

酸 雨 及 其 环 境 影 响

江苏省环境科学研究所 大气组

酸雨及其环境影响

江苏省环境科学研究所 大气组

在大气环境中,除一些特殊地区外,(如受局部点源影响,在磷肥厂周围构成的HF污染;在汽车很多的城市,构成光化学污染等等),主要污染物是飘尘、 SO_2 和 NO_x 。迄今为止的研究表明,全球大气环境中60%的S来自人工源。以全球 SO_2 发射计算,若 SO_2 进入大气环境后,不从大气环境中除去,那么全球 SO_2 将以 $140\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{年}(\text{SO}_2)$ 的速度增加。事实上,以全球单位面积 SO_2 发射量较大的美国($3050\text{KgSO}_2/\text{Km}^2\text{年}$)为例, SO_2 浓度标准是 $40\mu\text{g}/\text{m}^3\text{SO}_2$ 。说明 SO_2 在大气环境中不是不变化的。现在已经清楚, SO_2 进入大气环境后,除经历扩散、传输等物理过程外,还经历了沉降、转化、洗出等等过程。 SO_2 在大气中转化的主要最终产物是硫酸(或硫酸盐)大气中的S分别以所谓干式沉降(即以 SO_2 气体,硫酸盐气溶胶等)和湿式沉降(即溶解于云、雨或雪中的 SO_2 ,硫酸盐作为云的凝结核或被降雨或雪洗除等)向地表转移。由于大气中酸性污染物的增多,使降雨酸化,即发生了所谓酸性雨($\text{PH} \leq 5.6$)污染,并已造成严重的环境影响。在美国东北部、加拿大、中北欧等地区尤为突出。酸雨已成为全球的重要环境问题之一。

酸雨的研究,涉及大气化学,大气物理,水化学,水生生态,陆生生态,湖泊学,土壤学等多种学科。主要研究内容是:1. 酸雨的形成及影响雨水PH的区域性或局部性环境因素;2. 酸雨对湖泊、水生生态、土壤、陆生植物及城市建筑的影响;3. 酸雨的采样、分析方法;4. 酸雨对策研究(包括源及其控制)。

下面简单地分别予以介绍:

一、酸雨的形成机制:

1. 酸雨的主要成份:

瑞典 Egnér 教授从 1946 年就建立了大气沉降物的监测网, 后来扩大到整个中北欧, 现有 50 多个监测点。廿多年的分析结果表明, 该地区降水中主要阴离子是 SO_4^{2-} 其次是 NO_3^- 、 Cl^- 、主要阳离子是 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 H^+ 。该地区在雨水中的离子平衡已经建立。见表一。

表一 雨水中主要成分				微克当量/升					
离子	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-	NH_4^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	H^+
浓度	69	18	31	31	15	8	7	13	52
总计	$\Sigma 118$				$\Sigma 121$				

D. Hendry 在 Florida 测定结果硫酸根占阴离子的 69% NO_3^- 占 23%, 我国几个大城市酸雨组成分析结果阴离子也以 SO_4^{2-} 为主。

2 硫酸根等主要离子的来源:

排入大气中的 SO_2 经过氧化, 变成硫酸或硫酸盐是大气中硫酸根的主要来源, 其氧化途径大致分为下述几种: 均相气相氧化, 为分子氧的光化学氧化, 为自由基氧化, 多相气相反应, 催化和非催化液相氧化, 在颗粒物表面进行的表面反应 等等。实际上, 总是某几个过程的综合结果。迄今为止的研究说明:

SO_2 光氧化速度

$$-\left(\frac{d(\text{SO}_2)}{dt}\right) h\nu \approx 10^{-7} (\text{SO}_2)$$

均相氧化总反应速度为

$$\left(\frac{-d[SO_2]}{dt}\right)_{\text{homo}} \approx 1.2 \times 10^{-6} [SO_2] \text{ 约 } 0.43\% \text{ h}^{-1}$$

液相氧化总反应速度为

$$\left(\frac{-d[SO_2]}{dt}\right)_{\text{aq}} \approx 5 \times 10^{-5} [SO_2]$$

SO_2 —颗粒表面氧化反应

$$\left(\frac{-d[SO_2]}{dt}\right)_{\text{particle}} \approx 0.1 - 10 \times 10^{-5} [SO_2]$$

SO_2 的氧化反应，主要是在液相（雾、云、雨滴）中进行的 SO_2 —颗粒表面氧化反应速度虽然较高，但因表面很快为反应产物复盖故实际上由表面反应转化的 SO_2 是少的。液相氧化，主要是液相的催化氧化。大气中存在的Fe、Mn及煤烟都是很好的催化剂 NO_x —CH光化学反应产物，亦加速了 SO_2 的氧化反应。

大气中的硫酸根还从海洋及其他天然来源。A. Martin等一些研究者提出，设 Na^+ 全部由海盐带来，并根据海盐中 $SO_4^{2-}/Na^+ = 0.25 \text{ g/g}$ ($Cl^-/Na^+ = 1.8$)，按此比例扣除后的 SO_4^{2-} （和 Cl^- ）为人工排放源造成。即所谓过量的 SO_4^{2-} 和 Cl^- 。

3. 大气中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 进入雨水：

大气中的硫和氮进入雨水，主要是 SO_2 （和 NO_x ）溶解在液相中，或在液相中被氧化到 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 作为云的凝结核（即所谓rainout），部分地是降雨时洗下的气溶胶或 SO_2 （即washout）。Hales提出了 SO_2 为雨滴洗出的基本理论，并据此建立了模型。 SO_2 的洗出过程用一阶方程式描述：

$$-\frac{dn}{dt} = \lambda_m$$

m : 污染物在大气中的质量

λ : 洗除系数

λ 与气溶胶的组成、粒度分布、雨水起始PH有关。硫酸盐气溶胶粒度小, 通常 $< 0.5\mu$ 故因洗除而进入降水的 SO_4^{2-} 是很少的。下图是降雨高度200 m, 雨速为 1 mmh^{-1} 用模型计算的 SO_2 洗除结果。

为研究硫酸盐进入大气中过程, 还对硫酸盐的粒度分布进行了测定, 并研究了云层中的液相组成, 进一步确证了 SO_4^{2-} 的形成及 SO_4^{2-} 进入雨水的途径。

4. 酸雨的源及控制对策:

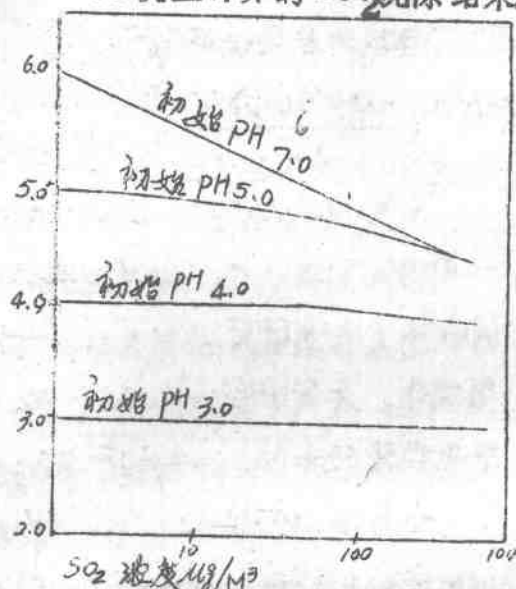
硫酸盐的生成与 SO_2 浓度、尘含量、相对湿度、接触时间等成正相关。从实验室和区域传输研究, 看不出酸雨中的 SO_4^{2-} 与局部 SO_2 浓度有明显的相关。美国电力研究所为寻求 (SO_4^{2-}) 与 (SO_2) 的相关性, 以寻求控制 SO_4^{2-} 浓度的计划没有取得成功。M. Fugas等研究了空气中的总硫X(SO_2 和硫酸盐中S之总和)和空气中总S中硫酸盐S的百分比y间的关系:

$$y = ax^b \quad a, b \text{ 回归系数}$$

在都市 a 是316~378之间 b 是-0.73~-0.83之间

在高尘区 a 是91~107之间 b 是-0.35~-0.49之间

他认为 $SO_2 \rightarrow SO_4^{2-}$ 的转化速度为气溶胶的组成所限制。他的结果也证明 SO_2 不与硫酸盐浓度相关。



从目前的研究水平及对酸雨机制的了解, 试图 SO_x 、 NO_x 的发射控制来控制酸雨的发展还缺乏充分的定量数据。但运用模型研究酸雨的源, 已得初步结果。

5. 影响雨水酸度的因素

我们已经知道, 影响雨水酸度的, 主要是强酸, 不是弱酸; 影响 H^+ 浓度的主要是 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 。同时, 我们还知道, 影响雨水酸度的, 是溶液中酸、碱中和作用的结果。具有一定 pH 值的雨水, 从高空降下洗除空气柱内的污染物质, 整个过程的结果, 确定了到达地面时的雨水酸度。

为计算酸度, 建立了不少经验公式, Hendry 等, 根据 Florida 的研究结果提出下述计算 H^+ 浓度的公式:

$$(\text{H}^+) = 0.56(\text{SO}_4^{2-}) + 0.29(\text{NO}_3^-) - 0.56(\text{Ca}^{2+}) - 0.36(\text{Mg}^{2+})$$

显然, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 浓度的增加, 或 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子浓度的减少均将导致 H^+ 浓度的增加。

Granat 根据欧洲监测网近廿年的数据分析得出结论, 认为硫酸盐浓度在该地区没有变化, 虽然雨水 H^+ 浓度增加了近 200 倍因此英国电力局的专家认为近年来酸雨的出现, 主要是由于阳离子的减少造成的。

二、酸雨的环境影响,

酸雨对环境的影响, 主要取决于酸雨的组成及受体的性质。在大多数情况下, 受体的缓冲容量, 决定了它对酸雨的耐受程度。酸雨的形成, 传输和环境影响比迄今已制定环境标准的任何一个物质都要复杂。其生态影响远未了解清楚。下面把研究的现状予以简单

介绍。

1. 土壤

酸雨对土壤的影响主要有两方面：(1) 酸雨对土壤养分的淋洗、土壤酸化和对陆生生态养分状况的影响；(2) 酸雨和土壤相互作用使雨水成分发生变化，进入湖泊或河流时影响淡水成分，进而影响水生生态。

由于土壤溶量较大，酸雨对土壤的影响一般要在几年到几百年才能观察出。Nyborg等估计了土壤酸化的速度，如 SO_2 以 $50\text{Kgyr}^{-1}\text{ha}^{-1}$ 的速度沉降，则10~20年间，土壤pH将下降一个单位。

酸雨的主要阴离子是 SO_4^{2-} 和 NO_3^- ，而S、N又是作物生长的主要养分。如果仅仅从土壤养分考虑，目前的沉降量是不大的。

2 对土壤微生物的影响：

土壤微生物在生态系里有重要功能，如N、P、S等主要养分的循环等。土壤酸化将大大影响微生物的生长、活性和数量。

如N是植物生长的主要养分之一，一切形态的N要转化到 NH_3 （氨化）和硝酸盐（硝化）才能被吸收。但pH低时，氨化受到阻碍。pH 3.5时的氨化率仅为pH 4.6时的一半。硝化对土壤pH更敏感，硝化的最佳条件是在碱性条件下。当pH=5.0时，硝化过程已微不足道了，但也有一些学者在某些土壤中，pH 3.9时，也曾观察到硝化现象。土壤酸化使微生物受影响进而影响到土壤有机物的分解。

由于酸雨使土壤酸化的过程是十分缓慢的，对土壤微生物群落虽有影响，但也可能自然选出耐酸或耐受性更好的微生物。目前还不清楚酸性沉淀物对土壤微生物的催化过程，如有机物分解、N转化、及森林生态系中养分的循环等等影响到什么程度？和影响速度有多大？

尚须进一步研究酸雨对不同微生物过程影响的定量资料。

3. 对水系的影响:

淡水酸化日益严重,在挪威、瑞典、苏格兰、美国东北部、加拿大等都出现了酸化的湖泊。大多数学者认为湖泊酸化主要由大气的酸性沉降物造成。硫的总沉降中32%是 SO_2 -S气体的干沉降,约16%是 SO_4^{2-} -S(气溶胶)。Henriksen用经验模式证明,湖泊酸化可以看作是大气的酸对水域滴定的结果,酸度与大气沉降物中的硫酸盐显著相关。挪威北部和加拿大的一些湖泊运用模型计算了酸化前的湖泊PH值。运用此模型于瑞典、西德、苏格兰、纽约东北的安府落达克山,安大东南等地的湖泊,成功地计算了酸化前的湖泊PH值。湖泊酸化的理论,也有一些学者提出了其他的假说。Rosenqvist综合地球化学、土壤学、人口变化和土地利用等提出了他的湖泊酸化模型,经七个学者验证,均未能证实。

显然,湖泊、河流酸化是个复杂的过程,首先是湖泊和水系的土壤基质构成,风化速度及与大气沉降物的相互作用等。根据Henriksen的模型,提出了年酸性沉降物的阈值限为PH4.6。

4. 对水生生态的影响

淡水酸化使水域微生物分解过程受阻,腐殖质的去除和养分循环过程都受到影响,在酸化湖泊中,有机质被积聚了,湖泊动物群落受影响。但浮游植物并不随PH的下降而减少,有的湖泊反而随PH的增加,透明度增加了。

受湖泊酸化影响最大的是鱼,PH<4.8时,湖泊就无鱼了。鱼消失的主要原因是血浆和组织中盐分的损失,及酸化的雨水从土壤中溶出了较多的Al,对鱼群造成严重威胁。地表径流的Al浓度可高达

1mg/l (Al) ，当 Al 浓度达 0.2mg/l ，大马哈鱼就受危害。瑞典两个酸化湖泊 $\text{PH } 5.0-5.5$ ， Al 浓度 0.5mg/l 大青鱼就死了。

须进一步研究当 PH 在 $5.0-6.0$ 的范围时，对不同鱼群影响的定量关系，以制定一项保护淡水渔业的对策。

5. 对陆生植物的影响：

对陆生植物的主要影响是（1）质量和数量的损失。（2）森林生物量的损失。（3）观赏植物美学价值受到破坏。（4）改变植物群落，进而影响食植物的动物群落、及数量等。

迄今的研究结果表明，不同物种的植物对酸雨的耐受程度差异很大，需要分类进行研究。酸性沉降物对植物的影响主要是暴露的叶面在温室里模拟了酸雨对廿七种作物的影响。萝卜、甜菜、胡萝卜、芥菜（地面部分），花椰菜等五种产量显著下降。影响萝卜产量下降的原因，不是 PH 值的大小，主要是其中所含的 SO_3^{2-} 的量。土豆、青椒、草莓、苜蓿等六种产量有增加。其余十六种还没有一定的结果。

酸雨使植物叶面的 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 硝酸盐、硫酸盐等很快被淋洗掉，但叶子营养水平与产量的关系，尚无定论。酸雨使叶面产生斑痕，在实验室里 PH_4 时，就能看到了。 $\text{PH } 3.1$ 时，叶面相当大比例的面积都出现斑痕。 $\text{PH} > 3.1$ 时，仅有 5% 的叶面面积出现斑痕。对于观赏植物和水果，这就要降低其出售价值。酸雨使植物组织受到破坏可能使其抗污染能力降低。

酸雨对森林生物量是否有影响，尚有争论。Tamm 认为，大气酸性沉降物对森林的生物量没有影响。而另一些学者从统计学研究

发现离大气酸性污染源远的地方，和在污染处生长的树有明显差别，其原因只能归因于大气污染。计算机模拟表明，要使森林生物量减少，叶面每年要破坏10~20%才会出现。从养分角度看：森林对N的需要量较高，而酸性沉降每年提供了40%的N的需要量，计算机模拟表明N的沉降与森林的生物量成正相关。

酸雨对森林和作物的影响，还不能下肯定的结论。尽管已有一些实验室结果，但在实际环境中还没有得到证实。因为影响因素很复杂，某一些树种生物量减少，另一些树种生物量可能增加，森林总的生物量可能没有什么变化。

6. 其他

酸雨还将腐蚀建筑物对文物古迹造成破坏，腐蚀织物和材料造成社会 and 个人的经济损失等等。

三、采样、分析：

1. 采样方法：在酸雨研究中，沉降网的设置须根据所制定的研究目的而定。一般应远离局部源，避免局部源排放物的干扰。有时，为了考察局部源的影响，也可在源附近，设置个别采样点。通常郊区的降水较市内偏酸。但有时也常在市内敏感受体或须保护地段设置采样点。

湿沉降（即雨、雪等）的收集，通常是用一个塑料制的锥形漏斗采样，下面连接到一个塑料瓶（收集器）上。塑料漏斗及塑料瓶的大小，应根据当地雨量的大小来确定。采样所用容器，使用前应用去离子洗净并吹干。采样系统平时应加盖，以防尘的干扰。下雨时，将盖打开，采样结束后，应即时清洗上盖以备再用。

干湿沉降总量的采样系统与上述相似，它不须上盖，收集器的

大小应根据雨量大小而定，一般每周收集样品一次。采样的周期里，如降过雨，在取样时应用雨水把采样器冲洗3~4次，冲洗液收入样品中。如采样周期里，没有降过雨，在取样时，用去离子水200~300ml将采样器冲洗3~4次，收集洗液待分析。

亦有一些自动控制的采样系统，可以分别收集纯湿样或纯干样。国内已开发这方面的技术。

地面尘对 SO_4^{2-} 影响较小，但对PH值影响较大。因此，采样系统应避免扬尘干扰。为防止雨水被房屋和叶面的尘污染，故采样点还应远离房屋、树林。

雨样收集后应立即过滤，放入塑料瓶中避光低温（5℃）保存，以防雨水中金属离子和微生物作用， SO_4^{2-} 和 H^+ 浓度发生变化，PH值测定最好在采样后立即进行。

采集气溶胶样品，一般仍用玻纤滤膜，但最好使膜片PH在6.5左右，以防(SO_2 转化影响) SO_4^{2-} 测定结果。

2 样品分析

在酸雨研究中，广泛使用离子色谱(IC)，它可测定 SO_4^{2-} ， NO_3^- ， NO_2^- ， F^- ， Cl^- ， PO_4^{3-} 及氨，碱土金属等。

除用离子色谱外， NO_3^- ， NO_2^- 可用Zn—Cd还原体系，用对氨基苯磺酸—α萘胺比色法测定。氯离子可用硝呋汞滴定法或离子选择电极法测定。氟离子可用离子选择电极法测定。碱金属或碱土金属用原子吸收或无火焰原子吸收测定，或用EDTA络合滴定法测定。 NH_4^+ 可用纳氏试剂比色法或离子选择电极法测定。

硫酸根的经典分析方法是比浊法，与此分析方法相近的还有氯钡酸钡($\text{BaC}_6\text{O}_4\text{Cl}_{12}$)硫酸根与它反应生成钡盐沉淀，在

530 μm 或 310、330 μm 处比色测定。近几年发展的新方法是 (PDA) — Br 法 (2-氨基伯啉比色法), PDA — Br 与 SO_4^{2-} 反应, 生成十分难溶的 (PDA) $_2$ — SO_4 , 然后将 (PDA) $_2$ — SO_4 在 500°C, 于惰性气氛下列解, 对列解产物 SO_2 进行比色测定。或将 (PDA) $_2$ — SO_4 硝化后进行比色测定。几种常用的硫酸根分析方法的比较见表二。

(PDA) — Br 法, 中科院环化所也已建立了分析方法, 但因试剂原料须进口, 用量少, 国内已停产, 故难于推广。

气溶胶水溶物所用分析方法与上述相同, 但膜片须用超声萃取, 取萃取液进行分析。

“酸雨”已成为世界范围的环境问题。酸雨研究已吸引了、大气化学、大气物理、土壤学、湖泊学、……等等科的科学工作的广泛兴趣。国内外发表的有关文献数量很大, 许多问题还没有结论, 尚待进一步研究。我省也已出现了“酸雨”, 正在开展研究。为此, 我们将酸雨的研究现况粗略地予以介绍。限于水平, 定有不少错误和不当之处, 请指正。

样 品	PH	(PDA) 2SO ₄ 裂 解	BaSO ₄ 称 重	BaSO ₄ 比 油	Ba 氯 丹 酸	(PDA) 2SO ₄ 硝 化
Baton Rouge _{la}	8.69	10.4±0.5	9.8	10.4±0.3	6.96±0.19	10.8±0.8
Garnavill _{La}	7.86	11.3±1.9	12.6	13.6±0.2	13.24±1.04	12.8±1.0
Kenner _{La}	9.61	54.9±1.9	52.8	54.4±0.8	46.80±0.84	53.0±1.9
Natchit _{Ch'es. La}	7.32	43.2±0.5	43.6	45.2±0.4	41.20±0.99	46.0±0.1
Diamond- head Miss	8.67	8.2±0.3	9.1	9.5±0.1	7.6±0.40	9.1±2.2

主要参考文献:

1. L. Granat; Atmo. Environ. vol. 12, no. 1-3,
p. 413 1978.
2. A. R. W. Marsh. 同上
3. Bohdan J. Gleviak.; Proceedings of the In-
ternational clean air conference. 1978.
P. 635
4. Dettev Moller; Atmo. Environ. vol. 14, no. 9
p. 1067, 1980
5. J. A. Garland; Atmo. Environ. vol. 12, no. 1-3,
p. 347, 1978
6. A. Martin et al.: Atmo. Environ. Vol. 12, no. 1-3
p. 1481, 1978
7. Lance S. Evens.: Water, Soil and Air pollution
vol. 16, no. 4, 1981
8. H. N. S. Schafer: Analy. Chem. vol. 39, no. 14, p. 1719, 1967
9. Purnendu K. Dasgupta et al.
Analy. Chem. vol. 30, no. 13, p. 1793, 1978
10. A. Henriksen: Nature 278, 542. 1979
11. R. M. Perhac: atmo. Environ. Vol. 12, no. 1-3
p. 641, 1978

12. M.Fugas, M.Gentilizza. 同上 P.335

13. Charles D.Hendry Partrickl, Brezonk Environ Sci
Tech. vol.14, no.7, 1980

