

北京市大气环境中硫酸盐、硝酸盐粒径分布及存在形式

毛华云, 田刚*, 黄玉虎, 李钢, 宋光武

(北京市环境保护科学研究院, 北京 100037)

摘要: 为了解北京市大气颗粒物中, 二次硫酸盐、硝酸盐的存在形式及其含量, 于 2008 年 5 月 ~ 2009 年 4 月, 利用 MOUDI 对北京市大气颗粒物分 10 级进行采样, 利用离子色谱技术对各粒径范围大气颗粒物中的无机水溶性组分进行分析, 并利用偏相关分析的方法确定其存在形式和估算其含量。结果表明, 北京市大气颗粒物中水溶性硫酸盐和硝酸盐表现为单模态分布, 峰值粒径分布在 $0.32 \sim 0.56 \mu\text{m}$, 主要以气相转化为其主要形成途径; 北京市大气 PM_{10} 中, SO_4^{2-} 主要以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的形式存在, NO_3^- 则以 NH_4NO_3 、 NaNO_3 、 KNO_3 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 等多种形式并存; 北京市大气 PM_{10} 中, 二次 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 的质量浓度分别为 $(17.0 \pm 8.2) \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $(8.8 \pm 3.3) \mu\text{g}/\text{m}^3$, 占 PM_{10} 总量的 $(14.7 \pm 3.64)\%$ 和 $(7.6 \pm 2.2)\%$, 二者之和占 PM_{10} 总量的 $(22.3 \pm 4.3)\%$ 。

关键词: PM_{10} ; 硫酸盐; 硝酸盐; 二次颗粒物; MOUDI

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)05-1237-05

Mass Size Distributions and Existing Forms of Sulfate and Nitrate at Atmospheric Environment in Beijing

MAO Hua-yun, TIAN Gang, HUANG Yu-hu, LI Gang, SONG Guang-wu

(Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing 100037, China)

Abstract: In order to understand the formations and the concentrations of the secondary sulfate and nitrate of PM_{10} in Beijing. From May 2008 to April 2009, MOUDI has been used to collect the PM_{10} samples in Beijing atmospheric environment and the ion chromatography has been used to analyze the inorganic water-soluble components of the PM_{10} samples. The results showed that the mass size distributions of soluble sulfate and nitrate of PM_{10} in Beijing were single-mode distribution and the peak rang was from $0.32 \mu\text{m}$ to $0.56 \mu\text{m}$, and the primary formation ways was the chemical reaction in the gas phase. The results of partial correlation analysis indicated that the primary formations of sulfate and nitrate of PM_{10} in Beijing was $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , NaNO_3 , KNO_3 and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. The mass concentration of secondary $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and NH_4NO_3 were $(17.0 \pm 8.2) \mu\text{g}/\text{m}^3$ and $(8.8 \pm 3.3) \mu\text{g}/\text{m}^3$ respectively, which accounted for $(14.7 \pm 3.6)\%$ and $(7.6 \pm 2.2)\%$ of PM_{10} respectively. The sum of them accounted for $(22.3 \pm 4.3)\%$ of PM_{10} .

Key words: PM_{10} ; sulfate; nitrate; secondary particles; MOUDI

PM_{10} 是城市大气污染控制的主要对象, 其对人体健康、大气能见度以及气候都有显著影响^[1~4]. 1998 年以来北京市相继出台了 15 个阶段大气污染控制措施, 北京市区空气质量得到明显改善, PM_{10} 浓度逐年下降. 2009 年达到最低时, 年均浓度为 $121 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 仍然超过国家二级标准 21% 左右, PM_{10} 污染形势仍然十分严峻^[5]. 随着城市发展和大气污染控制力度的加强, 北京市大气颗粒物的浓度和组成也在不断发生变化, 及时了解和跟踪大气颗粒物的污染趋势和规律, 对照已经采取的措施及气候条件进行系统分析, 对控制北京市 PM_{10} 污染具有非常重要的实际意义.

研究表明, PM_{10} 的来源既有一次颗粒, 也有二次颗粒(通过大气化学反应形成), 其中二次颗粒的来源主要为大气环境中的 SO_2 和 NO_x 经过大气化学反应形成的硫酸盐和硝酸盐颗粒^[6]. 因此了解北京大

气 PM_{10} 中硫酸盐、硝酸盐的分布情况和存在形式具有重要的价值. He 等^[7] 2000 年对北京市 $\text{PM}_{2.5}$ 中铵盐、硝酸盐、硫酸盐对 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的贡献率进行了研究. 文献^[8] 在 2004 年进行了北京市大气 PM_{10} 源解析研究. 国内外很多研究^[9~12] 对细粒子中硫酸盐、硝酸盐和铵盐所占比例及粒径分布特征进行了分析. 而关于硫酸盐、硝酸盐在 PM_{10} 中的存在形式及分布规律的研究相对缺乏. 本研究重点分析了 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的粒径分布情况, 利用偏相关分析的方法, 确定了各级粒径范围中硫酸盐和硝酸盐的存在形式, 并对其含量进行了估算.

收稿日期: 2010-05-21; 修订日期: 2010-09-25

基金项目: 国家环保公益性行业科研专项(200709030)

作者简介: 毛华云(1984 ~), 男, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为大气污染控制.

* 通讯联系人, E-mail: tg-iep@vip.163.com

1 样品采集与分析

1.1 颗粒物样品分级采样

本研究利用美国 MSP 公司的 Model110 微孔均匀沉积撞击式颗粒物采样器(MOUDI),于 2008 年 5 月~2009 年 4 月进行大气环境颗粒物采样,平均每季度采集 4~5 个样品(时间间隔均匀),持续采集 1 a. 根据天气情况每次采样的时间控制在 24~48 h,获得不同粒径颗粒物样品共 200 个.

MOUDI 的分级粒径为: inlet 为 18 μm 以上,1 级为 10~18 μm ,2 级为 5.6~10 μm ,3 级为 3.2~5.6 μm ,4 级为 1.8~3.2 μm ,5 级为 1.0~1.8 μm ,6 级为 0.56~1.0 μm ,7 级为 0.32~0.56 μm ,8 级为 0.18~0.32 μm ,9 级为 0.1~0.18 μm ,10 级为 0.056~0.1 μm .

采样地点:北京市西城区(北京市环境保护科学研究院实验楼顶),距地面约 20 m. 周围以金融业、商业为主,没有明显的工业污染源.

采样膜:选用 Teflon 膜(波尔公司,47 mm 直径,1 mm 孔径).

1.2 样品分析

1.2.1 样品称重

采样前,滤膜室温 25 $^{\circ}\text{C}$ 下置于干燥器(相对湿度 5%)中平衡 24 h 称重,记为 W_1 . 采样后,滤膜放在干洁的膜盒中,室温 25 $^{\circ}\text{C}$ 下置于干燥器(相对湿度 5%)中平衡 24 h 称重,记为 W_2 ,各级 PM 的质量(W)即为: $W = W_2 - W_1$. 称重完毕后,滤膜放在膜盒里,由密封袋密封,置于密封盒中,放于冰箱 5 $^{\circ}\text{C}$ 温度下保存,以便后续分析.

1.2.2 分析仪器

美国 DIONEX 公司的 Dionex-600 型离子色谱仪, IonPac-AS11 阴离子分离柱和保护柱,自身再生抑制器 SRS, ED50 电导检测器, GP50-2 泵,用 Peaknet 6 软件进行色谱分析. Dionex-600 IC 离子色谱系统(ED50 检出器, GP50 梯度泵, ASRS-ULTRA 抑制器),配有 PEAKNET 数据采集及处理系统软件. 阳离子分析柱 IonPac-CS12A(4 mm $\times$ 250 mm),保护柱 IonPacCG12A(4 mm $\times$ 50 mm); 阴离子分析柱 IonPac-AS11(4 mm $\times$ 250 mm),保护柱 IonPacAG11(4 mm $\times$ 50 mm),捕集柱 ATC-3(9 mm $\times$ 24 mm).

1.2.3 水溶性离子分析

将采集完样品的 Teflon 膜剪成条状碎片,置于 25 mL 塑料瓶中,加入 10 mL 超纯水,振荡 120 min,

用水系 0.45 μm 针头过滤器过滤. 利用离子色谱对其进行检测,定量检测:阳离子包括: Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Mg_2^+ 、 Ca_2^+ ; 阴离子包括 F^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 PO_4^{3-} .

2 结果与讨论

2.1 硫酸盐、硝酸盐的分布情况

由于 MOUDI 没有 2.5 μm 切割粒径,从观测的结果看,粗细粒子的分界位于 1.8~3.2 μm 粒径段. 本研究采用 Paradee 在 2000 年研究 Florida 大气气溶胶时采用的方式,用 $(\text{PM}_{1.8} + \text{PM}_{3.2})/2$ 近似表示 $\text{PM}_{2.5}$ [13].

2.1.1 硫酸根离子、硝酸根离子的含量

在本研究中,各水溶性离子组分的比重如图 1 所示,按所占比例从大到小 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 Ca_2^+ 和 Cl^- ,其比例分别为 31.9%、26.4%、18.5%、8.2% 和 5.9%. 因此,可以看出在颗粒物的水溶性组分中,阴离子主要为 SO_4^{2-} 和 NO_3^- .

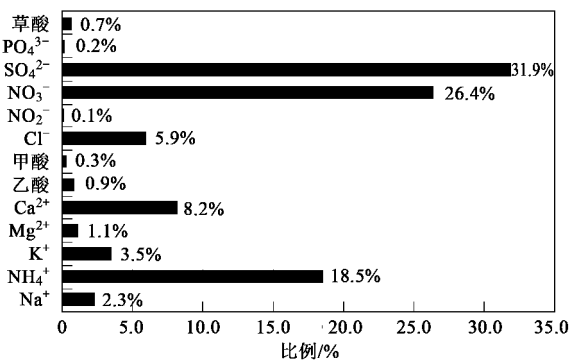


图 1 各离子组分所占比例

Fig. 1 Proportion of ions respectively

如表 1 所示,在 PM_{10} 中, $[\text{SO}_4^{2-}]$ 和 $[\text{NO}_3^-]$ 的质量浓度分别为 $(12.7 \pm 5.9) \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $(10.5 \pm 4.7) \mu\text{g}/\text{m}^3$, 分别占 PM_{10} 质量浓度的 $(11.0 \pm 2.6)\%$ 和 $(8.6 \pm 2.3)\%$; 在 $\text{PM}_{2.5}$ 中, $[\text{SO}_4^{2-}]$ 和 $[\text{NO}_3^-]$ 的质量浓度分别为 $(11.6 \pm 5.5) \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $(8.9 \pm 3.8) \mu\text{g}/\text{m}^3$, 分别占 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的 $(14.5 \pm 3.4)\%$ 和 $(10.6 \pm 3.0)\%$, 而在 $\text{PM}_{2.5-10}$ 中却分别只占 $(3.2 \pm 0.8)\%$ 和 $(4.4 \pm 1.6)\%$. 可以看出 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 和 $[\text{NO}_3^-]$ 主要存在于 $\text{PM}_{2.5}$ 中, $[\text{SO}_4^{2-}]$ 和 $[\text{NO}_3^-]$ 在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的含量分别占其总量的 $(90.6 \pm 1.5)\%$ 和 $(80.5 \pm 8.6)\%$.

2.1.2 硫酸盐的分布情况

本研究中, SO_4^{2-} 的分布情况如图 2 所示,呈单

表 1 PM₁₀ 与 PM_{2.5} 中水溶性离子的含量

项目	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM _{2.5~10}
颗粒物质量/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	97.9 ± 27.7	67.8 ± 19.5	30.2 ± 8.9
$[\text{SO}_4^{2-}]/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	12.7 ± 5.9	11.6 ± 5.5	1.1 ± 0.6
在颗粒物中的百分数/%	11.0 ± 2.6	14.5 ± 3.4	3.2 ± 0.8
$[\text{NO}_3^-]/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	10.5 ± 4.7	8.9 ± 3.8	1.7 ± 1.0
在颗粒物中的百分数/%	8.6 ± 2.3	10.6 ± 3.0	4.4 ± 1.6

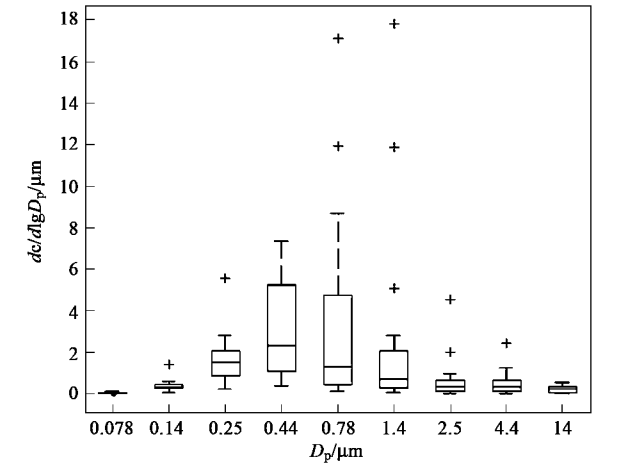


图 2 SO₄²⁻ 统计质量粒径分布

Fig. 2 Statistical mass size distribution of SO₄²⁻

模态分布,峰值粒径范围为 0.32 ~ 0.56 μm ;同时,也有少量样品中 SO_4^{2-} 的峰值粒径出现在 0.56 ~ 1.0 μm 和 1.0 ~ 1.8 μm . 在众多关于 SO_4^{2-} 粒径分布的研究中,表明 SO_4^{2-} 主要分布细模态中,本研究结果与胡敏等 2002 年在北京的研究^[9] 结果相似. Zhuang 等^[14] 用 MOUDI 对香港大气 PM 中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 的分布研究中,发现 SO_4^{2-} 在 0.056 ~ 10 μm 范围内出现双模态分布,即细模态和粗模态,虽然其出现了粗模态的分布,但是粗模态中硫酸根的含量很低,不超过总量的 15%,其解释为香港大气相对湿度较大, SO_4^{2-} 在海盐颗粒表面发生非均相反应. Hering 等^[15] 1982 年研究指出液滴模态(0.7 μm 左右)的 SO_4^{2-} 是在液相反应(云中等)形成的,因此较大的相对湿度成为液滴模态 SO_4^{2-} 形成的重要标志,而凝结模态的 SO_4^{2-} 则由气相反应形成. Meng 等^[16] 1994 年的研究也观测到液滴模态于 0.6 ~ 0.8 μm . 由此可以推测,北京近年来大气环境中硫酸盐主要为大气化学反应形成的二次硫酸盐(气相反应为主,粒径分布在 0.32 ~ 0.56 μm);同时,液相反应也同样是环境中 SO_2 向硫酸盐转化的重要途径,其粒径分布在 0.56 ~ 1.0 μm 和 1.0 ~ 1.8 μm (液滴

模态). 从图 2 中可以看到,当液相反应成为 SO_2 转化为硫酸盐的主要途径时,环境颗粒物中的硫酸盐含量远远大于气相转化为主要途径的情况,所以夏季高温高湿的气象条件下,二次硫酸盐的形成非常活跃,常常伴随着污染天气的形成.

2.1.3 硝酸盐的分布情况

NO_3^- 的粒径分布主要受到温度、湿度和前体物浓度等因素的影响^[17]. 有研究^[18] 指出,当环境条件有利于 NH_4NO_3 生成时, NO_3^- 主要以 NH_4NO_3 的形式分布在细模态颗粒物中;当环境条件不利于 NH_4NO_3 形式时,则 HNO_3 与 CaCO_3 、 K_2CO_3 或 NaCl 在粗模态的反应将使 NO_3^- 分布在粗模态颗粒物中. 本研究中, NO_3^- 的粒径分布情况比较复杂,如图 3 所示,总体来讲,其粒径分布表现为单模态分布,且峰值粒径为 0.32 ~ 0.56 μm . 根据 John 等^[17] 的研究结果,可以推测气相转化是环境颗粒物中硝酸盐形成的主要途径;有一小部分样品峰值粒径出现在液滴模态 0.56 ~ 1.0 μm 和 1.0 ~ 1.8 μm 粒径范围,说明液相转化同样是 NO_3^- 形成的重要途径;同时,在粗模态粒径范围 3.2 ~ 5.6 μm ,笔者也观察到 NO_3^- 的峰值或次峰出现. 这种情况在 Zhuang 等^[14] 对香港气溶胶的研究中也观察到,硝酸盐具有很强的挥发性,且香港大气环境中具有大量的海盐颗粒,且环境空气湿度较大,使得 HNO_3 容易与海盐颗粒发生化学反应形成硝酸盐,因此在香港的研究结果发现硝酸盐主要分布在粗模态粒子中. 北京大气环境中,颗粒物中扬尘占据了很大比例,扬尘主要以硅酸盐、碳酸盐等矿物成分为主. 因此当环境湿度适宜时, HNO_3 在大颗粒物表面发生化学反应,出现了和香港地区类似的粒径分布特征.

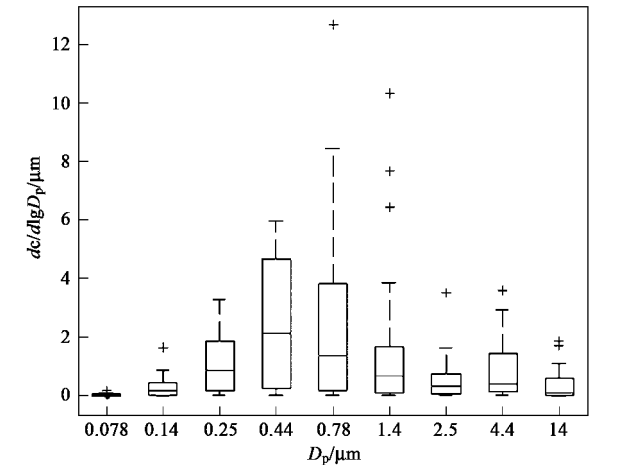


图 3 NO₃⁻ 统计质量粒径分布

Fig. 3 Statistical mass size distribution of NO₃⁻

2.2 硫酸盐、硝酸盐的存在形式

关于颗粒物中硫酸盐、硝酸盐存在形式的研究较少,更多的研究侧重于其各种存在形式的形成机制.大量的研究发现绝大部分 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 主要由 SO_2 与 NO_x 在大气中发生化学反应生成,这些酸性气体可以和 NH_4^+ 结合生成 NH_4HSO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 ,也可以和粗粒子中的碱性颗粒物发生反应生成二次颗粒物^[19,20].

在本研究中,颗粒物中的 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 具有良好的相关性($[\text{SO}_4^{2-}] = 1.06[\text{NO}_3^-] + 0.1273$, $R = 0.79$),由于同时排放硫酸盐和硝酸盐颗粒物的一次排放源较少,因此可以间接说明颗粒物中大多数的硫酸盐和硝酸盐颗粒物来源于二次转化,在污染源所排放的前体污染物相对稳定的条件下,大气化学反应条件成为环境空气中硫酸盐和硝酸盐含量的主要影响因素.因为 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 离子之间存在着良好的相关性,为了讨论硫酸盐与硝酸盐的存在形式,分别将 2 种阴离子与各种阳离子做偏相关分析,偏相关分析是指在对其他变量进行控制的条件下,衡量多个变量中某 2 个变量之间的线性关系的过程.其偏相关系数绝对值越接近于 1,表明线性相关程度愈高;偏相关系数绝对值愈小,说明其线性关系愈小.结果见表 2 和表 3.

表 2 SO_4^{2-} 与阳离子的偏相关系数

Table 2 Partial correlation coefficient of SO_4^{2-} with cations					
粒径/ μm	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
0.056~0.10	-0.32	0.79	-0.29	-0.37	-0.19
0.10~0.18	0.19	0.92	0.15	0.16	0.16
0.18~0.32	0.34	0.99	0.27	0.16	0.29
0.32~0.56	0.28	0.91	0.23	0.45	0.30
0.56~1.0	0.14	0.97	0.32	0.20	0.19
1.0~1.8	-0.23	0.97	-0.25	0.21	-0.53
1.8~3.2	0.01	0.91	-0.05	-0.01	-0.72
3.2~5.6	-0.48	0.54	0.10	0.05	-0.30
5.6~10	0.14	0.39	0.02	0.16	0.21

表 3 NO_3^- 与阳离子的偏相关性系数

Table 3 Partial correlation coefficient of NO_3^- with cations					
粒径/ μm	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
0.056~0.10	-0.11	0.05	-0.08	0.30	0.08
0.10~0.18	-0.06	-0.26	-0.15	0.32	0.35
0.18~0.32	-0.29	0.78	-0.08	-0.24	0.19
0.32~0.56	0.10	0.21	0.26	-0.44	0.32
0.56~1.0	0.63	-0.31	0.66	-5.6	0.61
1.0~1.8	0.45	-0.52	0.89	-0.14	0.56
1.8~3.2	-0.17	0.50	0.39	0.18	0.75
3.2~5.6	0.37	0.58	0.49	0.54	0.65
5.6~10	-0.03	0.33	0.44	0.31	0.31

表 2 与表 3 分别列出了在不同粒径范围中, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 与各阳离子之间的偏相关系数.从表 2 中可以看出, SO_4^{2-} 与 NH_4^+ 表现出很强的相关性,特别是在 0.10~3.2 μm 粒径范围,其偏相关系数 >0.9 ,因此推测 SO_4^{2-} 可能会以 NH_4HSO_4 或 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的形式存在.从表 3 中可以看出,在粒径 0.18~0.32 μm , NO_3^- 与 NH_4^+ 表现出很好的相关性,其偏相关系数为 0.78,因此可以推测在该粒径范围 NO_3^- 可能以 NH_4NO_3 的形式存在;在 0.56~1.0 μm 粒径范围, NO_3^- 与 Na^+ 、 K^+ 和 Ca^{2+} 的相关性较强,其偏相关系数分别为 0.63、0.66 和 0.61,因此可以推测在 0.56~1.0 μm , NO_3^- 可能是以 NaNO_3 、 KNO_3 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的形式存在;在 1.0~1.8 μm 粒径范围, NO_3^- 与 K^+ 和 Ca^{2+} 的相关性较强,其偏相关系数分别为 0.89 和 0.56,因此可以推测在 1.0~1.8 μm 粒径范围, NO_3^- 可能是以 KNO_3 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的形式存在;在 1.8~3.2 μm 和 3.2~5.6 μm 粒径范围, NO_3^- 与 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 的相关性较强,因此可以推测在此粒径范围, NO_3^- 可能是以 NH_4NO_3 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.不同离子在不同粒径范围内的相关性不同的原因,可能与反应生成的晶体大小、反应时间、氧化水平、输送时间等因素有关.

基于以上分析,在 PM_{10} 中,对 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 量浓度做线性回归得到其回归系数为 2.96,回归系数 >2 说明 SO_4^{2-} 主要是以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的形式存在. NO_3^- 主要 NH_4NO_3 的形式存,另外 NO_3^- 还以 NaNO_3 、 KNO_3 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的形式存在.与余学春^[11]2001 年和北京市环境保护局^[8]2004 年得出 PM 中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 主要由 NH_4HSO_4 与 HN_4NO_3 的形式存在的研究结果略有不同.表现为在 $[\text{NH}_4^+]$ 和 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 与 $[\text{NO}_3^-]$ 的结合中,2001 年余学春等^[11]和 2004 年北京市环境保护局^[8]等研究时, $[\text{NH}_4^+]$ 的含量相对 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 与 $[\text{NO}_3^-]$ 较少,反应产物中有 NH_4HSO_4 存在.而从本研究的结果来看, SO_4^{2-} 主要是以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的形式存在.结合北京市从 2001~2008 年大气环境的变化情况,大气环境中的 SO_2 由于北京市加大对燃煤锅炉的改造而显著降低.对于 NO_x ,虽然对机动车的控制力度在不断加强,但是由于汽车保有量的增加而 NO_x 的排放量趋于稳定.在对燃煤锅炉控制以前,由于 SO_2 的排放量较大,大气环境中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 三者的反应表现为 SO_4^{2-} 相对过量, NH_4^+ 不能完全中和 SO_4^{2-} ,因此反应产物中有 NH_4HSO_4 存在.而在 SO_2 得到有效

控制以后,大气环境中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 三者的反应表现为 NH_4^+ 相对过量, NH_4^+ 完全中和 SO_4^{2-} ,所以反应产物中的硫酸盐为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

2.3 二次硫酸铵、硝酸铵的含量

根据 2.2 节的结论,在本研究中,环境空气中的二次硫酸盐、硝酸盐主要是以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 的形式存在.因此,以 NH_4^+ 为切入点,考虑 NH_4^+ 优先与 SO_4^{2-} 离子结合的原则,分别对二次硫酸盐、硝酸盐,即 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 在每一个粒径范围中的含量进行估算,最后求和,得到其在 PM_{10} 中的含量.在 PM_{10} 中, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 的含量分别为 $(17.0 \pm 8.2) \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $(8.8 \pm 3.3) \mu\text{g}/\text{m}^3$,占 PM_{10} 总量的 $(14.74 \pm 3.64)\%$ 和 $(7.60 \pm 2.17)\%$,二者之和占 PM_{10} 总量的 $(22.34 \pm 4.27)\%$.与北京市环境保护局^[8]于 2004 年对 PM_{10} 源解析的结果,二次组分占 PM_{10} 14.7% 有所提高,究其原因是在北京市在“十一五”期间,对扬尘污染的大力控制,使得 PM_{10} 中的粗模态粒子含量有所下降,同时,大气透明度提高、氧化性逐渐增强,导致颗粒物中二次粒子比例提高的趋势.

3 结论

(1)北京市大气 PM_{10} 中水溶性硫酸盐和硝酸盐主要表现为单模态分布,峰值粒径分布在 0.32 ~ 0.56 范围,其形成途径主要以气相转化为主;同时峰值粒径也有出现 0.56 ~ 1.0 μm 和 1.0 ~ 1.8 μm 范围的时候,其形成途径主要以液相转化为主.

(2)经过偏相关分析得出,北京市大气 PM_{10} 中, SO_4^{2-} 主要是以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的形式存在, NO_3^- 主要以 NH_4NO_3 、 NaNO_3 、 KNO_3 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的形式存在.

(3)以 NH_4^+ 为切入点,分别对 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 的含量进行估算,得出在北京市大气 PM_{10} 中 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 的含量分别为 $(17.0 \pm 8.2) \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $(8.8 \pm 3.3) \mu\text{g}/\text{m}^3$,占 PM_{10} 总量的 $(14.74 \pm 3.64)\%$ 和 $(7.60 \pm 2.17)\%$,二者之和占 PM_{10} 总量的 $(22.34 \pm 4.27)\%$.

参考文献:

[1] Amann M, Derwent R, Forsberg B, *et al.* Healthy risk of particulate matter from long range transboundary air pollution (preliminary assessment) [R]. Copenhagen: WHO. UNECE, 1999. 65-84.

[2] Economopoulos A A, Economopoulou A P. Air Pollution in Athens Basin and Health Risk Assessment [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2004, **80** (3): 277-299.

[3] 刘英,李保东,彭瑞玲,等. 内蒙古扬沙天气与人群健康效应关系的初步研究 [J]. 卫生研究, 2006, **35**(3): 276-278.

[4] 董雪玲. 大气可吸入颗粒物对环境 and 人体健康的危害 [J]. 资源·产业, 2004, **6**(5): 50-53.

[5] 北京市环境保护局. 2008 年北京市环境状况公报 [R]. 北京:北京市环境保护局, 2009.

[6] 美国环境保护署. 颗粒物环境空气质量 USEPA 基准(上卷) [M]. 北京:中国环境科学出版社, 2008.

[7] He K B, Yang F M, Ma Y L, *et al.* The characteristics of $\text{PM}_{2.5}$ in Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2001, **35** (29): 4959-4970.

[8] 北京市环境保护局. 北京市空气质量达标战略研究 [R]. 北京:北京市环境保护局, 2005.

[9] 胡敏,赵云良,何凌燕,等. 北京冬、夏季颗粒物及其离子成分质量浓度谱分布 [J]. 环境科学, 2005, **26**(4): 1-6.

[10] 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.

[11] 余学春. 北京 $\text{PM}_{2.5}$ 水溶性物种污染特征及来源解析 [D]. 北京:清华大学, 2004.

[12] Yao X H, Lau A P S, Fang M, *et al.* Size distributions and formation of ionic species in atmospheric particulate pollutants in Beijing, China: 1—inorganic ions [J]. Atmospheric Environment, 2003, **37**(21): 2991-3000.

[13] Paradee C. Composition, particle size and source of ambient aerosol in Alachua county, Florida [D]. 2002.

[14] Zhuang H, Chan C K, Fang M, *et al.* Size distributions of particulate sulfate, nitrate, and ammonium at a coastal site in Hong Kong [J]. Atmospheric Environment, 1999, **33**(6): 843-853.

[15] Hering S V, Friedlander S K. Origins of aerosol sulfur size distributions in the Los Angel Basin [J]. Atmospheric Environment, 1982, **16**(11): 2647-2656.

[16] Meng Z, Seinfeld J H. On the source of the submicrometer droplet mode of urban and regional aerosols [J]. Aerosol Science and Technology, 1994, **20**(3): 253-265.

[17] John W, Wall S M, Ondo J L, *et al.* Models in the size distributions of atmospheric inorganic aerosol [J]. Atmospheric Environment, 1990, **24**(9): 2349-2359.

[18] Pakkanen T A, Kerminen V M, Hillamo R E, *et al.* Distribution of nitrate over sea-salt and soil derived particles—Implications from a field study [J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 1996, **24**(2): 189-205.

[19] Lee T, Yu X Y, Ayres B, *et al.* Observations of fine and coarse particle nitrate at several rural locations in the United States [J]. Atmospheric Environment, 2008, **42**(11): 2720-2732.

[20] Chow J C, Watson J G, Lowenthal D H, *et al.* Size-resolved aerosol chemical concentrations at rural and urban sites in Central California, USA [J]. Atmospheric Research, 2008, **90**(2-4): 243-252.