

酸雨研究进展

莫天麟

(南京大学气象系)

酸雨是大气化学研究的课题之一，它对动植物和人类健康会产生有害的影响，因而已引起人们的极大关注。本文简要地介绍酸雨的研究历史，形成酸雨的主要化学过程，国内外研究的一些情况及其危害与防治方法。

一、酸雨研究的历史*

早在1872年，英国化学家史密斯(R.A.Smith)出版了《空气和降雨：化学气候学的开端》一书，其中谈到降水的化学性质受许多局地因素的影响，如煤的燃烧，降水量和降水频率等。他首先采用“酸雨”这一术语，并指出酸雨有害于植物和物质材料。

本世纪50年代中期，水生生态学家高汉姆(E.Gorham)在英国和加拿大把降水化学与湖泊水化学联系起来进行一系列的研究后认为：工业区降水酸性由化石燃料燃烧排放物所造成；湖泊水酸化是酸性降水造成的；土壤的酸性是降水中的硫酸造成的。到60年代初，高汉姆已为酸雨对湖泊和生态的有害后果的学说奠定了基础。1948年，瑞典土壤学家艾格纳(H.Egner)建立了第一个大气沉降物长期监测网，收集沉降物并分析化学参数，其中包括酸度。其后，挪威、丹麦、芬兰以至西欧和中欧都开始了同类的工作；1956年起，瑞典斯德哥尔摩国际气象研究所主持的欧洲大气化学监测网一直进行着降水化学的观测。

60年代初，瑞典土壤学家奥顿(S.Oden)从事地面水化学的监测工作，他最先对湖泊学、农学和大气化学的成果进行综合研究，发现了一些带普遍性的趋向和关系，如酸雨是欧洲的一种大范围现象，降水和地面水的酸性越来越高，含硫、氮的大气污染物迁移100—2000公里；并指出酸雨的有害后果。1967、68年他把这些发现发表在报纸和生态学报上，引起了轰动。

1972年，瑞典政府向联合国人类会议提出“跨越国界的大气污染：大气中硫和降水对环境的影响”的报告。从此，酸雨成为举世皆知的污染现象，降水污染的研究在世界范围迅速扩展开来。1975年5月12—15日在美国俄亥俄州州立大学召开了《第一次酸性降

* 降水污染和酸雨学术讨论会材料汇集，北京(1981)。

水和森林生态系统国际讨论会》。会议由12个国家约300人参加。会议认为地球大气的酸度正在不断上升的现象，可能是目前面临的最严重的国际性的环境危机之一。

1981年12月22—26日，我国在北京召开了《第一次降水污染物和酸雨学术交流讨论会》。参加会议代表42人。会议提出在全国范围进行降水酸度的普查，并开展相应的研究工作。于1983年5月12—17日，在重庆举行《第二次降水污染和酸雨学术交流讨论会》。参加会议代表99人，会上交流了上一次会议以来所取得的成果。

二、形成酸雨的主要化学过程

在实验室条件下，蒸馏水与大气中CO₂平衡约具有5.65的pH值（即氢离子浓度的负对数），常常假定未污染的降水具有相同值。虽然5.65为自然界未污染降水的pH从来没有被建立，但仍是目前很多研究者接受的假定并认为降水酸性时具有的pH小于5.65^[1]。有人认为，大气中CO₂浓度在150—400ppm之间，由此降水的pH值在5.5和5.7之间^[2]。现在一般认为，与大气中CO₂平衡的未污染的降水pH值约为5.6，因此，把酸雨归于pH小于5.6的平均降水。

虽然在酸雨形成中包含的酸的或可能酸化的物质很多，但通常认为主要是污染大气中的SO₂和NO_x分别转化成硫酸和硝酸所造成。在酸雨中硫酸和硝酸何者更重要？一般说来硫酸是主要的，但随地区而不同。如美国东部，硫酸和硝酸分别占65%和30%，在西部则各为50%；而据我们1982年在南京市所作观测^注，降水中硫酸根与硝酸根之比约为5:1。下面简要地介绍SO₂和NO_x的一些主要氧化过程。

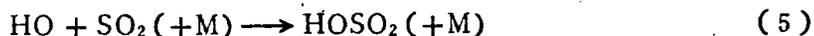
（一）SO₂的均相氧化

1. 直接光氧化 SO₂在紫外光辐照下产生缓慢氧化而形成SO₃，环境中存在水汽时，SO₃被迅速水合发生凝聚而成H₂SO₄气溶胶。最经常假定的反应为^[3]：



实验研究得到其转化速率由每小时0.05—0.65%的低值变化到每小时24%的值。对于低浓度SO₂，低值为更真实些。就对流层中SO₂的氧化来说，直接光氧化机理太慢，不能说明在几小时内观测到的变化，它仅仅对于低浓度污染的极远距离输送才可能是重要的。

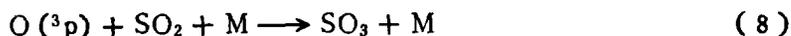
2. 间接光氧化 SO₂与自由基OH或HO₂反应：



注 南京市降水酸度及若干离子的测定（手稿，1983）。

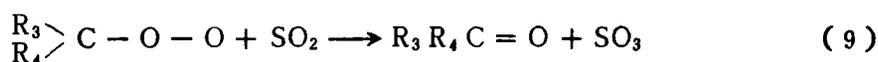


在光辐照 $\text{SO}_2\text{-NO}_x$ -空气体系的实验室试验中，这一反应是最重要的 SO_2 氧化机理，因为 NO_2 光解中产生的 $\text{O}(^3\text{p})$ 原子与 SO_2 反应：

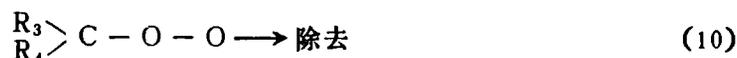


而在大气的浓度水平，间接光氧化反应的速率也是低的。

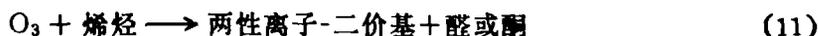
3. SO_2 与臭氧反应 有人详细地研究了 SO_2 在臭氧-烯烃反应中氧化， SO_2 被两性二价基中间物所氧化^[3]：



此反应主要将与单分子消失反应竞争



而两性离子-二价基由臭氧与烯烃反应所产生：



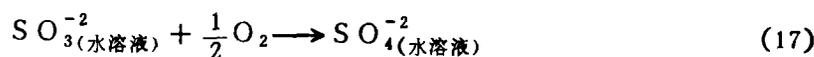
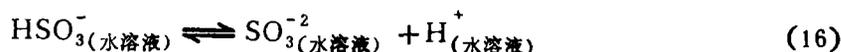
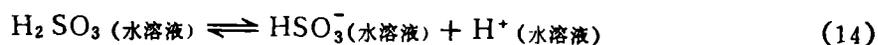
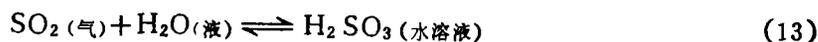
在大气条件下，两性离子氧化 SO_2 的重要性为

$$R\{\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3\} = k_{(11)}[\text{烯烃}][\text{O}_3] \frac{k_{(9)}[\text{SO}_2]}{k_{(9)}[\text{SO}_2] + k_{(10)}} \quad (12)$$

若 $k_{(10)}/k_{(9)} = \frac{1}{2}$ ppm, $k_{(11)} = 10^4$ /摩尔·秒, 和 $[\text{烯烃}] = [\text{O}_3] = [\text{SO}_2] = 0.1$ ppm, 则这一速率为 0.70×10^{-4} ppm 秒⁻¹, 比直射太阳时的光氧化约快35倍。

(二) SO_2 的液相氧化^[3,4]

1. SO_2 和 O_2 的非催化反应 这一过程由水合作用所组成，随后溶解的气体离解，亚硫酸盐或亚硫酸氢盐离子氧化，其作用机理如下：



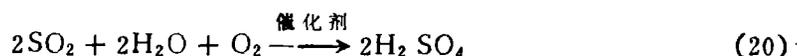
在溶液中 HSO_3^- 或 SO_3^{-2} 转化为 SO_4^{-2} 的速率是迅速的。酸性小滴将以 HSO_3^- 存在，而在碱性溶液中大部分是 SO_3^{-2} 。因此氧化速率为

$$d[\text{SO}_4^{-2}]/dt = k_{(17)}[\text{SO}_3^{-2}] \quad (\text{pH} > 7.2) \quad (18)$$

$$d[\text{SO}_4^{-2}]/dt = k_{(17)}K_{(16)}[\text{HSO}_3^-]/[\text{H}^+] \quad (\text{pH} < 7.2) \quad (19)$$

其中 $K_{(16)}$ 为平衡常数。

2. SO_2 和 O_2 在 Mn^{2+} 和 Fe^{+3} 等作用下催化氧化



其速度方程式为

$$d[\text{SO}_4^{-2}]/dt = k_{(20)}[\text{Mn}^{2+}][\text{S(IV)}]^{2/3} \quad (21)$$

式中 $[\text{S(IV)}]$ 为水溶液中四价硫的浓度。

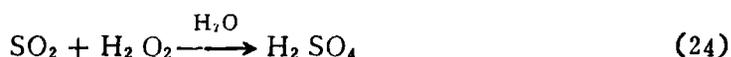
3. SO_2 和 O_3 的氧化反应 当在 SO_2 , O_3 和空气混合物中存在水滴时, 观测到 SO_2 和 O_3 迅速地消失, 表明在液相中反应



过程比 SO_2 在气相中氧化更为有效。其速度为

$$d[\text{SO}_4^{-2}]/dt = k_{(22)}[\text{O}_3]_{\text{aq}}[\text{S(IV)}] \quad (23)$$

4. SO_2 和过氧化氢的氧化反应



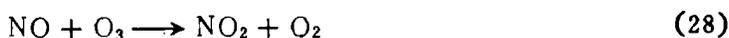
其速度方程为

$$d[\text{SO}_4^{-2}]/dt = k_{(24)}[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{aq}}[\text{S(IV)}] \quad (25)$$

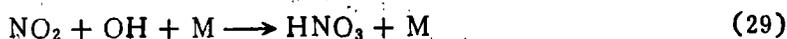
当 SO_2 溶于云雾中成为亚硫酸时, 后者被溶解的氧迅速地催化氧化为硫酸, 这很象是对流层实际大气中一个重要的反应。因此, 云、雨滴吸收 SO_2 及随后在滴内部的氧化作用在形成酸雨中起重要作用。有的理论研究指出^[5], SO_2 的扩散场和转移很大程度上受水滴大小的影响。因此, 对酸雨形成的研究, 需要把大气污染物扩散、云雾物理以及大气化学三种过程结合起来。

大气中 NO_x 主要组成为 NO 和 NO_2 ，它从许多源排放进入对流层，自然源如闪电、土壤散发和平流层入侵，人类活动源如电厂和交通运输排放^[6]。大气中湿度较大或存在云雾时， NO_2 与水分子结合生成 HNO_3 ，它是构成酸雨的一种重要的无机酸。

大气中经常发生 NO_2 光解，然后通过光解产物在气相中氧化，当不存在其它产物时，原子氧与分子氧反应产生臭氧，臭氧又将使 NO 重新氧化产生 NO_2 ，即



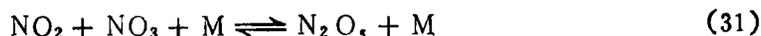
因此通过光化学反应， NO_2 和 NO 相互转化，并趋于平衡。有人指出^[6]， NO_x 在对流层中是短生命的，它们的浓度很大程度上取决于局地或区域的产生和损失速率，主要的丧失是通过与羟基自由基反应转化为 HNO_3



随后 HNO_3 为降水所清除。

赫尔曼(J.P.Hermann)等^[7]把他们的实验结果推广到增长的云雾滴中，认为环境中 NO_2 转化为可溶的硝酸盐可能过程比迄今公认的吸收理论所预期的快得多，浓度高得多，溶解的盐可能起络合的离子化 NO_x 的作用。

氮氧化物也可能以二氧化氮或三氧化氮和五氧化二氮发生多相清除而丧失^[6]。后两物质由 NO 和 NO_2 经由下列反应产生的：



此外，大气中 HO_2 自由基也可以使 NO 转化为 NO_2



在存在云雾条件时， NO_2 本身可以直接形成硝酸，当它跟 SO_2 同时存在时，还可以促进 SO_2 的氧化转化。由此可知，云对酸性物质的物理化学聚集和清除起着很关键的作用。因此，应该对云水的物理化学过程作进一步深入研究。大气中何种过程占优势取决于环境中污染物的种类、浓度以及气象条件等因素。

三、国内外酸雨研究的一些情况

1. 美国 据列肯斯(G.E.Likens)报道^[8]，在美国，单个风暴中最早的测量是由霍顿(H.G.Houghton)于1939年在缅因州的布鲁克林(Brooklin)进行的，得到降水的pH为5.9。1954年兰兹伯格(Landsberg)报道的测量结果，是美国第一次公开发表的雨水酸性值(1949年华盛顿一次暴雨的pH为4.2；1952和1953年波士顿附近83次暴雨的平

均值为4.0)。

美国国家大气研究中心作了1964至1966年全国范围第一个降水pH的总结,这些测量显示在西部降水pH大于7, 在新英格兰pH降低到小于4; 据报道pH值偶尔可低达2.1。

1974年列肯斯和科比尔(Cogbill)指出了酸雨情况的严重性。他们的资料表明, 1955—1956年平均pH值为4.5的酸雨主要局限在美国东北部及俄亥俄州和西弗吉尼亚州部分地区, 而在1972—1973年间, 平均pH值4.5的酸雨已经向西南方向伸展到了伊利诺斯州。

1975—1976年在纽约市中心的8个地点观测的雨水状况是: 平均pH为4.28。有报告说, 最近西部落矶山脉也发生了酸雨, 现在只有极少几个地区似乎没有受酸雨污染。

1979年, 环保局等联合成立了“全国大气圈和生物圈研究委员会”, 研究七种物质(即氢离子、硫、氮、汞、铅、镉和一组烃类)在大气圈和生物圈之间的循环和生态影响。

海洋和大气管理局于1980年拟定的酸雨研究计划, 目的是研究如何运用气象参数去辨别可能的污染源地区、输送路线以及沉降方式, 并开展酸雨的自然源、云水化学和胶溶胶浓度变化的长期影响的调查。美国正在进行的各种监测计划有几十个^[10]。其中有一个NADP(National Atmospheric Deposition Program)全国性监测计划, 已从1978年开始, 取每周的干湿沉降样品, 研究大气沉降及其对农业、森林和地面水的影响, 准备长期进行下去。

2. 英国 虽然史密斯早已提出酸雨这一术语, 然而, 对酸雨现象的识别、它的量级以及广为流传的性质的了解, 要等到50年代北欧和西欧一个有组织的监测计划的建立之后。因此有人认为, 酸雨是50年代后期到60年代初期由英国和斯堪的纳维亚的研究人员探测出来的。

奥迪(Oddie)曾报道^[10], 在1960年2月25日至10月7日期间, 用飞机在英国东南8500英尺上空收集了22份降水样品, 其pH范围从4.4至7.2, 平均值为5.84。

据报道^[11], 自1975年分析英格兰东部农村10个站的每周雨水样品的酸度和其它离子, 发现英格兰和西威尔斯农村的雨水是酸性的, 一般pH为4.2。在1976年选择100个降尘少的监测站, 以降尘罐收集雨水, 对全国的月酸度值的统计分析表明: 88个站最高酸度出现在冬季各月, 因这时燃烧废气最多, 且气象条件不利于扩散; 12个站最高酸度出现在夏季, 其原因可能是雷暴雨闪电形成的NO_x转化成硝酸。

3. 日本 据报道, 从1960年起, 日本降水pH有逐年降低的趋势。如四日市1961年降水的pH在6以上, 而在1966年降到4—5; 熊本市降水pH在1967年时还大致是中性的, 以后急剧下降, 1972年降到4—5。猿桥胜子等于1973至1978年期间在东京(气象研究所)所作的观测, 降水的平均pH值为4.52。

近来日本酸雨问题的提出, 是由刺激人的皮肤、眼睛的酸雨发生而开始的。最早在东京于1971年9月发生刺激性的降雨; 1973年6月在静冈县和山梨县部分地区下了酸雨, 其pH为2.7—3.5; 1974年7月在关东地区, 1975年6月在埼玉县、栃木县南同样下了酸雨, 雨水的pH在3左右, 受到酸雨刺激的人数达33000多人。调查结果, 酸雨中含有硫酸、硝酸、盐酸、甲酸, 以及甲醛、乙醛等, pH=4左右时, 含有3ppm甲醛, 0.3ppm丙烯醛,

它们对眼睛均有刺激作用。日本环境厅设置了湿性大气污染研究会，以搞清1975年以来发生的危害人体的高酸度蒙蒙雨的生成为重点，正在进行调查研究。据1979年梅雨时期在关东一带的观测结果，雨水的平均pH值，东京为4.5，神奈川为3.6，千叶为4.0，埼玉为4.7。

4. 其它国家 由欧洲大气化学网于1966年收集的资料分析表明，pH值低于4的降水区域集中在低地国家(荷兰、比利时、卢森堡的总称)。迄今所报道的欧洲单个风暴的降水最低pH为2.4，其酸度跟醋酸相当，这是1974年4月10日在英国的皮特洛赫里(Pitlochry)测到的。在同一个月里，在挪威的西海岸和冰岛测站分别报道了2.7和3.5的pH值。迄今降水pH年平均最低值是1967年在荷兰的德比尔特(De Bilt)测到的，其值为3.78。在波兰，也以东南部为中心进行雨水的观测，自1975到1977年，雨水的pH在4.5左右。此外，欧洲经济委员会从1977年10月至1978年9月的观测结果中，雨水的pH值：瑞典、丹麦、德国、捷克斯洛伐克为4.0—4.5，法国为4.5—5.5。在加拿大，雨水的酸化也在发生，其东部乡村，1975年以来雨水的pH也是4.0—4.5。在澳大利亚悉尼地区，雨水的pH约为4.5，其西北部雨水平均pH为4.8；斯考特(Scott)^[12]在悉尼附近上风方和下风方处，在两周时间用飞机收集云水，结果表明，在悉尼下风方，云水是酸的，而其上风方，云水并不酸，说明城市污染对云水的影响，云水样品的平均pH为5.9。我国自1979年起，才开展酸雨的监测和研究，从现有报告表明，我国不少城市已经出现酸雨，特别在南方某些城市如重庆、贵阳、福州等，酸雨经常发生而且酸度很高。有人还在庐山云雾站观测到酸雨。而我们在高山站观测的一些结果表明，降水大多接近中性^[13]。

综上所述，近数十年来，世界范围内广泛地观测到酸雨，并有酸度上升、范围扩大的趋势。主要是由于SO_x和NO_x氧化形成的酸性物质所引起的。

四、酸雨的危害及其防治

酸雨对环境的影响是很复杂的，影响范围很广，其危害大致有以下几个方面：

1. 酸化湖泊，使鱼群减产和消失 据调查，在1975年，美国纽约州的阿迪龙达克(Adirondack)山脉的214个湖泊中，有一半湖水的pH在5以下，其中82个湖泊已无鱼栖息，至1979年，没有鱼栖息的湖泊增至200个，而在30年代，这些湖泊仅4%没有鱼类栖息。

2. 影响土壤成分，危害动植物 酸雨使土壤成分溶出，降低肥力，影响农作物生长，据报道，平均pH为4.0的降雨酸度，对大田作物大豆产量可以产生影响。又如土壤中通常以有机化合物形式固定的无毒金属铝，酸沉降使其转化为有害的无机物形式，当其被带入河川湖泊时，伤害鱼类的呼吸器官而使其死亡。

3. 影响森林生长 有资料表明，酸雨会影响森林的生长，瑞典在1950—1965年期间因酸雨使森林的生产能力减少2~7%(平均4%)；在新爱尔兰也出现同样的现象。

4. 对建筑物、文物、金属材料的影响 在近几十年，酸雨已明显导致欧洲古代建筑和雕刻品的迅速风化，威尼斯的石造文物(大理石)崩坏的主要原因也是大气污染和酸雨。据报纸报道，自由女神也因酸雨而使铜板表面被腐蚀；北京市区明清故宫的石雕也

因大气污染与酸雨的作用而普遍受到腐蚀。从大气化学的角度来看,酸雨中的硫酸和硝酸能与金属产生反应,使金属表面受到腐蚀;硫酸与碳酸钙作用生成硫酸钙,是使石质文物、建筑物受腐蚀的原因。干沉降淀积在建筑物上的酸性硫酸盐等,在遇到露霜雾时,同样会产生酸而腐蚀其表面。

目前已经提出的防治酸雨的方法有:(1)节约能源,以减少 SO_2 和 NO_x 等废气的排放;(2)寻求控制 SO_x 和 NO_x 逸散途径,如煤的物理洗涤,在煤中掺石灰石,制成能中和酸性物质的煤砖;(3)改善燃烧条件,减少废气排放;(4)采用新型燃烧器;(5)使用低硫燃料或使用替代能源,如太阳能、风能、核能等;(6)对酸化的湖泊投放石灰来中和等。

主要参考文献

- [1] Record, F. A., et al., "Acid Rain Information Book", Noyer Data Corporation, New Jersey, 1982.
- [2] Junge, C. E., "Air Chemistry and Radioactivity", Academic Press, New York, 289-346, 1963.
- [3] 海克伦,大气化学(中译本),218-227,科学出版社,1983.
- [4] 陈宗良,二氧化硫的液相氧化在酸雨形成中的作用,环境科学,4(4),63-67,1983.
- [5] Baboolal, L. B., et al., A Sensitivity of a Theoretical Model of SO_2 Scavenging by Water Drops in Air, J. Atmos. Sci., 38, 856-870, 1981.
- [6] Kley, D., and M. McFarland, Chemiluminescence Detector for NO and NO_2 , Atmospheric Technology, 12, 63-69, 1980.
- [7] Hermann, J. P., and M. J. Matteson, Advances in Environmental Science and Engineering. Vol. 3, Gordon and Breach Science publishers, New York, 92-99, 1980.
- [8] Likens, G. E., Acid precipitation, Chem. Eng. News, 54, 29-44, 1976.
- [9] Wisniewski, J. and J. D. Kinsmah, An over view of acid rain monitoring activities in north America, Bull. Amer. Met. Soc., 63, 598-618, 1982.
- [10] Oddie, B. C. V., The Chemical composition of precipitation, a cloud levels, Q. J. Roy. Met. Soc., 88, 535-538, 1962.
- [11] Martin, A., et al., Some observations of acidity and sulphur in rainwater from rural sites in central England and Wales, Atmospheric Environment, 12, 1481-1487, 1978.
- [12] Scott, W. D., The pH of cloud water and the production of Sulfate, Atmospheric Environment, 12, 917-921, 1978.
- [13] 莫天麟、谢国梁,南京与山区降水酸度的初步观测,环境科学,3(5),55-57,1982.