

酸化容量模式及其理论计算方法探讨

李金惠

汤鸿霄

(中国科学院生态环境研究中心环境水化学国家重点实验室, 北京 100085)

文 摘 综述酸化容量的定义、测定方法、指标标准化方法基础上, 提出了适合我国国情的酸化容量理论计算体系。以水化学理论和西南地区小面积水体的平均水质状况为基础, 得出甲基橙碱度的校正值为 $107\mu\text{eq/L}$ 。以我国水文水质的常规监测项目总碱度、pH 值、COD 以及预测得到的 Al^{3+} 为基本数据, 得出酸化容量的计算公式。为酸化容量区域划分提供了理论基础。

关键词 酸化容量, 酸雨水化学, 有机酸, 铝, 总碱度。

酸雨是我国目前最严重的环境问题之一, 而酸雨最严重的后果之一就是改变天然水体的物理化学特性及其使用功能, 造成水体酸化, 导致水生生物的衰亡甚至灭绝。我国水体酸化敏感性评价及其趋势预测的研究尚很不够, 急需建立适合我国国情的方法体系。目前国外水体酸化研究一般采用酸化模型如 LWAS 模型⁽¹⁾、MAGIC 模型⁽²⁾等。这些模型要求较为详细的该区域中酸沉降、水化学、水文、土壤、植被覆盖等资料。由于这些资料的缺乏, 酸化模型在我国区域分析和预测中的应用受到限制。而酸雨水化学研究初期所采用的碱度、电导率、方解石饱和系数等方法对水体的评价又过于笼统。在这种情况下, 于 90 年代初期, 一些学者^(3,4)以中国天然水体的物理化学特征为基础, 提出了酸化容量模式, 进行天然水体酸化趋势预测。然而对全国范围的天然水体酸化趋势进行预测及区划时, 实际测定所有水体的酸化容量是不现实的, 所以就迫切需要探索从现有水质资料转化为水体酸化容量的途径。本文在综述酸化容量模式的同时, 对利用水化学常规监测项目估算水体酸化容量的方法进行了探索。

1 酸化容量模式

酸化容量模式^(3,5)包括三部分内容: 酸化容量的定义, 酸化容量的测定和理论计算, 酸化容量指标的标准化。目前酸化容量的定义和测定方

法已比较完善, 酸化容量指标的标准化还处于发展阶段, 从常测水质资料到酸化容量的转化或者说酸化容量理论计算方面的工作则刚刚起步。

1.1 酸化容量的定义

酸化容量(Acidification Capacity, 以 AC 表示)是以我国地表水环境质量标准中渔业用水 pH 范围(6.5-8.5)的下限作为水体酸化临界值, 当水体由目前 pH 下降到酸化临界值 6.5 时所需投入的总酸量。它反映了天然水体的酸化的初始阶段, 从中性或弱碱性变为酸化水体过程中的缓冲能力。它是从抗酸化容量演变而来。

抗酸化容量⁽⁵⁾是根据碳酸平衡规律在只考虑重碳酸盐的缓冲作用时得到的计算容量。

$$A = [\text{Alk}]_c \frac{1 - 10^{-\text{pH}}}{1 + K_1 10^{\text{pH} - \text{pH}_c}}$$

这里, $[\text{Alk}]_c$ 为碳酸盐碱度, A 为使水体 pH 降低 pH_c 需向水体加入的酸量, K_1 为碳酸的一级电离常数。根据这个公式, 以 $\text{pH} = 6.5$ 为水体酸化临界值, 计算水体的抗酸化容量, 可以对水体酸化敏感性进行一般评价。

酸化容量模式是在微滴定仪测定水体碱度的基础上发展起来的, 抗酸化容量法是以理论计算为基础的。从物理意义上说, 前者包括了碳酸盐、有机碱、两性金属离子等弱碱的作用, 而后者

收稿日期: 1996-05-27

只包括了重碳酸盐碱度的作用。

1 2 酸化容量的测定

酸化容量的测定实质上是利用自动控制的微滴定仪进行的强酸对弱碱的滴定, 微滴定仪将滴定过程中水样 pH 值随强酸加入量的变化记录下来, 从这个记录图上即可得到水样的酸化容量。

1 3 酸化容量的标准化

酸化容量只是表明了水体酸化到酸化临界状态将可承受的酸输入量, 但并不能直观地说明水体对酸输入的敏感程度。若以酸化容量为指标进行水体的酸化敏感性评价, 需要对其进行标准化, 目前酸化容量的标准化有两种方法, 即酸化

容量的经验标准化⁽³⁾和酸化容量的理论标准化⁽⁴⁾。

1 3 1 酸化容量的经验标准化

例如, 西南地区小面积水体中 AC 与 ANC (酸中和容量) 和 pH 值之间存在下述经验式:

$$AC \text{ (meq/L)} = 0.0108 \exp [1.70 \text{ pH} + 0.611 \text{ ANC (meq/L)}] \quad (2)$$

将 pH 为 6.5 并且 ANC 为 0 meq/L 的天然水体作为酸化水体的基准。这时, AC₀ 等于 0.0108 meq/L, 比较天然水体中碳酸平衡关系式, 经过计算和推导, 对酸化容量进行标准化处理得到如表 1 所示的区划等级。

表 1 酸化容量的区划等级

区划等级	酸化水体 (I)	极易酸化 (II)	易酸化 (III)	可能酸化 (IV)	难酸化 (V)	极难酸化 (VI)
AC (meq/L)	0.011	0.011-0.034	0.034-0.11	0.11-0.28	0.28-0.35	> 0.35

1 3 2 酸化容量的理论标准化

碳酸盐体系是天然水体中最重要的酸碱缓冲体系。假设具有恒定 CO₂ 分压的方解石地下水为标准体系, 并假设在这一体系中, 碱度只是由 CaCO₃(s) 的溶解构成, 在不考虑 CO₃²⁻ 的情况下, 根据 Henry 定律和碳酸平衡规律经过推导可以得到: $[HCO_3^-]^3 = 2K_s K_1 K_H P_{CO_2}$ (3)

$$[H^+]^3 = (K_1 K_H P_{CO_2})^2 / 2K_s \quad (4)$$

这里, K_H 是 CO₂ 溶于水的 Henry 常数; K_s 是 CaCO₃ 的溶度积。各平衡常数经校正后 (10⁻¹⁴, I = 4 × 10⁻³ M) 为: pK_H = 1.27, pK₁ = 6.43, pK_s = (方解石) = 7.95。若已知该平衡体系的 CO₂ 分压则可求得 [HCO₃⁻] 和 [H⁺] 的值。在这里, 选择

土壤中的 CO₂ 分压的平均值代替该标准体系的 CO₂ 分压。

土壤中 CO₂ 分压可通过下述方法计算得到。已知大气中 CO₂ 体积百分比是 0.02-0.03 (中值为 0.025), 土壤中 CO₂ 占气体体积的百分比是 0.15-0.65 (中值为 0.40), 大气中 CO₂ 分压为 10^{-3.5} atm。若假设大气中的气体与土壤气体组成相同, 并以大气和土壤中 CO₂ 体积百分比的中值进行计算, 则可以得到土壤中 CO₂ 分压为 1.6 × 10^{-2.5} atm。将该值代入 (3)、(4) 式可求得该标准体系 pH 为 7.57, AC₀ 为 1.285 meq/L。对酸化容量进行标准化处理得到如表 2 所示的区划等级。

表 2 酸化容量的区划等级

区划等级	酸化水体 (I)	极易酸化 (II)	易酸化 (III)	可能酸化 (IV)	难酸化 (V)	极难酸化 (VI)
AC (meq/L)	< 0.013	0.013-0.13	0.13-0.51	0.51-0.77	0.77-1.66	> 1.16
AC/AC ₀	< 1%	1-10%	10-40%	40-60%	60-90%	> 90%

酸化容量的经验标准化方法, 已应用于西南地区天然水体酸化趋势评估⁽³⁾, 取得了极有价值的结果。酸化容量理论标准化方法已用于全国水

体酸化趋势的初步预测⁽⁴⁾。虽然理论标准化方法仍有不少人为因素, 但不受研究区域的限制, 具有一定的优越性。

2 酸化容量的理论计算

对于全国范围的水体酸化趋势的区域划分,直接测定所有水体的酸化容量是不现实的,而根据抗酸化容量的计算公式又不能全面反映水体中弱碱的缓冲能力,如若将不同水体的值用同样的经验值进行校正又缺乏充分的根据。所以进行酸化容量理论计算的探索具有重要意义。进行酸化容量的计算首先要确定原始指标,这些指标要有两个特征:大范围数据易于获得;与酸化容量具有理论联系。为此,这里选择了总碱度、pH 值、COD (化学需氧量) 和 Al^{3+} 作为原始水质指标。其中前三个指标是水质常规监测项目,而天然水体中 Al^{3+} 的浓度可以进行预测。

酸化容量反映了水体在酸化临界值 pH 为 6.5 以前对酸输入的总抵抗能力,而总碱度则是反映了水体接受酸输入时在碳酸氢盐的酸滴定终点前对酸的总抵抗能力。这两个指标从不同侧面揭示了水体对酸输入的缓冲能力。理论上,其关系为: $\text{AC} = [\text{Alk}] - [\text{Alk}]_{6.5}$ (5)

由于碱度不但与水体 pH 值有关,还与水体中各酸碱物质的浓度有关,所以酸化容量的计算是十分复杂的。即使假设天然水体中的物质与大气处于平衡状态,或者与固相处于平衡状态,或者保持恒定,仍都不能真实地反映天然水体的酸化过程。从滴定曲线上得到的实验酸化容量,是在假设水体在酸化过程中为封闭体系的基础上得到的。但大多数水体在接受酸输入的过程中往往既不是平衡体系也不是封闭体系。在这里我们对水体的酸化过程进行标准化处理,即假设水体在接受酸输入的过程中,随着 pH 值的降低,天然水体溶解 CO_2 浓度同大气与水体的平衡态溶解浓度的比值保持不变。以这种状态为标准态进行酸化容量的理论计算。

在只考虑碳酸盐缓冲体系,有机酸缓冲体系 and 无机铝缓冲体系时总碱度的理论表达式为:

$$[\text{Alk}] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{A}^-] + [\text{Al}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (6)$$

若假设 $[\text{Alk}]_c$ 、 $[\text{Alk}]_0$ 、 $[\text{Alk}]_{\text{Al}}$ 、 $[\text{Alk}]_{\text{H}_2\text{O}}$ 分别表示碳酸盐碱度、有机碱度、无机铝碱度和水

解碱度则有:

$$[\text{Alk}]_c = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] = (\alpha_1 + 2\alpha_2)C_T \quad (7)$$

$$[\text{Alk}]_0 = [\text{A}^-] = \alpha_n C_A \quad (8)$$

$$[\text{Alk}]_{\text{Al}} = 4[\text{Al}(\text{OH})_4^-] + 3[\text{Al}(\text{OH})_3] + 2[\text{Al}(\text{OH})_2^+] + [\text{Al}(\text{OH})^+] \quad (9)$$

$$[\text{Alk}]_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (10)$$

这里, α_1 、 α_2 和 α_n 分别为 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 一元有机弱酸阴离子的分布系数; C_T 和 C_A 分别为碳酸化合态和有机酸总浓度; $[X]$ 为形态 X 的摩尔浓度。若假设 AC_c 、 AC_0 、 AC_{Al} 和 $\text{AC}_{\text{H}_2\text{O}}$ 分别代表碳酸盐、有机酸、无机铝和水的离解对酸化容量的贡献并假设:

$$\text{AC}_c = [\text{Alk}]_c - [\text{Alk}]_{c,6.5} \quad (11)$$

$$\text{AC}_0 = [\text{Alk}]_0 - [\text{Alk}]_{0,6.5} \quad (12)$$

$$\text{AC}_{\text{Al}} = [\text{Alk}]_{\text{Al}} - [\text{Alk}]_{\text{Al},6.5} \quad (13)$$

$$\text{AC}_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{Alk}]_{\text{H}_2\text{O}} - [\text{Alk}]_{\text{H}_2\text{O},6.5} \quad (14)$$

由(5)式可得:

$$\text{AC} = \text{AC}_c + \text{AC}_0 + \text{AC}_{\text{Al}} + \text{AC}_{\text{H}_2\text{O}} \quad (15)$$

2.1 碳酸盐酸化容量

假设天然水体在接受酸输入的过程中,随着 pH 值降低,水体中实际溶解 CO_2 浓度同大气与水体之间平衡态溶解浓度的比值保持不变,并以 $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ 代表溶解 CO_2 与 H_2CO_3 的浓度之和,根据 Henry 定律以及(11)、(7)式,经理论推导可以得到碳酸盐酸化容量的理论表达式:

$$\text{AC}_c = [\text{H}_2\text{CO}_3](\alpha_1 - \alpha_{1,6.5}) \quad (16)$$

这里, $\alpha_1 = (\alpha_1 + 2\alpha_2)/\alpha_0$, α_0 是 H_2CO_3 分布系数。 H_2CO_3 在我国水质监测中不是常规监测项目,但可以用总碱度计算得到水体中 $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ 。总碱度和 pH 是水文水质监测中的常规监测项目。考虑到水文部门测定的重碳酸盐浓度是利用了酚酞和甲基橙为指示剂的滴定法,这样有可能高估了水体中碱性物质的浓度。因为天然水体总碱度的等当点 pH 值一般高于甲基橙的变色点。如果从理论上进行精确计算还需对甲基橙碱度进行校正^(6,7)。

水体实际碱度与甲基橙碱度差别的大小与重碳酸盐等当量点、溶解有机物和两性金属离子等酸碱缓冲组分的浓度有关。假设 pH_{eq} 表示水

体等当点的 pH 值, pH_{eq} 表示甲基橙滴定终点的理论值, 那么, 实际的总碱度与甲基橙总碱度差值 (以 Dif 表示) 可以表示为:

$$Dif = 10^{-pH_{eq}} - 10^{-pH_{ep}} + Dif_{org} + Dif_{amp} \quad (17)$$

这里 Dif_{org} 、 Dif_{amp} 分别表示有机酸和两性金属离子的贡献 (单位: M)。

中国西南地区 46 个水体⁽³⁾ 的 TOC 平均值是 8.0 mgC/L , 大约相当于 $80 \mu\text{eq/L}$ 的有机酸浓度, 根据 pK_a 的经验方程⁽⁸⁾:

$$pK_a = 0.96 + 0.90pH - 0.039pH^2 \quad (18)$$

计算得到, pH 值从 4.58 下降到 4.00, 有机酸阴离子浓度下降 $11 \mu\text{eq/L}$ 。两性金属离子 Fe 、 Al 和 Zn 的浓度的平均值分别是: $6.2 \mu\text{eq/L}$ 、 $6.2 \mu\text{eq/L}$ 和 $3.6 \mu\text{eq/L}$, 根据用 MINTQA2 水质平衡软件计算的西南地区 46 个水体平均离子组成的离子平衡分布结果可以得到: 两性金属离子在 pH 值从 4.58 下降到 4.0 范围内接受的氢离子浓度 $2.2 \mu\text{eq/L}$ 。因为有机酸和溶解铝的贡献相对较小, 而且其大范围的数据不易获得, 因此可用西南地区天然水体的平均贡献作为校正值。

根据 Davies 方程, 在 10^{-3} , $I = 0.004$ 时, $\log \gamma = -0.008$ 。所以, 碳酸氢盐的等当量点的氢离子浓度的计算公式可以近似表示为:

$$pH_{eq} = 0.5 \times (pK_1 - \log[H_2CO_3]) - 0.008 \quad (19)$$

$$[H_2CO_3] = \frac{2\alpha([Alk] - 10^{-3.95}) + 10^{-6.42} - \sqrt{[2\alpha([Alk] - 10^{-3.95}) + 10^{-6.42}]^2 - 4\alpha^2([Alk] - 10^{-3.95})^2}}{2\alpha^2} \quad (22)$$

根据实测水体的 pH 值和甲基橙总碱度计算结果, 一元二次方程的另一个解计算得到的 $[H_2CO_3]$ 比由 pH 值和甲基橙碱度计算得到的值还大, 这与甲基橙总碱度过高估计了水体的总碱度的事实相矛盾, 因而予以舍弃。那么 (22) 就是计算水体中碳酸浓度的理论公式。这样, 根据 (16) 式就可以进行碳酸盐酸化容量的理论计算。

2.2 有机酸化容量

天然水体中的溶解有机物质十分复杂, 其酸当量浓度不易直接得到。在环境水质监测中化学需氧量 (COD) 是水环境监测的常规项目, 由 COD 可以采用计算的方法近似转化成总有机碳 (TOC)。根据前人工作, 水体中溶解有机物的电荷密度, 即单位质量溶解有机物的酸性官能团克

在 10^{-3} , $I = 0.004$ 时, 碳酸 $pK_1 = 6.43$, 选取 $pH = 4.0$ 作为甲基橙终点, 那么综合 (17)、(19) 及上述计算结果得到:

$$Dif = 10^{-3.95} - 10^{-3.21} \sqrt{[H_2CO_3]} \quad (20)$$

根据 (20) 式, 若 C_T 为 $0.001 M$, pH 为 7.76 (中国西南地区小面积水体平均值⁽³⁾), 则 Dif 值为 $107 \mu\text{eq/L}$ 。根据文献报道, 由于对甲基橙终点的假设以及研究水体的不同, 甲基橙碱度与 Gran 碱度或 TIP 碱度 (Total Inflection Endpoint) 的差值的平均值有些差别。一些学者的研究结果主要有: $80 \mu\text{eq/L}$ ⁽⁶⁾ (以 $pH = 4.04$ 作为甲基橙终点, 方法精确度 $\pm 20 \mu\text{eq/L}$), $57 \mu\text{eq/L}$ ⁽⁷⁾ (以 $pH = 4.17$ 作为甲基橙终点)。本研究与文献值不同的原因有三个: 一是采用甲基橙终点的不同; 二是考虑了有机酸和两性金属离子的影响; 三是研究的区域和得到校正值的方法不同。尽管文献值与本研究计算 Dif 值的这些差异, 根据我国具体情况, 采用 (20) 式计算水体的 Dif 校正甲基橙碱度应是较为合理的。

根据 (20) 式和碳酸平衡规律, 并假设

$$[Alk] - Dif = \alpha[H_2CO_3] \quad (21)$$

通过推导可以得到校正后的水体中碳酸浓度计算公式:

当量数是 $10 \mu\text{eq/mgC}$ ⁽⁸⁾, 有机酸的表现离解常数 pK_a 随水体的 pH 值的变化而变化。根据 (12)、(18) 式经过推导可以得到有机缓冲容量的计算公式为:

$$AC_o = TOC \mu \left(\frac{1}{1 + [H^+]/K_a} - \frac{1}{1 + 10^{-6.5}/K_a} \right) \quad (23)$$

2.3 无机铝酸化容量

大范围的水体中铝的浓度不易获得, 在计算过程中对铝的贡献需进行近似处理, 用含铝矿物的溶度积进行预测⁽⁹⁾, 即:



结合 (9)、(13) 及适当的推导和简化, 则无机铝酸化容量的理论表达式为:

$$AC_{Al} = \frac{4K_{sp}}{K_{Al4}} (K_w/[H^+] - 10^{-7.5}) + \frac{3K_{sp}}{K_{Al3}} + \frac{2K_{sp}}{K_{Al2}K_w} ([H^+] - 10^{-6.5}) + \frac{K_{sp}}{K_{Al1}K_w^2} ([H^+]^2 - 10^{-13.0}) \quad (25)$$

式中, K_{sp} 为含铝矿物溶度积, K_{Alh} 为各铝络合态完全离解时的离解常数; $K_w = 10^{-14}$ 。

2.4 水解缓冲容量

结合(10)、(14)可以得到水体中氢离子和氢氧根离子的变化对酸化容量的贡献为:

$$AC_{H_2O} = (K_w/[H^+] - [H^+]) - (10^{-7.5} - 10^{-6.5}) \quad (26)$$

对一般天然水体考虑碳酸盐、有机酸、无机铝的缓冲作用即可。但水体中含有的弱酸碱体系远不只这些, 还有磷酸盐、硅酸盐、硼酸盐、两性金属离子如 Fe、Zn 等。在其含量较高时可参照上述方法进行补充。

3 结论

酸化容量模式比其它酸化模型更适合于我国天然水体酸化趋势的区域划分。因为我国重酸雨区面积大, 而有关详细资料积累不足和科研资金投入的缺乏, 使区域范围的酸化模型开发及应用受到限制。该模式对酸化容量内涵的解释, 即酸化容量指标的标准化, 还带有许多人为因素, 需要进行更深入的研究。

水体中总碱度和 pH 值是我国水文水质的常规监测项目, COD 是水环境监测的常规项目。利用总碱度、pH 值和 COD 的常规监测数据及上述理论计算方法即可间接得到水体的酸化容

量。这说明, 酸化容量理论计算方法的建立对酸化容量模式是一个重要贡献, 用这一酸化容量模式进行全国范围内更合理的水体酸化趋势评价和区域划分是可以实现的。

参考文献

- 1 Cosby B J. , et al, Water Resource Research, 1985 21(1): 51 ~ 63
- 2 Goldstein R A. et al Water, Air, and Soil Pollution, 1985, 26(4): 327~ 337
- 3 汤鸿霄, 廖伯寒 天然水体酸化敏感指数和酸化容量模式及区划, 酸雨对生态系统的影响, 北京: 中国科学技术出版社, 1993, 142~ 167
- 4 张 健 中国水体酸化敏感性研究与区划, 中国科学院生态环境研究中心硕士论文, 1991
- 5 刘怀全, 赵殿五 我国地表水体的酸沉降缓冲容量的估算和预测, 酸雨的形成和影响, 北京: 中国科学院环境科学情报网, 1987, 201~ 206
- 6 Kramer J and Tessier A. 1982, 16A ~ 615A
- 7 Eilers J M. et al Can. J. Aquat. Sci., 1989, 46, 1929~ 1999
- 8 Oliver B G. et al Geochimica et Cosmochimica Acta, 1983, 47, 2031~ 2035
- 9 Cronan C S. et al Nature, 1986, 324(13), 140~ 143
- 10 汤鸿霄 环境科学, 1979, (5): , 38~ 45, (6): , 17~ 24

作者简介

李金惠 男, 31 岁, 博士研究生, 从事酸雨水化学研究。现已发表学术文章 3 篇。

Acidification capacity model and its theoretical approach

Li Jinhui and Tang Hongxiao

State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085

Abstract- After summarizing the definition, estimation and standardization of acidification capacity in natural water systems, we suggest a theoretical calculation system of acidification capacity. On the basis of theory of aquatic chemistry and the aquatic status of Southwest of China, we calculate that the calibration value of methyl orange alkalinity is $107 \mu\text{eq/L}$. The components of carbonate, organic acid and soluble aluminum are emphasized and discussed respectively. This approach and model may be taken as the principle for regional division of acidification capacity in China.

Key words: acidification capacity, aquatic chemistry of acid rain, organic acid, aluminum.