

# 大气污染物质 SO<sub>2</sub>对雾水酸度的控制作用

宋金明 李鹏程 詹滨秋

(中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

**提要** 主要研究了青岛大气污染物质 SO<sub>2</sub>对雾水酸度的控制作用,用实测结果统计得到雾水 pH 值与  $C_{SO_2}$  的经验关系式,青岛、烟台等地雾水 pH 值与计算值吻合一致,表明统计关系的合理性。通过对青岛雾水中 SO<sub>2</sub> 清除效率的估算,说明在青岛雾期,人为污染物质所占比例越高,其污染物质沉降百分率也越高,存留在大气雾中百分率就愈低。

**关键词** 大气 SO<sub>2</sub>, 雾水酸度, SO<sub>2</sub>清除效率

酸性沉降物(酸雨、酸雾、酸雪、酸露等)对人类赖以生存的地球环境产生重大危害。近 10 年来对酸雨的形成、危害、控制进行了许多研究<sup>[1~8,10]</sup>,酸雾的研究还很少,国内外少数文献仅对酸雾的酸度、化学成分进行了观

测<sup>[3,4,6,7,9,11]</sup>,而对酸雾致酸机理及过程研究还很少。

---

收稿日期 1993 年 6 月 30 日

海洋科学

近几年,作者对青岛酸雾进行了较为系统的研究<sup>[3,5]</sup>,并对烟台、龙口等地酸雾进行了初步观测。本文重点讨论了控制雾水酸度的因素,并由实测数据统计分析得出了由大气污染物SO<sub>2</sub>浓度估算雾水pH值的经验关系式,并对大气污染物中SO<sub>2</sub>在雾中的消除效率作了估算,统计结果与实测基本相吻合。

## 1 取样地点与测定方法

青岛雾水采样设置在海滨、居民、工业区三个代表性区域,取得雾水后立即测定pH,Eh,随后在实验室测定雾水中SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>,Cl<sup>-</sup>等成分<sup>[3]</sup>,并数次对雾水pH设置100余站用精密

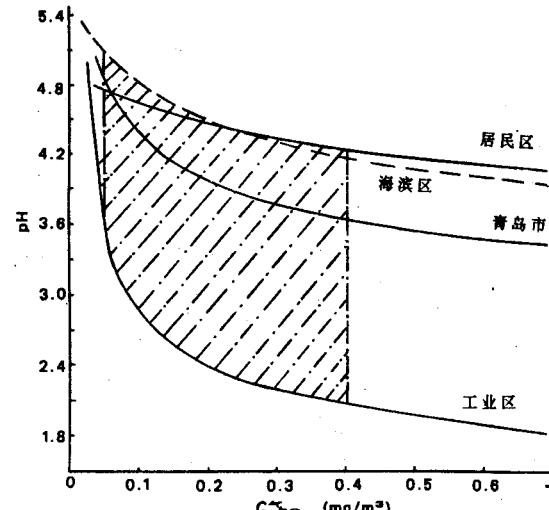


图1 大气SO<sub>2</sub>浓度对雾水pH的控制作用

Fig. 1 Controlling function of atmospheric pollutant SO<sub>2</sub> concentration to fogwater acidity

pH试纸测得,烟台、龙口等地亦用同样方法观测。

## 2 结果

### 2.1 控制雾水酸度的因素

大量观测表明,大气中硫氧化物、氮氧化物,挥发性有机物及光化学氧化产物是构成酸雨酸性物质的主体,而这其中以硫氧化物和氮氧化物最为重要,它们主要来自于人为污染。据估计全球人为排放到大气中SO<sub>2</sub>达 $1.5 \times 10^8$ t,

氧化氮 $0.5 \times 10^8$ t,如此大量的酸性气体进入大气,导致酸性沉降物的发生,造成严重危害。

我国对酸雨的研究发现,中国酸雨的主要致酸物质是SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,对酸度的贡献可达80~90%,是典型的硫酸型酸雨,氮氧化物氧化产物、有机物氧化成的有机酸,HF,HCl等对酸雨的贡献较小,酸性沉降物中的SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>主要来源于大气污染物SO<sub>2</sub>的二级反应产物,大气中的SO<sub>2</sub>通过两种反应过程转化成硫酸盐,(1)气相均相光氧化反应,一般认为在纯净大气中SO<sub>2</sub>的直接光氧化可忽略不计。有关资料表明在有雾时SO<sub>2</sub>的转化率小于0.03%/h,但在污染的大气中SO<sub>2</sub>和强氧化剂[HO·,HO<sub>2</sub>·和CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>·(均为H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,O<sub>3</sub>反应后形成的自由基)]碰撞后,这种均相反应大大加快,其氧化率决定于CH和NO<sub>x</sub>比率、湿度、露点、太阳辐射量和参加反应的污染物浓度,氧化率在纯净空气、自然背景和城市大气的估算值分别为<0.03,<0.1和1~10%/h<sup>[8]</sup>。(2)异相多相氧化反应,主要有三个过程,a. 在小液滴中有过渡金属参与的催化反应,如微量Fe<sup>2+</sup>,Mn<sup>2+</sup>催化SO<sub>2</sub>的氧化;b. 液相中氧化剂H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,O<sub>3</sub>对SO<sub>2</sub>的氧化,大量的研究表明,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化SO<sub>2</sub>所占比例远比O<sub>3</sub>高;c. SO<sub>2</sub>和固体颗粒碰撞产生表面催化氧化,这三种过程的氧化率并不十分清楚,但一般认为a,b两种过程氧化率是异相多相氧化的主导控制过程,所以一般考虑的反应包括:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,O<sub>3</sub>液相氧化SO<sub>2</sub>;NO<sub>x</sub>和OH自由基气相氧化生成HNO<sub>3</sub>溶于水中;NO和自由基OH反应生成HNO<sub>3</sub>溶于水中;Fe<sup>2+</sup>,Mn<sup>2+</sup>液相氧化SO<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>反应;大气中MHP,PAA体积浓度达到 $10^{-9}$ 时,SO<sub>2</sub>被MHP,PAA液相氧化。在液相异相氧化过程中,成核清除是大气污染物清除的最重要步骤,气体被液体清除过程包括气体向气液表面气相扩散;气体从气液表面进入液滴;气体在液滴内扩散及气体在液相中的化学反应。研究表明,气体从液滴表面进入液滴速率由气体溶度系数α决定,室温下SO<sub>2</sub>的α≥0.05,可见速率足够快,直径20μm液滴液相扩散张驰时间为 $8 \times 10^{-3}$ s,1mm时张驰时间为20s,而一般化学反应张驰时间为1min<sup>[10]</sup>,所

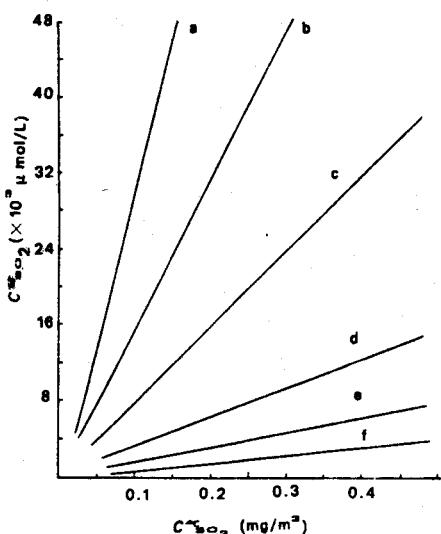


图 2 无雾时大气中  $\text{SO}_2$  浓度与形成雾后雾水中  $\text{SO}_2$  浓度的关系

a,b,c,d,e,f 分别表示当  $M = 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 \text{ g/m}^3$  时

Fig. 2 Relationship between  $\text{SO}_2$  concentration in no fog atmosphere and  $\text{SO}_2$  concentration in fogwater

以气体在液体中输运过程不重要,  $25^\circ\text{C}$  时  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  等在液滴中达到溶解平衡时, 所需张驰时间对直径为  $20\mu\text{m}$  的液滴来说, 均小于  $10\text{s}^{[1]}$ , 远远小于液相化学反应张驰时间, 所以异相  $\text{SO}_2$  氧化反应是以上复杂过程的控制步骤。当大气相对湿度接近饱和时, 一般在 80% 左右时, 可形成雾, 当形成雾后大气中含有大量的液滴, 大气污染物通过上述复杂过程进入液体内, 形成酸雾, 有关资料表明在有雾时  $\text{SO}_2$  的氧化速率可达  $30\%/\text{h}$ , 这些污染物质的二次产物对雾水酸度产生贡献。研究表明, 在青岛酸雾中  $\text{SO}_4^{2-}$  对酸度相对贡献值为 74.1%,  $\text{SO}_3^{2-}$  为 24.2%,  $\text{NO}_3^-$  为 1.7%<sup>[5]</sup>, 可以看出, 在青岛酸雾中硫的含氧酸对雾水酸度相对贡献值在 95% 以上, 以下的讨论就依据大气中  $\text{SO}_2$  浓度来估算雾水酸度, 当然这存在一些误差, 其来源主要为忽略了其他污染物质对酸度贡献、碱性组分对酸度的中和抵消作用等, 一般地讲, 在无特殊排放的地区, 这种估算误差很小。

## 2.2 由大气中 $\text{SO}_2$ 浓度估算雾水 pH 值

在青岛取得雾水样品后测定 pH,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,

$\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , 由测得 pH 计算  $\Delta[\text{H}^+]$ :

$$\begin{aligned}\Delta[\text{H}^+] &= [\text{H}^+]_{\text{实测}} - [\text{H}^+]_{\text{基准值}} \\ &= 10^{-\text{pH}} - 10^{-4.9}\end{aligned}$$

雾水致酸组分与  $\Delta[\text{H}^+]$  统计得到关系式, 再把雾水成分与大气中  $\text{SO}_2$  的统计关系代入, 可得到  $\Delta[\text{H}^+]$  与大气中  $\text{SO}_2$  的统计关系式。

表 1 青岛雾水 pH 实测值与计算值比较

Tab. 1 Comparison of measured pH values with calculated pH values in Qingdao

取样区域	样品号	取样时间 (年.月.日)	pH 实测值	pH 计算值
海滨区	3		4.58	4.57
	5		4.50	4.55
	6		4.50	4.63
	7	1991.6.8~	4.60	4.64
	8	6.10	4.61	4.64
	9		4.52	4.33
	12		4.58	4.52
居民区	13		4.82	4.65
	21		4.26	4.20
	22	1991.6.8	4.40	4.21
工业区	23		4.10	4.27
	24	1991.6.8	1.70	1.70

为了验证雾水 pH 与大气  $\text{SO}_2$  统计关系式, 1991 年, 1992 年分别在青岛、烟台、龙口等地分别实测了雾水 pH 并和计算值进行了比较(表 1 和表 2)。

从表 1 看出, 雾水实测 pH 与由雾水成分计算得到的 pH 相当接近。

统计得到  $\Delta[\text{H}^+]$  与大气  $\text{SO}_2$  浓度关系:

$$\text{海滨区 } \Delta[\text{H}^+] = (160.15C_{\text{so}_2} - 12.46) \times 10^{-6}$$

$$\text{居民区 } \Delta[\text{H}^+] = (111.22C_{\text{so}_2} - 0.49) \times 10^{-6}$$

$$\text{工业区 } \Delta[\text{H}^+] = (23840.65C_{\text{so}_2} - 963.23) \times 10^{-6}$$

$$\text{青岛市 } \Delta[\text{H}^+] = (608.4C_{\text{so}_2} - 29.15) \times 10^{-6}$$

换算为 pH 则为:

$$\text{海滨区 } \text{pH} = 6 - \log(160.15C_{\text{so}_2} + 0.14)$$

$$\text{居民区 } \text{pH} = 6 - \log(111.22C_{\text{so}_2} + 12.11)$$

$$\text{工业区 } \text{pH} = 6 - \log(23840.65C_{\text{so}_2} - 950.63)$$

$$\text{青岛市 } \text{pH} = 6 - \log(608.4C_{\text{so}_2} - 16.55)$$

从以上统计关系式可知, 由大气中无雾时

$\text{SO}_2$ 的浓度,可以计算得到产生雾后pH值。图1是pH- $C_{\text{SO}_2}$ 关系图,图中阴影部分显示山东沿海地区酸雾pH值范围。

从表1、2可知,实测结果和计算值很接近。

### 2.3 雾对大气污染物 $\text{SO}_2$ 的清除效率

$\text{SO}_2$ 在水中的溶解度较大,25℃时,100g水

中可溶解9.41g的 $\text{SO}_2$ ,有关研究表明,大气中 $\text{SO}_2$ 遇到水滴时在大气中的溶解、反应转化很快,形成云时10min后 $\text{SO}_2$ 仅残余0.37%,30min后残余0.0025%<sup>[2]</sup>。所以在形成雾时,可基本认为大气中的 $\text{SO}_2$ 全部转移到雾中。

表2 烟台等地雾水pH实测值与计算值比较

Tab. 2 Comparison of measured pH values with calculated pH values in Yantai and other cities

地区	烟台				芝罘区	福山区	蓬莱	龙口	长岛
	东郊	西郊	三中	全市					
$C_{\text{SO}_2}$ (mg/m <sup>3</sup> )	1991.6 1991.4~6	0.017 0.028	0.066 0.107	0.056 0.087	0.046 0.074	/	/	/	/
pH计算	1991.6 1991.4~6	5.54 5.33	3.21 2.80	4.74 4.66	4.94 4.85	4.48~ 4.67	4.79~ 5.27	5.62 5.50	5.48
pH实测		5.2	3.5	4.7	4.8	4.7	5.0	5.5	5.5*

注:龙口雾水pH实测值为21个样品测定的平均值,其他为3~17个样品的平均值。

表3 雾对青岛大气污染物 $\text{SO}_2$ 的清除效率

Tab. 3 Removed ratio of fog to atmospheric pollutant  $\text{SO}_2$

区域	$C_{\text{SO}_2}^{\text{气}}$ (mg/m <sup>3</sup> )	$M$ (g/m <sup>3</sup> )	$C_{\text{SO}_2}^{\text{雾}}$ (μmol/L)	$C_{\text{SO}_3^{2-}}$ (μmol/L)	$C_{\text{SO}_4^{2-}}$ (μmol/L)	$\text{SO}_2$ 存留于雾 中比例(%)	$C_{\text{SO}_4^{2-}}$ (μmol/L)	$C_{\text{SO}_4^{2-}}$ (μmol/L)	$\text{SO}_4^{2-}$ 沉降 百分率(%)
疗养区	0.190	1.00	2966.0	18.8	1100.0	37.7	2023.6	923.6	45.6
交通区	0.317	0.22	22493.1	150.0	1750.0	8.4	12046.5	10296.6	85.5
商业区	0.280	0.21	20813.8	98.0	1350.0	7.0	11032.5	9682.5	87.8
居民区	0.324	0.24	21074.0	145.0	1620.0	8.4	11274.7	9654.3	85.6
工业区	0.253	0.07	56420.3	217.0	12915.7	23.3	34559.5	21643.8	62.6
市南	0.137	0.70	3055.2	35.0	1250.0	42.1	2135.1	885.1	41.5
市北	0.260	0.25	16234.8	105.0	1400.0	9.3	8764.5	7364.5	84.0
台东	0.398	0.23	27012.7	140.0	1600.0	6.4	14236.4	12636.4	88.8
四方	0.293	0.18	25410.2	160.0	1800.0	7.7	135225.0	11725.0	86.7
沧口	0.264	0.07	58873.3	217.0	12915.7	22.3	35786.0	22870.3	63.9

假如大气中 $\text{SO}_2$ 溶解于雾滴中,不发生反应则:

$$V_{\text{气}} \cdot C_{\text{SO}_2}^{\text{气}} = V_{\text{气}} \cdot C_{\text{SO}_2}^{\text{气(雾)}} + M \cdot C_{\text{SO}_2}^{\text{雾}}$$

这里 $V_{\text{气}}$ 为大气体积; $C_{\text{SO}_2}^{\text{气}}$ 为未形成雾时 $\text{SO}_2$ 在大气中浓度; $C_{\text{SO}_2}^{\text{气(雾)}}$ 为形成雾后大气中 $\text{SO}_2$ 残留浓度; $M$ 为雾含水量; $C_{\text{SO}_2}^{\text{雾}}$ 为大气中 $\text{SO}_2$ 进入雾中理论浓度。

当 $M > 0.1\text{ g}/\text{m}^3$ 时,则 $C_{\text{SO}_2}^{\text{气(雾)}}$ 可忽略,则上式变为:

$$C_{\text{SO}_2}^{\text{雾}} = \frac{V_{\text{气}}}{M} \cdot C_{\text{SO}_2}^{\text{气}}$$

$$\text{当 } V = 1\text{ m}^3, \text{ 则 } C_{\text{SO}_2}^{\text{雾}} = \frac{C_{\text{SO}_2}^{\text{气}}}{M} \quad (1)$$

$$\text{换算单位 } C_{\text{SO}_2}^{\text{雾}} (\text{mol/L}) = \frac{C_{\text{SO}_2}^{\text{气}} (\text{mg}/\text{m}^3)}{64.06M (\text{g}/\text{m}^3)} \quad (2)$$

实际上 $\text{SO}_2$ 溶于雾水后,一部分以 $C_{\text{SO}_3^{2-}}$ 形式存在,另一部分转化为 $C_{\text{SO}_4^{2-}}$ ,还有一部分在较大的雾滴中沉降掉 $C_{\text{SO}_4^{2-}}$ ,所以有:

$$C_{\text{SO}_2}^{\text{雾}} = C_{\text{SO}_3^{2-}} + C_{\text{SO}_4^{2-}} + C_{\text{沉降}} \quad (3)$$

$$\text{而 } C_{\text{SO}_4^{2-}} = C_{\text{SO}_4^{2-}} - C_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (4)$$

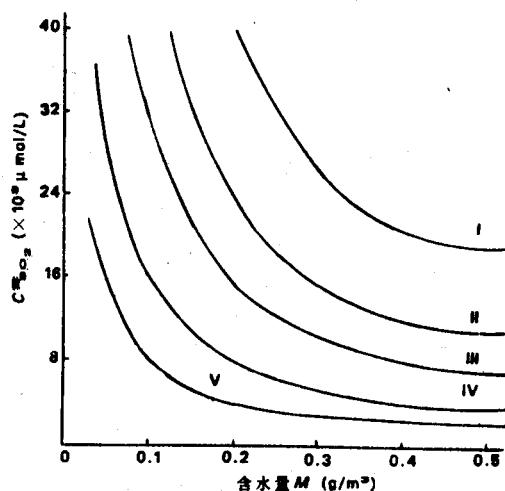


图 3 雾水中  $\text{SO}_2$  理论浓度与雾含水量的关系  
I, II, III, IV, V 分别表示当  $C_{\text{SO}_2}^{\text{理}} = 0.50, 0.30, 0.20, 0.10, 0.05 \text{ mg}/\text{m}^3$  时

Fig. 3 Relationship between theoretical  $\text{SO}_2$  concentration in fogwater and water content of fog

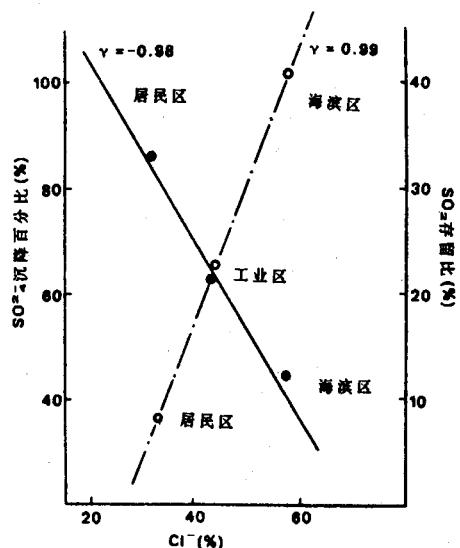


图 4 形成雾后大气  $\text{SO}_2$  存留比例与  $\text{Cl}^-$  相对比例的相关性

•  $\text{SO}_4^{2-}$  沉降百分比; ○  $\text{SO}_2$  存留百分比

Fig. 4 Relationship between  $\text{SO}_2$  remained ratio of atmosphere and relative ratio of  $\text{Cl}^-$  after fog had been produced

这里  $C_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{理}}$  为雾水中  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度;  $C_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{理}}$  为雾水中  $\text{SO}_4^{2-}$  理论浓度;  $C_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{沉降}}$  为形成雾后  $\text{SO}_4^{2-}$  沉降的浓度;  $C_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{实测}}$  为实测雾水中  $\text{SO}_4^{2-}$  的浓度。

通过上述式子可以计算出大气中  $\text{SO}_2$  的存留比例和沉降比例(表 3)。

据式(1)和(2)可分别画出  $C_{\text{SO}_2}^{\text{理}}-C_{\text{SO}_2}^{\text{气}}$ ,  $C_{\text{SO}_2}^{\text{理}}-M$  关系图(图 2,3)。

从图 2,3 可知没有雾时大气中  $\text{SO}_2$  浓度与形成雾后雾水中  $\text{SO}_2$  理论浓度呈正比, 雾水中  $\text{SO}_2$  浓度与含水量则呈负相关变化。

从表 3 可以看出, 若按海滨区(疗养区+市南区), 居民区(交通区+商业区+居民区+市北+台东十四方)、工业区(工业区+沧口)划分则在形成雾后存留在大气中  $\text{SO}_2$  比例为 41.0 %, 8.2% 和 22.5%, 其雾中  $\text{SO}_4^{2-}$  沉降比例分别为 45.0%, 86.0% 和 63.0%, 以往的研究表明  $\text{Cl}^-$  占总阴离子百分比分别为 57.3%, 32.2% 和 42.1%, 则可以画出其相关图(图 4)。

从图中可以看出, 形成雾后  $\text{SO}_2$  存留在大气中比例与  $\text{Cl}^-$  占相对比例呈良好的正相关, 而  $\text{SO}_4^{2-}$  沉降比例与其呈负相关,  $\text{Cl}^-$  相对比例多少表明人为污染物(主要为 S, N 等)所占比例的多少, 说明人为污染物所占比例越高, 形成雾时  $\text{SO}_2$  其残存百分率越小,  $\text{SO}_4^{2-}$  沉降的百分率越大。

### 3 结语

大气中污染物  $\text{SO}_2$  是控制雾水酸度的主要因素, 当形成雾时,  $\text{SO}_2$  通过一系列反应形成  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  等二级污染物对雾水酸度产生贡献, 在这一系列反应中,  $\text{SO}_2$  的异相液相氧化反应是主要控制步骤。

通过实测雾水 pH,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$  等, 统计得出形成酸雾后,  $\Delta[\text{H}^+]$  正比于  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$  在雾水中浓度, 继而得到  $\Delta[\text{H}^+]$  正比于大气无雾时  $\text{SO}_2$  浓度, 得到青岛不同功能区 pH 与  $C_{\text{SO}_2}^{\text{理}}$  统计经验关系式, 计算结果与青岛、烟台等地实测 pH 吻合较好, 这样就可以直接从关系式中估算山东半岛部分沿海城市雾水 pH 值, 结果表明, 青岛雾水 pH 一般在 1.95~4.90 之间, 烟台雾水 pH 在 2.70~5.20 之间, 蓬莱雾水 pH > 5.50, 龙口雾水 pH > 5.10。

形成雾后,大气中  $\text{SO}_2$  进入雾中,存留在雾中的  $\text{SO}_2$  百分率,青岛为海滨区>工业区>居民区, $\text{SO}_2^-$  沉降百分率居民区>工业区>海滨区,这两个百分率分别与雾水中  $\text{Cl}^-$  所占总阴离子百分率呈正相关和负相关,表明在青岛人为污染物占比例越高,其沉降百分率也越高,存留在大气中(雾)百分率愈低。

## 参考文献

- [1] 刘小红,1992。气象 2:3~10。
- [2] 徐家骝、周斌斌、莫天麟,1990。环境科学学报 10(4): 385~400。
- [3] 宋金明、詹滨秋、李鹏程,1994。海洋科学 2:66~69。
- [4] 黄玉生、郭慧光、刘富兴,1992。地理学报 47(1):66~73。
- [5] 宋金明、詹滨秋、李鹏程,1992。中国酸性沉降物致酸机理的研究。中国科协首届青年学术年会论文集(理科分册)。中国科技出版社,600~610。
- [6] 张 涛、范增华、熊际翎等,1988。环境化学 7(1):40~45。
- [7] 丁国安、纪湘明、房秀梅等,1991。气象学报 49(2):190~197。
- [8] Frank A. Record, 1986. Acid Rain Information 94-101.
- [9] Jacob, D. J., J. M. Waldman, J. W. Munger et al., 1985. Environ. Sci. Technol. 19: 730-736.
- [10] Kumar, S., 1985. Atmos. Env. 19: 769-778.
- [11] Weathers, K. C., G. E. Likens, F. H. Bormann et al., 1986. Nature 319: 651-658.

## CONTROLLING EFFECT OF ATMOSPHERIC POLLUTANT $\text{SO}_2$ ON FOGWATER ACIDITY

Song Jinming, Li Pengcheng and Zhan Binqiu

(Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071)

Received: Jun. 30, 1993

Key Words: Atmospheric  $\text{SO}_2$ , Fogwater acidity, Removed ratio of  $\text{SO}_2$

### Abstract

This paper emphasized on controlling effect of atmospheric pollutant  $\text{SO}_2$  in Qingdao on fogwater acidity. The pH values and  $C_{\text{SO}_2}$  (concentration in atmosphere) obtained from statistical analysis of observation data, can be obtained in the following formula  $\text{pH}=6-\log(608.4C_{\text{SO}_2}-16.55)$ . The pH values observed in fogwater of Qingdao and Yantai corresponding to the pH estimated from the above equation has testified the reasonableness of statistical formula. The estimated results showed that the pH values of fogwater are from 1.95 to 4.90 in Qingdao, from 2.70 to 5.20 in Yantai, more than 5.50 in Penglai and more than 5.10 in Longkou. The calculation results for removed ratios of  $\text{SO}_2$  show that the ratios of artificial pollutant are direct proportion to its removed ratios, and inverse proportion to remained ratios in atmosphere.