

北京氨源排放及其对二次粒子生成的影响

彭应登, 杨明珍, 申立贤(北京市环境保护科学研究院, 北京 100037, China)

摘要: 对北京氨源排放状况、以及氨对大气二次粒子生成的影响进行了初步分析。结果表明: 各种氨源的排放中, 使用氮肥的贡献最大, 占 41%, 动物占 34%, 人的贡献为 22%, 污水处理厂占 2%, 而合成氨和氮肥生产只占 1%; 大气氨浓度是北京春、秋、冬 3 季生成二次粒子的主控因子。

关键词: 北京; 大气; 氨源; 排放; 二次粒子

中图分类号: X131.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)06-03-0101

Ammonia Em ission and Its Effects on the Formation of Secondary Par-ticles in Beij ing

Peng Yingdeng, Yang Mingzhen, Shen Lixian(Beijing Municipal Research Academy of Environmental Protection, Beijing 100037, China)

Abstract: The ammonia emission survey in Beijing showed that the contribution of NH₃ emission from fertilizers, animal waste, human, industrial facilities, and wastewater treatments is 41%, 34%, 22%, 2%, and 1% respectively. The analysis of the effects of atmospheric ammonia on the formation of secondary particles in Beijing indicated that NH₃ concentrations in atmosphere is the key factor in the formation of secondary particles in spring, autumn, and winter in Beijing.

Keywords: Beijing; atmosphere; ammonia source; emission; secondary particles

氨和 SO₂、NO_x 氧化生成的酸性产物反应生成的硫酸铵和硝酸铵二次气溶胶会降低城市能见度和损害人体健康。二次气溶胶粒子的前体物中, SO₂ 和 NO_x 在来源的数量和时空分布上均和 NH₃ 有着较大的差别。从北京来看, 在数量上, SO₂ 和 NO_x 的排放量可能远远超过 NH₃; 在时空分布上, SO₂ 和 NO_x 面广而持续。氨源主要是地面源, 它在大气中停留的时间较短, 一般传输距离不超过 50km。所以, 在控制 SO₂ 和 NO_x 排放的同时, 如有针对性地对 NH₃ 的排放加以控制, 可能对二次粒子的控制起到事半功倍的作用^[1]。因此, 很有必要对北京氨的排放源与排放量、以及氨对大气二次粒子生成的影响进行研究。

1 北京氨源排放状况

氨的排放量一般利用排放因子估算。各种源的氨排放因子的大小与调查区的环境特点、

表 1 北京各种氨源的排放因子及排放量

排放源	排放因子	排放量/(t·a ⁻¹)
大牲畜(牛)/头	19.2	2458
大牲畜(骡、驴)/头	12.5	725
马/头	17.9	179
乳牛/头	12.3	712
肉牛/头	5.9	642
猪/头	3.8	9158
羊/头	2.7	2184
家禽/头	0.27	8272
氮肥使用量/kg	24%	29664
化肥生产量/t	5	1050
城市污水处理量/m ³	0.0038	1456
人体排放/个人	1.3	15600
合计		72100

基金项目: 北京市科技新星项目
作者简介: 彭应登(1964~), 湖南湘潭人, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为环境规划与评价。
收稿日期: 2000-02-15

生产方式和生活方式等有关。排放因子确定之后,就可根据北京市统计年鉴资料计算北京的年氨排放量。北京氨的排放因子和氨的排放量(1998年)见表1。比较各种源对氨排放的贡献可知,使用氮肥的贡献最大,占41%,动物占34%,氮肥生产和合成氨只占1%,而人的贡献为22%(见表2)。氮肥使用所占的贡献较大,这

主要是由于北京的土壤pH值大于7,且以旱田为主,所以氨的释放量较大。另外,北京市区人口众多,因此人对氨排放的贡献也占有较大的比例。

氨源的排放特点决定了大气氨浓度的时空分布。

表2 各种源对氨排放的贡献

源	动物	氮肥使用	氮肥、氨生产	人群	污水处理厂
排放量/t	24330	29664	1050	15600	1456
百分比/%	34	41	1	22	2

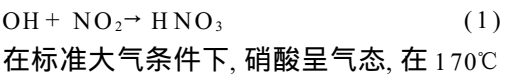
北京市大气氨的浓度有明显的季节变化^[2]。北京春夏气温高,氨排放强度大,大气氨的浓度较高;秋冬气温低,氨排放强度小,大气氨的浓度就较低。夏季氨浓度往往是冬季氨浓度的10倍。在昼夜分布上,一般夜间氨的浓度高于白天。

2 氨对北京二次粒子生成的影响

2.1 二次粒子生成的主要机理

大气中的二次粒子主要是由一次气态污染物SO₂、NO_x和NH₃转化生成的硫酸盐和硝酸盐气溶胶粒子,其基本成分是硫酸铵、亚硫酸铵和硝酸铵。SO₂和NH₃生成硫酸铵、亚硫酸铵粒子的反应有气相反应和液相反应2种途径,2种途径均属于不可逆反应。其反应速率受SO₂和NH₃的初始浓度、相对湿度、太阳光强和大气中的颗粒物等因素的影响,其中前2种因素的影响最为重要。SO₂和NH₃的初始浓度与粒子转化速率呈线性正相关。相对湿度则更强烈地影响该反应过程,高湿度下的液相反应速率往往是低湿度下的气相反应速率的10~100倍^[1]。

北京市近年来汽车数量的迅速增加,导致了大量的含氮化合物通过汽车尾气排放到大气中,为气相反应形成硝酸提供了基础^[3]。NO_x首先通过光化学反应形成硝酸,反应的简略形式可表示为:



以下能与氨发生反应形成硝酸铵微粒。



反应(2)是可逆的且对大气相对湿度和温度相当敏感。硝酸铵粒子在相对湿度小于60%时分解最多,而在相对湿度为100%时完全没有分解^[4]。在NH₃/HNO₃/NH₄NO₃平衡式中,当温度从20℃上升到30℃时,氨和硝酸在气相中的质量浓度(等摩尔)将从11.0μg/m³上升到38.4μg/m³。可见,低温、大湿度最有利于硝酸铵粒子的生成;高温、低湿度则易造成硝酸铵粒子的分解。由此可知,北京在非采暖期的低温柔罩天气为硝酸铵粒子的大量形成提供了极为有利的条件。

北京市区一般污染日大气中氨和硝酸的含量已远远超过Stelson等^[5]给出的形成硝酸铵的临界值22μg/m³(等摩尔、25℃)。除近年来机动车数量的迅速增长为气相反应形成硝酸提供了基础外,经济和人口的迅速增长也导致了氨排放量的增加。因此,大气中硝酸铵的含量比用Stelson等的平衡模式计算出的量多,也就是说使反应(2)的平衡偏向右侧。在出现静风、多雾天气时,硝酸铵粒子(同时包括硫酸盐粒子)大量形成,从而导致可吸入颗粒物的严重超标。

2.2 氨对北京二次粒子生成的影响

北京较重的污染日经常出现在易生成二次粒子的雾罩天气。此时,大气中二次粒子占PM_{2.5}的百分比均超过28.4%(见表3)。由表3可看出,虽然冬季采暖期的二次粒子前体物

SO₂ 和 NO_x 的浓度值最高, 但二次粒子占 PM_{2.5} 的百分比却最低.

表 3 北京各季不同污染状况下大气中二次粒子的污染贡献情况

类别	春季	夏季	秋季	冬季
非污染日二次粒子占 PM _{2.5} 的比/%	10.6	18.9	7.6	14.4
较重污染日二次粒子占 PM _{2.5} 的比/%	35.5	37.7	34.4	28.4

北京不同季节大气二次粒子浓度与其前体物 NH₃、SO₂ 和 NO_x 的浓度的关系见图 1 和图 2. 由图 1 和图 2 可知, 北京夏季的二次粒子浓度大小不取决于大气氨的浓度, 而是主要取决于大气 SO₂ 和 NO_x 的浓度. 北京夏季的大气氨的浓度最高, 但 SO₂ 和 NO_x 的浓度最低. 虽然夏季的高温影响硝酸铵粒子的生成, 但由于夜间氨的浓度高于白天, 而且硝酸铵粒子的生

成过程受日照的影响较 SO₂ 小, 所以 NO_x 和 SO₂ 浓度对二次粒子浓度的影响差别不大. 由此可初步认为, SO₂ 和 NO_x 浓度是北京夏季生成二次粒子的主控因子.

由图 1 和图 2 可知, 除夏季以外, 二次粒子浓度的大小主要取决于大气氨的浓度. 北京市大气氨的浓度有明显的季节变化. 春秋大气氨的浓度较高; 冬季大气氨的浓度较低. 所以, 在冬天由于氨浓度很低, 再高的 SO₂ 和 NO_x 浓度也不可能形成很高二次粒子浓度. 而在春秋两季, 由于氨浓度较高, 所以二次粒子的浓度比冬天高. 由此可初步认为, 大气氨浓度是北京春、秋、冬三季生成二次粒子的主控因子.

参考文献:

1 Watson et al. Ammonium nitrate, nitric acid, and ammonia equilibrium in wintertime Phoenix, Arizona. Air & Waste, 1994, 44: 406.

2 孙庆瑞等. 我国氨的排放量和时空分布. 大气科学, 1997, 21(5): 590.

3 张代洲. 北京市大气中单个硝酸盐粒子的特征. 大气科学, 1996, 20(4): 412.

4 Forrest et al. Determination of total inorganic nitrate utilizing collection of nitric acid on NaCl-impregnated filters. Atmospheric Environment, 1980, 14: 137.

5 Stelson et al. A note on the equilibrium relationship between ammonia and nitric acid and particulate ammonium nitrate. Atmospheric Environment, 1979, 13: 370.

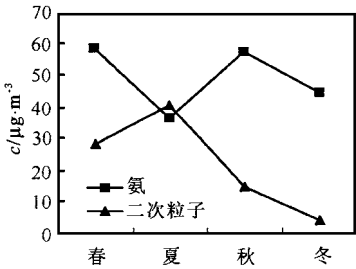


图 1 北京二次粒子浓度与大气氨浓度的关系

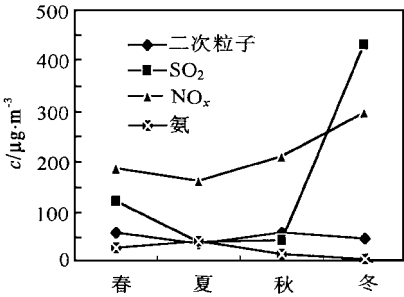


图 2 北京二次粒子浓度与其前体物浓度的关系