

“好雨知时节，当春乃发生。随风潜入夜，润物细无声。”这是杜甫笔下美妙的景致，但如今看来却不是这样的情景。随着我国工业化的高度发展，大气污染日益严重，“酸雨”这个词也逐渐为人们所熟知。酸雨一词最早出现于110 年以前，当时酸雨成为了“偷越国界”的污染，因此，还引起了国际之间的严重争端，酸雨所到之处寸草不生，荒无人烟，能够腐蚀一切。但酸雨真的有那么可怕吗？酸雨的范围不单单是“雨”，它还包括了雪、露、霜、霰等各种形式的降水，因而各类大气污染沉降形势的降水又把它称为酸性降水，酸雨即是被酸化了的水，通常可以用 pH 值来表示酸度，pH 值越小，酸性就会越强。

酸雨污染的历史

随着世界工业生产、交通运输及民用生活等社会经济方面的不断发展，酸雨已经成为了严重威胁世界环境的诸多重大问题之一。最早发生酸雨的国家是北欧及中欧，酸雨主要是空气中的二氧化硫和氮氧化物。人类第一次发现酸雨的时间是在 1872 年，英国化学家史密斯发现了伦敦的雨水呈现出了明显的酸性，他认为酸雨是在燃料燃烧后释放出的酸性物质所造成的。1960 年，瑞典土壤学家奥登发现，酸雨是欧洲的一种大面积污染现象，降水和地面水的酸性越来越高，导致森林生长缓慢，植物病害增加，材料腐蚀加快。1972 年，瑞典政府成立了科学小组，向联合国人类环境会议提交了一份名为《穿越国界的大气污染——大气和降水中的硫对环境的影响》的报告，从此酸雨开始成为了全球重要的环境研究课题。

1980 年，由于酸雨的影响，欧洲 22 国有 1000 多万公顷的森林受到了破坏，直接经济损失达到了 90 亿美元。同年，美国的谷物因为酸雨减产导致了 35 亿美元的损失。1982 年，第一届国际环境酸化会议在瑞典举行，至此酸雨被公认为是当前全球性的重要环境污染问题之一。

在全球酸雨日益严重的欧洲和北美国家，它们正在遭受着多年来酸雨带来的危害，经过各国的多次协商，1979 年，日内瓦举行了联合国欧洲经济委员会的环境部长会议，会议通过了《控制长距离越境空气污染公约》，并于 1983 年生效。

该《公约》规定，到 1993 年底，缔约国必须把二氧化硫排放量削减为 1980 年排放量的 70%。欧洲和北美（包括美国 and 加拿大）等 32 个国家都在公约上签了字。为了实现许诺，多数国家都已经采取了积极对策，制订了减少致酸物排放量的法规。例如，美国的《酸雨法》规定，密西西比河以东地区，二氧化硫排放量要由 1983 年的 2000 万吨/年，经过 10 年减少到 1000 万吨/年；加拿大二氧化硫排放量由 1983 年的 470 万吨/年，到 1994 年的 230 万吨/年。

我国的酸雨是从 1980 年开始的，最初发生在重庆、贵阳和柳州等地，酸雨的面积约为 170 万平方公里，到了上世纪九十年代中期，酸雨发展到了长江以南，青藏高原以东以及四川盆地的广大地区，酸雨面积扩大了 100 多万平方公里。以长沙、赣州、南昌、怀化为代表的华中酸雨区现在已经成为为了全国酸雨污染最严重的地区，其中心区平均降水值低于 4.0，酸雨的频率高达 90% 以上，已经达到了“逢雨必酸”的程度。如今，以南京、上海、杭州、福州和厦门为代表的华东沿海地区也成为我国主要的酸雨地区。

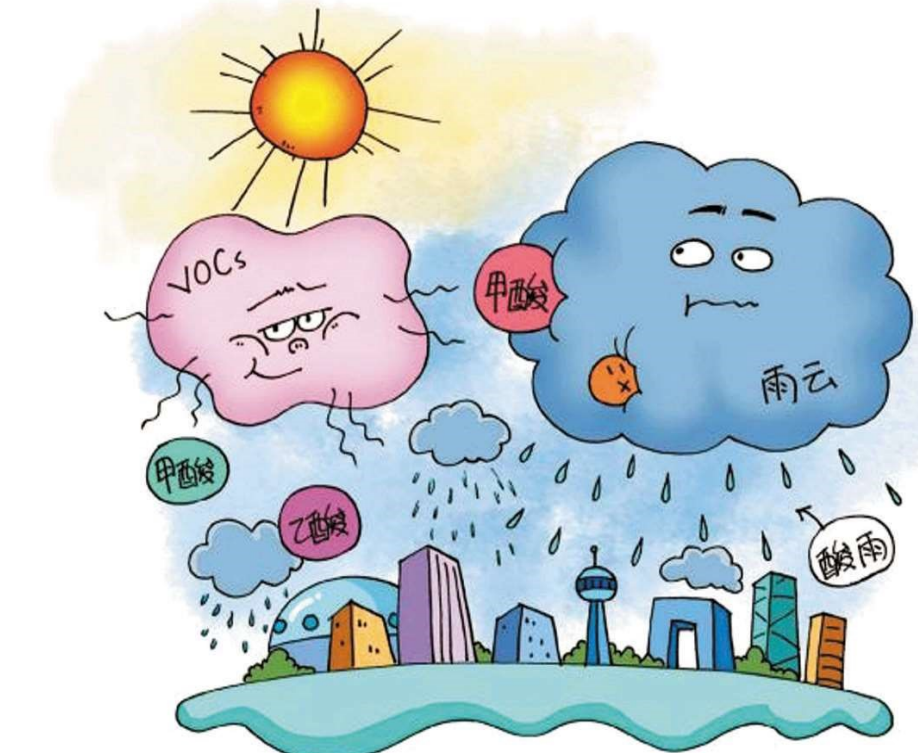
目前，华北的京津、东北的丹东等地也频频出现了酸性降水。其年均 pH 值低于 5.6 的区域面积已占我国国土面积的 40% 左右。我国的酸雨化学特征是 pH 值低，主要是人为排放的二氧化硫所造成的。所以，治理好我国的二氧化硫排放对我国酸雨的治理有着决定性的作用。

自 1980 年以来，我国在全国开展了大规模的酸雨调查与监测工作，酸雨观测列入了气象台观测项目。1990 年，国务院环境保护委员会通过了《关于控制酸雨发展的意见》，提出了在酸雨监测、二氧化硫控制等多方面的工作。2000 年，全国人大常委会通过了新修订的《大气污染防治法》，提出了划定酸雨控制区域二氧化硫污染控制区（两控区）。

酸雨形成的原因

那到底什么是酸雨呢？酸雨主要是指空气中的二氧化碳气体与水反应生成碳酸，碳酸显酸性，因此正常雨水略带酸性，其 pH 值≈5.6。随着经济的迅速发展，伴随大气污染愈发严重，从而导致了大气降水的 pH 小于 5.6，其最主要的原因还是离不开硝酸和硫酸，大多数人认为酸雨即 pH 值小于 5.6 的雨水，其实不然，除了雨还有雪、霜、冰雹、雾等大气降水，只要其 pH 小于 5.6 的都被称作酸雨，酸雨也可称作湿沉降。

酸雨又是如何形成的呢？形成酸雨的原因主要来源于大气污染。其中，火山爆发会产生大量的二氧化硫、硫化氢



酸雨是如何形成的

气体，经大气氧化生成三氧化硫，三氧化硫与水结合生成硫酸；动物尸体和植物败叶中存在含硫有机物，在自然界微生物作用下，被分解为硫化氢，经多次氧化可生成硫酸。由于树木中含有硫，若森林着火，也会导致酸雨的产生，并在雷电的作用下，氮气和氧气会发生化合反应生成一氧化氮，一氧化氮会被空气中的氧气氧化生成一氧化氮，一氧化氮遇水生成硫酸；土壤中存在少量硝酸盐，会在土壤细菌的作用下生成氮氧化物，进而成为造成酸雨的原因；特殊的地形如盆地，生成的酸性气体不易扩散，从而导致部分地区酸雨严重等问题。

形成酸雨的主要因素还有人因为因素，酸雨主要是工业高度发展而出现的副产物，由于人类大量使用煤、石油、天然气等化石燃料，燃烧后产生的硫氧化物或氮氧化物，在大气中经过复杂的化学反应，形成硫酸或硝酸气溶胶，或为云、雨、雪、雾捕捉吸收，降到地面成为酸雨。如果形成酸性物质时没有云雨，则酸性物质会以重力沉降等形式逐渐降落在地面上，这叫做干性沉降，以区别于酸雨、酸雪等湿性沉降。干性沉降物在地面遇水时复合成酸。酸云和酸雾中的酸性由于没有得到直径大得多的雨滴的稀释，因此它们的酸性要比酸雨强得多，高山区由于经常有云雾缭绕，高山上森林受害最为严重，经常成片死亡。硫酸和硝酸是酸雨的主要成分，约占总量的 90% 以上，我国酸雨中硫酸和硝酸的比例约为 10:1。

根据资料显示，当蒸汽冷凝在含有硫酸盐、硝酸盐等的凝结核上形成云雾时会产生二氧化硫、氮氧化物、二氧化碳等被水滴吸收，这些气溶胶颗粒物质和水滴在云雾中互相碰撞、聚凝并与雨滴结合在一起；降水时空气中的一次污染物和二次污染物被冲洗从而形成酸雨。煤炭中含有硫，燃烧过程中生成大量二氧化硫，煤炭在燃烧的过程中会让高温空气中的氮气和氧气化合为一氧化氮，继而转化为二氧化氮，造成酸雨。

在工业过程，如金属冶炼：某些有色金属的矿石是硫化物、铜、铅、锌化物矿石还原为金属过程中将逸出大量二氧化硫气体，部分回收为硫酸，部分进入大气。在化工生产中，特别是硫酸生产和硝酸生产可分别产生可观数量的二氧化硫和二氧化氮，由于二氧化硫带有淡棕的黄色，因此，工厂废气所排出的带有二氧化氮的废气像一条“黄龙”，在空中飘荡，控制和消除“黄龙”被称为“灭黄龙工程”。再如石油炼制等，也能产生一定量的二氧化硫和二氧化氮。它们集中在工业城市中，也比较容易得到控制。

在交通运输中，汽车尾气会排放浓度不同的氮氧化物，在发动机内，活塞频繁打出火花，就像天空中闪电，氮气就会变成二氧化氮。不同的车型，尾气中氮氧化物的浓度有多有少，机械性能较差的或使用寿命已较长的发动机尾

气中的氮氧化物浓度要高。这就好比汽车停在十字路口，不熄火等待通过时，要比正常行车尾气中的氮氧化物浓度高。随着我国各种汽车数量猛增，它们的尾气对酸雨的“贡献”正在呈现逐年上升的趋势。燃烧石油以及汽车尾气排放出来的氮氧化物，经过“云内成雨过程”，即水汽凝结在硫酸根、硝酸根等凝结核上，发生液相氧化反应，形成硫酸雨滴和硝酸雨滴；又经过“云下冲刷过程”，即含酸雨滴在下降过程中不断合并及吸附、冲刷其他含酸雨滴和含酸气体，形成较大雨滴，最后降落在地面上，从而形成酸雨。

酸雨带来的影响

随着酸雨污染研究的发展，酸雨带来的影响也得到了日益关注。一直以来，酸雨都被科学家誉为“空中死神”，是一氧化硫和氮氧化物的“产物”，我国的酸雨属硫酸型，这些 pH 值小于 5.6 的酸性降水，受酸雨危害的影响，这些地区都出现了土壤和湖泊酸化，植被和生态系统遭到破坏，建筑材料、金属结构和文物被腐蚀等等一系列严重的环境问题。

不仅如此，酸雨还会使土壤酸化，肥力降低，有毒物质更毒害作物根系，杀死根毛，导致发育不良或死亡。同时，酸雨还能杀死在水中的浮游生物，减少鱼类食物来源，破坏水生生态系统；酸雨污染河流、湖泊和地下水，直接或间接危害人体健康；酸雨对森林的危害更不容忽视，酸雨淋洗植物表面，直接伤害或通过土壤间接伤害植物，促使森林衰亡。

除此之外，酸雨还会对金属、石料、水泥、木材等建筑材料有很强的腐蚀作用，因而会对电线、铁轨、桥梁、房屋等造成严重损害。在酸雨区，酸雨造成的破坏彼彼皆是，例如在瑞典的 9 万多个湖泊中，已有 2 万多个遭到酸雨危害，4 千多个成为无鱼湖。美国和加拿大许多湖泊成为死水，鱼类、浮游生物、甚至水草和藻类均一扫而光，北美酸雨区已经发现大片森林死于酸雨。

从全球的视角而言，目前，德、法、瑞典、丹麦等国已有 700 多万公顷森林正在衰亡。在我国四川、广西等省有 10 多万公顷的森林也正在衰亡，世界上许多古建筑和石雕艺术品遭酸雨腐蚀而严重损坏，如我国的乐山大佛、加拿大的议会大厦等。最近发现，北京芦沟桥的石狮和附近的石碑，五塔寺的金刚宝塔等均遭受了酸雨侵蚀而严重损坏。

酸雨是由大气污染造成的，是跨越国界的全球性问题。所以，酸雨是涉及世界各国的灾害，需要世界各国齐心协力，共同治理。

酸雨的防治对策

1998 年，我国印发了关于《酸雨控制区和二氧化硫污染控制区划分方案》，要求各地方政府和有关部门必须制定相应的酸雨和二氧化硫污染综合

防治规划以及分阶段总量控制计划，并将其纳入当地国民经济和社会总体规划来组织实施，按照“谁污染、谁治理”的原则，落实防治项目和治理资金。建立控制酸雨的监督管理体系，逐步完善国家酸雨监测网，同时各地还要抓紧抓好二氧化碳排污收费的征收、管理和使用工作，使用于重点排污污染防治工作。降低化石燃料尤其是燃煤的含硫量，限制高硫煤的开采与使用，严禁禁止含硫率大于 1.5% 的煤矿，城市禁止使用含硫率高于 1% 的燃煤，大力发展以干选工艺为主的动力煤洗加工，减少煤炭中的硫含量。

同时，我国还采用了污染控制方法，针对燃烧过程中排放的烟气进行脱硫处理，从而减少燃料燃烧后二氧化硫的排放，并按照烟气脱硫的工艺特点，将烟气脱硫分为湿法、干法、半干法三类。

针对二氧化硫来控制酸雨之外，还应积极发展高效节能技术，在条件允许的情况下，尽可能使用洁净能源，比如要大力发展城市燃气，积极开发水能、核能、风能、太阳能、生物能、地热能、海洋能等洁净能源等。

此外，我国还完善了环境法规，加强监督管理，制定出了严格的大气环境质量标准。健全排污许可证制度，实施二氧化硫排放总量控制；并建立酸雨监测网络和二氧化硫排放监测网络，以便及时了解酸雨和二氧化硫污染动态，从而采取措施，控制污染；积极推行清洁生产，强化全程环境管理，走可持续发展道路；淘汰现有煤耗高、热效低、污染重的工业锅炉和炉窑，改用低硫煤；加大烟道脱硫、脱氮技术，对煤燃烧后形成的烟气在排放到大气中之前进行烟气脱硫；还可以增加无污染的能源比例，开发可以替代燃煤的清洁能源，如太阳能、核能、水能、风能、地热能、天然气等清洁能源，能够极大地减少二氧化硫等。

另外，我国还采用了型煤固硫的方法对二氧化硫进行减排，型煤固硫就是通过加工时加入固硫剂，煤在燃烧时不排出二氧化硫，从而实现燃煤固硫，固硫率可达 50% 左右。当燃煤的含硫量大于 15% 时，则应加一道洗煤工序，以降低硫含量，原煤经济洗选后，二氧化硫排放量可减少 30%~50%，从而提高煤的燃烧效率；流化床燃烧就是一种很好的脱硫方式，新型的流化床锅炉有极高的燃烧效率，几乎达到 99%，能有效地去除 80%~95% 二氧化硫和氮氧化物；采用石灰石、石灰浆液在烟气吸收塔内循环，石灰跟烟气中的二氧化硫发生反应，生成亚硫酸钙，亚硫酸钙被炉膛内的氧气氧化成硫酸钙从而降低二氧化硫、二氧化碳的排放。

雨水是可以让污浊的世界变得干净、清爽、纯真而透明的天上之水，全世界应该共同努力，在不久的将来可以恢复它最初的模样，滋养世间万物！

科普问答

什么是《斯德哥尔摩公约》？

持久性有机污染物具有持久性、生物蓄积性和远距离环境迁移的潜力，对人类健康或生态环境存在不利影响。为保护人类健康和生态环境免受持久性有机污染物的危害，国际社会于 2001 年达成了《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(以下简称《公约》)，《公约》是联合国环境规划署于 2001 年 5 月 22 日在瑞典首都斯德哥尔摩通过的，2004 至 5 月 17 日生效。自 2004 年 11 月 11 日对我国生效。

中国 2001 年 5 月 23 日签署该公约，2004 年 6 月 25 日，《关于

持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(以下简称 POPs 公约) 经十届全国人大常委会第十次会议审议通过核准，2004 年 8 月 13 日，中国政府向联合国交存了批准、接受、核准和加入书。按照“公约”规定，该“公约”于 90 天后的 2004 年 11 月 11 日正式对中国(包括香港特别行政区)生效生效。截至 2022 年 3 月，该修正案已对 185 个公约缔约国生效。

2021 年 12 月 17 日，中国签署《斯德哥尔摩公约》二十周年暨 2021 年度履约技术协调会在北京召开。

什么是无机污染物？

无机污染物由无机物构成的污染物。如各种有毒金属及其氧化物、酸、碱、盐类、硫化物和卤化物等。采矿、冶炼、机械制造、建筑材料、化工等工业生产排出的污染物中大量无机污染物，其中硫、氮、碳的氧化物和金属粉尘是主要的大气无机污染物。各种酸、碱和盐类的排放，会引起水体污染，其中所含的重金属如铅、镉、汞、铜会在沉积物或土壤中积累，通过食物链危害人体与生物。无机元素不同价态或以不同化合物的形式存在时其环境化学行为和生物效应大不相同，这是当今无机污染物研究中的前沿领域。

除了碳元素同非金属结合而成的绝大多数化合物以外的各种元素及其化合物(如各种元素的氧

化物、硫化物、卤化物、酸、盐等)称为无机物，对环境造成污染的无机物称为无机污染物。

现代采矿、冶炼、机械制造、建筑材料、化工等生产部门，每天都排放大量的无机污染物，包括有害的元素氧化物、酸、碱和盐类等。其中硫、氮、碳的氧化物和一些金属粉尘是主要的大气污染物，可以直接危害人体和生态系统。它们有的会和烃类污染物进一步发生气相反应生成光化学烟雾，有的会发生液相反应，引起酸雨等，从而伤害动植物，腐蚀建筑材料，使土壤肥力下降。各种酸、碱和盐类的任意排放，往往会引起水质恶化等，其中所含的重金属元素如铅、镉、汞、铜等可在土壤中积累，通过食物链在不同的营养级上逐级富集，造成更大的危害。

什么是有机污染物？

有机污染物是指进入并污染环境有机化合物。按其来源可分为天然有机污染物和人工合成有机污染物。天然有机污染物主要是指自然化学反应或生物体代谢所产生的各种有害于人体健康、污染环境的有机化合物，如黄曲霉素、砷烯、氨基甲酸乙酯、麦角等；人工合成有机污染物是指由现代化工业生产各类有机化合物，如染料、洗涤剂、农药、塑料等。有机污染物多数能在环境中被降解成简单无机物，其降解产物或对人类无害，或对人类有害、有毒，甚至致癌。少数有机污染物则难以降解，如有机氯农药、多氯

联苯、塑料等。

在中国，即使不发展工业，由人口增长带来的污染物，也足以使环境恶化到令人无法容忍的地步，即便是治理这样的污染，也需要大笔投资，需要有经济基础。中国在治理污染问题上，需要依法办事，制止恶性环保事件的发生，延缓环境恶化的速度。

2023 年 3 月 1 日起，《重点管控新污染物清单(2023 年版)》正式施行，14 类新污染物被列入重点管控范围，被实施禁止、限制、限排等环境风险管控措施。其中编号 1-9 是《斯德哥尔摩公约》明确的持久性有机污染物。

废塑料高值化转化有了新办法



北京大学化学与分子工程学院马丁教授、王蒙副研究员课题组近日首次提出了一种通过两步催化反应将聚乳酸塑料转化为甲基丙烯酸甲酯的新过程，这一方法具有比自然降解路径更大的优势，并作为其他类型废塑料的高值化转化带来了启发。该研究成果日前以《可降解废塑料升级转化制备甲基丙烯酸甲酯》为题发表于《自然——可持续性》。

研究团队介绍，塑料是一类重要合成材料，随着社会的日益发展其产量逐渐增加，截至 2022 年我国塑料制品年产量已高达近 8000 万吨。绝大部分废塑料使用后被直接弃置、填埋或焚烧，造成了严重的环境污染和资源浪费问题。采用包括聚乳酸在内的生物可降解塑料是解决塑料污染的一种可行性方案。然而，聚乳酸废塑料在实际环境中的降解速度非常缓慢，并且最终以二氧化碳的形式释放，造成了碳资源的巨大浪费。因此，将包含聚乳酸在内的各类生物可降解

废塑料转化为高附加值化学品是实现碳资源循环利用的重要途径。

对此，研究团队在第一步反应中采用碳化钨基催化剂及甲醇，在无外加氢气的条件下，通过醇解和加氢脱氧过程实现聚乳酸废塑料高效制备丙酸甲酯。这种加氢脱氧催化体系同时适用于聚乙醇酸及聚己内酯的催化降解。第二步，团队采用氧化硅负载的钨-铜催化剂，可以实现丙酸甲酯和甲酯向甲基丙烯酸甲酯的高效转化。使用商业聚乳酸吸管评估了聚乳酸两步法转化为甲基丙烯酸甲酯的效率，6 克聚乳酸吸管经过两步催化转化可获得 2.5 克甲基丙烯酸甲酯和 2.1 克丙酸甲酯，值得注意的是，整个反应过程中无需外加氢气，产品的可行性，也可能激发多种废塑料的升级循环工艺的发展。”团队成员说。