

目 录

第一部分

概述.....	(1)
引言.....	(1)
酸性降水及其测定方法.....	(1)
大气系统和地面系统的作用.....	(2)
编排.....	(3)
形成酸雨的物质的来源.....	(3)
SO_2 和 NO_x 的天然来源.....	(3)
SO_2 和 NO_x 的人为排放源.....	(5)
其它来源.....	(10)
大气迁移、转化和沉降过程.....	(11)
大气化学和物理学.....	(12)
迁移过程中的化学转化.....	(12)
通过降水清除污染物.....	(13)
区域性迁移与沉降的模拟.....	(13)
国际间的迁移情况.....	(15)
酸度趋势.....	(15)
降水 pH 值的长期趋势.....	(15)
酸性成分的累积.....	(18)
酸雨影响的利弊.....	(19)
酸雨对水生生态系统的影响.....	(20)
湖泊的酸化.....	(20)
对鱼类的影响.....	(21)

对植物的寿命和食物链的影响.....	(22)
对微生物和分解作用的影响.....	(23)
对其它水生生物的影响.....	(23)
酸雨对陆生生态系统的影响.....	(23)
对植物的影响.....	(24)
对土壤的影响.....	(25)
酸雨对材料的影响.....	(25)
酸雨 对人类健康的影响.....	(26)
减缓酸雨影响的措施.....	(26)
问题、所关注的事及今后研究重点简介.....	(27)
目前与今后的酸雨研究工作.....	(29)
美国能源部.....	(29)
美国环境保护局.....	(30)
美国电力研究所.....	(30)

第二部分

第一章 前言	(33)
酸雨及其测定方法.....	(33)
酸雨现象的发现.....	(34)
可能的影响.....	(36)
关于美国能源部与环境保护局的工作.....	(36)
能源部.....	(38)
环境保护局.....	(39)
第二章 来源	(41)
引言.....	(41)
SO _x 和NO _x 的天然源.....	(43)

SO _x 的天然源.....	(43)
NO _x 的天然源.....	(45)
SO _x 和NO _x 的人为排放源.....	(52)
数量及其分布.....	(52)
地区概要.....	(60)
历史资料.....	(63)
预测.....	(64)
局部排放源.....	(65)
加拿大的排放源.....	(71)
影响排放源排放的因素.....	(73)
燃烧因素.....	(73)
控制技术.....	(76)
其它因素.....	(78)
基本数据的质量.....	(79)
其它来源.....	(83)
对生成酸雨起作用的其它来源.....	(83)
氨.....	(83)
氯化物.....	(87)
协合效应.....	(90)
臭氧.....	(90)
二氧化碳.....	(92)
微粒.....	(92)
总结.....	(94)
第三章 大气迁移、转化与沉降过程.....	(95)
气象变化.....	(96)
平均流量的季节性变化.....	(96)
停滞状态的出现频率.....	(99)
大气化学和物理学.....	(101)

迁移中的化学转化.....	(101)
SO_2 转化成硫酸盐.....	(102)
NO_x 转化成硝酸盐.....	(104)
通过降水去除污染物.....	(106)
烟囱高度的影响.....	(108)
干湿沉降的相对作用.....	(109)
暴雨涉及范围内的和暴雨之中的酸度的变异性.....	(113)
沉降与降水量有关.....	(114)
城市网络内的空间变化.....	(114)
暴雨内部的时间变化.....	(115)
地形的影响.....	(116)
区域性迁移和沉降模拟的研究.....	(118)
太平洋西北实验室区域性模型.....	(118)
空间研究所欧洲区域性空气污染模型.....	(122)
先进的统计轨迹区域性空气污染模型.....	(127)
现代化区域性模型的总结.....	(132)
不确定性问题 and 有待改进的区域性迁移与沉降模拟.....	(133)
国际迁移问题.....	(134)
主要的气象条件.....	(134)
跨越边界的污染流估算量.....	(135)
国际性的研究.....	(138)
全球性的酸雨成分.....	(139)
地区同地区之间的差别.....	(140)
酸性降火的测量.....	(140)
背景.....	(140)
长期趋势.....	(142)
短期或季节性趋势.....	(148)
目前的监测.....	(150)

产生酸度的成分.....	(150)
对湖泊的监测.....	(151)
酸性成分的来源.....	(152)
评价来源的困难.....	(152)
非定量方法.....	(152)
模拟结果.....	(154)
酸性成分的局部来源.....	(157)
酸性成分的逐渐累积.....	(158)
酸在湖泊内的累积.....	(158)
地区对酸性降水的敏感度.....	(159)
测定令人满意的酸性物质负荷的模型.....	(161)
总结.....	(162)
第四章 酸雨的有害与有益的影响.....	(165)
引言.....	(165)
酸雨对水生生态系统的影响.....	(166)
湖泊的酸化.....	(166)
对鱼类的影响.....	(171)
对植物的寿命和食物链的影响.....	(175)
对微生物和分解作用的影响.....	(177)
对其它水生生物的影响.....	(178)
酸雨对陆生生态系统的影响.....	(181)
对植物的影响.....	(182)
对土壤的影响.....	(186)
酸雨对材料的影响.....	(189)
酸雨对人类健康的影响.....	(190)
总结.....	(192)
第五章 减缓酸雨影响的措施.....	(193)

减少排放量.....	(193)
对管理性选择方案的评价.....	(195)
石灰处理.....	(197)
第六章 问题、不确定性和需要深入研究的总结.....	(208)
第七章 目前及预定要进行的酸雨研究工作.....	(226)
美国能源部.....	(226)
美国环境保护局.....	(236)
酸沉降对水生和陆生生态系统的影响.....	(237)
酸雨对作物和森林的影响.....	(237)
关于 SO_2 、 NO_2 和酸沉降物的变迁、结果及其对以田纳西流域地区为代表的森林生态系统的影响的特征和定量分析.....	(238)
酸雨对陆生生态系统的影响.....	(238)
美国电力研究所.....	(240)

概 述

引 言

酸雨问题是目前宣传最广的环境问题之一。分布日益广泛的酸雨的潜在影响，要求人们对该问题进行认真的研究。通过对文献的评述可以看出，酸雨问题正在迅速地形成一门学问。然而，这种评述也指出了在认识酸雨问题方面存在着很大的而又应该加以缩小的差距。本书讨论酸雨现象的主要问题，并指出一些不确定性问题，同时还概括了美国政府各有关部门、机构在目前和将来的研究工作。

酸性降水及其测定方法

象雨水这样的溶液，其游离酸度是以其中存在的氢离子浓度来确定的，通常用pH值来表示，而pH值定义为氢离子浓度的倒数的对数。pH值的范围为0~14，当pH值等于7时溶液是中性的；小于7时，是酸性的；大于7时，是碱性的。由于pH值是取对数的结果，所以pH值每变化1个单位，溶液的酸度就相应变化10倍。因此，pH值为4时所表示的酸度就是pH值为5时酸度的10倍，是pH值为6时的100倍。

降水包括由大气中凝结并降到地面上的所有形式的水。通常，假定未被污染的降水的pH值为5.65，在实验室条件下含有二氧化碳的蒸馏水处于平衡状态时，其pH值与该值相同。所以，酸雨这一术语系指pH值小于5.65的降水。

大气中的污染物能以两种方式改变降水的pH值。从美国西部和中西部带来的土壤微粒往往呈碱性并且能够增大降水的pH值；相反，来自美国东部的土壤微粒一般呈酸性。

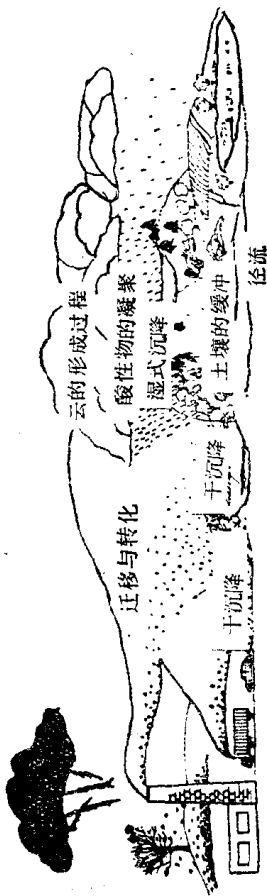


图1 在酸雨现象中大气系统和地面系统所起作用的示意图

这种酸性微粒的存在或者由这种微粒与气态硫酸或硝酸相互作用而生成的气溶胶均能降低pH值。

降水可以通过两种过程来清除大气中的气态物质与微粒：（1）清除过程，即大气中的物质并入云滴，云滴逐渐增大到一定程度后，就降落到地面上；（2）冲洗过程，即当雪或雨下降时，冲洗掉云层之下的物质。这两种过程都是酸性物质湿式沉降到地球表面的过程。在不下雨时，大气污染物质通过直接与地面植被接触和借重力沉降作用也能够被除去，这种过程称为干式沉降。这两种沉降对环境的影响是很难区分的。因此，人们通常说的酸雨都包括这两种沉降方式。

大气系统和地面系统的作用

图1描绘了形成酸雨的污染物在从天然的和人为的源向各受纳体迁移和转化的过程中，大气系统和地面系统所起的作用。这些污染物进入大气之后通过迁移扩散、转化

并沉降到地面上。这时酸性物质可能对植被产生有害的或有益的影响；可能加速岩石的风化或金属的腐蚀。酸性物质沉降之后，其酸性可以被碱性土壤缓冲或者通过渗漏和流入湖泊而被带走。因此，这将可能降低水的pH值并影响水生生态系统。

编排

本篇概述的以下部分和以后的各章节是按下述逻辑编排的：形成酸雨的物质的来源及其所产生的各种影响和为减轻酸雨而可能采取的措施；接着讨论了在认识酸雨现象方面的不确定性问题，并介绍了目前的研究工作及其发展情况。

形成酸雨的物质的来源

尽管人们认为，人为排放的硫和氮的空气污染物是形成酸雨的物质的主要来源，然而至今在单个污染源与区域性污染源之间，或者在污染源种类与位于下风处某一距离的受体区域之间尚未定量地确定出污染排放物与所测得的降水酸度之间的因果关系。造成这种情况的原因是组成酸性降水的复杂混合物在转化、迁移与沉降时都涉及到许多性质非常复杂的化学和物理过程。天然的形成酸雨的物质所起的作用也是很重要的。显而易见，需要做大量工作来跟踪污染物的排放、确定污染物的转化率和迁移率以及测定污染物的沉降速率，以便评价改变各种污染源对受体区域内酸沉降的影响。

SO_x 与 NO_x 的天然来源

为了估计人类对来源于单个污染源或区域性污染源的 SO_x 和 NO_x 的作用程度与分布，需要了解有关各种污染物的

天然本底水平。当对污染物的排放、大气转化、迁移、清除及排除进行估算时，一般的处理过程要涉及到污染物质在给定的空气体积内的质量平衡问题。当认为需要对自然排放过程进行估算时，对硫和氮的化合物体系的预算是特别有用的。尽管 SO_x 与 NO_x 的某些天然源的数量可能很大，但是其分布是全球性的；相反，人为的排放物则要集中的多。

通常定义 SO_x 的天然源，包括：来源于海洋的含硫酸盐的水雾，细菌分解有机体所产生的有机化合物、各种缺氧的水与土壤中的硫酸盐的还原产物、火山与森林火灾的产物。尽管对全球性和区域性硫的积存量进行过估算，但可靠的测量结果却很少。天然排放物的含硫量已经由以前的估算值，稳定地降低到约3800万吨/年。最新报道的估算值表明，排放的总硫量中约有三分之二是人类活动造成的。根据下面将要进行深入讨论的NEDS数据库的资料。如果比较人为污染源和天然污染源二者的作用，那么，可以发现：在 SO_x 的总排放量中，只有45%的量是人类的活动所致。然而，在北美东部，人为排放量占 SO_x 排放总量的90%以上。其它一些研究也证明，在欧洲一些大的地区内也有类似的水平。

NO_x 及有关的氮化物总量与全球性和区域性排放 SO_x 的估算值相比就更不清楚了，特别是天然排放源所导致的份额更是如此。全球氮化物的通量主要是根据实验测得的数据、小规模排放因素或运用质量平衡作外推，从而对未知污染源粗略估算得到的。由于天然污染源部分的估算量的易变性，所以，推算出的陆地与水中的 NO_x 的天然排放量与人为的 NO_x 排放量之比值的范围是15:1~1:1。对全球性 NO_x 天然排放量进行估算的结果表明。 NO 和 NO_2 的天然

陆地源和由雷电所形成的 NO_x -N对流层产物能够对总的 NO_x 本底起很大作用。看来，陆地系统中气态 NO_x 的主要来源似乎是硝酸盐类的化学分解。

SO_x 和 NO_x 的人为排放源

根据1977年“国家排放资料系统”(NEDS)的估算，美国1977年 SO_x 和 NO_x 的总排放量分别为3150万吨和2170万吨。表1给出了产生这两种污染物的主要污染源及其在国家排放量中所占的百分比。从表中可以看出，矿物燃料(煤和

表1 1977年美国人为产生的 SO_x 与 NO_x

排放量的详细分布

(单位: 百万吨)

主要污染源类别	SO_x 的排放量 (占美国排放量的百分比)		NO_x 的排放量 (占美国排放量的百分比)	
固定的燃料燃烧	24.9	(79.0)	11.0	(50.7)
煤	19.5	(61.9)	5.8	(26.7)
油	4.8	(15.2)	2.2	(10.1)
天然气	—	—	2.7	(12.4)
工业加工过程	5.6	(17.8)	1.0	(4.6)
原生金属	2.8	(8.9)	0.06	(0.3)
石 油	0.98	(3.1)	0.44	(2.0)
化学生产	0.87	(2.8)	0.19	(0.9)
矿 产 品	0.70	(2.2)	0.23	(1.1)
交通运输	0.86	(2.7)	9.4	(43.5)
汽 油	0.23	(0.7)	6.0	(27.6)
柴 油	0.39	(1.2)	3.1	(14.3)
总 排 放 量	31.5		21.7	

表2 美国SO₂和NO_x的区域排放量与人口的对比情形

美国环保局 所管地区	州 名	占美国总人口 的百分比 (%)	占美国SO ₂ 总量的百分 比 (%)	占美国NO _x 总量的百分 比 (%)
第一区	康涅狄格、缅因、 马萨诸塞、新罕布什、 罗得岛、佛蒙特、	5.6	2.1	3.4
第二区	新泽西、纽约、 波多黎各、维尔京群岛	12.9	5.3	7.0
第三区	特拉华、哥伦比亚特区、 马里兰、宾夕法尼亚、 弗吉尼亚、西弗吉尼亚	11.1	15.0	10.7
第四区	亚拉巴马、佛罗里达、 佐治亚、肯塔基、 北卡罗来纳、南卡罗来 纳、田纳西	16.3	21.5	17.5
第五区	伊利诺斯、印第安纳、 密执安、明尼苏达、 俄亥俄、威斯康星	20.6	29.0	23.0
第六区	阿肯色、路易斯安那、 新墨西哥、俄克拉何 马、得克萨斯	10.3	9.0	17.0
第七区	衣阿华、堪萨斯、 密苏里、内布拉斯加	5.3	6.6	6.5
第八区	科罗拉多、蒙大拿、 北达科他、南达科他、 犹他、怀俄明	2.9	2.9	3.7
第九区	亚利桑那、加利福尼亚、 夏威夷、内华达、 关岛、美洲萨摩亚	11.7	7.3	8.1
第十区	阿拉斯加、爱达荷、 俄勒冈、华盛顿	3.3	1.3	3.1

石油)的燃烧和工业过程(主要原生金属生产)是产生SO₂。

排放物的最大污染源。除了矿物燃料（包括煤、石油和天然气）外，交通运输产生的 NO_x 在美国 NO_x 排放总量中也占相当大的比例。这两种污染物的区域性分布情况示于表2。

虽然， SO_2 和 NO_x 的排放数量问题是重要的，但是，这些排放物在国家之间的分布问题，至少与酸雨问题具有同等重要的意义。从国家排放资料系统（NEDS）的资料发展而来的排放物密度图表明，大部分排放物出现在美国的东半部。

SO_2 与 NO_x 的排放趋势示于图2。虽然1970年至1977年 SO_2 与 NO_x 排放量的历史资料比四十年代、五十年代和六十年代的可靠，但是，从1960年至1970年，两种污染物的量都明显增加。1970年 SO_2 的排放量达到其最大值3210万吨/年；而1973年 NO_x 的排放量升到2510万吨/年。在四十年代和五十年代，由于用石油和天然气取代了煤，所以，大量增加的公共事业的污染排放物的部分已经由工业、居民和商业排放量的减少而得到抵消。从1940年到现在，交通运输、工业和公共事业是 NO_x 排放量增加的主要原因。

根据美国第二个全国能源规划（NEPI）中制定的今后能源方案，显然，在公共事业和工业所产生的 NO_x 与 SO_2 排放量分别继续增大或者相对稳定的情况下，即使对排放物严加控制，交通运输仍将是 NO_x 的主要来源。在第二个全国能源规划中， SO_2 的变化量要大得多，这是由于现有发电厂中的控制作翻新改进的不定因素所致。当然，这些估计在很大程度上要取决于为今后20年所设想的具体能源方案。截至1989年，除了美国东北地区环保局所管的三个联合地区（第一、第二和第三区）之外，其余地区的发电能力都要有相当大的提高（25%以上）。从历史上看，美国东北地区

SO_x 与 NO_x 的排放量已经在减少，从而说明，位于接近美国西部地区烧煤所产生的 SO_x 与 NO_x 在地区之间的上空迁移的范围可能是美国东北部一个重要的环境问题。

因为燃煤锅炉是 SO_x 排放物的主要来源，因此，煤的含硫量是一个重要因素。由于硫的完全转化，因此煤灰中的残存硫量很少，几乎全部的硫都以 SO_2 和 SO_3 的形式排放到空气中。存在过量氧是生成硫酸盐(SO_4^{2-})的条件，也是生成 NO_x 的一个重要因素。 NO_x 的量随着过量空气的减少而减少。锅炉的类型与燃料的种类对生成 SO_x 与 NO_x 也起重要的作用。例如，对于一定含硫量的燃料而言，燃油设备产生的 SO_x 排放量大于燃煤装置所产生的 SO_x 排放量。燃烧柴油会产生大量的硫酸盐是普遍的现象，这可能是柴油中微量金属的催化氧化所致。

SO_x 与 NO_x 控制技术的类型和使用程度对减少污染起着重要的作用。目前正运行的大部分废气除硫系统(FGD)已经被用于美国东部燃烧高硫煤的设备，其效率可达90%。为了减少流化床燃烧时产生的 SO_x 以及 NO_x 的排放，煤的清洗、干燥吸附废气除硫和流化床燃烧(FBC)技术正在引起人们的关注。

减少 NO_x 技术一般是指较多的改变设备的操作方法，而不是采用更多的设备。这些方法有：将冷的燃烧产物、蒸汽或水喷入火焰区内；降低燃烧空气的预热温度；火焰区散热；降低锅炉负荷；减少过量空气的燃烧；分阶段燃烧以及废气的循环。与老式的燃烧设备相比，上述方法的综合应用使得燃煤、燃油、燃气的锅炉产生的 NO_x 分别减少了37%、40%和60%。

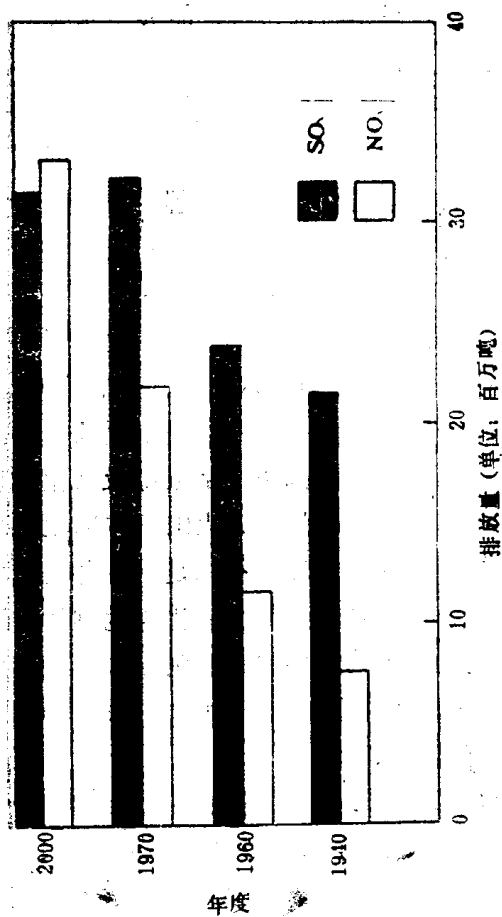


图2 SO_2 与 NO_x 的排放趋势

其它来源

除了主要来源之外，“次要”来源对酸雨的形成也起着重要的作用。氨一般是碱性蒸气，能够中和大气中的硫酸或硝酸，因而会增大雨和雪中的pH值。但是，由于氨可以溶解而生成铵离子（ NH_4^+ ），这种离子的存在可以加快大气中 SO_2 转化成亚硫酸并最终转化成硫酸的速率。大部分氨排放物是通过象有机物质的腐烂和分解、森林燃烧、陆地和海洋物质挥发这样的自然过程和生物过程进入大气的。而人为产生的氨排放量只占氨排放总量的一小部分。

根据典型的试样计算出来的美国东北地区雨水中的平均酸度如下：硫酸为62%、硝酸为32%、盐酸为6%。尽管雨水中盐酸的含量不大，但是，它却起着重要的作用。盐酸是一种强酸，人们尚未弄清酸雨中它的来源及其生成机理。氯化物的天然来源有大洋中的盐雾、火山气体以及上层大气的各种反应。人为产生的氯气和氯化物是在各种生产和操作过程中排放出来的，主要是在氯气和氯化氢的制造、运输和液化的过程中产生的。因为美国中部和阿巴拉契山脉所生产的煤中含有0.01~0.5%（重量比）的氯，所以发电厂在烧煤时也会将氯化物排入大气。

臭氧和其他光化学氧化剂在使 SO_2 与 NO_x 分别转化成硫酸盐和硝酸盐的过程中可以起一定的作用。大气中的二氧化碳通过其本身对本底pH值的影响，人们能够测定 SO_x 、 NO_x 、氨以及氯化物对雨水酸化程度的影响。虽然对上述这些物质可能发生的各种协同反应目前基本上还是一种推测与假说，但是，进一步的研究有可能揭示出这些反应对酸雨的影响。

响程度。

天然与人为的各种尘埃是生成或中和酸雨的另外一个因素。其中多种天然尘埃都呈碱性，能与大气中的强酸起反应而起到中和的作用。由此可以推断，呈碱性的燃煤锅炉飞灰也具有类似的作用。某些研究人员甚至认为，用微粒控制设备清除飞灰可能间接影响酸雨的生成。通过象五氧化二钒那样的金属化合物对 SO_2 的催化氧化或者存在大量水分时的吸附氧化作用，飞灰在酸雨生成过程中可能起着更为直接的作用。在燃烧残油时也会生成五氧化二钒，因而可能影响烧油发电厂产生的 SO_2 的命运。对于 SO_2 经过催化氧化成为硫酸盐(SO_4)的研究还需要做大量的工作，因为这一过程可能是 SO_2 转化成硫酸盐微粒的一个重要途径。 SO_2 与 NO_x 分别转化成更稳定的硫酸盐和硝酸盐微粒，可以延长它们在大气中的寿命，并且便于其迁移，因而可能影响酸雨的地区特性。

大气迁移、转化和沉降过程

人为的污染物排入大气的高度范围可以在数英尺（如汽车排气）到1000多英尺（高烟囱）。与此同时，天然排放源也排出大量的污染物。所有这些污染物的命运不但取决于扩散、迁移和沉降的物理过程，而且还取决于在排放源与最终受体之间所发生的复杂的化学变化。如果排出的污染物直接进入暴风雨，那么，它们停留在大气中的时间可能是短暂的，也可能延长至数天甚至几个星期。在后一种情况下，至少部分转化过的污染物的影响可以扩展到远离排放源数百英里甚至数千英里以外的地方。因此，测定可能的排放源对于所测试的酸度产生相对影响的那些方法尚处于初期探索阶段。