盐浓度的经验公式. 结果表明, 我国南方绝大部分地表水的硫沉降临界负荷大于 $2.0 \text{ keq} \cdot (\text{h m}^2 \cdot \text{a})^{-1}$, 对酸沉降不敏感. 临界负荷小于 $2.0 \text{ keq} \cdot (\text{h m}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ 的水体主要为部分山地水体. 除了这部分山地水体外, 其余水体的现状 S 沉降都没有超过临界负荷, 表明它们在短期内不会发生酸化. 超临界负荷的地区分布和临界负荷类似, 均表现为东南沿海的福建、广东和江西 3 省低于西南和华中地区. 对模型结果的不确定性分析表明, 只要模型参数的取值在合适的范围内, 参数的不确定性对结果造成的误差较小, 可以接受.

关键词: 稳态模型; 硫沉降; 临界负荷; 地表水

中图分类号: X517 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2002)02-05-0013

Calculating of Critical Loads of Sulfur Deposition for Surface Waters in Southern China Using a Steady-state Acidification Model

Ye Xue mei, Hao Jiming, Duan Lei, Zhou Zhongping (Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: In order to study the response of Chinese surface waters to acid deposition, a steady-state model based on acidity balance was applied in this paper to calculate critical loads of sulphur deposition for surface waters in southern China. An empirical equation for Chinese surface waters was obtained to calculate the background sulfate concentration. The results showed that the critical loads of sulphur deposition for most surface waters in southern China were more than $2.0 \text{ keq} \cdot (\text{h m}^2 \cdot \text{a})^{-1}$, indicating that they were not sensitive to acidification. Surface waters with critical loads less than $2.0 \text{ keq} \cdot (\text{h m}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ were those waters located on mountains. Except these mountain waters, the critical loads of sulphur deposition for other surface waters were not exceeded by the present sulphur deposition, indicating acidification will not occur in the near future for these waters. The spatial distribution of critical load exceedance was similar with that of the critical loads, showing the trend of increasing from the southeastern provinces, such as Fujian, Guangdong and Jiangxi, to the southwestern and the central region. The uncertainty analysis of the model results indicated that, the errors of the results caused by the uncertainty of parameters and the input data were minor and acceptable so long as the input data were among the appropriate ranges.

Key words: steady-state model; sulphur deposition; critical load; surface water

目前, 已有多种方法可用来计算地表水酸沉降临界负荷, 如建立在酸化敏感性划分基础上的半定量法、建立在质量平衡基础上的稳态法和建立在土壤地球化学过程基础上的动态法等. 半定量法和稳态法由于对输入参数的要求较少, 因此成为地表水酸沉降临界负荷区划的有效工具, 而动态法需要的参数较多, 不容易应用于较大的地区, 因此更适合对典型集水区的水体酸化趋势进行深入的研究. 虽然我国在酸沉降的生态影响方面已作过大量研究, 但对地

表水酸沉降临界负荷的研究却鲜有报道. 本文应用基于集水区质量平衡的稳态模型, 建立了适合我国的湖泊背景硫酸盐浓度的计算方法, 以此计算了我国南方部分地区地表水的硫沉降临界负荷.

1 稳态模型原理

基金项目: 清华大学环境科学与工程研究院“985”院基金项目
作者简介: 叶雪梅(1974~), 女, 博士研究生, 主要从事酸沉降污染与控制方面的研究.
收稿日期: 2001-02-13; 修订日期: 2001-06-25

稳态模型的基本假设是,在稳定状态下,系统不允许再发生进一步的酸化,因此所有碱度的源必须能平衡所有输入的酸度.对硫,集水区酸度平衡可以写成:

$$S_{\text{dep}}^* = rS_{\text{ret}} + \alpha(BC_{\text{le}}^* - \text{Alk}_{\text{le}}) \quad (1)$$

其中, S_{dep}^* 是非海盐总硫沉降, S_{ret} 是水体中的硫滞留, BC_{le}^* 是非海盐盐基阳离子淋溶, Alk_{le} 是允许的碱度淋溶, r 是湖泊与集水区面积之比. 因子 σ 为硫比率, 表示其中平衡硫输入的盐基阳离子部分, 其值范围为 0 ~ 1. 方程(1)成立的原因是系统中 N 的汇不能平衡 S 的源. 方程(1)中忽略了硫酸盐的吸附、吸收和还原等过程.

假设水体中的 S 滞留正比于向水体的净硫输入: $rS_{\text{ret}} = \rho S_{\text{dep}}^*$

$$\rho = \frac{S_S}{S_S + z/\tau} = \frac{S_S}{S_S + Q/r} \quad (2)$$

其中, ρ 为滞留系数, z 是湖泊平均深度(m), τ 是湖泊水力停留时间(a), Q 是径流量($\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$), S_S 是硫的净质量迁移系数($\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$). 如果定义一个不使水生生物产生有害影响的临界碱度淋溶 Alk_{crit} , 就可以得到以下计算硫沉降临界

$$\text{负荷的公式: } CL(S) = \frac{\alpha(BC_{\text{le}}^* - \text{Alk}_{\text{crit}})}{1 - \rho} \quad (3)$$

从方程(3)可以看出, 对不同 σ 值, 可以得到不同的硫沉降临界负荷. 在 $\sigma = 1$ 时, 可以得到最大硫沉降临界负荷:

$$CL_{\text{max}}(S) = \frac{BC_{\text{le}}^* - \text{Alk}_{\text{crit}}}{1 - \rho} \quad (4)$$

硫的超临界负荷定义为:

$$\text{Ex}(S) = S_{\text{dep}}^* - CL(S) \quad (5)$$

2 参数的确定

2.1 BC_{le}^* 的确定

如果知道集水区中盐基阳离子的源和汇, 尤其是土壤和母岩的风化速率, 那么可以利用质量平衡法求得盐基阳离子淋溶. 但是适合于流域计算的矿物风化速率通常不容易得到, 因此本文应用 Henriksen 提出的稳态水化学方法^[1~3]计算盐基阳离子淋溶. 该方法认为, 盐基阳离子淋溶近似等于从集水区的初始淋溶 $Q[BC]_0^*$, $[BC]_0^*$ 可通过下式计算得到:

$$[BC]_t^* - [BC]_0^* = F([SO_4^{2-}]_t^* + [NO_3^-]_t - [SO_4^{2-}]_0^* - [NO_3^-]_0) \quad (6)$$

其中, 下标“t”和“0”分别表示目前和酸化前的状态. 为求得 $[BC]_0^*$, 必须首先确定背景硫酸盐浓度 $[SO_4^{2-}]_0^*$. 目前计算该值主要依靠经验公式. 北欧国家曾根据位于偏远地区接受最少量酸沉降的湖泊中的硫酸盐浓度和盐基阳离子浓度之间的关系建立了计算该值的经验公式^[2~3]. 虽然该方法存在较大不确定性, 但到目前为止, 它仍被认为是求 $[SO_4^{2-}]_0^*$ 最好的方法.

由于我国地表水所处的地质和环境条件与北欧国家不同, 因此不能直接应用这些经验公式. 依据类似的原则, 本文应用位于我国接受最少量酸沉降负荷 (S 小于 $0.3 \text{ g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{a})^{-1}$) 地区的部分地表水六七十年代的水质数据, 通过线性回归(见图1)得到了根据水体中盐基阳离子浓度计算背景 SO_4^{2-} 浓度的经验公式:

$$[SO_4^{2-}]_0^* = 0.4484[BC]_t^* - 0.6317 (\text{meq} \cdot \text{L}^{-1}) \quad n = 180, R^2 = 0.7414 \quad (7)$$

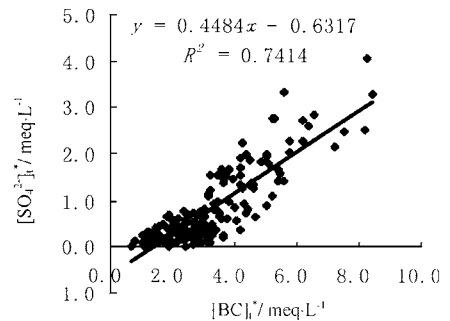


图1 求背景硫酸盐浓度 $[SO_4^{2-}]_0^*$ 时的直线拟合图

Fig.1 The regression line used to calculate the background sulfate concentration $[SO_4^{2-}]_0^*$

通常情况下, 可以假设背景硝酸盐浓度 $[NO_3^-]_0$ 等于 0. 另一个需要确定的参数是 F 因子, 它是由 Henriksen 引入的用来估算由于土壤酸化而导致的盐基阳离子的增加的参数^[4~5]: $F = \frac{\Delta[BC]}{\Delta[SO_4^{2-}]}$ (8)

因此, F 因子表示了径流中经过阳离子交换的盐基阳离子部分, 也就是说反映了土壤酸化对径流溶液的影响. 如果 $F = 1$, 那么所有进入集

水区的 H^+ 均被中和掉了(只是土壤酸化);而 $F=0$ 表示进入集水区的 H^+ 一点也没有被中和(只是水体酸化).由于我国目前还没有发现大面积的水体酸化现象,因此 F 因子的值应该接近于 1. 本文计算中,取 $F=1$.

2.2 临界碱度淋溶 Alk_{crit} 的确定

在地表水酸沉降临界负荷计算中,通常以鱼类作为指示生物,因此临界碱度淋溶 $[Alk]_{crit}$ 必须依据鱼类对酸化的响应而定.根据我国《渔业水质标准》(GB11607-89),用于鱼类养殖的水体的 pH 必须大于 6.0. 因此可以根据下式计算临界碱度淋溶:

$$Alk_{crit} = Q \cdot [ANC]_{crit} = Q \cdot ([HCO_3^-] + [RCOO^-] - [H^+] - [Al^{3+}])_{crit} \quad (9)$$

由于 $pH > 6.0$, 因此可忽略 Al^{3+} 浓度,并假设 $RCOO^-$ 完全伴随着 Al^{3+} 而产生,这样 $RCOO^-$ 的浓度也可忽略. HCO_3^- 的浓度可以根据临界 pH 计算为:

$$[HCO_3^-] = K_1 K_H \cdot p_{CO_2} / [H^+] = 10^{-6.4} \times 10^{-1.43} \times 10 \times 3.24 \times 10^{-4} / 1 \times 10^{-6} = 47.92 \mu eq \cdot L^{-1}$$

式中, 3.24×10^{-4} 为空气中 CO_2 的浓度,这里假设土壤中 CO_2 分压为大气 CO_2 分压的 10 倍. 于是: $Alk_{crit} = Q \times (47.92 - 1) =$

$$0.00047 Q \text{ keq} \cdot (\text{h m}^2 \cdot \text{a})^{-1} \quad (10)$$

其中, Q 为径流量 ($\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$). 这里 Q 定义为降雨量减去系统最大可能蒸发量. 从相关资料中可以获得这个参数的值^[6].

2.3 β_s 的确定

β_s 的值取决于 s_s 、 Q 和 r 的值. 由于国内缺乏这方面的研究, s_s 的值参考国外文献中的数值^[2], 取为 $0.5 \text{ m} \cdot \text{a}^{-1}$. 由于很难精确确定每个集水区的 r 值, 因此本文根据对国内部分湖泊水库集水区所做的调查, 对所有集水区采用一个平均值 0.08.

2.4 σ 的确定

由于 σ 表示能中和硫输入的盐基阳离子部分, 因此它的大小决定于总酸性输入中的硫部分, 可以用下式来定义 σ :

$$\sigma = \frac{S_{dep}^* - fS_{upt}}{S_{dep}^* - fS_{upt} + N_{dep} - fN_{upt} - (1+r)(N_{imm} + N_{den})} \quad (11)$$

3 数据收集

从文献和水文资料中收集模型计算所需的地表水参数^[7~8]. 地表水参数包括 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 各离子的浓度. 假设集水区中 $[Cl^-]$ 是守恒的, 可以根据以下关系计算非海盐盐基阳离子浓度 $[BC]_t^*$ 和非海盐 SO_4^{2-} 浓度 $[SO_4^{2-}]_t^*$:

$$[Ca^{2+}]_t^* = [Ca^{2+}]_t - 0.04[Cl^-]_t \quad (12)$$

$$[Mg^{2+}]_t^* = [Mg^{2+}]_t - 0.21[Cl^-]_t \quad (13)$$

$$[Na^+]_t^* = [Na^+]_t - 0.86[Cl^-]_t \quad (14)$$

$$[K^+]_t^* = [K^+]_t - 0.019[Cl^-]_t \quad (15)$$

$$[SO_4^{2-}]_t^* = [SO_4^{2-}]_t - 0.104[Cl^-]_t \quad (16)$$

上式中, 各系数分别为海盐中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 和 SO_4^{2-} 对 Cl^- 的当量比率.

本研究根据现状硫氮沉降量计算 σ 值. 结果表明, 对大部分地区, σ 值近似为 1, 这是由我国硫酸型酸雨的特点决定的. 在计算超临界负荷时, 由各地年平均降水量和降水中 SO_4^{2-} 浓度^[9,10]得到硫湿沉降量, 假设硫干沉降因子为 1.7^{*}, 则总沉降量等于湿沉降量乘以 1.7.

根据以上方法可计算得到每一个地表水体的硫沉降临界负荷. 如果以 $1^\circ \times 1^\circ$ 网格为单位表示, 则取每一个网格中所计算地表水体的硫沉降临界负荷的最小值作为该网格的临界负荷值. 据此原则得到的南方地表水的硫沉降临界负荷的网格分布如图 2 所示. 空白的网格表示本文计算中没有包括该网格内的地表水体.

4 结果和讨论

4.1 临界负荷和超临界负荷

由图 2 可见, 在所考虑的地表水中, 绝大多数水体的硫沉降临界负荷大于 $2.0 \text{ keq} \cdot (\text{h m}^2 \cdot \text{a})^{-1}$. 按通常临界负荷等级的划分方法, 属于对酸沉降不敏感的水体. 临界负荷小于 $2.0 \text{ keq} \cdot (\text{h m}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ 的地表水主要为四川和贵州的山地水体如重庆缙云山山顶水、四川峨眉山山顶水和贡

* 谢绍东. 酸沉降临界负荷的研究. 清华大学博士论文, 1996, 50.

嘎山磨西河以及广西南宁的老虎岭流域等.这些山地集水区虽然离城区较远,但是由于大气污染物的长距离传输,酸沉降量也较高.由于气温较低不利于土壤矿物的风化,而且较高的湿度和较大的坡度加速了盐基阳离子的淋溶,同时耐寒的针叶林植被的覆盖率较高,进一步加剧了酸沉降对土壤和水体的酸化作用,导致水体对酸化的敏感性较强,临界负荷较小.因此在我国的地表水酸化研究中,位于高酸沉降地区的山地集水区应该是重点关注的对象.

流过土壤剖面的水分越多,越容易导致盐基离子的随水淋失,致使土壤缓冲酸沉降的能力减弱,最终导致地表水的酸化.这2个因素可能是我国酸沉降污染严重的西南地区迄今还没有发现严重的土壤和地表水酸化现象的原因.

图3为上述地表水的硫沉降超临界负荷分布图.由图3可见,大部分地表水的现状硫沉降并没有超过临界负荷,除了上述临界负荷小于 $2.0\text{ keq}\cdot(\text{h m}^2\cdot\text{a})^{-1}$ 的水体.这说明对大部分地表水而言,近期内不存在发生酸化的危险.硫沉降超临界负荷的地区分布情况和临界负荷基本类似.

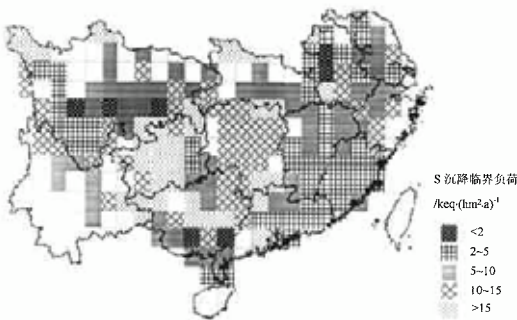


图2 用稳态模型计算的我国南方部分地表水的硫沉降临界负荷分布

Fig. 2 Mapping of critical loads of sulphur deposition for surface waters in southern China using steady-state model



图3 用稳态模型计算的我国南方部分地表水的硫沉降超临界负荷分布

Fig. 3 Mapping of critical load exceedance of sulphur deposition for surface waters in southern China using steady-state model

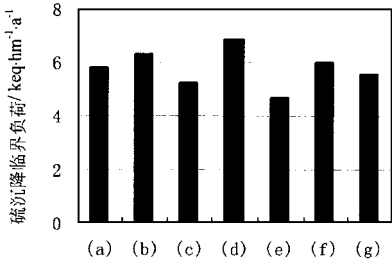
从硫沉降临界负荷的分布看,东南部福建、广东和江西3省地表水的硫沉降临界负荷相对较低,小于 $5.0\text{ keq}\cdot(\text{h m}^2\cdot\text{a})^{-1}$ 的占有较大的比例,而华中和西南地区的地表水的硫沉降临界负荷都比较高.这和国内其他学者的研究结果相一致^[11~13].临界负荷的这种分布有以下几方面的原因:①土壤和母岩的酸化敏感性从东南向华中和西南地区逐渐递减.我国东南部广泛分布发育在花岗岩上的红壤和赤红壤,这些土壤富铝化作用强烈,盐基阳离子大量淋失,土壤酸性较强,因此土壤渗出水的酸中和容量小,导致地表水的抗酸化能力较弱.而越往西,含钙母质的分布越来越广泛,在云贵高原甚至有大片的石灰岩裸露地带,因此发育成的土壤的酸性减弱,抗酸化能力增强,导致流经地表水含有较高的酸中和容量,临界负荷较高;②降雨量和径流量由东部向西部递减.降雨量和径流量越大,

4.2 不确定性分析

虽然稳态模型所需的输入参数较少,但如前所述,模型的部分参数和输入数据没有很好的确定方法,通常采用经验值,存在较大的不确定性.因此在临界负荷计算时,需要对结果进行不确定性分析.

对该模型,一个最不精确的近似就是通过受酸沉降影响很小的地表水中的现状盐基阳离子浓度来估算背景硫酸盐浓度.为计算 $[\text{SO}_4^{2-}]_0^*$ 的不确定性,假设 $[\text{SO}_4^{2-}]_0^*$ 的值符合等比例分布,即以平均值为中心作上下50%的浮动.其它具有不确定性的参数还包括径流量和硫酸盐滞留的质量迁移系数.假设每个集水区的径流量也符合等比例分布,浮动范围为上下20%.硫酸盐的质量迁移系数(s_s)也假设符

合等比例分布,根据 Baker 和 Brezonik 的相关研究, s_s 的取值范围为 $0.2 \sim 0.8 \text{ m} \cdot \text{a}^{-1}$ [3].以重庆南山堰塘上游水为例,进行了基于 6 种参数变化情况的硫沉降临界负荷结果不确定性分析,结果如图 4 所示.



(a) $[\text{SO}_4^{2-}]_0^*$ 、 Q 、 s_s 均等于平均值;(b) $[\text{SO}_4^{2-}]_0^*$ 增加 50 %;
(c) $[\text{SO}_4^{2-}]_0^*$ 降低 50 %;(d) Q 增加 20 %;(e) Q 降低 20 %;
(f) $s_s = 0.8 \text{ m} \cdot \text{a}^{-1}$;(g) $s_s = 0.2 \text{ m} \cdot \text{a}^{-1}$

图 4 重庆南山堰塘上游水的硫沉降临界负荷的不确定性分析

Fig. 4 Uncertainty analysis of the critical load of sulphur deposition for the upstream water on Nanshan mountain, Chongqing city

由图 4 可见,在 $[\text{SO}_4^{2-}]_0^*$ 、 Q 和 s_s 这 3 个参数中,对结果的准确度影响较大的参数是径流量 Q ,但也仅使结果上下浮动约 20 % 的幅度.其余 2 个参数的变动对结果造成的影响均不超过 10 %.对其它地表水所做的不确定性分析也给出了类似的结果.这说明,虽然模型中参数的不确定性比较大,但是只要所取的参数值在一定的范围内,偏差不要太大,那么对结果造成的误差是可以接受的.

5 结论

(1) 基于酸度平衡的稳态模型由于输入参数少,因此是计算地表水酸沉降临界负荷的较好方法.在各类参数足够的情况下,它还可以同时计算硫和氮的沉降临界负荷以及它们和酸沉降之间的关系.

(2) 我国南方大部分地表水的硫沉降临界负荷大于 $2.0 \text{ keq} \cdot (\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{a})^{-1}$,对酸沉降不敏感.临界负荷小于 $2.0 \text{ keq} \cdot (\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ 的水体主要为部分山地水体.从整体分布来看,东南部福

建、广东和江西的地表水体的硫沉降临界负荷相对较低,西南和华中地区的地表水的硫沉降临界负荷比较高.总之,大部分地表水短期内不会发生酸化,但山地水体的酸化趋势值得关注.

(3) 参数的不确定性是该模型应用的最大限制条件.本文根据我国的实际情况获得了计算我国地表水背景硫酸盐浓度的经验公式.虽然 $[\text{SO}_4^{2-}]_0^*$ 、 Q 和 s_s 3 个参数的不确定性较大,但只要在合适的范围内取值,结果的偏差并不是很大,是可以接受的.

参考文献:

- 1 Henriksen A, Kamari J et al. Critical loads of acidity: Nordic surface waters. *AMBIO*, 1992, **21**(5): 356 ~ 362.
- 2 Posch M, Kamari J, forsius M et al. Exceedance of critical loads for lakes in Finland, Norway, and Sweden: reduction requirements for acidifying nitrogen and sulfur deposition. *Environmental Management*, 1997, **21**(2): 291 ~ 304.
- 3 Posch M, Forsius M et al. Critical loads of sulfur and nitrogen for lakes I: model description and estimation of uncertainty. *Water, Air and Soil Pollution*, 1993, **66**: 173 ~ 192.
- 4 Henriksen A, Brakke D F. Sulfate deposition to surface waters. *Environmental Science and Technology*, 1988, **22**(1): 8 ~ 14.
- 5 Henriksen A. Critical loads of acidity to surface waters —— How important is the F-factor in the SS WC-model? *Water, Air and Soil Pollution*, 1995, **85**: 2437 ~ 2441.
- 6 高国栋, 陆渝蓉. 中国物理气候图集. 北京: 中国农业出版社, 1981: 156 ~ 168.
- 7 冯宗炜主编. 酸雨对生态系统的影响 —— 西南地区酸雨研究. 北京: 中国科学技术出版社, 1993: 142 ~ 150.
- 8 Xue H B, Schnoor J L. Acid deposition and lake chemistry in southwestern China. *Water, Air and Soil Pollution*, 1994, **75**: 61 ~ 78.
- 9 王文兴, 丁国安. 中国降水酸度和离子浓度的时空分布. *环境科学研究*, 1997, **10**(2): 1 ~ 6.
- 10 齐立文, 王文兴. 我国低纬度亚热带地区的降水化学及其雨水酸化趋势分析. *环境科学研究*, 1995, **8**(1): 12 ~ 19.
- 11 陶福祿, 冯宗炜. 中国南方生态系统的酸沉降临界负荷. *中国环境科学*, 1999, **19**(1): 14 ~ 17.
- 12 周修萍. 我国东部七省生态系统对酸沉降的相对敏感性. *农村生态环境*, 1996, **12**(1): 1 ~ 5.
- 13 Tao F L, Feng Z W. Terrestrial ecosystem sensitivity to acid deposition in South China. *Water, Air and Soil Pollution*, 2000, **118**(3/4): 231 ~ 243.