



酸雨

张光华 赵殿五等 编著



中国环境科学出版社

酸 雨

张光华 赵殿五等 编著

中国环境科学出版社

1989

内 容 简 介

本书介绍了酸性降水的化学过程与酸雨的组成；气象条件对酸雨的影响；大气中二氧化硫与氮氧化物的氧化过程；大气颗粒物在酸雨形成中的作用；全世界酸雨的分布状况与发展趋势；酸雨对农业生态、水生生态、森林生态、建筑材料的影响与世界各地防治酸雨的对策，并对我国防治酸雨的对策作了比较详细的论述。

本书可供环保、气象、农业、林业、工业等部门的技术人员、管理人员、科研人员、监测人员、计划经济人员和领导干部阅读。

张光华 赵殿五等 编著

责任编辑 李文湘

•

北京崇文区东兴隆街69号

北京顺义燕华营印刷厂

新华书店总店科技发行所发行 各地新华书店经售

•

1989年8月第 一 版 开本 787×1092 1/32

1989年8月第一次印刷 印张 8 7/8 插页 3

印数：1—2000 字数 197千字

ISBN 7—80010—360—9/X·209

定价：3.70元

前 言

酸雨是当代世界面临的重大环境问题之一。十多年前，酸雨还只是个别国家的局部性问题，但是，随着各国矿物燃料消费量的不断增加，排入大气中的硫氧化物、氮氧化物及其二次污染物的数量日渐增多，现在，酸雨的危害已不限于少数国家，而是在向全世界蔓延。

酸雨问题近年来之所以受到全世界的关注，是因为它的形成过程复杂、影响面广、持久和远距离输送。酸雨不仅使排放污染物的国家的湖泊、河流酸化，危害农业生态，水生生态，森林生态与建筑材料等，而且可以随风飘移到几百公里甚至几千公里之外去危害其它国家。因此，近十几年来，联合国环境规划署、世界气象组织与粮农组织等国际机构与许多国家都在大声疾呼，全世界都要防止酸雨的蔓延，提出对策，采取有效措施，作出切实安排，以便防止酸雨的危害进一步扩大。

我国近年来也出现了酸雨，国内的环保部门、气象部门与农业部门等，都在积极进行研究与监测酸雨在我国形成、分布与危害，并取得了一定的成果。本书包括了国内外近十几年来对酸雨的研究与监测结果，以供环保、气象、农业、林业、工业以及科学研究部门的技术人员、管理人员、监测人员以及计划经济人员参考。

参加本书编著的人员有赵殿五、熊际翎、徐渝（第一章）、龚丽珍、张光华（第二章）、张跃民（第三章）、张光华（第四章），全书由张光华同志审订。

由于作者水平有限，书中如有错误和不当之处，希望广大读者批评指正。

编 者

1988年3月14日

目 录

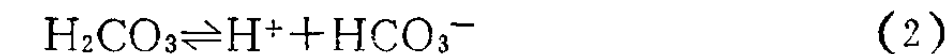
第一章 酸雨的形成和来源	(1)
第一节 背景区降水酸度和化学组成.....	(1)
第二节 酸雨的化学组成.....	(4)
第三节 云雾的酸度和化学组分.....	(11)
第四节 大气中硫的输送.....	(15)
第五节 气象条件对酸雨的影响.....	(25)
第六节 大气中二氧化硫与氮氧化物 的氧化过程.....	(29)
第七节 大气二氧化硫的云下降水洗脱.....	(36)
第八节 气态酸污染指数和总酸污染指数.....	(47)
第九节 大气颗粒物在酸雨形成中的作用.....	(51)
第二章 全球酸雨分布状况与发展趋势	(62)
第一节 酸雨的监测.....	(62)
第二节 酸雨的分布状况与发展趋势.....	(83)
第三章 酸雨对环境的影响	(119)
第一节 酸雨对农业生态系统的影响和危害	(119)
第二节 酸雨对森林生态系统的影响和危害	(159)
第三节 酸雨对水生生态系统的影响和危害	(187)
第四节 酸雨对建筑物和材料的影响和危害	(200)
第四章 防治酸雨的对策	(211)
第一节 硫氧化物的来源	(211)
第二节 氮氧化物的来源	(215)
第三节 北美、欧洲、日本防治酸雨的对策	(218)
第四节 我国防治酸雨的对策	(236)

第一章 酸雨的形成和来源

第一节 背景区降水酸度和化学组成

一、酸雨指标pH5.6的由来

在天然条件下，大气中的二氧化碳溶入纯净的雨水中，使雨水具有pH5.6左右的微酸性。这是考虑到二氧化碳与雨水中重碳酸根的平衡：



H_2CO_3 的二级离解一般不予考虑。(1)式和(2)式在25°C时的平衡常数为 $10^{-1.46}$ 和 $10^{-6.35}$ ，由此得：

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = 10^{-7.81}$$

$[\text{CO}_2]$ 为大气中 CO_2 的分压，等于 $3.16 \times 10^{-4} \text{atm}$ ，则：

$$\begin{aligned} [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] &= 10^{-7.81} \times 3.16 \times 10^{-4} \\ &= 3.16 \times 10^{-11.31} \end{aligned}$$

对于纯水，假定 HCO_3^- 仅来自大气 CO_2 ，且水离解的 H^+ 忽略不计，则 $[\text{H}^+]$ 与 $[\text{HCO}_3^-]$ 应相等，即

$$[\text{H}^+]^2 = 10^{-11.31}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-5.65}$$

$$\text{pH} = 5.65$$

如果大气受到酸性物质的污染，降水的pH值就会进一步降低。因此，一般把 $\text{pH} < 5.6$ 的降水称为人类活动造成的酸雨。

然而，即使在未受人类活动影响的天然条件下，除了二氧化碳，空气中还有其他的酸性和碱性物质，降水pH值也不一定是5.6。不同地区空气中酸碱物质有多有少，例如海洋大气中酸性气体较多，而干旱大陆大气中碱尘则较多。因此，未受人类活动影响的降水的本底pH值也就可能高于或低于5.6。

二、背景区降水的pH值和化学组分

为了估计人类活动对酸雨的贡献，需要知道在受人类活动影响之前降水的酸度和化学组成。为此目的，需在远离人烟的荒僻地区进行采样和测定。

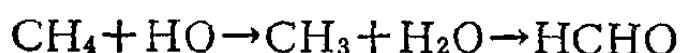
冰川和大陆冰盖的pH值通常都高于5。在格陵兰，由180年前雪形成的冰的pH值在6—7.6之间。另据报道，南极350年前冰的pH值为4.8—5.0。自1979年开始的全球降水化学研究计划在十个地点得到的结果见表1-1。考虑到这些地点仍然受到大气污染物长距离传输的影响，故认为天然降水的pH值应在5以上。1980年，瑞典组织了北极考察，在北纬 80° 以北地区测得降水pH值为5.12，并认为这是基本上未受人类活动影响的值。

表1-1中列出了 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 含量，可见主要的酸是硫酸。但是，在某些地区，有机酸对游离酸度的贡献较大。例如在委内瑞拉圣卡洛斯 (San Carlos)， H_2SO_4 和 HNO_3 对游离酸的贡献较小，只为18%和17%，其余的65%大部分是有机酸，主要为甲酸和乙酸。澳大利亚北部的凯瑟琳 (Katherine)，有机酸的贡献亦达40%。有机酸的来源是大气

表1-1 世界荒僻地区降水pH值和化学组份
(微克当量/L)

地 区	地 点	pH值	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	n
大 陆 海 岸	阿拉斯加	4.81	2.6	2.6	22
	委内瑞拉	4.81	2.6	2.6	14
	智利	5.30	4.4	0.5	23
	南非	4.56	30.0	18.8	8
	澳大利亚	4.69	3.8	4.9	125
海 洋	爱尔兰	5.01	12.0	5.2	28
	夏威夷	4.76	18.0	1.8	34
	南非	5.28	6.5	5.0	25
	印度洋	5.03	3.8	4.9	73
	百慕大	4.96	9.5	3.2	23

中的醛类。甲醛氧化生成甲酸，而大气中的甲醛可由甲烷氧化而成：



由这一点看，产生甲烷之类有机物质较多的地区，雨水中有有机酸含量也会较高。

在半干旱的大陆腹地，可能由于碱性土壤的中和作用，降水的天然pH值可能高于6，见表1-2。我国在一些远离城市、工业区的山顶的测定表明，降水pH值一般在6以上，只有少数旅游区例外，见表1-3。

1-2 世界大陆腹地降水月平均pH值

地 点	中 值	最 低	最 高
印度(9个测点)	7.5	5.8	8.9
大章克申, 美科罗拉多州	6.5	5.4	8.0
阿拉莫萨, 美科罗拉多州	6.8	5.0	8.2
圣安吉洛, 美得克萨斯	6.6	5.2	7.3

表1-3 中国一些山区降水平均pH值

地 区	地 点	年	平均pH	n
北 方	阿尔泰山, 新疆	1980.7—8	6.4	7
	泰山, 山东	1983.7	5.94	—
	黄山, 安徽	1980.9—12	6.84	—
南 方	衡山, 湖南	1982	6.4	—
	石塔山, 福建	1982.5	6.95	24
	庐山, 江西	1981—1983	5.41	—
	金佛山, 四川	1984.6—7	5.89	3
	梵净山, 贵州	1985.10—11	6.1	2

由此可见, 即使天然条件下, 世界上不同地区降水酸度也是不一样的。它决定于地面的自然条件, 可能主要是土壤的性质。不分地理区域, 一律以 $\text{pH} < 5.6$ 做为人为污染造成的酸雨, 显然是不合适的。应当针对当地地体条件来确定降水酸度的本底值。

第二节 酸雨的化学组成

一、酸雨的主要离子组份

对于酸雨, 只知道其pH值是不够的, 为了判断酸雨的形成和来源, 必须了解它的化学组成。在酸雨研究中, 一般是分析测定降水样品的以下一些离子组份:

阳离子: NH_4^+ , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , H^+

阴离子: SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , HCO_3^-

在 $\text{pH} < 5$ 的情况下, HCO_3^- 含量接近于零, 故酸雨样品一般不测定此项指标。

降水样品应维持电中性, 亦即阴、阳离子当量浓度应该

大致平衡，二者差值不应超过阳离子当量浓度的15%，国内外大量实例表明，测定上列一些离子，即可满足这一要求（表1-4）。因此，可以认为，这些离子可以代表酸雨的主要化学组份，没有重大的漏测。另外，还可根据这些离子计算理论电导率与实测电导率相比较。例如美国从588雨例计算得出的平均电导率为43.4 μ S/Cm，实测值为42.8 μ S/cm，相关系数为0.94。国内贵阳、重庆根据酸雨样品上列离子组份计算的理论电导率和实测电导率也是相当接近的，见表1-5。

表1-4 国内外降水离子组份含量（微克当量/L）

离 子	瑞典南部 70年代中	瑞典北部 1956	爱尔兰西部 1967	美国新罕 布什尔 1973—1974	贵阳城区 1982—1984	北京郊区 1984
H ⁺	52	4	1.6	114	84.5	0.87
NH ₄ ⁺	31	0	1	22	78.9	127.8
C _a ²⁺	14	35	76	10	231.2	78
N _a ⁺	15	7	930	6	10.1	13.9
K ⁺	3	3	24	2	26.4	18.2
M _g ²⁺	8	8	216	32	56.5	15.6
SO ₄ ²⁻	70	29	131	118	411	106
NO ₃ ⁻	31	0	1	50	21	27.7
Cl ⁻	18	10	1026	12	8.2	66.2
HCO ₃ ⁻	—	6	21	0	—	—
Σ (+)	123	57	1249	164	487.6	254.4
Σ (-)	119	45	1179	172	458.1	212.04

注：贵阳和北京的阴离子中应再计入F⁻，分别为17.9和12.1。

表1-5 我国西南地区酸雨的计算和实测电导率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)

地 点	计 算 值	实 测 值
贵阳, 城区	90.5	97.4
郊区	58.1	60.6
农村	20.3	20.0
重庆, 城区	74.1	67.4
郊区	54.9	60.8

二、酸雨中的强酸

酸雨中的强酸有硫酸、硝酸和盐酸三种。由于它们在水溶液中完全电离, 故对降水的游离酸度 (即pH值) 贡献最大, 在多数地区, 硫酸是主要的, 硝酸次之, 盐酸的贡献是很小的。美国认为东部酸雨中硫酸占65—70%, 硝酸占25—30%, 其它酸类不足5%。在美国西部, 通常是硫酸和硝酸各占一半, 而在某些西部城区硝酸可占80%。煤中含有氯化物, 燃烧时以氯化氢形式释放出来, 进入雨水后成为盐酸。在1954年以前, 由于烧煤, 英国舍费尔德、曼彻斯特地区雨水酸度主要来自盐酸。

三、酸雨中的弱酸

酸雨中还存在一定量的弱酸。弱酸指电离常数大大小于1的酸类 (表1-6)。酸雨常见的弱酸为有机酸 (甲酸、乙酸、乳酸、柠檬酸等), 布朗斯台德酸 (溶解态Al和Fe), NH_4^+ , H_2CO_3 等。由于这些酸在 $\text{pH} < 5$ 时几乎不电离, 所以它们对降水的pH值影响很小, 不超过10%。表1-6列出一些弱酸的电离常数, 表1-7为美国纽约州依萨加一个样品的弱酸对自由酸度的贡献。

表1-6 弱酸的电离常数

酸 类		pKa
弱	H ₂ SO ₃	1.9
	HSO ₃ ⁻	2.0
	Fe (H ₂ O) ₆ ³⁺	2.2—3
	HF	3.2
	有机酸	3—7
	Al (H ₂ O) ₆ ³⁺	4.9
	H ₂ CO ₃	6.3
	HSO ₃ ⁻	7.2
	NH ₄ ⁺	9.3
	HCO ₃ ⁻	10.3
强	HCl	~-3
	H ₂ SO ₄	~-3
	HNO ₃	-1

表1-7 各种酸对自由酸度的贡献

酸 类	浓度 (ppm)	H ⁺ (微克当量/升)
H ₂ CO ₃	0.62	0
NH ₄ ⁺	0.92	0
Al (溶解)	0.05	0
Fe (溶解)	0.04	0
Mn (溶解)	0.005	0
总有机酸	0.31	2.4
HNO ₃	4.40	39
H ₂ SO ₄	5.10	57
总 和		98

注：雨水样品pH4.01

四、降水中的碱

降水中的离子NH₄⁺、Ca²⁺、K⁺、Na⁺、Mg²⁺代表进入

降水的碱性物质，对酸起中和作用。它们的来源并不相同。

Ca^{2+} 、 K^{+} 、 Mg^{2+} 主要来自土壤中的碳酸盐。建筑业和燃煤也是 Ca^{2+} 的重要来源，特别是在城市中。 Na^{+} 主要来自海洋，因此一般情况下， Na^{+} 与 Cl^{-} 的当量浓度相接近（见表1-4），它们对降水酸度实际不起多少作用。

NH_4^{+} 的来源是大气中的气态 NH_3 。 NH_3 是大气中的唯一的气态碱，对酸雨的形成有着重要影响。 NH_3 的来源主要是土壤中的生物过程，氮肥挥发、牲畜排泄物也是重要来源。人为来源则有矿物燃料燃烧、城市生活废物。土壤中 NH_3 的挥发量随土壤pH值上升而增大。我国土壤pH值北高南低，因而大气中 NH_3 （表1-8）和降水中的 NH_4^{+} （表1-4）亦显示这一趋势。

表1-8 大气中 NH_3 部分测定结果

地 点	时 间	$\text{NH}_3(\text{ppb})$	样 品 数
北 京	1984.7	44	10
天 津	1984.7	22.8	4
贵 阳	1984.9	1.7	16
重 庆	1984.9	5.17	12
成 都	1985.9	4.8	2

五、降水中各种离子之间的相关性

降水中有些离子由于来源相同，相互之间存在着相关性。表1-9给出了美国的统计结果。 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^{+} 之间有较高的相关系数，可见它们主要都来自土壤。而 Mg^{2+} 、 K^{+} 与 Cl^{-} 之间亦存在相关性，这说明海洋也是 Mg^{2+} 和 K^{+} 的一个来源。由 SO_4^{2-} 和 NO_3^{-} 与 NH_4^{+} 有较高相关性，可推测

SO₄²⁻、NO₃⁻在进入降水之前主要以 (NH₄)₂SO₄²⁻或NH₄NO₃存在于大气中。

表1-9 美国降水中各离子之间的相关性

离 子	γ0.001
C _g ²⁺ : M _g ²⁺	0.83
C _a ²⁺ : K ⁺	0.65
M _g ²⁺ : K ⁺	0.68
N _a ⁺ : Cl ⁻	0.62
M _g ²⁺ : Cl ⁻	0.52
K ⁺ : Cl ⁻	0.52
NH ₄ ⁺ : SO ₄ ²⁻	0.61
NH ₄ ⁺ : NO ₃ ⁻	0.73
SO ₄ ²⁺ : NO ₃ ⁻	0.70

注：样品数110—153。

表1-10 贵阳城区降水中离子相关性

离 子	γ
N _a ⁺ : Cl ⁻	0.46
K ⁺ : Cl ⁻	0.99
N _a ⁺ : K ⁺	0.57
C _a ²⁺ : M _g ²⁺	0.67
C _a ²⁺ : SO ₄ ²⁻	0.14
M _g ²⁺ : SO ₄ ²⁻	0.51
NH ₄ ⁺ : NO ₃ ⁻	0.82
NH ₄ ⁺ : SO ₄ ²⁻	0.30

注：样品数34。

我国的情况（表1-10），总的看来，与表1-9列出的美国数据是相似的。但 SO_4^{2-} 与 NH_4^+ 的相关性不强，却与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 有较高的相关系数。

降水中的 H^+ 是所含酸碱相互作用后的产物。所以 H^+ 应与全部有影响的酸碱离子而非单一离子存在相关关系。

桂林市1983年降水化学数据经过统计分析，得出如下多元回归方程：

$$\text{pH} = 5.52 + 0.04\text{NH}_4^+ - 0.04\text{SO}_4^{2-} - 0.45\text{NO}_3^- + 0.24\text{Ca}^{2+}$$

式中各离子浓度以ppm计。统计检验表明，回归方程是高度显著的。回归系数显著性检验表明， SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 是影响雨水酸度的主要因子，而 NH_4^+ 和 NO_3^- 则不是。然而，如把pH值分别与各个离子进行一元线性回归，结果是均无相关性。

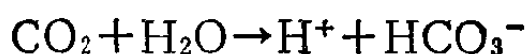
对贵阳市和重庆市的降水进行多元逐步回归分析结果也是这样，即 H^+ 的主要影响因子是 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 。对贵阳市的降水分析结果表明，影响 H^+ 的酸性因子，更确切地说，是 HSO_4^- 而不是 SO_4^{2-} （详见后面关于 SO_2 洗脱的内容）。

美国的降水在 H^+ 与 SO_4^{2-} 之间一般存在显著的相关关系说明 SO_4^{2-} 远比其他因子更为重要。但是，如果同时考虑 NH_4^+ 、 NO_3^- 则相关关系可进一步增强。

对降水化学数据的统计分析结果，除了引出 SO_4^{2-} 在国内外都是主要的酸之外，更重要的是，还说明了碱性离子在研究降水酸化时也是不可忽略的。

六、降水中的 HCO_3^-

大气中 CO_2 与水具有如下反应：



前面说过，在气溶 CO_2 平衡时，溶液pH为5.6。如果 H^+ 增

多，平衡即向左移动，此时 HCO_3^- 消耗 H^+ ，延缓 pH 的降低。到 pH 5.0， HCO_3^- 本身亦将消耗殆尽。

在近中性或碱溶液中， HCO_3^- 却又阻止溶液碱性的增强。由前已知

$$[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] = 10^{-11.31}$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

得
$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{OH}^-]} = 10^{14} \times 10^{-11.31}$$
$$= 490$$

这表明与大气 CO_2 平衡的 HCO_3^- 浓度为 OH^- 浓度的 490 倍。这是为什么酸雨较常见而“碱雨”却不多见的原因。燃煤产生的碱土氧化物 CaO 、 MgO 等，遇水生成 OH^- ，然后迅速与 CO_2 反应生成 HCO_3^- ，从而阻止了强碱性降雨的发生。

第三节 云雾的酸度和化学组分

降水除雨雪外，还包括雾、露和霜等。60年代以来，人们对酸性降雨和降雪研究的同时，也十分重视对云、雾等的研究。近年来，由于雾的强酸性以及它对一些高山森林生态系统的潜在危险性，引起了各国研究人员的极大关注，从而把对酸雾和云的研究推向一个高潮。

雾是由悬浮在返地面的液态气溶胶组成的胶体系统。但在一些高山上，许多雾实际上是等高度上的层状云。雾滴极其微小，总的接触面很大，极易吸附各种类型的污染物，致使雾有很高的酸度和离子浓度。研究不同地区和高山的酸雾，有利于进一步了解空气污染物与降水酸化之间的关系。

一、云雾的酸度

许多研究者的测定表明，雾水比雨水的酸度更大。霍夫曼