

周剑兴,李秉珍,韩怡蒙,等.MAGIC 动态模型模拟预测我国亚热带森林土壤和地表水化学对氮硫沉降降低的响应 [J]. 中国环境科学, 2025,45(5):2700-2712.
Zhou J X, Li B Z, Han Y M, et al. Simulation and prediction of subtropical forest soil and surface water chemistry responses to reduced nitrogen and sulfur deposition in China using the MAGIC dynamic model [J]. China Environmental Science, 2025,45(5):2700-2712.

MAGIC 动态模型模拟预测我国亚热带森林土壤和地表水化学对氮硫沉降降低的响应

周剑兴,李秉珍,韩怡蒙,夏凡,谢丹妮* (长安大学土地工程学院,陕西 西安 710054)

摘要: 以我国西南部重庆铁山坪亚热带森林为研究对象,运用动态模型 MAGIC,结合长期观测数据,预测酸沉降减少后土壤和地表水化学的长期响应。模拟结果表明基于“十四五”的排放控制政策(到2025年SO₂排放总量保持与2020年相同,NO_x和氨气(NH₃)排放总量比2020年分别下降10%以上和8%)设置的“实际减排”情景,到2050年亚热带森林土壤水(S1和S2)和地表水(SW)硫酸根(SO₄²⁻)浓度先升高,到2028年之后保持平稳,2021~2050年其平均值分别为1426, 1414和938μeq/L,尚未恢复到1980年水平,恢复滞后23年左右;土壤水硝酸根(NO₃⁻)到2050年虽呈下降趋势但仍高于其阈值(443μeq/L),地表水NO₃⁻浓度已经低于其阈值(411μeq/L),地表水NO₃⁻浓度得降低相对于穿透水滞后13年左右;盐基阳离子(钙,Ca²⁺)在土壤和地表水中浓度升高;土壤和地表水pH值和ANC均低于酸化指标阈值,酸化恢复存在滞后效应。当实施更加严格的排放控制政策,即SO₂至2030年降到2021年的80%,至2050年降到2021年的70%,NH₃、NO_x和Ca²⁺至2030年降到2021年的60%,至2050年降到2021年的40%,才可以使强酸性阴离子恢复到阈值以内,pH值持续上升,土壤和地表水ANC恢复到0μeq/L以上。此外,未来全球温度上升对土壤酸化严重的亚热带森林土壤和地表水中主要强酸性阴离子和酸化指标的影响不显著。

关键词: 酸性气体减排; 酸沉降; 亚热带森林; 土壤和地表水化学; MAGIC

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)05-2700-13

Simulation and prediction of subtropical forest soil and surface water chemistry responses to reduced nitrogen and sulfur deposition in China using the MAGIC dynamic model. ZHOU Jian-xing, LI Bing-zhen, HAN Yi-meng, XIA Fan, XIE Dan-ni* (School of Land Engineering, Chang'an University, Xi'an 710054, China). *China Environmental Science*, 2025,45(5): 2700-2712

Abstract: To predict the long-term response of soil and surface water chemistry after the reduction in acid deposition, a dynamic MAGIC model combined with long-term monitoring data was conducted on a subtropical forest in Tieshanping, Chongqing, Southwest China. Under the “actual emission reduction” scenario based on China’s “14th Five-Year Plan” (where the sulfur dioxide (SO₂) emissions remained at the 2020 level, and the nitrogen oxides (NO_x) and ammonia (NH₃) emissions were reduced by over 10% and 8%, respectively, by 2025), the simulation results indicated that sulfate (SO₄²⁻) concentrations in soil water (S1 and S2) and surface water (SW) initially increased, and stabilized after 2028 until 2050. The average SO₄²⁻ concentrations in S1, S2 and SW water from 2021 to 2050 were 1426, 1414, and 938μeq/L, respectively, which were still above the 1980 levels. The decline of SO₄²⁻ concentrations in surface water was delayed by approximately 23 years. Soil water nitrate (NO₃⁻) concentrations showed a declining trend by 2050, but it remained above the threshold (443μeq/L), whereas surface water NO₃⁻ concentrations had decreased below its threshold (411μeq/L). The decline of NO₃⁻ concentrations in surface water was lagged approximately 13 years, compared to it in throughfall. Additionally, the concentrations of base cation (calcium, Ca²⁺) in both soil and surface water increased. The pH and Acid Neutralizing Capacity (ANC) in soil and surface water remained below their acidification thresholds. The acidification recovery showed a lag effect. The strong acidic anions in soil and surface water will decrease below their thresholds, pH will increase, and ANC will increase above 0μeq/L, when the stricter emission control policies were implemented, for example the SO₂ emissions decrease to 80% of 2021 levels by 2030 and 70% of 2021 levels by 2050, and the NH₃ emissions, NO_x emissions, and Ca²⁺ deposition decrease to 60% of 2021 levels by 2030 and 40% of 2021 levels by 2050. Moreover, further global temperature increases showed insignificant impact on the major strong acidic anions and acidification indicators in the highly acidic soils and surface waters of the subtropical forest.

Key words: acidic gas emission reduction; acid deposition; subtropical forest; soil and surface water chemistry; MAGIC model

人为二氧化硫(SO₂)、氮氧化物(NO_x)和氨气(NH₃)排放增加引起的高酸沉降曾是中国的主要环境问题之一^[1]。长期的高酸沉降,特别是我国南方地

收稿日期: 2024-09-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(42303061)

* 责任作者, 副教授, dannixie@chd.edu.cn

区氮沉降峰值曾达到 $60\text{kg}/(\text{hm}^2\cdot\text{a})$, 硫沉降峰值曾达到 $160\text{kg}/(\text{hm}^2\cdot\text{a})$, 已经造成了严重的土壤酸化, 同时水体也出现了酸化趋势^[2-4]. 我国酸性气体排放量从 1980 年开始增加, SO_2 排放量在 2005 年达到峰值 ($30.81\text{Tg}/\text{a}$), NO_x 排放量在 2011 年达到峰值 ($28.69\text{Tg}/\text{a}$), NH_3 排放量在 2014 年达到峰值 ($11.43\text{Tg}/\text{a}$). 之后 SO_2 、 NO_x 和 NH_3 排放量分别开始下降, 到 2021 年分别降至 5.55、15.79 和 $9.73\text{Tg}/\text{a}$ ^[5-8], 从而带来了我国酸沉降的显著下降^[9]. 但是南方地区的氮(N)和硫(S)沉降仍然高于亚热带森林氮沉降临界负荷 ($26\sim 36\text{kg}/(\text{hm}^2\cdot\text{a})$) 和硫沉降临界负荷 ($8\sim 32\text{kg}/(\text{hm}^2\cdot\text{a})$)^[3,10-11].

随着 20 世纪 80 年代欧洲和北美开始控制酸性气体(SO_2 、 NO_x 和 NH_3) 排放, 其酸沉降大幅下降^[12], 许多酸化的森林小流域已经开始恢复^[13-15]. 然而由于历史高硫沉降导致土壤吸附了大量的硫酸根(SO_4^{2-}) 或将其转化为有机硫, 所以当硫沉降减少时, 这些被储存的硫化物被重新释放, 因此在这些地区观察到地表水中 SO_4^{2-} 浓度的变化相比于当地硫沉降的下降存在显著的滞后现象^[13,16]. 同时在氮沉降减少后, 土壤和地表水中硝酸根(NO_3^-) 浓度的变化呈现上升、下降或不变的趋势^[17-18]. 此外, 我国典型亚热带森林观测站点铁山坪的观测结果表明, 氮硫沉降下降后土壤和地表水中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度虽然呈现下降趋势, 但是相比于氮硫沉降的下降存在大约 5~10 年的滞后^[19], 因此尚不清楚森林土壤和地表水酸化恢复到阈值以下的具体时间和过程.

森林流域中土壤 SO_4^{2-} 和无机氮的保留和释放等过程对气候变量敏感^[20-21], 比如升高的土壤温度会增加土壤厌氧状态^[22-23], 加快土壤的硝化和反硝化速率^[24-25]等. 美国新罕布什尔州森林流域年径流 SO_4^{2-} 输出控制因素已由大气硫沉降转向气候因子^[26], 由此可见森林酸化恢复过程会受到气候变化的影响^[20,27-29]. 因此在预测未来长期酸化恢复结果时考虑气候变化的影响能够更好地指导我国氮减排政策.

动态模型是对现场观测氮沉降长期影响的重要补充, 能够预测土壤元素化学对大气沉降的未来响应, 国内外大量研究使用流域地下水酸化模型 (MAGIC) 预测不断变化的酸沉降对土壤和地表水酸化状态的影响^[30-35]. MAGIC 模型是一个集总参

数、中等复杂度的动态模型, 通过该模型可以在流域尺度上重建和预测土壤和水化学的长期趋势^[36-37]. MAGIC 模型曾预测欧洲氮沉降下降时期 10 个不同地区共 202 个样地在 2010 年的地表水酸化恢复情况, 并且在 2014 年对比了预测恢复情况与实际观测数据, 大部分样地中 SO_4^{2-} 浓度和酸中和容量(ANC) 的模拟值和实测值之间非常接近^[31]. 在北美安大略省中南部的 25 个温带森林小流域中, 依据北美 2003 年制定的减排计划, 结合 MAGIC 模型, 预测其中 16 个流域到 2050 年地表水中 SO_4^{2-} 浓度将降低至 $50\sim 70\mu\text{eq}/\text{L}$, ANC 将大于 $50\mu\text{eq}/\text{L}$, pH 值恢复到 5.97 以上, 但是该地区的土壤将继续酸化, 只有当风化作用超过大气沉降作用与自然酸化作用时土壤酸化才能开始恢复, 表明当地需要更加严格的控制措施以促进酸化恢复^[38]. 国内现已有少量研究运用 MAGIC 模型预测我国酸沉降对亚热带森林的影响^[30,39], 但是由于监测数据不足, 无法准确预测我国亚热带森林恢复到阈值以下的氮硫沉降水平以及氮硫沉降长期变化(特别是氮硫沉降减少阶段)对土壤和地表水的影响.

我国南方的亚热带森林占全球亚热带森林面积的 45%, 占我国森林总面积的 70%^[9], 是全球硫和氮生物地球化学循环最活跃的地区^[19,40-41]. 亚热带森林的土壤普遍呈酸性^[42-43], 比欧洲和北美的温带森林具有更高的降水量和温度^[44], 以及更高的土壤氮、硫含量^[45-46], 其可能具有独特的氮硫循环特征. 因此, 本研究以已进行 25 年连续观测的铁山坪亚热带森林站点为研究对象, (1) 利用铁山坪亚热带森林长期自然观测数据结合 MAGIC 模型, 根据氮硫沉降到 2050 年的预定变化趋势, 预测氮硫沉降持续下降阶段, 亚热带森林土壤和地表水化学的响应, 确定酸化恢复到阈值以下的具体时间; (2) 结合全球气候变化和大气沉降减少的情景, 探讨我国氮硫沉降降低到何种程度才能使我国亚热带森林酸化恢复到阈值以下.

1 研究区域与方法

1.1 研究区域

研究区域位于我国重庆市市中心东北约 25km 处的亚热带森林站点铁山坪(图 1), 流域总面积为 16hm^2 , 铁山坪流域监测项目属于中国陆地系统酸化

综合监测计划(IMPACTS)项目^[1].土壤为黄壤(Haplic Acrisols, 铁铝土), 植被主要为马尾松(*Pinus massoniana* Lamb), 林下植被有狗脊蕨(*Woodwardia japonica* L. f. Sm.)、黑足鳞毛蕨(*Dryopteris fuscipes* C. Chr.)、芒萁(*Dicranopteris dichotoma* Thunb. Bernh.)和欏木(*Loropetalum chinense* R. Br. Oliver)等.2001~2021年间,铁山坪土壤和地表水 pH 值为 4.4~5.6,高硫氮沉降^[39,47]导致了站点土壤的严重酸化.

在铁山坪流域中,96%为山坡,4%为山坡与溪流之间进行水文连通的地下水排泄区.地下水排泄区地势较低且平缓,植被为草本植物和灌木.在土壤深约 2m 处有一层致密的基岩,阻碍土壤水与深层地下水的交汇,因此该流域没有地下水渗漏.地下水排泄区的末端为地表水出口,安装一量水堰用以测量地表水的流量.该小集水区包含 4 个观测样地(图 2),其中 2 块样地,分别为 K 和 L,从 2001 年起对这 2 个 30m×30m 的自然氮沉降样地进行长期野外观测^[39].另外 2 块样地分别为 P01 和 P02,从 2004 年 10 月起对这 2 个 14m×14m 的自然氮沉降样地进行长期野外观测^[9].为了避免边缘效应,仅在每个样地中心 10m×10m 内进行样品采集.

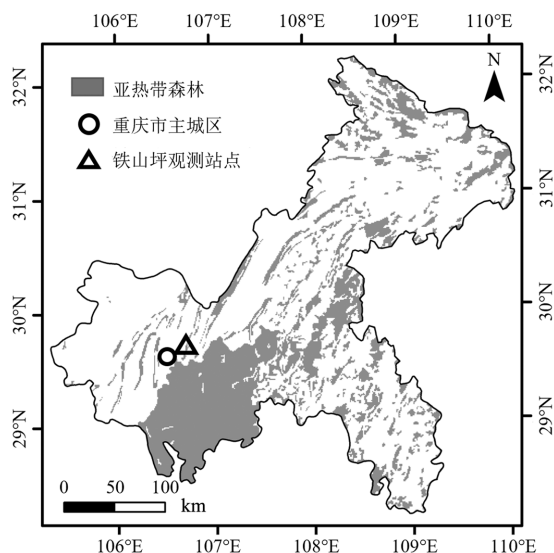


图 1 监测点位置

Fig.1 Monitoring point location

在每个样地中心 10m×10m 区域各随机放置 5 个穿透水收集器,同时在样地中心 15cm 和 30cm 深度各安装 1 套陶瓷吸力蒸渗仪,用于收集土壤水分.在 30cm 深度(低于根系主分布深度)测量的土壤水

浓度代表了土壤层的浸出浓度(考虑了植物吸收和微生物同化).所有采集的样品在 4℃ 下冷藏,将每周采集得到的全部穿透水、全部上层土壤水和全部下层土壤水分别进行混合,得到每月的穿透水和土壤水水样,并记录下总的穿透水体积.所有水样都经过过滤(用子样进行 pH 值测量后,用孔径为 0.45μm 的水相针状过滤器(SCAA-201,美国)过滤),并用离子色谱法(ICS:DX-1000;ICS:DX-2000,美国)分析主要阳离子(钙,Ca²⁺、镁,Mg²⁺、钠,Na⁺、钾,K⁺、铝,Al³⁺和铵根,NH₄⁺)和阴离子(SO₄²⁻、NO₃⁻、氯,Cl⁻和氟,F⁻).

由于干旱或土壤水采样器损坏等原因,在某些月份没有采集到可用的土壤水样品.同时每个季节都随机采集 4 份枯落物层、表层(0~15cm 层,S1)和下层(15~30cm 层,S2) 土壤样品,且随机采集植物样品,包括马尾松针叶、树干和地表植物(狗脊蕨、黑足鳞毛蕨、芒萁和欏木等).4 个样地均处于铁山坪小流域,由于自然条件相似,因此取 4 个样地平均值作为本研究实验数据.

1.2 MAGIC 模型和输入数据

本研究使用的 MAGIC 模型为 Version 7.77 版本.相对于早期 MAGIC 版本^[36-37],新版本在考虑集水区土壤中阴离子的滞留(SO₄²⁻吸附和各阴离子的汇等)、土壤中阳离子交换、碳酸分解产生碱度、土壤中铝矿物的溶解和土壤矿物的风化等重要的控制土壤和地表水化学性质过程的基础上,改进有机酸缓冲^[48-49]和铝溶解度^[50],将集水区氮的保持和损失的动态与土壤氮和碳库联系起来^[51],增加更为精准的氮动力学模型^[52],从而能够更好地对土壤和地表水的化学性质进行模拟.

根据铁山坪站点的地形特征,本研究采用垂直双箱和湿地 3 个单元的集水区构型.根据土壤水采样器的安置位置,设置 0~15cm 土层(土壤表层,S1)和 15~30cm 土层(土壤下层,S2)两个山坡土壤单元;根据地下水排泄区面积占比设置了占流域总面积 4% 的湿地单元,湿地土壤深度为 200cm;此外,由于在出口采集地表水,集水区不设置地表水单元.模型运行以年为单位的时间分辨率,对土壤和地表水化学进行长期的模拟.

MAGIC 模型所需的输入数据包括径流分配、基准年沉降、两层土壤和湿地土壤的化学和物理指标、地表水参数、氮动态参数、硫还原参数和长期

历史变化序列(包括主要离子沉降、源汇、气候相关的参数、硫循环参数和氮动态参数的历史变化序列)。基准年径流量设置为 0.379m/a,径流分配设置为全部经过表层和下层土壤,然后进入地下水排泄区。

表 1 MAGIC 模型输入参数
Table 1 MAGIC input parameters

参数类型	参数名称	单位	土壤表层	土壤下层	湿地
土壤参数	深度	m	0.15	0.30	2.00
	孔隙度	—	0.47	0.46	0.50
	容积密度	kg/m ³	1360	1450	1500
	阳离子交换容量(CEC)	meq/m ³	80	60	35
	温度	°C	16.7	16.7	17
	溶解有机碳(DOC)	mmol/m ³	50	20	10
	土壤 pCO ₂	%	33	15	30
	水流阈值	cm/a	30	30	30
	水流量	cm/a	37.9	37.9	100
固定参数	Al(OH) ₃ 溶解度	log	7.0	7.8	7.0
	Al(OH) ₃ H 量	—	2.60	3.15	2.50
	有机酸常数 pK1DOC	log	2.10	2.10	2.64
	有机酸常数 pK2DOC	log	5.60	5.60	5.66
	有机酸常数 pK3DOC	log	7.00	7.00	5.94
	Al-Ca 选择性系数	log	0.08	0.98	-0.12
	Al-Mg 选择性系数	log	0.70	1.24	-1.22
	Al-Na 选择性系数	log	-1.87	-2.62	-1.68
	Al-K 选择性系数	log	-0.59	-1.22	-1.13
硫动态参数	硫还原通量	mmol/(m ² ·a)	10	20	100
	硫氧化通量	mmol/(m ² ·a)	0	0	0
	硫还原初始库存	mol/m ²	0	0	0
	S 还原和氧化发生条件	一直还原;水流量小于阈值时氧化			
	SO ₄ ²⁻ 吸附半饱和浓度	meq/m ³	1000	1000	1000
	SO ₄ ²⁻ 最大吸附量	meq/kg	1	4	10
氮动态参数	NH ₄ ⁺ 和 NO ₃ ⁻ 保留 C/N	—	10~20	10~18	10~20
	初始氮库	mol/m ²	22	16	260
	初始碳库	mol/m ²	440	190	4550
	植物和土壤氮利用条件	植物不利用有机氮,土壤会在植物之前利用无机氮			
	植物利用 NH ₄ ⁺ 通量	mmol/(m ² ·a)	0	0	0
	植物利用 NO ₃ ⁻ 通量	mmol/(m ² ·a)	39.8	60.2	0
	硝化	%	-100	-100	-30
	反硝化	%	-13.9	-39.2	-36
	枯落物有机碳	mmol/(m ² ·a)	4000	0	0
	枯落物 C/N	—	25	0	0
分解有机碳	mmol/(m ² ·a)	4000	3800	0	
分解 C/N	—	20	12	0	
总氮保留	%	100	100	100	

两层土壤的化学和物理指标如表 1 所示,包括直接测定的参数、间接计算的硫和氮动态参数。本研究中 MAGIC 模型输入数据中土壤参数和固定参数参考之前对铁山坪的观测工作^[39,53-54],硫动态参数参考余倩等人的工作^[54],氮动态参数参考刘文静等

人的工作^[55]。SO₄²⁻吸附参数等没有测量数据,但是可以通过调整这些参数来校准模型,直到模拟的土壤和地表水数据与观测数据相匹配^[51-52]。在本研究中,观测到的土壤和地表水化学数据没有作为输入数据,而是用作模型校准的目标。

1.3 历史沉降序列的建立

以 2014 年为基准年,对 110 年的历史时期(从 1904 年开始)进行了模型校准。根据各离子相关前体的排放趋势,确定了 2001 年之前所有离子的历史沉降序列(从监测数据可得之时起)。由于缺少对历史沉降的观测数据,1904~2000 年 SO₄²⁻、NO₃⁻和 NH₄⁺沉降根据中国 SO₂(1904~1985 年:Xie 等^[56];1986~2000 年:Duan 等^[39])、NO₂(1904~1980 年:Xie 等^[56];1981~2000 年:田贺忠等^[57])和 NH₃(1951~1980 年:王文兴等^[58];1981~2000 年:王书伟等^[59])的排放总量进行重建。2001~2021 年期间的沉降数据来源于铁山坪亚热带森林站点长期的穿透水观测数据。

我国的盐基阳离子(BC,包括 Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺和 K⁺)的沉降量很高,它们对土壤和地表水的酸化起缓冲作用^[60-61],因此需要对盐基阳离子的历史沉降序列进行合理设置。1990~2000 年间 Ca²⁺沉降依据中国 Ca²⁺排放清单进行重建(1990~2000 年:Lei 等^[62]),2001~2021 年的沉降数据来源于该站点穿透水的直接观测结果^[19,54]。由于 1990 年之前缺乏 Ca²⁺排放数据,1910~1990 年 Ca²⁺沉降被假定为 25%为自然源和 75%的人为源^[39]。Mg²⁺、Na⁺、K⁺由于缺乏排放和观测数据,假定 Mg²⁺、Na⁺、K⁺在 1910~2000 年的沉降趋势与 Ca²⁺一致。Cl⁻和 F⁻认为有 60%来源于自然源,1950 年之后有部分人为源排放,按相应比例进行重建。2001~2021 年 Mg²⁺、Na⁺、K⁺、Cl⁻和 F⁻的沉降依据铁山坪站点穿透水的沉降数据^[19,54]获得。

1.4 预测情景

随着人口增加和工业化发展,1910 年之后各种离子的沉降都呈现上升趋势。但是在“十一五”(2006~2010 年)、“十二五”(2011~2015 年)和“十三五”(2016~2020 年)期间,我国相继实施了《大气污染物排放总量控制》和《大气污染防治行动计划》,SO₂、NO_x和 NH₃排放量持续下降,SO₂排放量从 2006 年到 2020 年下降了 77%,NO_x排放量从 2012 年到 2020 年下降了 32%,NH₃排放量从 2015 年到 2020 年下降了 13%^[63]。在“十四五”(2021~2025)期间,

我国政府制定了强制性目标,即到 2025 年 NO_x 和 NH_3 排放总量比 2020 年分别下降 10%以上和 8%,据此设置了 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 和 NO_3^- 减少情景.2000~2017 年,全国盐基阳离子湿沉降平均为 $84.8\text{kg}/(\text{hm}^2\cdot\text{a})$,与全国湿沉降中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 之和相当^[3,64-65].但是土壤沙尘、水泥生产以及煤炭燃烧等活动排放颗粒物带来盐基阳离子(主要成分为 CaCO_3)^[66-67]的同时,也会排放大量的有害颗粒物,降低区域空气质量,给社会生产生活和生态环境造成损害,因此我国对颗粒物的排放同样进行了限制^[68].据此同步设置了 Ca^{2+} 减少情景,模拟盐基阳离子下降对酸化恢复的影响.

表 2 未来情景的沉降系数
Table 2 Deposition coefficients for future scenarios

参数	年份	“保持不变”情景		“实际减排”情景		“严格减排”情景	
		O-1	O-2	S-1	S-2	Y-1	Y-2
SO_4^{2-} 沉降系数	2021	1	1	1	1	1	1
	2030	1	1	1	1	0.8	0.8
	2050	1	1	1	1	0.7	0.7
	2070	1	1	1	1	0.7	0.7
NH_4^+ 沉降系数	2021	1	1	1	1	1	1
	2030	1	1	0.8	0.8	0.6	0.6
	2050	1	1	0.7	0.7	0.4	0.4
	2070	1	1	0.7	0.7	0.4	0.4
NO_3^- 沉降系数	2021	1	1	1	1	1	1
	2030	1	1	0.8	0.8	0.6	0.6
	2050	1	1	0.7	0.7	0.4	0.4
	2070	1	1	0.7	0.7	0.4	0.4
Ca^{2+} 沉降系数	2021	1	1	1	1	1	1
	2030	1	1	0.8	0.8	0.6	0.6
	2050	1	1	0.7	0.7	0.4	0.4
	2070	1	1	0.7	0.7	0.4	0.4
气候变化 ($^{\circ}\text{C}$)	2021	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7
	2030	16.7	16.9	16.7	16.9	16.7	16.9
	2050	16.7	17.3	16.7	17.3	16.7	17.3
	2070	16.7	17.3	16.7	17.3	16.7	17.3

本研究设置了 3 种未来情景:“保持不变”情景 O-1,到 2050 年 SO_2 、 NH_3 、 NO_x 排放总量与 2021 年保持不变,即 SO_2 、 NH_3 、 NO_x 和 Ca^{2+} 在 2021 年以后保持与基准年一致;“实际减排”情景 S-1,根据“十四五”规划,设置 SO_2 在 2021 年以后与基准年保持一致, NH_3 、 NO_x 和 Ca^{2+} 至 2030 年降到 2021 年的 80%,至 2050 年降到 70%;以及“严格减排”情景 Y-1, SO_2 至 2030 年降到 2021 年的 80%,至 2050 年降到 70%, NH_3 、 NO_x 和 Ca^{2+} 至 2030 年降到 2021 年的 60%,

至 2050 年降到 40%,具体各离子沉降系数(沉降系数是指该年的沉降量与基准年沉降量的比值)见表 2.在所有未来情景设置中,只考虑酸性离子沉降变化,其他主要离子的沉降系数自 2021 年后均设为 1,即与基准年沉降保持一致.

联合国政府间气候变化专门委员会(IPCC)2018 年发布的一项专题报告:Global warming of 1.5 $^{\circ}\text{C}$ 指出,到 2017 年全球人为增温比工业革命前高 1 $^{\circ}\text{C}$,由于过去和持续的排放,预计人为全球变暖平均每十年增加 0.2 $^{\circ}\text{C}$ ^[69].基于此在上述三种情景的基础上设定 O-2、S-2 和 Y-2 气候情景,沉降情景不变,温度至 2050 年比 2021 年升高 0.6 $^{\circ}\text{C}$.

对于各离子的源汇以及硫和氮的动态等相关数据的长期变化进行设置. Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 和 F^- 的源、汇和风化的长期序列都设为 1,即与基准年一致; SO_4^{2-} 的还原通量的长期序列与 SO_4^{2-} 的沉降序列设置为一致;硝化和反硝化等过程的参数都为输入的百分比,所以长期序列都设为 1,即与输入的相对比例不变,但其绝对通量会随着输入的变化而变化;植物吸收和枯落物的长期序列设为 1,即假设植物对氮的利用通量不变;有机氮的分解的长期序列设置时与总氮($\text{NO}_3^-+\text{NH}_4^+$)沉降的变化设为一致.

2 模型校准与模拟

在 MAGIC 模型中通过调整酸化强相关性离子(SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+)以及酸化弱相关性离子(Cl^- 、 Na^+ 和 K^+)等离子的源汇和风化速率以及初始盐基阳离子交换速率校准模型,校准后的各离子相关参数见表 3.

2.1 酸化强相关性离子校准与模拟

SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 的沉降都能够导致土壤和地表水的酸化,主要的酸化途径为: SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的沉降伴随着 H^+ 的直接输入; NH_4^+ 的硝化和利用过程中会产生 H^+ ;以及淋溶过程中会伴随着盐基阳离子或 Al^{3+} 的流失等.因此, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 是主要的致酸离子.而 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等较高浓度的阳离子可以提供碱度,对酸沉降起缓冲作用.表层土壤水(S1)、下层土壤水(S2)和地表水(SW)中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的模型模拟结果与实际观测结果如图 2 所示.

表 3 MAGIC 模型校准参数
Table 3 MAGIC calibration parameters

参数	单位	土壤表层	土壤下层	湿地
Ca ²⁺ 汇源 风化	当汇的数值为负数时	-32 0 0	-15 0 0	-70 0 0
Mg ²⁺ 汇源 风化		-37 0 0	0 0 0	-60 0 0
Na ⁺ 汇源 风化	表示汇占输入总量的百分比(%)	0 0 0	0 0 0	0 0 8
K ⁺ 汇源 风化		-72 0 0	-27 0 0	-88 0 0
NH ₄ ⁺ 汇源 风化		0 0 0	0 0 0	0 0 0
SO ₄ ²⁻ 汇源 风化	源和风化	0 0 0	0 0 0	0 0 0
Cl ⁻ 汇源 风化	单位为 meq/(m ² ·a)	-60 0 0	0 0 0	-65 0 0
NO ₃ ⁻ 汇源 风化		0 0 0	0 0 0	0 0 0
F ⁻ 汇源 风化		-38 0 0	0 0 0	-28 0 0
初始阳基交换 ECa	%	19	41	5.8
初始阳基交换 EMg	%	2.3	7.7	3.8
初始阳基交换 ENa	%	0.15	0.6	0.39
初始阳基交换 EK	%	0.2	0.53	0.1

总体来说模型模拟结果与实际观测结果呈现

一致的变化趋势.2001~2021 年 SO₄²⁻ 的模拟结果与实际观测结果的相对偏差在 S1、S2 和 SW 中平均为 10%,表明模型参数能够较好地模拟实际土壤水和溪流的 SO₄²⁻ 浓度动态变化.本研究相对于以往亚热带酸化模拟的研究^[39],新增了硫酸根还原过程的模拟.由于模型模拟的是年际变化,不考虑季节波动带来的氧化还原波动,因此将硫氧化通量设置为 0,硫的初始还原库存也设为 0,而还原和氧化的触发条件设置为:一直还原以及水流量小于阈值时氧化,从而使得设置的硫还原通量为净还原量,不考虑土壤中发生的硫氧化过程.同时调整 SO₄²⁻ 吸附容量以平衡 SO₄²⁻ 输入和输出浓度,本研究使用的调整值(1~10meq/kg)符合欧洲和北美森林使用的范围(0.1~10meq/kg)^[70-71].

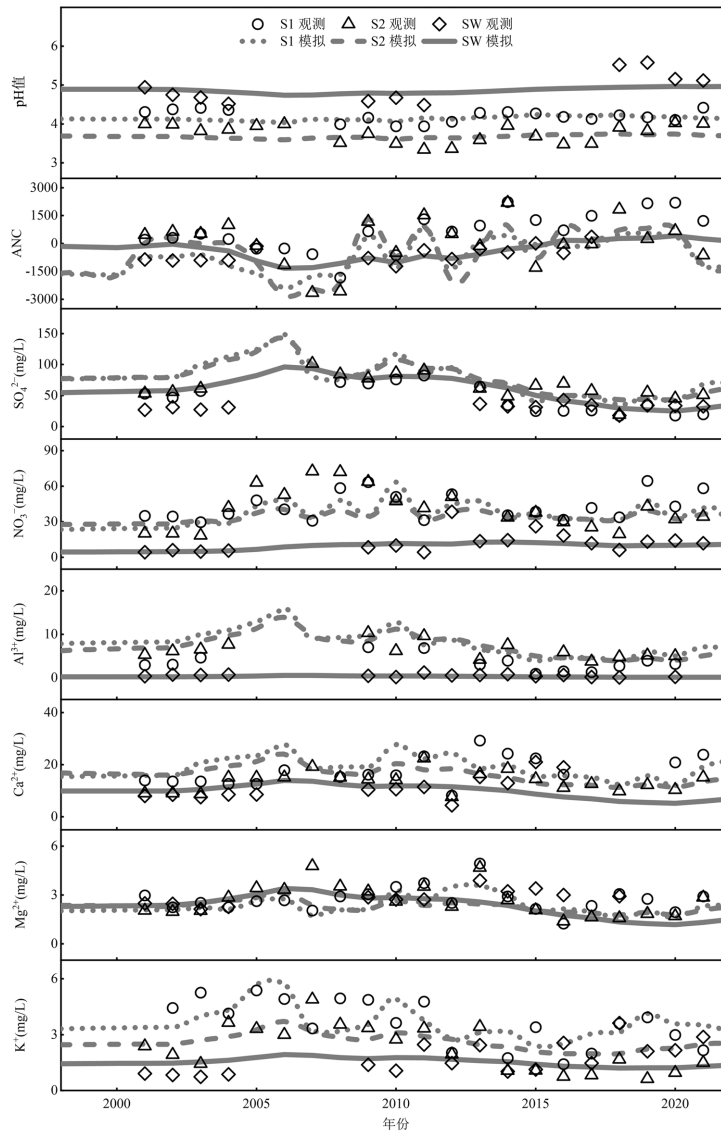


图 2 MAGIC 模型相关离子的模拟结果与观测结果比较

Fig.2 Comparison of the simulation results of relevant ions from the MAGIC model with observation data

本研究相对于以往的模型模拟^[39]更新了氮动态模块,采用 2014 年的氮循环速率(硝化速率、反硝化速率、氮固持速率和氮矿化速率等)^[72].根据亚热带森林氮饱和的 C/N 阈值(表层土壤和枯落物层为 20)^[73],设置表层 NO_3^- 和 NH_4^+ 保留的 C/N 范围为 10~20,植物对氮的利用类型设为不吸收有机氮,同时根据马尾松对氮的吸收通量^[74]和马尾松根系分布特征,设置在上层和下层土壤中植物对 NO_3^- 的吸收分别为 39.8 和 60.2mmol/(m²·a).2001~2021 年 NO_3^- 的模拟结果与实际观测结果见图 2,除了未能反映出个别年份(2007 年和 2008 年)较高的 NO_3^- 离子浓度外, NO_3^- 模拟结果与观测结果的相对偏差均在 5%以内.个别年份地表水中较高的 NO_3^- 浓度可能由于暴雨冲刷导致的淋溶增多,而模型不能很好地模拟这种突变情况.

Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的模拟结果与实测结果也较为相符(图 2). Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 主要通过调整源汇、风化速率和初始盐基阳离子交换速率校验参数.从校验结果(表 3)可以发现土壤对 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 具有很大的汇,如 Ca^{2+} 在表层土壤、下层土壤和地下水排泄区的汇分别占总沉降量的 32%、15%和 70%, Mg^{2+} 在表层和地下水排泄区分别具有 37%和 60%的汇. Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的汇一部分可能来源于植物吸收,另一部分可能被固定到土壤矿物^[47],故风化作用表现为 0.同时土壤中的阳离子交换库由于盐基阳离子的沉降被一定的补充,从而可能缓冲酸沉降带来的酸化效应.

2.2 酸化弱相关性离子校准与模拟

由于沉降量小,在土壤水和溪流水中浓度较低, Cl^- 、 Na^+ 和 K^+ 对土壤和地表水的酸碱性贡献很小.

在以往研究中经常用 Cl^- 来指示土壤溶液中的水量动态和其他离子的源汇,但铁山坪站点前期观测表明,铁山坪森林站点的 Cl^- 并不平衡,在土壤表层存在相当大量的未知的汇^[53].在本研究的模型参数校验过程中,表层土壤的 Cl^- 的汇高达输入的 60%,地表水排泄区也存在大量的汇.由于 Na^+ 在铁山坪站点的土壤中表现出相对稳定的通量,因此在铁山坪的土壤水水量动态平衡中往往依据 Na^+ 的平衡^[53].因此在模型中,两层土壤中 Na^+ 的源汇都设为 0. K^+ 在各单元都存在一定的汇,主要是由于植物的吸收作用.

从图 2 中可以看出,在表层土壤水(S1)、下层土

壤水(S2)和溪流水(SW)中, K^+ 浓度的模型模拟结果与实际观测结果符合较好,85%以上的年份模拟结果与观测结果的相对偏差小于 5%,表明表 1 和表 3 中各参数适用于模拟这些离子水化学趋势.

2.3 酸化指标校准与模拟

pH 值和 ANC 是有效的酸化指标,其模型模拟结果与实测结果的比较如图 2 所示,除少部分年份有较大偏离以外,大部分模型模拟结果与实测结果的相对偏差在 10%以内.

酸化强相关、酸化弱相关和酸化指标的模型模拟与实际观测的结果十分接近,说明本套参数能够较好地模拟铁山坪土壤和地表水化学过程,从而可以根据设置的历史和未来沉降及气候变化的序列对流域长期的土壤和地表水化学的影响进行预测.

3 结果与分析

3.1 “保持不变”情景下亚热带森林土壤和地表水化学变化趋势预测

本研究的 MAGIC 模型模拟硫酸根还原过程时设置硫还原通量为净还原量,不考虑硫氧化通量.同时对于氮动态模块,采用 2014 年的氮循环速率(硝化速率、反硝化速率、氮固持速率和氮矿化速率等)^[72].设置表层 NO_3^- 和 NH_4^+ 保留的 C/N 范围为 10~20,植物对氮的利用类型设为不吸收有机氮,上层和下层土壤中植物对 NO_3^- 的吸收分别为 39.8 和 60.2mmol/(m²·a).

“保持不变”情景 O-1 即为 SO_2 、 NO_x 和 NH_3 的排放总量到 2050 年和 2021 年保持相同.模拟结果(图 3)显示到 2050 年, SO_4^{2-} 当量浓度在土壤水(S1 和 S2)和地表水(SW)中均呈现上升趋势,平均值分别为 1446、1423 和 940 $\mu\text{eq/L}$,远高于 1980 年水平(1980 年 S1、S2 和 SW 分别为 1295、1357 和 711 $\mu\text{eq/L}$).2021~2050 年土壤水 NO_3^- 当量浓度持续升高,到 2050 年分别达到了 710 和 614 $\mu\text{eq/L}$,远高于亚热带森林土壤水阈值(阈值为 411 $\mu\text{eq/L}$)^[75-76].土壤水和地表水中 Ca^{2+} 当量浓度不断增加,2021~2050 年 S1、S2 和 SW 平均值达到 1291、969 和 476 $\mu\text{eq/L}$.土壤水和地表水中 pH 值和 ANC 在 2050 年之前呈现下降趋势,地表水 pH 值和 ANC 到 2050 年分别下降了 0.05 和 58 $\mu\text{eq/L}$,2021~2050 年在地表水中二者平均值分别为 4.43 和 -148 $\mu\text{eq/L}$,远低于酸化指标临界值.

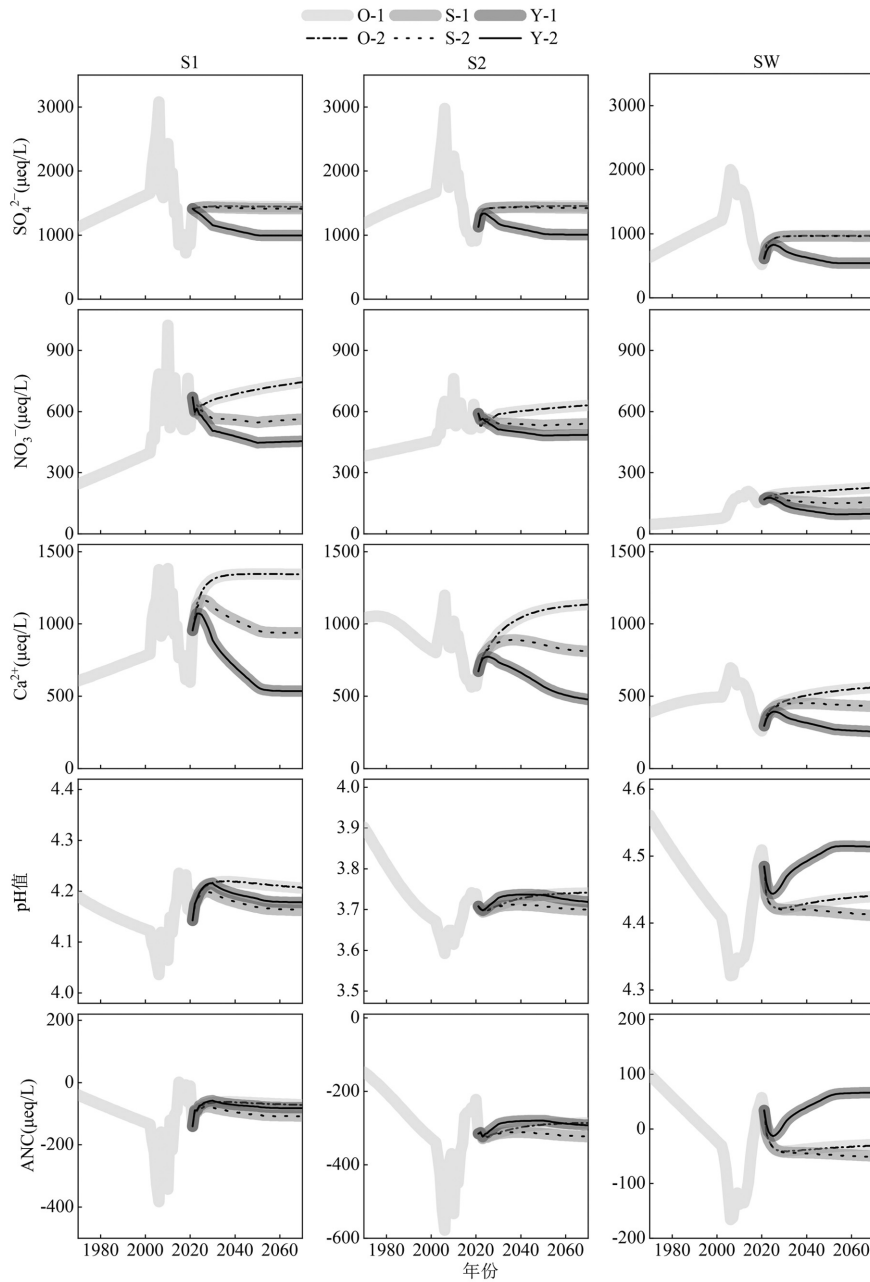


图3 不同沉降情景下土壤表层、土壤下层和地表水中离子浓度和酸化指标的长期变化

Fig.3 Long-term variations in ion concentrations and acidification indicators in soil surface, subsoil, and surface water under different sedimentation scenarios

3.2 “实际减排”情景下亚热带森林土壤和地表水化学变化趋势预测

依据现行“十四五”规划中控制排放的政策(2021~2025年,到2025年 SO_2 排放总量保持与2020年相同, NO_x 和 NH_3 排放总量比2020年分别下降10%以上和8%),在“实际减排”S-1情景中设置 SO_2 排放量到2050年与2021年保持一致,且 NH_3 、 NO_x 和 Ca^{2+} 至2030年降至2021年的80%,至2050年降至2021年的70%,模拟结果见图3。

在2021~2028年, SO_4^{2-} 当量浓度在土壤水(S1和S2)和地表水(SW)中均呈现上升趋势,2029年后其保持稳定.2021~2050年S1(上层土壤水)、S2(下层土壤水)和SW中 SO_4^{2-} 当量浓度平均值分别为1426、1414和938 $\mu\text{eq/L}$,高于1980年水平。

地表水 NO_3^- 当量浓度在2024年之前增加,后开始降低,到2030年降低至168 $\mu\text{eq/L}$,已经低于亚热带森林地表水阈值(阈值为443 $\mu\text{eq/L}$)^[75-76].土壤水 NO_3^- 当量浓度呈现持续下降趋势,至2050年S1和

S2 相对于 2021 年分别下降了 18.5% 和 9.88%, 2021~2050 年 S1 和 S2 中 NO_3^- 当量浓度平均值分别为 573 和 $545\mu\text{eq/L}$, 仍高于亚热带森林土壤水阈值(阈值为 $411\mu\text{eq/L}$)^[76].

2021~2028 年期间 Ca^{2+} 当量浓度在 S1、S2 和 SW 均呈现上升趋势, 在 2029 年之后土壤水中 Ca^{2+} 当量浓度保持稳定, 2021~2050 年在 S1、S2 和 SW 中平均值为 1056, 856 和 $435\mu\text{eq/L}$. 2021~2024 年间 S2 和 SW 中 pH 值呈下降趋势, 2025~2050 年呈上升趋势, 分别上升了 0.02 和 0.01. 土壤水 ANC(盐基阳离子当量浓度之和与强酸阴离子当量浓度之和的差, 大于 $0\mu\text{eq/L}$ 表明土壤不再继续酸化)在 2021~2023 年下降, 之后开始上升, 地表水 ANC 在 2021~2026 年下降, 2027~2050 年上升, 2021~2050 年 S1、S2 和 SW 中 ANC 平均值分别为 -91.7, -315 和 $-37.8\mu\text{eq/L}$.

3.3 “严格减排”情景下亚热带森林土壤和地表水化学变化趋势预测

按照现行政策进行排放控制(“实际减排”S-1 情景), 直到 2050 年, SO_4^{2-} 当量浓度未恢复到 1980 年水平, 土壤水 NO_3^- 当量浓度仍低于阈值, pH 值和 ANC 均低于酸化指标临界值, 这表明 S-1 排放控制的情景并不能促进土壤酸化严重的亚热带森林恢复至安全水平. 因此加强对 SO_2 、 NH_3 、 NO_x 和 Ca^{2+} 的排放控制, 即在“严格减排”情景 Y-1 中设置 SO_2 至 2030 年降到 2021 年的 80%, 至 2050 年降到 70%, NH_3 、 NO_x 和 Ca^{2+} 沉降系数至 2030 年降到 2021 年的 60%, 至 2050 年降到 40%, 以降低土壤和地表水 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度, 模拟结果见图 3.

在 Y-1 情景中, 2021~2024 年间 SO_4^{2-} 当量浓度在 S1、S2 和 SW 中均呈现上升趋势, 2025 年之后开始下降, 到 2030 年分别下降至 1156, 1182 和 $646\mu\text{eq/L}$, 已经恢复到了我国亚热带森林 1980 年的水平.

2021~2023 年地表水 NO_3^- 当量浓度呈现升高趋势, 2024~2030 年期间持续降低, 至 2030 年降低至 $143\mu\text{eq/L}$, 已经低于亚热带森林地表水阈值(阈值为 $443\mu\text{eq/L}$). 土壤水 NO_3^- 当量浓度呈现持续下降趋势, 到 2030 年 S1 和 S2 中分别达到 505 和 $511\mu\text{eq/L}$, 到 2050 年分别达到 447 和 $482\mu\text{eq/L}$, 接近亚热带森林土壤水阈值(阈值为 $411\mu\text{eq/L}$).

在 2021~2025 年, Ca^{2+} 当量浓度在 S1、S2 和 SW 中均呈现上升趋势, 2026~2050 年呈下降趋势, 到 2050 年分别下降至 563, 568 和 $278\mu\text{eq/L}$. 在 2021~2024 年, S2 和 SW 中 pH 值呈下降趋势, 2025~2050 年呈上升趋势, 分别上升了 0.03 和 0.07. 2021~2023 年间土壤水 ANC 下降, 之后开始上升, 地表水 ANC 在 2021~2025 年下降, 2026~2050 年上升, 到 2050 年 SW 中 ANC 达到 $60.3\mu\text{eq/L}$, 高于 $0\mu\text{eq/L}$.

3.4 气候变暖情景预测

气候变暖可能会导致微生物和分子交换活动更剧烈, 因此可能会影响亚热带森林土壤和地表水酸化的恢复. 为阐明气候变暖对酸化恢复的影响, 基于保持不变情景 O-1、“实际减排”情景 S-1 和“严格减排”情景 Y-1, 设置了 2021~2050 年期间温度升高 0.6°C 的气候变暖情景 O-2、S-2 和 Y-2, 观察全球温度上升对酸化恢复的响应(图 3). 模拟结果表明各离子浓度和酸化指标均接近温度未上升之前的水平, 变化幅度为 $0\sim 8.28\mu\text{eq/L}$, 表明至 2050 年温度相对于 2021 年上升 0.6°C 对土壤和地表水化学的酸化恢复仅有微弱的正效益.

4 讨论

4.1 酸化恢复的滞后现象

在“实际减排”情景 S-1 模拟结果中, 地表水 SO_4^{2-} 当量浓度直到 2028 年才开始下降(图 3), 但是铁山坪亚热带森林站点在 2005 年就观察到穿透水中 SO_4^{2-} 当量浓度下降^[76], 这表明在 S-1 减排情景下 (SO_2 排放量到 2050 年与 2021 年保持一致), 铁山坪地表水中 SO_4^{2-} 当量浓度的下降相对于氮硫沉降的下降滞后了 23 年左右. 这种滞后现象与捷克共和国克鲁姆洛夫森林流域的研究结果一致, 该地通过实测数据发现即使当地 SO_4^{2-} 沉降已经下降了 30 年, 但土壤仍是储存硫的净来源, 人为酸沉降对酸化恢复的影响至少持续了 30 年^[77]. 土壤硫源的释放被认为是森林集水区从以前大气高硫沉降中的滞后响应(图 4), 在我国亚热带森林以及欧洲和北美的温带森林中都发现类似的 SO_4^{2-} 滞后现象^[19-20, 26, 54, 78-83].

地表水 NO_3^- 当量浓度在 2024 年开始下降(“实际减排”情景 S-1), 相对于在 2011 年观察到的穿透水 NO_3^- 当量浓度下降滞后了 13 年左右. 地表水 NO_3^- 的响应滞后归因于土壤 NO_3^- 的淋溶较高. 在大气

氮沉降背景下,微生物氮矿化与氮固定保持平衡^[85]. 2010 年铁山坪土壤固持速率和矿化速率分别为 5.9 和 1.6g/(m²·a),随着大气中氮沉降的减少,到 2014 年,土壤固持速率和矿化速率分别为 2.8 和 1.7g/(m²·a),氮固定迅速减少,同时升高的氮矿化会持续进行^[9](图 4).这就导致土壤 NO₃⁻淋溶持续升高,从而使地表水 NO₃⁻当量浓度的下降相对于氮沉降下降的滞后 13 年左右^[76].

在“严格减排”情景 Y-1 的模拟结果中,到 2024 年地表水中的 SO₄²⁻当量浓度开始出现下降,相对于穿透水中 SO₄²⁻当量浓度的下降滞后了 19 年左右.地表水 NO₃⁻当量浓度在 2023 年开始下降,相对于穿透水滞后了 12 年左右.与“实际减排”情景 S-1 相比,地表水 SO₄²⁻当量浓度和 NO₃⁻当量浓度分别提前 4 年和 1 年左右开始恢复,这表明控制力度会影响恢复滞后时间,力度越大,酸化恢复的滞后时间越短.

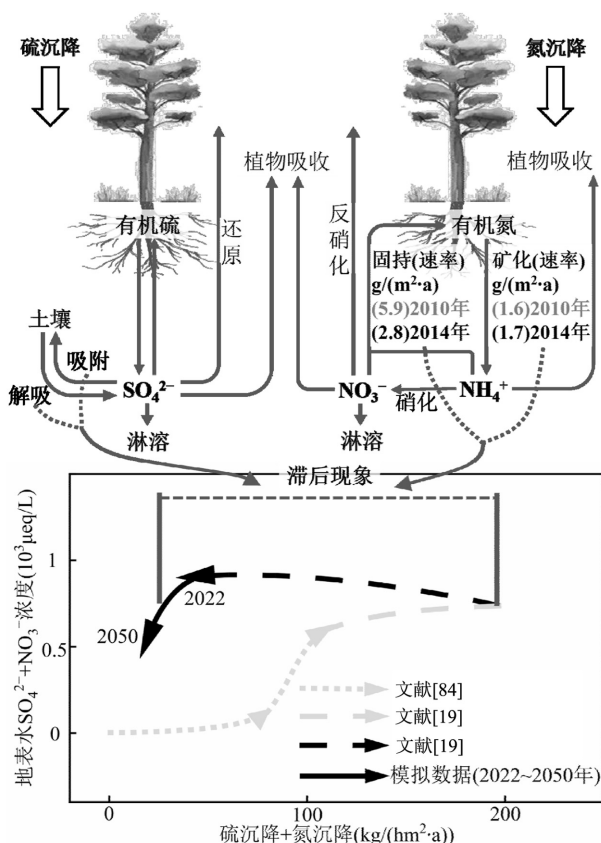


图 4 亚热带森林土壤和地表水酸化恢复的滞后现象^[19,84]

Fig.4 Delayed recovery of acidification in subtropical forest soils and surface water^[19,84]

在 S-1 情景中,地表水 pH 值和 ANC 也出现了滞后恢复现象,二者分别在 2024 年和 2027 年左右开

始缓慢增长,到 2050 年,土壤水和地表水 pH 和 ANC 仍低于酸化指标阈值,土壤酸化尚未恢复.当实施更严格的“严格减排”情景 Y-1 时,pH 值持续上升,到 2050 年土壤水和地表水 ANC 已经恢复到 0μeq/L 以上,可以更快恢复亚热带森林严重酸化土壤.

4.2 Ca²⁺的酸化缓冲作用

我国高 Ca²⁺沉降对土壤和地表水酸化具有重要缓冲作用,在北美和欧洲的温带森林流域中 Ca²⁺沉降普遍为 2~10kg/(hm²·a)^[86],而我国 Ca²⁺沉降较高,南方亚热带森林 Ca²⁺沉降达到 16~114kg/(hm²·a)^[47],这是因为我国土壤沙尘、水泥生产和人为活动等颗粒物排放带来较高的盐基阳离子沉降,且 Ca²⁺作为其中主要的盐基阳离子^[87-89].2001~2021 年铁山坪 Ca²⁺在 S1、S2 和 SW 中分别为 935、679 和 647μeq/L,尽管在 S1、S2 和 SW 中 SO₄²⁻平均当量浓度分别高达 992、1228 和 673μeq/L,NO₃⁻平均当量浓度分别高达 716、691 和 163μeq/L,但是 pH 值和 ANC 却没有明显低于欧美国家^[1,60,62,89].

4.3 气候变化对酸化恢复的影响

在欧美温带森林的相关研究中发现气候变化是长期影响土壤氮循环的主要因素,综合分析欧洲 180 余项研究表明气候变化和森林管理策略将会主导未来森林氮过程的变化^[90],但 MAGIC 模型结果表明气候变化对铁山坪亚热带森林影响很小,可能是由于欧美所研究的是温带森林,氮沉降水平低,土壤酸化不严重,但是铁山坪站点位于亚热带森林且土壤严重酸化,氮沉降量长期高于氮沉降临界负荷,表明在土壤严重酸化的亚热带森林中,氮沉降仍是土壤酸化的主要影响因素.

5 结论

5.1 模拟结果说明了我我国多污染物控制的难度和复杂性.我国亚热带森林地表水中 SO₄²⁻和 NO₃⁻恢复均存在 10~25 年的滞后响应,从而影响 pH 值和 ANC,延迟酸化的恢复,因此在制定排放控制措施时,必须要考虑地表水的滞后响应对酸化恢复的影响.

5.2 MAGIC 模拟结果表明按照现行“十四五”排放控制政策(2021~2025 年,SO₂ 排放量保持不变,NO_x 和 NH₃ 排放量比 2020 年分别下降 10%以上和 8%)进行减排,不足以使我国亚热带森林严重酸化土壤在 2050 年之前恢复.实施更加严格的“严格减排”情

景(SO_4^{2-} 到2030年降至2021年的80%,到2050年降至2021年的70%, NH_4^+ 和 NO_3^- 到2030年降至2021年的60%,到2050年降至2021年的40%),在考虑可能实施的大幅减少颗粒物排放政策(Ca^{2+} 到2030年降至2021年的60%,到2050年降至2021年的40%)以及地表水酸化响应滞后的情况下,可以在2050年之前使主要强酸性阴离子的浓度恢复到阈值以内,pH值持续上升,土壤和地表水ANC恢复到 $0\mu\text{eq/L}$ 以上。

5.3 全球变暖对土壤酸化严重的亚热带森林的酸化恢复影响不显著。

参考文献:

- [1] Larssen T, Lydersen E, Tang D G, et al. Acid rain in China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006,40(2):418-425.
- [2] Van Beemen N. Acidic deposition and internal proton in acidification of soils and water [J]. *Nature*, 1984,367:599.
- [3] 余倩,段雷,郝吉明.中国酸沉降:来源,影响与控制 [J]. *环境科学学报*, 2021,41(3):731-746.
Yu Q, Duan L, Hao J M. Acid deposition in China: sources, effects and control [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021,41(3):731-746.
- [4] Duan L, Yu Q, Zhang Q, et al. Acid deposition in Asia: Emissions, deposition, and ecosystem effects [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, 146:55-69.
- [5] 谢丹妮,仰东星,段雷.森林生态系统对大气氮沉降降低的响应 [J]. *环境科学*, 2023,44(5):2681-2693.
Xie D N, Yang D X, Duan L. Response of forest ecosystems to decreasing atmospheric nitrogen deposition [J]. *Environmental Science*, 2023,44(5):2681-2693.
- [6] Fang Y T, Wang X M, Zhu F F, et al. Three-decade changes in chemical composition of precipitation in Guangzhou city, southern China: has precipitation recovered from acidification following sulphur dioxide emission control? [J]. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 2013,65(1):20213.
- [7] Liu F, Zhang Q, Zheng B, et al. Recent reduction in NO_x emissions over China: synthesis of satellite observations and emission inventories [J]. *Environmental Research Letters*, 2016,11(11):114002.
- [8] Zhao Y, Xi M X, Zhang Q, et al. Decline in bulk deposition of air pollutants in China lags behind reductions in emissions [J]. *Nature Geoscience*, 2022,15(3):190-195.
- [9] Xie D N, Duan L, Si G Y, et al. Long-term ^{15}N balance after single-dose input of ^{15}N -labeled NH_4^+ and NO_3^- in a subtropical forest under reducing N deposition [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2021,35(7):e2021GB006959.
- [10] 程正霖,罗遥,张婷,等.我国南方两个典型森林生态系统的硫、氮和汞沉降量 [J]. *环境科学*, 2017,38(12):5004-5011.
Cheng Z L, Luo Y, Zhang T, et al. Deposition of sulfur, nitrogen and mercury in two typical forest ecosystems in southern China [J]. *Environmental Science*, 2017,38(12):5004-5011.
- [11] 段雷,郝吉明,谢绍东,等.用稳态法确定中国土壤的硫沉降和氮沉降临界负荷 [J]. *环境科学*, 2002,23(2):7-12.
Duan L, Hao J M, Xie S D, et al. Estimating critical loads of sulfur and nitrogen for chinese soils by steady state method [J]. *Environmental Science*, 2002,23(2):7-12.
- [12] Oulehle F, Evans C D, Hofmeister J, et al. Major changes in forest carbon and nitrogen cycling caused by declining sulphur deposition [J]. *Global Change Biology*, 2011,17(10):3115-3129.
- [13] Stoddard J L, Jeffries D S, Lükewille A, et al. Regional trends in aquatic recovery from acidification in North America and Europe [J]. *Nature*, 1999,401(6753):575-578.
- [14] Evans C D, Cullen J M, Alewell C, et al. Recovery from acidification in European surface waters [J]. *Hydrology and Earth System Sciences*, 2001,5(3):283-298.
- [15] Evans C D, Monteith D T, Harriman R. Long-term variability in the deposition of marine ions at west coast sites in the UK Acid Waters Monitoring Network: impacts on surface water chemistry and significance for trend determination [J]. *Science of the Total Environment*, 2001,265(1):115-129.
- [16] Rice K C, Scanlon T M, Lynch J A, et al. Decreased atmospheric sulfur deposition across the southeastern US: When will watersheds release stored sulfate? [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014,48(17):10071-10078.
- [17] Bernal S, Hedin L O, Likens G E, et al. Complex response of the forest nitrogen cycle to climate change [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012,109(9):3406-3411.
- [18] Kothawala D N, Watmough S A, Futter M N, et al. Stream nitrate responds rapidly to decreasing nitrate deposition [J]. *Ecosystems*, 2011,14:274-286.
- [19] Xie D N, Zhao B, Kang R H, et al. Delayed recovery of surface water chemistry from acidification in subtropical forest region of China [J]. *Science of the Total Environment*, 2024,912:169126.
- [20] Mitchell M J, Driscoll C T, McHale P J, et al. Lake/watershed sulfur budgets and their response to decreases in atmospheric sulfur deposition: watershed and climate controls [J]. *Hydrological Processes*, 2013,27(5):710-720.
- [21] Waldner P, Marchetto A, Thimonier A, et al. Detection of temporal trends in atmospheric deposition of inorganic nitrogen and sulphate to forests in Europe [J]. *Atmospheric Environment*, 2014,95:363-374.
- [22] Butterbach-Bahl K, Baggs E M, Dannenmann M, et al. Nitrous oxide emissions from soils: how well do we understand the processes and their controls? [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 2013,368(1621):20130122.
- [23] Hénault C, Gossel A, Mary B, et al. Nitrous oxide emission by agricultural soils: a review of spatial and temporal variability for mitigation [J]. *Pedosphere*, 2012,22(4):426-433.
- [24] Durán J, Morse J L, Groffman P M, et al. Climate change decreases nitrogen pools and mineralization rates in northern hardwood forests [J]. *Ecosphere*, 2016,7(3):e01251.
- [25] Lai T V, Farquharson R, Denton M D. High soil temperatures alter the rates of nitrification, denitrification and associated N_2O emissions [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2019,19:2176-2189.
- [26] Mitchell M J, Lovett G, Bailey S, et al. Comparisons of watershed sulfur budgets in southeast Canada and northeast US: new approaches and implications [J]. *Biogeochemistry*, 2011,103:181-207.
- [27] Dirnböck T, Kobler J, Kraus D, et al. Impacts of management and climate change on nitrate leaching in a forested karst area [J]. *Journal of Environmental Management*, 2016,165:243-252.
- [28] Templer P H, Mack M C, Chapin III F S, et al. Sinks for nitrogen inputs in terrestrial ecosystems: A meta-analysis of enriched ^{15}N field tracer studies [J]. *Ecology*, 2012,93(8):1816-1829.

- [29] Wright R F, Jenkins A. Climate change as a confounding factor in reversibility of acidification: RAIN and CLIMEX projects [J]. *Hydrology and Earth System Sciences*, 2001,5(3):477-486.
- [30] Hao J M, Ye X M, Duan L, et al. Calculating critical loads of sulfur deposition for 100 surface waters in China using the magic model [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2001,130:1157-1162.
- [31] Helliwell R C, Wright R F, Jackson-Blake L A, et al. Assessing recovery from acidification of European surface waters in the year 2010: evaluation of projections made with the MAGIC model in 1995 [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014,48(22):13280-13288.
- [32] Larssen T, Schnoor J L, Seip H M, et al. Evaluation of different approaches for modeling effects of acid rain on soils in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2000,246(2/3):175-193.
- [33] Oulehle F, Cosby B J, Austnes K, et al. Modelling inorganic nitrogen in runoff: seasonal dynamics at four European catchments as simulated by the MAGIC model [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 536:1019-1028.
- [34] Skeffington R A, Cosby B J, Whitehead P G. Long-term predictions of ecosystem acidification and recovery [J]. *Science of the Total Environment*, 2016,568:381-390.
- [35] Xie S D, Hao J M, Zhou Z P, et al. Assessment of critical loads in Liuzhou, China using static and dynamic models [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 1995,85:2401-2406.
- [36] Cosby B J, Hornberger G M, Galloway J N, et al. Modeling the effects of acid deposition: Assessment of a lumped parameter model of soil water and streamwater chemistry [J]. *Water Resources Research*, 1985, 21(1):51-63.
- [37] Cosby B J, Wright R F, Hornberger G M, et al. Modeling 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.
- [38] Aherne J, Dillon P J, Cosby B J. Acidification and recovery of aquatic ecosystems in south central Ontario, Canada: regional application of the MAGIC model [J]. *Hydrology and Earth System Sciences*, 2003, 7(4):561-573.
- [39] Duan L, Liu J, Xin Y, et al. Air-pollution emission control in China: impacts on soil acidification recovery and constraints due to drought [J]. *Science of the Total Environment*, 2013,463:1031-1041.
- [40] 陈洁, 骆士寿, 周璋, 等. 氮沉降对热带亚热带森林土壤氮循环微生物过程的影响研究进展 [J]. *生态学报*, 2020,40(23):8528-8538.
- Chen J, Luo T S, Zhou Z, et al. Research advances in nitrogen deposition effects on microbial processes involved in soil nitrogen cycling in tropical and subtropical forests [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2020,40(23):8528-8538.
- [41] Dentener F, Drevet J, Lamarque J F, et al. Nitrogen and sulfur deposition on regional and global scales: A multimodel evaluation [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2006,20(4):GB4003.
- [42] Lu X K, Mao Q G, Mo J M, et al. Divergent responses of soil buffering capacity to long-term N deposition in three typical tropical forests with different land-use history [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015,49(7):4072-4080.
- [43] Yan J H, Li K, Wang W T, et al. Changes in dissolved organic carbon and total dissolved nitrogen fluxes across subtropical forest ecosystems at different successional stages [J]. *Water Resources Research*, 2015,51(5):3681-3694.
- [44] Kong G H, Huang Z L, Zhang Q M, et al. Type, structure, dynamics and management of the lower subtropical evergreen broad-leaved forest in the Dinghushan Biosphere Reserve of China [J]. *Tropics*, 1997,6(4):335-350.
- [45] Brookshire E N J, Gerber S, Menge D N L, et al. Large losses of inorganic nitrogen from tropical rainforests suggest a lack of nitrogen limitation [J]. *Ecology letters*, 2012,15(1):9-16.
- [46] Zhu X M, Zhang W, Chen H, et al. Impacts of nitrogen deposition on soil nitrogen cycle in forest ecosystems: A review [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2015,35(3):35-43.
- [47] Larssen T, Duan L, Mulder J. Deposition and leaching of sulfur, nitrogen and calcium in four forested catchments in China: implications for acidification [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011,45(4):1192-1198.
- [48] Cosby B J, Wright R F, Gjessing E. An acidification model (MAGIC) with organic acids evaluated using whole-catchment manipulations in Norway [J]. *Journal of Hydrology*, 1995,170(1-4):101-122.
- [49] Sullivan T J, Cosby B J, Driscoll C T, et al. Influence of organic acids on model projections of lake acidification [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 1996,91:271-282.
- [50] Sullivan T J, Cosby B J. Modeling the concentration of aluminum in surface waters [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 1998,105:643-659.
- [51] Cosby B J, Ferrier R C, Jenkins A, et al. Modelling the effects of acid deposition: refinements, adjustments and inclusion of nitrogen dynamics in the MAGIC model [J]. *Hydrology and Earth System Sciences*, 2001,5(3):499-518.
- [52] Oulehle F, Cosby B J, Wright R F, et al. Modelling soil nitrogen: the MAGIC model with nitrogen retention linked to carbon turnover using decomposer dynamics [J]. *Environmental Pollution*, 2012,165:158-166.
- [53] Huang Y M, Kang R H, Mulder J, et al. Nitrogen saturation, soil acidification, and ecological effects in a subtropical pine forest on acid soil in southwest China [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2015,120(11):2457-2472.
- [54] Yu Q, Zhang T, Ma X X, et al. Monitoring effect of SO₂ emission abatement on recovery of acidified soil and streamwater in southwest China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017,51(17):9498-9506.
- [55] 刘文静, 康荣华, 张婷, 等. 我国西南地区氮饱和和马尾松林土壤和植物 ¹⁵N 自然丰度对长期氮施加的响应 [J]. *环境科学*, 2015,36(8): 2981-2987.
- Liu W J, Kang R H, Zhang T, et al. Responses of soil and plant ¹⁵N natural abundance to long-term N addition in an N-saturated pinus massoniana forest in southwest China [J]. *Environmental Science*, 2015,36(8):2981-2987.
- [56] Xie S D, Hao J M, Zhou Z P, et al. Assessment of critical loads in Liuzhou, China using static and dynamic models [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 1995,85:2401-2406.
- [57] 田贺忠, 郝吉明, 陆永琪, 等. 中国氮氧化物排放清单及分布特征 [J]. *中国环境科学*, 2001,21(6):493-497.
- Tian H Z, Hao J M, Lu Y Q. Inventories and distribution characteristics of NO_x emissions in China [J]. *China Environmental Science*, 2001,21(6):493-497.
- [58] 王文兴, 卢筱凤, 庞燕波, 等. 中国氨的排放强度地理分布 [J]. *环境科学学报*, 1997,17(1):2-7.
- Wang W X, Lu X F, Pang Y B, et al. Geographical distribution of NH₃ emission intensities in China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1997,17(1):2-7.
- [59] 王书伟, 胡玉婷, 颜晓元. 我国 NH₃-N 排放量及空间分布变化初步研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2009,28(3):619-626.
- Wang S W, Hu Y T, Yan X Y. A preliminary inventory of NH₃-N emission and its temporal and spatial distribution of China [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009,28(3):619-626.

- [60] Larssen T, Carmichael G R. Acid rain and acidification in China: the importance of base cation deposition [J]. *Environmental Pollution*, 2000,110(1):89–102.
- [61] Zhao Y, Duan L, Larssen T, et al. Simultaneous assessment of deposition effects of base cations, sulfur, and nitrogen using an extended critical load function for acidification [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007,41(6):1815–1820.
- [62] Lei Y, Zhang Q, He K B, et al. Primary anthropogenic aerosol emission trends for China, 1990–2005 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011,11(3):931–954.
- [63] Zheng B, Tong D, Li M, et al. Trends in China's anthropogenic emissions since 2010 as the consequence of clean air actions [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018,18(19):14095–14111.
- [64] Hao T X, Zhu Q C, Zeng M F, et al. Quantification of the contribution of nitrogen fertilization and crop harvesting to soil acidification in a wheat–maize double cropping system [J]. *Plant and Soil*, 2019,434:167–184.
- [65] Zhang Q Y, Wang Q F, Zhu J X, et al. Spatiotemporal variability, source apportionment, and acid-neutralizing capacity of atmospheric wet base-cation deposition in China [J]. *Environmental Pollution*, 2020,262:114335.
- [66] Galloway J N, Zhao D W, Xiong J L, et al. Acid rain: China, United States, and a remote area [J]. *Science*, 1987,236(4808):1559–1562.
- [67] Wang Z F, Akimoto H, Uno I. Neutralization of soil aerosol and its impact on the distribution of acid rain over east Asia: Observations and model results [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2002,107(D19):ACH 6–1–ACH 6–12.
- [68] Wang J D, Zhao B, Wang S X, et al. Particulate matter pollution over China and the effects of control policies [J]. *Science of the Total Environment*, 2017,584:426–447.
- [69] Allen M, Dube O P, Solecki W, et al. Special report: Global warming of 1.5°C [J]. *Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)*, 2018,677.
- [70] Aherne J, Larssen T, Cosby B J, et al. Climate variability and forecasting surface water recovery from acidification: modelling drought-induced sulphate release from wetlands [J]. *Science of the Total Environment*, 2006,365(1–3):186–199.
- [71] Evans C D. Modelling the effects of climate change on an acidic upland stream [J]. *Biogeochemistry*, 2005,74:21–46.
- [72] Liu W J, Yu L F, Zhang T, et al. In situ ¹⁵N labeling experiment reveals different long-term responses to ammonium and nitrate inputs in N-saturated subtropical forest [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2017,122(9):2251–2264.
- [73] Yu Q, Duan L, Yu L, et al. Threshold and multiple indicators for nitrogen saturation in subtropical forests [J]. *Environmental Pollution*, 2018,241:664–673.
- [74] 刘文飞,樊后保.马尾松阔叶树混交林生态系统的氮素循环特征 [J]. *北京林业大学学报*, 2008,30(6):52–58.
Liu W F, Fan H B. Characteristics of nitrogen cycles in the ecosystem of mixed stands of Masson pine and broadleaved forests [J]. *Journal of Beijing Forestry University*, 2008,30(6):52–58.
- [75] Ohte N, Mitchell M J, Shibata H, et al. Comparative evaluation on nitrogen saturation of forest catchments in Japan and northeastern United States [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2001,130:649–654.
- [76] Xie D N, Duan L, Du E Z, et al. Indicators and thresholds for nitrogen saturation in forest ecosystems [M]. In: Du E Z, de Vries W (eds.) *Atmospheric nitrogen deposition to global forests: Status, impacts and management*. London: Academic Press, 2024.
- [77] Marx A, Hintze S, Sanda M, et al. Acid rain footprint three decades after peak deposition: Long-term recovery from pollutant sulphate in the Uhlirka catchment (Czech Republic) [J]. *Science of the Total Environment*, 2017,598:1037–1049.
- [78] Prechtel A, Alewell C, Armbruster M, et al. Response of sulphur dynamics in European catchments to decreasing sulphate deposition [J]. *Hydrology and Earth System Sciences*, 2001,5(3):311–326.
- [79] Robison A L, Scanlon T M, Cosby B J, et al. Roles of sulfate adsorption and base cation supply in controlling the chemical response of streams of western Virginia to reduced acid deposition [J]. *Biogeochemistry*, 2013,116:119–130.
- [80] Forsius M, Kleemola S, Starr M. Proton budgets for a monitoring network of European forested catchments: impacts of nitrogen and sulphur deposition [J]. *Ecological Indicators*, 2005,5(2):73–83.
- [81] Löfgren S, Bringmark L, Aastrup M, et al. Sulphur balances and dynamics in three forested catchments in Sweden [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2001,130:631–636.
- [82] Sase H, Takahashi M, Matsuda K, et al. Response of river water chemistry to changing atmospheric environment and sulfur dynamics in a forested catchment in central Japan [J]. *Biogeochemistry*, 2019,142:357–374.
- [83] Watmough S A, Aherne J, Alewell C, et al. Sulphate, nitrogen and base cation budgets at 21 forested catchments in Canada, the United States and Europe [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2005,109:1–36.
- [84] Gilliam F S, Burns D A, Driscoll C T, et al. Decreased atmospheric nitrogen deposition in eastern North America: Predicted responses of forest ecosystems [J]. *Environmental Pollution*, 2019,244:560–574.
- [85] Liu W J, Yu L F, Zhang T, et al. In situ ¹⁵N labeling experiment reveals different long-term responses to ammonium and nitrate inputs in N-saturated subtropical forest [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2017,122(9):2251–2264.
- [86] Hruš ka J, Moldan F, Krám P. Recovery from acidification in central Europe—Observed and predicted changes of soil and streamwater chemistry in the Lysina catchment, Czech Republic [J]. *Environmental Pollution*, 2002,120(2):261–274.
- [87] Cao J J, Tie X X, Dabberdt W F, et al. On the potential high acid deposition in northeastern China [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2013,118(10):4834–4846.
- [88] Wang W X, Wang T. On acid rain formation in China [J]. *Atmospheric Environment*, 1996,30(23):4091–4093.
- [89] Wang Y S, Yu W P, Pan Y P, et al. Acid neutralization of precipitation in Northern China [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2012,62(2):204–211.
- [90] Schmitz A, Sanders T G M, Bolte A, et al. Responses of forest ecosystems in Europe to decreasing nitrogen deposition [J]. *Environmental Pollution*, 2019,244:980–994.

作者简介: 周剑兴(2001–),男,河南南阳人,长安大学硕士研究生,主要从事氮的生物地球化学循环研究.发表论文 2 篇.2023135016@chd.edu.cn.