

望都夏季大气细粒子中水溶性无机盐 及相关气态前体物的观测研究

叶妮妮¹ 陆克定^{1,†} 董华斌^{1,2} 吴宇声¹ 曾立民¹ 张远航¹

1. 北京大学环境科学与工程学院环境模拟与污染控制国家重点实验室, 北京 100871; 2. 中国科学院大气物理研究所大气边界层和
大气化学国家重点实验室, 北京 100029; † 通信作者, E-mail: k.lu@pku.edu.cn

摘要 采用气态污染物与气溶胶在线测量装置(GAC), 于2014年夏季对保定市望都县大气PM_{2.5}中水溶性无机盐及其相关气态污染物进行为期30余天的在线测量。结果表明: 观测期间站点为富氨环境, PM_{2.5}平均质量浓度为68.2 μg/m³, GAC测得的SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺和K⁺分别是12.6, 8.5, 1.4, 11.7和0.7 μg/m³, 占PM_{2.5}总组分的51%。上述观测参数均呈现明显的日变化: SO₂, SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺和Cl⁻均在早晨出现峰值, HCl和HNO₃的峰值出现在下午, 而NH₃主要呈现昼夜变化。硫氧化速率(SOR)和氮氧化速率(NOR)的分析结果表明站点大气存在较强烈的二次转化过程, SOR和NOR的平均值分别为0.43和0.22。SOR与NOR的变化特征显示, 气相氧化和液相反应均对颗粒物无机盐二次转化速率有显著贡献。

关键词 水溶性无机盐; 气态前体物; 二次转化; 望都

中图分类号 X132

A Study of the Water-Soluble Inorganic Salts and Their Gaseous Precursors at Wangdu Site in the Summer Time

YE Nini¹, LU Keding^{1,†}, DONG Huabin^{1,2}, WU Yusheng¹, ZENG Limin¹, ZHANG Yuanhang¹

1. State Joint Key Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing, 100871; 2. State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Science, Beijing 100029;

† Corresponding author, E-mail: k.lu@pku.edu.cn

Abstract The authors conducted on-line measurements of water soluble inorganic ions and their gas phase precursors for more than 30 days at Wangdu, Baoding City in summer in 2014 with a Gas and Aerosol Collector (GAC). It was found that, the observation site was always subjected with an ammonia rich conditions; the averaged PM_{2.5} concentration was 68.2 μg/m³, of which the detected SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺ and K⁺ by GAC was 12.6, 8.5, 1.4, 11.7 and 0.7 μg/m³, respectively, consisted 51% of the total mass of PM_{2.5}. All these observed pollutants showed distinct diurnal variations: SO₂, SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ and Cl⁻ showed a morning maximum, HCl and HNO₃ presented an afternoon peak, and NH₃ possessed a day-night variations. As depicted by the analysis of Sulfur and Nitrogen Oxidation Rates (SOR, NOR), fast transformations of trace gases into secondary inorganic aerosols were indicated. The averaged value of SOR and NOR are 0.43 and 0.22, respectively. The variation of SOR and NOR inferred that both gas phase and aqueous oxidations contributed to the fast transformation that formed water soluble inorganic salts.

Key words water-soluble inorganic salts; gaseous precursors; secondary transformation; Wangdu

空气动力学直径小于 $2.5\ \mu\text{m}$ 的细粒子($\text{PM}_{2.5}$)对人体健康、大气能见度和气候变化影响显著^[1-4],是我国北方城市的首要污染物^[5]。其中,水溶性无机离子如硫酸盐、硝酸盐、铵盐和氯离子是颗粒物中重要的组成部分^[6-8],与气态污染物在大气中的二次转化过程有关^[9-11]。因此,研究颗粒物中水溶性无机盐及其气态前体物的污染特征和“气-粒”转化关系,对深入认识 $\text{PM}_{2.5}$ 的来源成因,探讨气溶胶理化性质及控制因素具有重要意义。

本研究利用北京大学自主研发的气体-气溶胶连续收集装置及离子色谱在线分析联用技术(GAC),于 2014 年 6—7 月对河北省保定市望都县进行外场观测,对当地 $\text{PM}_{2.5}$ 中 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , K^+ 及相关气态污染物 SO_2 , HNO_3 , HONO , HCl , NH_3 的浓度进行在线测量。本文初步探讨该地区颗粒物的污染特征及水溶性无机盐与其气态前体物的“气-粒”转换关系。

1 实验方法

1.1 采样地点与时段

望都县(38.72°N , 115.15°E)位于河北省保定市,地处京津冀城市群正中央。采样地点位于望都县交通局绿化基地内,周围主要是麦田和果园,属于典型的乡村站点。表 1 列出本研究测量的主要参数及相关仪器。连续观测 30 余天,数据有效日期为 6 月 6 日—7 月 10 日。

1.2 气态污染物与气溶胶在线测量装置

GAC 能够连续测量 $\text{PM}_{2.5}$ 中的 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , K^+ 及相关气态污染物 SO_2 , HNO_3 , HCl , NH_3 , HONO , 工作原理及数据分析方法详见参考文献[12-13]。仪器主体部分安放在集装箱内,采样装置($\text{PM}_{2.5}$ 切割器)固定在集装箱顶部右侧,距离地面

7 m。采样流量为 $16.7\ \text{L/min}$,时间分辨率为 30 分钟,测量精确度为 10%,颗粒态和气态的检测限分别为 $0.5\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $30\ \text{pL/L}$ 。

2 结果与讨论

2.1 GAC 与 SO_2 分析仪结果比对

GAC 自开发以来参加了多次外场观测实验^[14],通过与其他商用仪器或成熟测量技术的对比,评价数据的可靠性和稳定性。对同期参加观测的 GAC 与 Thermo Fisher 43iTL SO_2 分析仪测量结果进行对比,结果显示:6 月 10 日—7 月 10 日,两台仪器在低浓度和高浓度部分都基本上吻合,半小时均值的线性拟合方程为 $\text{SO}_{2(\text{GAC})} = 0.88 \times \text{SO}_{2(\text{分析仪})} + 0.08$, $R^2 = 0.83$ 。虽然测量原理不同,但两组数据的差别为 12%,相关性好,在可接受的误差范围内。

2.2 观测期间气象条件

观测期间望都处于一年中天气炎热、湿润多雨的夏季。气象观测数据如图 1 所示。温度变化范围为 $18.6\sim 37.1^\circ\text{C}$,平均气温是 26.5°C ,平均相对湿度为 61.8%,主导风向是北风,出现的频率是 42%,风速集中在 $2\sim 5\ \text{m/s}$ 之间,东北风次之,出现频率约为 21.3%,平均风速为 $3.3\ \text{m/s}$ 。观测期间共经历 4 次明显的降水过程:6 月 19 日下午有中到大雨;21—22 日受冷锋过境的影响出现间歇性雷阵雨天气,观测中断;6 月 25—26 日,7 月 3—4 日分别出现两次持续小到中度的降雨过程。

2.3 观测期间各污染物浓度水平

图 2 和 3 分别显示观测期间站点大气的水溶性无机盐及其气态前体物半小时浓度的时间序列,各污染物浓度水平汇总于表 2。

观测期间 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度平均值为 $68.2\ \mu\text{g}/\text{m}^3$,最高值达 $249.1\ \mu\text{g}/\text{m}^3$,其中, SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+

表 1 本研究测量的相关参数及仪器
Table 1 Instruments & Parameters conducted during the campaign

参数	仪器型号	原理	检出限	准确度/%	分辨率
气象	Met One	传感器		5	1 s
SO_2	Thermo 43iTLE	紫外吸收法	$0.5\ \text{nL/L}$	8	1 min
NO_x	Thermo 42iTLE	化学发光法	$0.3\ \text{nL/L}$	8	1 min
O_3	Thermo 49i	紫外吸收法	$2\ \text{nL/L}$	10	1 min
$\text{PM}_{2.5}$	TEOM 1400a	震荡天平法	$1\ \mu\text{g}/\text{m}^3$	5	1 min
水溶性无机盐	GAC	吸湿增长		10	15 min
相关气体	GAC	湿化学		10	15 min

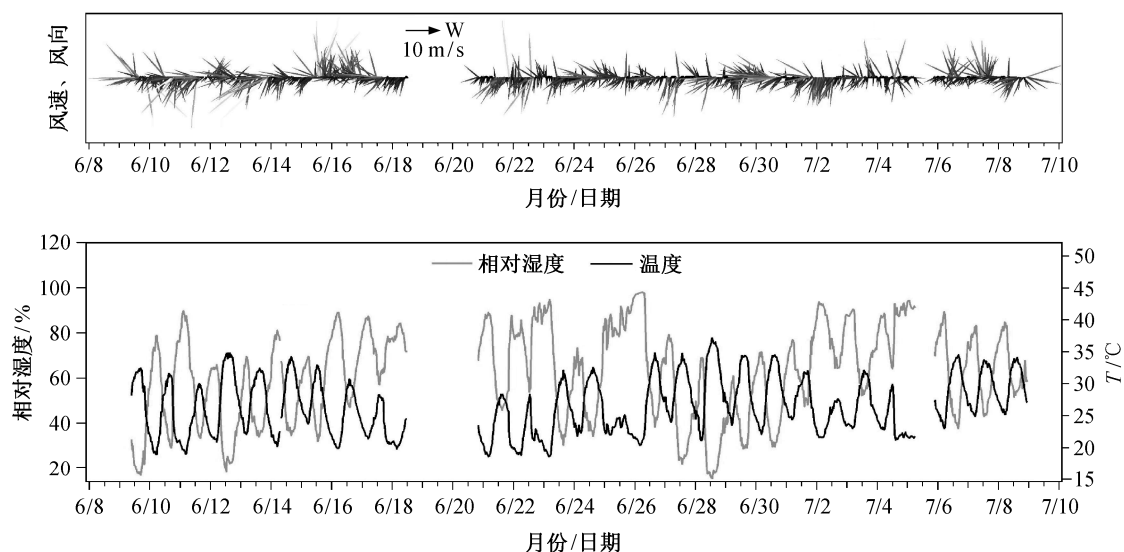


图1 观测期间各气象要素(风速风向、温度、相对湿度)时间序列
Fig. 1 Time series of meteorological parameters (wind speed, wind direction, temperature and relative humidity) during the campaign

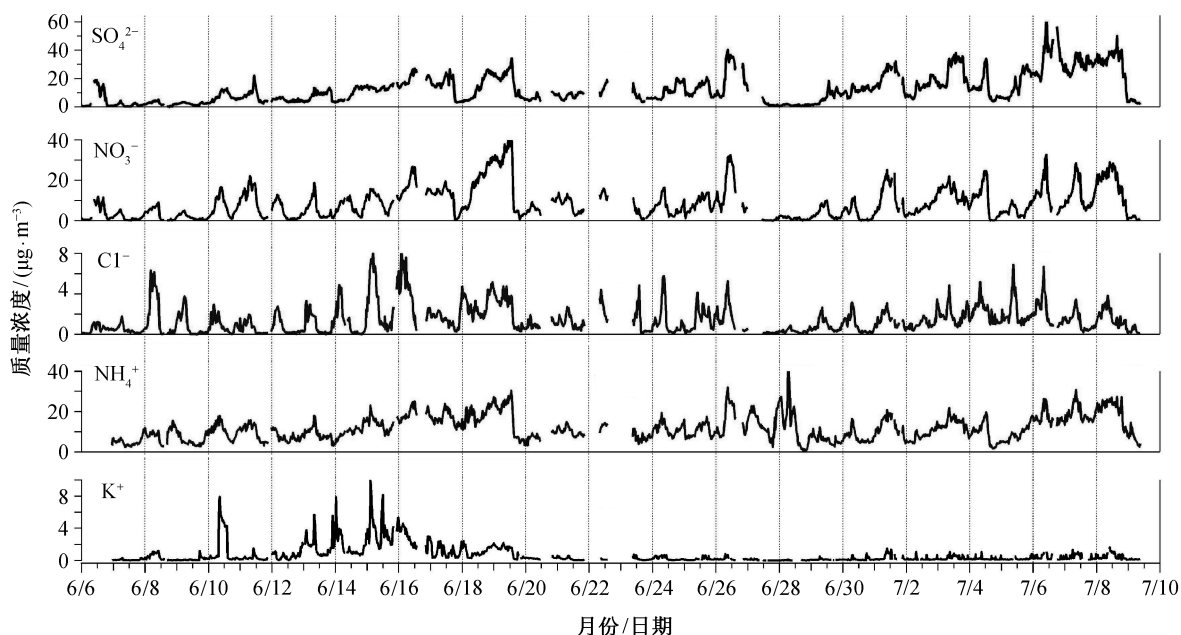


图2 $\text{PM}_{2.5}$ 中各水溶性无机盐浓度时间序列
Fig. 2 Time series of water-soluble inorganic salts in $\text{PM}_{2.5}$

和 K^+ 平均质量浓度分别是 12.6, 8.5, 1.4, 11.7 和 0.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。一般来说, 内陆地区 Cl^- 主要来自燃煤一次排放^[15], K^+ 主要来自生物质燃烧^[16-17], SO_4^{2-} , NO_3^- 和 NH_4^+ (SNA) 主要来自复杂的二次转化过程^[18-19]。GAC 所测二次水溶性无机盐占 $\text{PM}_{2.5}$ 总组分的 51%, 其中 SO_4^{2-} , NO_3^- 和 NH_4^+ 分别占总组分的 19%, 17% 和 12%, 其余 49% 可能包括不溶性无机

组分和未检测的有机组分。整个观测期间, 各化学组分与 $\text{PM}_{2.5}$ 均呈现一致的升高或降低变化规律。

观测期间处于农忙期, 6 月 12—14 日站点周围进行麦子收割作业, 并在接下来几天内陆续出现麦秆焚烧现象, 12—18 日 K^+ 离子浓度最高值可达 9.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 远远高于 20 日之后的浓度水平, 表征了本地无组织的生物质燃烧事件, 同时 Cl^- 离子浓度也

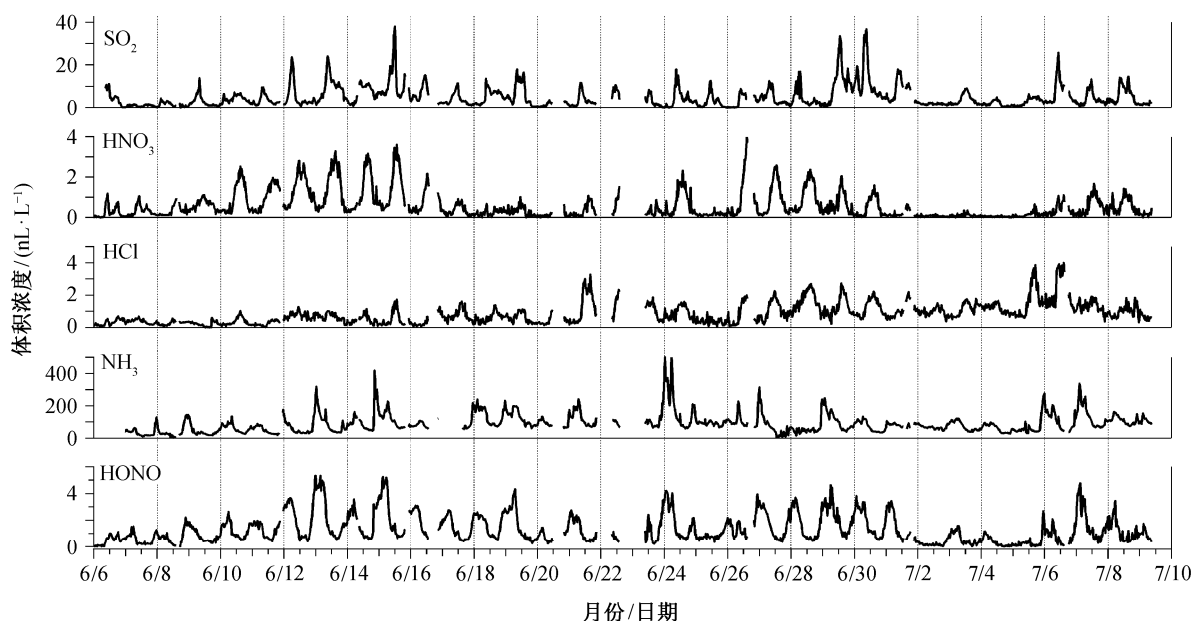


图 3 气态前体物浓度时间序列
Fig. 3 Time series of gaseous precursors

表 2 观测期间水溶性无机盐离子及其气态前体物浓度水平汇总
Table 2 Summary of water-soluble salts and their gaseous precursors during the campaign

项目	气体/(nL·L ⁻¹)					气溶胶/(μg·m ⁻³)					PM _{2.5}
	SO ₂	HNO ₃	HCl	NH ₃	HONO	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	K ⁺	
平均值	4.8	0.6	0.8	89.2	1.3	12.6	8.5	1.4	11.7	0.7	68.2
最大值	38.0	4.0	4.0	518.3	5.3	63.1	43.0	8.2	41.6	10.1	249.1
最小值	—	—	—	1.5	—	0.06	—	—	0.5	—	—
中位数	2.9	0.3	0.7	77.0	0.9	9.9	6.4	1.0	10.6	0.2	64.0

出现高值。20—23 日因间歇性雷阵雨天气迫使观测中断,数据部分缺失。23 日晚间至 24 日凌晨,气态 NH₃ 浓度明显升高,同时伴随 HONO 和 HNO₃ 浓度高值的出现,可能是由站点附近(200 m 范围内)化粪池的排放造成的^[20-21]。26—28 日观测到高浓度的 NH₄⁺,可能受周围农药喷洒与施肥作业的影响。

对于气态污染物而言, NH₃ 和 SO₂ 受一次排放影响较大^[21-22], 体积比浓度较高, 分别为 89.2 和 4.8 nL/L。HNO₃ 和 HCl 受日间大气光化学过程影响较大^[23-24], 体积比浓度较低, 分别是 0.6 和 0.8 nL/L。HONO 作为 OH 自由基的日间重要来源, 光解后浓度迅速下降, 体积比浓度约为 1.3 nL/L。6 月 15 日风向由北转南, NH₃ 和 SO₂ 浓度明显降低, HNO₃, HONO 和 HCl 浓度也出现下降趋势。7 月 1 日风速加大, 稀释了气态污染物的浓度。5—9 日,

风向变化且风速较大, 区域传输对气态污染物浓度有一定的贡献。

2.4 观测期间 PM_{2.5} 电荷平衡

图 4(a)和(b)分别给出以 NH₄⁺计算的阳离子当量浓度和以 SO₄²⁻, NO₃⁻和 Cl⁻计算的阴离子当量浓度在日间和夜间的电荷平衡关系。结果显示, 站点大气在日间呈中性, 线性拟合结果为

$$2 \times [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{Cl}^-] = 0.96 [\text{NH}_4^+] - 0.09,$$

阴阳离子达到较好的平衡关系。夜间则略偏碱性, 为富氨环境, 线性拟合结果为

$$2 \times [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{Cl}^-] = 0.84 \times [\text{NH}_4^+] - 0.1,$$

说明 NH₄⁺大部分情况下可以完全中和 SO₄²⁻, NO₃⁻及 Cl⁻, 部分站点 $[\text{NH}_4^+]/(2 \times [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{Cl}^-])$ 远大于 1:1, 出现在 NH₃ 浓度快速升高时段。

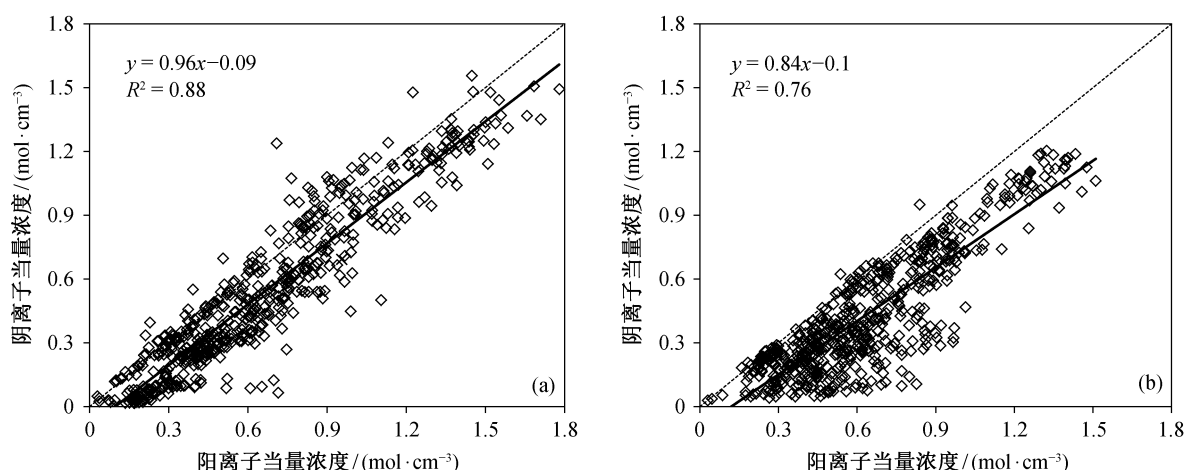


图4 日间(a)和夜间(b)电荷平衡分析

Fig. 4 Cationic-Anionic balance during daytime (a) and night (b)

2.5 观测期间各污染物的日变化规律

图5显示观测期间站点大气中各污染物的平均日变化情况, 三角形表示颗粒态污染物, 方形代表相应的气态前体物, 圆点代表颗粒态污染物在总污染物(颗粒态和气态污染物总和)中所占的摩尔比值。各污染物均呈现明显的日变化过程, 颗粒态所占比重最大的是 NO_3^- , 其次是 SO_4^{2-} 和 Cl^- , 最小的

是 NH_4^+ 。

气态 SO_2 和气溶胶 SO_4^{2-} (图5(a)) 气态 SO_2 浓度在2~10 nL/L之间变化, 平均值为4.8 nL/L, 夜间浓度较低, 日出后持续增长, 并在09:00达到最高值, 12:00后呈下降趋势, 基本上反映了局地人为排放的影响。气溶胶 SO_4^{2-} 由于光化学氧化作用, 日出后开始积累, 09:00—15:00维持在高值区, 之

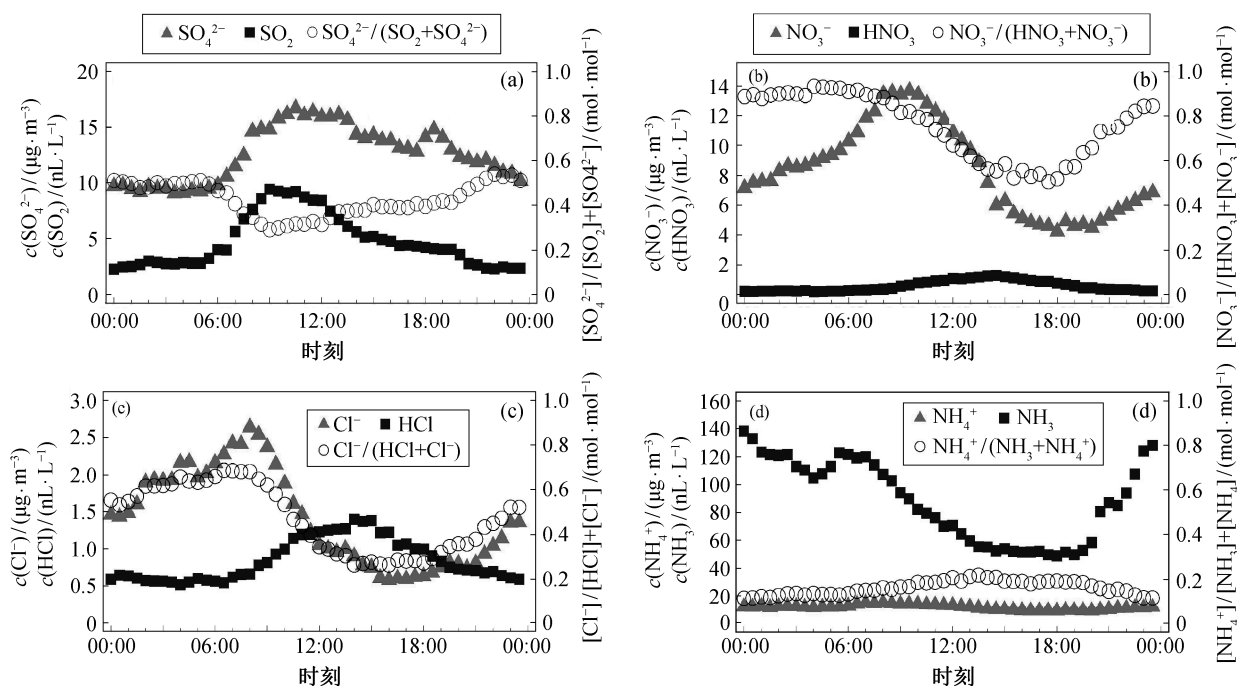
(a) SO_4^{2-} 和 SO_2 , (b) NO_3^- 和 HNO_3 , (c) Cl^- 和 HCl , (d) NH_4^+ 和 NH_3

图5 观测期间气溶胶水溶性无机盐离子及其气态前体物平均日变化

Fig. 5 Daily variation of water-soluble salts and their gaseous precursors during the campaign

后缓慢下降; 18:00—20:00 出现第二个峰值。一方面由于晚上相对湿度增大, 颗粒物含水量升高, 为 SO_2 液相氧化提供了条件; 另一方面受污染过程时段内硫酸盐的区域传输过程影响较大。由于 SO_2 向 SO_4^{2-} 转化需要时间, 所以 SO_4^{2-} 浓度升高比 SO_2 慢且滞后, 故日出后到 09:00, SO_4^{2-} 摩尔含量从 0.5 降低至 0.3 左右。

气态 HNO_3 和气溶胶 NO_3^- (图 5(b)) 气态 HNO_3 白天主要源于 OH 自由基与 NO_2 的反应以及 NH_4NO_3 的热解, 因此峰值出现在 14:00—15:00, 约 1.3 nL/L。颗粒态 NO_3^- 日出后升高, 08:00 达到最高值, 午前都维持在高值附近(11~14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$); 午后高温低湿的环境使以 NH_4NO_3 形式存在的颗粒态 NO_3^- 易分解为气态 HNO_3 和 NH_3 。从 NO_3^- 的摩尔比来看, 颗粒物是硝酸主要的存在形式。日出后, 温度升高, 相对湿度降低, 利于 NH_4NO_3 的分解, 摩尔比下降, 18:00 达到最低值, 约为 50%; 夜间环境条件相反, N_2O_5 的非均相水解反应持续向颗粒相提供硝酸盐, NO_3^- 缓慢积累, 摩尔比上升, 至日出前达到最高值 93%。这一结果远高于国外的相关研究^[25], 可能由于我国北方大气高 NH_3 的环境使 HNO_3 易以 NH_4NO_3 的形式存在。

气态 HCl 和气溶胶 Cl^- (图 5(c)) 气态 HCl 午后明显升高, 可能与日间卤素光化学过程(如 ClNO_2 光解产生 Cl, 然后与 NMHCs 反应, 摘 H 生成 HCl)和 NH_4Cl 热解有关, 最高浓度 1.40 nL/L 出现在 14:00—15:00 之间, 夜间无明显变化。颗粒态 Cl^- 除与局地排放有关外^[26], 主要受 NH_4Cl 生成和分解过程的影响。颗粒态 Cl^- 及其所占摩尔比呈现相似的日变化, 08:00 前主要以颗粒态形式存在, 摩尔比达 55%~70%, 之后开始下降, 至 14:00 出现最低值, 仅为 26%, 表明 NH_4Cl 对温度和相对湿度的变化比较敏感。

气态 NH_3 和气溶胶 NH_4^+ (图 5(d)) 气态 NH_3 观测期间总体浓度较高, 与站点附近化粪池的无组织排放及化肥、农家肥的施用有关。夜间边界层压低和附近几个大养牛场通风可能是晚上高 NH_3 的原因, 入夜之后整个望都县城均可闻见明显的畜牲排泄物等臭味。日出后边界层的升高和养牛场通风关闭是浓度下降的主要原因。气溶胶 NH_4^+ 主要源于 NH_3 在颗粒物水相中的溶解, 因此日出后很短的时间内 NH_4^+ 浓度升高, 但 09:00 后 NH_3 浓度降低以及高温低湿的环境迅速降低 NH_4^+ 的浓度。颗粒态 NH_4^+ 在总氨中的摩尔比明显低于其余 3 种无机

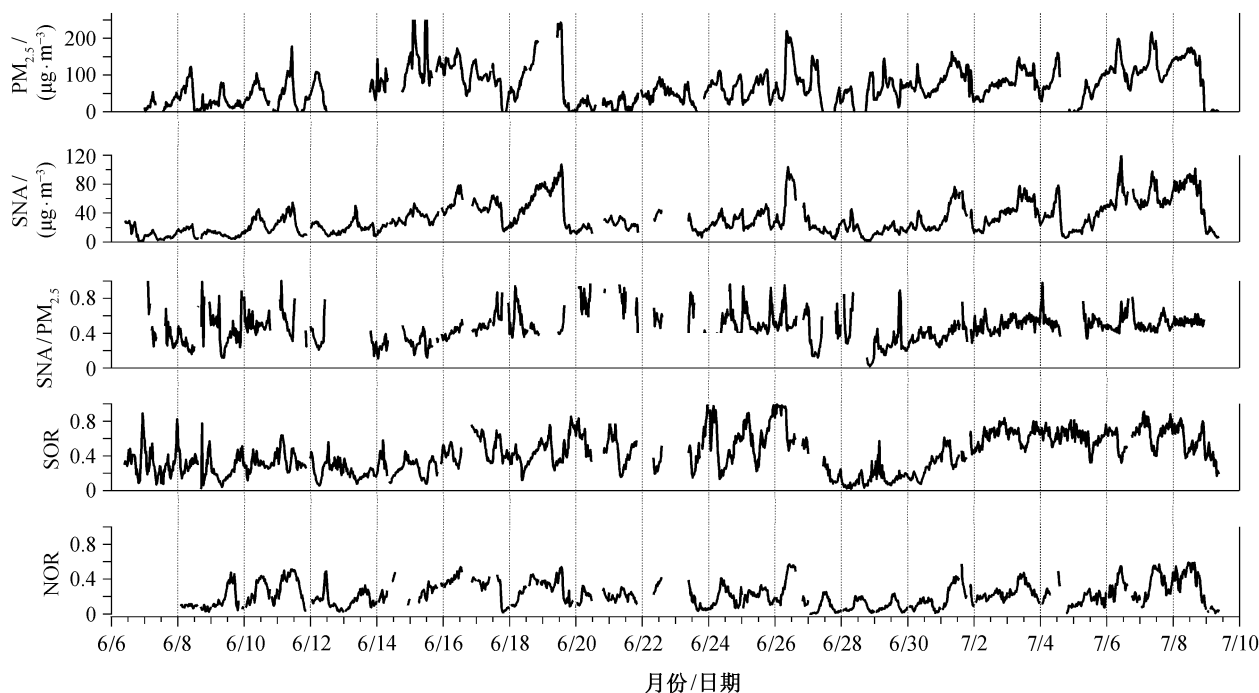


图 6 $\text{PM}_{2.5}$, SNA, $\text{SNA}/\text{PM}_{2.5}$, SOR 以及 NOR 时间序列
Fig. 6 Time series of $\text{PM}_{2.5}$, SNA, $\text{SNA}/\text{PM}_{2.5}$, SOR and NOR

盐,表明气态 NH_3 是氨的主要存在形式。

2.6 观测期间污染过程分析

SNA 是 $\text{PM}_{2.5}$ 中硫酸盐、硝酸盐、铵盐的总称,是细粒子中典型的二次污染物代表。硫氧化率(SOR)是 SO_4^{2-} 在总硫中的比例,反映 SO_2 向 SO_4^{2-} 的转化程度^[27]。氮氧化率(NOR)反映 NO_2 向 NO_3^- 的转化程度^[28]。分别对观测期间的 SNA, SNA/ $\text{PM}_{2.5}$, SOR 以及 NOR 进行计算,绘制图 6。

对 SOR 及 NOR 的计算结果显示: SOR 均值为 0.43, 远高于 SO_2 发生二次转化的临界值 0.1^[28], 说明站点大气存在强烈的由 SO_2 向 SO_4^{2-} 的转化过程。NOR 虽整体上低于 SOR, 均值为 0.22, 但仍表征大气中存在明显的由 NO_2 向 NO_3^- 的转化过程。SOR 与 NOR 在日出后均缓慢增长, 主要与日间 SO_2 , NO_2 和 OH, O_3 等重要氧化剂的均相气相氧化有关。日落后, SOR 持续升高并维持高值, NOR 则相对较低, 表明 SO_2 比 NO_2 在夜间发生更充分的非均相液相反应。

通过对 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度及其各污染物成分以及 SOR, NOR 分析, 发现观测期间共出现 4 次明显的污染累积过程。6 月 14 日凌晨至 17 日 18:00 出现持续约 4 天的污染积累过程, 虽然 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度无明显上升, 但 SNA 对 $\text{PM}_{2.5}$ 的贡献率从 23% 缓慢升高至 65%, 其对应的气态前体物 SO_2 , NO_2 和 NH_3 有较高浓度, SOR 和 NOR 值均相应升高, 表明局地充分的二次转化过程。基于气团后向轨迹分析发现, 该过程亦受到站点南部污染城市污染传输过程的影响。风向的切变使 17 日 18:00 至 19 日 16:00 出现 2 天左右短暂的污染过程, $\text{PM}_{2.5}$ 与 SNA 质量浓度均出现显著增高, SOR 和 NOR 值未发生明显变化。结合后向轨迹分析可知, 该过程受东北部的北京及东部的天津等污染城市短距离传输的影响较大。19 日下午出现的降水过程迅速降低了各组分浓度。23—25 日, 未检出显著连续的污染物积累或传输过程, 各污染物呈现显著的日变化过程。25 日下午开始的弱降水过程并没有立即将颗粒物冲刷干净, 直至 26 日晚上各污染物浓度才降低到检测限水平。27—28 日, 雨过天晴后扩散条件好, 洁净的大气几乎检测不到水溶性离子(农业作业引起的高浓度 NH_4^+ 除外)。6 月 29 日凌晨至 7 月 4 日 14:00, 气象条件稳定, 相对湿度升高, 加之充足的气态前体物, 局地二次转化过程明显, 污染组分缓慢积累: $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度从几个 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 升高

至 $155 \mu\text{g}/\text{m}^3$, SNA 对 $\text{PM}_{2.5}$ 的贡献率从 20% 升高至 60% 左右, SOR 值呈现缓慢升高过程, NOR 值平稳中略有升高趋势。之后出现的中等强度降水过程使各组分浓度迅速降低。7 月 5—9 日, $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度快速升高并维持在高值。由于地面风向频繁切变, 风速较大且气态前体物浓度较低, SNA/ $\text{PM}_{2.5}$, SOR 与 NOR 值均未呈现明显变化规律, 推测该过程属于区域传输的污染过程。通过后向轨迹分析发现, 该气团 3 天前主要来自站点西南部的石家庄市以及更南边的徐州、郑州一带。

2.7 SOR, NOR 与 RH 的关系

前面的研究表明, 望都大气中存在强烈的由 SO_2 和 NO_2 向 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的二次转化过程, SOR 和 NOR 均呈现较高值。图 7 对 SOR, NOR 与 RH 在日间与夜间的关系分别进行分析, 可以看出: SOR 与 RH 在日间与夜间均呈现良好的指数正相关关系, 决定系数 R^2 分别为 0.28 和 0.30, 表明站点大气全天都存在 SO_2 的液相氧化过程, 夜间比日间的 R^2 稍大, 表明 SO_2 在夜间的液相氧化较为突出。NOR 在午后出现较高值, 但与 RH 之间几乎没有相关性, R^2 仅为 0.05, 说明 NO_2 的气相氧化过程(如 $\text{OH}+\text{NO}_2\rightarrow\text{HNO}_3$)在日间占据主导地位。NOR 在夜间与 RH 呈现明显的指数增加关系, R^2 为 0.32, 表明 NO_2 的氧化与颗粒物含水量紧密相关, 与 N_2O_5 的非均相或液相水解反应特征相一致。

3 结论

本研究基于 GAC 在华北平原的郊区站点——河北省保定市望都县, 对水溶性无机离子及其相关气态前体物进行了为期 30 余天的在线观测, 得到如下结果。

1) 观测期间各污染物均呈现明显日变化: SO_2 , SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 和 Cl^- 均在早晨出现峰值, HCl 和 HNO_3 的峰值出现在下午, 而 NH_3 主要呈现昼夜变化。这基本上与大气边界层变化和各污染物在大气环境中发生的气相氧化、液相反应及热分解过程以及区域传输定性相吻合。

2) $\text{PM}_{2.5}$ 平均质量浓度为 $68.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, GAC 测量的 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ 和 K^+ 平均质量浓度分别为 12.6, 8.5, 1.4, 11.7 和 $0.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 占 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的 51%, 说明细颗粒物主要来自于无机气态前体物的二次转化, 污染过程主要受局地气象条件及京津冀等污染城市群的区域传输影响。

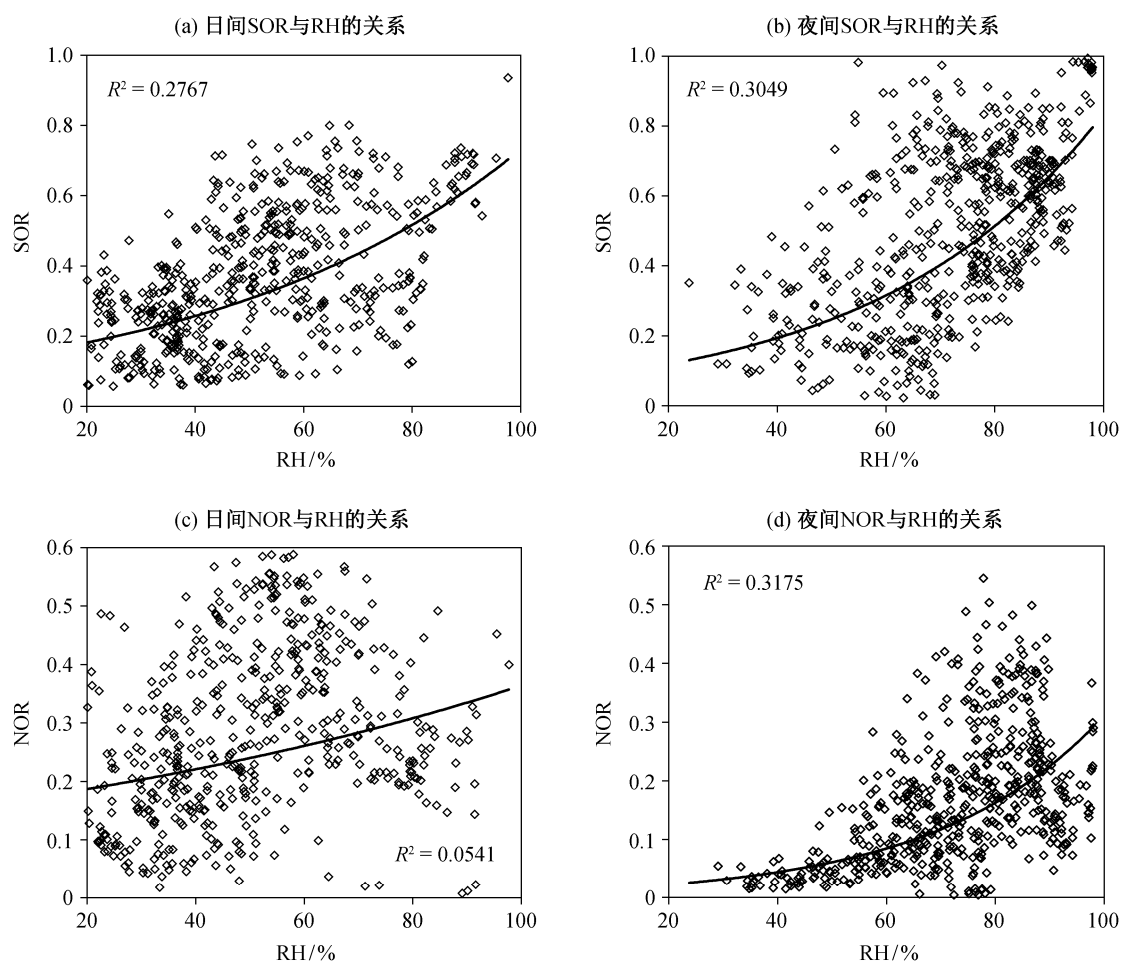


图 7 SOR, NOR 与 RH 的关系
Fig. 7 Relationships between SOR, NOR with RH

3) 硫酸化率 SOR 与氮氧化率 NOR 的平均值分别为 0.43 和 0.22, 二者均于日出后缓慢升高, 并在午后达到高值, 显示日间存在较强的大气氧化性。与 RH 的相关性分析显示, SO_2 在夜间的液相氧化更为突出, 而 NO_2 向硝酸盐的转化白天由 OH 氧化主导, 夜晚由 N_2O_5 水解反应主导。

参考文献

- [1] 董雪玲. 大气可吸入颗粒物对环境 and 人体健康的危害. 安阳工学院学报, 2009, 6(4): 48–50
- [2] 王平利, 戴春雷, 张成江. 城市大气中颗粒物的研究现状及健康效应. 中国环境监测, 2005, 21(1): 83–87
- [3] Ware J H, Thibodeau L A, Speizer F E, et al. Assessment of the health effects of atmospheric sulfur oxides and particulate matter: evidence from observational studies. Environmental Health Perspectives,

1981, 41: 255–276

- [4] Hunt A, Abraham J L, Judson B, et al. Toxicologic and epidemiologic clues from the characterization of the 1952 London smog fine particulate matter in archival autopsy lung tissues. Environ Health Perspect, 2003, 111(9): 1209–1214
- [5] 朱广一. 大气可吸入颗粒物研究进展. 环境保护科学, 2002, 28(5): 21–23
- [6] 陶俊, 张仁健, 董林, 等. 夏季广州城区细颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 和 $\text{PM}_{1.0}$ 中水溶性无机离子特征. 环境科学, 2009, 31(7): 1417–1424
- [7] 唐静玥, 曾立民, 胡敏, 等. 利用气体-气溶胶在线测量技术研究乌鲁木齐颗粒物水溶性组分与气体污染. 环境科学学报, 2009, 29(11): 2250–2258
- [8] Guo S, Hu M, Wang Z B, et al. Size-resolved aerosol water-soluble ionic compositions in the summer of Beijing: implication of regional secondary formation.

- Atmospheric Chemistry & Physics Discussions, 2009, 9(6): 23955–23986
- [9] 程艳丽. 区域大气复合污染模式研究: 大气氧化性与二次有机气溶胶形成及贡献[D]. 北京: 北京大学, 2006
- [10] Blanchard C L, Hidy G M. Effects of changes in sulfate, ammonia, and nitric acid on particulate nitrate concentrations in the southeastern United States. *Journal of the Air & Waste Management Association* (1995), 2012, 53(3): 283–290
- [11] Gupta A, Kumar R, Kumari K M, et al. Measurement of NO_2 , HNO_3 , NH_3 and SO_2 and related particulate matter at a rural site in Rampur, India. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(34): 4837–4846
- [12] Dong H, Zeng L, Hu M, et al. Technical Note: the application of an improved gas and aerosol collector for ambient air pollutants in China. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2012, 12(21): 10519–10533
- [13] 董华斌, 曾立民. 一种在线测量大气中气态氨和颗粒相氨离子浓度的方法. *北京大学学报: 自然科学版*, 2007, 43(6): 816–821
- [14] 顾建伟, 张远航, 曾立民, 等. 气态污染物和气溶胶在线检测装置(GAC)测量结果评估. *环境科学研究*, 2009, 22(1): 16–22
- [15] 宋燕, 徐殿斗, 柴之芳. 北京大气颗粒物 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性阴离子的组成及特征. *分析试验室*, 2006, 25(2): 80–85
- [16] 祝斌. 农作物秸秆燃烧排放 $\text{PM}_{2.5}$ 特征的研究[D]. 北京: 北京大学, 2004
- [17] Fu J S, Hsu N C, Gao Y, et al. Evaluating the influences of biomass burning during 2006 BASE-ASIA: a regional chemical transport modeling. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, 12(9): 3837–3855
- [18] 徐昶. 中国特大城市气溶胶的理化特性、来源及其形成机制[D]. 上海: 复旦大学, 2010
- [19] 王志娟, 韩力慧, 陈旭锋, 等. 北京典型污染过程 $\text{PM}_{2.5}$ 的特性和来源. *安全与环境学报*, 2012(5): 122–126
- [20] 武淑霞. 我国农村畜禽养殖业氮磷排放变化特征及其对农业面源污染的影响[D]. 北京: 中国农业科学院, 2005
- [21] Novak S M, Fiorelli J L. Greenhouse gases and ammonia emissions from organic mixed crop-dairy systems: a critical review of mitigation options. *Agronomy for Sustainable Development*, 2010, 30(2): 215–236
- [22] 周琴. 大气中二氧化硫的污染及防治对策. *内蒙古环境保护*, 2002, 14(3): 12–13
- [23] Harrison R M, Kitto A M N. Evidence for a surface source of atmospheric nitrous acid. *Atmospheric Environment*, 1994, 28(94): 1089–1094
- [24] Andreae M O, Atlas E, Harris G W, et al. Methyl halide emissions from savanna fires in southern Africa. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 1996, 101(1996): 23603–23613
- [25] Edgerton S A, Khalil M A, Rasmussen R A. Source emission characterization of residential wood-burning stoves and fireplaces: fine particle methyl chloride ratios for use in chemical mass balance modeling. *Environ Sci Technol*, 1986, 20(8): 803–807
- [26] Lin J. Characterization of the Major Chemical Species in $\text{PM}_{2.5}$ in the Kaohsiung City, Taiwan. *Atmospheric Environment*, 2002, 36(12): 1911–1920
- [27] Lin J. Characterization of water-soluble ion species in urban ambient particles. *Environment International*, 2002, 28(1/2): 55–61
- [28] Song C H, Kim C M, Lee Y J, et al. An evaluation of reaction probabilities of sulfate and nitrate precursors onto East Asian dust particles. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012), 2007, 112(D18): 1148–1154