

酸雨的形成

蘇賢錫

國立臺灣師範大學物理系

一、大氣中酸性物質的行爲

雨或雪，甚至雲或霧，究竟含有怎樣的酸？世界主要污染地區的降水，其離子濃度高低依序是硫酸離子(SO_4^{2-})、硝酸離子(NO_3^-)與氯離子(Cl^-)。假定這些離子是各酸的指標，那就可以說降水中酸，其含量多寡依序是硫酸(H_2SO_4)、硝酸(HNO_3)與鹽酸(HCl)。根據日本降水中化學成分的測定結果，已知在氮氧化物(NO_x)的排出量較多的東京一帶，降水中 NO_3^- 濃度較其他地區為高，而 NO_3^- 濃度與 SO_4^{2-} 濃度的比值，則因地點與季節而異。

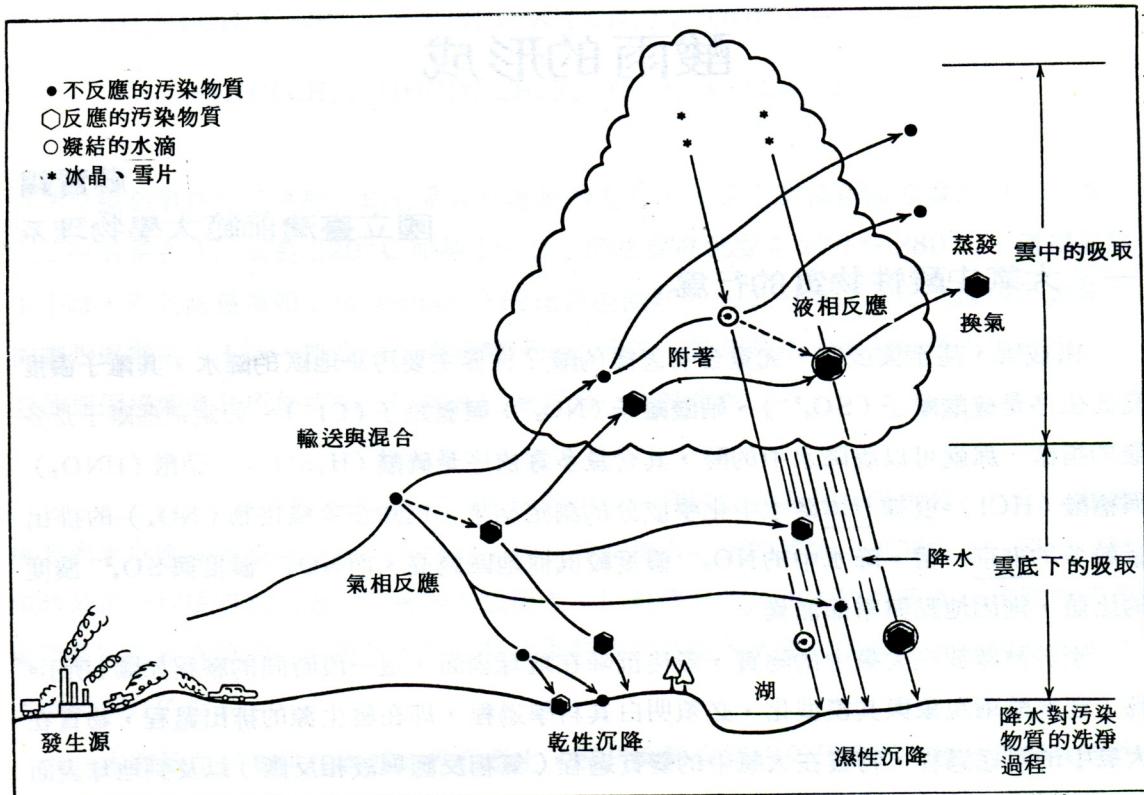
至於被釋放在大氣中的物質，最後沉降在地球表面，這一段時間的歷程如圖1所示。為了理解酸雨現象與其模型化，必須明白其科學過程，即在發生源的排出過程，物質在大氣中的輸送過程，物質在大氣中的變質過程（氣相反應與液相反應）以及到地球表面的沉降過程（濕性沉降與乾性沉降）。

首先，參考表1，來思考發生源。 HCl 是一次污染物質，因垃圾焚燒而直接以氣體

表1 降水所含主要離子的發生源

發 生 源		SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	NH_4^+	Ca^{2+}
自然起源	海	●		●		●
	火	○		○		
	土	○		○		
	微	○	○		○	○
	生	○	○			
人為起源	工	○	○	○	○	○
	汽	○	○	○	○	○
	垃	○	○	○	○	○
	圾	○	○	○	○	○
	道	○	○	○	○	○
排出時的主要物質		SO_2	NO_x	HCl	NH_3	CaO CaCO_3

●表示以海鹽粒子被釋放在大氣中，點或圈的大小，表示相對量



圖一 釋放在大氣中的污染物質之輸送、變質與沈降經過

釋放在大氣中。但 H_2SO_4 與 HNO_3 是二次污染物質，係因煤或石油的燃燒而釋放的氣體中所含硫氧化物 (SO_x)、二氧化硫 (SO_2) 或氮氧化物 (NO_x) 的一部分在大氣中氧化的。

這些酸性物質在自然界也存在著。火山也大量噴出 SO_2 ，然後變成 H_2SO_4 。另外，從海洋中由微生物發生的硫化合物也是在大氣中變成 SO_2 ，而最後還是變成 H_2SO_4 。此外，有些火山不但噴出 SO_2 ，而且噴出 HCl 。另一方面，甲酸 ($HCOOH$) 與乙酸 (CH_3COOH) 等有機酸，雖是微量，也含在降水中，而在 SO_4^{2-} 與 NO_3^- 濃度較低的熱帶乾淨地區，降水中的 H^+ 濃度，其中數十%可能來自這些酸。這些有機酸，有些是植物直接釋放的，但大多數是烴的光化學反應所生成的物質。順便一提，一般所謂酸雨，是定義為 pH 值 5.6 (而非 7.0) 以下的降水，但這是因為存在於自然界大氣中的大約 340 ppm 二氧化碳 (CO_2) 溶於水滴而成爲碳酸 (H_2CO_3) 的緣故。

污染物質沉降在地球表面的過程，不僅是經由降水而已。縱然沒有降水時，物質也

不斷地沉降在地球表面，這現象定義為乾性沉降，以區別雨雪的濕性沉降（見表 2）。

表 2 大氣中的物質沉降在地球表面的過程

沉降性質	落下所致沉降	附著所致沉降
濕性沉降	雨、雪、雹	雲、霧
乾性沉降	粗大粒子 (粒徑 $2 \mu\text{m}$ 以上)	氣體、微小粒子 (粒徑 $2 \mu\text{m}$ 以下)

氣體或微小粒子的乾性沉降量，其實際測定非常困難，通常都是以計算來推測，但有時其值竟然比得上降水所致的沉降量。因此，由酸性物質對生態系的影響這觀點來看，乾性沉降量也極其重要，今後亟待加強調查研究。此外，山岳地帶常為雲霧所籠罩，故雲霧所致的濕性沉降量，其測定也是很重要。

在大氣中生成的酸性物質，其中一部分在途中被中和，因此，在地上測定的降水或氣溶膠中的 SO_4^{2-} 或 NO_3^- ，並不是全部以酸的形態來存在。大氣中有土壤所產生的氨 (NH_3) 氣，而且土壤中含有氧化鈣 (CaO) 大約 1%。因為這些物質會溶於水而產生氫氧離子 (OH^-)，所以具有將酸中和的作用。另外，礦物（或來自混泥土道路的垃圾）所含的碳酸鈣 (CaCO_3) 會溶於酸，同樣具有中和作用。含有這些鈣的粒子，因風吹而飛散在大氣中，却與 NH_3 一起被降水所吸收，再度沉降在地表，而提高降水的 pH 值。另一方面，大氣中的 H_2SO_4 與 NH_3 反應成為 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，常常被中和後再被雲粒所吸收。因此，即使起初有很多酸性物質，如果途中吸收很多具有這種中和作用的物質，則降水在地表的 pH 值將升高。因此，要對降水的酸度作綜合性討論時，僅靠 pH 值是不夠的，必須掌握 $[\text{nss } \text{SO}_4^{2-}]$ 和 $[\text{nss } \text{NO}_3^-]$ （ nss 代表來自非海鹽）或 $[\text{NH}_4^+]$ 和 $[\text{nss } \text{Ca}^{2+}]$ 的量。此外，科學家已知降水中 NH_4^+ 在土壤中會引起土壤的氧化，故由生態系所受的影響來看， NH_4^+ 也可以視作重要的物質。

由圖 1 知，酸雨是主要經由雲的媒介而成，這一點和光化學烟霧（即 $\text{O}_2 + \text{N}_2 \xrightarrow[\text{照光}]{\text{h}\nu} \text{NO}_x$ ）不同。因此，為了明白酸雨的形成歷程，不啻要考慮氣相反應，同時也要考慮水滴中的液相反應所致的氧化過程。

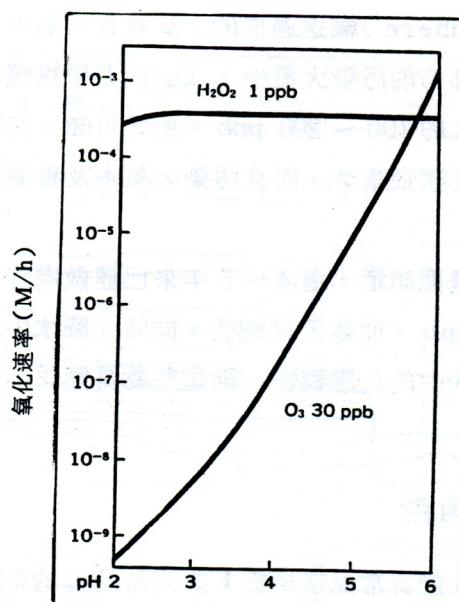
二、 SO_2 與 NO_x 在氣相與液相的氧化反應

一般而言，化學反應可在氣相、液相及固相中進行，但在降水的酸化問題上， SO_2 的氧化反應是液相較氣相為重要，而 NO_x 則氣相反應較為重要。表 3 顯示 SO_2 與 NO_x 的主要氧化反應。 OH 自由基是在白天的光化學反應生成的，因為它容易和各種物質發生

表 3 SO_2 與 NO_x 在大氣中的氧化反應

1 次污染質	氣相反應	液相反應
SO_2	$\left. \begin{array}{l} \text{SO}_2 + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{HSO}_2 + \text{M} \\ \text{HSO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{HO}_2 \\ \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (粒子)} \end{array} \right\} (1)$	$\begin{aligned} \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} &\rightleftharpoons \text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{H}^+ \\ &\rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \\ [\text{S(IV)}] &= [\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}] \\ \text{S(IV)} + \text{H}_2\text{O}_2 &\rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 [\text{S(V)}] \quad (3) \\ \text{S(IV)} + \text{O}_3 &\rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 [\text{S(V)}] \quad (4) \\ \text{S(IV)} + \text{O}_2 &\xrightarrow{\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}} \text{H}_2\text{SO}_4 [\text{S(V)}] \quad (5) \end{aligned}$
NO_x	$\left. \begin{array}{l} \text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2 \\ \text{NO} + \text{RO}_2, \text{HO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{RO}, \\ \text{OH} \\ \text{NO}_2 + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{M} \end{array} \right\} (2)$	$\begin{aligned} \text{NO}_2 + \text{O}_3 &\rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2 \\ \text{NO}_2 + \text{NO}_3 &\rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_5 \\ \text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) &\rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{NO}_3^- \end{aligned} \right\} (6)$

反應，所以它在大氣化學上是非常重要的物質。 SO_2 與 OH 的反應導致的 SO_2 之氧化，其速率在夏天的白天達到最高值。另一方面，大約 10 年前英國 S.A. Penkett 等人做過雨水樣品的實驗，首次報導 H_2O_2 (以及 O_3) 所致 SO_2 的氧化反應速率，在液相遠較氣相為快。於是科學家推測， SO_2 的氧化反應主要是發生在雲粒中，因此，在粒徑只有數十 μm 的小雲粒中所發生的化學反應，要探討這種反應的雲化學 (cloud chemistry) 終於成為酸雨形成過程的關鍵課題。而後，在 1980 年代，雲化學的進展，無論是在理論，室內實驗或野外調查方面，均有顯著的成果。 SO_2 的液相反應，其氧化速率的計算例如圖 2 所示。圖 2 是 H_2O_2 、 O_3 及 SO_2 在大氣中的濃度分別為 1 ppb 、 30 ppb 及 1 ppb ，溫度為 25°C ，而雲水量為 $1 \text{ cm}^3/\text{m}^3$ 的情形。由圖可見，氧化速率隨水滴的 pH 值而變， pH 值小於 5.6 時， SO_2 與 H_2O_2 的反應較 SO_2 與 O_3 的反應速率為大，



圖二 O_3 (30 ppb) 與 H_2O_2 (1 ppb) 所致 $\text{S}(\text{IV})$ (1 ppb) 在不同 pH 值相中的氧化速率

而 pH 值大於 5.6 時， SO_2 與 O_3 的反應速率反而較大。此外，以金屬離子為觸媒的氧化反應〔表 3 中的(5)〕，在降水中其平均濃度範圍內，遠較 H_2O_2 與 O_3 為小。

NO_x 的各種氧化反應，以 NO_2 與 OH 的氣相反應較快，其氧化速率在夏天的白天達到最高值，遠較氣相中的 SO_2 氧化速率為大。正如截至目前的許多測定結果所示，氣態 HNO_3 是光化學烟霧中所生成的二次污染物質，被雲粒吸收而變成酸。另一方面， NO_x 在液相反應中生成酸的過程，科學家所推測如表 3 (6) 所示的一系列反應。但和 NO_2 一樣， NO_3 與 N_2O_5 也因陽光而分解，故在水滴中以這些物質來生成酸，僅限於有日照的夜間，或雲層較厚而日照量減少的白天始能進行。這些物質氧化 NO_x 的速率，科學家推測較氣相中為小。

可是， OH 、 H_2O_2 與 O_3 雖然不是酸性物質，却是能夠引起 SO_2 與 NO_x 的氧化反應之氧化性物質（所謂氧化劑），同時， O_3 是會直接傷害樹木或植物的物質。 OH 是因 O_3 或醛等的光解而生成，白天其濃度變高，而夜間則消失。 H_2O_2 是由甲烷或非甲烷烴 (NMHC) 的氧化過程中所生成的 HO_2 基來造成的，其反應如下：



因此，在光化學烟霧中， H_2O_2 的濃度變高。又因對流層 (troposphere) 的 O_2 主

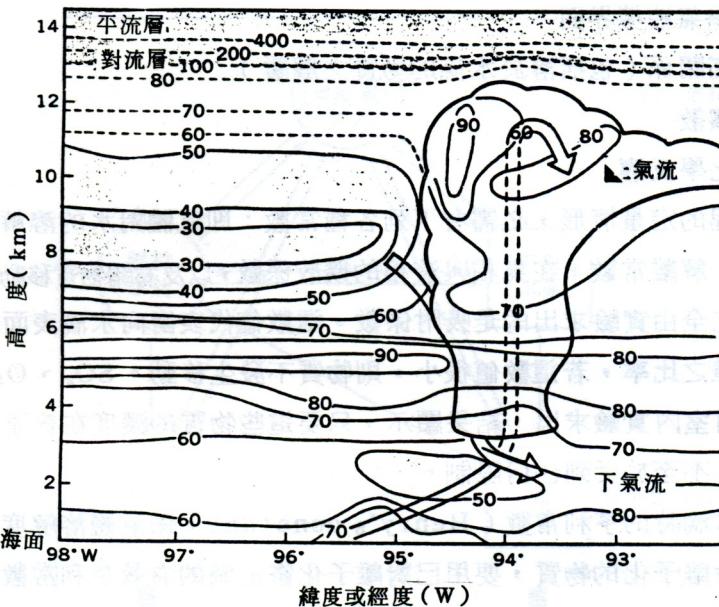
要是從臭氧平流層 (stratosphere) 輸送過來的，故背景大氣中的存在量大約 10 ~ 50 ppb。另外，衆所週知，在都市的污染大氣中， O_3 因非甲烷烴與 NO_x 的光化學反應而生成。這 O_3 的濃度較高，大約 100 ~ 200 ppb。由此可知，在降水所含的酸之生成過程中，不僅是無光時的化學反應很重要，而且污染大氣中及整個對流圈大氣中的光化學反應也很重要。

H_2O_2 在氣體或降水中的濃度測定，這 4 ~ 5 年來已經做過許多次。氣體的濃度，在夏天的測定值多半是 1 ~ 2 ppb，而冬天則變低。同時，降水中的濃度也是夏天高而冬天低。若 SO_2 與 H_2O_2 在水滴中的反應較快，則這些物質應該不能以高濃度來共存才對。

三、雲在大氣化學上的角色

且從物理化學的立場來看我們日常見慣的雲。雲是雨或雪的先驅物質，自古以來氣象學中就有雲物理學 (Cloud physics) 這門學科。但從大氣化學的觀點來看時，雲有下列角色。

- (1) 大氣中的氣溶膠當做雲或冰晶的核。在污染大氣中生成的 $(NH_4)_2SO_4$ 或 NH_4NO_3 ，或含有 H_2SO_4 的吸濕性氣溶膠是有效的雲核，一旦到達凝結高度，水蒸氣就凝結在這些氣溶膠而變成雲粒。
- (2) 大氣中的氣體或氣溶膠被雲粒所吸取，其一部分因雲粒中的化學反應而變成其他物質。
- (3) 從地表附近被搬運到對流性雲 (例如積雨雲) 的物質，因在雲中沿鉛直方向被搬運，故與無雲狀態時相較，物質的分佈情形迥然不同 (見圖 3)。圖中，數值單位是 ppb，虛線部分是估計值，粗實線是積雨雲的位置，而粗箭號表示積雨雲附近的上升氣流與下降氣流。圖 3 顯示 O_3 在大氣中的分佈情形，雲顯然將大氣境界層的物質 (O_3) 輸送到上空，使物質重新分佈，將部分地區的污染物質擴散到廣大地區。
- (4) 雲一蒸發，雲粒中的物質就變成氣體或氣溶膠而被釋放在大氣中。這時釋放的物質與雲粒吸取的物質不一樣，例如雲粒吸取 SO_2 而蒸發時則釋放硫酸鹽粒子。然後這些粒子再度成為雲核，被雲粒所吸取。
- (5) 在伴隨降水的雲中，雲粒的一部分變成雨滴而沉降到地上，而從大氣中被除去，但沉降到地上後，對地球表面的生態系作複雜的影響。



圖三 三架飛機在美國俄克拉荷馬市所測定積雨雲及其周圍大氣中 O_3 的分佈，數值的單位為 ppb。粗線為積雨雲的位置，細線為等 O_3 線，虛線為估計值。

現在，針對(2)來討論。雲粒是以水或冰的形態而存在，但此處將以液相的水雲作為對象。雲粒是雲粒中化學反應的重要介質，具有下列性質。

- (1) 其含水量較乾淨地區的氣溶膠多 1 萬~ 10 萬倍。
- (2) 雲粒的粒徑大約 $1 \sim 100 \mu m$ ($1 \mu m = 10^{-6} m$)，而大多數是 $10 \mu m$ 左右。因此，被吸取的物質非常容易擴散。
- (3) 雲存在於對流層大氣中的廣大部分，覆蓋地球表面一半左右。
- (4) 雲的壽命多半較化學反應時間為長，大約數十分到數小時，有時甚至更長。
- (5) 就非常容易溶於水的 H_2SO_4 或 HNO_3 的生成而言，水的存在本身就是熱化學的一種推進力。

現在，一般人眺望雲時，常常以為有雲的空間全部被雲粒佔據。然而，事實上在 $1 m^3$ 空間的雲水量只有 $0.1 \sim 1 g$ ，而雲水量為 $1 g/m^3$ 時，整個雲粒體積不過雲空間的 100 萬分之 1 而已。換言之，雲空間幾乎被空氣佔據，而從地表附近被搬運到這空氣中的污染物質隨即被雲粒所吸取，並且進行化學反應。

圖 1 表示物質在數十公里到數百公里的大氣中之輸送過程與變質過程的巨觀行為，但氣體被 1 個雲粒吸取的微觀行為，包括下列幾個階段的氣液相反應。

- (1) 氣體從氣體所充滿的空間擴散到水滴表面。
- (2) 物質移動通過氣液界面
- (3) 迅速建立平衡關係（包括溶於水滴的物質之解離）
- (4) 物質在液相擴散
- (5) 在液相發生化學反應

要明白整個過程的定量情形，必需有下列各種常數：即氣體對水的溶解度，反應速率常數，平衡常數，解離常數，在氣相與液相的擴散係數，以及有關物質移動的吸附係數。這些常數中，尚未完全由實驗求出的是吸附係數。這數值代表衝向水滴表面的氣體中，被水滴所吸取的氣體之比率，若這數值很小，則物質不發生移動。 SO_2 、 O_3 及 H_2O_2 的吸附係數，最近已由室內實驗求出，結果顯示，只要這些物質的濃度在普通一般範圍內，物質可以順利移動，不至於受到任何限制。

至於氣體溶於水滴時的亨利常數（Henry's constant，係氣體溶解度的指標），業已求出。溶解後會離子化的物質，要用已對離子化修正過的有效亨利常數，而這常數因 pH 值而異。就 HNO_3 、 NH_3 與 H_2O_2 而言，這常數很大，進入雲中的氣體，幾乎全被雲粒所吸取。但就 SO_2 而言，這常數很小，故僅其一部分被雲粒所吸取。此外， NO 與 NO_2 的這常數均較 SO_2 為小，所以幾乎不能被雲粒所吸取。

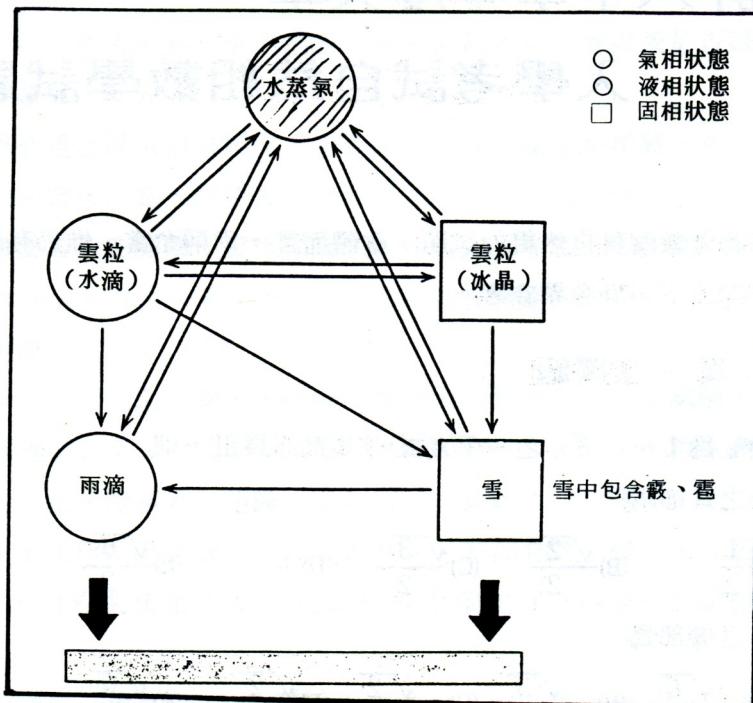
四、雲水化學成分的測定

然則，雲中的實際狀況何如？1980 年代，美國與加拿大常常以飛機飛行雲中來測定雲水或雲空間空氣中的氣體或氣溶膠。研究結果顯示，雲水的 pH 值較雨水為低，而雲水中的離子濃度則較雨水為高。另外，雲底部的雲中與雲底部下方的大氣中之總 SO_4^{2-} 濃度比較起來，則多半是前者的濃度較高，可知 SO_4^{2-} 可能是在雲中生成的。此外，雲水中的 H_2O_2 濃度高時， S(IV) 的濃度低，而 S(IV) 的濃度高時， H_2O_2 的濃度低。這些事實表示， SO_2 在雲粒中與 H_2O_2 發生反應而被氧化成爲 H_2SO_4 。

另一方面，科學家也已知，雲中的 NO_3^- 主要是因爲氣態 HNO_3 被雲水所吸取的結果，但在冬天層雲中，可能於水滴中發生如表 3 的反應(6)而生成 HNO_3 。

五、今後的研究課題

如上所述，雲的存在對酸雨現象非常重要，但是截至現在，僅僅討論雲粒（水滴）。然而，降水現象不是只有液相（見圖 4），一般過程是由冰晶變成雪，而氣溫 0°C 以上



圖四 雲中水分子的相變化過程

時溶解變成雨滴（但暖雨時，雲粒水滴能夠直接變成雨滴）。另外，大氣中的 H_2O 在氣相，液相及固相之間作複雜的變化，因此， SO_2 、 NO_x 、 HNO_3 與 H_2SO_4 等物質也可能是一面在這些相之間移動，一面發生氧化反應。據說化學反應發生在兩極地區平流層的冰晶上，對臭氧層的破壞頗有影響。

關於冰晶與雪片吸 取污染物質及其氧化反應的研究，比水滴的研究來得遲，可以說是剛剛起步。此外，陽光照到水滴時的液相光化學反應，其他液相在水滴中的反應， H_2O_2 的生成反應等，仍然不大清楚，都是今後的研究課題。

參考資料

鶴田治雄，「現代化學」，NO. 233，16 東京化學同人（1990）。