

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，但大多數是經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) 溶於水滴而成為碳酸 (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 μm 以上)	氣體、微小粒子 (粒徑 2 μm 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 一起被降水所吸取，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取。因此，即使起初有很多酸性物質，如果途中吸取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 $[\text{nss SO}_4^{2-}]$ 和 $[\text{NO}_3^-]$ （nss 代表來自非海鹽）或 $[\text{NH}_4^+]$ 和 $[\text{nss Ca}^{2+}]$ 的量。此外，科學家已知降水中的 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 $\text{O}_2 + \text{N}_2 \xrightarrow[\text{照光}]{h\nu}$ NO_x ）不同。因此，為了明白酸雨的形成歷程，不管要考慮氣相反應，同時也要考慮水滴中的液相反應所致的氧化過程。

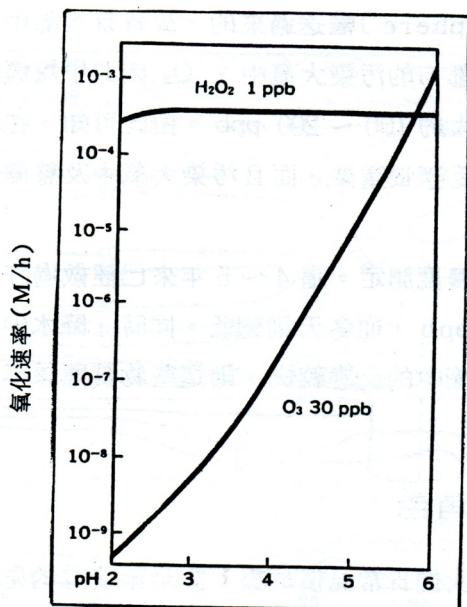
二、SO₂ 與 NO_x 在氣相與液相的氧化反應

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，SO₂ 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 SO₂ 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 SO₂ 與 NO_x 在大氣中的氧化反應

1 次污染 物 質	氣 相 反 應	液 相 反 應
SO ₂	$\left. \begin{aligned} \text{SO}_2 + \text{OH} + \text{M} &\rightarrow \text{HOSO}_2 + \text{M} \\ \text{HOSO}_2 + \text{O}_2 &\rightarrow \text{SO}_3 + \text{HO}_2 \\ \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} &\rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{粒子}) \end{aligned} \right\} (1)$	$\begin{aligned} \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} &\rightleftharpoons \text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{H}^+ \\ &\rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \\ [\text{S(IV)}] &= [\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{HSO}_3^-] + \\ &[\text{SO}_3^{2-}] \\ \text{S(IV)} + \text{H}_2\text{O}_2 &\rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 [\text{S(VI)}] \quad (3) \\ \text{S(IV)} + \text{O}_3 &\rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 [\text{S(VI)}] \quad (4) \\ \text{S(IV)} + \text{O}_2 &\xrightarrow{\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}} \text{H}_2\text{SO}_4 [\text{S(VI)}] (5) \end{aligned}$
NO _x	$\left. \begin{aligned} \text{NO} + \text{O}_3 &\rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2 \\ \text{NO} + \text{RO}_2, \text{HO}_2 &\rightarrow \text{NO}_2 + \text{RO}, \\ &\text{OH} \\ \text{NO}_2 + \text{OH} + \text{M} &\rightarrow \text{HNO}_3 + \text{M} \end{aligned} \right\} (2)$	$\left. \begin{aligned} \text{NO}_2 + \text{O}_3 &\rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2 \\ \text{NO}_2 + \text{NO}_3 &\rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_5 \\ \text{N}_2\text{O}_5 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{aq}) &\rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{NO}_3^- \end{aligned} \right\} (6)$

反應，所以它在大氣化學上是非常重要的物質。SO₂ 與 OH 的反應導致的 SO₂ 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 H₂O₂ (以及 O₃) 所致 SO₂ 的氧化反應速率，在液相遠較氣相為快。於是科學家推測，SO₂ 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。SO₂ 的液相反應，其氧化速率的計算例如圖 2 所示。圖 2 是 H₂O₂、O₃ 及 SO₂ 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 cm³/m³ 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，SO₂ 與 H₂O₂ 的反應較 SO₂ 與 O₃ 的反應速率為大，



圖二 O₃ (30ppb) 與 H₂O₂ (1ppb) 所致 S (IV) (1ppb) 在不同 pH 值液相中的氧化速率

而 pH 值大於 5.6 時，SO₂ 與 O₃ 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)]，在降水中的其平均濃度範圍內，遠較 H₂O₂ 與 O₃ 為小。

NO_x 的各種氧化反應，以 NO₂ 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 SO₂ 氧化速率為大。正如截至目前的許多測定結果所示，氣態 HNO₃ 是光化學煙霧中所生成的二次污染物質，被雲粒吸取而變成酸。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 NO₂ 一樣，NO₃ 與 N₂O₅ 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、H₂O₂ 與 O₃ 雖然不是酸性物質，却是能夠引起 SO₂ 與 NO_x 的氧化反應之氧化性物質（所謂氧化劑），同時，O₃ 是會直接傷害樹木或植物的物質。OH 是因 O₃ 或醛等的光解而生成，白天其濃度變高，而夜間則消失。H₂O₂ 是由甲烷或非甲烷烴 (NMHC) 的氧化過程中所生成的 HO₂ 基來造成的，其反應如下：



因此，在光化學煙霧中，H₂O₂ 的濃度變高。又因對流層 (troposphere) 的 O₂ 主

