

# 北京中关村地区气溶胶的酸性测量<sup>\*</sup>

周福民 孙庆瑞 王美蓉 邵可声

(北京大学环境科学中心环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 100871)

**摘要** 为了研究大气气溶胶的酸性及其粒径分布, 笔者利用自制环状扩散管和三级撞击式组合采样器采样, pH 测量和傅利叶红外光谱技术测量相结合, 于1994年冬季至1995年冬季在北京中关村地区进行了采样分析. 结果表明, 北京中关村地区气溶胶存在酸性组成, 且酸性主要分布于粒径 $1.5\mu\text{m}$ 以下的细粒子中, 测得的细粒子最大酸度(以 $\text{H}^+$ 计)为 $56.6\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ , 各季节中1994年冬季和1995年夏季气溶胶酸性较强, 日平均一般在 $5\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 以上. FTIR 法直接测量了气溶胶中的 $\text{HSO}_4^-$ , 并表明 $\text{HSO}_4^-$ 是气溶胶中的主要致酸因素之一, 细粒子中 $\text{HSO}_4^-$ 约占 $\text{SO}_4^{2-}$ 的6%左右. 多元回归结果表明气溶胶酸性与细粒子中的 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{NH}_4^+$ 有良好的相关性.

**关键词** 气溶胶, 硫酸盐, 氨, 北京中关村地区.

## Measurement of Aerosol Strong Acidity in Zhongguancun, Beijing

Zhou Fumin Sun Qingrui Wang Meirong Shao Kesheng

(State Joint Key Lab. of Environ. Simulation and Pollution Control, Center of Environ. Sci., Peking Univ., Beijing 100871)

**Abstract** In order to study the aerosol acidity and its diameter dispersion, between the two winters of 1994 and 1995, samples in Zhongguancun district of Beijing were collected with an annular denuder and three-stage impact sampling system, and analyzed by means of measurement of pH and Fourier Transform Infrared (FTIR) technique. It was showed that in this district, there exists in aerosol the acid composition with its distribution mainly in the fine particles and that the strongest acidity is  $56.6\text{nmol}(\text{H}^+)\cdot\text{m}^{-3}$  with the relatively strong aerosol acidity in the winter of 1994 and the summer of 1995. The daily average of aerosol strong acidity is usually over  $5\text{nmol}(\text{H}^+)\cdot\text{m}^{-3}$ .  $\text{HSO}_4^-$  was directly detected and measured with FTIR technique. It was found that  $\text{HSO}_4^-$  is one of the main reasons for the acidity of aerosol, and that  $\text{HSO}_4^-$  is about 6% of  $\text{SO}_4^{2-}$ . The result of regression indicated there is the obvious interrelation among the aerosol acidity,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NH}_4^+$  in the fine particles.

**Keywords** aerosol, sulfate, ammonia, Zhongguancun District.

80年代以后, 国外对气溶胶酸性的研究得到了充分的重视, 很多地方都进行了规模较大、持续时间也较长的研究, 采样及分析方法也有了很大的提高<sup>[1,2]</sup>. 而国内对气溶胶的研究主要是组成测定, 有关气溶胶酸度水平的报告极少. 1988年冬季, 美国 Waldman 等人在武汉进行了一次气溶胶酸度的研究, 但采样仅进行了2周, 结果有限<sup>[3]</sup>. 近年来, 笔者结合酸雨课题对气溶胶酸度测定方法、酸度水平等进行了研究. 本文报道1994冬季至1995冬季对北京中关村地

区气溶胶酸度进行测量的结果, 并对气溶胶酸度的季变化及影响因素等进行了讨论.

### 1 试验方法

#### 1.1 采样

用自制环状扩散管加三级撞击式组合采样

<sup>\*</sup> 国家“八五”科技攻关项目(The National Key Sci. and Tech. Project during the Eighth Five-year Plan Period)

周福民: 男, 29岁, 硕士

收稿日期: 1997-09-04

装置收集气态氨和分级的气溶胶样品,如图1.

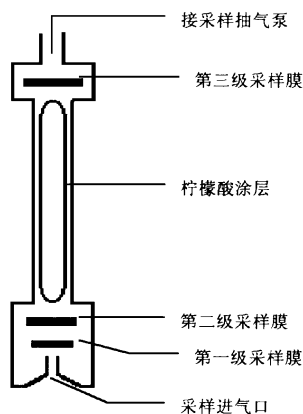


图1 自制环状扩散管-三级撞击式采样器示意图

第一级收集大于 $10\mu\text{m}$ 的粒子,第二级收集 $1.5\mu\text{m}$ — $10\mu\text{m}$ 的粒子,第三级为过滤级,收集小于 $1.5\mu\text{m}$ 的粒子.第一、二级使用聚过氯乙烯膜,第三级使用聚四氟乙烯滤膜.

第二级和第三级滤膜之间装有环状扩散管(denuder)收集气态氨,使用柠檬酸涂层(用 $m/V$ 为5%的柠檬酸酒精液涂匀后,用无氨的空气吹干).采样结束后,用去离子水洗脱涂层,测 $\text{NH}_4^+$ 以得到大气中 $\text{NH}_3$ 的浓度.

采样泵:KB-40型空气泵(崂山电子仪器厂),流量 $25\text{L}/\text{min}$ .

二氧化硫按《空气和废气监测分析方法》采样分析<sup>[4]</sup>.

湿度、温度用DHM2型通风干湿表测量.

采样时间:1994-12-22—1995-01-01, 1995-04-04—1995-05-04, 1995-07-05—1995-07-15, 1995-10-04—1995-10-10, 1995-12-11—1996-01-11.

## 1.2 检测

(1)用pHS-3DC型精密数显酸度计测量气溶胶提取液的pH值而求算气溶胶的酸性,若提取后的pH值高于去离子水的pH值,则认为气溶胶酸性未检出,计算平均值时按0处理.

(2)用HITACHI 180-80型(日本)原子吸收分光光度计测量 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ .

(3)用自动进样离子色谱仪,阴离子分离柱

为DIONEX的AS9分离柱,测量 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{F}^-$ ,用电解-渗透附件测量 $\text{NH}_4^+$ .

(4)傅利叶变换红外光谱法(FTIR)KBr压片法制样,选择 $750$ — $500\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为定量范围测定 $\text{HSO}_4^-$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ .仪器:美国BIO-RAD公司FTS-65A型傅利叶红外光谱仪,热电型检测器DTGS.

## 2 结果与讨论

从1994-12—1996-01,在中关村地区各季节分别进行了5次采样,共取得了47组样品,每组样品的收集时间在 $20\text{h}$ 以上,每个样品用 $25\text{ml}$ 去离子水提取,一组数据包括同步收集测量的气态 $\text{NH}_3$ 、 $\text{SO}_2$ ,粗、细粒子的质量浓度和组成浓度.部分细粒子样品同时做了酸性硫酸盐的FTIR测定.

### 2.1 各季节气溶胶粗、细粒子组成的比较

气体及细粒子主要组分分析结果见表1.从结果中可以看出,粗细粒子的质量浓度基本接近,但其中的组成并不相同,70%以上的 $\text{SO}_4^{2-}$ 和80%以上的 $\text{NH}_4^+$ 分布在细粒子中,而70%以上的水溶 $\text{Ca}^{2+}$ 分布在粗粒子中.

所有的粗粒子的酸性都较相应的细粒子弱得多.绝大多数粗粒子样品的水提取液pH值都大于去离子水的pH,部分样品pH大于7.0,故粗粒子中存在碱性物质.

各采样期间中,气溶胶质量浓度以1994年冬季为最高, $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 的浓度也以1994冬季为最高,以1995年春季和1995年冬季为最低.

$\text{SO}_3^{2-}$ 只在1994和1995两个冬季采样期间的样品中有检出,其余采样期间的样品均未有检出,因为冬季气温低,大气中 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$ 等氧化性组分含量也低,同时冬季是采暖期,大量燃烧煤,大气中气态 $\text{SO}_2$ 浓度较高,因此有部分氧化不够完全的产物.

细粒子中 $\text{H}^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 和气态 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 几者之间的一些比例关系见表2.

从表2可以看出: $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$ 及 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ 各季节差别很大, $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$ 以冬季最低,夏季

表1 气体及粗、细粒子主要组分平均浓度/ $\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-3}$

|    | 采样时间   | 样品数 | SO <sub>2</sub> | NH <sub>3</sub> | 质量浓度  | SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> | F <sup>-</sup> | K <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Ma <sup>2+</sup> | 水提取液pH 值  |
|----|--------|-----|-----------------|-----------------|-------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------|----------------|----------------|-----------------|------------------|------------------|-----------|
| 细粒 | 1994年冬 | 10  | 398             | 3.4             | 148.2 | 0.60                          | 10.62                        | 24.80                         | 6.99                         | 2.22            | 0.33           | 2.47           | 0.83            | 1.01             | 0.31             | 4.10—5.92 |
|    | 1995年春 | 7   | 45              | 13.0            | 65.6  |                               | 2.82                         | 7.10                          | 5.07                         | 0.78            | 0.20           | 1.41           | 0.43            | 1.22             | 0.24             | 5.32—6.46 |
|    | 1995年夏 | 6   | 20              | 31.3            | 82.5  |                               | 8.41                         | 20.68                         | 0.53                         | 0.35            | 0.02           | 2.07           | 0.59            | 0.50             | 0.30             | 4.90—5.96 |
|    | 1995年秋 | 6   | 27              | 10.2            | 115.7 |                               | 6.23                         | 14.60                         | 9.80                         | 0.35            | 0.16           | 2.19           | 0.60            | 0.58             | 0.30             | 4.81—6.40 |
| 子  | 1995年冬 | 18  | 298             | 1.6             | 64.6  | 0.14                          | 4.18                         | 8.70                          | 3.43                         | 2.04            | 0.15           | 1.21           | 0.57            | 0.28             | 0.19             | 5.25—6.39 |
| 粗粒 | 1994年冬 | 10  | 398             | 3.4             | 145.6 | 0.42                          | 3.36                         | 13.44                         | 3.55                         | 0.97            | 0.63           | 0.67           | 0.45            | 3.02             | 0.60             | 4.37—6.71 |
|    | 1995年春 | 7   | 45              | 13.0            | 90.7  |                               | 0.06                         | 2.42                          | 1.65                         | 0.69            | 0.28           | 0.36           | 0.41            | 3.66             | 0.33             | 7.15—7.44 |
|    | 1995年夏 | 6   | 20              | 31.3            | 76.5  |                               | 0.39                         | 5.06                          | 3.19                         | 0.48            | 0.29           | 0.46           | 0.39            | 1.72             | 0.47             | 6.10—7.00 |
|    | 1995年秋 | 6   | 27              | 10.2            | 80.3  |                               | 0.62                         | 3.18                          | 3.37                         | 0.65            | 0.47           | 0.37           | 0.39            | 2.15             | 0.38             | 6.33—7.21 |
| 子  | 1995年冬 | 18  | 298             | 1.6             | 63.8  | 0.06                          | 0.27                         | 2.22                          | 0.47                         | 0.23            | 0.20           | 0.17           | 0.27            | 1.49             | 0.21             | 6.36—7.90 |

表2 细粒子及气态组分的一些比例值(表中数据均为数学平均值)/ $\text{mol}\cdot\text{mol}$

| 采样时间   | H <sup>+</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /SO <sub>2</sub> | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /NH <sub>3</sub> | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> |
|--------|-----------------------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| 1994冬季 | 0.044                                         | 0.042                                          | 2.950                                         | 2.284                                                       | 5.233                                                      | 2.291                                                       |
| 1995春季 | 0.008                                         | 0.105                                          | 0.205                                         | 2.118                                                       | 1.916                                                      | 0.904                                                       |
| 1995夏季 | 0.030                                         | 0.689                                          | 0.254                                         | 2.169                                                       | 54.656                                                     | 25.20                                                       |
| 1995秋季 | 0.031                                         | 0.360                                          | 0.577                                         | 2.276                                                       | 2.190                                                      | 0.962                                                       |
| 1995冬季 | 0.016                                         | 0.019                                          | 2.467                                         | 2.562                                                       | 4.197                                                      | 1.638                                                       |

最高, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub>以冬季最高, 春、夏季最低, 造成这种结果的原因是多方面的, 可能主要原因之一是冬天 SO<sub>2</sub>浓度高, 而 NH<sub>3</sub>浓度低.

各季节 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 都大于2, 而 H<sup>+</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 不到0. 1, 远小于1, 由此可以认为中关村地区硫酸盐的主要存在形式是 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 只有少量

以 NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>或 (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>的形式存在.

2. 2 细粒子的酸性水平及季变化

气溶胶细粒子的酸度见图2和表3. 从采样结果看, 除春季大风天外, 通常情况下, 北京中关村地区气溶胶细粒子都表现出一定程度的酸性, 其酸度水平按[ H<sup>+</sup> ]计小于57nmol/m<sup>3</sup>(以

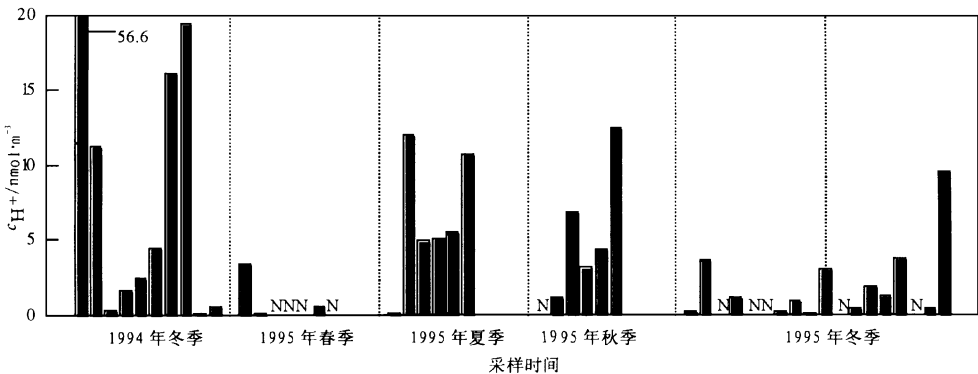


图2 各采样期间气溶胶细粒子的酸性(N 表示 H<sup>+</sup> 未检出)

表3 中关村各季节气溶胶酸度极值  
及平均值情况( $H^+$ )/nmol•m<sup>-3</sup>

|      |        |        |        |        |        |
|------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 采样时间 | 1994冬季 | 1995春季 | 1995夏季 | 1995秋季 | 1995冬季 |
| 最大   | 56.6   | 3.4    | 12.0   | 12.4   | 9.5    |
| 最小   | 0.1    | N      | 0.1    | N      | N      |
| 平均   | 11.3   | 0.6    | 6.4    | 4.6    | 1.5    |

表4 部分地区报道的气溶胶细粒子酸度及同期 SO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>浓度

| 地 点                                             | 时 间             | 细粒子 H <sup>+</sup> 平均<br>浓度/ neq•m <sup>-3</sup> | SO <sub>2</sub> 平均浓度<br>/ μg•m <sup>-3</sup> | NH <sub>3</sub> 平均浓度<br>/ μg•m <sup>-3</sup> |
|-------------------------------------------------|-----------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|
| 美国 Warren, Michigan <sup>[1]</sup>              | 1981-01—1982-01 | 春: 3.2 夏: 38.8<br>秋: 14.6 冬: 12.8                |                                              | 一般< 0.5 最大: 1.5                              |
| 美国 Pennsylvania State University <sup>[5]</sup> | 1984-01—1984-03 | 4.3—8.7(最大27.6)                                  | 15.7—42.5                                    | 0.04—0.18                                    |
| 美国 SW Connecticut <sup>[6]</sup>                | 1988-05—1988-09 | 42(最大: 199)                                      | 6(最大: 21)                                    | 0.6(最大: 2.7)                                 |
| 美国 Allegheny Mountain <sup>[7]</sup>            | 1983-08         | 193(最大: 680)                                     | 26                                           | < 0.25                                       |
| 美国 Laurel Hill <sup>[7]</sup>                   | 1983-08         | 216(最大: 844)                                     | 31                                           | < 0.3                                        |
| 美国 SW Ontario <sup>[8]</sup>                    | 1986-01—1986-08 | 58(最大: 560)                                      | 6(最大: 63)                                    |                                              |
| 加拿大 Dunnville, Ont <sup>[2]</sup>               | 1988—1991       | 年: 33.8(5—9月 57, 其它10)                           |                                              |                                              |
| 中国武汉 <sup>[3]</sup>                             | 1988-11         | 14(33—51)                                        | 40(最大: 70)                                   |                                              |

与西方国家的气溶胶酸度比较,一年中夏季酸度均较高.这是因为夏季气温高、湿度大、O<sub>3</sub>和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>等大气中的氧化性组分含量高,从而使得SO<sub>2</sub>(gas)向H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(aerosol)的转化率变高,而且,北京的夏季为降水季节,1995年夏季笔者采样前几天均有降水,降水对颗粒物中粒径较大的碱性组分和气态氨的冲刷作用很强,这些因素均利于雨后气溶胶表现出较强的酸性.

气溶胶酸度在西方国家一般夏季最高,冬季最低,而中关村地区最低的季节出现在春季,冬季的酸度很高,尤其1994年冬季,是本研究采样的几个时段中酸度最高的.这是由于北京属煤烟型污染,冬季采样在供暖高峰期,1994年冬季期间正是连续的雾天,湿度大,无风,污染物扩散困难,累积的结果使大气中SO<sub>2</sub>浓度高达0.67mg•m<sup>-3</sup>,这就为SO<sub>2</sub>向H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>气溶胶的转化提供了有利的条件,气溶胶累积的结果使得1994年冬季气溶胶PM10质量浓度最高达555.6μg•m<sup>-3</sup>,从而使得1994年冬季气溶胶酸度较强,测得的气溶胶酸度最大值[H<sup>+</sup>]为56.6nmol•m<sup>-3</sup>(以H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>计相当于2.8μg•m<sup>-3</sup>).

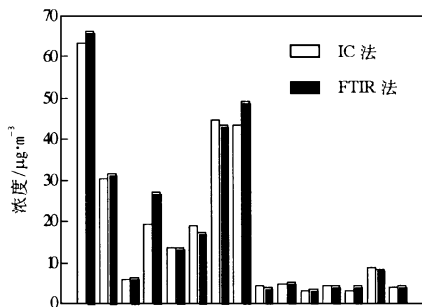
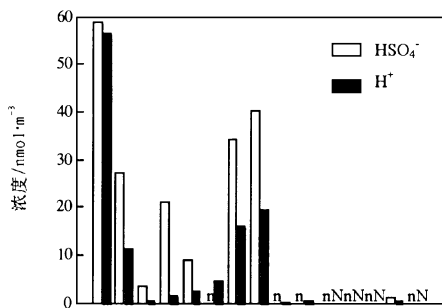
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>计小于2.8μg/m<sup>3</sup>).  
从酸度大小水平来说,北京中关村地区1994年冬季气溶胶酸度和武汉(见表4)冬季的气溶胶酸度接近.一般较文献报道的西方国家的气溶胶酸度(见表4)要低.

北京春季停止供暖,最大的气候特点是多风,大风天较多,大气中的SO<sub>2</sub>及气溶胶的质量浓度均较低;同时,刮风能扬起大量的地面尘土,北京的尘土呈碱性,它对气溶胶的酸有强的中和作用.这些因素的综合使得在中关村地区春季成为气溶胶酸度最低的季节.

1994年冬季和1995年冬季气溶胶酸度有明显的差别.这是因为这2个冬季的气象条件有明显的不同.1994年冬季采样前和采样期间多为雾天或无风的晴天,仅在采样的最后2天为风天.而1995年冬季采样前和一个多月的采样期间内,风天占了很大比例,4级以上的风天占50%左右,使得SO<sub>2</sub>及气溶胶的质量浓度均远较1994年冬季低,气溶胶的酸度也远比1994年冬季结果低.

2.3 FTIR 法直接测定细粒子的硫酸盐  
把过滤级收集的细粒子刮下,并与KBr混合制样,用傅利叶变换红外光谱技术及红外定量分析软件(specfit 程序)进行SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>的定量测定(方法研究另文发表),测定结果见图3和图4.

由图3可见,FTIR法和IC法测得的SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>比较一致,线性回归结果,斜率为1.04,相关系

图3 IC法和FTIR法测 $\text{SO}_4^{2-}$ 的比较图4  $\text{HSO}_4^-$ 和 $\text{H}^+$ 的比较( $n$ 表示 $\text{HSO}_4^-$ 未检出, $N$ 表示 $\text{H}^+$ 未检出)

数为0.993,截距为0.27. FTIR测定结果表明,细粒子中存在 $\text{HSO}_4^-$ 形态的硫酸盐. $\text{HSO}_4^-$ 是大气气溶胶 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 被大气中 $\text{NH}_3$ 部分中和的结果,从本实验结果看,在FTIR法检出 $\text{HSO}_4^-$ 的样品中,按质量浓度计, $\text{HSO}_4^-$ 一般占 $\text{SO}_4^{2-}$ 的10%以下.

$\text{H}^+$ 和 $\text{HSO}_4^-$ 比较结果见图4.由图4可知,两者之间存在一定的相关,回归相关系数为0.899,斜率也较接近1,为1.13,但截距为4.645.图4表明两者数值上并不相等, $\text{HSO}_4^-$ 的值一般大于 $\text{H}^+$ ,这是因为测得的 $\text{H}^+$ 是气溶胶水溶后综合表现出来的酸度,而并非仅仅其中酸性组分的酸度.细粒子中的碱性成分对酸的中和作用有待于今后进一步研究.

## 2.4 相关分析

对细粒子的各组分及同步观测的 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、湿度等进行相关分析( $\text{H}^+$ 单位为 $\text{nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ,湿度为绝对湿度 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ,其余各组分均为 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ),结果如下:

一元回归分析: $\text{H}^+$ 与各组分的相关系数分别为: $\text{SO}_2$  0.28、湿度 0.53、 $\text{NH}_3$  0.09、 $\text{NH}_4^+$  0.76、 $\text{SO}_4^{2-}$  0.89、 $\text{NO}_3^-$  0.38、 $\text{Cl}^-$  0.11、 $\text{F}^-$  0.19、 $\text{K}^+$  0.67、 $\text{Na}^+$  0.70、 $\text{Ca}^{2+}$  0.06、 $\text{Mg}^{2+}$  0.57、 $\text{HSO}_4^-$  0.90,各组分中相关系数较大的是 $\text{HSO}_4^-$  0.90、 $\text{SO}_4^{2-}$  0.89和 $\text{NH}_4^+$  0.76,气溶胶酸度和气溶胶中 $\text{HSO}_4^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 等有良好的相关性,并且 $\text{H}^+$ 与 $\text{HSO}_4^-$ 的相关系数最大,说明气溶胶中的主要致酸因素为酸式硫酸盐.

多元逐步回归分析:以 $\text{H}^+$ 为因变量,其余为自变量作多元逐步回归分析,首先入选的离子是 $\text{SO}_4^{2-}$ ,第二入选的离子是 $\text{NH}_4^+$ .此时的回归方程为:

$$[\text{H}^+] = -4.590 - 1.34[\text{NH}_4^+] + 1.215[\text{SO}_4^{2-}]$$

回归系数为0.902,也就是说,细粒子中影响 $\text{H}^+$ 浓度亦即颗粒物酸性最重要的阴阳离子分别是 $\text{SO}_4^{2-}$ 与 $\text{NH}_4^+$ .与气象因素的关系:湿度:相关分析结果 $\text{H}^+$ 浓度与绝对湿度的回归相关系数为0.53.冬季和夏季是湿度最低和最高的季节,酸性却都较强,这表明湿度和气溶胶酸度之间不是单一的关系.风:气溶胶酸度与风力有密切关系.风力较大时(尤其4级以上的风力),细粒子质量浓度及气溶胶酸度都明显较低,这一方面是风力大,扩散快,另一方面大风能扬起碱性的地面尘土,它们对酸性气溶胶有中和作用,从而使得风天的气溶胶各组分浓度及气溶胶酸性都较低.

## 2.5 气溶胶酸性和大气中 $\text{NH}_3$ 、 $\text{SO}_2$ 的关系

北京中关村1994冬季采样期间 $\text{SO}_2$ 平均浓度达 $400\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 左右,远高于国外一般的 $\text{SO}_2$ 浓度,春、夏、秋各季的 $\text{SO}_2$ 浓度也不低.

与美国等地比较,中关村地区大气中 $\text{NH}_3$ 的浓度要高得多,尤其夏季, $\text{NH}_3$ 的浓度一般在 $30\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ,美国一般在 $1\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 以下或 $1\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 左右(见表4). $\text{NH}_3$ 是气溶胶酸性的主要中和者,大量 $\text{NH}_3$ 的存在使得酸性气溶胶很容易被中和,因此中关村地区的气溶胶和国外比较起来,气溶胶中的硫酸盐含量相当高,但酸性硫酸盐含量较低,从而使气溶胶酸性较国外要低.应该说,大气中 $\text{NH}_3$ 的含量高是北京中关村地

区气溶胶酸度低的最主要的原因之一。

美国酸性较强的 Allegheny 山区的  $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$  摩尔比为 0.883, Laurel 山丘的  $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$  摩尔比为 0.884, 中关村气溶胶中  $\text{NH}_4^+$  相对含量很高,  $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$  摩尔比为 2 左右, 比美国大得多。这说明  $\text{NH}_3$  高是造成中关村气溶胶酸性远低于美国的主要原因之一。

虽然  $\text{SO}_2$  是气溶胶中  $\text{H}^+$ 、 $\text{HSO}_4^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  的主要来源, 但  $\text{SO}_2$  和它们并未呈现良好的相关性。这是由于这一转化过程受多种因素的影响, 如大气氧化性、湿度、温度、受  $\text{NH}_3$  的中和程度等等。而且, 转化和中和都有一个过程,  $\text{SO}_2$  和气溶胶中  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HSO}_4^-$ 、 $\text{NH}_4^+$  的浓度变化不会同步变化。

$\text{NH}_3$  是大气中酸性气溶胶的最主要和最直接的中和者, 酸性气溶胶不断地产生, 同时不断地被  $\text{NH}_3$  中和, 中和程度和中和速度不仅有  $\text{NH}_3$  浓度的影响, 还由于大气中的  $\text{NH}_3$  相对于酸性气溶胶而言, 总是过量的。因此在  $\text{NH}_3$  浓度和气溶胶中  $\text{H}^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HSO}_4^-$ 、 $\text{NH}_4^+$  浓度之间很难观察到明显的相关性。

虽然  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NH}_3$  和  $\text{H}^+$  之间未见良好的相关性, 但比较各季节的情况, 仍可以看到一些规律。一般来说, 高的  $\text{SO}_2$  浓度和低的  $\text{NH}_3$  的浓度显然有利于酸性气溶胶的形成, 从而能使大气气溶胶呈现较强的酸性。1994 年冬季的气溶胶采样结果也证实了这一点。在冬季, 气温低, 大气中的氧化性组分浓度也较低, 这些都不利于  $\text{SO}_2$  向硫酸的转化, 使得冬季  $\text{SO}_2$  的转化率低, 尽管冬季  $\text{NH}_3$  浓度较低, 许多国家仍以冬季气溶胶酸性最弱, 就是这些原因。而在北京中关村地区, 冬季大量燃烧煤,  $\text{SO}_2$  浓度很高, 而  $\text{NH}_3$  浓度低, 尤其当扩散条件不好的气象条件下 (北京冬季常出现这种天气), 北京冬季气溶胶酸性较强, 气溶胶中  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HSO}_4^-$ 、 $\text{NH}_4^+$  等组分的浓度也较高。

### 3 结论

(1) 北京中关村地区气溶胶细粒子存在酸

性的组成, 其酸性组成主要分布于小于  $1.5\mu\text{m}$  的细粒子中。采样期间, 细粒子最大酸度为  $56.6\text{nmol}(\text{H}^+) \cdot \text{m}^{-3}$ 。1994 年冬季和 1995 年夏季气溶胶酸性较强, 酸性最弱的是春季, 冬季气溶胶酸性高与北京冬季  $\text{SO}_2$  浓度高、而  $\text{NH}_3$  浓度低有关。

(2) FTIR 法直接分析气溶胶样品, 结果表明细粒子中存在酸式硫酸盐 ( $\text{HSO}_4^-$ ), 估计细粒子中  $\text{HSO}_4^-$  约占  $\text{SO}_4^{2-}$  的 6% 左右。一元回归分析表明  $\text{H}^+$  与气溶胶中的  $\text{HSO}_4^-$  明显相关, 也说明酸式硫酸盐是气溶胶中的主要致酸因素。

(3) 北京中关村地区的  $\text{SO}_2$  浓度较高, 但气溶胶酸度远低于美国, 气态氨及气溶胶中碱性组分的中和作用可能是气溶胶酸性低的 2 个主要原因。

### 参 考 文 献

- 1 Cadle S H. Seasonal variations nitric acid, nitrate, strong aerosol acidity, and ammonia in an urban area. *Atmospheric Environment*, 1985, **19**(1): 181—188
- 2 Koutrakis P, Thompson K M, Wolfson J M et al. . Determination of aerosol strong acidity losses due to interactions of collected particles: results from laboratory and field studies. *Atmospheric Environment*, 1992, **26A**(6): 987—995
- 3 Waldman J M, Liou P J, Zelenka M et al. . Wintertime measurements of aerosol acidity and trace elements in Wuhan, a city in Central China. *Atmospheric Environment*, 1991, **25B**(1): 113—120
- 4 国家环境保护局空气和废气监测分析方法编写组. 空气和废气监测分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 99—107
- 5 Lewin E E, Pena R G and Shimshock J P. Atmospheric gas and particle measurements at a rural northeastern U. S. site. *Atmospheric Environment*, 1986, **20**(1): 59—70
- 6 Keeler G R, Spengler J D and Castillo R A. Acid aerosol measurements at a suburban Connecticut site. *Atmospheric Environment*, 1991, **25A**(3/4): 681—690
- 7 Pierson W R, Brachaczek W W, Gorse R A et al. . Atmospheric acidity measurements on Allegheny Mountain and the origins of ambient acidity in the Northeastern United States. *Atmospheric Environment*, 1989, **23**(2): 431—459
- 8 Keeler G J, Spengler J D, Koutrakis P et al. . Transported acid aerosols measured in Southern Ontario. *Atmospheric Environment*, 1990, **24A**(12): 2935—2950