Eco-Environmental Knowledge Web
环 境 科 学
Environmental Science
第40卷 第10期 2019年10月
Vol. 40, No. 10 Oct., 2019

南京城市大气氨-铵的高频演化及其气粒转化机制

邵生成[1,2]，常运华[1,2]，曹芳[1,2]，林煜棋[1,2]，范美益[1,2]，谢锋[1,2]，洪一航[1,2]，章炎麟[1,2*]

(1. 南京信息工程大学应用气象学院，耶鲁大学-南京信息工程大学大气环境中心，南京 210044; 2. 南京信息工程大学气象灾害预报预警与评估协同创新中心，气象灾害教育部重点实验室，南京 210044)

摘要: 本研究于2018年秋季利用在线气体和气溶胶组分监测仪以高时间分辨率连续测定南京市大气中的气体(主要是NH_3)与二次无机气溶胶(主要是NH_4^+、NO_3^-和SO_4^{2-})浓度，借此研究污染和非污染期城市大气NH_3和NH_4^+的演化规律，进而探讨NH_3-NH_4^+气粒转化过程中的化学机制. 结果表明，观测期间NH_3和NH_4^+浓度的平均值($\pm 1\sigma$)分别为(15.3 ± 6.7) $\mu g \cdot m^{-3}$和(11.3 ± 7.8) $\mu g \cdot m^{-3}$，且日变化在污染和非污染事件中呈现出显著的差异. 综合在线观测的NH_3和NH_4^+浓度数据，通过计算潜在源贡献因子，分析了NH_3和NH_4^+的潜在贡献源区在重污染过程受长距离污染传输影响较小，证明城市也是NH_3排放的重要热点地区. 进一步分析发现，NH_3-NH_4^+的气粒转化是影响NH_3和NH_4^+日变化的主要驱动因子. 具体体现在: 低温、高湿(温度在7.5~12.5℃，湿度在50%~90%)时，NH_3和NH_4^+的气固转化速度较快，NH_3与酸性物质反应生成更多的NH_4^+，使得$(NH_4)_2SO_4$和NH_4NO_3的形成从而导致污染事件的加剧. 研究结果有助于厘清城市大气NH_3的来源和转化机制及其对颗粒物的潜在贡献.

关键词: 氨气; 铵根; 污染事件; 气粒转化; 潜在源贡献因子法(PSCF)

中图分类号: X513 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2019)10-4355-09 **DOI:** 10.13227/j.hjkx.201904050

High-frequency Evolution of Urban Atmospheric Ammonia and Ammonium and Its Gas-to-Particle Conversion Mechanism in Nanjing City

SHAO Sheng-cheng[1,2], CHANG Yun-hua[1,2], CAO Fang[1,2], LING Yu-qi[1,2], FAN Mei-yi[1,2], XIE Feng[1,2], HONG Yi-hang[1,2], ZHANG Yan-lin[1,2*]

(1. Yale-NUIST Center on Atmospheric Environment, International Joint Laboratory on Climate and Environment Change (ILCEC), School of Applied Meteorology, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China; 2. Key Laboratory of Meteorological Disasters (CIC-FEMD), Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: In this study, hourly mass concentrations of atmospheric gases (mainly NH_3) and secondary inorganic aerosols (mainly NH_4^+, NO_3^-, and SO_4^{2-}) in Nanjing City were continuously measured during the fall of 2018 by an online gas and aerosol chemical component monitor. The dataset was used to investigate the variation characteristics of ambient NH_3 and NH_4^+ during polluted and non-polluted periods, and to explore the potential chemical mechanism during gas-to-particle conversion between NH_3 and NH_4^+. The results show that throughout the sampling period, the mean values ($\pm 1\sigma$) of the mass concentrations of NH_3 and NH_4^+ were (15.3 ± 6.7) $\mu g \cdot m^{-3}$ and (11.3 ± 7.8) $\mu g \cdot m^{-3}$, respectively, and that their diurnal profiles were distinct between pollution and non-pollution periods. Analysis of the potential contribution sources indicated that local contributions exceeded long-range transport as the dominant source of measured NH_3 and NH_4^+, suggesting that urban areas can be hotspots of NH_3 emissions. Further in-depth analysis revealed that the process of gas-to-particle conversion was the main driving force with respect to controlling diurnal variations in NH_3 and NH_4^+. Specifically, pollution episodes were characterized by low temperature (7.5-12.5℃) and high humidity (50%-90%) meteorological conditions. These conditions tended to accelerate the reaction rate of gas-to-particle conversion and facilitate the formation of aerosol ammonium, leading to pronounced $(NH_4)_2SO_4$ and NH_4NO_3 increases during pollution events. These findings clarify the sources of NH_3 in the urban atmosphere and its potential contribution to the formation of particulate matter.

Key words: NH_3; NH_4^+; pollution episode; gas to particle conversion; potential source contribution function (PSCF)

氨气(NH_3)是大气中含量最丰富的碱性气体，排放后极易与硫酸(以SO_2为前体物)和硝酸(以NO_x为前体物)等酸性气体中和，生成以硫酸铵、硫酸氢铵和硝酸铵为主体的二次无机气溶胶，占$PM_{2.5}$质量浓度的一半以上[1~4]. NH_3自排放以后随即经历大气物理(如传输、沉降)和化学(气固转化)过程，生成颗粒态的铵根(NH_4^+). NH_4^+具有较强的吸湿性，极易导致空气质量降低和能见度的下降[5]，更会对人体健康造成严重损害[6]. 沉降的NH_4^+被认为是导致生态系统中水体富营养化和酸化的重要大气污染物[7,8]. NH_3的主要排放源来自农业生产活动，如氮肥的施用[9~11]和畜禽养

收稿日期: 2019-04-05; 修订日期: 2019-05-13
基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFC0210101); 国家自然科学基金项目(91644103, 41761144056, 41705100); 江苏省自然科学杰出青年基金项目(BK20180040); 江苏省高校自然科学基金项目(17KJB170011)
作者简介: 邵生成(1994~)，男，硕士研究生，主要研究方向为大气复合污染，E-mail: 20171203271@nuist.edu.cn
* 通信作者，E-mail: dryanlinzhang@outlook.com

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

殖[11~13]. 但是城市自身也可能是非常重要的 NH_3 排放场所. 新近研究证实，加装三元催化器的机动车[14]、建筑人居排泄物[15]、废水处理[16]、绿化用地[17]和煤电厂逃逸[18]等是城市 NH_3 的重要来源.

NH_3 尚未纳入我国空气污染物的常规监测和国家环境空气质量标准(NAAQS，GB 3095-2012). Wang 等[19]通过化学传输模型研究了 2000~2015 年我国硫酸盐-硝酸盐-铵盐气溶胶(SNA)的变化，表明 NH_3 减排是降低 SNA 浓度进而减少细颗粒物污染的关键. 为了更好地了解 NH_3 对大气颗粒物影响，有必要通过外场监测，对环境中(尤其是城市环境大气) NH_3 演化特征、污染来源和气固转化进行更深入细致的研究. 对于 NH_3 浓度的监测，以往研究多集中于利用被动方法采样[20~24]，被动方法具有价格低廉、操作简易、无需电源等优点，但无法同步监测 NH_3 和 NH_4^+ 且时间分辨率低，不足以满足研究 NH_3-NH_4^+ 气固转化过程中的化学机制所需. 近年来，基于湿化学的在线气体和无机气溶胶在线组分监测仪得到了长足发展[25~28]，但是在城市大气中的应用还很少见. 我国尤其缺乏长期连续和高时间分辨率的在线监测，这阻碍了人们对城市大气 NH_3-NH_4^+ 气粒转化及大气污染生消过程的了解.

本研究选取地处长三角特大城市群的南京市作为研究区域. 南京市近些年来气溶胶污染一直很严重[29,30]，是长三角地区环境空气质量治理的重点城市之一. 目前尚缺乏对于该市环境大气中 NH_3、NH_4^+ 日变化及其气固转化特征的研究. 鉴于此，本文使用在线气体与气溶胶监测仪(IGAC)，结合 $PM_{2.5}$ 浓度、气象要素等辅助参数及潜在源贡献分析，细致研究 NH_3、NH_4^+ 和 $PM_{2.5}$ 的高时间分辨率演化特征及其驱动因素，深入剖析 NH_3-NH_4^+ 气固相互转化特征. 本研究结果将有助于了解以南京为代表的我国典型城市大气 NH_3 污染的来源和 NH_4^+ 颗粒物的形成机制，以期为长三角区域环境大气污染防治提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 采样地点与时间

采样地点(图 1)位于南京市南京信息工程大学教学楼楼顶(32°20′N，118°72′E)，距离地面高度大约为 19 m. 周围地势平坦开阔，东部以及北部主要是南京化工园，扬子石化等重污染企业，此观测地点代表了南京城市居民和工业混合区的空气污染情况.

采样时间为 2018 年 10 月 1 日 00:00 到 11 月 30 日 23:00(共计1 464 h)，以小时精度连续观测，每个月的观测时间大于 20 d.

图 1 采样地点示意

Fig. 1 Sampling locations

1.2 采样仪器

本研究利用在线气体和气溶胶成分监测仪(In-situ Gas and Aerosol Compositions Monitor，IGAC，中国台湾)，以小时精度连续获得气体(NH_3、HNO_3、HCl、SO_2)和 $PM_{2.5}$ 中主要水溶性离子组分(NH_4^+、NO_3^-、Cl^-、SO_4^{2-}). IGAC 系统主要由取样系统(Wet Annual Denuder，WAD; scrub and impactor aerosol collector，SCI，中国台湾)[30]，离子色谱分析系统(Ion chromatography，ICS 500 +，Thermo Scientific)和整合控制系统[31]组成. 首先环境气体和气溶胶以 16.67 $L\cdot min^{-1}$ 通过 $PM_{2.5}$ 切割头，因扩散原理致使气体样品在内外管壁的吸收液(30% 双氧水)中并被冲提携出，气溶胶样品通过气溶胶处理器被冲提携出，最后将所收集气体和气溶胶水样经除泡过滤后再导入离子色谱仪[32]分析. 主要水溶性离子 NH_4^+、NO_3^-、Cl^- 和 SO_4^{2-} 的检测限分别为 0.1、0.08、0.05 和 0.1 $\mu g\cdot m^{-3}$. 仪器的标定分为外标和内标法. 内标法是利用质量浓度 33 $mg\cdot L^{-1}$ 的溴化锂溶液，每隔 2 个月更换. 外标法是标定阴阳离子检量限，检查整个观测期间数据检量限，剔除超出检量限数据后，数据有效率达到 92%. $PM_{2.5}$ 数据来自距离本站最近的站点浦口区国家空气质量监测站，可能与本站实测值存在差异. 气象要素数据(温度、湿度、风速和风向)为平行观测的自动气象站观测数据，时间分辨率为 30 min. $PM_{2.5}$ 和气象要素数据均处理成小时平均数据.

1.3 潜在源贡献因子法

潜在源贡献函数(PSCF)是基于条件概率函数来判断污染源区域可能来源的方法[33]. PSCF 通过结合后向轨迹模型(HYSPLIT-4)和某要素值给出可能的排放源位置的气团到达观测点时的条件概率. PSCF 的权重值越大，表明该网格点对观测点的粒

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

子质量浓度贡献越大.

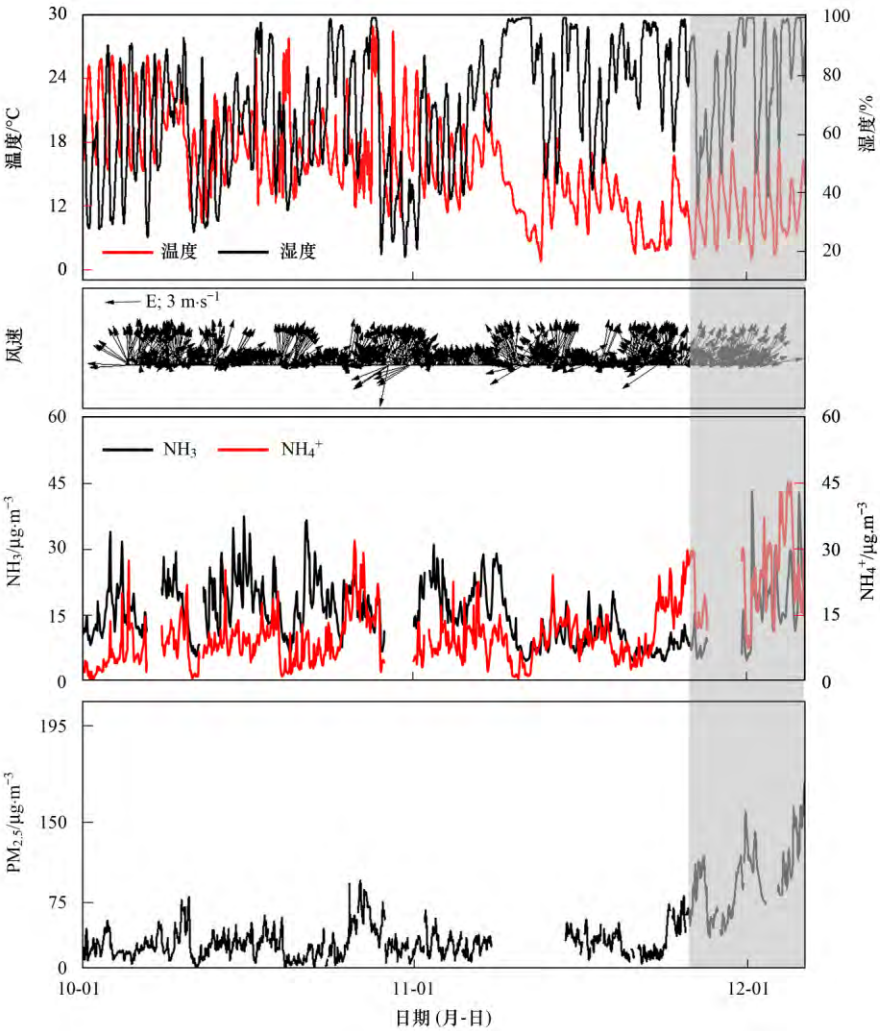
本研究利用美国海洋大气研究中心的(National Oceanic and Atmosphere Administration，NOAA)拉格朗日后向轨迹并且结合南京城市观测 NH_3 和 NH_4^+ 浓度值进行贡献源分析，以确定污染源传输路径. 选取南京信息工程大学教学楼(32°21′N，118°72′E)作为后向轨迹的起始点，模拟的起始高度为 500 m，模式后推时间为 24 h. 模拟的时间分为 3 个过程，分别为污染过程，非污染过程和整个过程(过程划分详见结果与讨论).

2　结果与讨论

2.1　NH_3、NH_4^+、$PM_{2.5}$ 及气象要素时间序列演化

图 2 展示了整个观测期间 NH_3(数据有效率为 92%)、NH_4^+(数据有效率为 92%)、$PM_{2.5}$(数据有效率为 90%)、温度湿度(数据有效率为 98%)和风速风向(数据有效率 98%)的时间序列演化. 其中 NH_3 的变化范围是 4.6 ~ 43.2 μg·m^{-3}，其平均值 ± 标准差为(15.3 ± 6.7) μg·m^{-3}. NH_4^+ 的变化范围是 0.5 ~ 45.4 μg·m^{-3}，其平均值为(11.3 ± 7.8) μg·m^{-3}. 根据表 1 所列世界各国家地区的 NH_3 监测结果对比，可以发现南京地区 NH_3 水平普遍高于其他东亚城市(高于广州 9.5 倍、青岛 5.2 倍、上海 2.7 倍和成都 1.9 倍)，并且对比南京不同位置区域，NH_3 浓度偏高. 这表明南京城市地区可能是 NH_3 排放的热点地区. 从国际对比来看，本研究中南京城市大气 NH_3 浓度也远高于欧洲以及美洲等国家城市的 NH_3 浓度，但是低于南亚城市(如印度的德里和巴基斯坦的拉合尔). 南亚地表测得的较高 NH_3 浓度与 Damme[42] 卫星遥感观测的空间格局相一致. 南亚城市高浓度的 NH_3 主要归结于该城市普遍缺乏基本卫生设施(如冲水马桶)，且大量的动物(如牛)在城市街道与居民共处[15].

观测期间观测到一次污染事件(图 2 中灰色阴影区域). 该次污染事件持续时间为 11 月 21 日



灰色阴影为污染过程

图 2　污染物和气象参数的时间演化(2018 年)

Fig. 2　Time-series variations of atmospheric pollutants and meteorological parameters (2018)

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

11:00至11月30日23:00. 其间 NH_3 浓度平均值为(15.1±7.8) μg·m^{-3}，NH_4^+ 浓度平均值为(20.3±9.3) μg·m^{-3}，$PM_{2.5}$ 浓度平均值为(112.9±39.3) μg·m^{-3}. 污染期间的 $PM_{2.5}$ 平均浓度是国家环境空气质量标准(GB 3095-2012)二级日均值标准75 μg·m^{-3}的1.5倍. 在污染事件中，NH_3 平均浓度变化差异较小，NH_4^+ 平均浓度较非污染过程($PM_{2.5}$ 浓度小于75 μg·m^{-3})增长了45%. NH_4^+ 对 $PM_{2.5}$ 的贡献率为17.8%左右，高于青岛(13.6%)[36]和上海(15.9%)[26]，与刘寿东等[43]在南京(17.6%)研究结果相近，表明 NH_4^+ 浓度增加对污染形成起着重要的作用.

表1 世界各国/地区大气 NH_3 监测结果汇总

Table 1 Summary of atmospheric NH_3 monitoring results in various countries/regions of the world

位置	城市	季节	土地类型	方法	时间分辨率	NH_3/μg·m^{-3}	文献
东亚	南京	秋季	城市(工业区)	IGAC	小时	15.3±6.7	本研究
	南京	秋季	城市(工业区)	MARGA1)	小时	13.77	[34]
	南京	夏季	城市(路旁)	便携 NH_3 采集器	小时	6.7	[35]
	南京	秋季	城市	扩散采样器	月	11.6	[18]
	青岛	秋季	城市	扩散采样器	小时	2.95	[36]
	上海	春季-夏季	城市	MARGA	小时	5.5±3.9	[26]
	广州	秋季	城市	OP-DOAS2)	分钟	1.6	[37]
	天津	秋季	城市	扩散采样器	月	12.3	[18]
	成都	秋季	城市	扩散采样器	月	7.9	[18]
	首尔	四季	城市	MARGA	小时	11.2±3.9	[38]
	首尔	秋季-冬季-夏季	城市	MARGA	小时	8.4±3.3	[39]
北美	纽约	秋季	城市	ADS3)	小时	4.1	[40]
	匹兹堡	夏季	城市	ADS	小时	3.9±4.4	[25]
欧洲	巴塞罗那	秋季	城市	扩散采样器	周	9.5	[22]
	维尔瓦	秋季	郊区	扩散采样器	周	2.8±3.8	[22]
南亚	德里	四季	农村	玻璃吸收瓶	小时	40.7±16.8	[23]
	拉合尔	四季	城市	ADS	小时	50.1±16.9	[41]

1) 在线气体与气溶胶监测系统; 2) 环境空气质量连续自动监测系统; 3) 智能综合大气采样器

2.2 NH_3，NH_4^+ 和 $PM_{2.5}$ 的日变化特征及其驱动因子分析

图3展示了在不同的污染条件下的 NH_3、NH_4^+、$PM_{2.5}$ 和温、湿度的日变化曲线. 首先在整个过程、非污染过程和污染过程中，NH_3 日平均浓度变化范围分别为13.4~18.3、13.1~18.5和10.3~22.0 μg·m^{-3}. NH_4^+ 日平均浓度变化范围分别为10.3~12.7、8.1~11.6和20.1~28.2 μg·m^{-3}. $PM_{2.5}$ 日平均浓度变化范围分别为31.2~39.7、21.4~30.5和70.0~110.0 μg·m^{-3}. 在整个过程和非污染过程中，NH_3、NH_4^+、$PM_{2.5}$ 的日平均浓度变化波动较小，但是在污染事件中，NH_3、NH_4^+ 和 $PM_{2.5}$ 的日变化与整个过程和非污染过程相比存在较大的波动. 结合温、湿度图，在整个过程、非污染过程和污染过程中温、湿度呈现梯度变化，温度主要表现为污染过程(日平均值为11.6℃±2.4℃)<整个过程(日平均值为15.6℃±1.9℃)<非污染过程(日平均值为16.4℃±2.1℃)，湿度主要表现为污染过程(日平均值为79.0%±10.9%)>整个过程(日平均值为69.9%±10.1%)>非污染过程(日平均值为66.4%±11.4%). 在污染事件中 NH_3、NH_4^+ 和 $PM_{2.5}$ 日平均浓度变化存在不同程度增长，NH_3 在污染事件中日变化浓度在08:00以后较无污染以及整个过程中都增加10%. NH_4^+ 在污染事件中日变化浓度较无污染以及整个过程中分别增加了58%和54%. $PM_{2.5}$ 在污染事件中日变化浓度较无污染以及整个过程中分别增加了69%和59%. 其中 NH_3 平均浓度在污染事件与整体过程变化较为接近，但是日平均浓度变化较为剧烈.

已有研究表明 NH_3 自源排放以后随即经历大气物理(如传输)和化学(气固转化)过程，因而造成 NH_3 浓度日变化的原因可归结为: ①本地源排放[14~17]; ②外来传输[44]和③气粒相互转化[43].

关于本地 NH_3 的源排放，很多地区出现类似情况，Gong 等[45]认为采用了三元催化器对 NO_x 污染物的排放进行控制，但是并没有减少对 NH_3 的排放，因此交通排放在城市大气中已成为 NH_3 浓度升高并且造成日变化多峰的原因之一. Chang[15]认为在中国的城市里，人居排泄物大多储存在各种建筑下面的化粪池里. 而非直接排入下水道，继而通过与屋顶相连的管道排入大气. 由于微生物在化粪池中分解产生大量气体(包括

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

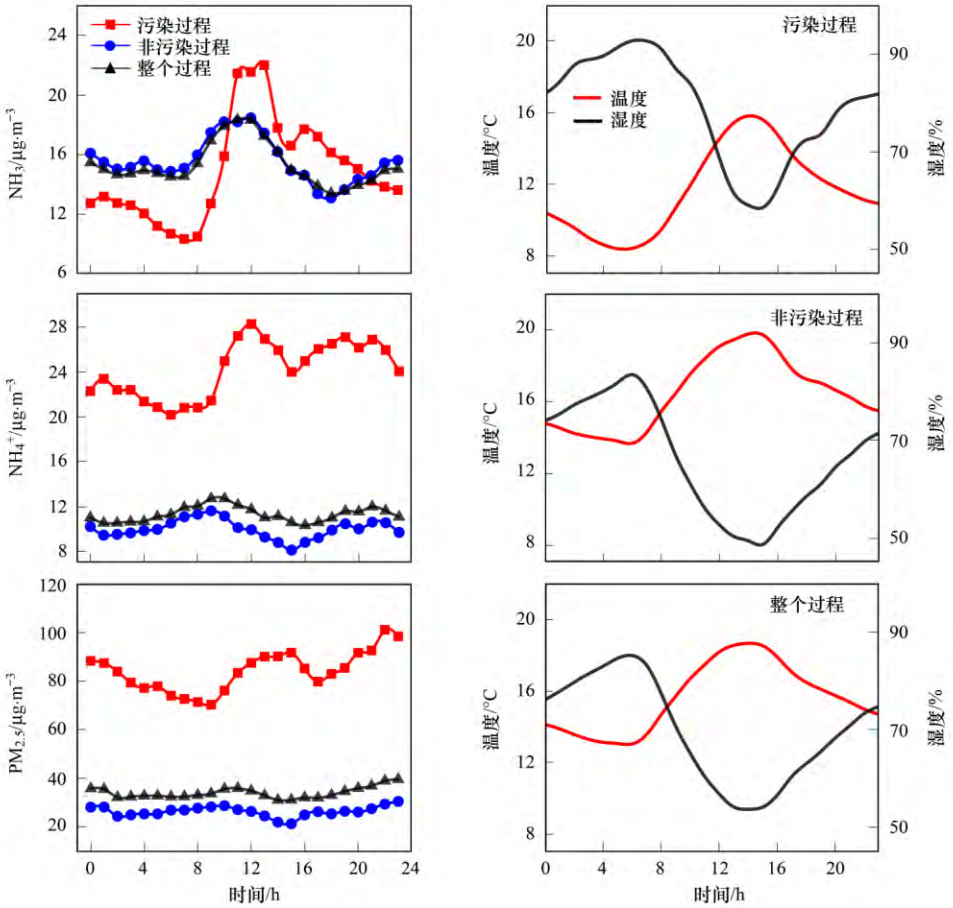


图 3　各气象因子的日变化浓度

Fig. 3　Diurnal variations in each meteorological factor

NH_3)，通过屋顶的排气管道直接释放到大气中，造成 NH_3 浓度升高以及日变化多峰. 本研究对比 NH_3 的浓度值在污染事件中和整个过程，发现两者近乎相似，说明 NH_3 排放源出现暴增对污染事件的浓度剧烈变化影响较小.

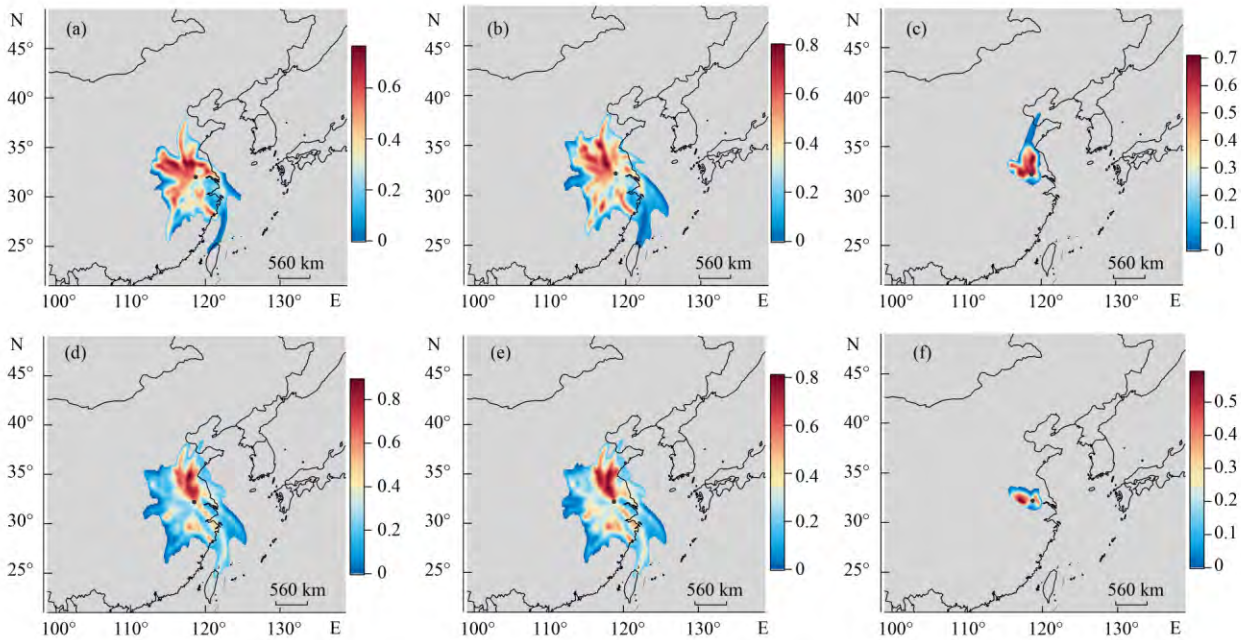
为了进一步厘清外来传输是否造成污染期间 NH_3 和日变化剧烈的原因，本研究对不同过程中 NH_3 和 NH_4^+ 的可能来源进行潜在贡献源分析. 图 4 为不同过程中的分析结果，在整个过程与非污染过程中，NH_3 和 NH_4^+ 潜在源区分别来自于西北方向和东北方向的权重较大，但是在污染过程中，NH_3 和 NH_4^+ 潜在源区逐渐缩小集中，由于 NH_3 自排放源排放后一部分在附近源区数公里范围内沉降[46]，剩余部分极易与水和酸性气体发生化学反应生成 NH_4^+，但是 NH_4^+ 的潜在贡献源区结果表明，污染过程相对于其他过程条件下，长距离传输对 NH_4^+ 影响相对较小，且在污染期间平均风速 [(0.8 ± 0.5) m·s^{-1}] 明显小于非污染期间的平均风速 [(1.7 ± 0.7) m·s^{-1}]，进一步表明在污染期间外来传输对于此次污染事件的加剧形成贡献不明显.

2.3　污染过程中 NH_3-NH_4^+ 气粒相互转化及其对 $PM_{2.5}$ 的影响

在污染事件中 NH_3 和 NH_4^+ 之间相关性($R^2 = 0.71$)很好，且上述分析排除本地污染源暴增和外来传输的影响，说明此次污染事件中 NH_3 和 NH_4^+ 的日变化特征可能受 NH_3-NH_4^+ 气粒相互转化驱动. 在二次气溶胶污染形成过程中，NH_3 容易与酸性离子发生反应. NH_4^+ 作为 $PM_{2.5}$ 中主要水溶性阳离子，与硫酸盐、硝酸盐等二次无机盐浓度相关[47]. 这里定义 NH_4^+ 与 NH_x($NH_x = NH_3 + NH_4^+$)的比值为 NH_3 和 NH_4^+ 的气固转化速率. 在污染事件中，NH_4^+/NH_x 与 NH_3 和 $PM_{2.5}$ 浓度相关性如图 5 所示，NH_4^+/NH_x 比值与 NH_3 浓度呈负相关($R^2 = 0.57$)，与 $PM_{2.5}$ 浓度呈现正相关($R^2 = 0.47$)，随着 NH_3 浓度的减少 NH_4^+/NH_x 比值逐渐增大，表明 NH_3 与酸性物质反应加快，使得气态到颗粒 NH_4^+ 的转化率增加，其次随着气态到颗粒 NH_4^+ 的转化率增加 $PM_{2.5}$ 气溶胶的形成也随之升高，这是因为 NH_3 与酸性物质反应生成的 NH_4^+ 促进了细颗粒污染物浓度的增加.

表 3 对污染过程中主要离子相关性系数矩阵进

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net



(a) NH_3-整个过程; (b) NH_3-非污染过程; (c) NH_3-污染过程; (d) NH_4^+-整个过程; (e) NH_4^+-非污染过程; (f) NH_4^+-污染过程

图4 NH_3 和 NH_4^+ 潜在贡献源区分析

Fig. 4 Potential NH_3 and NH_4^+ source area contribution analysis

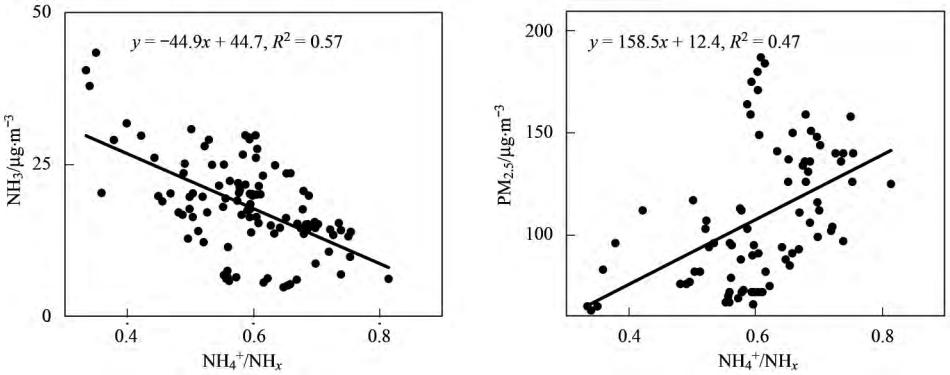


图5 NH_4^+/NH_x 比值与 $PM_{2.5}$ 以及 NH_3 浓度相关性

Fig. 5 Scatter plot of NH_4^+/NH_x ratios and $PM_{2.5}$ and NH_3 concentrations

行分析，结果表明；首先阴阳离子之间的相关性较高($R^2=0.97$)，表明离子数据具有可靠性以及有效性，并且所分析的离子可以代表 $PM_{2.5}$ 中主要的水溶液无机离子的组分. 其次，NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 结合存在先后，通常 NH_4^+ 会先与 SO_4^{2-} 结合形成 $(NH_4)_2SO_4$ 或 NH_4HSO_4，剩余的 NH_4^+ 会和 NO_3^- 或 Cl^- 中和成 NH_4NO_3 或 NH_4Cl[43]. 如果 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 全部结合成 $(NH_4)_2SO_4$，则 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 的当量浓度比应为 2∶1，若 NH_4^+ 和 NO_3^- 全部结合成 NH_4NO_3，那么 NH_4^+ 和 NO_3^- 的当量浓度比应为 1∶1[43,48]. 因此利用当量比来讨论污染事件中二次离子的结合方式，根据表 3 结果所示，污染期间 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 的当量浓度比为 2∶1，则硫酸盐以 $(NH_4)_2SO_4$ 形式存在，此外 NS-NH_4^+ (表示去除硫酸铵的铵根) 与 NO_3^- 和 $NO_3^-+Cl^-$ 的相关系数都为 0.94，表明 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 结合后有剩余，且 NH_4^+ 与 $NO_3^-+SO_4^{2-}$ 和 $NO_3^-+SO_4^{2-}+Cl^-$ 的相关系数较高，两者相关系数都达到 0.98，进一步表明此次污染事件剩余的 NH_4^+ 可能与 NO_3^- 和 Cl^- 中和成 NH_4NO_3 和 NH_4Cl. 综上，此次污染事件中 NH_4^+ 主要与 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 结合形成 $(NH_4)_2SO_4$、NH_4NO_3，还有少量的 Cl^- 结合形成 NH_4Cl.

然而，在热力学上 NH_4NO_3 和 NH_4Cl 是不稳定的，与气态前体 HNO_3、HCl 和 NH_3 的平衡可逆过程受温度和相对湿度的影响很大[49]. NH_4NO_3 具有较强的挥发性，温度高于 30℃ 时，有利于 NH_4NO_3 的分解，温度低于 15℃ 时，有利于 NH_3 与 HNO_3 反应形成颗粒态 NH_4NO_3[50]. 在污染事件中平均温度

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

为 11.7℃ ±3.0℃，平均湿度 89.1% ±17.4%，有利于颗粒态 NH_4NO_3 的稳定形成. 图 6 为不同温度和湿度条件下 NH_4^+/NH_x 的比值情况，在同一湿度条件下，随着温度减小 NH_4^+/NH_x 比值越大，表明低温条件下有利于气粒之间转化. 温度在 7.5 ~ 12.5℃时 NH_3 和 NH_4^+ 的气固转化速度加快. 在同一温度条件下，湿度在 50% ~90% 时 NH_3 和 NH_4^+ 的气固转化速度加快. 因此温度在7.5 ~12.5℃，

表 3　污染事件期间阴阳离子当量浓度之间相关性关系[1)]

Table 3　Correlations between equivalent concentrations of cations and anions during the pollution event

阳离子	阴离子	相关性方程	相关系数
$NH_4^+ + K^+ + Na^+ + Ca^{2+} + Mg^{2+}$	$NO_3^- + SO_4^{2-} + Cl^-$	$y = 0.9x - 0.1$	$R^2 = 0.97$
NH_4^+	SO_4^{2-}	$y = 0.5x - 0.1$	$R^2 = 0.89$
	NO_3^-	$y = 0.6x - 0.1$	$R^2 = 0.82$
	Cl^-	$y = 0.1x + 0.0$	$R^2 = 0.22$
	$NO_3^- + SO_4^{2-}$	$y = 0.9x - 0.2$	$R^2 = 0.98$
	$NO_3^- + SO_4^{2-} + Cl^-$	$y = 1.1x - 0.2$	$R^2 = 0.98$
$NS\text{-}NH_4^+$	Cl^-	$y = 1.8x + 0.8$	$R^2 = 0.15$
	NO_3^-	$y = 0.9x + 0.3$	$R^2 = 0.94$
	$NO_3^- + Cl^-$	$y = 1.1x - 0.2$	$R^2 = 0.94$

1) 阴离子为 y 轴，阳离子为 x 轴

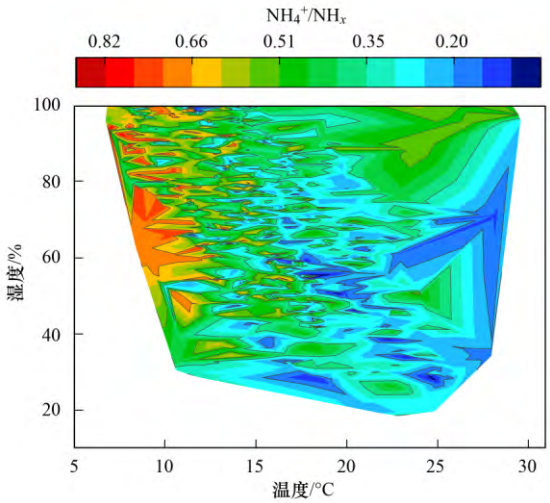


图 6　温度湿度与 NH_4^+/NH_x 变化特征

Fig. 6　Contour map of temperature and humidity plotted against NH_4^+/NH_x

湿度在 50% ~90% 时 NH_3 和 NH_4^+ 的气固转化速度较快，使 NH_3 与酸性物质反应生成更多的 $(NH_4)_2SO_4$ 和 NH_4NO_3 从而导致污染事件的加剧.

3　结论

(1) 南京城市 NH_3 和 NH_4^+ 浓度平均值分别为 (15.3 ±6.7) μg·m^{-3}和(11.3 ±7.8) μg·m^{-3}. NH_3 观测值浓度水平普遍高于其他东亚城市，表明南京城市地区可能是 NH_3 排放的热点地区. 并且伴随着污染事件的发生，NH_4^+ 平均浓度较非污染过程增长了 45%. NH_4^+ 对 $PM_{2.5}$的贡献率为 17.8% 左右，表明以 NH_4^+ 为代表的二次无机盐作为细颗粒物产生的关键成分，在污染形成中起着重要的作用.

(2) 对于 NH_3、NH_4^+、$PM_{2.5}$浓度结合温、湿度日变化特征分析表明，NH_3、NH_4^+ 日变化浓度呈现多峰变化. 其浓度峰值发生时间主要集中于11:00 ~13:00 之间，对比整个过程，污染事件中温度主要表现为低温高湿. 对于造成污染事件中 NH_3 日变化峰值的原因，本研究排除了排放源强陡增和外来传输的影响，而将其归因于 NH_3-NH_4^+ 气粒转化.

(3) 南京市秋季当大气中 NH_3 浓度较低时，NH_4^+/NH_x 之间气固相互转化速率增加；反之亦然. 随着气态到颗粒相 NH_4^+ 的转化率增加，$PM_{2.5}$气溶胶的形成也随着升高. 并且在低温、高湿(温度在 7.5 ~12.5℃，湿度在 50% ~90%)时，NH_3 和 NH_4^+ 的气固转化速度加快，NH_4^+ 主要与 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 结合形成$(NH_4)_2SO_4$ 和 NH_4NO_3，还有少量的 Cl^- 结合形成 NH_4Cl. $(NH_4)_2SO_4$ 和 NH_4NO_3 的形成和增加导致污染事件的加剧.

参考文献：

[1] Cheng Y F, Zheng G J, Wei C, *et al*. Reactive nitrogen chemistry in aerosol water as a source of sulfate during haze events in China [J]. Science Advances, 2016, **2**(12): e1601530.

[2] Wang G H, Zhang R Y, Gomez M E, *et al*. Persistent sulfate formation from London fog to Chinese haze [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2016, **113**(48): 13630-13635.

[3] Park R J, Jacob D J, Field B D, *et al*. Natural and transboundary pollution influences on sulfate-nitrate-ammonium aerosols in the United States: implications for policy [J]. Journal of Geophysical Research, 2004, **109**(D15): D15204.

[4] Wang S X, Xing J, Jang C, *et al*. Impact assessment of ammonia emissions on inorganic aerosols in east China using response surface modeling technique [J]. Environmental Science & Technology, 2011, **45**(21): 9293-9300.

[5] 刘永春，贺泓. 大气颗粒物化学组成分析 [J]. 化学进展，2007，**19**(10): 1620-1631.

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

Liu Y C, He H. Analysis of chemical composition of atmospheric particles [J]. Progress in Chemistry, 2007, **19**(10): 1620-1631.

[6] Pui D Y H, Chen S C, Zuo Z L. $PM_{2.5}$ in China: measurements, sources, visibility and health effects, and mitigation [J]. Particuology, 2014, **13**: 1-26.

[7] Sheppard L J, Leith I D, Mizunuma T, *et al*. Dry deposition of ammonia gas drives species change faster than wet deposition of ammonium ions: evidence from a long-term field manipulation [J]. Global Change Biology, 2011, **17**(12): 3589-3607.

[8] **沈健林，刘学军，张福锁. 北京近郊农田大气 NH_3 与 NO_2 干沉降研究 [J]. 土壤学报**, 2008, **45**(1): 165-169.
Shen J L, Liu X J, Zhang F S. Atmospheric dry depositions of ammonia and nitrogen dioxide to agricultural fields in perisuburbs of Beijing [J]. Acta Pedologica Sinica, 2008, **45**(1): 165-169.

[9] Rachhpal-Singh, Nye P H. A model of ammonia volatilization from applied urea. I. development of the model [J]. Journal of Soil Science, 1986, **37**(1): 9-20.

[10] **李鑫，巨晓棠，张丽娟，等. 不同施肥方式对土壤氨挥发和氧化亚氮排放的影响 [J]. 应用生态学报**, 2008, **19**(1): 99-104.
Li X, Ju X T, Zhang L J, *et al*. Effects of different fertilization modes on soil ammonia volatilization and nitrous oxide emission [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2008, **19**(1): 99-104.

[11] **尹沙沙，郑君瑜，张礼俊，等. 珠江三角洲人为氨源排放清单及特征 [J]. 环境科学**, 2010, **31**(5): 1146-1151.
Yin S S, Zheng J Y, Zhang L J, *et al*. Anthropogenic ammonia emission inventory and characteristics in the pearl river delta region [J]. Environmental Science, 2010, **31**(5): 1146-1151.

[12] **王文兴，卢筱凤，庞燕波，等. 中国氨的排放强度地理分布 [J]. 环境科学学报**, 1997, **17**(1): 2-7.
Wang W X, Lu X F, Pang Y B, *et al*. Geographical distribution of NH_3 emission intensities in China [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 1997, **17**(1): 2-7.

[13] Bussink D W, Huijsmans J F M, Ketelaars J J M H. Ammonia volatilization from nitric-acid-treated cattle slurry surface applied to grassland [J]. Netherlands Journal of Agricultural Science, 1994, **42**(4): 293-309.

[14] Suarez-Bertoa R, Mendoza-Villafuerte P, Riccobono F, *et al*. On-road measurement of NH_3 emissions from gasoline and diesel passenger cars during real world driving conditions [J]. Atmospheric Environment, 2017, **166**: 488-497.

[15] Chang Y H, Deng C R, Dore A J, *et al*. Human Excreta as a stable and important source of atmospheric ammonia in the megacity of Shanghai [J]. PLoS One, 2015, **10**(12): e0144661.

[16] **古颖纲，王伯光，杨俊，等. 城市污水厂氨气的来源及排放因子研究 [J]. 环境化学**, 2012, **31**(5): 708-713.
Gu Y G, Wang B G, Yang J, *et al*. Ammonia source and emission factor in municipal wastewater treatment plants [J]. Environmental Chemistry, 2012, **31**(5): 708-713.

[17] Chan C K, Yao X H. Air pollution in mega cities in China [J]. Atmospheric Environment, 2008, **42**(1): 1-42.

[18] Pan Y P, Tian S L, Zhao Y H, *et al*. Identifying ammonia hotspots in China using a national observation network [J]. Environmental Science & Technology, 2018, **52**(7): 3926-3934.

[19] Wang Y, Zhang Q Q, He K, *et al*. Sulfate-nitrate-ammonium aerosols over China: response to 2000-2015 emission changes of sulfur dioxide, nitrogen oxides, and ammonia [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013, **13**(5): 2635-2652.

[20] **吴丹，王跃思，潘月鹏，等. 被动采样法观测研究京津冀区域大气中气态污染物 [J]. 环境科学**, 2010, **31**(12): 2844-2851.
Wu D, Wang Y S, Pan Y P, *et al*. Application of passive sampler to monitor and study atmospheric trace gases in Beijing-Tiajin-Hebei area [J]. Environmental Science, 2010, **31**(12): 2844-2851.

[21] Wentworth G R, Murphy J G, Gregoire P K, *et al*. Soil-atmosphere exchange of ammonia in a non-fertilized grassland: measured emission potentials and inferred fluxes [J]. Biogeosciences, 2014, **11**(20): 5675-5686.

[22] Reche C, Viana M, Karanasiou A, *et al*. Urban NH_3 levels and sources in six major Spanish cities [J]. Chemosphere, 2015, **119**: 769-777.

[23] Singh S, Kulshrestha U C. Rural versus urban gaseous inorganic reactive nitrogen in the indo-gangetic plains (IGP) of India [J]. Environmental Research Letters, 2014, **9**(12): 125004.

[24] McCurdy T, Zelenka M P, Lawrence P M, *et al*. Acid aerosols in the Pittsburgh metropolitan area [J]. Atmospheric Environment, 1999, **33**(30): 5133-5145.

[25] Guenther A, Karl T, Harley P, *et al*. Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (model of emissions of gases and aerosols from nature) [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2006, **6**(11): 3181-3210.

[26] Chang Y H, Zou Z, Deng C R, *et al*. The importance of vehicle emissions as a source of atmospheric ammonia in the megacity of Shanghai [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016, **16**(5): 3577-3594.

[27] **高茂尚，李慧颖，李嫣婷，等. 深圳市冬季 $PM_{2.5}$ 中水溶性有机物的来源特征 [J]. 中国环境科学**, 2018, **38**(11): 4017-4022.
Gao M S, Li H Y, Li Y T, *et al*. Source characteristics of water-soluble organic matters in $PM_{2.5}$ in the winter of Shenzhen [J]. China Environmental Science, 2018, **38**(11): 4017-4022.

[28] **张晓茹，孔少飞，银燕，等. 亚青会期间南京大气 $PM_{2.5}$ 中重金属来源及风险 [J]. 中国环境科学**, 2016, **36**(1): 1-11.
Zhang X R, Kong S F, Yin Y, *et al*. Sources and risk assessment of heavy metals in ambient $PM_{2.5}$ during Youth Asian Game period in Nanjing [J]. China Environmental Science, 2016, **36**(1): 1-11.

[29] **张秋晨，朱彬，龚佃利. 南京地区大气气溶胶及水溶性无机离子特征分析 [J]. 中国环境科学**, 2014, **34**(2): 311-316.
Zhang Q C, Zhu B, Gong D L. Characterization of water-soluble ion species of aerosol in Nanjing, China [J]. China Environmental Science, 2014, **34**(2): 311-316.

[30] Khlystov A, Wyers G P, Slanina J. The steam-jet aerosol collector [J]. Atmospheric Environment, 1995, **29**(17): 2229-2234.

[31] Weber R J, Orsini D, Daun Y, *et al*. A particle-into-liquid collector for rapid measurement of aerosol bulk chemical composition [J]. Aerosol Science and Technology, 2001, **35**(3): 718-727.

[32] Ramundo R A, Seastedt T R. Site-specific underestimation of wet fall NH_4^+ using NADP data [J]. Atmospheric Environment, PartA, General Topics, 1990, **24**(12): 3093-3095.

[33] Kong X Z, He W, Qin N, *et al*. Comparison of transport pathways and potential sources of PM_{10} in two cities around a large Chinese lake using the modified trajectory analysis [J]. Atmospheric Research, 2013, **122**: 284-297.

[34] **高嵩，范美益，曹芳，等. 基于高分辨率在线气溶胶监测仪**

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

数据分析南京北郊冬季 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子污染特性 [J]. 科学技术与工程, 2018, **18**(11): 337-342.
Gao S, Fan M Y, Cao F, *et al*. Characteristics and source of water soluble inorganic ions in $PM_{2.5}$ based on high resolution MARGA data in Nanjing [J]. Science Technology and Engineering, 2018, **18**(11): 337-342.

[35] Wang W X, Wang S S, Xu J H, *et al*. Gas-phase ammonia and $PM_{2.5}$ ammonium in a busy traffic area of Nanjing, China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, **23**(2): 1691-1702.

[36] 周佳佳, 石金辉, 李丽平, 等. 青岛大气中酸碱气体及 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子的浓度特征和气粒平衡关系 [J]. 环境科学, 2015, **36**(9): 3135-3143.
Zhou J J, Shi J H, Li L P, *et al*. Concentrations of acidic gases, ammonia and related water-soluble ions in $PM_{2.5}$ and gas-particle partitioning in Qingdao [J]. Environmental Science, 2015, **36**(9): 3135-3143.

[37] 王界, 谢品华, 秦敏, 等. 开放光路差分吸收光谱技术测量城市大气氨的研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2012, **32**(2): 476-480.
Wang J, Xie P H, Qin M, *et al*. Study on the measurement of ambient ammonia in urban area based on open-path DOAS technique [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, **32**(2): 476-480.

[38] Shon Z H, Ghosh S, Kim K H, *et al*. Analysis of water-soluble ions and their precursor gases over diurnal cycle [J]. Atmospheric Research, 2013, **132-133**: 309-321.

[39] Phan N T, Kim K H, Shon Z H, *et al*. Analysis of ammonia variation in the urban atmosphere [J]. Atmospheric Environment, 2013, **65**: 177-185.

[40] Bari A, Ferraro V, Wilson L R, *et al*. Measurements of gaseous HONO, HNO_3, SO_2, HCl, NH_3, particulate sulfate and $PM_{2.5}$ in New York, NY [J]. Atmospheric Environment, 2003, **37**(20): 2825-2835.

[41] Biswas K F, Ghauri B M, Husain L. Gaseous and aerosol pollutants during fog and clear episodes in South Asian urban atmosphere [J]. Atmospheric Environment, 2008, **42**(33): 7775-7785.

[42] van Damme M, Clarisse L, Whitburn S, *et al*. Industrial and agricultural ammonia point sources exposed [J]. Nature, 2018, **564**(7734): 99-103.

[43] 刘寿东, 张莉, 张园园, 等. 温湿度对南京北郊 $PM_{2.5}$ 中二次无机离子生成演化的影响 [J]. 生态环境学报, 2018, **27**(4): 714-721.
Liu S D, Zhang L, Zhang Y Y, *et al*. Influences of temperature and humidity on formation and evolution of secondary aerosol inorganic ions of $PM_{2.5}$ at northern suburban Nanjing [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2018, **27**(4): 714-721.

[44] 贾佳, 韩力慧, 程水源, 等. 京津冀区域 $PM_{2.5}$ 及二次无机组分污染特征研究 [J]. 中国环境科学, 2018, **38**(3): 801-811.
Jia J, Han L H, Cheng S Y, *et al*. Pollution characteristic of $PM_{2.5}$ and secondary inorganic ions in Beijing-Tianjin-Hebei region [J]. China Environmental Science, 2018, **38**(3): 801-811.

[45] Gong L W, Lewicki R, Griffin R J, *et al*. Role of atmospheric ammonia in particulate matter formation in Houston during summertime [J]. Atmospheric Environment, 2013, **77**: 893-900.

[46] 马金珠, 刘永春, 马庆鑫, 等. 大气非均相反应及其环境效应 [J]. 环境化学, 2011, **30**(1): 97-119.
Ma J Z, Liu Y C, Ma Q X, *et al*. Atmospheric heterogeneous reactions and their environmental effects [J]. Environmental Chemistry, 2011, **30**(1): 97-119.

[47] 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.
Zhao P, Zhu T, Liang B S, *et al*. Characteristics of mass distributions of aerosol particle and its inorganic water-soluble ions in summer over a suburb farmland in Beijing [J]. Environmental Science, 2006, **27**(2): 193-199.

[48] 廖碧婷, 吴兑, 常越, 等. 广州地区 SO_4^{2-}、NO_3^-、NH_4^+ 与相关气体污染特征研究 [J]. 环境科学学报, 2014, **34**(6): 1551-1559.
Liao B T, Wu D, Chang Y, *et al*. Characteristics of particulate SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+ and related gaseous pollutants in Guangzhou [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, **34**(6): 1551-1559.

[49] Dawson B S W, Irish D E, Toogood G E, *et al*. Vibrational spectral studies of solutions at elevated temperatures and pressures. 8. A Raman spectral study of ammonium hydrogen sulfate solutions and the hydrogen sulfate-sulfate equilibrium [J]. Journal of Physical Chemistry, 1986, **90**(2): 334-341.

[50] 丁萌萌, 周健楠, 刘保献, 等. 2015 年北京城区大气 $PM_{2.5}$ 中 NH_4^+、NO_3^-、SO_4^{2-} 及前体气体的污染特征 [J]. 环境科学, 2017, **38**(4): 1307-1316.
Ding M M, Zhou J N, Liu B X, *et al*. Pollution characteristics of NH_4^+, NO_3^-, SO_4^{2-} in $PM_{2.5}$ and their precursor gases during 2015 in an urban area of Beijing [J]. Environmental Science, 2017, **38**(4): 1307-1316.

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net