

北京市沙尘暴天气大气气溶胶酸度和酸化缓冲能力

王玮¹, 王英², 苏红梅³, 潘志¹, 岳欣¹, 刘红杰¹, 汤大钢¹ (1. 中国环境科学研究院大气所, 北京 100012, E-mail: wangwei@svrl-pek.unep.net; 2. 吉林大学环境科学系, 长春 130061; 3. 北京工商大学环境工程系, 北京 100081)

摘要: 2000年春季, 北京市先后出现12次沙尘暴天气。本研究捕捉到2次沙尘暴天气, 分析了沙尘暴天气和非沙尘暴天气 TSP、PM₁₀ 的质量浓度、酸度和酸化缓冲能力。研究结果表明发生沙尘暴时大气气溶胶的污染水平极高, 同时其酸度相对较低, 对酸化有非常强的缓冲能力, 因此沙尘暴天气时产生的大气气溶胶可以在一定程度上避免酸性降水的发生。

关键词: 大气气溶胶; 沙尘暴; 酸性降水; 北京市

中图分类号: X511 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2001)05-04-0025

Acidity and Acid Buffering Capacity of Aerosols during Sand-dust Storm Weather in Beijing

Wang Wei¹, Wang Ying², Su Hongmei³, Pan Zhi¹, Yue Xin¹, Liu Hongjie¹, Tang Dagang¹ (1. Atmospheric Environment Institute, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China E-mail: wangwei@svrl-pek.unep.net; 2. Department of Environmental Sciences, Jilin University, Changchun 130061; 3. Department of Environmental Engineering, Beijing Industrial and Commercial University, Beijing 100081)

Abstract: In the spring of 2000, there were 12 sand-dust storms in Beijing. 2 sand-dust storms were experienced in time and mass concentrations, elementary concentrations acidity and acidic buffering capacity of TSP (Total Suspended Particulate, <100 μ m) and PM₁₀ (Inhalable particulate, <10 μ m) were sampled and analyzed. Results showed that pollution level of aerosols was extremely high. However, the acidity of aerosols was relatively low and the aerosols had very strong acid buffering capacity for acidification. Therefore, the aerosols brought about by the sand-dust storms could avoid the occurrence of acidic precipitation to some extent.

Keywords: aerosols; sand-dust storm; acidic precipitation; Beijing

多年以来, 中国西北部地区每年春季会发生沙尘暴天气, 引起了人们的广泛关注, 一些研究者对沙尘暴的污染特征进行了分析和研究^[1-3]。但是, 大部分研究主要集中在沙漠起尘机制和沙漠中地面沙尘的表征等方面, 有关在沙尘暴发生期间大气气溶胶的污染性质及其与沙尘暴关系的研究比较少, 特别是沙尘暴发生时大气气溶胶的化学成分以及酸度和酸化缓冲能力的分析和研究非常薄弱。由于沙尘暴发生后部分气溶胶可以传输到下行向较远地区并影响这些地区的环境空气质量, 而沙尘暴粒子通常具有较强的碱性, 可以在一定程度上中和和缓冲空气中的酸性物质, 制约酸性降

水的形成。因此, 分析和研究发生沙尘暴时大气气溶胶的污染特征, 掌握此时大气气溶胶的酸度和酸化缓冲能力是十分重要的。

为了解和研究北京市春季特殊气象条件下大气气溶胶的污染状况以及酸度和酸化缓冲能力的变化, 于2000年4月在北京市北部采集了发生沙尘暴时和非沙尘暴天气时[总悬浮颗粒物 (Total Suspended Particulate, TSP) <100 μ m 和可吸入颗粒物 (Inhalable Particu-

作者简介: 王玮(1962~), 男, 北京市人, 理学博士, 副研究员, 主要研究方向为大气化学和气溶胶化学。

收稿日期: 2000-11-07

late, $PM_{10}) < 10 \mu m]$ 的样品, 分析了其质量浓度、主要离子和元素浓度、酸度和酸化缓冲能力, 得到了非常有意义的结果。

1 样品的采集和分析方法

1.1 样品的采集方法

在中国环境科学院院内(北京市亚运村北 6km 处)以滤膜法采集 TSP 和 PM_{10} 样品. 样品采集装置为北京地质仪器厂生产的 KB-80 型中流量大气颗粒物采样器, 采样流量为 80L/min. 样品采集滤膜为中国上海宏光科学仪器厂生产的过氯乙烯滤膜(No. 1).

1.2 样品的分析方法

样品采集前后将滤膜放置在温度 20℃ 和相对湿度 48% 的恒温恒湿室内 24h, 然后用日本岛津制造的十万分之一精密天平称重, 由样品采集前后滤膜的质量差和采样体积求出大气气溶胶的质量浓度.

由于大气气溶胶的存在状态比较特殊, 无法直接

测定其酸度, 所以借鉴测量土壤酸度的方法, 将大气气溶胶滤膜样品溶解在定量的浸取液中, 测定大气气溶胶浸取液的酸度, 测定结果去除本底的影响后可以求出大气气溶胶溶解在浸取液中的氢离子量, 根据氢离子量可以得到大气气溶胶的氢离子浓度^[4]. 浸取液为去离子水和 pH 值分别是 2.5、3.0、3.5、4.0 的 HCl 溶液. 用微量酸碱滴定的方法, 还可以得到大气气溶胶的临界酸化缓冲容量(ΔC_b , 酸性降水临界值 pH 为 5.60 时的缓冲容量).

2 结果和讨论

2.1 质量浓度的结果和讨论

表 1 给出了观测期间 TSP 和 PM_{10} 质量浓度以及主要离子和元素浓度日均值的分析结果, 其中所有的平均值均为体积加权平均, 图 1 和图 2 则分别是 TSP 和 PM_{10} 质量浓度的逐日变化曲线.

由数据的分析结果可以发现观测期间大气气溶胶

表 1 2000 年春季北京市 TSP 和 PM_{10} 质量浓度日均值的分析结果/ $mg \cdot m^{-3}$
Table 1 Results of daily mass concentration of TSP and PM_{10} in spring of 2000 in Beijing

时间	04-06	04-07	04-08	04-09	04-10	04-11	04-12	04-13	沙尘暴时平均	无沙尘暴时平均	总平均
TSP	5.12	0.46	0.98	1.21	0.87	0.48	0.58	0.49	2.48	0.61	1.09
PM_{10}	1.65	0.16	0.50	0.34	0.33	0.26	0.29	0.21	0.78	0.29	0.42

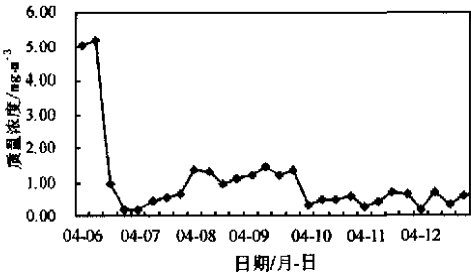


图 1 TSP 质量浓度变化

Fig.1 Variation of TSP mass concentration

污染极为严重. 28 个 TSP 样品的平均浓度为 $1.09 mg/m^3$, 最大值达 $5.20 mg/m^3$, 27 个 PM_{10} 样品的平均浓度也达 $0.42 mg/m^3$, 最大值为 $1.70 mg/m^3$, 令人吃惊. 用日平均浓度与中华人民共和国国家环境空气质量标准相比较, 则 TSP 和 PM_{10} 质量浓度严重超标. 同时, 还可以发现离子和元素的浓度也非常高.

从图表还可以看到 04-06 和 04-08~04-09 时 TSP 和 PM_{10} 质量浓度均出现了浓度高峰, 这主要是由于出现了沙尘暴天气, 特别是 04-06 为 2000 年北京市最严重的沙尘暴, 所以浓度也出现了最大值. 通过比较可以

万方数据

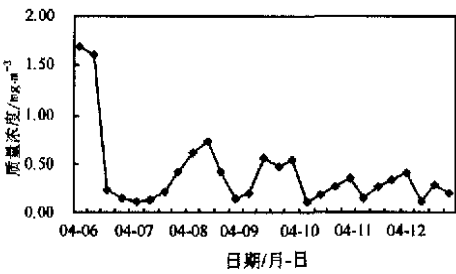


图 2 PM_{10} 质量浓度变化

Fig.2 Variation of PM_{10} mass concentration

发现 PM_{10} 质量浓度占 TSP 质量浓度的 38.53%; 不考虑沙尘暴的影响, PM_{10} 质量浓度占 TSP 质量浓度的 47.54%; 而沙尘暴天气时 PM_{10} 质量浓度占 TSP 质量浓度的 31.45%. 这表明春季大气气溶胶中粒径较小的粒子在质量浓度中所占比重较小, 特别是发生沙尘暴时由于风沙和地表土壤等粒径较大的粒子对 TSP 的贡献增加, 而未发生沙尘暴天气时小粒子对 TSP 的贡献有一定的增加^[5].

2.2 大气气溶胶酸度和酸化缓冲能力

2.2.1 TSP 的酸度和酸化缓冲能力

图 3 是 TSP 酸度和酸化缓冲能力的变化曲线. 由图 3 可知北京市春季 TSP 的酸度非常低, 而酸化缓冲能力则非常强, 整个观测期间平均酸度和酸化缓冲能力分别为 $0.05\text{neq}/\text{m}^3$ 和 $373.26\text{neq}/\text{m}^3$, 表明 TSP 能够有效中和和缓冲降水的酸化, 这也反映出中国北方地区大气气溶胶的污染特征. 从图中还可以发现在 04-06 和 04-08~04-10 沙尘暴天气时酸化缓冲能力出现了高峰, 而相应酸度则出现了低谷, 有沙尘暴时 TSP 酸度和酸化缓冲能力分别为 $0.03\text{neq}/\text{m}^3$ 和 $497.08\text{neq}/\text{m}^3$, 而非沙尘暴时酸度和酸化缓冲能力则分别为 $0.06\text{neq}/\text{m}^3$ 和 $330.81\text{neq}/\text{m}^3$, 这表明沙尘暴可以使 TSP 酸度降低, 并使其酸化缓冲能力增加. 出现这种情况的主要原因是沙尘暴中含有更多的大粒子, 这部分粒子主要来源于沙尘和土壤, 通常这些粒子中碱性物质的含量较高, 具有一定的碱性, 所以对酸化具有较强的缓冲能力, 可以遏制酸性降水的形成^[3-9].

2.2.2 PM_{10} 的酸度和酸化缓冲能力

图 4 是 PM_{10} 酸度和酸化缓冲能力的变化曲线.

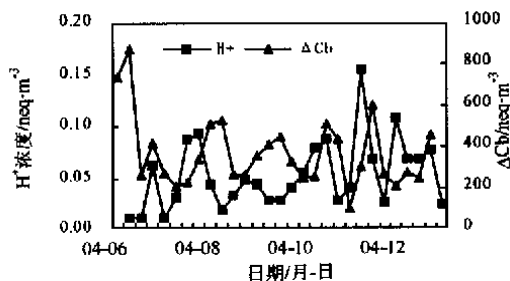


图 3 TSP 酸度和酸化缓冲能力变化

Fig. 3 Variation of acidity and acidic buffering capacity of TSP

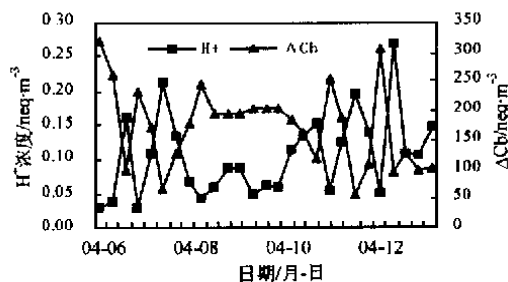


图 4 PM_{10} 酸度和酸化缓冲能力变化

Fig. 4 Variation of acidity and acidic buffering capacity of PM_{10}

PM_{10} 酸度和酸化缓冲能力与 TSP 相似, 在一定程度上能够对酸化起到缓冲作用. 其平均酸度和酸化缓冲能力数据

冲能力分别为 $0.10\text{neq}/\text{m}^3$ 和 $174.89\text{neq}/\text{m}^3$. 在沙尘暴期间, 同样出现了缓冲能力高峰值和酸度低谷值, 其酸度和酸化缓冲能力分别为 $0.06\text{neq}/\text{m}^3$ 和 $226.93\text{neq}/\text{m}^3$, 而在非沙尘暴时其酸度和酸化缓冲能力分别为 $0.12\text{neq}/\text{m}^3$ 和 $156.29\text{neq}/\text{m}^3$, 说明沙尘对 PM_{10} 的酸度和酸化缓冲能力也有一定的影响.

比较 TSP 和 PM_{10} 的酸度和酸化缓冲能力, 可知随着粒子粒径的减小, 粒子的酸度有所增加, 而酸化缓冲能力下降, 表明细粒子的酸性大于粗粒子. 造成这种差别的原因是细粒子主要来源于燃料燃烧等人为过程, 其中含有 SO_2 和 NO_x 转化形成的硫酸盐和硝酸盐气溶胶, 由于这些粒子通常呈酸性, 所以一般细粒子具有较强的酸性; 粗粒子主要来源于土壤扬尘和风沙扬尘等自然过程, 通常含有一些碱性物质, 所以具有一定的碱性. 由于 PM_{10} 粒径比较小, 可以随气流传输到较远的地区, 所以当这些粒子具有一定的酸化缓冲能力时, 有可能缓冲下风方向空气中的酸性物质, 达到减缓或遏制酸性降水形成的效果.

2.2.3 不同溶解酸度下大气气溶胶酸度和酸化缓冲能力及其缓冲物质

为探讨不同溶解酸度下大气气溶胶酸度和酸化缓冲能力并确定其中的主要缓冲物质, 分别使用去离子水 ($\text{pH}=5.60$) 和 pH 为 4.0、3.5、3.0、2.5 的酸溶液溶解 TSP 和 PM_{10} 的滤膜样品, 其缓冲能力的分析结果如图 5 所示.

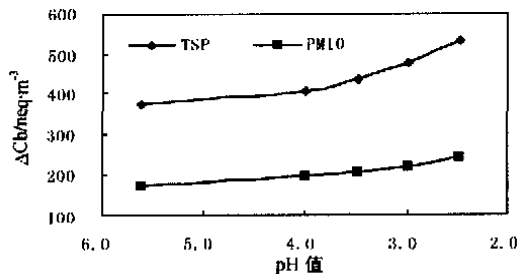


图 5 浸取液酸度与气溶胶缓冲能力的关系

Fig. 5 Relationship between acidity of extracting solution and acidic buffering capacity of aerosols

从图 5 中的结果可以看到, 随着溶解 pH 值的降低, 大气气溶胶的酸化缓冲能力有一定的提高, 这是由于在酸性的溶解条件下大气气溶胶中的一些不溶于水的碱性物质发生了溶解并消耗了相应的酸, 从而导致大气气溶胶的酸化缓冲能力提高. 同时, 还可以发现随着酸度的增加, TSP 酸化缓冲能力的增加幅度较大, 曲线的斜率比较高, 而 PM_{10} 的曲线则相对平坦, 表明

TSP 中碱性物质的含量更高,这也是 TSP 酸化缓冲能力较高的主要原因^{3,9}。

大气气溶胶酸度和酸化缓冲能力是其中酸碱物质及其相对比例决定的。通过对上述酸度和酸化缓冲能力的分析结果并结合表 2 的主要离子和元素的分析结果,可以发现大气气溶胶的酸度和酸化缓冲能力与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等离子浓度以及 Al、Ca、Fe、

Mg 元素浓度的变化密切相关。比较可以发现 TSP 和 PM_{10} 中 H^+ 和 ΔC_b 与 $\Delta(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 的关系最为密切,随着溶解 pH 值的降低, $\Delta(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 增加,同时 ΔC_b 增加,这说明溶解了 Ca 和 Mg 的盐类,使其变为 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 需要一定量的酸,特别是 TSP 中含有较多的 Ca 和 Mg 的盐类,因此其酸化缓冲能力一般比较大。反之, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的浓度增加,通常会导致

表 2 不同溶解酸度下大气气溶胶主要离子和元素浓度的变化/ $\text{neq}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 2 Variation of main ions and elements concentrations of aerosols under different acidity

种类	溶解酸度	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	NO_3^-	$\text{Al}/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$\text{Ca}/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$\text{Fe}/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$\text{Mg}/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
TSP	pH=5.60	630.37	253.11	324.95	292.71	11.15	13.12	5.77	3.26
	pH=4.00	813.22	368.97	361.74	298.35	11.98	16.74	6.58	4.85
	pH=2.50	923.68	442.85	424.37	313.57	13.62	19.44	7.33	5.87
PM_{10}	pH=5.60	293.22	122.20	183.52	178.88	4.34	6.58	2.07	1.73
	pH=4.00	377.58	153.68	212.57	187.36	5.18	8.23	2.64	2.44
	pH=2.50	465.13	223.17	268.34	185.24	5.76	10.05	3.00	3.08

H^+ 增加和 ΔC_b 降低,这说明 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的前体物具有一定的酸性,能在一定程度促进酸化,而这些粒子主要来源于燃料燃烧等人为过程,它们大多存在于细粒子中,因此造成了 PM_{10} 酸化缓冲能力小于 TSP。

3 结论

(1) 2000 年春季北京市大气气溶胶的污染非常严重,TSP 和 PM_{10} 质量浓度很高,特别是发生沙尘暴时 TSP 和 PM_{10} 的质量浓度极高,同时在沙尘暴期间大气气溶胶的污染还表现出沙尘暴的污染特征。

(2) TSP 和 PM_{10} 的酸度非常低,对酸化有很强的缓冲能力,可以在一定程度上遏制酸性降水的形成。比较可知随着粒径的减小,酸化缓冲能力有一定的降低。这是由于大部分碱性物质主要存在于大粒子中,而酸性物质则主要存在于细粒子中所造成的。

(3) 不同溶解酸度下大气气溶胶酸化缓冲能力的分析结果表明随着溶解酸度的增加大气气溶胶的酸化缓冲能力也有所增加,通过比较可知这是由于大气气溶胶中一些不溶于水的碱性物质在酸性介质中发生了溶解并消耗了酸,导致大气气溶胶的酸化缓冲能力增加,这些缓冲物质中包括 Ca 和 Mg 的盐类。

参考文献:

1 全浩主译. 黄沙. 北京: 中国建筑工业出版社, 1995. 85~95.
2 全浩. 中国西北地区上空沙尘输送途径研究. 环境科学, 1993, 14(5): 60~64.
3 Dong Xuhui, Sakamoto Kazuhiko, Wang Wei. Characteristics of Ca and Mg Distribution in Soil of China and Their Relationship to Acidic Pollutants in the Atmosphere. J. Aerosol Res., Jpn., 1999, 14(12): 171~180.
4 王玮, 汤大钢等. 气溶胶酸度和酸化缓冲能力的分析. 中国环境监测, 1993, 3(9): 7~8.
5 Wang Wei et al. Study on the aerosol pollution characteristic in the desert areas-mass. Proceedings of The 6th International Symposium on Atmospheric Sciences and Applications to Air Quality. Beijing, 1998, 507~521.
6 王玮等. 日本东南部地区冬季飘尘酸度及其对酸雨形成的影响. 中国环境科学, 1996, 16(6): 438~442.
7 王玮等. 华南地区气溶胶的污染特征及其与酸雨的关系. 环境科学学报, 1992, 12(1): 7~15.
8 Wang Wei et al. Pollution characteristic of atmospheric aerosol and its relations to acid rain at the southern area of fujian province in China. J. Jpn. Soc. Atmos. Environ., 1997, 32(4): 204~215.
9 Wang Wei et al. Acidity and buffering ability to precipitation acidification of atmospheric aerosols collected in China. J. Aerosol Res., Jpn., 1997, 12(2): 96~102.