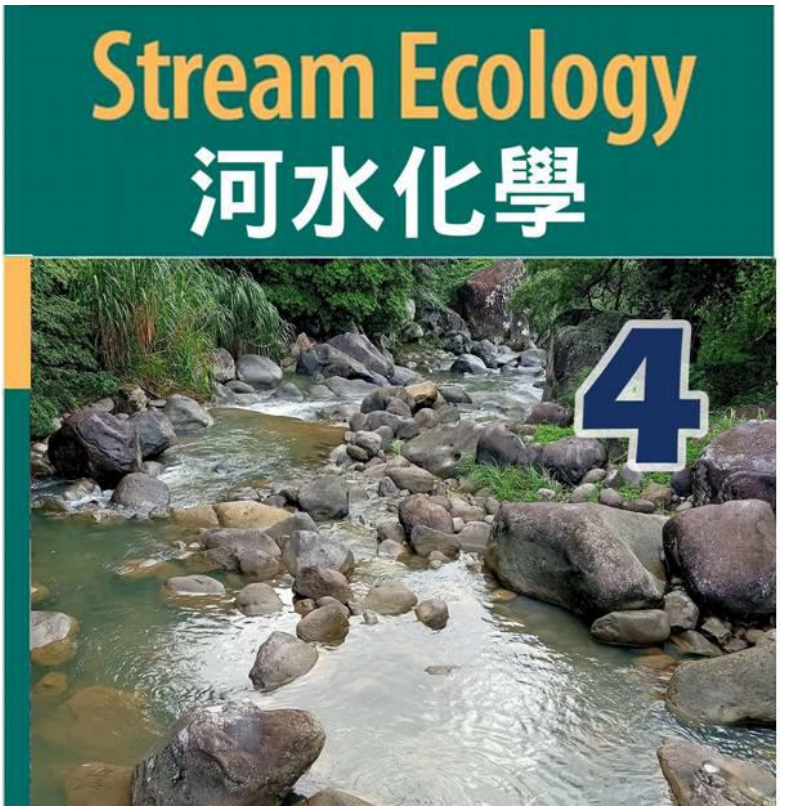


河流生態學 四 林雨莊學習筆記

第 1 章 河流生態系統概述
第 2 章 河水流動
第 3 章 河流地貌
第 4 章 河流水的化學
第 5 章 非生物環境
第 6 章 初級生產者
第 7 章 碎屑能源
第 8 章 營養關係
第 9 章 物種的相互作用
第 10 章 溪流生態社區
第 11 章 營養動能
第 12 章 河流生態的代謝
第 13 章 河流的人類影響
第 14 章 河流生態學的基礎

Stream Ecology J. David Allan & Maria M.Castillo

第四章 河水化學

我們都有一種直覺，即河水含有各種溶解和懸浮的成分。山間溪流看起來很純淨，農場小溪通常泥濘著沉積物，富含石灰石的地區排水溝肥沃，而那些只含有花崗岩的排水溝通常不那麼肥沃。人口稠密地區的河流，甚至雨水，都被人類活動污染。

許多因素影響河水的成分，導致各地變化。雨水是河流化學輸入的來源之一，流經相對不溶性岩石區域的溪流在化學成分上可能與雨水非常相似。然而，大多數溪流和河流所含的懸浮和溶解物質比雨中發現的要多得多。最終，河水的所有成分都來自地球岩石的溶解。岩石的溶解通常也是當地河水化學的主要決定因素，但這因地質和通過其他途徑（包括降水，火山活動和污染）的輸入量而異。材料通過蒸發濃縮，並通過流內的化學和生物相互作用而改變。與海水不同，海水在任何地方都是相當恆定的，可以用人工標準近似，河水的化學成分差異很大（Livingstone 1963）。

在河水中運輸的物料可以

細分為溶解與懸浮，有機與無機，以及化學描述。繼Berner and Berner（1987）之後，一個有用的細分包括：

1. 水
2 懸浮無機物
3. 溶解的主要離子(鈣離子Ca^{2+}，鈉Na+,鎂Mg^{2+}，鉀K+，碳酸氫鹽 HCO_3^-，硫酸鹽SO_4^{2-}，氯化物 Cl^-)
4. 溶解營養物質（氮N、磷P，以及某種程度的矽）
5. 懸浮有機物和溶解有機物
6. 氣體（氮氣N_2、二氧化碳CO_2、氧氣O_2）
7. 微量金屬，溶解和懸浮

在本章中，我們將集中討論主要的溶解成分和氣體。

第3章描述了懸浮沉積物及其遷移。有機物和溶解的營養物質與生物過程緊密交織在一起，在第11章和第12章中討論，深入研究生態系統動態。

4.1 溶解氣體

氧氣、二氧化碳和氮氣以大量溶解氣體的形式存在於河水中。儘管氮氣可以被某些特化細菌納入河流生態系統內的氮循環中，但溶解的氮氣本身的濃度在生物學上並不重要。氧氣和二氧化碳都存在於大氣中，並根據分壓和溫度溶解

到水中（表4.1）。

由於大氣分壓較低，氧氣在淡水中的溶解度在高海拔地區降低。它也隨著鹽度的增加而減少，在正常海水中減少約20%。空氣的氧氣含量接近21%，二氧化碳含量僅為0.03%，但後者更易溶於水。因此，儘管飽和淡水的氧氣濃度高於二氧化碳，但差異並不像空氣中那樣大。地下水的溶解氧含量通常非常低，並且由於水通過土壤時對有機物的微生物加工而富含二氧化碳。接受大量地下水輸入的地方可能反映了這一點，但一旦低流水進入溪流，通常會與大氣保持平衡。

在僅受到有限污染的小型湍流中，擴散使氧氣和二氧化碳接近飽和。如果生物或化學過程在水體內產生對其中任何一種的需求或過量，與大氣的交換通常保持非常接近平衡的濃度。然而，濃度可能會隨著溫度的變化而季節性和每天變化。

擴散在大河流中的作用較小，因為相對於體積的表面積較小，而在流動較平穩的河流中，由於湍流較少，擴散的作用較小。在這些情況下，高天然存在的生物活性可以改變氧氣和二氧化碳的濃度，有機污染可以大大增加呼吸對氧氣的需求，酸沉澱可以改變碳酸鹽緩衝系統，從而影響溶液中游離二氧化碳的濃度。

呼吸和光合作用是改變氧氣和二氧化碳濃度的兩個重要生物過程。 由於直接化學反應和有氧呼吸，氧氣消耗量隨著有機物負荷的增加而增加。在某些地區和季節，氧氣需求可能很高，例如，在秋季林地溪流中的落葉堆積中，在腐爛植物物質豐富的靜水區中，以及由於人為來源。在高生產力的水域中，全系統光合作用導致白天氧氣濃度升高，而全系統呼吸導致氧氣在夜間下降。

氧濃度的這些一晝夜的變化提供了一種估計整個生態系統的光合作用和呼吸的方法，並在第6章中討論。首先應用於生產力，緩慢流動的河流和湖泊水庫水域，其中擴散相對較低且更容易估計（Odum 1956，Edwards和Owens，1962），最近在測量擴散速率和檢測氧氣濃度的微小變化方面的改進正在將這種方法擴展到小型林地溪流（Young和Huryn 1998）。

溪水中的二氧化碳濃度不僅受到大氣擴散和內流代謝的影響，還受到地下水流入的影響，由於整個集水區的土壤呼吸，地下水流入量通常富含二氧化碳。在田納西州的沃克布蘭奇，溪水相對於大氣總是過飽和的，因此釋氣總是發生（Jones and Mulholland 1998）。在蘇格蘭東北部沼澤地溪流的源頭，遊離二氧化碳比大氣平衡的預期濃度高出>10倍，在下游2公里處下降到接近平衡，表明土壤衍生二氧化碳的釋氣程度（Dawson et al. 1995）。

在支援水生植物和微底棲藻茂盛生長的高產低地溪流中，溶解二氧化碳的晝夜變化可能很大（Rebsdorf et al. 1991）。由於二氧化碳濃度和 pH（酸鹼度的量度）的相互依賴性，正午的 pH 值可以增加多達 0.5 個單位。在接收大量有機負荷的較大河流中，二氧化碳的釋氣無法補償微生物呼吸產生的過量二氧化碳。

因此，水體中二氧化碳的分壓(pCO2)可以超過大氣的2-5倍，有時甚至更多（Small and Sutton 1986， Rebsdorf et al. 1991）。萊茵河的二氧化碳濃度就是一個很好的例子。由於浮游植物的生產力，夏季離開源頭博登湖的水低於大氣分壓。然而，在冬季，水以大約兩倍於大氣分壓離開湖泊水源。

由於有機污染隨著下游的進行而增加，因此二氧化碳的分壓也隨之增加。夏季高溫允許高微生物呼吸，結果下游平均二氧化碳的分壓約為大氣值的20倍（Kempe et al. 1991）。

泰晤士河是有機污染對溶解氧濃度影響的一個很好的例子（Gameson and Wheeler 1977）。

至少自1620年以來，人類和動物糞便一直是記錄在案的污垢來源，1858年被稱為“大臭年”，但未經處理的人類污水量使水質在1950年代中期降至歷史最低水準。倫敦周圍的泰晤士河部分地區因有機廢物驅動的微生物呼吸而變得厭氧，並引發了污染控制工作，導致大量恢復。

夏季高溫會降低氧氣在水中的溶解度，而冰蓋會最大限度地減少擴散，從而加劇污染引起的高需氧量的影響。

表4.1 在海平面大氣壓分壓下飽和純水中溶解氧和二氧化碳的濃度。

溫度(攝氏)	O_2(mg/L)	CO_2(mg/L)
0	14.2	1.1
15	9.8	0.6
30	7.5	0.4

4.2 河水的主要溶解成分

淡水的總溶解固體（TDS）含量是溶解的主要離子濃度的總和。世界平均水準約為100毫克L1（表4.2）。四種主要陽離子，鈣離子Ca^{2+}，鈉Na+,鎂Mg^{2+}，鉀K+和四種主要陰離子碳酸氫鹽HCO_3^-，硫酸鹽SO_4^{2-}，氯化物 Cl^-，構成了淡水的大部分離子含量。其他離子，包括氮(N)，磷（P）和鐵的離子，在生物學上很重要，但對總離子的貢獻很小。由於自然和人為投入的可變性，各地的成分總量和濃度差別很大。

然而，世界上絕大多數河流的總溶解固體物質TDS含有超過50%的HCO_3^-，從10%到30%（Cl t SO2 4）。這反映了沉積岩風化，特別是碳酸鹽礦物風化的優勢（Berner and Berner 1987）。地球陸地表面不到四分之一被火成岩和變質岩覆蓋，而四分之三被沉積岩覆蓋。將這些資訊與與不同地質相關的離子濃度的已知差異相結合，很明顯，沉積岩中的溶解物質占河流總溶解負荷的最大數量（超過80%，Berner and Berner 1987），因此主導了“平均”河水的組成。

鹽度是指所有溶解離子的濃度之和，因此是一個比總溶解固體物TDS更具包容性的術語，儘管出於所有實際目的，它是相同的量。總溶解固體物TDS通過蒸發和稱量殘留物來測量。此外，主要離子可以通過多種方式直接測量，包括特定離子與特定化學物質反應形成有色化合物的比色法、離子色譜法以及離子特異性探針。溶解成分以質量單位、mg/L（等於百萬分之一 [ppm]）或化學當量報告。

在後一種情況下，每升毫當量從毫克/升除以離子的當量重量（其離子重量除以其離子電荷）計算得出。

電導率是水電導率的量度，也是總溶解離子的近似量度。蒸餾水對電子流具有非常高的阻力，水中離子的存在降低了這種阻力。

TDS和比電導（SC）之間的關係通常是線性的（TDS= k x SC），k的值在0.55和0.75之間。

然而，常量的值隨位置而變化，必須根據經驗建立（Walling 1984）。電導率的差異主要來自溶液中帶電離子的濃度，其次是離子組成和溫度。在溫度20至25度C時，該值以微西門子MicroSiemens每微秒/公分(µS/cm)記錄，在較早的文獻中

作為電阻歐姆的倒數（µmho/cm）（Golterman et al. 1978）。

雨水的離子濃度（表4.3）比大多數河水稀釋得多，平均值為每升幾毫克（Berner and Berner 1987）。Na+、K+、Ca^{2}+、Mg^{2}+和Cl^{-}主要來自空氣中的顆粒，而SO_2^4、NH_4^+和NO_3^-主要來自大氣氣體。海洋鹽（NaCl）在海洋附近尤為重要，隨著向內陸移動，向$CaSO_4$或$Ca(HCO_3)_2$主導的降雨會發生過渡。

這些不同輸入的相對重要性可以隨季節和相當短的距離變化，正如Sutcliffe和Carrick（1983）記錄的英國湖區溪流一樣。

當然，僅僅因為蒸發，河水就會比雨水更濃縮。

使用世界平均逕流量比0.35，這意味著35%的降水變成地表逕流，河水中的離子濃度應該是雨中濃度的近三倍。因為真正的差異大約是20倍，岩石風化，其他自然資源和人為輸入必須佔河水中溶解離子的大部分（Berner and Berner 1987）。

圖4.1說明瞭北美的這種差異。美國河水中大約10-15%的鈣，鈉和氯化物來自雨水，而鉀的四分之一和硫酸鹽的近一半來自雨水。相比之下，幾乎沒有SiO_2或HCO_3^-來自雨水。這強調了需要檢查這些主要陽離子和陰離子中的每一個的來源，以了解影響其濃度的原因。

鈣是世界上河流中最豐富的陽離子。它幾乎完全來自沉積碳酸鹽岩的風化作用，儘管污染和大氣輸入的來源很小。它的濃度（與鎂一起）用於表徵“軟”與“硬”水，下文將對此進行全面討論。同樣，鎂幾乎完全來自岩石的風化作用，

特別是鎂矽酸鹽礦物和白雲石。大氣輸入很小，污染的貢獻很小。

鈉通常與氯化物結合在一起，表明它們的共同來源。

含鈉NaCl岩石的風化溶水佔河水中的大部分的鈉組成。 然而，來自海鹽的雨水輸入可以做出重大貢獻，尤其是在海岸附近。 生活污水、肥料和下雪道路洒鹽造成的鹽水污染是一個特別重要的因素。 Berner 和 Berner（1987年）估計，在全球範圍內，河流中28% 的鈉是人為造成的。

鉀是河水中主要陽離子中含量最少的，也是變化最小的。

大致上，90% 來自矽酸鹽材料的風化作用，尤其是鉀、長石和雲母。 因此，濃度隨基礎地質而變化，並且從極地緯度向熱帶也顯著增加，這顯然是由於在較高溫度下更完全的化學風化作用。 矽藻在其外部細胞壁的形成中使用二氧化矽，有時會限制藻類的生產力。鉀是河水中主要陽離子中含量最低的，也是變化最小的。

碳酸氫鹽（HCO_3）最終幾乎完全來自碳酸鹽礦物的風化作用。

然而，大多數碳酸氫鹽的直接來源是溶解在土壤和地下水中的二氧化碳，它是由細菌分解有機物產生的，而反過來又來自大氣二氧化碳的光合固定。 碳酸氫鹽是一種生物學上重要的陰離子。高濃度反映在鹼度測量中，表明肥沃的水。碳酸鹽緩衝系統、鹼度和硬度是相互關聯的，下面將更詳細地討論。酸沉澱或採礦引起的人為酸度增加通過形成H_2CO_3降低碳酸氫鹽水準。

氯化物的來源與鈉基本相同：主要來自岩石的風化，但海鹽和污染的輸入，包括應用道路鹽來減少冰可能很重要。氯化物在化學和生物上不具有反應性，因此在營養釋放實驗中可用作示蹤劑。

硫酸鹽有許多來源，包括沉積岩的風化和化肥、廢物、採礦活動，特別是化石燃料的燃燒造成的污染；雨水和火山活動中生物衍生的硫酸鹽是額外的投入。在硫酸雨地區，如新罕布夏州的哈伯德布魯克，硫酸鹽濃度相對於整體離子濃度很高（Likens和Bormann 1995）。在溪水中，硫酸鹽和碳酸氫鹽的濃度往往呈負相關，特別是在低鹼度地區。

第11章更全面地討論了關鍵營養素氮N和磷P，詳細討論了它們的形式（硝酸鹽、銨態氮、磷酸鹽等）以及對生態系統過程的影響。溶解的無機P和N是限制植物和微生物產生的主要營養素，並在無機形式和摻入食物網之間快速循環。

最後，氫離子的濃度在化學和生物學上都非常重要，因為它們決定了水的酸度。 水的酸鹼度表示為pH值，是對數刻度，其中氫離子活性的十倍變化對應於1個pH單位的變化。pH 值為 7 為中性，較高值為鹼性，較低值為偏酸性。

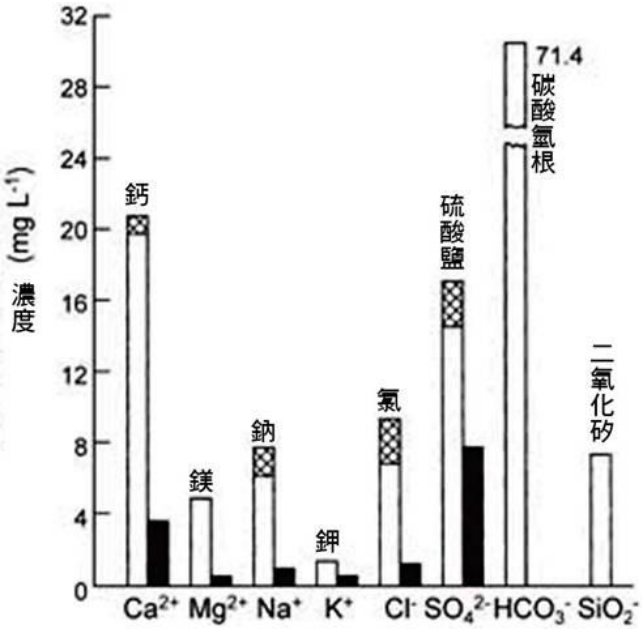


圖4.1 來自北美的河流(白條)和雨水(黑條)的溶解離子濃度。雨水濃度乘以2.6可校正蒸發。交叉影線顯示人為因素對河水價值的貢獻。（Reproduced Berner and Berner 1987）

表4.2 世界河水的化學成分（mg/L）。陽離子和陰離子在mg/L中。（來自Wetzel（2001）及其來源。

	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	K^{+}	$CO_3^{2-}HCO_3^{-}$	SO_4^{2-}	Cl^{-}	NO_3^{-}	Fe (as Fe_2O_3)	SiO_2	Sum
North America	21.0	5.0	9.0	1.4	68.0	20.0	8.0	1.0	0.16	9.0	142
South America	7.2	1.5	4.0	2.0	31.0	4.8	4.9	0.7	1.4	11.9	65
Europe	31.1	5.6	5.4	1.7	95.0	24.0	6.9	3.7	0.8	7.5	182
Asia	18.4	5.6	5.5	3.8	79.0	8.4	8.7	0.7	0.01	11.7	142
Africa	12.5	3.8	11.0	–	43.0	13.5	12.1	0.8	1.3	23.2	121
Australia	3.9	2.7	2.9	1.4	31.6	2.6	10.0	0.05	0.3	3.9	59
World	15.0	4.1	6.3	2.3	58.4	11.2	7.8	1.0	0.67	13.1	120
Cations	750	342	274	59	–	–	–	–	–	–	1425
Anions	–				958	233	220	17	–	–	1428

表4.3 大陸和海洋沿海降雨中主要離子的濃度（mg /L）。（Berner and Berner 1987）

離子	大陸區降雨	海洋沿海區降雨
鈣	0.2 - 0.4	0.2 - 1.5
鎂	0.05 - 0.5	0.4 - 1.5
鈉	0.2 - 1	1 - 5
鉀	0.1 - 0.5	0.2 - 0.6
氨	0.1 - 0.5	0.01 - 0.05
二氧化硫	1 - 3	1 - 3
氯	0.2 - 2	1-10
硝酸鹽	0.4 - 1.3	0.1 - 0.5
pH 值	4 - 6	5 - 6

4.2.1 離子濃度的變化

淡水的化學成分變化很大，河流水體更甚於湖泊水庫水體。自然空間變化主要取決於可用於風化的岩石類型，氣候的濕潤或乾燥程度以及雨水的成分，而降雨成分又受到靠近大海的影響。由於岩石對風化的不同抵抗力，流經火成岩和變質地形的河流的離子濃度大約是流經沉積地形的河流的離子濃度的一半。 所有這些因素都為河流化學的實質性局部變化提供了機會。因此，總溶解離子的濃度在大型水細的源頭分支之間可能會有很大差異。然而，隨著下游的進行，這些異質性趨於平均化，濃度趨於增加（Livingstone 1963）。

雖然同一地區的小溪流通常在化學上相似，但它們也可能明顯不同。在英格蘭西南部的一系列小溪流中，Walling和Webb（1975）報告了總離子的濃度範圍為25至650mg L^{1}，這是由火成岩和沉積岩之間的小規模變化引起的。在哥斯大黎加中部排乾火山景觀的小溪流在溶質濃度方面表現出明顯的差異，這取決於地質、土壤類型和海拔（Pringle 1991）。磷與幾種主要陽離子和陰離子以及微量元素從新火山區的溪流排出含量很高，而由老火山區流出的溪流中含量要低得多。亞馬遜河支流黑水河Rio Negro和白水河Solimo.es也充分地說明了上游段流經不同地質地貌的支流之間的化學差異。黑水河流經風化良好的結晶岩石，離子含量低得多，有機酸含量高得多，白水河流經相對年輕的安第斯山脈，溶解負荷要高得多。這兩條強大的河流獨特的化學特徵可以在其匯流處以下100公里處被偵測到。

*黑水河(Blackwater river) 緩慢移動的河道流經森林沼澤或濕地。當植物腐爛時，單寧會浸入水中，形成透明的酸性水，其顏色很深，類似於紅褐色。

氣候對河流化學成分的區域變化具有相當大的影響。在從乾旱到潮濕條件的梯度中，年降水量與總溶質濃度之間存在一般反比關係。由於降水和逕流量小，土壤中的鹽分積累和蒸發，在排水乾旱地區的河流中發現了高濃度的總溶解離子（Walling 1984）。

由於排放狀態、降水輸入和生物活動的季節性變化的影響，河流化學也隨時間而變化。流動變化對離子濃度的影響特別大。河流由地下水和地表水混合供給，具體取決於當地的地質和降雨量。

由於地下水與岩石的結合時間較長，地下水的化學性質通常比地表水更集中，變化更小。因此，由於降雨事件導致的流量增加通常會稀釋溪水，儘管這不是一個簡單的關係（Livingstone 1963）。Golterman（1975）指出有兩種常見的模式。總溶解固體TDS可能會隨著水流量的增加而下降，這是在材料輸入恆定的情況下預期的。或者，離子濃度可能不會隨著水流量波動而發生很大變化。當水化學與其滲透的土壤達到平衡時，或者當濃度接近飽和值時，這是意料之中的。然而，除了這兩種常見的模式之外，已經發現一些離子的濃度隨著水流量的增加而增加。

委內瑞拉Orinoco河的地質營養物質濃度非常低，因為它的集水區很大一部分被抗性的盾狀岩石覆蓋，並覆蓋著未受干擾的森林，並且因為它的逕流率非常高（Lewis and Saunders 1990）。排放的季節性增加導致主要離子固體、可溶性二氧化矽和磷的稀釋回應；然而，可溶性有機組分和所有顆粒組分均表現出吹掃回應，其中濃度隨排放增加而增加。

對新罕布什爾州硬木森林排水的長期研究表明，離子濃度如何回應降水輸入，流量和陸地植被生長周期的季節性變化而變化（Likens和Bormann 1995）。最重要的一點是河流化學的相對恆定性，這可能是完整、未受干擾的生態系統的典型特徵（圖4.2）。大多數溶解物質在狹窄的範圍內變化（不到兩倍），而流量在一個年度週期中可以變化多達四個數量級。在哈伯德布魯克實驗森林，幾乎所有的排水都必須通過其成熟且高滲透性的豆莢土壤。這提供了相當大的緩衝能力，並解釋了流水相對恆定的化學成分（Likens et al. 1970）。圖4.2說明瞭陽離子之間放流的濃度趨勢如何不同。

鎂和鈣都與河水流量沒有顯著相關性，儘管後者是兩者中變化較大的。鈉濃度與河水流量呈顯著反比關係，可能是因為其可用性低，因此河水流量上升導致稀釋。除了夏季乾旱期間的一些非常高的值外，鉀濃度通常隨著排放的增加而增加。對此的解釋很複雜，顯然包括生物活性和土壤緩衝。夏季溪流流量低，冬季較高，融雪時最高。

夏季植物生長與低鉀濃度相對應，因此生物需求的季節性變化似乎與流動條件的季節性變化相關。雖然溶質濃度可能表現出對河水流量的反應相關性不大，但是森林區的變動、火災、木材採伐和道路建設等是溶質輸出所反映的重

大干擾。在美國東北部Hubbard Brook集水區砍伐森林和抑制除草劑再生後，大多數主要離子的溪水濃度大幅增加，總產量增加了六倍。只有銨和碳酸鹽保持低水準和恆定，硫酸鹽下降是因為生態系統內部來源的硫酸鹽生成減少。鈣和鎂的平均值增加了400多倍，鈉增加了177%，鉀增加了18倍以上。離子濃度的改變歸因於放流增加，生態系統內氮循環的變化以及更高的溫度（Likens和Bormann 1995）。

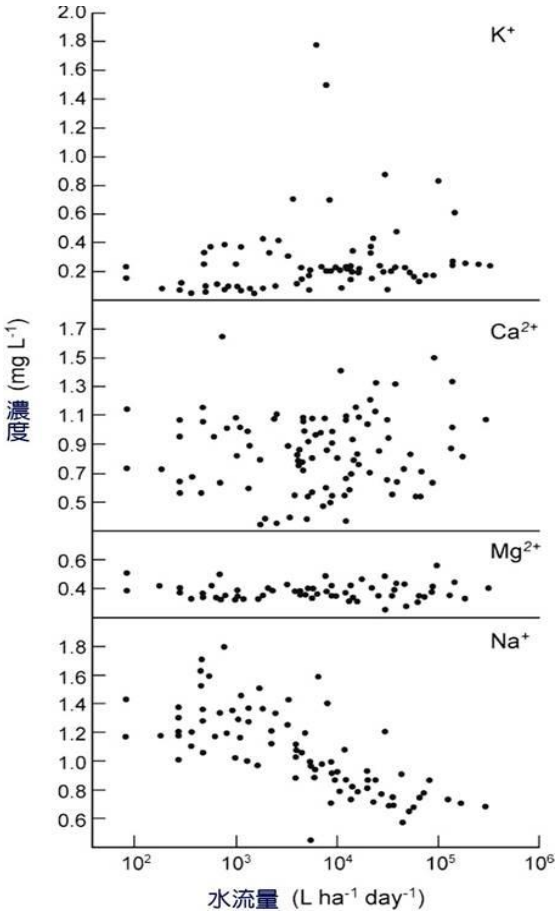
使用最佳管理實踐可以緩和溪水化學對木材採伐相關干擾的反應。

對管理良好的硬木森林集水區清理的長期研究發現，幾乎所有溶質和養分的濃度和輸出都表現出較高的濃度和輸出，但由於森林是使用電纜伐木採伐的，這最大限度地減少了對道路的需求和拖拽砍伐的樹木，並採用了其他最佳管理做法，例如重新播種道路，總體損失很小，被認為對森林生產力沒有損害（Swank et al. 2001 ）。

4. 2. 2 溶解荷載

河流的溶解負荷是濃度和排放水量的乘積，通常衡量單位表示為千克/天或噸/年。在比較集水區或河流流域時，將乘積該除以流域面積將其表示為單位面積的產量是有幫助的。流量比離子濃度變化更大，因此離子輸出的年際變化很大程度上取決於排放的年際變化（圖4.3）。由於排放和離子濃度通常成反比，世界主要河流輸送的離子溶解負荷的範圍僅變化兩個數量級，從大約3噸到高達500噸/平方公里/年，在小型高山河流中可以觀察到最高值（Meybeck 1977）。

隨著時間的推移，它的變化也小於固體負載。潮濕地區河流的較大流量足以彌補較低的離子濃度，因此乾旱地區的溶解負荷較小，逕流較高的地區溶解負荷較大。



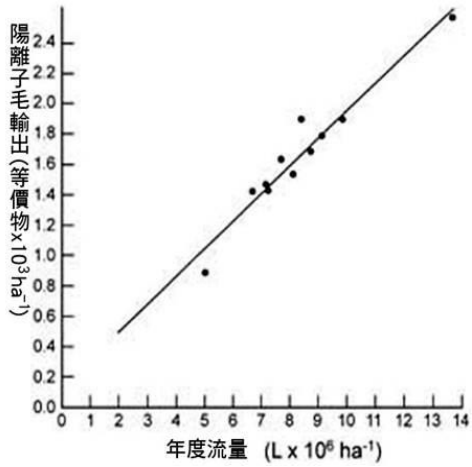


圖4.2(左上圖) 1963年至1965年新罕布夏州哈伯德布魯克實驗森林小型森林集水區中與溪流排放相關的主要離子濃度。（摘自Likens et al. 1967）

圖4.3(右上圖) 鈣、鈉、鎂和鉀的總產量的年際變化主要取決於Hubbard Brook試驗林的未受干擾流域的排放年際變化。數據範圍1963－1974。(Likens和Bormann1995。)

4. 2. 3 河水的化學分類

如果將世界地表水中主要陰離子和陽離子的相對比例與總溶解固體TDS作成統計圖，就會出現一條帶有兩條臂的曲線（圖 4.4）。 Gibbs (1970) 將此解釋為三個主要機制控制地表水化學的證據。

在“飛旋鏢”的左側是河流盆地的岩石和土壤是其溶解物質的主要來源的系統。 地勢、氣候以及岩石的年齡和硬度決定了河流在該組群中的位置。

沿著下臂向圖的右側前進，我們遇到了離子含量較低的水，其化學成分與雨水最相似。 這些主要是非洲和南美洲的熱帶河流，它們的源頭位於低地勢的高淋洗區。

在這些潮濕地區，成分類似於海水的降水作為離子源非常重要。

在這些潮濕的地區，成分類似於海水的沉澱作為離子源非常重要。平均河水濃度小於30 mg/ L。沿著上臂向右前進，我們遇到了具有高濃度溶解離子的系統，並且與Na+和CI^-相關。這些是炎熱乾旱地區的河流，溶液中$CaCO_3$的蒸發和沉澱的綜合影響解釋了它們的化學性質。總溶解鹽超過1,000 mg /L，可高達6-7 g/ L，比如在乾燥的哈薩克河流。因此，三種主要機制：大氣降水、岩石溶解和蒸發-結晶過程，被認為是世界地表水中溶解離子的主要趨勢。

其他因素，包括地勢、植被以及岩石和土壤的組成，都可以用來解釋這些主要群體之間的差異。該計劃的批評者質疑迴旋鏢末端對控制的解釋。

黑水河的化學反應同樣是其悠久的強烈風化歷史和主要矽質岩石集水區的結果（Stallard和Edmond 1983）。同樣地，鹽鹼姓河流可能受到近地表鹽酸鹽沉積物的強烈影響（Kilham 1990）。這些論點淡化了降水和蒸發的作用，並表明當地地質學對於決定所有極端的河流化學至關重要。無論如何，世界上大多數河流都比這張圖的末端更接近中間，Na+/（Na+Ca^{2+}）含量較低，並且以碳酸鹽溶解的Ca^{2+}和HCO_3^-為主。這與沉積岩的風化提供了世界上大多數主要河流中大部分溶解離子的觀點是一致的（Berner and Berner 1987）。

4. 3 碳酸氫鹽緩衝系統

溶解的二氧化碳與水反應形成碳酸（H_2CO_3），這是一種弱無機酸，相對於未水合的二氧化碳濃度較低 pH <8（Wetzel 2001）。碳酸H_2CO_3進一步解離形成氫（H+）、碳酸氫鹽（HCO_3^-）和碳酸鹽（CO_3^{2-}）離子。後者又與水反應形成羥基離子（OH^-）。

當碳酸鹽岩的天然含量很高時，這在構成地球表面大部分的沉積岩中很常見，這些反應會產生足夠的羥基離子來產生鹼性水。這被稱為

$CO_2 - HCO_3^- - CO_3^{2-}$ 緩衝系統，因為它可以抵抗 pH 值的變化。雖然添加氫離子會中和羥基離子，但更多的是通過水與碳酸鹽的反應立即形成的，因此pH值可以抵抗變化。然而，一旦碳酸鹽的供應耗盡（這在火成岩排水中發生得最快），pH值就會迅速下降。

CO_2、HCO_3^- 和CO_3^{2-}的相對比例與 pH 值相關（圖 4.5）。在pH值低於4.5時，僅存在CO_2和H_2CO_3，

而且幾乎找不到碳酸氫鹽或碳酸鹽。實際上，碳酸氫鹽濃度通常通過強酸滴定來測量，直到達到約4.3的pH值。在較高的pH值下，碳酸發生解離，存在碳酸氫鹽和碳酸鹽，並且不再可檢測到CO_2和H_2CO_3。在中間pH值下，H_2CO_3佔主導地位。這些解離動力學受溫度和離子濃度的影響，圖4.5所示的關係可能不適用於離子濃度非常高的水。

光合作用所需的無機碳（C）最容易從二氧化碳中獲得，儘管許多光合生物

可以利用碳酸氫鹽。通過影響可用的無機碳的形式，pH值的變化會影響生態系統中不同初級生產者的效率。

由於自然原因以及人為輸入，淡水的酸度和鹼度差異很大。非常酸性和極鹼性的水對大多數生物有害，因此水的緩衝能力對於維持生命至關重要。水的pH值是氫離子濃度的量度，因此是存在的酸的強度和量。

因為標度是以 10 為底的對數，所以一個 pH 單位的下降代表氫離子濃度增加十倍。在天然水中，pH值主要由H_2CO_3解離產生的H+離子和碳酸氫鹽水解產生的OH^-離子控制。

自然的雨水通常是酸性的（通常接近5.7的pH值），因為它的二氧化碳含量以及天然存在的硫酸鹽。通常，當雨水通過土壤時，這些酸會被中和。然而，在堅硬岩石的集水區，緩衝能力小，地表水（與地下水相反）輸入高，即使沒有污染，溪水也會是酸的。有機酸也會導致pH值低。在腐爛植物物質豐富的地方，特別是在沼澤，沼澤和泥炭地區，腐殖酸會導致“棕色”或“黑色”水，pH值在4-5範圍內。此外，火山煙霧和硫磺或蘇打泉的局部滲漏會產生自然極端的pH值。

在過去的幾十年裡，工業活動在許多地區促成了酸沉澱。大氣中由化石燃料燃燒過程中釋放的硫和氮氧化物形成的強無機酸H_2SO_4和HNO_3嚴重降低了歐洲和北美大片地區的地表水pH值，特別是在緩衝能力差的花崗岩排水溝中。這些人為輸入最初只導致pH值緩慢下降，但隨著碳酸氫鹽緩衝能力耗盡，進一步的酸輸入導致pH值迅速下降。生物學後果可能很嚴重，將在本章後面描述。

鹼度是指將pH值共同轉變為鹼性範圍的化合物的數量和種類。碳酸氫鹽緩衝系統主要負責鹼度。它是溶液中和酸能力的量度，通過強酸滴定確定，並以每公升毫克(mg/L)表示。鹼度通常以每公升毫克(mg/L)$CaCO_3$測量，用於測量碳酸鹽和碳酸氫鹽引起的酸中和能力。

由於鹼度是從過濾後的樣品中確定的，因此它可以測量溶質中和酸的能力。酸中和能力（ANC）相似，但針對未過濾的樣品確定，因此測量溶質加顆粒中和酸的能力。硬度是另一個常用的水質術語。它由與肥皂形成不溶性化合物的陽離子決定，因此主要是鈣和鎂鹽量的量度。Ca和Mg主要與碳酸氫鹽，硫酸鹽和氯化物結合，鈣和碳酸氫鹽的常見同時出現導致一些人將硬度等同於鹼度。然而，可以用很少的鈣或鎂找到非常高的鹼度，因此將這些術語等同起來可能是不正確的。單位表示$mg\ L^{-1}$ = mg/L。

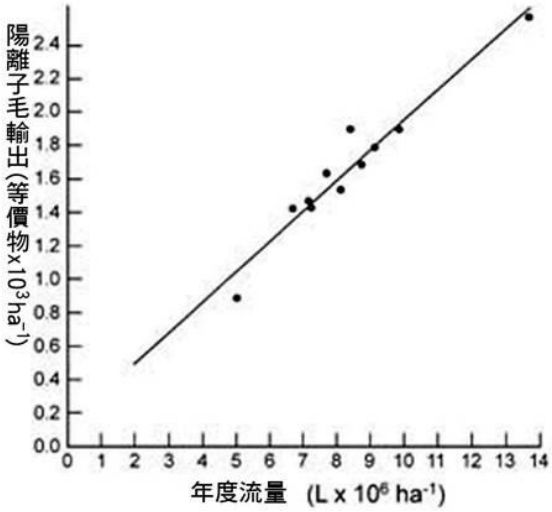


圖4.3 鈣、鈉、鎂和鉀總產量的年間變化主要取決於哈伯德布魯克實驗林未受干擾的集水區流量的年際變化。數據跨度為1963-1974年。（Reproduced Likens和Bormann 1995。

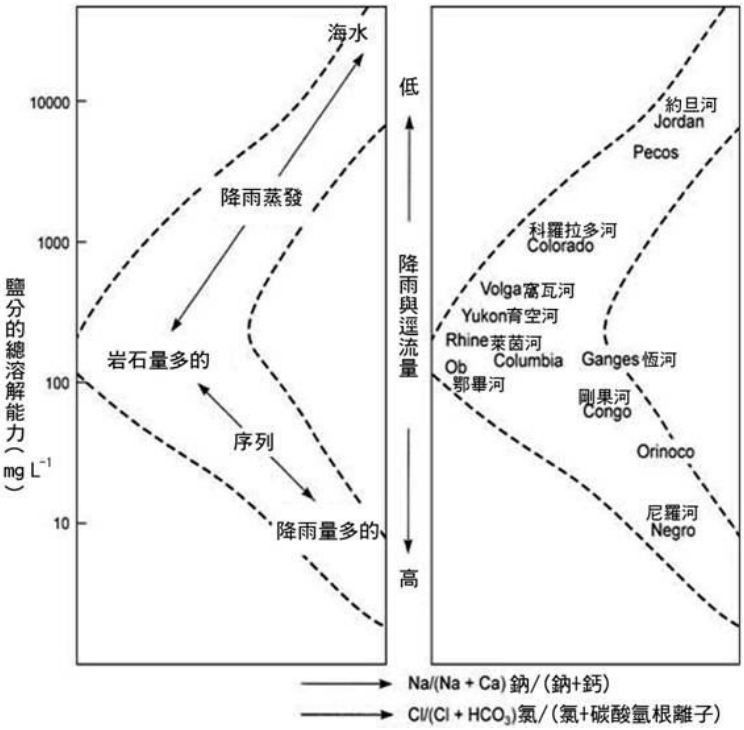


圖4.4 根據鈉與鈣和氯化物與碳酸氫鹽與總溶解鹽的比例對世界地表水進行分類。當河流水沿著下臂從左到右前進時，輸入從岩石溶解的優勢轉變為降水的優勢。大多數大型熱帶河流位於右下角。當河流水沿著上臂從左到右前進時，鈉和氯化物增加。這些高鹽度河流位於蒸發量大的乾旱地區。請注意，縱軸還反映了從底部的高降水和逕流到頂部乾旱地區的梯度。(from Gibbs 1970 and Payne 1986)

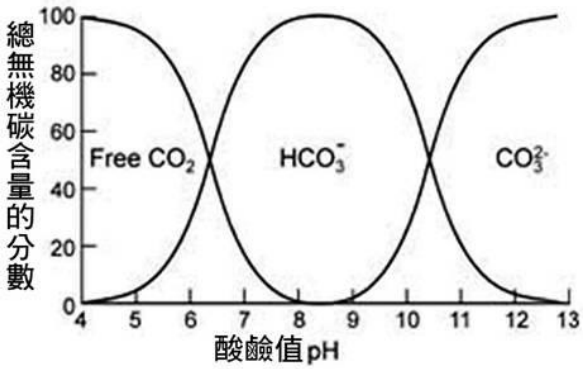


圖 4.5 pH值對溶液中無機碳種類、二氧化碳（+$H_2CO_3^-$）、HCO_3和CO_3^{2-}相對比例的影響。（Reproduced Wetzel 2001）

4. 4 化學因數對生物群的影響

當條件合理接近平均值時，淡水離子含量變化的生物學後果似乎不是很顯著。然而，當人們遇到極端情況時，由於已經討論過的任何自然原因或由於人類的影響，各地的化學變化會顯著影響生物體的分佈和生物生產力。

4. 4. 1 離子濃度的變化

如果有人試圖開發一種完全人工的淡水無脊椎動物培養基，如對浮游微甲殼類動物所做的那樣，必須包括一長串化學品（D'Agostino和Provasoli，1970）。如果有人將蜉蝣幼蟲放在蒸餾水中，幾天內死亡率超過50%（Willoughby和Mappin 1988）。毫無疑問的，溪流生物需要一些最小離子濃度的水。不幸的是，幾乎沒有努力通過實驗來建立這些要求。將水的離子含量與溪流生物群聯繫起來的大多數證據來自調查。通常，此類研究確定離子濃度非常低的流水在豐度和物種豐富度方面具有有限的動植物。研究可能會根據水硬度、鹼度、電導率或特定離子的測量進行報告。Hynes（1970）描述了許多例子，其中藻類，苔蘚和高等植物的種類在軟水和硬水之間有所不同。在無脊椎動物中，軟體動物、甲殼類動物和水蛭似乎比水生昆蟲對離子濃度範圍的反應更靈敏。端足類動物微甲殼動物鉤蝦顯然在英國湖區的溪流中很常見，至少有3mg/ L鈣，而在較低濃度的溪流中很少見。許多軟體動物調查描述了佔據軟水的特定物種，並報告了硬度與物種豐富度之間的正相關關係。根據Russell-Hunter（1967）報告，一個地區大約5%的軟體動物物種將出現在極其柔軟的水域（<3mg/ L鈣）中。中等軟水（<10 mg/ L）將支援一個地區約40%的物種，中間水域（10-25 mg/ L）將支持高達55%，硬水（>25 mg/ L）能包含一個地區的所有軟體動物物種。幼年貝與蛤的生長與鈣、鹼度和硬度的水緩衝變數密切相關，確鑿的現場證據表明，北美的這種入侵物種在低於-10 mg/ L鈣時不會成功，而在>25 mg/ L時最成功（Hincks和Mackie 1997）。這種對鈣可用性的依賴

是意料之中的，因為水生軟體動物通過直接從外部介質吸收而獲得其相當大的鈣需求的大部分。$CaCO_3$是殼沉積和生長所必需的，鈣在一般液體和電解質平衡中很重要。

鹼度被廣泛用作溪流肥力的替代品，並被認為通過食物供應影響魚類種群的生產力（Cooper and Scherer 1967）。Kwak和Waters（1997）彙編了美國眾多研究中關於鮭魚產量和河流鹼度的數據，顯示出具有統計學意義但仍然不完美的關係（圖4.6）。然而，他們自己來自明尼蘇達州東南部13條溪流的數據並未顯示鮭魚生產對溪流鹼度的任何依賴性，作者認為這可能是由於地點之間的鹼度值範圍適中以及包括溫度和生物相互作用在內的其他變數的影響。

4. 4. 2 鹽鹼化

這描述了總溶解離子和鹽含量高的情況，通常是由於人類活動。鹽鹼化是指溶解鹽在淡水中積聚的過程或結果。內陸水域鹽度的自然範圍相當大，但是當提到人類活動的結果時，我們經常關注相對較低的背景濃度的變化。以世界平均120 mg/ L為參考（表4.2），由於污染，該物質被認為略高於其自然狀態，TDS>250 mg/ L表示鹽度高。從人類的角度來看，250-500 mg/ L >鹽度不適合飲用水，對作物和工業用途的有害影響發生在>0.5至1 g/ L的程度（Jackson and Jobba'gy 2005， Williams 2001）。由於灌溉和旱地耕作，鹽鹼化是乾旱和半乾旱地區的一個特殊問題。灌溉通過蒸發濃縮鹽分，也因為剩餘的、更濃縮的溶液會浸出土壤鹽分。最終，這些更濃縮的水通過地表或地返回溪流。在 澳洲，鹽鹼化在半乾旱農業地區普遍存在，南 澳洲墨累河下游的平均溫度約為0.5 g/ L（Williams和Williams 1991）。在北美，科羅拉多河流的鹽度升高（三角洲區 >008 g/ L）是灌溉和建造水庫的後果。雖然這種生物效應尚不清楚，但最下層的河水不適合沒有昂貴的海水淡化設施的農業。

在城市地區，應用於道路的鹽和其他除冰化合物的逕流會顯著提高接收水的鹽度，並在短時間內引起較大的波動。在美國冬季下雪區，每年使用約1000-1500萬噸道路鹽（Benbow和Merritt 2005），自1950年以來數量急劇增加（Jackson and Jobba'gy 2005）。Kaushal等人（2005）報告說，冬季美國東北部一些溪流中海水的氯化物濃度高達25%，而且長期趨勢正在增加（圖4.7）。

我們認為河流中的高鹽度是否對生物群有害尚不清楚，儘管河口的鹹水無疑會發生動物變化。暴露於鹽水的溪流大型無脊椎動物的急性毒性水平相對較高，範圍為2至13 g/L（Benbow和Merritt，2005），但隨著溫度的升高，毒性水準會降低。道路鹽逕流對密西根州Au Sable河的大型無脊椎動物沒有明顯的影響，Blasius和Merritt（2002）將其歸因於融雪的稀釋。在 澳洲的兩個河流系統中，不包括河口河段，Williams等人（1991）發現大型無脊椎動物組合與鹽度之間沒有關係，鹽度超過2 g/L。墨累河的幾種魚類在實驗室暴露於高達30 g/L的鹽度中倖存下來，可能反映了這些物種相對較新的海洋祖先（Williams和

Williams 1991），大多數鯉科魚存活到14-20 g/L（Threader and Houston 1983）。

在鹽度範圍很大的地方，例如德克薩斯州的紅河，鹽濃度從200mg/ LTDS到大約全強度海水的草原溪流，魚類組合形成低、中，和高鹽度分組，鹽度敏感物種近年來顯示出最大的下降（Higgins和Wilde 2005）。然而，在大多數情況下，儘管個別淡水物種甚至可能受到中等鹽度的傷害，但目前的證據並未表明動物群受到廣泛破壞。

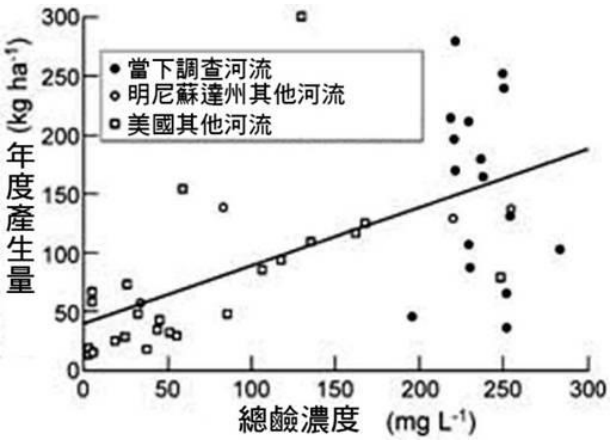


圖4.6 鮭魚年產量與鹽鹼度的關係（Reproduced Kwak and Waters 1997）

4. 4. 3 酸度對河流生態系統的影響

由於有機物的衰變，淡水可能是自然酸性的，並且由於在化石燃料燃燒過程中釋放的硫酸鹽和一氧化二氮或從採礦礦床中浸出的酸形成的強無機酸的大氣沉積而人為酸化。

天然酸性水，因有機物分解而呈茶色，發生在不同的環境中，包括北部泥炭地，熱帶地區，如恰如其分的巴西黑水河，以及排乾沼澤森林的黑水河，如美國東南部的Ogeechee河。由於工業化，酸沉澱是一種相對較新的現象，在緩衝能力差的地區，特別是在花崗岩集水區，其影響最大。

北歐、美國東北部和加拿大東部以及落磯山脈的大部分地區受到嚴重影響。

酸性溪流的有害影響已經確定，主要是物種和個體數量的減少（圖4.8），但也有證據表明生態系統過程發生了變化。酸化程度當然非常重要，它取決於輸入和緩衝能力。生物體顯然通過多種途徑受到傷害，包括金屬毒性，並且分類群的易感性不同。因此，雖然人們可以斷言一旦pH值遠低於5.0，人為酸化通常是有害的，但細節取決於許多因素。

英國湖區的達頓河（River Duddon）在過去100年中一直受到歐洲工業化的酸沉澱，在此之前，人們認為已經發生了漫長而漸進的冰後酸化時期

（Sutcliffe and Carrick 1973， 1988）。該地區的pH值範圍約為4-7，隨地質，上游 - 下游位置和季節而變化。永久酸性（pH值始終<5.7）溪流具有特徵性和受限的大型無脊椎動物群，由六個多翅目，四個毛翅目和三個雙翅目組成。這種溪流出現在相對堅硬、風化緩慢的岩石區域，通常在源頭。

pH值永久>5.7的地方有額外的分類群，包括一些蜉蝣，另外兩種毛翅目動物，帽貝Ancylus和端足類微甲殼動物鉤蝦。

它們存在於方解石的沉積板岩和暴露的礦脈中。至少自1950年代以來，這些溪流的酸度沒有變化，顯然是因為碳酸氫根離子的可用性抵消了酸雨的持續輸入。自然酸流似乎比被大氣污染物酸化的溪流受到的影響要小。

由於腐殖質自然濃度的變化，對紐西蘭34條溪流的pH值範圍為4.1至8.1的調查發現pH值與分類多樣性之間沒有相關性（Winterbourn和Collier 1987）。從pH值的溪流中獲得相似數量的分類群

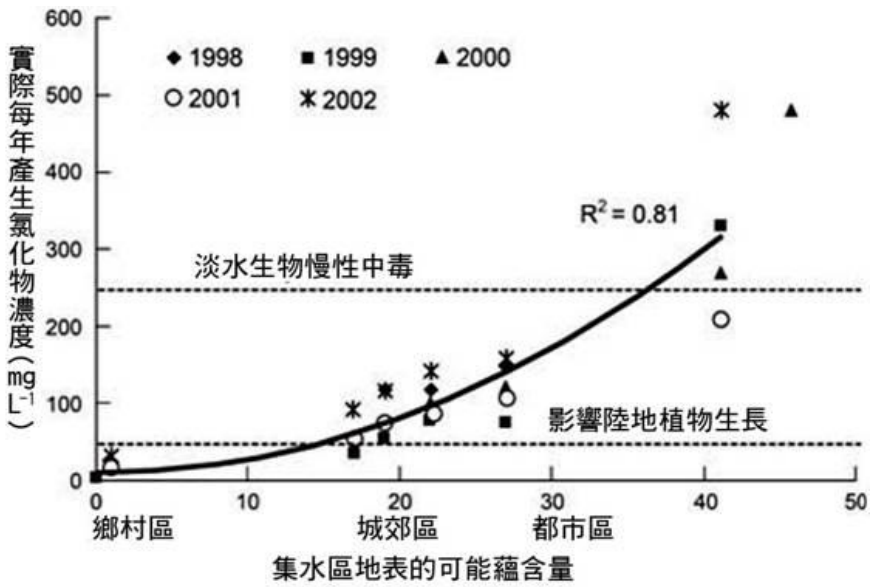


圖4.7 馬里蘭州巴爾的摩附近沿農村到城市梯度的溪流的氯化物年平均濃度隨不透水表面積（城市化指標）的增加而增加。虛線表示對某些陸地植物的損害和對敏感水生生物的慢性毒性的閾值。（Reproduced Kaushal et al. 2005）

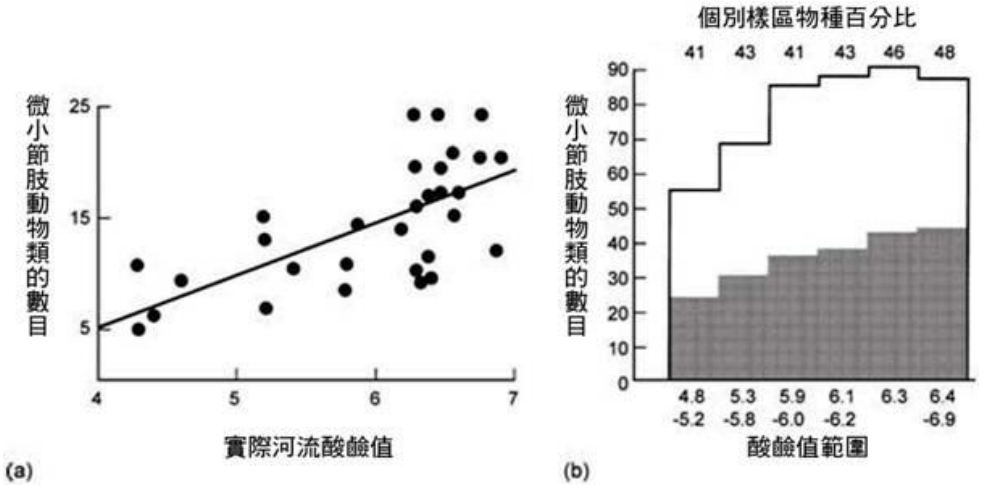


圖4.8 pH值對英格蘭南部阿什當森林溪流中物種數量的影響。（a） 微節肢動物：主要是水蟎、橈足類和枝角目。（b）大型節肢動物：主要是水生昆蟲。請注意，在一個地點發現的大型節肢動物物種的數量是該地點發現的水化學條件下已知物種的40-50%。（摘自Rundle and Ormerod 1991和Townsend et al. 1983）

只有在pH值低於4.5時，才有任何動物排斥的證據，與Duddon的例子形成鮮明對比。這些對比鮮明的案例表明，該機制必須不僅僅涉及酸度。事實上，越來越多的證據表明，pH值降低伴隨著許多化學變化，而且生物體的反應是由於各種生理，行為和間接影響。

土壤中金屬的浸出是氫離子沉積的重要結果。鋁在酸性水中濃度升高（圖4.9），並且已知會通過破壞離子調節器官來損害滲透調節過程。鋁化合物和無機酸在流道中的單獨和組合添加已被用於區分氫離子濃度的直接影響與升高的鋁的影響。

在對威爾士高地軟水溪流的短期（24小時）實驗觀察，兩種鮭魚物種對酸和鋁的綜合作用表現出比單獨硫酸更大的敏感性，顯然是因為呼吸抑制（Ormerod et al. 1987）。

除了有毒金屬的動員外，還有許多其他途徑使酸度對河流生物群有害。酸度的直接生理效應與現場和實驗室證明隨著pH值降低而增加的死亡率或卵子發育失敗有關（Willoughby和Mappin 1988）。

無法調節離子顯然是原因，包括體內鈉的損失和未能從周圍水域獲得足夠的鈣（Okland and Okland 1986）。野外收集通常顯示石蠅和石蛾可以忍受pH值低於蜉蝣和一些雙翅目動物的水質。Hall等人（1987）推測，這些群體的生命週期和呼吸方式的差異解釋了他們對酸應激的不同易感性。

在融雪或暴雨期間，酸性水的偶發脈衝似乎比低流量時期的溪流化學更有影響。

Lepori等人（2003）能夠區分在瑞士對酸敏感的阿爾卑斯山地區融雪期間變成酸性的溪流（pH值降至5）和緩衝良好的溪流（pH值保持在6.6以上）。對酸性事件敏感的溪流具有來自緩衝良好的地點和軟水穩定溪流的不同無脊椎動物組合。酸化和鋁濃度升高的事件限制了來自美國東北部具有適當化學條件（pH>6和無機鋁<60微克/L）的低流量的溪流魚類（Baker et al. 1996）。

溪流魚類的豐度減少，部分魚種從偶發性經歷pH <5和無機Al >100-200微克/L的溪流中消失。 行為迴避是下降的原因之一，如果有鹼性避難區可用，則有可能隨後重新定殖。Baker等人認為，杜父魚相對於溪魚類的流動性較低，這也許可以解釋為什麼前者從酸性脈衝流中被消除。中高鹼度避難溪流的可用性和空間位置影響了西維吉尼亞州阿巴拉契亞山脈中部溪流中的溪鱒種群結構。產卵和補充主要發生在鹼度高於10 mg/L的小支流，而大型成魚顯然分散在整個集水區（Petty et al. 2005）。

生態系統過程也受到溪流酸化的影響。秋棚樹葉的輸入是林地溪流的重要能量供應，分解率對許多環境變數作出反應。

法國孚日山脈25條林地溪流上游沿酸化梯度，山毛櫸葉子的分解率在酸化程度最高和環中性地點之間變化超過20倍（Dangles et al. 2004年a）。與腐爛的葉子相關的微生物因素，特別是微生物呼吸，隨著溪流酸度的增加而下降，分類群的數量也是如此。然而，在某些情況下，由於物種替代，生態系統進程可能相對不受影響。在這方面，有證據表明，自然酸性溪流與人為酸化系統不同。即使在瑞典北部自然酸性溪流的pH值為4.0時，分類群的數量和葉片分解率也沒有明顯下降（Dangles et al. 2004年b）。因為這些天然酸性的瑞典溪流含有獨特的動物群，它們可以適應這些條件。由於腐植酸的螯合能力，金屬毒性在天然棕色和黑水溪流中可能不那麼重要，腐植酸結合在低pH值下動員的金屬離子（Winterbourn和Collier 1987，Collier et al. 1990）。

添加石灰以中和酸的條件被廣泛使用。挪威的奧達河在1985年開始石灰捕撈時，由於人為酸化而失去了溯河產卵的鮭魚和敏感的蜉蝣。在2年內，敏感的蜉蝣又回來了，在接下來的5年多里出現了更多的大型無脊椎動物。然而，在某些情況下，石灰不足以抵消偶發性酸化的影響。在三個酸化的威爾士溪流中，在其集水區石灰化後對10年進行了評估，pH值增加到6以上，大型無脊椎動物物種的數量增加，但恢復的酸敏感物種相對較少（Ormerod和Edwards 2002）。酸敏感類群在石灰流中偶爾出現但持久性有限，導致作者認為，即使在石灰化後，低pH值的發作仍繼續影響酸敏感分類群。

在天然酸性溪流中添加石灰是否有意義會增加進一步的複雜性。在瑞典，自1991年以來，已花費約2500萬美元對大約8,000個湖泊和12,000公里的溪流進行添加石灰處理，以恢復其狀況，正如Dangles等人（2004年b）指出的那樣，將資金用於石灰天然酸性系統可能不是明智的管理。

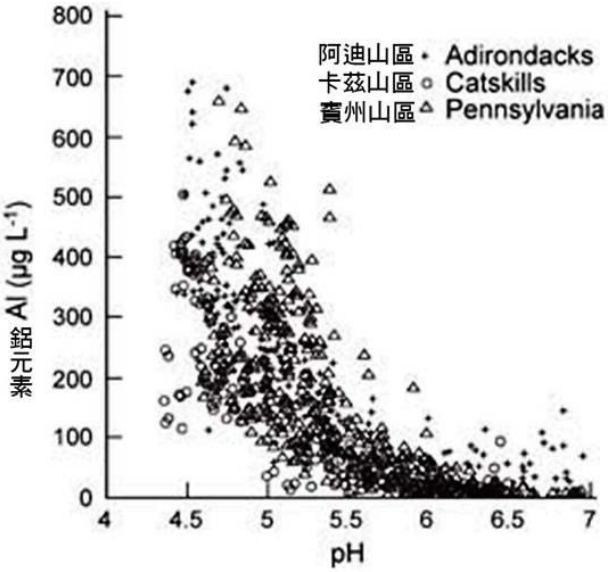


圖 4.9 美國東北部溪流的鋁濃度（以無機單體鋁，AL 測量）與 pH 值之間的關係。請注意，在低pH值下AL的範圍很寬。（摘自Wigington et al. 1996）

4.5 小結

河水的成分包括懸浮無機物、溶解的主要離子、溶解的營養物質、懸浮和溶解的有機物、氣體和微量金屬。重要的溶解氣體是氧氣和二氧化碳。

與大氣的交換使兩者的濃度保持在接近由溫度和大氣分壓決定的平衡狀態，特別是在小而湍急的溪流中。在高生產力環境中，光合作用活動可以將氧氣提升到過飽和水準，並導致晝夜之間的強烈波動。呼吸具有相反的效果，減少氧氣並增加二氧化碳。 高量的有機廢物可以將氧氣濃度降低到維持生命的水準以下，並且二氧化碳可以從地下水輸入或生物活動中升高。

許多因素影響河水的成分，因此其化學成分變化很大。溶解的主要離子（碳酸氫鹽HCO_3^-，硫酸鹽SO_4^{2-}，氯化物 Cl^-）的濃度在世界平均水準上約為120mg L^1。然而，河水變化很大，從雨水聚集在非常堅硬的岩石集水區的每公升幾毫克(mg)到乾旱地區的每升數千毫克不等。

各地的變化主要取決於可用於風化的岩石類型、降水量和雨水成分，而降雨量又受到靠近大海的影響。由於岩石對風化的不同抵抗力，排水沉積地形的河流中總溶解固體TDS的濃度大約是火成岩和變質地形的兩倍。與蒸發量較大、稀釋度較小的乾旱地區相比，降雨量大和地表水逕流的地區通常具有較少的濃縮溪水化學成分。降水輸入通常對流水化學不太重要，除非在非常堅硬的岩石和高地表逕流的地區。人為產生的污染物通過降水和乾沉降、雨水輸送肥料等以及直接處置進入河水。

河流化學在流量、降水輸入和生物活性的季節性變化的多重影響下發生時間變化。地下水通常比地表水更集中，變化更小，因為它與岩石的聯繫時間更長。在未受干擾的集水區中，一些離子在跨越幾個數量級的放流波動中非常恆定。

然而，由於降雨增加了地表水的貢獻，離子濃度通常會被流量的增加所稀釋。

天然水含有平衡的二氧化碳，碳酸，碳酸氫鹽和碳酸鹽離子的溶液，這是淡水酸鹼度平衡的主要決定因素。淡水的酸度和鹼度以及極端的pH值（很多低於5或高於9）對大多數生物有害。

碳酸氫鹽緩衝系統由$CO_2-HCO_3^--CO_3^{2-}$等式組成，提供淡水生物群生存至關重要的緩衝。

雖然淡水的化學成分變化很大，河流比湖泊更是如此，但這種變化的生物學重要性主要在極端情況下和人類產生的污染物大量的地方顯而易見。

離子濃度非常低的水似乎支持減少動物群，特別是甲殼類和軟體動物。物種的數量通常隨著硬度的增加而增加，許多分類群明顯是“軟水”或“硬水”形式。強無機酸的人為添加引發了水化學的許多變化，在pH值遠低於5.0的情況下，生物後果是嚴重的。