

# 我国酸雨中盐基离子的重要性

廖柏寒, 蒋 青

(湖南农业大学农业环境保护研究所, 湖南 长沙 410128)

**摘 要:** 从中国南方两城市与欧洲两城市酸雨化学组成的比较, 南方森林土壤模拟浸泡试验, MAGIC 模型模拟预测 3 个方面讨论了我国酸雨中盐基离子的重要性, 尤其是对土壤酸化过程的影响。结果表明, 我国酸雨中高含量的盐基离子( $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{NH}_4^+$  等)既缓冲了酸雨本身的酸度, 也缓解了土壤的酸化过程。虽然作用的效果相反, 但盐基离子与酸性阴离子( $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  等)一样, 都是土壤酸化的重要影响因素。

**关键词:** 盐基离子; 酸雨; 土壤酸化; 中国

**中图分类号:** X132    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1000 – 0267(2001)04 – 0254 – 03

## Importance of Base Cations of Acid Precipitation in China

LIAO Bo-han, JIANG Qing

(Institute of Agro – Environmental Protection, Hunan Agricultural University, Changsha 410128 China)

**Abstract:** In the present paper, the importance of base cations in acid precipitation in China, especially the effects of base cations on soil acidification, has been assessed in three aspects: comparison of chemical composition of acid rain between two cities in southern China and two cities in Europe, batch experiments of forest soils from southern China, and forecast of MAGIC model used in Guiyang catchment. The results show that high contents of base cations ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , etc.) in the acid rain in China could not only neutralize the acidity of acid rain, but also reduce acidification of soils. Although leading to opposite results, base cations and acidic anions ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , etc.) in acid rain are the two important factors affecting soil acidification.

**Keywords:** base cations; acid rain; soil acidification; China

自 70 年代末我国开始了对酸雨及其影响的研究, 结果表明, 中国的酸雨主要发生在南方, 虽然中国北方煤的消耗量远大于南方, 但北方酸雨的形势远没有南方那么严重<sup>[1]</sup>。其主要原因是, 中国北方气候干燥, 沙尘暴发生频繁, 大气中飘浮的碱性颗粒物对降水中的酸性成分有很强的中和作用, 因而减少了酸雨的发生<sup>[1]</sup>。长期以来人们对酸雨及其影响的研究主要集中在降雨的酸度 (pH) 和硫沉降上, 很少考虑降雨中碱性成分特别是盐基离子的作用。本文的目的就是要通过中国与欧洲城市酸雨的比较、模拟试验结果的讨论以及计算机模型模拟结果的分析, 来说明我国酸雨中盐基离子的重要性。

## 1 数据与模型

中国南方城市酸雨组成与欧洲城市酸雨组成的

收稿日期: 2000 – 09 – 26

作者简介: 廖柏寒(1957—), 男, 湖南农业大学教授, 博士, 长期从事环境领域的科研与教学。

数据来自合作研究以及文献调研<sup>[2]</sup>。

盐基离子输入对土壤酸化过程影响的模拟试验结果来自浸泡试验<sup>[3]</sup>: 5 个土壤样品分别取自重庆、贵州、湖南、江西与福建的森林地区, 用模拟酸雨溶液浸泡法处理土壤样品。溶液 1 是基本不含盐基离子但 pH 值为 3.5 的酸性溶液 ( $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$  4 离子总量仅为  $4.45 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  浓度之和为  $193.9 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 溶液 2 的化学组成与目前贵阳地区酸雨化学组成基本相同 ( $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$  4 离子总量为  $134 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  浓度之和为  $189.5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH 为 4.3), 而溶液 3 是 pH3.5 并且含有大量盐基离子 ( $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$  4 离子总量为  $265 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  浓度之和为  $496.2 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 的酸性溶液。

选用 MAGIC 模型来模拟酸沉降下森林土壤的酸化过程<sup>[4]</sup>: MAGIC 模型是用来研究酸沉降作用下土壤及土壤溶液酸化的数学模型, 被欧洲北美国家广泛应用。自 1992 年以来在贵阳市郊区建立了一个酸沉

降及其影响综合研究小流域观测站,定期分析了该流域的干湿酸沉降、穿叶水、地表水、土壤水的化学组成。MAGIC 模型被用于这一流域的酸沉降及土壤酸化的研究中,模型所需数据主要来自实验研究、野外观测分析和文献调研。

2 结果与讨论

2.1 我国南方城市与两个欧洲城市酸雨组成的比较

贵阳和重庆是我国酸雨最为严重的两个城市,酸雨的研究和监测在这里也进行得较为全面系统。Birkenes 地处挪威南部,是挪威酸雨的频发区和重点研究区。Janow 是波兰一个主要的工业污染区。因此,比较这 4 个城市的酸雨组成很有必要。

表 1 中国南方酸雨组成与两个欧洲城市酸雨组成的比较<sup>[2]</sup>( $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

| Table 1 Comparison of compositions of acid precipitation from Southern China and 2 cities of Europe]( $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) |          |          |           |              |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|----------|-----------|--------------|
| 地点                                                                                                                                          | 贵阳       | 重庆       | Janow(波兰) | Birkenes(挪威) |
| H <sup>+</sup> (pH)                                                                                                                         | 53(4.28) | 47(4.33) | 28(4.55)  | 53(4.28)     |
| Ca <sup>2+</sup>                                                                                                                            | 66       | 37       | 33        | 5            |
| Mg <sup>2+</sup>                                                                                                                            | 14       | 8        | 6         | 7            |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>                                                                                                                | 25       | 116      | 56        | 41           |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                                                                                                               | 107      | 100      | 55        | 31           |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                                                                                                                | 19       | 20       | 60        | 38           |

从表 1 可以看出,贵阳重庆两市的酸雨中SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度是较高的(约为 Janow 和 Birkenes SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度的 2—3 倍),而NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度是较低的,是典型的SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 型酸雨,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 比值为 5.0—5.6。这里主要有两个原因:一是贵阳和重庆的能源以煤为主,含硫量很高的煤的消耗释放出大量 SO<sub>2</sub> 等气体,因而导致降水中高浓度的SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; 其二是中国城市汽车数量较少,由于汽油燃烧所释放的 NO<sub>x</sub> 量较欧洲城市相对小一些,因此降水中NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度较低。同时可以看到,贵阳重庆酸雨中盐基离子(Ca<sup>2+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 等)含量远高于两个欧洲城市,表明我国城市的大气污染较为严重。然而,贵阳和重庆降雨的酸度与挪威 Birkenes 降雨的酸度非常接近(pH4.3 左右),显然是由于中国酸雨中盐基离子(Ca<sup>2+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 等)对酸性阴离子(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 等)的中和。

目前大多数酸雨研究集中在硫沉降和降雨酸度。然而,中国大部分地区大气组成的特点之一是含有大量碱性化合物,在研究和讨论酸雨对陆地生态系统的影响时应该考虑盐基离子的沉降。

2.2 模拟浸泡试验结果

由浸泡试验后土壤 pH 值和 BS 值(盐基饱和度)减去试验前的数值得到模拟酸雨溶液处理后土壤 pH 与 BS 的变化量(表 2)。结果表明,土壤性质的变化,如 pH 及 BS,不仅取决于酸雨的酸度,而且取决于酸雨中盐基离子含量。由于溶液 1 与溶液 3 都是酸性溶液(pH3.5),因而导致土壤的酸化(pH<sub>水</sub> 与 BS 都下降)。然而,对于不同的溶液处理,其土壤的酸化程度是不同的。很明显,溶液 1 处理所导致的 pH<sub>水</sub> 与 BS 下降都大于溶液 3 处理,其原因是溶液 3 中盐基离子含量远高于溶液 1,不断加入的盐基离子弥补了由于酸雨造成的土壤盐基离子流失,因而降低了土壤的酸化程度。同时还可看到,土壤酸化敏感性主要取决于土壤本身的化学特性。比如,江西、湖南土壤具有相对较高的 pH<sub>水</sub> 和 BS 值,在同一酸雨作用下表现出比 pH<sub>水</sub> 及 BS 值相对较低的其他土壤(如重庆、贵阳土壤)更高的敏感性,pH<sub>水</sub> 及 BS 下降值更大。

表 2 不同模拟酸雨溶液处理后土壤 pH 与 BS 的变化  
Table 2 Changes of pH values and BS in the soils treated with various simulated solutions of acid precipitation

| 处理方式            |      | 重庆表土   | 贵州表土   | 湖南表土   | 江西表土   | 福建表土  |
|-----------------|------|--------|--------|--------|--------|-------|
| pH <sub>水</sub> | 试验前  | 4.14   | 4.06   | 4.70   | 4.90   | 4.34  |
|                 | 溶液 1 | -0.21  | -0.37  | -0.83  | -0.93  | -0.53 |
|                 | 溶液 2 | 0.41   | 0.04   | 0.23   | 0.14   | 0.15  |
|                 | 溶液 3 | -0.16  | -0.33  | -0.75  | -0.86  | -0.51 |
| BS/%            | 试验前  | 20.96  | 35.19  | 56.12  | 56.88  | 5.55  |
|                 | 溶液 1 | -19.21 | -25.18 | -53.36 | -54.51 | -4.38 |
|                 | 溶液 2 | 8.57   | 3.90   | -1.67  | -7.90  | 15.83 |
|                 | 溶液 3 | -4.90  | -11.22 | -39.96 | -42.59 | 7.34  |

2.3 MAGIC 模型模拟结果

根据 1992 年—1995 年期间对贵阳小流域酸沉降、穿叶水、土壤水、地表水的观测<sup>[5]</sup>,以及贵阳小流域土壤的室内研究结果<sup>[6]</sup>,应用 MAGIC 模型对贵阳小流域土壤和土壤溶液的酸化过程及现状进行了模拟,并用假设的未来酸雨 4 种情况进行了预测<sup>[4]</sup>(表

表 3 MAGIC 模型预测贵阳小流域土壤及土壤溶液化学性质的变化(1995 年至 2045 年)

Table 3 Prediction of soil property and chemical property of extracted solution from the soil in Guiyang watershed by MAGIC model(1995—2045)

| 未来酸雨假设                                                                    | 酸雨不变化 | 盐基离子沉降下降 30% | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 沉降下降 30% | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 沉降上升 30% |
|---------------------------------------------------------------------------|-------|--------------|----------------------------------------|----------------------------------------|
| Ca <sup>2+</sup> + Mg <sup>2+</sup> , $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ | -3.21 | -304.71      | -70.65                                 | -2.71                                  |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$       | -0.59 | -46.08       | -532.11                                | 601.91                                 |
| Al <sup>3+</sup> , $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$                    | 2.67  | 221.50       | -370.19                                | 502.80                                 |
| pH                                                                        | -0.00 | -0.06        | 0.24                                   | -0.10                                  |
| Al/(Ca + Mg), 摩尔比                                                         | 0.00  | 0.43         | -0.27                                  | 0.38                                   |
| BS, %                                                                     | -0.19 | -11.72       | 28.27                                  | -9.35                                  |

3)。

结果表明,如果在未来几十年内酸雨形式不发生改变,贵阳小流域土壤水及土壤将继续发生缓慢酸化:到 2045 年,土壤水中盐基离子与 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度将分别下降  $3.21\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $0.59\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , $\text{Al}^{3+}$  离子浓度将上升  $2.67\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,pH 值及  $\text{Al}/(\text{Ca}+\text{Mg})$  摩尔比值基本上没有变化,但是土壤盐基饱和度 BS 将稍微下降。如果 $\text{SO}_4^{2-}$  沉降量在目前基础上增加 30%,这一流域土壤水及土壤将发生明显酸化:土壤 BS% 将下降 9.35,土壤水中 $\text{SO}_4^{2-}$  及  $\text{Al}^{3+}$  浓度将分别上升 601.9 和  $502.8\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。然而,如果保持目前 $\text{SO}_4^{2-}$  沉降水平不变,但降低盐基离子( $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$ ) 沉降量 30%,其结果与 $\text{SO}_4^{2-}$  沉降量增加 30% 产生的结果基本相同,即土壤水和土壤将严重酸化:到 2045 年,土壤水中盐基离子浓度将下降约  $305\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , $\text{Al}^{3+}$  浓度将上升约  $222\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,pH 降低 0.06, $\text{Al}/(\text{Ca}+\text{Mg})$  摩尔比值上升约 0.43,土壤 BS% 则下降 11.7。显然,酸雨中盐基离子( $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$ )与酸性阴离子( $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$ ) 含量的高低在土壤的酸化过程中有着关键影响,是作用结果相反但同样重要的两个因素。预测结果表明,如果要改善土壤现状,升高土壤 BS% 或者土壤水 pH 值,降低溶液中 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  浓度,就必须降低 $\text{SO}_4^{2-}$  沉降量。增加酸雨中盐基离子含量同样可以改善土壤现状,但意味着增加雨水中碱性尘埃的含量,实践中并不可取。

3 结论

3.1 贵阳重庆酸雨中酸性阴离子 $\text{SO}_4^{2-}$  含量远高于两个欧洲城市酸雨中 $\text{SO}_4^{2-}$  含量,但雨水的酸度并不明

显高于这两个欧洲城市,其原因是贵阳重庆酸雨中存在大量的盐基离子。

3.2 浸泡试验表明,土壤及土壤水的酸化不仅取决于酸雨的酸度(pH)和酸性阴离子( $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$ ) 含量的高低,而且取决于酸雨中盐基离子的含量。酸雨中含量的盐基离子将减少土壤的酸化程度。

3.3 MAGIC 模型预测,酸雨中盐基离子( $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$ ) 沉降量的下降将产生与 $\text{SO}_4^{2-}$  沉降量增加基本相同的结果,即土壤水和土壤将严重酸化。如果要改善土壤现状,必须要降低酸雨中 $\text{SO}_4^{2-}$  含量或增加盐基离子含量。

参考文献:

[1] 樊邦棠. 环境化学[M]. 杭州:浙江大学出版社,1991. 308 – 311.

[2] Seip H M, Zhao D, Xiong J, Larssen T, Liao B and Vogt R D. Acidic deposition and its effects in southwestern China [J]. *Water Air Soil Pollut*, 1995, 85: 2 301 – 2 306.

[3] Liao B, Larssen T and Seip H M. Response of five Chinese forest soils to acidic inputs: batch experiment [J]. *Geoderma*, 1998, 86: 295 – 316.

[4] Liao B, Seip H M, Larssen T and Xiong J. A model study of soil acidification in a small catchment near Guiyang, southwestern China [M]. In: *Chemistry for the Protection of the Environment 3*, Pawlowski et al. (ed.), Plenum Press, New York, 1998. 219 – 244.

[5] Larssen T, Xiong J, Vogt R D, Seip H M, Liao B and Zhao D. Studies of soils, soil water and stream water at a small catchment near Guiyang, China [J]. *Water Air Soil Pollut*, 1998, 101: 137 – 162.

[6] Liao B, Seip H M and Larssen T. Response of two Chinese forest soils to acidic inputs: leaching experiment [J]. *Geoderma*, 1997, 75: 53 – 73.

本研究在挪威奥斯陆大学化学系完成,曾受到 Seip H M 教授的指导,谨致谢忱。

《中国农业气象》2002 年征订启事

《中国农业气象》(Agricultural Meteorology)由中国农业科学院农业气象所主办,是我国唯一公开发行的中央级农业气象专业科技刊物。主要刊登我国各地农、林、牧、副、渔生产及科研中有关的农业气象研究论文和报告,农业气象实用技术,电子计算机和卫星遥感等高新技术在农业气象上的应用,以及国内外专题研究进展和综合评述等。

《中国农业气象》被认定为“全国中文核心期刊”;“中国科技论文统计与分析”统计源期刊;“中国科学引文数据库来源期刊”核心期刊;“中国学术期刊综合评价数据库”来源期刊;“中国农业科技论文数据库”统计源期刊。自 1979 年创刊以来,《中国农业气象》曾多次荣获有关部门的奖励。

《中国农业气象》为季刊,季中月 15 日出版,16 开本 56 页,北京报刊发行局总发行,全国各地邮局订阅。国内刊号:11 – 1999/S, 邮发代号:86 – 126。国际刊号:1000 – 6362。国外发行:中国国际图书贸易总公司(中国国际书店)。欢迎订阅,如有急需也可直接来函编辑部购买及补订。

编辑部地址:北京海淀区中关村南大街 12 号 邮政编码:100081 联系电话:010 – 68919774