

大气气溶胶的酸化与相对湿度的关系 及其对酸雨形成的贡献

浦一芬 杨建亮

(中国科学院大气物理研究所大气边界层物理和大气化学国家重点实验室, 北京 100029)

摘要 从大气气溶胶的微物理结构出发, 研究了气溶胶表层膜受大气相对湿度 (H_r) 的影响发生 S(+4) 氧化成为硫酸的过程, 同时给出了不同湿度条件下污染大气中气溶胶粒子酸化作用的理论分析结果。研究分析表明, 气溶胶颗粒表面的水份含量对于成功的氧化过程是一个必不可少的条件。由于周围环境大气相对湿度能够极大地改变气溶胶粒子的水份含量, 因而, 它也能对气溶胶粒子酸化作用的程度产生影响。研究发现, 对于吸湿性气溶胶, 在相同的条件下, $H_r \leq 30\%$ 的干粒子和 $H_r \geq 70\%$ 的湿粒子都会经历不同程度的酸化。

关键词: 气溶胶; 酸化; 酸雨; 相对湿度

1 引言

大气气溶胶既来源于自然界也来源于人类活动。当它们进入大气后, 会经历一系列物理化学的老化过程。物理过程有扩散、凝聚、输送、沉降和被云雨滴冲刷等, 它能使气溶胶的平均粒度、浓度、分布等发生变化。化学过程有气溶胶颗粒与周围大气中活性气体如 SO_2 、 NO_x 、 O_3 等发生化学反应, 这种化学过程会使气溶胶粒子的化学成分发生改变。气溶胶在大气中的寿命不长。在对流层中, 半径为 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 的粒子平均寿命为 10 天, 而其他尺度的粒子寿命则更短^[1]。这就使得气溶胶的输送局限在一定的范围内。因而, 一定范围内的气溶胶物理化学特性受局地的来源及局地的大气环境的影响较大。

在老化过程中, 那些与化学反应有关的大气条件, 如 SO_2 、 NO_x 的浓度及大气相对湿度 (H_r) 将在气溶胶粒子上起作用, 进而产生这些粒子的最终化学特性。特别是在污染大气中, 由于具备较高浓度的 SO_2 , 化学过程将极大地提高粒子中硫酸盐的浓度。

大气中的硫酸盐气溶胶来自于 SO_2 氧化转化为固态或液态的悬浮粒子, 此过程的发生可以是形成新粒子 (均相凝结), 也可以是在现有粒子上的凝结 (非均相凝结)。Whitby^[2]曾计算出有 95% 的粒子质量来源于非均相凝结。对于城市烟流, Whitby^[2]得出结论: 20% 的粒子质量变换是通过气-粒转换而产生新粒子, 80% 的质量变换是通过在已有粒子上的凝结作用。

事实上, 硫酸盐气溶胶不仅会带来严重的酸沉降问题 (如以酸雨、酸雾、酸性气溶

胶等形式出现), 并且会引起辐射和气候的扰动, 它能在北半球的大部分地区引起对温室效应的抵消作用^[3]。迄今为止, 一些观测和模式研究表明云下 SO_2 的液相氧化是雨水中产生硫酸的主要原因。另外, 有研究显示, 气溶胶的化学特性还能极大地影响酸雨的形成^[4,5], 特别重要的是硫酸盐在气溶胶粒子上的产生。

至今, 人们的注意力都集中在硫酸盐气溶胶对环境和辐散的影响方面, 但还有些重要的问题不清楚。例如, 非均相反应的机理, 何种因子会影响非均相反应, 不同程度的反应会变换为怎样不同的环境影响等。

在污染大气中, SO_2 (+4) 与大气中的氧化剂 (如 O_3 , H_2O_2 , O_2 等) 反应, 将会产生酸离子 (H^+) 和硫酸根离子并在颗粒表面沉积, 而其中大部分是发生在已有粒子上的凝结, 因此在反应继续的同时, 气溶胶粒子上将会积累越来越多的酸。这个酸化过程被定义为大气气溶胶的酸化作用。

本文分析了相对湿度在气溶胶粒子酸化过程中作用, 并同烟雾箱实验结果和北京地区、重庆地区气溶胶的实际观测资料作对照分析。另外, 还讨论了酸化气溶胶对雨水酸度的影响。

2 气溶胶粒子上的酸化反应

为了清楚地理解发生在气溶胶粒子上的酸化过程, 有必要先了解一下气溶胶颗粒通过其表面膜同大气相对湿度之间的平衡行为。

2.1 气溶胶粒子的吸湿性

尽管实际大气中气溶胶颗粒大小不同, 形状各异, 但从结构特性上来说, 一个气溶胶颗粒往往可以分成三部分, 即表层、可溶部分和不可溶部分 (核) (图 1)。粒子表层通常覆盖着一层溶液水膜, 这层膜对于气溶胶粒子来说很重要, 它是粒子与周围大气的中介, 它的性质在很多方面决定了气溶胶颗粒的物理化学特性。根据相变原理, 气溶胶粒子会根据粒子周围的相对湿度, 吸收或蒸发水分子, 从而使粒子长大或缩小。粒子的吸湿生长对于粒子的大小、形状、折射率、pH 值、化学反应率等物理化学性质都有显著的影响。Junge^[6]、Mason^[7]等都曾研究过气溶胶颗粒的增长同相对湿度的关系, 并给出过不同的可溶盐平衡半径与相对湿度间的表达式:

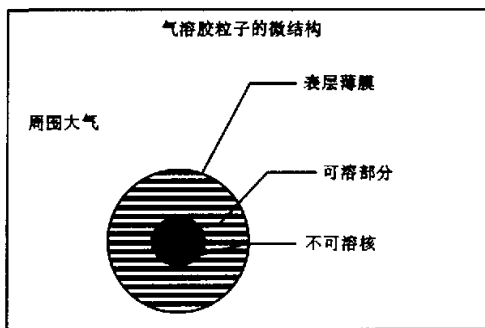


图 1 气溶胶粒子的微结构

$$H_r = H'_r \exp(2\gamma M / \rho R T r), \quad (1)$$

其中, H_r 为周围大气相对湿度, γ 为液滴的表面张力, ρ 为液滴密度, R 为气体常数,

M 为分子摩尔质量, H'_r 为在相同的浓度和温度下, 表面溶液相平衡时的相对湿度。

对于气溶胶物质对吸湿性物质的滞后作用, 为了计算各种不同大小气溶胶粒子的变化规律, Kasten^[8]给出了谱分布气溶胶颗粒平均半径与相对湿度的关系式:

$$r_{H_r} / r_0 = (1 - H_r)^{-1/d_1} \quad (2)$$

其中, r_{H_r} 和 r_0 分别为相对湿度是 H_r 和 0 时的平均半径, d_1 的值为 5.8、4.4 和 3.9, 分别对应于大陆性气溶胶、混合性气溶胶和海洋气溶胶。图 2 显示了 r_{H_r} 随相对湿度 H_r 的增长曲线。

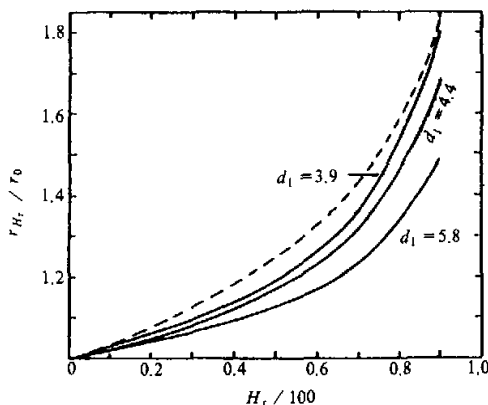


图 2 气溶胶粒径随相对湿度的增长曲线

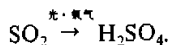
从图 2 可以发现, $H_r = 30\%$ 和 $H_r = 70\%$ 是确定粒子含水量的两个临界值。当 $H_r < 30\%$ 时, 气溶胶颗粒几乎不吸湿增长, 含水量很小; 相反, 当 $H_r > 70\%$, 颗粒则有一迅速吸湿增长的现象, 含水量很大。因而, 气溶胶吸湿性的另一种定义为: $H_r < 30\%$ 环境中的气溶胶为“干”气溶胶, 在 $H_r > 70\%$ 大气中的气溶胶为“湿”气溶胶, 而介于二者之间时, 气溶胶为“正常”气溶胶。微波光谱学的观测已表明, 对于干燥环境中的气溶胶如沙漠气溶胶, 其表面确实不含水分, 是“干”气溶胶。在污染大气中, 干气溶胶和湿气

溶胶将对大气的酸化起到明显不同的影响。这将从后面的分析中看到。

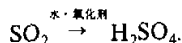
2.2 气溶胶粒子的酸化反应

大气中, SO_2 的氧化是通过均相和非均相反应进行的, SO_2 转化为硫酸的主要氧化反应包括:

(1) 光氧化:

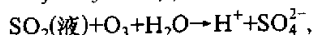
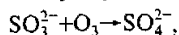
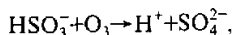


(2) 液相氧化:

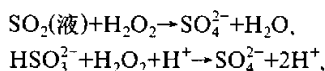


(包括在云、雾中及气溶胶颗粒表层)

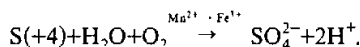
(a) 与 O_3 反应:



(b) 与 H_2O_2 反应:



(c) 气溶胶中可溶性金属离子 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 对 S(+4) 的催化氧化:



大气中 SO_2 的光氧化过程和非均相氧化已在许多野外观测和实验室试验中得到分析研究。 SO_2 的气相氧化过程由于其反应速率甚慢与非均相氧化过程相比是不重要的。非均相氧化过程不仅有快的转换速率, 在夜间亦能进行, 并且也容易液相(如云滴、雾中以及气溶胶表层的水溶液)中发生。因而, 非均相氧化过程是我们研究的主要过程。

2.3 与相对湿度密切相关的酸化程度

我们已知液相 SO_2 的非均相氧化是产生硫酸的主要途径。从上面的反应式(a)和(c)中可以看到, 在 S(+4) 的液相氧化过程中, 需要消耗水分; 对于反应(b), 由于 SO_2 溶于水后, 很快生成 SO_3^{2-} 和 HSO_3^- , 因此(b)中的第2个反应是主要的。对于以上的3个反应过程, 水含量最终将影响 SO_2 的转换程度, 因而, 可以肯定, 相对湿度将影响颗粒表面的酸化反应的程度: H_r 越大, 反应将越彻底; H_r 越小则反之。从另一方面说, 相对湿度的大小决定了在气溶胶表面的由酸化反应而累积的酸和酸根的多少。

图3是在烟雾箱中测得的不同 H_r 时, 气溶胶颗粒中 SO_4^{2-} 含量占总质量的比率。从图中可以清楚地发现, 在反应达到稳定状态后, H_r 的值愈大, SO_2 转化为硫酸的量愈多; 当 $H_r = 82\%$ 时, 粒子中的硫酸比率几乎是 H_r 为 30% 时的 2 倍。尽管实验条件与自然大气不尽相同, 但 H_r 对 SO_2 的转换所起的影响是很明显的。

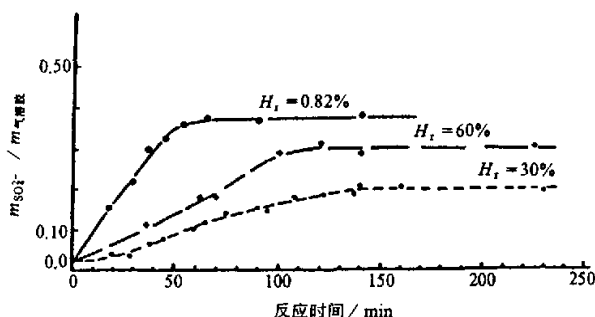


图3 H_r 对气溶胶颗粒中由 SO_2 转化为硫酸根量的影响

3 观测结果与分析

大气气溶胶的观测实验分别在北京地区和重庆地区进行。北京和重庆是污染程度接

近的大城市, 大气中 SO_2 的浓度都较高。北京是中国的北方城市, 很少有酸雨产生, 这一地区的气溶胶成分是碱性的; 相反, 位于中国西南地区的重庆是中国的酸雨中心, 该地区雨水的 pH 值为 4.0。

表 1 北京、重庆 TSP 和 SO_2 的浓度比较

城市	$\mu\text{g}/\text{m}^3$			
	7 月		12 月	
	TSP	SO_2	TSP	SO_2
北京	165	51	453	388
重庆	480	170	547	380

图 4 是通过因子分析得到的北京地区气溶胶的源强度^[9]。在质量组成成分中, 7 月份的硫酸占有比例高达 25%, 是 1 月份硫酸所占比例的 2 倍多 (12%)。然而, 从表 1 中又可以看到 7 月份的 SO_2 质量浓度为 $51 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 与 12 月份的质量浓度 $388 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 相比是很小的。此现象表明粒子中的硫酸含量不仅是由大气中 SO_2 浓度决定的, 同时也是由 SO_2 在粒子上的转化程度决定的; 其他的一些因子如相对湿度和温度仅仅是对 SO_2 的转化程度有影响。

图 5 是北京、重庆和上海地区相对湿度的季节变化。北京除了夏季外天气通常是干燥少雨的, 在夏季 7 月份的相对湿度可以达到 70%, 而其他季节差不多只有 30%。因此, 北京地区通常可以认为气溶胶粒子为干粒子 (7 月份为湿粒子)。北京地区相对湿度的季节变化与图 5 中的硫酸含量是一致的。

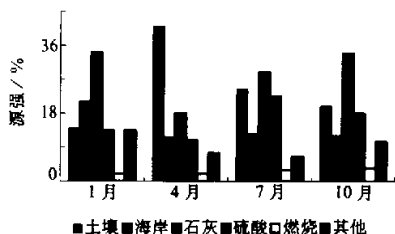


图 4 北京地区大气气溶胶强度的季节变化

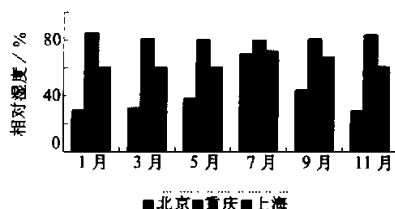


图 5 北京、重庆和上海地区相对湿度的季节变化

从图 5 中同样可以看出, 重庆地区的 H_r 通常为 85%~95%, 气溶胶粒子为湿粒子, 极易被酸化。根据以上分析, 我们可以得到, 如果大气中 SO_2 浓度一样, 那么重庆地区的年平均硫酸含量必定高于北京地区。观测结果与此完全相符。

表 2 列出了北京地区和重庆地区气溶胶不同的化学成分。冬天, 两地区大气中的 SO_2 浓度几乎是一样的 (浓度分别为 $388 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $380 \mu\text{g}/\text{m}^3$)。然而, 在气溶胶粒子中硫酸盐的含量和其中硫酸所含的比例是大不相同的。在重庆地区, 气溶胶粒子中硫

表 2 重庆地区和北京地区的气溶胶化学成分

		$\mu\text{g}/\text{m}^3$											
城市	尺寸	SO_4^{2-}	HSO_3^-	SO_3^{2-}	NO_3^-	NO_2^-	NH_4^+	H^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Fe^{3+}	Mn^{2+}
重庆 TSP = 453 μg	细粒子	21.12	2.718	2.00	5.048	—	15.46	0.258	1.443	—	—	1.105	0.122
	粗粒子	13.26	1.62	1.03	4.721	—	6.75	0.163	1.749	0.36	2.76	2.311	0.244
北京 TSP = 480 μg	细粒子	1.592	0.050	0.260	1.12	0.78	—	0.01	1.733	0.240	1.067	0.547	0.034
	粗粒子	0.758	—	0.149	0.70	0.22	—	—	3.451	3.435	13.88	3.760	0.102

酸盐的含量对于粗细粒子分别为 $21.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $13.26 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 而其中硫酸所含的比例分别达到 60% 和 70%; 在北京地区, 粒子中硫酸盐的含量对于粗细粒子分别为 $1.592 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $0.758 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 而硫酸所含的比例只有 14%, 比重庆地区要低的多。

4 气溶胶对雨水酸度的影响

气溶胶粒子经过老化以后, 在粒子上发生了 SO_2 酸化转化的过程。根据前面的讨论, 酸化程度与周围大气的相对湿度 H_r 密切相关。这些经历了不同程度酸化的粒子在被雨水冲刷时就会对雨水的酸度产生不同程度的贡献。

我们建立了一个云下雨水清除大气气溶胶的数值模式, 用以研究气溶胶的物理化学特性对雨水酸度的影响^[5,10]。模式采用了北京和重庆地区的观测数据, 其中包括气溶胶粒子的化学组成(表 2) 和尺度分布; 同时考虑进硫酸盐和硫酸的含量以及二个地区气溶胶的地表层来源的比例。

北京地区的气溶胶, 由于在干燥的空气中老化, 并且地表层来源的比例较大(30%~40%), 它们能够中和雨滴的酸度, 提高雨水的 pH 值。相反, 重庆地区气溶胶粒子含有较高硫酸的比例, 它们对形成酸雨有贡献, 可以降低雨水的 pH 值。

图 6a 为三种条件(不考虑气溶胶的影响, 考虑北京地区气溶胶的影响, 考虑重庆地区气溶胶的影响)下模拟得到的雨水 pH 值变化的结果。两地气溶胶的不同影响在图中很明显。

当降水持续进行时, 气溶胶粒子被雨水冲刷后质量下降, 导致它们对雨水 pH 值的影响也降低。此变化趋势在图 6a 中可以可出。图 6b 是三个不同地区在降水发生时 pH 值变化的观测结果, 可以看到模拟结果是与之相一致的。

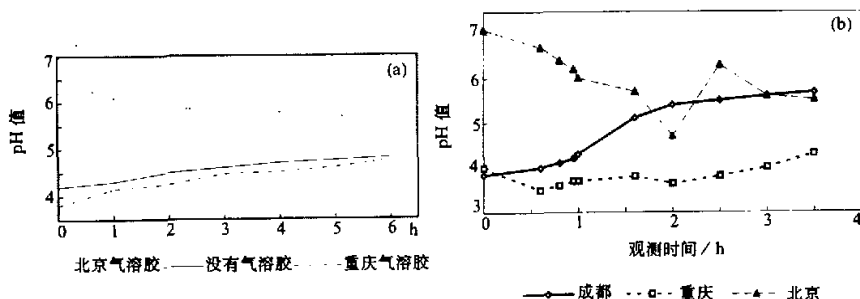


图 6 雨水 pH 值随降水时间的变化
(a) 模拟; (b) 观测

5 结论

气溶胶粒子的化学成分在许多方面决定了粒子的化学性质, 因而对环境也带来了不同的影响, 比如酸沉降、能见度降低、辐射扰动等现象。气溶胶粒子的化学组成来自两

方面: 初始成分和化学老化过程。化学老化过程有均相和非均相反应, 其中非均相反应由于反应速率快而占主要过程。非均相反应过程的发生与周围大气的条件如相对湿度等密切相关。

相对湿度能大大改变气溶胶粒子的水分含量。研究表明, $H_r = 30\%$ 和 $H_r = 70\%$ 对于气溶胶粒子的生长是二个临界值。实验和观测结果都清楚地表明, 在相同的条件下, 干粒子 ($H_r \leq 30\%$) 和湿粒子 ($H_r \geq 70\%$) 会经历不同程度的酸化过程。在 SO_2 , O_3 和 H_2O_2 等气体浓度一定的条件下, H_r 值愈大, 酸化程度也愈大, 因而会有更多的酸和硫酸盐在粒子上沉积。气溶胶粒子上的硫酸含量在相对湿度为 82% 时差不多是 $H_r = 30\%$ 的 2 倍。

从以上讨论, 我们可以清楚地解释为何北京地区的气溶胶 ($H_r \approx 30\%$) 与中国西南地区的气溶胶 ($H_r > 80\%$) 会有不同含量的硫酸。从某种程度来讲, 局部的酸雨现象也能得到一种新的注解。

参 考 文 献

- 1 Jaenicke R., *Anthropogenic and Natural Sources and Transport*, New York Academy of Science, 1980.
- 2 Whitby, K. T. The physical characteristics of sulfur aerosols, *Atmos. Environ.*, 1978, 12, 135~159.
- 3 Charlson R. J., S. E. Schwartz, J. M. Hales, R. D. Cess, J. A. Jr. Coakley, J. E. Hansen, D. J. Hofmann, Climate forcing by anthropogenic aerosols, *Science*, 1992, 255, 423~430.
- 4 Liu S. L., Huang M. Y., The effects of below-cloud aerosol on the acidification process of rain, *J. Atmos. Chem.*, 1993, 17, 157~178.
- 5 Yang Jianliang, The washout of aerosol and its contribution to the formation of acid rain, M. S. thesis, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 1990.
- 6 Junge, C. E., *Air Chemistry and Radioactivity*, Academic Press, New York, London, 1963.
- 7 Mason, B. J., *Clouds, Rain and Rainmaking*, The Cambridge University Press, 1962.
- 8 Kasten F., Visibility forecast in the phase of pre-condensation, *Tellus*, 1969, 21, 631~635.
- 9 Wang Mingxing, Source identification and apportionment for atmospheric aerosol by factor analysis, *Adv. Atmos. Sci.*, 1988, 2(4), 469~477.
- 10 Wang Mingxing and Yang Jianliang, The acidity of rainwater in relation to the washout of aerosol, in: *Aerosols, Science, Industry, Health and Environment*, Pergamon Press, 1990, 1037~1042.

Relationship of Acidification of Air Aerosols with Relative Humidity and Its Contributions to the Formation of Acid Rain

Pu Yifen and Yang Jianliang

(State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry,

Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029)

Abstract By analyzing the micro-structure of aerosols, the process of oxidation of S(+4) to sulfate on the surface film of aerosol which is affected by the different atmospheric relative humidity was studied. The theoretic analysis results have also been given to the acidification functions of aerosol particles in the polluted air under the conditions of different H_r . It is indicated that the water content of the aerosols is essential for the successful oxidation process. The relative humidity of ambient atmosphere have influence on the acidification function of aerosol particles as it can change the water content of aerosols greatly, and it is found that under the same conditions for the dry aerosols ($H_r \leq 30\%$) and wet aerosols ($H_r \geq 70\%$), they can have the different extents for acidification.

Key words: aerosol; acidification; acid rain; relative humidity