

柳州地区酸沉降临界负荷的确定*

谢绍东 郝吉明 周中平

(清华大学环境工程系, 北京 100084)

摘要 为了对目标沉降量的制定提供定量依据, 根据现场调查和实验测量获得柳州红壤的物理化学特性、地表水化学行性及降水化学背景和现状的数据, 应用改进的 MAGIC 模型计算不同酸沉降量下土壤的酸化过程。结果表明: 柳州土壤已处于酸化状态并呈现继续酸化趋势, 表层土壤敏感性较强, 而底层土壤和地表水缓冲能力较强; 该地区红壤不同土种的潜在酸度临界负荷在 $0.6\text{--}3.8 \text{ keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$, S 沉降临界负荷在 $0.7\text{--}3.2 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ 的范围内, 为保护 95% 的土壤不受酸沉降的危害, 需将现状 S 排放量削减 70% 以上。

关键词 临界负荷, 酸沉降, 红壤。

近年来, 欧洲^[1]开发了很多估算临界负荷的方法, 并成功地应用了临界负荷分布去开发排放控制政策; 美国在酸沉降临界负荷估算中, 推荐应用集水区酸化模型 MAGIC 进行模拟计算。然而, 我国目前还缺乏这方面的系统研究。有人^[2]应用 MAGIC 模型模拟计算了贵州黄壤的临界负荷, 但在计算中对于难于获得的参数大多是基于回顾计算, 这样很容易导致数据的循环证明, 而且模型本身也在不断完善。本文基于实验研究获得的数据, 用改进的 MAGIC^[3] 模型模拟不同酸沉降量下土壤的酸化过程, 并确定了酸沉降临界负荷。

1 MAGIC 模型^[3-5]

建立 MAGIC 模型的理论基础, 是土壤和地表水的酸化由土壤中的阳离子交换、阴离子 (SO_4^{2-}) 吸附、无机铝的溶解和络合平衡、 CO_2 的溶解和碳酸的离解平衡、土壤中原生矿物的风化等化学过程控制, 如图 1 所示。假设土壤对 SO_4^{2-} 的吸附符合 Langumir 方程, 土壤中铝的溶解平衡受三水铝石控制。

2 输入参数的测量与搜集

2.1 土壤参数

选择柳州的典型土壤布设采样点, 按自然

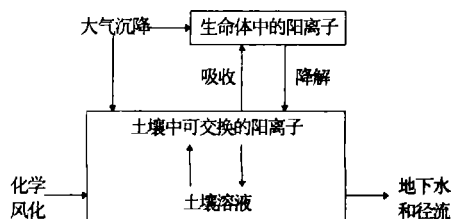


图1 MAGIC模型的原理视图

分层采集剖面土样, 用我国农业部门和土壤学科规定的标准方法测定有机物含量、阳离子交换容量(CEC)、盐基饱和度(BS)、土壤容重、孔隙率等土壤理化性质。土壤对 SO_4^{2-} 的吸附容量和半饱和常数、土壤对阳离子的交换选择性系数及水铝矿溶解常数等, 由设计的实验获得。矿物风化速率以土壤矿物和土壤质地为基础, 用 PROFILE 模型计算获得。表 1 列出了测得的土壤上层和下层的物理化学参数。

2.2 地表径流和地表水参数

地表水化学数据用柳州柳江 1986—1990 年监测结果的平均值, 直接从有关水文资料和土壤普查资料中查得, 见表 2。年平均地表径流深为 $0.700 \text{ m} \cdot \text{a}^{-1}$, 地表水的年平均温度为 20.5°C 。

* 国家“八五”科技攻关项目

收稿日期: 1996-04-02

表 1 柳州砂页岩红壤和红土红壤的物理和化学参数

参 数	砂页岩红壤		红土红壤	
	上层	下层	上层	下层
土壤深度/m	0.50	0.70	0.50	0.70
容重/kg·m ⁻³	1220	1300	1390	1330
孔隙率/%	53.7	51.1	48.1	50.06
温度/℃	22.95	23.05	22.95	23.05
pH 值	4.80	5.10	4.65	4.80
CEC/meq·kg ⁻¹	93.55	83.5	82.2	70.5
c/meq·m ⁻³	1541	665	1726.6	267.85
Emx/meq·kg ⁻¹	12.33	6.70	26.95	17.62
lgK _{Gibb}	8.7	9.5	8.7	9.5
有机质/%	1.09	0.84	1.25	0.61
总有机物/mmol·m ⁻³	2100	980	2000	950
盐基饱和度 BS/%	28.87	41.71	31.82	24.70
E _{Ca}	21.94	31.06	15.20	17.55
E _{Mg}	5.08	8.93	3.42	3.70
E _K	0.52	0.63	0.95	1.15
E _{Na}	1.32	1.09	2.09	2.31
风化速率/meq·m ⁻² ·a ⁻¹				
W _{Ca²⁺}	279	312	276	375
W _{Mg²⁺}	83	126	94	132.0
W _{K⁺}	18	27	20	27
W _{Na⁺}	48	89	46	95
W _{SO₄²⁻}	18	20	18	20
W _{Cl⁻}	9	14	9	14
W _{F⁻}	0	0	0	0
选择性系数				
lgS _{AlCa}	0.971	10.727	1.86	11.94
lgS _{AlMg}	1.399	10.606	2.51	12.67
lgS _{AlK}	-2.372	3.155	-2.72	2.665
lgS _{AlNa}	0.115	5.391	-0.667	4.955
pK _{1org}	4.68	4.86	4.8	4.9
pK _{2org}	9.2	9.5	9.2	9.5
P _{CO₂} 分压/Pa×10 ⁵	0.0154	0.025	0.0154	0.025

表 2 柳州降水化学现状、背景和地表水化学/meq·m⁻³

项目	降 水		地 表 水 化 学	
	现状值	背景值	实测	模拟
pH	4.36	6.40	8.00	8.1
Ca ²⁺	79.0	4.4	1154.0	1152.6
Mg ²⁺	14.5	0.8	395.2	394.9
Na ⁺	7.2	1.0	250.0	246.7
K ⁺	5.3	1.3	89.0	89.4
NH ₄ ⁺	55.3	5.7		115.9
SO ₄ ²⁻	203.6	8.0	583.3	587.3
Cl ⁻	15.8	3.7	112.8	113.8
NO ₃ ⁻	32.9	1.9	95.0	110.5
F ⁻	32.2			103.2
HCO ₃ ⁻			1231.3	1014.2

SO₂ 等的干沉降也向土壤中输入化学组分，两者之和为总沉降。湿沉降和总沉降之间的比例关系，是根据柳州监测数据确定。SO₄²⁻ 总沉降是湿沉降的 1.7 倍、N₃⁻ 为 2.5 倍、Cl⁻ 为 2.4 倍、NH₄⁺ 为 2.3 倍、Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺、Na⁺ 为 3.1 倍、F⁻ 为 1.5 倍。

3 预测计算与酸沉降临界负荷的确定

预测计算时，将土壤分为 2 层，上层考虑土壤 0.5 m 深度以上的土壤部分，因为这层是森林树根分布的主要区域。0.5 m 的土壤深度与

2.3 降雨量和沉降参数

柳州年平均降雨量为 1.4891 m·a⁻¹。降水化学的背景数据采用云南丽江内陆点(该测点是全球唯一的内陆降水背景点)的实测数据的平均值；降水现状值选用近年来柳州市环境监测站的监测数据的年平均值，见表 2。考虑到柳州能源增长及经济发展的趋势，假设降水中 SO₄²⁻ 浓度从计算起点年——1980 年增长 40%，从 1980—1994 年增长另外 60%。其它离子浓度是均等增长。

除降水向土壤输入化学组分外，颗粒物、

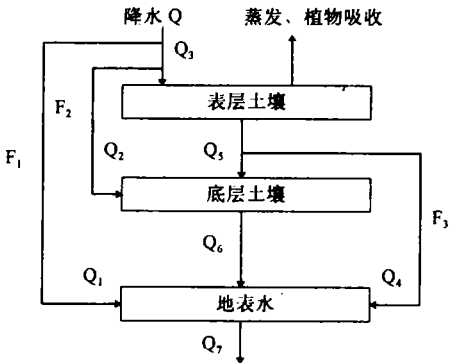


图 2 MAGIC 模型中的土壤分层和径流分配
F₁=30% F₂=10% F₃=20% Q₁=21 Q₂=25
Q₃=44 Q₄=9 Q₅=35 Q₆=40 Q₇=70

根系分布大致相对应,所以可以认为酸化对森林植被的影响中最重要的土壤层已被包括进来。土壤分层和水的径流分配如图 2 所示。

3.1 模型校验

模型校验以 1920 年为起点,认为那时尚不存在有意义的人为污染影响,地表水化学处于稳定状态,现状年为 1994 年。通过调整模型中参数计算出 1994 年土壤和地表水化学,并与现场测量值相比较,直至与实测值吻合则认为模型校验完毕。由表 2 可知,模型校验以后模拟计算出的地表水化学和土壤性质与实测值符合得较好,说明用于计算的土壤参数是合理的,可作为柳州地区具有代表性土壤参数的特征值,用于进一步预测未来酸沉降量下土壤和地表水的变化。

3.2 酸沉降临界负荷的确定

首先确定导致生态系统危害的临界化学标准值。本研究结合我国目前有关研究的结果及参考国外的临界标准,以土壤上层溶液 $\text{pH} > 4.0$ 、土壤下层 $\text{pH} > 4.4$ 、各层土壤中 Al^{3+} 浓度 $\leq 0.2 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$; $(\text{Ca} + \text{Mg} + \text{K})/\text{Al} > 1.0$ 作为临界化学指标值。不同酸沉降量下,预测 1994—2094 年间土壤和地表水化学的化学变化。预测计算中,有关土壤和地表水化学参数都不变,总沉降和湿沉降之间的比例也不变,仅改变降水化学数据,以求得生态系统在临界化学值时可接受的最大酸沉降水平,即临界负荷。根据此降水化学可计算出潜在酸度临界负荷为:

$$\text{CL}_{\text{Pot}} = \text{SO}_{4\text{D}} + \text{NO}_{3\text{D}} + \text{NH}_{4\text{D}} - \text{Mg}_{\text{D}} - \text{Ca}_{\text{D}} - \text{K}_{\text{D}} - \text{Na}_{\text{D}} - \text{Cl}_{\text{D}} \quad (1)$$

S 沉降的临界负荷为:

$$\text{CL}(\text{S}) = 20_{4\text{D}} \quad (2)$$

(1)和(2)式中: $\text{SO}_{4\text{D}}$ 、 $\text{NO}_{3\text{D}}$ 、 $\text{NH}_{4\text{D}}$ 、 Mg_{D} 、 Ca_{D} 、 K_{D} 、 Na_{D} 、 Cl_{D} 为大气总沉降量 ($\text{keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$)。

本研究对未来酸沉降设计了 5 种变化方案,即(1)酸沉降量维持在 1994 年的水平不变;(2)从 1994 年至 2000 年间,削减 30% 硫,然后保持不变;(3)从 1994 年至 2000 年之间,削减

50% 硫,然后保持不变;(4)从 1994 年至 2000 年间,削减 70% 硫的同时削减 30% 的盐基阳离子(BC),然后保持不变;(5)从 1994 年至 2000 年之间,削减硫 70%,然后保持不变。预测计算表明,无论哪种方案,柳州地表水和土壤下层化学的变化都很轻微,亦即不至于发生酸化,可能它们有很强的缓冲能力,因此不作进一步讨论。图 3—图 5 是砂页岩红壤在各种酸沉降方案下,预测得到的土壤盐基饱和度、 Al^{3+} 浓度和碱度的变化情况。

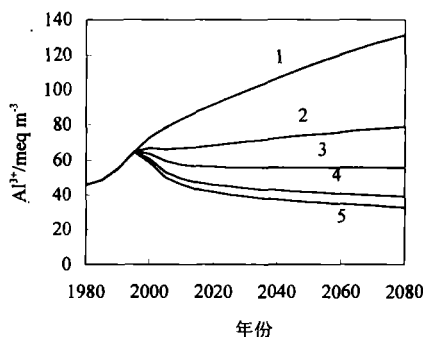


图 3 柳州砂页岩红壤在不同酸沉降量下土壤溶液 Al^{3+} 浓度的变化

1. 不变 2. -30% S 3. -50% S
4. -70% S 和 -30% BC 5. -70% S

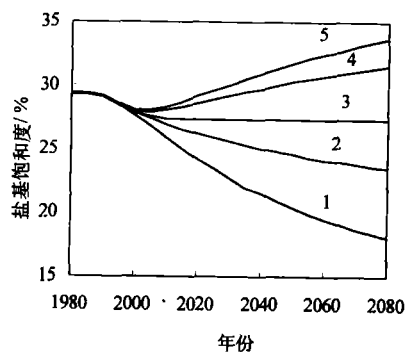


图 4 柳州砂页岩红壤在不同酸沉降量下土壤盐基饱和度的变化

1、2、3、4 和 5 含义同图 3

由图 3—图 5 可知,即使今后酸沉降量维持现状而不再增加,表层土壤性质仍将继续恶化,BS 呈下降趋势, Al^{3+} 浓度不断上升。因此,为了保护这一地区的生态环境,应削减酸沉降量。如果在 1994—2000 年间 S 沉降减少 30%,以后维持不变,到 2094 年土壤性质仍得不到改善,

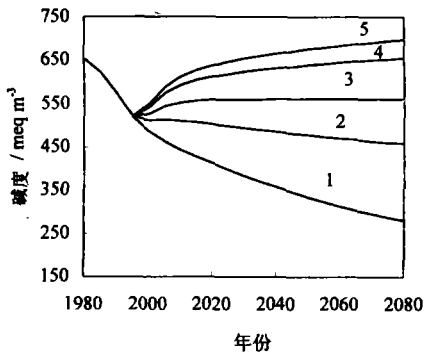


图5 柳州砂页岩红壤在不同酸沉降量下碱度的变化

1、2、3、4和5含义同图3

酸化趋势仍在继续。显然,该地区生态系统不能承受这一酸沉降水平。如果S沉降量降低50%,土壤性质改善不明显,但已不再继续酸化,各种化学指标趋于稳态。如果S沉降量削减70%,土壤酸化过程不仅被制止,而且土壤性质在逐渐恢复。

综上所述,为保护森林生态系统不受酸沉降的危害,柳州地区砂页岩红壤区域的酸沉降量,应在现状基础上降低50%—70%。在这一酸沉降量范围内,土壤不会发生危害生态的长期化学变化,可将此沉降量定为硫沉降临界负荷。但削减SO₂排放量的同时因除尘也可导致阳离子沉降量减小,因此将上述方案5的酸沉降确定为砂页岩红壤的酸沉降临界负荷,即潜在酸度临界负荷为1.8 keq · hm⁻² · a⁻¹, S沉降临界负荷为2.5 g · m⁻² · a⁻¹。用类似方法可得到红土红壤的潜在酸度临界负荷为1.5 keq · hm⁻² · a⁻¹, 硫沉降临界负荷为2.1 g · m⁻² · a⁻¹, 对其它红壤土种计算表明柳州红壤的潜在酸度临界负荷在0.6—3.8 keq · hm⁻² · a⁻¹, 硫

沉降临界负荷在0.7—3.2 g · m⁻² · a⁻¹的范围内。

4 结论

(1) 在一定的沉降水平下,土壤化学过程最终会达到一个稳定状态。此时土壤pH值、BS和Al³⁺浓度将不再发生变化,因而对陆地生态系统可以设定可接受的土壤pH、BS的下限值及土壤水中Al³⁺的上限值来确定酸沉降临界负荷。

(2) 应用MAGIC模型模拟生态系统,可确定哪些区域可能发生最严重的危害,何时会对环境造成威胁,以及系统能承受的最大沉降负荷。

(3) 柳州土壤已处于酸化状态并呈现继续酸化趋势,表层土壤敏感性较强,而底层土壤和地表水缓冲能力较强。该地区红壤不同土种的潜在酸度临界负荷在0.6—3.8 keq · hm⁻² · a⁻¹、S沉降临界负荷在0.7—3.2 g · m⁻² · a⁻¹的范围内,而目前柳州地区的S沉降约为8.3 g · m⁻² · a⁻¹,为保护95%的土壤不受酸沉降的危害,需将现状S排放量削减70%以上。

参 考 文 献

- 1 Nilsson J, Grennfelt P (Eds). Critical Loads for Sulphur and Nitrogen. Report 1988; 15 (Copenhagen: Nordic Council of Ministers). 1988
- 2 赵殿五等. 中国环境科学, 1992, 12(2): 93
- 3 Cosby B J et al. Journal of Hydrology, 1990, 120: 143
- 4 Cosby B J et al. Water Resources Research, 1985, 21(5): 51
- 5 Cosby B J et al. Water Resources Research, 1985, 21(11): 1591

Assessment of Critical Loads for Acid Deposition in Liuzhou Area. Xie Shaodong, Hao Jiming et al. (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua Univ., Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(5), 1996, pp. 1—4

In order to provide a quantitative evidence for establishing the target load, acidification processes of soils in Liuzhou area under different acid depositions levels were simulated using a revised MAGIC model on the basis of data about the physic-chemical properties of red earth, the surface water, and the background and present situation of precipitation, which were obtained by field investigations and experiments. The results showed that the soils in Liuzhou area have been already acidified and the acidification trend of the soils will become more serious with time. The upper soil layer is more sensitive to acid deposition while the bottom layer and surface water have larger buffer capacity. Critical loads of potential acidity for different red earth in this area are determined as $0.6—3.8 \text{ keq} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$, and that of sulfur deposition $0.7—3.2 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$. In order to protect 95% of soil area from acidic deposition, sulfur deposition should be cut down by 70% of the present level at least.

Key words: critical load, acid deposition, red earth.

Preparation of Polysulfone Hollow Fiber Ultrafiltration Membrane with High Permeability. Jiang Chengzhang et al. (Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(5), 1996, pp. 5—7

A kind of originally created unique ternary additive of spinning solution and corresponding dry-jet wet-spinning membrane fabricating conditions were invented. The hollow fiber ultrafiltration membrane developed has high permeability, no defect, narrow differential pore size distribution and excellent retentivity. The membrane have double-row finger-like pore support layer structure and have skins both on the inner surface and on the outer surface, so the hollow fiber membrane can be operated under inside pressure or outside pressure. A series of hollow fiber ultrafiltration membranes with molecular weight cut-off of 10000; 30000; 50000 and 100000 respectively.

Key words: polysulfone, hollow fiber, ultrafiltration membrane, preparation.

Study on Biodegradability of Benzene Homolog Compounds by Mixed Bacteria from petrochemical Wastewater Treatment Plant. Wang Jusi, Zhao Lihui et al. (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Envi-*

ron. Sci., 17(5), 1996, pp. 8—12

This paper reported the biodegradability of benzene, toluene, ethylbenzene, o-, m- and p-xylene by mixed bacteria, which were enriched from activated sludge of petrochemical wastewater treatment plant, under aerobic condition. When the concentration of the tested compounds were 50—140 mg/L, the six tested compounds can be biodegrade. Seventeen bacteria strains were sifted from the mixed bacteria, they can biodegrade toluene, ethylbenzene, trimethylbenzene, o-, m- and p-xylene. The ratio of o- and m-xylene were 100% by sifting bacteria. The results indicated that the biodegradability of the compounds strongly depends on its chemical component and structure. At the test system, the biodegradable order of the six tested compounds was: toluene, p-xylene, m-xylene, ethylbenzene, benzene and o-xylene. The intermediates of toluene degraded were detected and was pathway for toluene degraded at aerobic condition.

Key words: biodegradability, benzene, toluene, ethylbenzene, activaty sludge, wastewater treatment.

Development of Simple and Dry Gas Desulfurization Process. Dixin Shen and Guangbin Liu. (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(5), 1996, pp. 13—15

A simple and economical control technology of sulfur dioxide from the coal-fired boilers using activation calcium hydroxide injection has been developed. The activation calcium hydroxide as a sorbent was prepared by hydrolytic method. The specific surface area of sorbent was $41 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, while particles size distribution region 0—10 μm accounted for 24.0%, 10—20 μm for 20.1%, 20—40 μm for 29.0%, 40—60 μm for 16.6% and 60—90 μm for 10.3%. Factors influencing the reaction of sorbent with SO_2 were studied by using a sand-bed reactor in a bench-scale. Preliminary pilot scale test results showed that flow rate gas was $1000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, the concentration of SO_2 was $1430 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ — $4290 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, Ca/S was 1.5—1.8 and SO_2 removal was 60%—70%. The purpose was to develop a FGD technology of low capital and low operating costs to control the SO_2 emission in China.

Key words: sorbents, flue gas desulfurization, pilot scale test.

Experimental Study on Flue Gas Desulfurization with Duct Slurry Injection. Lu Yongqi and Hao Jiming (Dept. of Eviron. Eng., Tsinghua Univ., Beijing 100084), Hou Dongqi and Yu Ronghua (Harbin Power