

大气颗粒物对酸雨的作用

孙庆瑞 王美蓉 王彤文 林 俊

(北京大学技术物理系)

摘 要

本文主要研究颗粒物对酸雨的作用。通过颗粒物与pH4.0的硫酸反应,证明在柳州大气颗粒物可溶钙盐中存在42%碱性钙盐,它可以中和降水中的酸,在pH<5.0时,碱性钙盐中和降水中的酸的作用和OH⁻作用一样。由于可溶的颗粒钙盐的清除系数大,降雨初期,清除碱性钙所中和的H⁺占降水中H⁺的比例最大,随着降水时间的延长,颗粒物的中和作用逐渐下降。总的看来,碱性钙盐可中和23%的H⁺。和柳州相比,北京颗粒物的中和能力是柳州颗粒物的3倍。

关于大气中颗粒物的性质,国内外都进行了不少研究。Perekh〔1〕等用不同溶剂溶解大气颗粒物,所得结果为辨别颗粒物的来源提供依据。林国珍〔2〕用粉晶x射线物相鉴定北京大气颗粒物,证明颗粒物中存在着较多方解石CaCO₃。近年来,国内酸雨也有报导,赵殿五〔3〕等详细地研究了西南地区大气颗粒物的组成以及和酸雨的关系。但总的说来,大气颗粒物与酸雨之间的关系研究得不多。和国外相比,我国的大气颗粒物浓度大,特别是粗颗粒物多,这是我国大气环境的一个特点,这些颗粒物必然影响酸雨的组成和酸度。

实 验 部 分

1. 采样

1988年3月和1989年3月在柳州市监测站附近的龙城饭店五楼平台采样。此区在柳州市是中等污染的区域,得到的结果可代表柳州市的平均水平。

收集雨样用塑料桶和自制塑料漏斗。雨样收集后立刻测量pH,然后过滤。用KB-120泵收集大气颗粒物,滤材用处理过的石英膜。经过试验,证明石英滤材不提供酸碱物质。

2. 固态颗粒物和它的水溶物对酸的中和作用的比较

我们在研究大气颗粒物对酸雨的作用时曾试验过两种方法,一是先用水溶解颗粒物(约20m³的大气颗粒物溶于10ml水中),用此溶液滴定雨水,测定雨水pH的变化。另一方法是直接加入一定量的颗粒物,反应10min后,测定雨水pH的变化。这两种方法对于同一样品所得的结果有相当大的不同。所得结果见表1和表2。

比较表1和表2可以看出,对于相同的大气采样量来说,固体颗粒物使雨水pH的变化大于颗粒物的水溶液使雨水pH的变化。分析造成这种差别的原因至少有两个。一是用

表 1 固体颗粒物中和雨水中的酸

Table 1 Neutralization capacity of airborne solid particulate to the acidity of rainwater

雨样体积(ml)	30	30	30	30	30	40
采气量(m ³)	0	2.9	5.8	8.7	11.6	40.4
10ml雨样溶入的大气量(m ³)	0	0.97	1.9	2.9	3.9	10.1
pH	3.924	4.464	4.961	5.266	5.583	6.431

表 2 颗粒物的水溶液中中和雨水中的酸

Table 2 Neutralization capacity of the solution of airborne particulate to the acidity of rain water

雨样体积(ml)	20	20	20	20	20	20
颗粒物水溶液体积(ml)	0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
相应的采气量(m ³)	0	4.0	8.0	12.0	16.0	20.0
10ml雨样溶入的大气量(m ³)	0	1.8	3.3	4.6	5.7	6.7
pH	4.069	4.229	4.416	4.630	4.868	5.124

水溶解大气颗粒物时，可能溶解得不充分。另一个原因是，去离子水和酸性降水二者pH值不同，颗粒物在不同的pH值时的溶解度不同。为证实这种看法，比较了同一样品用水溶和酸溶的结果，结果见表3。由表3可以看出水溶和酸溶求出的颗粒物中Ca和Mg的浓度有相当大的差别。

由于酸溶和水溶所得结果不同，而两广地区春季降水是酸性的，所以先把颗粒物用水溶解，用得到的水溶液去滴定雨水的办法不能代表真实情况下酸性降水对颗粒物的清除，所以以后的实验均采用直接把固体颗粒物加到降水中，观察其pH的变化。

3. 颗粒物和雨水的接触时间

把一定量的颗粒物放入降水中，通入高纯氮，以防止CO₂的影响，并起搅拌作用，定期测量pH，所得结果见图1。

由图1可见，颗粒物与酸性降水在N₂气搅拌下共存30min，pH就基本不变了。再从降水的实际情况看，颗粒物进入雨滴后，从收集到测定它的pH值一般也要30min或30min以上。类似的实验是用pH=4.0的硫酸和颗粒物反应，也得出30min以后，溶液的pH基本不再改变。所以，以后的实验均使颗粒物和雨水接触30min。

4. 实验步骤

先把KB-120泵收集的颗粒物石英膜($\phi = 8.0\text{cm}$)，划出一内接正方形，然后把正方形等分成64等份，每一份占全部面积的1%。然后取15.0ml降水样品，加入0.79mL2.0

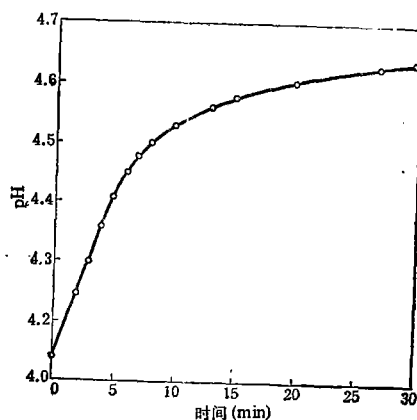


图 1 雨水pH与反应时间的关系
Fig.1 Variation of pH of rain water with reaction time

表 3 比较由水溶和酸溶解颗粒物求出的大气中Ca, Mg的浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)Table 3 Comparison of the concentration of Ca and Mg in atmosphere between the water dissolved particulate and acid dissolved particulate ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

样 品 号	水 溶		酸 溶 (pH = 4.0)	
	Ca	Mg	Ca	Mg
1	3.0	0.31	6.2	0.42
2	8.9		13.3	
3	4.3	0.54	11.2	1.3

mol/LKCl维持离子强度为0.10, 通氮气, 测pH. 再加入若干块剪好的石英膜, 通氮30 min, 让可溶于降水的物质充分溶解, 再测pH. 测完pH后, 溶液马上过滤, 所得滤液在10℃保存, 待分析其中的 Ca^{2+} , Mg^{2+} 和 NH_4^+ 浓度.

5. 分析方法

分析 Ca^{2+} , Mg^{2+} 用火焰原子吸收法测定, 所用仪器是日立180-80型偏振塞曼原子吸收分光光度计. 由于钙工作曲线的线性关系不很好, 为得到可靠的结果, 在0.10—15.0 ppm之间取12个以上钙标准溶液, 进行分段处理工作曲线.

NH_4^+ 用离子色谱法或靛酚蓝比色法测定.

溶液的pH值用美制Orion811型pH计测定, 精密度0.001pH单位, 用两种标准缓冲溶液校正pH计.

结 果 与 讨 论

1. 降水的滴定曲线与缓冲曲线

在成云和雨滴下落过程中, 自始至终存在着酸碱中和反应. 雨滴吸收了 SO_2 以及 S(IV) 变成 S(VI) 都会放出 H^+ , 吸收了 NH_3 或捕获了碱性颗粒物, 会中和 H^+ , 在地面收集的降水的酸度是这种不断发生的中和反应的最后的结果.

收集到的雨水再用 OH^- 或 H^+ 滴定, 是这种过程的延伸, 通过这种滴定对了解雨水的中和作用很有帮助.

降水中除有游离的 H^+ 外, 还有有机弱酸^[4, 5]、碳酸和具有酸性的金属离子(如 Fe^{3+} , Al^{3+}), 这些物质也参与溶液的质子平衡, 图2和图3分别是1988年和1989年春季柳州降水样品的滴定曲线的例子.

为了比较, 在图2上还有纯硫酸($0.5 \times 10^{-4} \text{mol/l}$)的滴定曲线. 由图2可以看出, H_2SO_4 的滴定曲线有明显的滴定突跃, 而降水由于存在弱酸, 随 OH^- 的加入, pH升高的较慢. 这也就是说, 对于强酸, 起缓冲作用的只有 H^+ , 而降水中起缓冲作用的不仅有 H^+ , 还有能接受 OH^- 的各种弱酸, 由于它们也能消耗加入的 OH^- , 所以要加入更多的 OH^- , 才能使pH进一步升高.

一溶液的缓冲能力的大小用缓冲容量 β 来表示, 它的定义是:

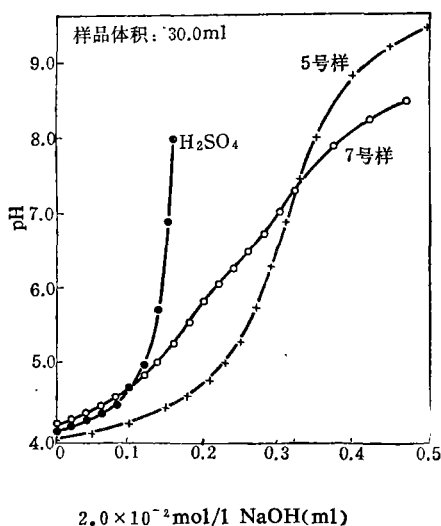


图 2 1988年降水的滴定曲线

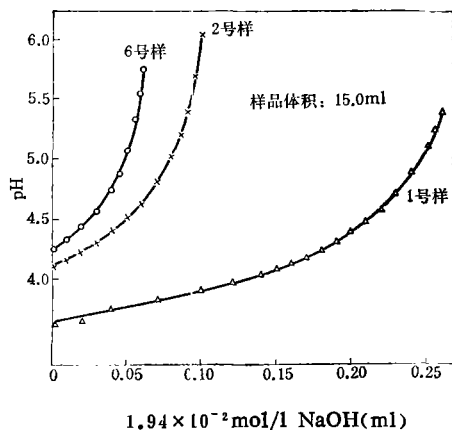
Fig.2 Titration curves of rain water
in 1988

图 3 1989年降水的滴定曲线

Fig.3 Titration curves of rain water
in 1989

$$\beta = \frac{dOH^-}{dpH} = -\frac{dH^+}{dpH} \quad (1)$$

对于只有强酸的溶液, 缓冲容量为: $\beta = 2.3[H^+]$ (2)

所以强酸溶液的 β 值随pH升高而迅速下降。对于既有强酸又有一种一元弱酸的体系, 其缓冲容量为:

$$\beta = 2.3 \left\{ [H^+] + [OH^-] + \frac{CK_a[H^+]}{([H^+] + K_a)^2} \right\} \quad (3)$$

(3) 式中 K_a 是一元弱酸的离解常数, C 为一元弱酸的总浓度。和强酸相比, 各溶液中既有强酸又有一元弱酸, 则后者的 β 值比前者大, 并且 β 值与溶液的pH有关, 在 $[H^+] = K_a$ 时, 弱酸的缓冲容量有极大值。实际上, 降水中含有多种弱酸, 有一元的, 也有多元的, 不同弱酸的离解常数 K_a 不同, 它们起缓冲作用的pH范围也不同。我们可由图2和图3的滴定曲线求出实际降水的缓冲容量随pH变化的曲线, 即缓冲曲线, 结果见图4。

为了比较, 在图4中也给出 $\mu = 0.10$ 的强酸的缓冲曲线 (最下面一条曲线)。由图可以看到, 当pH比较低时, 各缓冲曲

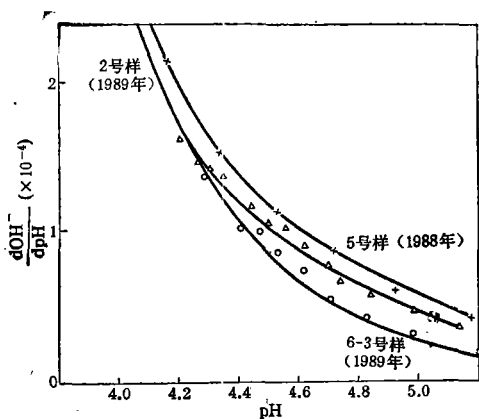


图 4 柳州降水的缓冲曲线

Fig.4 Buffer curves of rain
water in Liuzhou city

线重合在一起,这时游离 H^+ 的缓冲作用起着决定的作用。 pH 升高时,5号、2号雨样的缓冲曲线均在强酸缓冲曲线的上方,最上方的曲线缓冲容量最大。降水缓冲容量大于强酸这是柳州雨水经常出现的情况;也有少数雨样如6-3号样,它是一场大雨后期的样品,缓冲容量最小,其缓冲容量与强酸的缓冲容量基本重合,说明此样品基本上只有 H^+ 的缓冲作用。

由于降水的缓冲作用与强酸有所不同,所以在研究颗粒物对雨水的中和作用时,用强酸和颗粒物作用与用雨水和颗粒物作用所得的结果也应有所不同。

2. 大气颗粒物中存在着可中和 H^+ 的钙盐

为了研究大气颗粒物及降水的关系,首先要了解降水中 H^+ 与其共存的阴阳离子之间的关系。我们测定了两年春季降水样品的离子浓度,并做了以 H^+ 为因变量,其它离子为自变量的多元回归分析,结果是阳离子只有 Ca^{2+} 入选,入选的阴离子有 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 。相应的回归方程为

$$[H^+] = 66.4 - 0.778[Ca^{2+}] + 1.23[NO_3^-] + 0.283[SO_4^{2-}] \quad (4)$$

复相关系数为0.860。此式表明,降水中的 H^+ 浓度与降水中的 Ca^{2+} 浓度变化有相反的趋势,这意味着降水清除了颗粒物钙盐,并且中和了降水中的 H^+ 。

颗粒物中存在着可中和 H^+ 的物质,还可从一个简单的实验中得到直接的证明。把一个打开盖的塑料桶在露天放置一夜,实际上桶收集了干沉降,第二天用 $pH = 5.67$ 的去离子水洗桶,并放置20min,然后测 pH 。一桶用30ml水洗,测 pH 为6.61,另一桶用15ml水洗,测 pH 为7.30。

当然,大气颗粒物中可能有多种碱性粒种,但降水组成分析结果表明,阳离子主要是 Ca^{2+} , NH_4^+ 和 Mg^{2+} 。为了回答哪种离子的碱性盐对降水起中和作用,做了以下实验。

在 $pH 4.0$ 的 H_2SO_4 溶液中,加 KCl 使离子强度为0.10,加入不同量的颗粒物,每个样品都测定 pH_0 和 pH_{∞} ,并求出 $-\Delta H^+$,然后分析滤液中的 Ca^{2+} , Mg^{2+} 和 NH_4^+ 的浓度。这样,每次实验就有一组数据,这些数据包括 $-\Delta H^+$, ΔCa^{2+} , ΔMg^{2+} , ΔNH_4^+ , $\Delta(Ca^{2+} + Mg^{2+})$, $\Delta(Ca^{2+} + Mg^{2+} + NH_4^+)$,数据中所用的浓度单位均为 $\mu eq/l$ 。我们把30个大气颗粒物样品,根据污染程度分成三组,进行上述实验,共得到33组数据,将这些数据以 $-\Delta H^+$ 为因变量,其他为自变量进行多元回归分析,由入选的变量可决定是什么离子的碱性盐起主要作用。回归分析结果表明入选的自变量只有 ΔCa^{2+} ,说明在中和降水中的 H^+ 上起决定作用的是与 Ca^{2+} 结合的碱性粒子。

颗粒物中的钙盐可能有 $CaCO_3$,但进入降水中的钙盐并不都是碱性钙盐,还有一部分中性钙盐,也就是说只有部分钙盐以 $CaCO_3$ 或 $CaHCO_3$ 被降水清除后起中和作用。由上述实验数据分析所求得的回归方程也证明这种看法,相应的回归方程为:

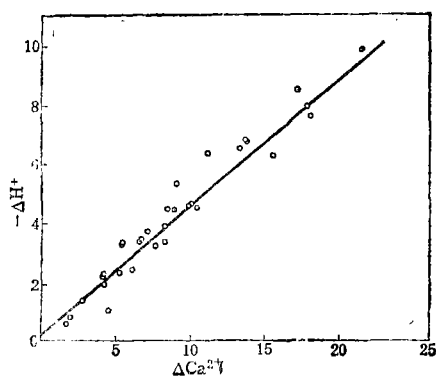
$$\text{柳州: } -\Delta[H^+] = 0.330 + 0.422\Delta[Ca^{2+}], r = 0.955 \quad (5)$$

$$\text{北京: } -\Delta[H^+] = 0.947 + 0.606\Delta[Ca^{2+}], r = 0.992 \quad (6)$$

(5), (6) 两式的相关系数很大,并且回归式中的截矩比 $\Delta[Ca^{2+}]$ 小,所以可认为在柳州大气颗粒物中,可溶于酸性降水的钙盐中有42%是碱性钙盐,这部分碱性钙盐可中和降水中的 H^+ 。而北京的可溶钙盐中有60%是碱性钙盐,碱性钙盐的比例比柳州大。图5是柳州颗粒物 $\Delta[Ca^{2+}]$ 与 $-\Delta[H^+]$ 的关系图。

3. 用NaOH滴定降水和用颗粒物滴定降水的比较

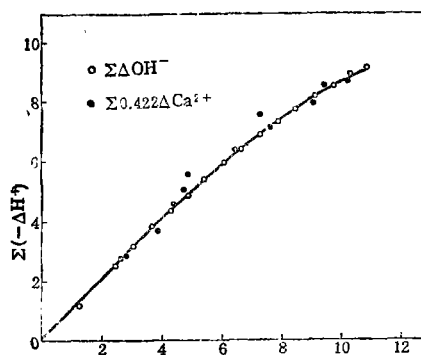
既然大气颗粒物中存在着碱性钙盐，它可以中和降水中的 H^+ ，这种作用应和用NaOH滴定降水时 OH^- 起的作用一样。二者不同之处在于颗粒物中的可溶钙盐，仅有一部分是碱性钙盐，还有一部分是中性钙盐。由于柳州可溶钙盐中有42.2%为碱性钙盐，所以只要把 $\Delta[Ca^{2+}]$ 浓度乘以0.422就是碱性钙盐浓度。这种用NaOH滴定降水做出的 $\Sigma(-\Delta H^+)$ 与 $\Sigma\Delta OH^-$ 的图和用颗粒物滴定降水的 $\Sigma(-\Delta H^+)$ 与 $\Sigma 0.422 \cdot \Delta Ca^{2+}$ 的图应当重合。实际结果，证实了上述观点。表4是用NaOH滴定2号雨样的实验结果，表5是用颗粒物中的碱性钙盐滴定2号雨样的数据，图6是2号雨样的滴定图。



横、纵坐标单位为 $10^{-6}eq/l$

图5 $-\Delta[H^+]$ 与 $\Delta[Ca^{2+}]$ 的关系

Fig.5 Relationship between $-\Delta[H^+]$ and $\Delta[Ca^{2+}]$



横、纵坐标单位为 $10^{-6}eq/l$

图6 $\Sigma(-\Delta H^+)$ 对 $\Sigma\Delta OH^-$ 和 $\Sigma(-\Delta H^+)$ 对 $\Sigma 0.422 \cdot \Delta Ca^{2+}$ 滴定图

Fig.6 Comparison of the plots of $\Sigma(\Delta H^+)$ vs $\Sigma(\Delta OH^-)$ and $\Sigma(-\Delta H^+)$ vs $\Sigma 0.422 \Delta Ca^{2+}$

碱性钙主要是 $CaCO_3$ ，在 $pH < 5$ 前，一个 CO_3^{2-} 可中和2个 H^+ ，若 $pH > 5$ ，有一部分 CO_3^{2-} 只中和一个 H^+ 变成 HCO_3^- ； $pH < 8$ 时， pH 越高， HCO_3^- 的比例也越大。 $pH < 5$ 时，对于中和 H^+ 来说，一个 CO_3^{2-} 相当于2个 OH^- 。

由图6可见， $\Sigma(-\Delta H^+)$ 与 $\Sigma\Delta OH^-$ 图和 $\Sigma(-\Delta H^+)$ 与 $\Sigma 0.422 \cdot \Delta Ca^{2+}$ 图重合在一条线上。比较图5和图6可以看出，图5是 H_2SO_4 与颗粒物作用， $\Sigma(-\Delta H^+)$ 与 $\Sigma\Delta Ca$ 二者之间有很好的线性关系。图6是2号雨样与颗粒物作用， $pH < 4.3$ 前， $\Sigma(-\Delta H^+)$ 与 $\Sigma 0.422 \Delta Ca^{2+}$ 成直线关系，说明在此 pH 范围，降水中起缓冲作用的主要是 H^+ ； $pH > 4.3$ ，降水中弱酸的缓冲作用逐渐显示出来，所以 $pH > 4.3$ 后直线明显下弯，说明 $pH > 4.3$ 时，若使降水和 H_2SO_4 体系二者升高相同的 pH 值，降水样品要比 H_2SO_4 样品加入更多的NaOH或者颗粒物。曲线弯得越厉害，则缓冲容量越大，降水的 pH 越不易升高。

图7是1号雨样的滴定图，1号雨样起始 pH 为3.60，此样是采样期间 pH 比较低的样品。图8是6-3号雨样的滴定图，此样是第六场雨的最后一段雨样。在收集此样前，已下了4.5h雨，雨量5.5mm，因此，收集6-3样之前，大部分大气污染物已被清除，从图8可以看出，此样品缓冲容量最小，在柳州收集的雨样中，该样的离子浓度最低， pH 为4.16，滴定时消耗的NaOH最少。

表 4 用NaOH滴定 2 号雨样的数据*

Table 4 Titration of No.2 rain water with NaOH

NaOH体积(μ l)	pH	$\Sigma(-\Delta H^+)(10^{-5}\text{mol/l})$	$\Sigma\Delta OH^-(10^{-5}\text{mol/l})$
0	4.103		
10	4.162	1.21	1.23
20	4.238	2.54	2.45
25	4.280	3.18	3.07
30	4.323	3.78	3.68
35	4.367	4.33	4.29
40	4.413	4.85	4.90
45	4.465	5.38	5.51
50	4.523	5.89	6.12
55	4.582	6.35	6.73
60	4.649	6.80	7.34
65	4.727	7.25	7.95
70	4.819	7.68	8.56
75	4.923	8.07	9.17
80	5.049	8.43	9.78
85	5.212	8.77	10.39
90	5.422	9.05	10.99

* 15.0mL2号雨样, 加入0.79mL2.0mol/LKCl, 用 $1.94 \times 10^{-2}\text{mol/L}$ NaOH滴定

表 5 用颗粒物滴定 2 号雨样的数据

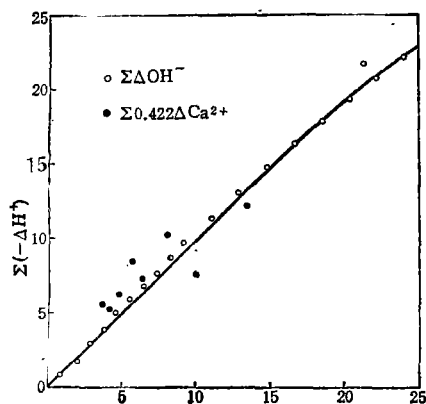
Table 5 Titration of No.2 rain water with particulate

颗粒物号	加入颗粒物相应的采气量 (m^3)	$\Sigma(-\Delta H^+)$ (10^{-5}eq/l)	$\Sigma\Delta\text{Ca}^{2+}$ (10^{-5}eq/l)	$\Sigma 0.422 \cdot \Delta\text{Ca}^{2+}$ (10^{-5}eq/l)
19, 21, 23	0.64	2.76	6.14	2.59
	1.28	3.67	9.18	3.87
	1.94	5.12	11.28	4.76
	2.57	6.36	15.42	6.50
	3.21	7.53	17.27	7.29
	3.85	7.88	21.61	9.12
	4.49	8.58	24.30	10.25
16, 18, 26	0.91	2.87	6.48	2.73
	1.82	4.56	10.53	4.44
	2.73	5.58	11.44	4.83
	3.64	7.11	18.10	7.64
	4.55	8.46	22.50	9.50

4. 大气颗粒物与降水酸度之间的关系

4.1 降水对钙的清除

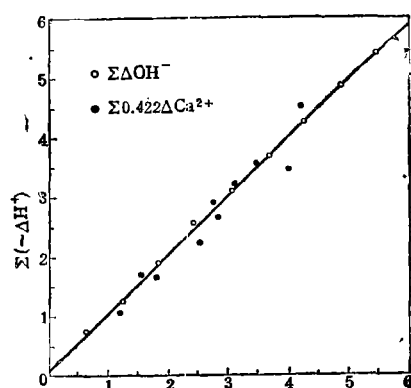
为了计算降水对钙的清除作用, 必须了解颗粒物钙盐的垂直分布。钙盐一般认为存在于粗颗粒中, 所以它的浓度随高度而迅速递减。根据地面点和航测收集的大气颗粒物水溶钙的结果, 可粗略认为大气颗粒物在混合层内的平均浓度约为地面浓度的30%左右。



横、纵坐标单位为 10^{-5}eq/l

图 7 1号雨样滴定图

Fig.7 Titration plot of No.1 rain water sample



横、纵坐标单位为 10^{-5}eq/l

图 8 6-3号雨样滴定图

Fig.8 Titration plot of No. 6-3 rain water sample

一般认为降水对污染物的清除服从指数方程：

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (7)$$

N_0 为雨前某一体积内污染物的量， N 为经过时间 t 的清除该体积内污染物剩余量， λ 为清除系数。由于下雨期间，不断测 N 比较困难， λ 也可以用雨水中污染物的量进行计算，即假设在一指定的空气柱中收集得到的雨水中的钙量（用 M_i 表示）是该空气柱中钙的减少量。

$$M_i = C_{ca} V \quad (8)$$

式（8）中 C_{ca} 是雨水中钙的浓度， V 是在此空气柱中所收集的雨水体积。若某场雨持续时间比较长，认为钙已基本清除，则：

$$\Sigma M_i = M_\infty = N_0 \quad (9)$$

$$M_i = N_0 (1 - e^{-\lambda t}) = M_\infty (1 - e^{-\lambda t}) \quad (10)$$

$$\lambda = \frac{-\ln\left(1 - \frac{M_i}{M_\infty}\right)}{t} \quad (11)$$

1989年分段采集了三场降水，其中一场雨钙浓度变化列于图9。由分段样品中钙浓度和式（11）计算得出钙的清除系数 λ 为0.60/h。Scott^[6]研究了大气气溶胶的清除，理论计算清除系数：

$$\lambda = 1.26 J^{0.78} \quad (12)$$

其中 J 为雨强 mm/h。由柳州实测雨强，按公式（12）计算出的 λ 值与我们求出的 λ 值相近，当 $J = 0.30 \text{ mm/h}$ 时， $\lambda = 0.49 \text{ /h}$ 。用 $\lambda = 0.60 \text{ /h}$ 计算，清除 50% 和 90% 可溶钙盐分别需要 1.2h 和 3.8h。

4.2 清除大气颗粒物所中和降水中 H^+ 的量

在了解了颗粒物的垂直分布，清除系数和碱性钙占可溶钙的百分比等因素后，大气

颗粒物中和降水中 H^+ 的浓度可由下式表示:

$$NH = \frac{[Ca]_a \cdot \phi \cdot f \cdot H (1 - e^{-\lambda t})}{R} \quad (13)$$

式(13)中 NH 为颗粒物中和降水中的 H^+ 浓度, $[Ca]_a$ 是大气颗粒物含钙量, ϕ 垂直分布的校正系数, $\phi = 0.30$, f 是碱性钙占可溶钙的百分数, H 为混合层高度, 取 $H = 1000m$, λ 为清除系数, R 为雨量, 单位为 mm . 表6给出计算结果. 表6中的 $pH_{\#}$ 是假设如果大气中不存在颗粒物时, 降水的 pH 计算值.

在表6中, 由于 $pH_{\#}$ 都小于3.8, 是 H^+ 决定体系缓冲容量的区域, 可不考虑弱酸的缓冲作用. 表6中, 第一场雨 pH 最低, 只有3.60, 这是因为在下第一场雨前, 大气颗粒物浓度低. 在下第二场雨前, 大气颗粒物浓度普遍较高, 故第二场雨和第一段样品的 pH 最高, 为4.10, 如果没有清除大气颗粒物, 相应的 pH 应为3.77. 随着颗粒物不断被清除, 中和作用逐渐减少, 降水的酸度有增加的趋势. 在这两年春季在柳州收集的分段降水样品中, 第一段样品的 pH 高于第二段样品的 pH 是普遍现象, 结果见图10.

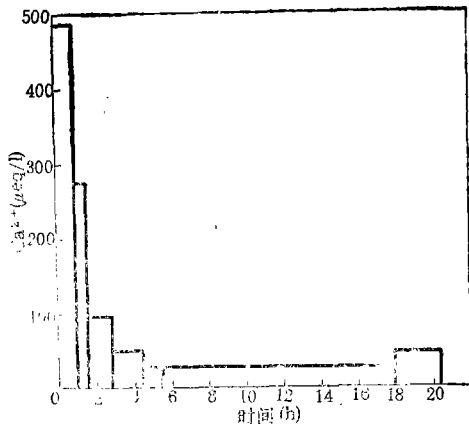


图9 降水中钙浓度随降水时间的变化

Fig.9 Variation of Ca^{2+} concentration in rain water with time

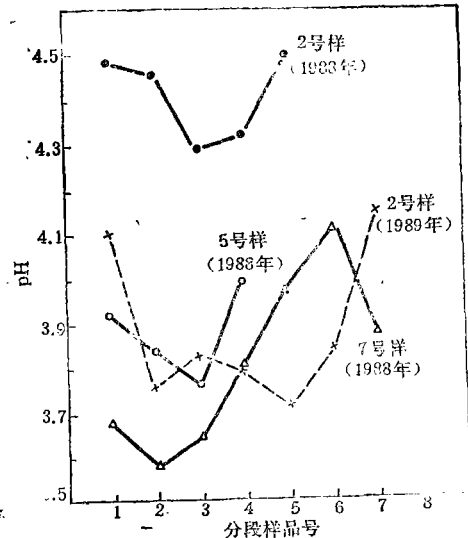


图10 分段样品的 pH 值

Fig.10 The pH values of sequentially collected rain water

由图10可见, 每场雨的初期, 由于降水清除大颗粒钙盐多, 所以中和的 H^+ 也多, 最多可中和降水中一半以上的 H^+ , 但随着降雨时间的延续, 中和的比例迅速下降.

上面的计算是把雨前大气颗粒物作为清除的对象进行计算得到的结果, 应当说, 这只是降水中钙的一个来源. 如果清除雨前大气颗粒物是降水中钙的唯一来源, 那么在考虑了垂直分布和清除的各因素后, 用雨前大气颗粒物的钙量能够计算出降水中钙的浓度. 如1989年第一场雨前, 地面大气颗粒物钙浓度为 $0.31 \mu eq/m^3$, 如果混合层高度为 $1000m$, 垂直分布校正系数为 0.30 , 则从地面 $1m^2$ 至 $1000m$ 的空气柱中钙量为 $93 \mu eq$, 第一场

表 6 大气颗粒物中和降水中 H^+ 的量Table 6 Amount of H^+ in precipitation neutralized by particulate

雨样号	雨前颗粒物中钙浓度 ($\mu\text{eq}/\text{m}^3$)	雨样 pH	相应 H^+ ($\mu\text{eq}/\text{l}$)	NH	pH _H	NH占计算的降水 H^+ 的百分数 (%)
1	0.31	3.60	251	27.0	3.56	10
2-1	0.56	4.10	79.4	91.7	3.77	53
2-2		3.75	178	35.9	3.67	17
2-3		3.82	151	16.5	3.78	10
2-4		3.79	162	4.7	3.73	3

雨的雨量是1.42mm, 在 1m^2 的面积上收集的雨水为1.42L, 下雨12h, 可认为清除了全部大气颗粒物, 故降水中钙浓度应为 $65\mu\text{eq}/\text{l}$, 但实际降水的钙浓度为 $91.3\mu\text{eq}/\text{l}$, 是 $65\mu\text{eq}/\text{l}$ 的1.4倍。其他场雨的计算结果也是实际降水中的钙浓度大于计算出的值。这说明降水中的钙还有其他来源。分析起来, 至少还有两个因素应当考虑。

① 下雨时钙的不断补充。以前的计算把雨前颗粒物作为降水中钙的唯一来源。实际情况是下雨的同时, 各污染源继续排放, 特别是工厂的烟囱不断排放, 从而增加了被清除的钙量, 这种增加在柳州工业区应当是显著的。例如3月16日雨前收集的颗粒物水溶钙盐浓度为 $0.26\mu\text{eq}/\text{m}^3$, 中午开始有大雨(雨量8.3mm), 由 λ 值计算可知, 大气颗粒物钙应当清除完全, 但17日雨后一小时开始采集的颗粒物钙盐浓度已达到雨前的一半, 镁的浓度已接近雨前水平。此例说明柳州大气颗粒物的补充是相当快的。从雨水中钙浓度的变化也可以说明钙的不断补充(这里不再叙述)。由于降水在清除雨前颗粒物的同时, 还要清除随时补充到大气中的颗粒物, 致使降水中钙的浓度增加。

② 降水除捕获大气颗粒物外, 云水自身也存在钙, 并且在云滴增长过程中, 还不断捕获小的云滴, 在雨下降的过程中, 还不断捕获低空的云水, 这些云水中也有钙, 也会使降水中钙的浓度增加。

在表6中的结果未考虑这两个因素, 故表6中给出的NH应是清除钙所中和的 H^+ 的下限。其上限应当从降水中钙浓度计算。如果认为降水中的钙有42.2%碱性钙, 那么中

表 7 大气颗粒物钙盐中和 H^+ 的百分数Table 7 Percentage of H^+ in precipitation neutralized by calcium salt in atmospheric particulate

雨次	降水中钙 ($\mu\text{eq}/\text{l}$)	碱性钙 ($\mu\text{eq}/\text{l}$)	降水中的 H^+ ($\mu\text{eq}/\text{l}$)	碱性钙中和 H^+ 的百分数 (%)
1	91.3	38.5	251	13
2	77.7	32.8	136	19
3	44.9	18.9	123	13
4	137	57.8	214	21
5	339	143	288	33
6	66.9	28.2	86.0	25
7	133	56.1	112	33
8	81.9	34.6	108	24

和 H^+ 的量可以计算出来,表7是1989年的数据得到的结果。由表7可得出大气颗粒物中和23%降水中的 H^+ 。

5. 柳州大气颗粒物与北京的比较

北京冬季大气颗粒物浓度的平均值比春季高,北京春季大气颗粒物用pH4.0的酸溶解,其钙的平均浓度为 $0.97\mu eq/m^3$,而柳州钙的平均浓度为 $0.44\mu eq/m^3$,北京大气颗粒物中的钙浓度是柳州的2.2倍。而且北京大气颗粒物中的碱性可溶钙的比例大于柳州,北京碱性可溶钙占全部可溶钙的60.6%,柳州为42.2%,北京为柳州的1.4倍。同时考虑这两个因素,北京春季颗粒物中和 H^+ 的能力是柳州颗粒物的3倍。如果其他条件不变,只把柳州颗粒物换成北京颗粒物,则柳州降水的pH会明显升高。

小 结

1. 在柳州,大气颗粒物可溶钙中有42%的可溶钙可中和降水中的 H^+ 。pH<5时,一个 CO_3^{2-} 相当于两个 OH^- 。
2. 在降雨初期,由于清除颗粒物,对降水中 H^+ 的中和作用明显。因此,在柳州雨初的降水pH值高于雨中pH。从总体中看,清除颗粒物最多能中和23%降水中的 H^+ 。
3. 由于柳州降水在pH>4后有明显的缓冲性能,这是柳州全年降水pH<4.5的原因之一。
4. 北京春季颗粒物的中和能力是柳州颗粒物的三倍。

致谢:工作中得到邵可声同志及柳州市监测站梅伟民、王荣辉等同志的大力帮助。在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Parekh P P et al., 1988. Selective Leaching of Atmospheric Aerosols: Resolution of Limestone and Cement. *Atmos. Environ.*, 22: 707
- [2] 林国珍等, 1983. 北京大气颗粒物的粉晶x射线物相鉴定. *环境科学学报*, 3: 311
- [3] 赵殿五等, 1987. 大气颗粒物在酸雨形成中的作用. *中国环境科学*, 7(2): 1
- [4] 王美蓉等, 1988. 广州番禺县降水中的乙酸. *大气环境*, 3(1): 8
- [5] 孙庆瑞等, 1989. 广东省狮子山雾水和降水中弱酸的研究. *中国环境科学*, 9: 211
- [9] Scott B C, 1982. Theoretical Estimates of the Scavenging Coefficient for Soluble Aerosol Particles as a Function of Precipitation Type, Rate and Altitude. *Atmos. Environ.*, 16: 1753

1990年6月18日收到。

THE EFFECT OF ATMOSPHERIC PARTICULATE ON ACID RAIN

Sun Qingrui Wang Meirong Wang Tongwen Lin Jun

(Department of Technical Physics, Peking University)

ABSTRACT

This paper mainly deals with the effect of atmospheric particulate on acid rain. It is a part of the research on acidic precipitation in Liuzhou city. Experimental results show that 42% of soluble calcium salt can neutralize H^+ of acid rain. Owing to coarse particle are readily washed out, the pH of samples collected at beginning of rain is higher than that of the other samples. In general, soluble basic calcium salt can neutralize 23% of H^+ of acid rain. Neutralization capacity of particulate in Beijing is three times larger than that in Liuzhou city.