

大气中硝酸盐、硫酸盐、铵和钙的浓度

B. 休伯特

王明星 吕位秀

(科罗拉多学院化学系)

(中国科学院大气物理研究所)

提 要

1985年10月, 在中国的三个不同地点用太氟龙和尼龙滤膜采样系统观测了硝酸根、硫酸根、铵和钙的浓度。平均而言, 硫酸根的摩尔浓度与硝酸根的摩尔浓度之比不到2。考虑到中国燃煤大量排放 SO_2 这一事实, 这一低比值有点出乎预料。在北京钙是最重要的阳离子, 而在华北山区的兴隆天文观测站和南方城市长沙气溶胶中铵离子多于钙离子。在北风条件下, 兴隆的硫酸根和硝酸根浓度与文献中报道的欧洲和北美的本底值接近。因此, 兴隆天文观测站是研究亚洲大陆本底空气的理想地点。

一、引 言

已有很多文献讨论了中国大气 SO_2 的化学变化^[1-3], 但是对氮氧化物的研究还很少。我们对硝酸和硝酸盐气溶胶在大气化学中的作用及其在整个酸沉降中的地位进行了初步研究。另外, 对于气溶胶中硫酸根、铵和钙的分析有助于我们进一步认识中国大气中酸和碱的关系。

中国的主要能源是煤, 每年向大气中排放约1800万吨 SO_2 ^[4], 这些 SO_2 一部分在干湿沉降前被氧化成硫酸气溶胶粒子。在中国北方, 这种酸性气溶胶粒子一般都全部被铵和钙中和了^[6]。而在南方, 大气中铵和钙的含量较少。硫酸根以酸性状态沉降到地面上^[3, 5]。

尽管中国人均占有汽车的数目远少于西方国家, 但人为源仍排放出相当多的氮氧化物。

为了更深入地了解 SO_2 和 NO_x 的气相化学与降水化学之间的关系, 我们于1985年在中国北部和南部对大气中的硫酸根、铵、钙和硝酸根进行了初步观测。

二、实 验 方 法

我们使用一对直径47 mm的太氟龙滤膜和尼龙滤膜分别收集硝酸盐和硫酸盐粒子。这两种滤膜的收集原理和效率, 细节可参见文献[7]。用1/4马力的真空泵抽气, 流量约为0.4kg空气/min。流量是用Gilmont转子流量计测量的, 采样时间为47—804 min

1987年5月29日收到, 1987年8月7日收到修改稿。

不等。保留约 1/5 的滤膜作为滤膜本底值的测量之用, 这些滤膜除了在空气中暴露 10s 左右(从滤膜封装中放入密封聚乙烯袋), 其它的保存、运输等都与样品滤膜一样对待。样品滤膜和本底滤膜都密封在聚乙烯袋中, 样品和本底滤膜的化学分析是在科罗拉多学院化学系进行的。硫酸根和硝酸根、铵是用离子色谱仪分析的, 而钙的浓度是用原子吸收法确定的。

太氟龙-尼龙滤膜对常用来测定干净空气气溶胶中的硝酸盐和气相硝酸气, 但是, 在我们采样地总的空气特点使我们无法得到样品中的硝酸盐的相态信息^[8]。在干净空气中, 硝酸气可以通过放在前级的太氟龙滤膜而被后置的尼龙滤膜收集。但是, 在我们采样的条件下, 有时前级太氟龙滤膜上很快收集了大量钙粒子, 空气中的硝酸气很容易与钙粒子反应而被留在前级太氟龙滤膜上, 因而不能到达后级尼龙滤膜。类似地, 有时因为氨气浓度较高, 可能有利于硝酸铵的形成, 在前级滤膜上形成的硝酸铵有一部分会受热挥发随气流进入下级尼龙膜。但是, 两张膜收集的硝酸盐总浓度不会受上述过程的影响。我们后面将主要讨论总硝酸盐而不涉及气相和颗粒相硝酸根。

三、结果和讨论

1. 气象背景

在北京, 我们只是在 10 月 12 日和 15 日两天的白天进行采样, 共取得 6 个样品。10 月 11 日晚上下过一次小雨, 12 日天气晴朗只有轻霾。10 月 15 日有低云, 大气比较稳定, 近地面烟和霾较重。尽管如此, 这一天还不是北京污染最厉害的日子, 因为取暖尚未开始。

在兴隆天文观测站我们进行了 6 天采样, 取得了 24 个样品, 从 10 月 16 日到 21 日每天取 4 个样品, 分别代表早晨、日中、下午至傍晚和夜间。头两天是持续的北风, 虽然风力不大, 但空气非常干净, 气象能见度大于 30km。10 月 18 日中午起, 气流开始转向来自西方, 采样点空气开始受到位于西南方的城市和工矿区的影响。大约经过一天的过渡, 严重污染的空气到达采样点, 从 19 日傍晚一直到 21 日晨采样结束时, 始终是这样的天气。

在长沙的观测也持续了 6 天(10 月 24—29 日), 在这段时间里, 采样点的天气以雨天为主, 始终有浓厚的低云, 只有最后一天天气晴朗, 气温一般为 10—15℃。采样地点在长沙市西郊, 但西风情况下采样点空气也并不比其它方向时干净, 这表明本地区空气污染的大尺度特征。

2. 浓度及其准确度

几乎所有样品的分析物浓度都超过滤膜本底浓度的很多倍, 也比本底浓度的变化范围大。因此, 这里给出的观测浓度的最大误差来源不是本底扣除。最大误差来源是采样空气的体积, 这一方面来自流量测量误差; 另一方面是计时误差。对于大多数样品, 计时误差很小, 流量误差在 10% 以内。有几个样品, 因为停电的原因造成采样终止时间记录不准, 即使在这种情况下采样空气体积的测量误差也在 20% 以内。因此, 浓度测量误差对大多数样品应在 10% 以内, 对少数样品在 20% 以内。当然计算的各成分之间的浓度也不受体积测量误差的影响。

为获得一些有统计意义的结果,我们把资料分成四组。第一组是北京 6 个样品;第二组是在兴隆相对于干净的北风条件下取的 6 个样品;第三组是在兴隆相对污染的西风条件下取的 9 个样品;在风向刚刚转到西风时的过渡阶段的样品不包括在内;第四组是在长沙采的 19 个样品。表 1 列出了这 4 组样品的平均浓度及其标准差,现分别分析如下:

表 1 测量的平均浓度及其标准差(单位: ppt mol)

地点	硫酸根	硝酸根	铵	钙
北京	2050 ± 1700	1450 ± 1200	2800 ± 2800	7300 ± 6100
兴隆 (北风)	150 ± 70	50 ± 20	370 ± 40	180 ± 140
兴隆 (西风)	1540 ± 390	1440 ± 320	2650 ± 760	1230 ± 580
长沙	2050 ± 1380	800 ± 400	3880 ± 1690	520 ± 760

(1) 硫酸根

由表 1 看出在两个城市采样点硫酸根浓度基本相同,约为 2050 ppt mol;虽然在长沙曾经观测到几个较高的值,但两地的标准差也大致相同。在兴隆,在有霾的西风条件下硫酸根的浓度只比城市点略小一些,这表明离城市 100 多公里以外的地区仍能受到长距离输送的影响,表明硫酸盐污染的大面积特征。在北风条件下兴隆硫酸根浓度要低 13 倍,这与文献中报导的欧洲和北美的本底值相当,可以作为本地区的大气本底值。

(2) 硝酸根

硝酸根的最高浓度是在北京和兴隆有霾的条件下观测到的,分别为 1450 ± 1200 ppt mol 和 1440 ± 320 ppt mol,长沙硝酸根的平均浓度为 800 ± 400 ppt mol,只有北京和兴隆污染条件下的一半。在较干净的北风条件下,兴隆大气中硝酸根浓度大大减少,只有 50 ± 20 ppt mol。这样低的浓度在大陆地区很少观测到。

(3) 铵离子

据文献 [6] 报导,在中国北方空气中的气体铵的浓度比南方差不多高一个量级,但是,我们在长沙观测的气溶胶中的铵浓度却很高,达到 3880 ± 1690 ppt mol,比北京和兴隆污染情况下的浓度(2800 ± 2800 和 2650 ± 760 ppt mol)都略高一些。而干净北风条件下兴隆铵的浓度也很低,只有 370 ± 40 ppt mol。这一结果多少有点出乎预料,可能的原因是:在南方城市中气溶胶偏酸性,气相氨容易被气溶胶吸附,而在北方城市中气溶胶偏碱性,气相氨不容易被气溶胶吸附。在兴隆北风条件下观测到的低的铵浓度可以代表非常干净的大陆大气。

(4) 钙

北京气溶胶中钙离子平均浓度是 $7300 \pm 6100 \text{ ppt mol}$, 这差不多是兴隆有霾情况下的浓度 ($1230 \pm 580 \text{ ppt mol}$) 的 6 倍, 比长沙和其它地方的平均浓度要高一个量级. 长沙平均浓度只有 $520 \pm 760 \text{ ppt mol}$, 而兴隆北风条件下的浓度只有 $180 \pm 140 \text{ ppt mol}$.

(5) 硫酸根和硝酸根的比值 (S/N)

气溶胶中硫酸根和硝酸根的比值一般比人为排放的 SO_2 和 NO_x 的克分子比值要小一些, 观测结果见表 2, 北京的平均比值为 1.3 左右, 兴隆污染情况下的比值为 1.1 左右. 兴隆北风条件下的比值为 2.2, 而长沙的比值为 2.7. 兴隆污染情况下的 S/N 比值比北京小的原因可能是在输送过程中 NO_x 转化成硝酸盐的速率比 SO_2 转化成硫酸盐的速率快. 在长沙, 气温高, 湿度大, 这样的条件有利于 SO_2 和 NO_x 向硫酸盐和硝酸盐转化, 使得气溶胶中硫酸根和硝酸根的比值接近于排放的 SO_2 和 NO_x 的比值. 而在北京干燥低温的条件下, SO_2 , NO_x 都未转化成盐, 而 SO_2 转化的部分更少, 所以气溶胶中 S/N 比就低. 在兴隆北风条件下各种成分浓度都极低, 表明在这种情况下污染很少, 所以气溶胶中 S/N 比可能代表自然排放的情况.

(6) 阳离子与阴离子之比

表 2 还列出了阳离子和阴离子的当量浓度比, $q = (\alpha \times [\text{Ca}^{2+}] + [\text{NH}_4^+]) / (\alpha \times [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-])$, 当然, 这不是所有阳离子和阴离子的平衡. 我们用这一比值来讨论那些我们未测量的阴离子所对应的强酸有多少被中和了.

在北京 $q = 4.7$, 这表明几乎所有的硝酸根、硫酸根及其它酸都被中和了. 一般情况下, NH_4^+ 永远不足以全部中和硫酸和硝酸, 在这里含钙气溶胶起了非常重要的作用. 在兴隆污染条件下 $q = 1.14$, 只略大于 1. 游离酸有可能在气溶胶中存在, 这主要是由于气溶胶中钙浓度很低所致, 这一观测结果进一步证实严重污染的北京气溶胶呈碱性, 而在远离污染都市的兴隆气溶胶却有时偏酸性^[9]. 在兴隆北风条件下, 所有浓度都很低, 但 $q = 2.25$, 表明干净本底大气中游离酸相对含量也较小, 这主要靠 NH_4^+ 的中和作用. 在长沙, $q = 1.17$, 也只略大于 1. 这主要是因为那里气溶胶钙的浓度比北方地区低得多. 因此, 气溶胶中可能仍有少量游离酸存在, 整个气溶胶是中性或酸性, 这与中国南方形成酸雨有关.

表 2 三种比值的平均值

地点	S/N	q	N/T
北京	1.32 ± 0.44	4.7 ± 2.43	0.27 ± 0.20
兴隆	2.19 ± 0.82	2.25 ± 0.74	0.57 ± 0.06
北风	1.09 ± 0.27	1.14 ± 0.27	0.18 ± 0.09
有霾	2.67 ± 1.37	1.17 ± 0.53	0.24 ± 0.20

注: $S/N = [\text{SO}_4^{2-}] / [\text{NO}_3^-]$, $q = (2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{NH}_4^+]) / (2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-])$
 $N/T = \text{尼龙膜上收集的} [\text{NO}_3^-] / \text{总的} [\text{NO}_3^-]$

(7) 尼龙膜上收集的硝酸根浓度与硝酸根总浓度之比

在兴隆的干净北风条件下, 平均说来, 尼龙膜上收集的硝酸根浓度约为硝酸根总浓度的 57%, 如果尼龙膜上收集的硝酸根能代表硝酸气浓度, 那末由此得出的大气硝酸气浓度为 $31 \pm 11 \text{ pptV}$. 在硝酸气浓度如此之低的条件下, 采样造成的偏差可能并不重要, 尼龙膜上所收集的 NO_3^- 确实是硝酸气, 因此, 在这种大气中硝酸气的含量约为硝酸盐的二倍.

在其它地方和兴隆有霾条件下也观测到一部分硝酸根被尼龙膜收集, 这多少有点出乎预料. 一般说来, 在气溶胶碱性成分浓度较大时, 硝酸气很容易被收集在前级滤膜上的粒子捕获, 很少有机会到达后置尼龙膜. 但是, 在我们的测量中, 即使在污染大气中尼龙膜收集的硝酸根浓度仍占总浓度的 18—27%, 我们无法确定这一部分硝酸根是真正的硝酸气, 还是在采样过程中前级膜上 NH_4NO_3 气化形成的. 但起码可以证明中国硝酸盐确有一部分在一定阶段以气相形式存在. 这种气相硝酸盐可以很快地被干沉降清除. 因为硝酸盐气的干沉降速率比硝酸盐粒子和硝酸盐要大得多^[10], 所以硝酸盐大量干沉降损失, 造成降水中硫酸根和硝酸根的比值很大.

四、结 论

尽管中国不少城市及其周围受到煤烟和矿物气溶胶的严重污染, 我们在离北京只有 100 多公里的地方却能够获得非常干净的大陆本底空气样品. 在兴隆天文观测站北风条件下大气中的气溶胶和硝酸气浓度非常接近欧洲和北美最干净的地点的水平.

气溶胶硫酸根浓度与硝酸根总浓度之比一般小于或等于中国的年平均 S/N 排放比, 而在降水中硫酸根和硝酸根的比却远大于 S/N 排放比. 这是由于 SO_2 形成硫酸盐的速率较慢(与 NO_x 形成硝酸盐的速率比较)和硝酸气或硝酸盐气的快速干沉降造成的. 而且有一部分 SO_2 不经过气溶胶阶段而直接在云和降水液滴中氧化转化.

在所有实验地点, Ca^{2+} 和 NH_4^+ 的当量浓度和等于或远大于 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的当量浓度和, 表明气溶胶中强酸大部分被中和. 在北京上述当量浓度的比值最大, 这主要是由高浓度钙造成的, 在南方钙浓度较低, 但铵含量相对较高, 可以中和气溶胶中的大部分强酸.

致谢: 我们感谢中国科学院大气物理研究所和北京天文台兴隆观测站, 特别是大气物理研究所所长曾庆存教授对这一工作的关怀和支持. 我们在湖南省的工作得到了长沙大学李毅定教授的热情指导和帮助, 湖南师范大学教师李佩文、周光映对采样工作给予了很多帮助, 美国佛罗里达州立大学教授 Winchester 对整个工作给予了很多帮助和指导. 作者之一, B. J. 休伯特在美国方面的工作是美国科学基金会基金 ATM8403049 支持的.

参 考 文 献

- [1] Winchester, W. and Mv-tian Bi. 1984. Fine and Coarse Aerosol Composition in an Urban Setting, A Case Study in Beijing, China, *Atmos. Environ.*, 18, 1399—1409.

- [2] Dod, R.L., R.D. Giauque, T. Novakov, Su Wei-han, Zhang Qui-peng and Song Wen-zhi, 1986, Sulfate and Carbonaceous Aerosols in Beijing, China, *Atmos. Environ.*, **20**, 2271 — 2275.
- [3] Zhao Dian-wu and Sun Bo-zen, 1986a, Air Pollution and Acid Rain in China, *Ambio*, **15**, 2 — 5.
- [4] Zhao Dian-wu and Sun Bo-zen, 1986b, Atmospheric Pollution from Coal Combustion in China, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **36**, 371 — 374.
- [5] Su Ge, 1986, *A critical Review of Air Pollution Research in China over the Last Decade*, M.S. Thesis, Oregon Graduate Center.
- [6] Zhao Dian-wu, Mo Shi-feng, Liu Hui-qui, Xiong Ji-lin, and Xu Yu, 1985, Chemical Characteristics of Acid Rain, *Environmental chemistry, Special Issue*, 137 — 146.
- [7] Goldan, P.D., W.C.Kuster, D.L.Albritton, F.C.Fehsenfeld, P.S.Connell, R.B.Norton, and B.J.Huebert, 1983, Calibration and Tests of the Filter Collection Method for Measuring Clean-Air, Ambient Levels of Nitric Acid, *Atmos. Environ.*, **17**, 1355 — 1364.
- [8] Appel, B.R., S.M. Wall, Y. Tokiwa and M. Haik, 1980, Simultaneous Nitric Acid, Particulate, Nitrate and Acidity Measurements In Ambient Air, *Atmos. Environ.*, **14**, 549 — 554.
- [9] Wang Mingxing and Winchester, J.W., 1982, Evidence for aerosol chlorine reactivity during filter sampling, *Geophys mono.*, **26**, 257 — 263.
- [10] Huebert, B.J. and C.H. Robert, 1985, The Dry Deposition of Nitric Acid to Grass, *J. Geophys. Res.*, **90**, 2085 — 2090.