

# 长江水质酸化与黄河水质浓化趋势及成因探讨

陈静生, 夏星辉, 洪松

(北京大学城市与环境学系, 北京 100871)

**[摘要]** 对我国水利部《水文年鉴》上所载长江、黄河所有水文站自20世纪50年代末至80年代中期的水化学监测数据, 以及全球水质监测计划中国站点1979~1994年的水质监测资料进行分析研究, 发现就天然水主要离子组分而言, 长江中上游和黄河表现出各自独特的水质变化趋势, 即长江水质的酸化趋势和黄河水质的浓化趋势。文章对这两种现象产生的原因进行了探讨。

**[关键词]** 长江; 黄河; 水质变化

大区域和大流域的水质变化是全球环境变化研究的一个重要方面。自1977年起, 世界卫生组织、联合国环境规划署、教科文组织和世界气象组织联合发起和开展了一项长期的全球水质监测计划(Global Environmental Monitoring System, 简称GEMS/Water)。该计划的目的是对全球河流、湖泊和地下水进行监测, 以便研究陆地水水质变化的全球性趋势和规律<sup>[1]</sup>, 已有60多个国家(包括我国)参加了这一计划。近年来在国家自然科学基金资助下我们较全面地研究了我国长江水系和黄河水系40年来的水质变化。本文的重点不放在人们经常讨论的水污染问题上, 而是以天然水的主要离子组分为对象, 研究其在人类活动影响下产生的, 在大区域范围内所表现出来的趋势性变化。进行这种研究不仅具有较大的科学价值, 而且对环境管理宏观决策有重大意义。

水质监测记录是研究水质变化的基本依据。Gert Knutsson指出, 进行水质变化研究至少需15年以上的监测资料, 才能从水质的正常自然波动中区分出人类活动的影响<sup>[2]</sup>。我国河流水质监测始于50年代后期。自1956年起, 水利部相继在全国500多条河流上建立了900多个水化学站, 对河水的主要物理性质、气体、离子和营养元素组分等进

行监测, 自20世纪70年代后, 增加了监测站点, 增加了反映污染状况的监测项目。从1979年起, 国家环保局在全国六大水系上设立了300多个监测断面, 对反映污染变化趋势的17项水质指标进行监测。1986年, 水利部完成了新的全国水质监测网规划, 拟建3015个水质监测站, 现投入使用的站点已达2799个<sup>[3]</sup>, 为我国河流水质变化研究奠定了基础。

本研究中使用的资料主要是1958年至1990年我国水利部印发的《水文年鉴》上的水质资料和从联合国GEMS/Water计划协调处收集到的1979年至1994年中国站点的水质统计资料。通过对资料的整理、统计分析和检验<sup>[4]</sup>, 使我们清楚地看出, 近40年来, 长江和黄河表现出各自的水质变化趋势, 即长江水质的酸化趋势(主要表现在中上游)和黄河水质的浓化趋势。

## 1 长江中上游水质的酸化趋势及原因分析

长江中上游河水离子总量在171.53~259.07 mg/L之间, 阴离子主要为 $\text{HCO}_3^-$ , 阳离子主要为 $\text{Ca}^{2+}$ , 水化学类型为重碳酸钙型水, 反映了流域

**[收稿日期]** 1999-07-01

**[基金项目]** 国家自然科学基金资助项目(编号: 49671017)

**[作者简介]** 陈静生(1932-), 男, 江苏如皋人, 北京大学教授、博士生导师

范围内广泛分布的石灰岩对河流水质的影响<sup>[5]</sup>。

汉口站以上长江干、支流水质连续监测大于15年的站点计有50个,其中40个站点(占80%)60~90年代水质变化的共同趋势为:SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和

Ca<sup>2+</sup>含量升高;HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>含量及pH值降低;总硬度与总碱度的比值相应升高。以资料相对齐全、水质酸化趋势较典型的四川境内长江支流沱江李家湾站的水质变化曲线予以说明(图1)。

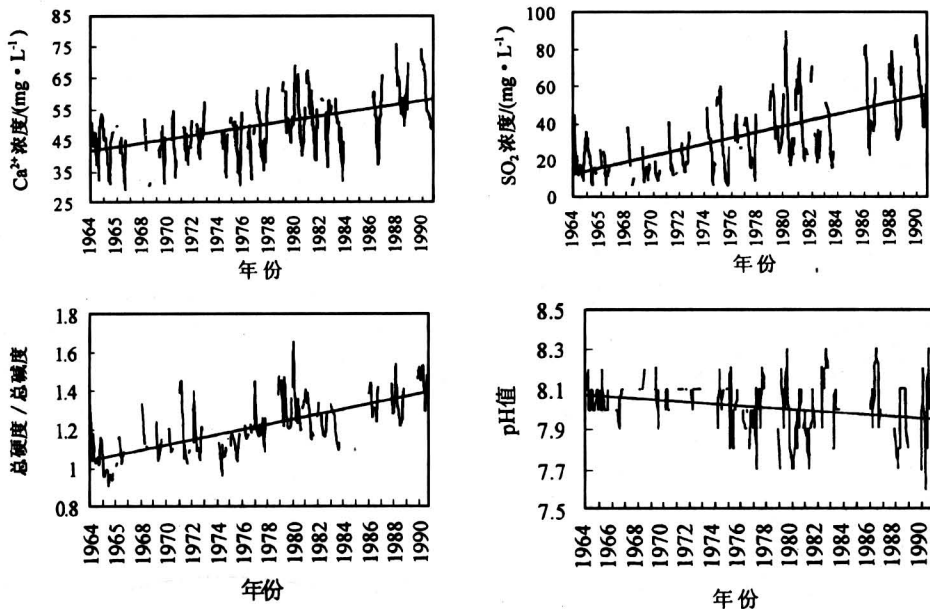


图1 长江支流沱江李家湾站1964~1990年河水中Ca<sup>2+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度、pH值和总硬度/总碱度比值的年际变化趋势

Fig.1 Trends in Ca<sup>2+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, pH value and the ratio of total hardness to total alkalinity in the Tuojiang River (a branch of the Yangtze) at the Lijiawan Station, 1964~1990

图1的曲线清晰地表明,长江中上游水质变化趋势与瑞典西南部酸不敏感区(石灰岩地区)地表水和地下水水质变化的趋势十分相似。Gert Knutsson将瑞典西南部的这一现象解释为环境酸化作用的结果<sup>[2]</sup>。他指出,当前急剧增强的环境酸化过程起因于以下活动:大量化石燃料燃烧引起大气中酸性物质(碳、氮、硫)增多;人类排放的大量易降解有机物降解产生二氧化碳;各种酸和酸性盐随矿山排水和工业废水排入水体;不恰当施肥产生的多余氮化合物被氧化;以及森林砍伐和收获农作物从土壤中吸收盐基离子(意味着释放氢离子)等。已有的研究表明,在酸敏感区,严重的环境酸化可导致土壤、地表水和地下水的pH值降低,而在酸不敏感区(碳酸盐矿物与岩石地区),环境酸化使碳酸盐矿物的溶蚀作用加强,从而导致天然水中Ca<sup>2+</sup>和酸源阴离子(如SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>等)的含量增高。

我国近10多年来的研究表明,长江上游川贵两省是我国最严重的酸沉降地区之一,雨水pH值经常在4.0~5.0之间,属硫酸型酸雨<sup>[6]</sup>。川贵地区主要分布石灰岩和富含碳酸盐的三叠纪砂页岩<sup>[7]</sup>。在这样的情况下,严重酸雨必将加强对碳酸盐矿物的溶蚀,导致地表水中SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和Ca<sup>2+</sup>的含量增高及碱度与pH值降低,相应地,导致河水总硬度与总碱度比值的升高。总硬度与总碱度的比值被看作是天然水是否受人为酸化影响的指标<sup>[2]</sup>。当比值等于1时,表示石灰岩的溶解只受到水中碳酸的影响;当比值大于1时,反映在石灰岩的溶解过程中有人为酸的输入。为查明燃煤硫排放引起的酸沉降对水质的影响,我们对长江干流重庆寸滩站和支流沱江李家湾站历年河水SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的浓度与四川省的历年燃煤量进行相关分析,得相关系数为0.88和0.70。如将水质数据滞后一年,则二者之间的相关系数可达0.93和0.78。除此之外,长江

流域是我国主要的农业区,从农田上大量流失的氮肥被氧化无疑也是一个重要的人为酸源,对水质会产生同样的影响。以沱江李家湾站为例,根据对河水中  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$  变化量当量比的计算,估算出燃煤硫排放和农田氮肥氧化对该站河水水质酸化的贡献率分别为 75% 和 25%。

应用 Larry J Puckett 等提出的反应途径模拟法<sup>[8]</sup>研究了酸雨对  $\text{CaCO}_3 - \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$  体系的影响。以重庆寸滩站 1984 年河流枯水期的数据为模拟体系各离子的初始值,设流域土壤中的  $\text{CO}_2$  分压为 1.52kPa,计算了不同初始 pH 条件下,体系达到平衡后各离子的浓度。模拟过程涉及的化学反应平衡常数引自文献 [9]。结果表明,水中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的浓度随体系初始 pH 值的降低而增加(当体系的初始 pH 值由 4.68 降至 2.68 时,  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的浓度分别由 59.52 mg/L 和 49.296 mg/L 上升至 74.52 mg/L 和 61.70mg/L);  $\text{HCO}_3^-$  浓度随体系初始 pH 值的降低而下降(当体系初始 pH 值由 4.68 降至 2.68 时,水中  $\text{HCO}_3^-$  的浓度降低了 18 mg/L,水的 pH 值降低了 0.094 个单位)<sup>[10]</sup>。

还应用集水区地下水酸化模型(MAGIC)对沱江主要离子含量变化趋势进行模拟<sup>[11~14]</sup>。模拟时主要考虑酸沉降和土壤化学过程(包括阳离子交换作用,土壤对阴离子( $\text{SO}_4^{2-}$ )的吸附作用,无机铝的溶解平衡和络合平衡,  $\text{CO}_2$  的溶解及碳酸的离解平衡和土壤中矿物的风化作用等)。模拟结果与沱江李家湾站 1972~1983 年间主要离子含量的

变化趋势十分吻合。

根据以上原理分析、相关分析、化学反应途径模拟和应用集水区地下水酸化模型模拟,我们认为,近 40 年来长江中上游水质的酸化主要起因于该区燃煤硫排放引起的严重酸沉降过程,也在一定程度上起因于农田流失氮肥的氧化成酸过程。长江中上游水质酸化趋势是陆地水水质在酸不敏感地区对人为酸源的一种响应,是全球性环境酸化过程在长江中上游地区的表现。

## 2 黄河水质的浓化趋势及原因分析

黄河河水中阴离子与阳离子分别主要为  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{Ca}^{2+}$ ,水化学类型亦为重碳酸钙型水,反映了黄土高原黄土中大量碳酸盐矿物对河流水质的影响。

在黄河干、支流共 36 个连续监测年份大于 15 年的监测站中,有 26 个站(占 72%)近 40 年来河水水质变化的趋势为各离子浓度均有所上升,而离子间的比例无明显变化。根据各种主要离子浓度均有所上升而总硬度/总碱度比值变化不大的事实,我们称此现象为黄河水质的浓化趋势。以黄河中下游干支流的三个站点为例(图 2、3)。图 2 是黄河中游干流吴堡站(陕西境内,水文年鉴数据)1960~1979 年离子总量变化曲线和下游干流济南站(山东境内, GEMS/Water 资料)1980~1994 年河水电导率每 3 或 4 年统计均值的变化曲线。图 3 是黄河中游支流渭河魏家堡站 1961~1983 年河水离子总量、总硬度和总碱度的变化曲线。

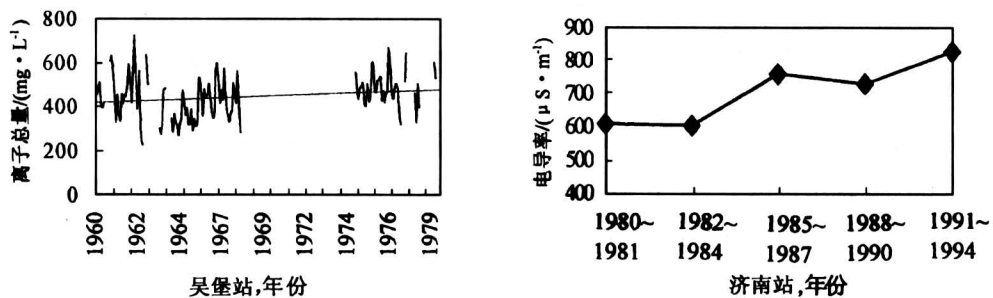


图 2 黄河干流站点河水离子总量与电导率的年际变化

Fig.2 Trends of total ion content at Wubao Station and electronic conductivity at Jinan Station of the Yellow River

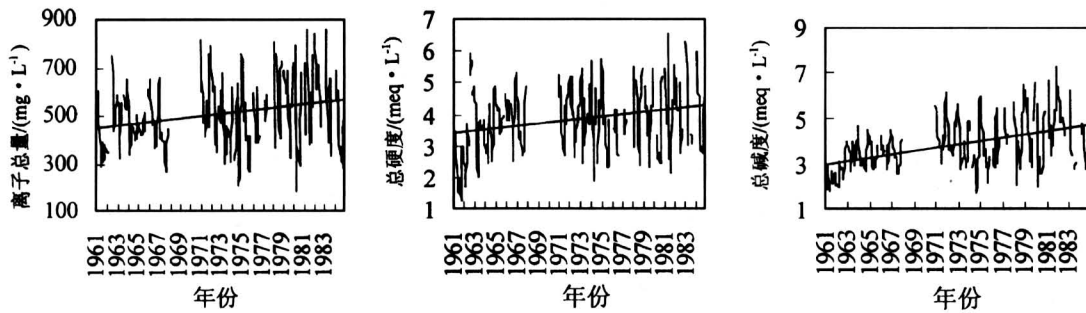


图 3 黄河支流渭河魏家堡站河水中总硬度、总碱度和离子总量的年际变化

Fig.3 Trends in total hardness, total alkalinity and total ion content in the Weihe River (a branch of the Yellow River) at the Weijiabao Station, 1961~1983

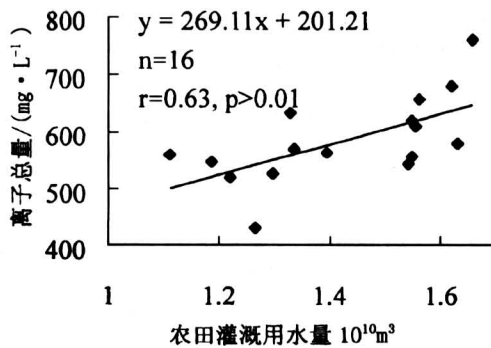


图 4 黄河干流三门峡站枯水期河水离子总量与农田灌溉水量相关图

Fig.4 Relationship between the total ion content in the Yellow River in low water season at Sanmenxia Station and the consumption of irrigation water in the correspondent area

韩清 (1980) 已发现新疆塔里木河水质的浓化趋势, 指出南疆农垦区大量含盐量高的灌溉水回泄和水库的修建等因素导致了塔里木河河水矿化度的显著上升<sup>[15]</sup>。我们的研究表明, 黄河水质的浓化现象亦主要是由农田灌溉回水水质的影响所致。黄河自上游至下游依次有湟水灌区、宁蒙灌区、关中、汾河、涑水灌区和下游引黄灌区等。黄河流域灌区土壤中盐分含量普遍较高, 灌溉过程中有明显的洗盐作用。同时, 灌溉用水在田间大量蒸发浓缩, 导致灌溉退水的含盐量远远高于河水的含盐量。以宁蒙灌区为例, 灌区的上游为青铜峡站, 下游为头道拐站, 此二站相距 508 km, 其间并无大的支流汇入, 区域岩性亦无明显变化, 然而二站的离子总量却相差悬殊。如表 1 所示, 头道拐站的河水离子总量 (498.1 mg/L) 明显地高于青铜峡站河水的离子总量 (400.7 mg/L)。这一现象主要是由位于二站之间的面积达 85.73 万  $hm^2$  的宁蒙灌区大量引水灌溉所产生的农田退水 (离子总浓度在 1 018~2 042 mg/L 之间) 而引起的。

表 1 宁蒙灌区灌溉退水含盐量与灌区上下游黄河水质比较 (水文年鉴数据)

Table 1 Comparison of water quality in the middle Yellow River between upstream and downstream from the Ningxia-Innermongolia irrigation areas and comparison of water quality between river water and canal water drained from irrigation areas

水体	站名	离子总量/( $mg \cdot L^{-1}$ )	统计年限
灌区上游黄河干流	青铜峡	400.7	1960~1967, 1982~1984
灌区排水沟排水	望洪堡	1 018.6	1960~1962, 1964~1967, 1969~1984
	贺家庙	1 253.2	1960~1962, 1964~1967, 1973~1984
	通伏堡	1 601.4	1962, 1964~1967, 1969~1984
	达家梁子	2 042.9	1960~1962, 1964~1967, 1972~1984
灌区下游黄河干流	头道拐	498.1	1975~1984

统计资料表明, 黄河流域农田灌溉用水量不断增加。在 1940 年仅为 53.6 亿  $m^3$ , 到 1980 年增至 290.9 亿  $m^3$ , 增幅达 442.7%, 平均每年增加 11%。对 1959~1982 年间河水离子总量与农田灌溉用水量进行相关分析表明, 三门峡站河水离子总量的枯水期均值与相应流域范围内灌溉用水量呈显著正相关关系, 其显著性水平在 0.01 以上 (图 4), 充分说明了农田用水量增加对黄河水质浓化过程的影响。

#### 参考文献

- [1] UNDP. Water quality of world river basins [M]. GEMS UNDP Environmental Library No.14. Nairobi. 1995
- [2] Gert K. Trends in the acidification of groundwater quality management [C] (Proceedings of the GOM 93 Conference held at Yallin, September 1993). LAHS Pub. 1994
- [3] 乐嘉祥, 王德春. 中国河流水化学特征 [J]. 地理学报, 1963, 29 (1): 1~13
- [4] Robert M H. Techniques of trend analysis for monthly water quality data [J]. Water Resources Research, 1982, 18 (1): 107~121
- [5] Hu Minghui, Stallard R F, Edmond G M. Major ion chemistry of some large Chinese rivers [J]. Nature, 1982, 198: 550~553
- [6] 中国环境科学学会编. 酸雨文集 [C]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989, 203~370
- [7] 中国科学院成都分院土壤研究室. 中国紫色土 [M]. 北京: 科学出版社, 1991
- [8] Larry J P. Factors controlling the major ion chemistry of streams in the Blue Ridge and Valley Ridge physiographic province of Virginia and Maryland [J]. Hydrological Processes, 1992, (6): 79~98
- [9] Werner S, James J M. Aquatic chemistry [J]. John Wiley & Sons, 1981
- [10] 陈静生, 夏星辉, 蔡绪贻. 川贵地区长江干支流水主要离子含量变化趋势及分析 [J]. 中国环境科学, 1998, 18 (2): 131~135
- [11] 夏星辉, 陈静生, 蔡绪贻. 应用 MAGIC 模型分析长江支流沱江主要离子含量的变化趋势 [J]. 环境科学学报, 1999, 19 (3): 246~251
- [12] Cosby B J, Wright R F, Homberger G M, et al. Modelling the effects of acid deposition: Assessment of a lumped parameter model of soil water and streamwater chemistry [J]. Water Resources Research, 1985, 21 (1): 51~53
- [13] Cosby B J, Wright R F, Homberger G M, et al. Modelling the effects of acid deposition: Estimation of long-term water quality responses in a small forested catchment [J]. Water Resources Research, 1985, 21 (11): 1591~1601
- [14] Whitehead P G. Modelling acidification at beacon hill—a low rainfall, high pollutant deposition site in central England [J]. Environmental Pollution, 1993, 79: 277~281
- [15] 韩清. 塔里木河流域农垦后水质的变化及其控制途径 [J]. 地理学报, 1980, 35 (3): 219~231
- [16] 陈静生, 关文荣, 夏星辉等. 长江中、上游水质变化趋势与环境酸化关系初探 [J]. 环境科学学报, 1998, 18 (3): 265~270

## The Trends of Water Quality Change in the Yangtze River and the Yellow River in Last 40 Years

Chen Jingsheng, Xia Xinghui, Hong Song

(Department of Urban and Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

**[Abstract]** The trends of water quality change in the Yangtze River and the Yellow River in last 40 years were studied based on monitoring data collected from the Water Year Book of China (from the late 1950's to the middle 1990's) and the UN GEMS/Water program (1979~1994). The results show that these two rivers each had their own trend of water quality change in respect of the major ions content. The water acidification trend mainly occurred in the upper and middle reaches of the Yangtze River, which was caused by serious acid deposition due to the increasing  $SO_2$  emission from coal combustion oxidation of the increasing nitrogenous fertilizer runs from farmland. The water quality concentration trend happened in the Yellow River, which was related to the decreasing of run off and the increasing of irrigation water. The total ion content of river water was increased by the concentration of irrigation water in farmland and its washing effect on soils.

**[Key words]** the Yangtze River, the Yellow River, water quality change