

# 被动采样法观测研究京津冀区域大气中气态污染物

吴丹, 王跃思\*, 潘月鹏, 辛金元, 唐贵谦

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

**摘要:**为了对京津冀区域的大气污染物进行观测, 揭示污染物浓度和组分的时空分布和变化规律, 深入了解区域复合型污染, 从2007年12月开始使用造价低、操作简捷的被动采样方法对区域10个站点大气中的SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>和NH<sub>3</sub>等主要污染物进行了监测, 对被动采样方法的区域适用性进行了比较全面的评估并根据监测结果对污染物的浓度水平和区域分布进行了研究。方法适用性评估表明被动采样方法在污染较严重的京津冀区域能进行长时间采样, 采样频率设定为每月1次; 平行采样结果显示, SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>和NH<sub>3</sub>的变异系数分别为6.4%、7.1%、4.2%和3.9%, 方法表现出良好的稳定性; 每月1次的被动采样浓度结果与主动采样仪器观测结果月平均值相比具有较好的一致性, SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>和O<sub>3</sub>这2种方法监测结果的相关系数达到0.91、0.88和0.93, 拟合曲线斜率分别为1.25、0.98和0.93, 平均相对标准偏差分别为23.3%、14.9%和8.5%, 能基本满足大气采样的要求, NH<sub>3</sub>的短时监测也表明2种方法具有可比性。评估结果说明被动采样方法是一种可靠的大气污染监测方法, 可用于区域污染的监测。2008年夏季京津冀区域10个站点SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>和NH<sub>3</sub>的被动采样平均浓度分别( $12.3 \pm 6.3$ ) $\times 10^{-9}$ 、( $13.2 \pm 7.0$ ) $\times 10^{-9}$ 、( $40.5 \pm 9.5$ ) $\times 10^{-9}$ 和( $24.0 \pm 13.7$ ) $\times 10^{-9}$ 。浓度区域分布显示SO<sub>2</sub>和NO<sub>2</sub>在城市站点具有较高浓度, 而NH<sub>3</sub>在农业站点的浓度较高, SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>和NH<sub>3</sub>的大气浓度水平明显受局地排放影响, 浓度分布较直观的反应了站点的局地源排放; 而O<sub>3</sub>除了背景站兴隆, 在北京和天津周边的大小城市, 平均浓度都在 $40 \times 10^{-9}$ 左右, 表现出区域协同污染特征。

**关键词:**被动采样法; 京津冀环境观测网; 气态污染物; SO<sub>2</sub>; NO<sub>2</sub>; O<sub>3</sub>; NH<sub>3</sub>

中图分类号:X511 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)12-2844-08

## Application of Passive Sampler to Monitor and Study Atmospheric Trace Gases in Beijing-Tianjin-Hebei Area

WU Dan, WANG Yue-si, PAN Yue-peng, XIN Jin-yuan, TANG Gui-qian

(State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Applying of passive sampler which is a cheap and simple method, the concentrations of SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> and NH<sub>3</sub> were monitored in ten stations as network in Beijing-Tianjin-Hebei area from Dec. 2007 to investigate the concentration level and change of contaminants as well as the compound pollution in this region. Passive sampler method was fully evaluated to check the applicability in the area and the concentration and spatial distribution of pollutants were studied in this paper. The evaluation results indicate that passive sampler method can be used for long term sampling and the frequency was settled as one month. The coefficients of variation of parallel samplers of SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> and NH<sub>3</sub> were 6.4%, 7.1%, 4.2% and 3.9% respectively which can represent the good stability of this method. The concentrations monitored by passive sampler had good consistency with the monthly average concentrations calculated from active monitoring. The correlation coefficients of SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> were 0.91, 0.88 and 0.93, slopes of fitted curve were 1.25, 0.98 and 0.93 and average relative standard deviation were 23.3%, 14.9% and 8.5% respectively which indicated that passive sampler can basically meet the atmospheric sampling requirement. Short-term monitoring of NH<sub>3</sub> also indicated that results of passive sampler and active monitoring were comparable. Passive sampler is proven to be a reliable atmospheric monitoring method and can be used in regional pollution investigation. In the summer of 2008, average concentrations which were monitored by passive sampler calculated from 10 observation stations of SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> and NH<sub>3</sub> were ( $12.3 \pm 6.3$ ) $\times 10^{-9}$ , ( $13.2 \pm 7.0$ ) $\times 10^{-9}$ , ( $40.5 \pm 9.5$ ) $\times 10^{-9}$  and ( $24.0 \pm 13.7$ ) $\times 10^{-9}$  respectively in Beijing-Tianjin-Hebei area. The concentrations of SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> were relatively higher in city sites and concentrations of NH<sub>3</sub> were higher in agricultural sites. The pollution of SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> are obviously influenced by local emission. The concentrations of O<sub>3</sub> were about  $40 \times 10^{-9}$  in most area around Beijing and Tianjin except background station Xinglong and showed regional pollution characteristic.

**Key words:** passive sampler; monitoring network of atmospheric environment in Beijing-Tianjin-Hebei area; trace gases; SO<sub>2</sub>; NO<sub>2</sub>; O<sub>3</sub>; NH<sub>3</sub>

收稿日期:2010-01-02; 修订日期:2010-04-13

基金项目:中国科学院知识创新工程重大项目(KZCX1-YW-06-01); 国家重点基础研究发展计划(973)项目(2007CB407303)

作者简介:吴丹(1983~),女,博士研究生,主要研究方向为大气化学,E-mail: wudan04@gmail.com

\* 通讯联系人,E-mail:wys@mail.iap.ac.cn

我国社会和经济的发展导致大气环境问题日趋严重,并以区域大尺度复合型污染的形式出现<sup>[1, 2]</sup>,污染物监测资料的不足对深入了解大气主要污染物的浓度特征、变化规律和传输途径,制定环境污染控制措施,理解大气污染对气候、生态、人体健康等的影响造成了严重挑战。目前,对大气痕量气体的观测主要采用主动采样方法,即使用动力装置抽取一定体积的气体测定其浓度,这种方法价格昂贵、体积大,需要供电和定时标定、维护<sup>[3]</sup>,使大范围长时间的监测十分困难。相比于主动采样,被动采样方法在进行长时间平均浓度的监测时,具有主动采样无法比拟的优越性,其体积小、质量轻、不需电源和进气管路、监测浓度范围大、操作简单、不需要特别的技术人员和标定维护且价格便宜,能方便地应用于大范围、长时间和高密度的污染监测。在对被动采样器进行合理选择和严格验证的前提下,在研究经费紧缺环境形势严峻的我国,使用被动采样方法进行环境监测具有重要意义,本研究便对在京津冀区域使用被动采样方法进行污染监测进行了探讨。

被动采样方法是指基于分子扩散和渗透原理将研究对象从介质中吸收或吸附到收集媒介上的一种方法,能用来监测大气、水体和土壤中的各种有机和无机污染物质<sup>[4]</sup>。被动采样方法的应用最早始于1853年,用来监测大气中的O<sub>3</sub>浓度<sup>[5]</sup>,经过100多年的发展,目前,在大气环境监测中已成为一种较成熟的方法。在国外,已被应用于许多大型联网观测中,如世界气象组织对全球50个站点O<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>和NH<sub>3</sub>的观测<sup>[6]</sup>,英国对全国1 000多个站点的NO<sub>2</sub>的观测<sup>[7]</sup>、美国加州不同下垫面的O<sub>3</sub>观测<sup>[8]</sup>及加拿大不同尺度的森林O<sub>3</sub>暴露水平的研究<sup>[9]</sup>。与国外研究相比,我国对被动气体采样方法及应用的研究很少。20世纪90年代初有文献报道了分别对室内10种常见气体污染物进行监测的被动个体采样器<sup>[10~12]</sup>;陈乐恬等<sup>[13, 14]</sup>也对被动采样器进行了研制并对高纬度和北极地区的SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>和NH<sub>3</sub>进行了监测;近年来,一些科研工作者利用被动气体采样方法对上海高速公路上汽车排放的SO<sub>2</sub><sup>[15]</sup>、北京SO<sub>2</sub>和NO<sub>2</sub>的垂直分布<sup>[16]</sup>等进行了研究。

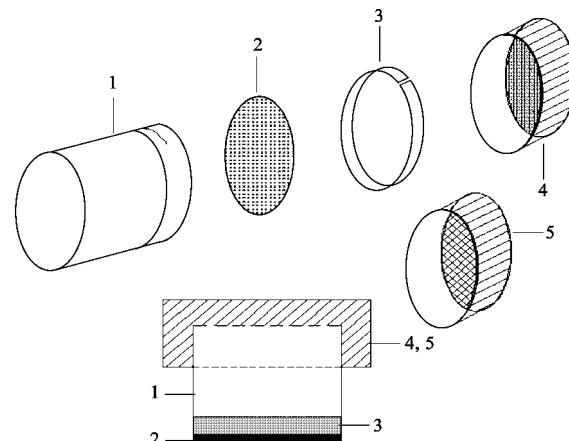
为对京津冀区域的大气污染物进行观测,揭示区域大气污染物浓度和组分的时空分布和变化规律,深入了解区域复合型污染,从2007年12月开始使用被动采样方法对区域10个站点大气中的SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>和NH<sub>3</sub>等主要污染物进行了监测。本研究使用在意大利被授予专利并形成商品的“分析家”

被动采样器<sup>[17, 18]</sup>,其在2003年用于预评估苏州空气监测<sup>[19~21]</sup>;在2007年“好运北京”活动期间对北京及周边的一些站点进行了短时观测。由于被动采样方法在野外采样过程中,受到气象条件、污染物浓度水平等区域环境因素的影响,使用前,对被动气体采样器的区域适用性进行考察<sup>[22]</sup>。将被动采样方法应用于京津冀区域的环境监测时,对采样器的采样时间和稳定性进行了验证,与主动采样方法的结果进行了对比,对采样器在京津冀区域大范围长时间采样的采样性能进行了比较全面的评估,并使用被动采样方法取得了京津冀区域关键污染物浓度的一些有意义的结果。

## 1 材料与方法

### 1.1 被动气体采样器工作原理和构造

被动采样方法所使用的采样器体积很小,本研究所使用的采样器,尺寸仅为直径20 mm,高25 mm,其内部结构和整体外形如图1,主要由圆柱形外部主体、吸收膜和采样防风筛构成,根据采样对象的不同,采样器的外部材料和内部结构略有不同。采样时,取下塑料盖,换上不锈钢防风筛网,将不同的个体采样器同时安装在一个采样架中。不同的采样器吸收膜上涂有一定量的不同的针对性吸收物质,空气中的污染气体分子通过分子扩散与吸收膜上物质发生化学反应被富集到吸收膜上,在采样器内部形成一个浓度梯度,使气体分子不断朝吸收膜扩散并被吸附,污染物吸附到膜上的速率在特定条件下是一个固定常数,与分子扩散系数和采样器的几何形状有关。采样器在空气中暴露一段时间后,将筛



1. 圆柱形外部主体; 2. 吸收膜; 3. 金属压环; 4. 塑料盖; 5. 防风筛

图1 被动气体个体采样器分解和整体示意

Fig. 1 Exploded and holistic schemes of passive sampler

网取下,盖上塑料盖,拿回实验室,用溶液萃取吸收膜,然后用离子色谱对萃取溶液中特定的离子浓度进行检测,结合采样暴露时间,就可以得到采样时间段内的污染物平均浓度,其计算公式如下: $c = \frac{W}{Kt}$

式中, $c$ 为污染气体浓度; $W$ 为吸收膜所采集到的污染物的含量; $K$ 为采样速率常数,可通过理论和实验计算得到; $t$ 为采样时间。表1给出了不同个体采样器的吸收物质、萃取溶液和检测物质的情况。

表1 不同被动气体个体采样器的采样和分析物质

Table 1 Sorbents and analysts of different passive samplers

采样器	吸收物质	萃取溶液	检测物质
SO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + NaHCO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
NO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 甘油	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + NaHCO <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
O <sub>3</sub>	NaNO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + NaHCO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
NH <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	去离子水	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>

## 1.2 被动气体采样点分布和采样过程

根据京津冀区域大气流场特征以及生态类型,选择10个有代表性的站点组成了被动气体采样观测网,其分布如图2,分别沿太行山脉、燕山山脉和东南京津通道,其中北京和天津代表超大城市站;保定和唐山代表中等城市站;阳坊和沧州为城市郊区站;禹城和栾城为农业生态系统站;塘沽为近海站;兴隆为区域背景站。采样周期为1个月,月初开始采样,月底运回实验室冷藏保存至分析。选取北京、天津和栾城3站点每月进行平行采样,以检查采样器的稳定性;同时进行一组空白采样。

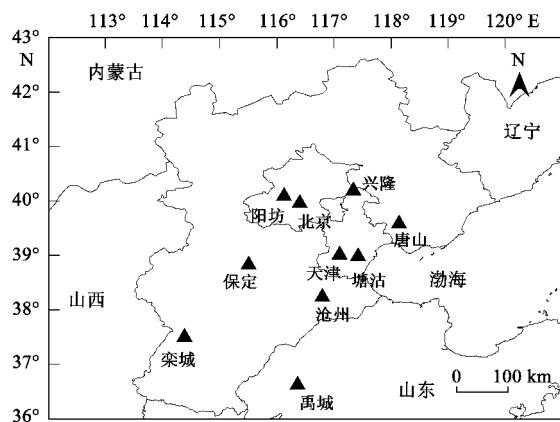


图2 京津冀被动气体采样观测站点分布

Fig. 2 Distribution of passive sampler stations in Beijing-Tianjin-Hebei area

## 1.3 主动采样站点及仪器情况

2008年奥运期间,在北京及周边14个站点对奥运前后6~10月主要污染物浓度进行主动采样实

时监测。其中北京、阳坊、天津、保定、唐山、和沧州6个站点同时进行了NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>和SO<sub>2</sub>的主被动采样,禹城进行了NO<sub>2</sub>和O<sub>3</sub>的主被动采样,兴隆作为中国科学院大气本底监测站点之一,一直在进行污染物的主动观测。主动监测均采用美国热电公司生产的自动连续观测仪器,其中NO<sub>2</sub>为42C或42I型,O<sub>3</sub>为49C型,SO<sub>2</sub>为43C或43I型分析仪<sup>[24, 25]</sup>,数据每5min存储1次。2009年11月份在北京还对NH<sub>3</sub>进行了主动短时监测,使用仪器型号为17I,数据为1次/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 被动采样方法采样时间验证

被动采样器的采样时间上限由吸收膜上化学物质的含量决定,环境污染程度低,则能够采样的时间长,如果污染严重,相应采样时间要缩短,不然会造成吸收膜的饱和,使浓度计算失去意义,采样时间一般为2周~2个月。鉴于京津冀环境污染相对比较严重,考虑到实验室样品分析工作量和研究需要,将采样时间预设为一个月,以得到污染物每个月的平均浓度。为了确认一个月的采样时间不会达到饱和,在2007年12月~2008年5月分别做了3次验证实验,在每个站点同时暴露2组采样器,一组采样1个月,另一组采样2个月,将结果进行对比分析。根据以往对京津冀区域个别站点的研究,SO<sub>2</sub>和NO<sub>2</sub>的高浓度污染主要发生在采暖季节(11月~次年3月)<sup>[26, 27]</sup>;O<sub>3</sub>由于光化学反应的形成机制,在春季逐渐升高,夏季浓度值最高<sup>[28]</sup>;NH<sub>3</sub>的浓度与农作物施肥挥发排放密切相关<sup>[29]</sup>,因此,给出了污染物浓度较高的季节:SO<sub>2</sub>为12月~次年1月,NO<sub>2</sub>为2~3月(1月样品由于实验分析未成功,结果缺失),O<sub>3</sub>和NH<sub>3</sub>在4~5月的各个站点结果比较,见图3。其中12、2、4月为一个月采样浓度结果,1、3、5月为连续暴露2个月,通过2个月吸附量减去前一个月的吸附量,计算得到的该月浓度。

如果一个月采样达到饱和,污染气体分子将采样膜上的化学物质消耗完毕,膜上的反应物将保持含量或因为反吸附从膜上逃脱使含量降低,用2个月的吸附量减去前一个月的吸附量,计算出来的浓度将是负值。从图3可以看到,各站点第2个月的浓度都没有负值,说明被动采样器在京津冀区域采样一个月不会达到饱和。进一步比较可以发现,SO<sub>2</sub>在1月的浓度值,除了禹城,都比12月要低,在12月浓度值较高的保定和唐山,1月的浓度值相比12月

降低的幅度较大,有可能是采样器饱和所引起; $\text{NO}_2$  和  $\text{O}_3$  第 2 个月的浓度值相比第 1 个月相差不大,一些站点后一个月大于前一个月,说明连续采样 2 个月采样器也能满足要求; $\text{NH}_3$  个体被动采样器 4 月塘沽浓度值最高,5 月浓度却降到了站点中的较

低水平,采样器饱和的可能性较大。结果说明被动采样方法在污染较严重的京津冀区域能满足较长长时间的采样要求,一个月采样时间采样器不会达到饱和,连续采样 2 个月,在一些浓度值较高的站点,可能会达到饱和。

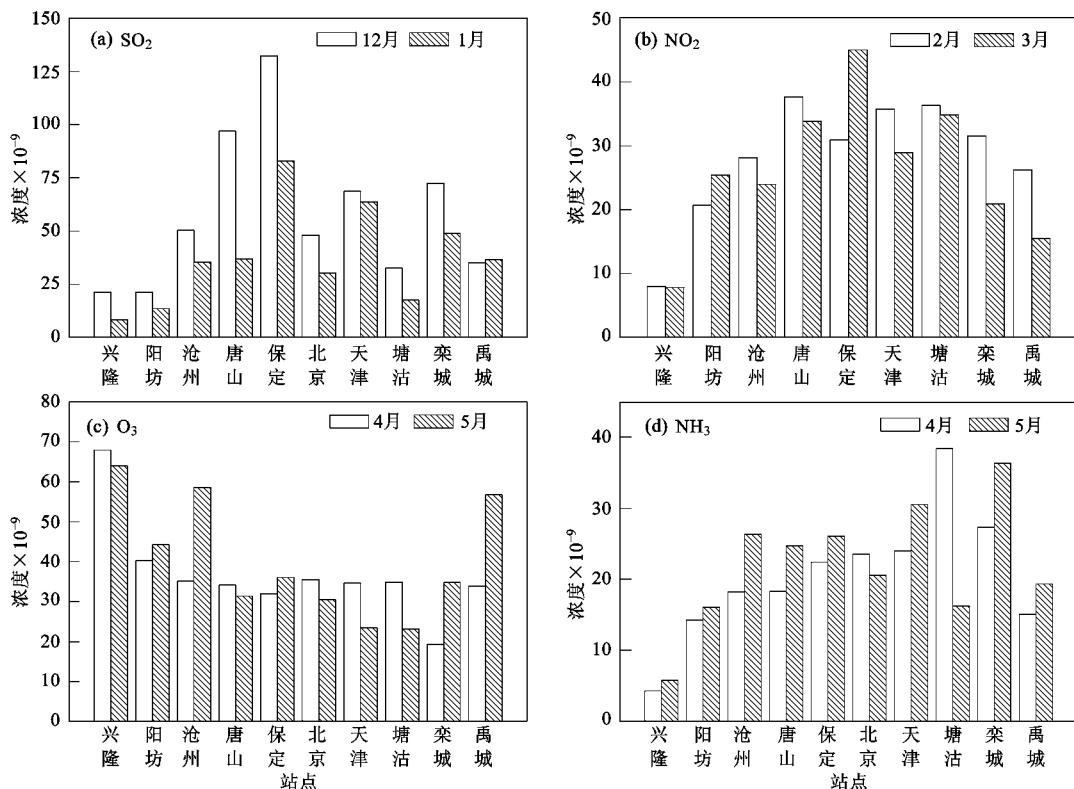


图 3  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{O}_3$  和  $\text{NH}_3$  被动气体采样器一个月采样与 2 个月采样结果对比

Fig. 3 Comparison of concentrations calculated from one month and two months

## 2.2 被动采样方法稳定性检验

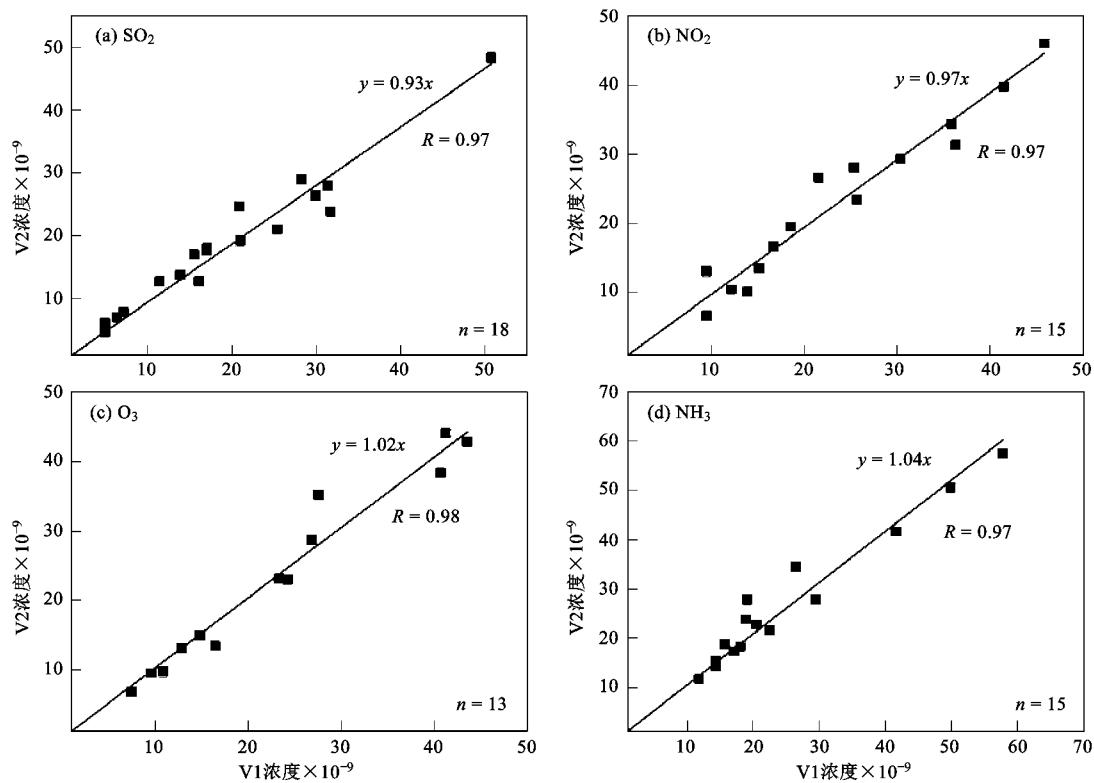
对被动采样时间进行初步验证后,从 2008 年 6 月开始,在每个站点进行污染气体每个月的浓度监测,选取北京、栾城和天津 3 个站点做平行采样,以查看采样器采样的可重现性,对采样的稳定性进行检验。图 4 给出了 6 ~ 11 月的平行采样结果,可以看到,被动采样方法的浓度监测跨度范围很大, $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{O}_3$  和  $\text{NH}_3$  平行采样的 2 组样本相关系数都大于 0.95,拟合曲线斜率与 1 较接近,且都通过了 95% 置信区间的显著性差异检验,证明 2 组样本不存在显著性差异。假定平行样本的相对标准偏差遵循正态分布,定义偏差的中值为变异系数(COV),作为采样器精密度的一个指标<sup>[6]</sup>。结果显示, $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{O}_3$  和  $\text{NH}_3$  的变异系数分别为 6.4%、7.1%、4.2% 和 3.9%。4 种个体采样器的平行采样结果表明:被动采样方法在京津冀区域的采样应用

中,有较好的样本重现性,能满足仪器的稳定性要求。

## 2.3 被动采样结果与主动采样结果对比

对 6 ~ 10 月同时进行主被动采样的站点结果进行对比,从主动采样仪器 5 min 间隔数据计算出相应时间段的平均浓度与被动采样结果进行比较,如图 5。

从图 5 中主被动采样拟合曲线的斜率及相关系数可以看到,在较大的时间跨度和浓度范围跨度内,2 种方法具有较好的可比性, $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$  和  $\text{O}_3$  在 2 种方法监测结果的相关系数分别达到了 0.91、0.88 和 0.93,完全通过了 99.9% 的置信度水平检验;拟合曲线斜率分别为 1.25、0.98 和 0.93, $\text{NO}_2$  和  $\text{O}_3$  被动采样结果略低于主动采样, $\text{SO}_2$  被动采样结果则较主动采样高。 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$  和  $\text{O}_3$  在 2 种采样方法的平均相对标准偏差分别为 23.3%、14.9% 和



V1. 第一组采样; V2. 第二组采样

图4 被动采样方法平行采样结果

Fig. 4 Reproducibility results of passive sampler

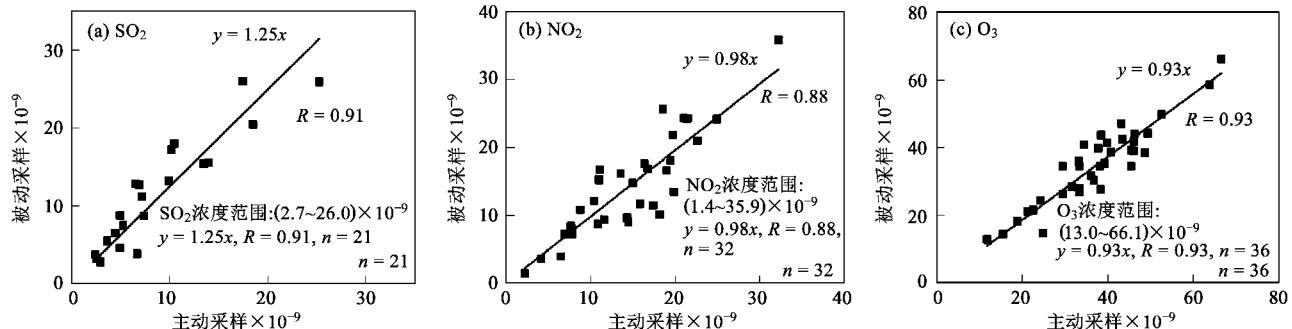


图5 被动采样结果与主动采样结果对比

Fig. 5 Comparison between the results of passive sampler and active monitor

8.5%,能满足大气采样的要求。 $\text{NH}_3$ 没有开展相应的长时间主动采样,2009年11月15~17日北京3 d的主动采样平均浓度结果为 $5.29 \times 10^{-9}$ ,而11月北京被动采样浓度结果为 $5.28 \times 10^{-9}$ ,虽然主动采样监测时间很短,但可以看到,被动采样浓度水平与主动采样结果一致,具有可比性。通过主被动采样结果对比说明,被动采样方法在京津冀区域的监测应用中,能较准确地反映污染物的浓度水平,是一种比较可靠的采样仪器。

被动采样方法虽然无法对污染物浓度进行实时监测,但其对污染物平均浓度较准确的定量能在许多方面得到应用,如对污染物进行长时间、大范围、高密度的监测,对区域污染做出快速评估,对污染物时空分布给出结果,也可用来对污染进行预评估来确定主动采样站点位置,对主动采样站点的代表性进行评估和验证,其造价低,操作简单,不需要电源,能方便应用于偏远、基础设施薄弱的地区,可作为主动采样方法的有效补充。

## 2.4 京津冀区域夏季污染物浓度特征

图6给出了使用被动采样方法得到的2008年夏季(6、7和8月)京津冀区域 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{O}_3$ 和 $\text{NH}_3$

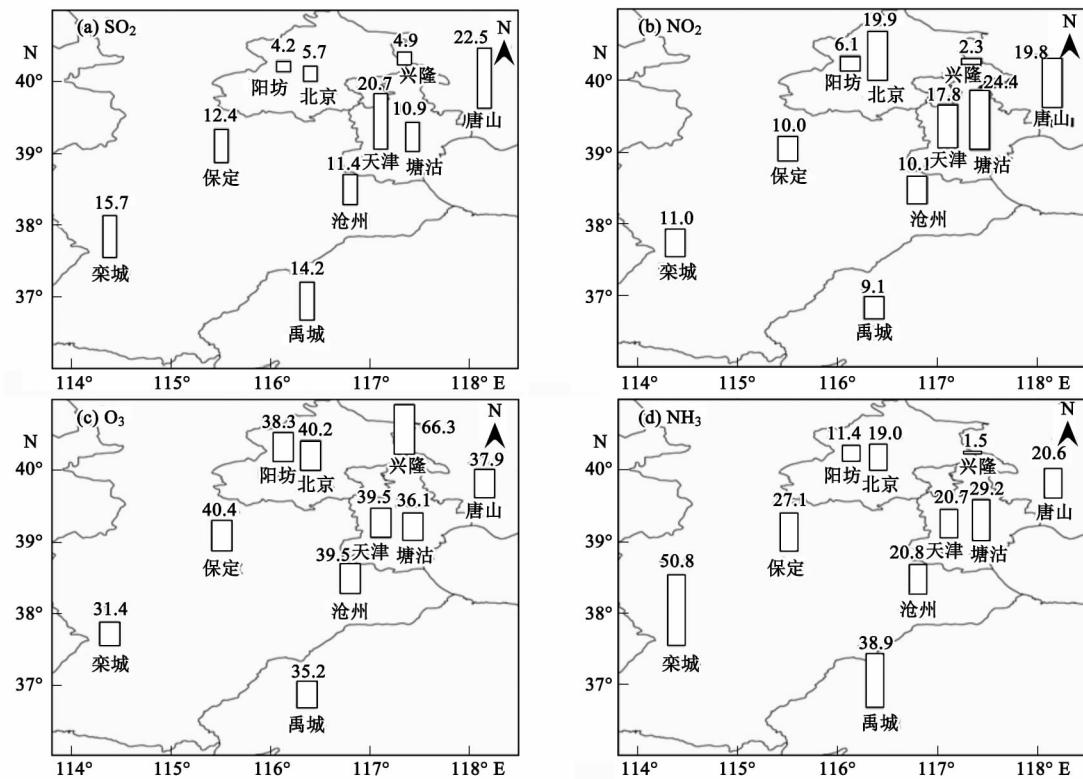


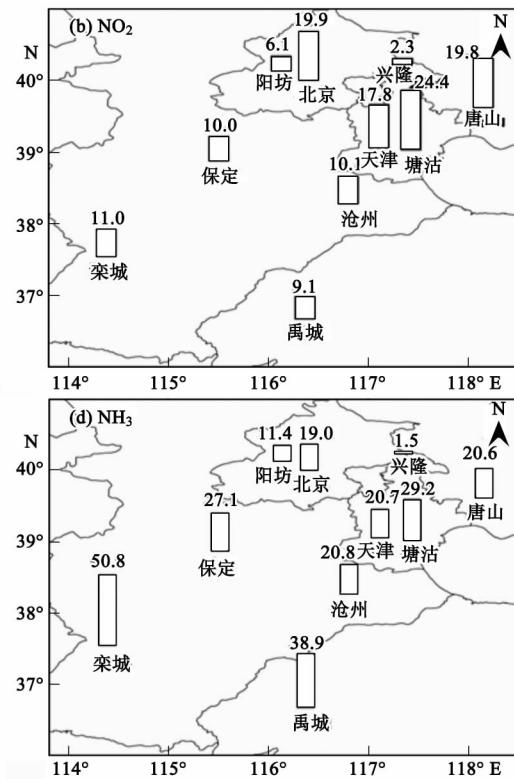
图6 夏季 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{O}_3$ 和 $\text{NH}_3$ 在京津冀区域的浓度分布( $\times 10^{-9}$ )

Fig. 6 Distribution of  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$  and  $\text{NH}_3$  of summer in Beijing-Tianjin-Hebei area( $\times 10^{-9}$ )

从 $\text{SO}_2$ 区域分布图上可以看到,背景站兴隆和郊区阳坊站浓度值很低,工业城市唐山浓度最高,其次为天津,反应了工业化石燃料消耗造成的 $\text{SO}_2$ 排放;北京虽然为超大城市站,但从1999年以来实施了各种排放控制措施和工业结构调整,特别是奥运期间,排放源控制严格,2008年夏季其浓度水平接近区域本底浓度;农业生态站点栾城和禹城以及郊区沧州的浓度水平比城市站点保定和塘沽略高或相当,可能与当地居民生活和生产中的燃煤排放有关。

$\text{NO}_2$ 在区域背景站兴隆和阳坊与 $\text{SO}_2$ 一样,浓度较低,城市站天津和唐山浓度较高,奥运期间北京虽然实施了车辆限行控制措施,但机动车数量庞大, $\text{NO}_2$ 浓度仍较高,栾城、禹城、保定和沧州四站浓度相当,与这四站 $\text{SO}_2$ 浓度相当的塘沽站 $\text{NO}_2$ 浓度最高,从 $\text{NH}_3$ 的区域分布可以看到,塘沽站 $\text{NH}_3$ 浓度水平也非常高,塘沽为新型工业区,高浓度的氮排放应来自于局地工业源,需要引起足够重视并深入分

析。的浓度分布结果,10个站点的浓度平均分别为 $(12.3 \pm 6.3) \times 10^{-9}$ 、 $(13.2 \pm 7.0) \times 10^{-9}$ 、 $(40.5 \pm 9.5) \times 10^{-9}$ 和 $(24.0 \pm 13.7) \times 10^{-9}$ 。



析。

在北京和天津周边的大小城市,夏季 $\text{O}_3$ 平均浓度都在 $40 \times 10^{-9}$ 左右,表现出区域污染特征,在较远离城市群的栾城和禹城, $\text{O}_3$ 浓度稍低;但在区域背景站点兴隆, $\text{O}_3$ 浓度远高于其它站点,这与在兴隆进行的主动采样结果一致<sup>[25]</sup>。张远航等<sup>[30]</sup>的研究表明, $\text{O}_3$ 存在区域输送,城市下风向浓度高于市区。兴隆的 $\text{O}_3$ 高浓度值应与夏季偏南季风对南面城市 $\text{O}_3$ 的输送和累积有密切关系<sup>[25]</sup>。

京津冀区域 $\text{NH}_3$ 的浓度分布存在很大差别,在兴隆背景站,浓度仅为 $1.5 \times 10^{-9}$ ,而在栾城,浓度达到了 $50.8 \times 10^{-9}$ ,相差几十倍。 $\text{NH}_3$ 在大气中很不稳定,能很快转化为铵盐气溶胶或氧化为 $\text{NO}^{[1]}$ ,因此,站点之间浓度差别很大,与 $\text{O}_3$ 区域污染不同,表现出局地污染特征。在栾城和禹城,浓度远高于其它站点,反应了农业施肥作业等对 $\text{NH}_3$ 浓度的影响<sup>[31]</sup>;其次为塘沽站,浓度为 $29.2 \times 10^{-9}$ ;天津、唐山和沧州 $\text{NH}_3$ 浓度相当,保定浓度较高,其来源需

要进一步分析;北京 NH<sub>3</sub> 浓度较低,临近郊区阳坊浓度低于北京,NH<sub>3</sub> 的浓度分布较直观地反应了站点的局地源排放.

### 3 结论

(1) 被动采样方法在污染相对比较严重的京津冀区域,能够进行长期连续采样,采样频率建议为一个月以内;如果连续采样 2 个月,可能会导致一些浓度较高的站点样品饱和.

(2) 被动采样方法具有较好的样本重现性,能满足采样的稳定性要求.

(3) 被动采样结果与主动采样具有良好的可比性,能较准确的反应出污染物的浓度水平,是一种可靠的大气污染监测方法,可以单独用于区域污染浓度水平的快速评估或是作为主动观测方法的有效补充.

(4) 2008 年夏季京津冀区域 SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub> 和 NH<sub>3</sub> 的被动采样监测结果表明,被动采样方法能很好地反映区域污染特征,SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>2</sub> 以及 NH<sub>3</sub> 浓度受局地排放影响显著,浓度分布较直观地反映了站点的局地源排放;O<sub>3</sub> 在京津冀区域表现出区域污染特征,区域输送明显.

致谢:对京津冀区域被动气体采样观测各站点工作人员的辛勤劳动表示最诚挚的谢意!感谢大气所温天雪、赵亚南博士,孙丹、刘全、刘鲁宁、姚利和刘欣然同学提供的各方面的帮助!对课题组其他成员所做的大量实验和分析工作表示感谢!

### 参考文献:

- [1] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学 [M]. (第二版). 北京: 高等教育出版社, 2006. 1-3.
- [2] Chan C K, Yao X H. Air pollution in mega cities in China [J]. Atmos Environ, 2008, **42**: 1-42.
- [3] Brown R H. Monitoring the ambient environment with diffusive samplers: theory and practical considerations [J]. J Environ Monit, 2000, **2**: 1-9.
- [4] Gorecki T, Namiesnik J. Passive sampling [J]. Trends Anal Chem, 2002, **21** (4): 276-291.
- [5] Namiesnik J, Zabiegala B, Kot-Wasik A, et al. Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: a review [J]. Anal Bioanal Chem, 2005, **381**: 279-301.
- [6] Carmichael G R, Ferm M, Thongboonchoo N, et al. Measurements of sulfur dioxide, ozone and ammonia concentrations in Asia, Africa, and South America using passive samplers [J]. Atmos Environ, 2003, **7**: 1293-1308.
- [7] Stevenson K, Bush T, Mooney D. Five years of nitrogen dioxide measurement with diffusion tube samplers at over 1000 sites in the UK [J]. Atmos Environ, 2001, **35**: 281-287.
- [8] Grosjean D, Williams E L, Grosjean E. Monitoring ambient ozone with a network of passive samplers: a feasibility study [J]. Environ Pollut, 1995, **88**: 267-273.
- [9] Cox R M. The use of passive sampling to monitor forest exposure to O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>: a review and some case studies [J]. Environ Pollut, 2003, **126**: 301-311.
- [10] 崔九思. 扩散法被动式个体采样器的设计原理、试验装置和性能评价方法 [J]. 卫生研究, 1994, **23** (增刊 1): 1-12.
- [11] 宋瑞金. 被动式二氧化氮个体采样器 [J]. 卫生研究, 1994, **23** (增刊 1): 118-121.
- [12] 史黎薇. 被动式二氧化硫个体监测器 [J]. 卫生研究, 1994, **23** (增刊 1): 115-117.
- [13] 陈乐恬, 佟玉芹, 宋文质, 等. 大气臭氧扩散采样方法的初步研究 [J]. 环境化学, 1999, **18** (4): 333-337.
- [14] 陈乐恬, 佟玉芹, 方精云. 高纬度和北极地区空气中 SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub> 和 NH<sub>3</sub> 浓度的观测 [J]. 环境科学学报, 1997, **17** (2): 248-251.
- [15] Zou X D, Shen Z M, Yuan T, et al. On an empirical relationship between SO<sub>2</sub> concentration and distance from a highway using passive samplers: A case study in Shanghai, China [J]. Sci Total Environ, 2007, **377**: 434-438.
- [16] Meng Z Y, Ding G A, Xu X B, et al. Vertical distributions of SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> in the lower atmosphere in Beijing urban areas, China [J]. Sci Total Environ, 2008, **390**: 456-465.
- [17] Desantis F, Dogeroglu T, Fino A, et al. Laboratory development and field evaluation of a new diffusive sampler to collect nitrogen oxides in the ambient air [J]. Anal Bioanal Chem, 2002, **373**: 901-907.
- [18] Perrino C, Catrambone M. Development of a variable-path-length diffusive sampler for ammonia and evaluation of ammonia pollution in the urban area of Rome, Italy [J]. Atmos Environ, 2004, **38**: 6667-6672.
- [19] Costabile F, Desantis F, Hong W M, et al. Representativeness of urban highest polluted zones for sitting traffic-oriented air monitoring stations in a Chinese city [J]. JSME Int J, Ser B, 2006, **49** (1): 35-41.
- [20] Costabile F, Bertoni G, Desantis F, et al. A preliminary assessment of major air pollutants in the city of Suzhou, China [J]. Atmos Environ, 2006, **40**: 6380-6395.
- [21] 吴光英, 刘峰磊, 邹强. “分析家”被动采样器在区域空气质量评估中的应用 [J]. 污染防治技术, 2006, **19** (4): 67-84.
- [22] Varshney C K, Singh A P. Passive samplers for NO<sub>x</sub> monitoring: a critical review [J]. The Environmentalist, 2003, **23**: 127-136.
- [23] 潘月鹏, 王跃思, 胡波, 等. 北京奥运时段河北香河大气污染观测研究 [J]. 环境科学, 2010, **31** (1): 1-9.
- [24] 吴丹, 辛金元, 孙扬, 等. 2008 年奥运期间华北区域大气污染物本底浓度变化与分析 [J]. 环境科学, 2010, **31** (5): 1130-1138.
- [25] 孟昭阳, 丁国安, 汤洁, 等. 北京上甸子本底站 2003 年秋冬季痕量气体浓度变化特征 [J]. 气象科技, 2007, **35** (4): 550-557.

- [27] 宋艳玲, 郑水红, 柳艳菊, 等. 2000~2002年北京市城市大气污染特征分析[J]. 应用气象学报, 2005, 16(增刊): 116-122.
- [28] 安俊琳, 王跃思, 李昕, 等. 北京大气中NO、NO<sub>2</sub>和O<sub>3</sub>浓度变化的相关性分析[J]. 环境科学, 2007, 28(4): 706-711.
- [29] 赵鹏, 朱彤, 梁宝生, 等. 北京郊区农田夏季大气颗粒物质量和离子成分谱分布特征[J]. 环境科学, 2006, 27(2): 193-199.
- [30] 张远航, 邵可声, 唐孝炎, 等. 中国城市光化学烟雾污染研究[J]. 北京大学学报(自然科学版), 1998, 34(2/3): 392-400.
- [31] Olivier J G J, Bouwman A F, Van der Hoek K W, et al. Global air emission inventories for anthropogenic sources of NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O in 1990[J]. Environ Pollut, 1998, 102: 135-148.

## 欢迎订阅 2011 年《环境科学》

《环境科学》创刊于1976年,由中国科学院主管,中国科学院生态环境研究中心主办,是我国环境科学学科中最早创刊的学术性期刊.

《环境科学》自创刊以来,始终坚持“防治污染,改善生态,促进发展,造福人民”的宗旨,报道我国环境科学领域内具有创新性高水平,有重要意义的基础研究和应用研究成果,以及反映控制污染,清洁生产和生态环境建设等可持续发展的战略思想、理论和实用技术等.

《环境科学》在国内外公开发行,并在国内外科技界有较大影响,被国内外一些重要检索系统收录,如美国医学索引 MEDLINE;美国化学文摘 CA;俄罗斯文摘杂志 AJ;美国生物学文摘预评 BP;美国医学索引 IM;日本科学技术情报中心数据库 JICST;英国动物学记录 ZR;剑桥科学文摘(CSA):Environmental Sciences;剑桥科学文摘(CSA):Pollution Abstracts;剑桥科学文摘(CAS):Life Sciences Abstracts 等;国内的检索系统有中国科技论文统计与引文数据库(CSTPCD);中文科技期刊数据库(维普);中国期刊全文数据库(CNKI);数字化期刊全文数据库(万方);中国科学引文数据库(CSCD);中国生物学文摘等.

全国各地邮局均可订阅,如有漏订的读者可直接与编辑部联系,办理补订手续.

《环境科学》2011年为大16开本,70元/册,全年12期.

国内统一刊号:CN11-1895/X 国际标准刊号:ISSN 0250-3301

国外发行代号:M 205 国内邮发代号:2-821

编辑部地址:北京市海淀区双清路18号(2871信箱) 邮编:100085

电话:010-62941102;传真:010-62849343;E-mail:hjkx@rcees.ac.cn;网址:www.hjkx.ac.cn