

南昌市 PM_{2.5} 中铵盐及其气态前体物的分布特征与转 化机制

黄 虹^{1,2}, 贺冰洁¹, 熊震宇¹, 邹长伟^{1,2}, 刘 星¹, 黄业星¹, 谭叶玲¹, 刻 毅¹

1. 南昌大学资源环境与化工学院,南昌 330031

2. 鄱阳湖环境与资源利用教育部重点实验室(南昌大学), 南昌 330031

摘 要:在南昌市三种类型环境区域(混合区、道路区域以及郊区)开展 PM_{25} 中 NH_4^+ 和空气中 NH_3 的 同步采样监测,分析 PM_{25} 中 铗盐及其气态前体物的分布特征,探讨氨气的转化与细粒子铵盐的形成机制,结果显示:2014—2015 年采样期间南昌不同区域空气中 NH_3 浓度和 PM_{25} 中 NH_4^+ 浓度较高; NH_3 浓度存在空间分布差异,反映了不同环境区域 NH_3 源强的差异; NH_4^+ 浓度的空间分布表现为道路区域、 郊区高于混合区,源于道路区域和郊区的气态前体物浓度高; NH_3/NH_4^+ 比值郊区 < 道路区 < 混合区,反映 NH_4^+ 的形成受前体物(SO₂、NO_x)影响大; NH_3 浓度春 > 秋 > 冬 > 夏,说明 NH_3 源强受各季气象条件的影响大; NH_4^+ 浓度呈现秋冬高、春夏低的特征,反映不同季节的气象条件对铵盐的生成、清除和分解的影响不同; 然而, NH_3/NH_4^+ 比值春 > 夏 > 秋 > 冬, NH_3/NH_4^+ 比值季节分布与 NH_4^+ 浓度季节分布呈相反的趋势; NH_3 浓度昼、夜分布有差异,受昼夜间温差、太阳辐射、源强、逆温等多种因素的影响; NH_4^+ 浓度日变化各季节有差异; NH_3/NH_4^+ 比值日分布与 NH_3 浓度日分布相似;不同季节 PM_{25} 中铵盐形成的受控因素有差异,主要影响因素是气态前体物和温度、湿度; NH_4^+/SO_4^- 的比值(>1.5),表明铵盐 充足; 铵盐形式主要为硫酸铵、硫酸氢铵较少。 **关键词:** 气态前体物; 氨气; PM_{25} ; 铵盐

Distribution and conversion mechanism of ammonium in PM₂₅ and gaseous precursors in Nanchang

HUANG Hong^{1, 2}, HE Bingjie¹, XIONG Zhenyu¹, ZOU Changwei^{1, 2}, LIU Xing¹, HUANG Yexing¹, TAN Yeling¹, LIU Yi¹

1. School of Resource, Environment and Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China

2. Key Laboratory of Poyang Lake Environment and Resource Utilization (Nanchang University), Ministry of Education, Nanchang 330031, China

Abstract: *Background, aim, and scope* Ammonium is one of the most important water-soluble ions, which is the main constituent of $PM_{2.5}$. Ammonium has strong hygroscopicity and reduces visibility, and the wetdry deposition of ammonium could lead to nitrogen saturation in a local ecosystem. We could understand the

Received Date: 2017-10-12; Accepted Date: 2017-12-14

收稿日期: 2017-10-12; 录用日期: 2017-12-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(41765009, 41265009)

Foundation Item: National Natural Science Foundation of China (41765009, 41265009)

通信作者: 邹长伟, E-mail: irishhjx@163.com

Corresponding Author: ZOU Changwei, E-mail: irishhjx@163.com

引用格式:黄虹,贺冰洁,熊震宇,等. 2018. 南昌市 PM₂₅ 中铵盐及其气态前体物的分布特征与转化机制 [J]. 地球环境学报, 9(4): 334-347.
 Citation: Huang H, He B J, Xiong Z Y, et al. 2018. Distribution and conversion mechanism of ammonium in PM₂₅ and gaseous precursors in Nanchang [J]. Journal of Earth Environment, 9(4): 334-347.

formation mechanism of fine particles, especially ammonium in fine particles by sampling and monitoring ammonium in PM25 and ammonia in the air simultaneously, that would provide scientific basis to control scientifically and reduce the pollution of fine particles as well as prevention and control the pollution of regional atmospheric environment. *Materials and methods* Sampling and monitoring the NH_4^+ in $PM_{2,5}$ and the NH_3 in air in three types of environment regions in Nanchang simultaneously, including mixed areas, road areas and suburban areas respectively. The method of analysis and determinations mainly performed in accordance with Ambient air and exhaust gas—Determination of ammonia by Nessler's reagent spectrometry. *Results* During the sampling period in 2014 - 2015, the concentration of NH₃ in air and NH⁴₄ in PM₂₅ were at high level in different regions of Nanchang. The spatial distribution difference of NH₃ reflects the difference of source-strength of NH₃ in different environmental regions. The concentration of NH_{i}^{\dagger} in road areas and suburban areas were higher than mixed areas because of the concentration of gaseous precursors in road areas and suburban areas were higher than mixed areas. The order of value of NH_2/NH_1^+ in different environmental regions was mixed areas > road areas > suburban areas, which shows that the formation of NH_4^+ was greatly affected by gaseous precursors. And the concentration of NH_3 was spring > autumn > winter > summer, which shows that the source-strength of NH_3 was greatly influenced by seasonal meteorological conditions. The concentration of NH_4^+ was high in autumn and winter while low in spring and summer, and it indicated that the meteorological conditions in different seasons have different effects on the generation, removal and decomposition of ammonium. Discussion The daily distribution of value of NH_3/NH_4^+ have the same trend of daily distribution of concentration of NH_3 . The formation of ammonium in PM_{2.5} were affected by different factors in different seasons, and the main influencing factors were gaseous precursors, temperature and humidity. We can infer that ammonium is sufficient from the value of NH_4^+/SO_4^{2-} exceeds 1.5. The forms of ammonium are mainly ammonium sulfate and ammonium nitrate. **Conclusions** The order of value of NH_3/NH_4^+ in seasonal distribution was spring > summer > autumn > winter, while the concentration of NH_4^+ in seasonal distribution was the opposite. The concentration of NH₃ between day and night distribution were different, and it was influenced by many factors, such as temperature difference between day and night, solar radiation, source-strength, temperature inversion and so on. The concentration of NH_4^+ changes in different seasons. **Recommendations and perspectives** On the study of concentration distribution of NH⁺₄ in atmospheric PM_{2.5} and NH₃ in air between different environment regions, or different seasons, or different periods of the same day. We could understand that source-strength of gaseous precursors, seasonal variation, temperature and humidity change, solar radiation intensity and inversion phenomenon all play an important role in the formation of ammonium. And it leads to the results, fine particle pollution could be controlled and reduced fundamentally only by reducing and avoiding the emissions of gaseous precursors while meteorologic condition beyond our control.

Key words: gaseous precursor; ammonia; PM_{2.5}; ammonium

 $PM_{2.5}$ 的化学组分主要有水溶性离子、含碳 化合物和不可溶无机物等(Modey and Eatough, 2003)。 $PM_{2.5}$ 能被吸入人体肺部并扩散至血液, 危害人体健康(Pope and Dockery, 2006; Jacob and Winner, 2009);除对健康产生危害,还对 大气能见度、云、降雨、气候等产生影响(房文, 2008;林燕芬, 2009)。水溶性离子是 $PM_{2.5}$ 的 重要组分,可占 $PM_{2.5}$ 质量的20%—50%(Hu et al, 2002;杨复沫等,2004)。水溶性铵盐在 PM_{2.5}中主要以硫酸铵、硫酸氢铵和(或)硝酸铵 的形式存在,三种形式铵盐可占总水溶性离子的 76%以上(何俊杰等,2014;杨懂艳等,2015; 张棕巍等,2016)。铵盐具有强吸湿性,是能见 度降低的主要因素之一(林燕芬,2009),大气 中铵盐的干湿沉降,是地球生物圈氮的主要来源; 大气中铵盐和硝酸盐含量较高时,还会导致局部 地区生态系统中的氮饱和,造成富营养化(Zhang et al, 2010)。

PM25中的铵盐主要来自大气中的氨气(NH3) 转化。农业是全球 NH, 的主要来源, 其中畜牧 业的贡献约为80%,氮肥施用的贡献约为20% (Behera et al, 2013)。同时有学者细化研究了 荷兰农业对大气中氨气的贡献,发现其中50%来 自于室内排放源(动物排泄物),37%来源于肥 料的应用,9%来源于矿物质氮,3%来源于肥 料的堆放储存, 1%来源于放牧(Velthof et al, 2012)。NH, 是大气中含量仅次于 N, 和 N,O 的第 三大含氮气体, 也是大气中最为丰富的碱性气体; 在城市大气中,它与大气中的二次污染物硫酸和 硝酸结合成盐,形成硫酸铵、硫酸氢铵和硝酸铵 (Kong et al, 2014), NH₃也与大气中的 H₂S、 H₂SO₃、HNO₂等气体发生酸碱中和反应,形成铵 盐。Kulshrestha et al (1995)研究发现,细粒态 的 NH_4^+ 可能是气态 NH_3 与酸性气体 (如 H_2SO_4 、 HNO,和HCI等)或与酸性颗粒表面反应并聚集 而成,反应产物中(NH4),SO4的稳定性最好,而 NH₄Cl最容易挥发。当氨气浓度超过1µg·m⁻³时, 会对植物造成损害(Capn et al, 2009),根据调 查,在农业区大气沉降和生物固氮可以通过土壤 氮循环释放 NH₃(胡清静, 2015)。近年来,研 究大气中 NH₃ 浓度分布特征 (董文煊等, 2010; 李非非, 2013)和 PM25 中 NH4含量(耿彦红等, 2010; 邹长伟等, 2016)的文章较多, 但同时研 究两者分布与铵盐形成机制的鲜见。

同步研究氨气及 PM_{2.5} 中铵盐的浓度分布与变 化,了解细粒子尤其是细粒子铵盐的形成机制, 对控制和减少细粒子污染是重要和必要的,本研 究对南昌地区大气环境污染预防与控制具有参考 意义。

1 实验与方法

1.1 样品采集

本次采样筛选了3种类型环境区域的代表 性采样点:(1)城市混合区采样点,位于南 昌大学前湖校区环境楼楼顶(28°39′49.09″N, 115°47′58.37″E),离地20m高,校内分布教学 楼、学生宿舍、食堂和商业;校区外围东侧与前 湖大道相邻,南面紧邻学府大道,西北面外围穿 过一条高速路段,高速路段离校区边界最近距离 100 m; 采样点离高速路段的垂直距离 120 m, 采样点的西南面水平地面 20 m 处有一个校内 垃圾转运站。(2)道路区域采样点,位于南昌 大桥西桥头南斯友好路南侧(28°40′15.15″N, 115°50′32.68″E),距路肩5 m 处;该采样点的对面, 南斯友好路北侧有一个加油站;采样点同侧和对面 加油站侧旁 10 m 处均设有公交站台。(3)郊区 采样点,位于南昌市昌北樵舍镇(28°51′27.86″N, 115°56′56.70″E),在某火力发电厂的西南面,相 距 1 km 处,采样点附近有农田、林场、农舍、猪 圈等。

本实验于 2014 年 4 月 — 2015 年 1 月,在混 合区采样点进行了春、夏、秋、冬四季的采样, 当时受条件和人力所限制,道路区域采样点和郊 区采样点主要进行了春、夏两季的采样。

PM_{2.5}采样器为中流量大气采样器(武汉天虹 TH-150C),采样流量100 L·min⁻¹,采样时间为 1 h,采样滤膜采用 φ =90 mm的玻璃纤维滤膜。 NH₃采样器为武汉天虹 TH-150C 型大气采样器, 流量为 0.5 L·min⁻¹,采样时间为1 h,吸收液为 0.01 mol·L⁻¹的稀硫酸。

样品采集完后,当天送往实验室,放入冰箱 低温保存,1周内分析测定样品。

气象参数测量采用 THB 9200 型三合一气象仪 和 Weather Meter 8909 气象仪。

1.2 样品分析

PM25采样滤膜剪碎后取定量超纯水浸泡, 其中 φ=90 mm 的滤膜用 30 mL 超纯水浸泡在 50 mL 聚丙烯离心管中,再置于数控超声波清洗器 (KQ-300DE型)中萃取1h后静置,取上层液用 0.45 μm 微孔滤膜过滤, 取5 mL 过滤液于比色管中, 用超纯水稀释至10mL,用纳氏试剂分光光度法测 量 NH₄。空白滤膜按照同样方法处理与测定。另 取上述载有 PM25 样品的滤膜经浸洗—离心—过 滤后的上清液,离子色谱分析测定 SO₄²⁻和 NO₃。 空气中 NH, 按照《环境空气和废气: 氨的测定-纳氏分光光度法(HJ 533—2009)》进行监测分 析测定。空气中 SO,和 NO,分别按照《环境空 气: 二氧化硫的测定——甲醛吸收-副玫瑰苯胺 分光光度法(HJ 482—2009)》、《环境空气: 氮氧化物的测定——盐酸萘乙二胺分光光度法(HJ 479—2009)》进行监测分析测定。

1.3 质量保证

本研究采样点分别设在楼顶平台、道路旁边 和林地,采样点附近均无遮挡物,符合大气采样 规范。

除正式样品外,每季节采样均开展了空白试验。 采样器流量经校正后,用于采样。采样滤膜采样前 经预处理,恒重后冰箱冷藏保存(4℃)。 2 结果与讨论

NH₃、PM_{2.5} 中 NH⁴₄ 浓度和 NH₃/NH⁴₄ 比值的 分布

2.1.1 NH₃ 和 PM_{2.5} 中 NH⁺₄ 的浓度水平

经采样监测分析,得到采样期间南昌市不同 季节不同环境区域 $PM_{2.5}$ 中 NH_4^+ 和前体物 NH_3 的 浓度(标态),见表 1。

表 1 南昌市不同环境区域大气 PM _{2.5} 中和前体物 NH ₃ 的浓度 Tab.1 Concentration of NH ⁺ ₄ in PM _{2.5} and precursor NH ₃ from different environmental areas in Nanchang									
]	NH ₃		NH_4^+			
采样区域 Sample area	采样时间 Sampling time	样品数 Number of samples	浓度范围 Concentration range /(µg⋅m ⁻³)	浓度均值 Mean /(µg·m⁻³)	超标率 Over- standard rate/%	浓度范围 Concentration range /(µg·m ⁻³)	浓度均值 Mean /(µg⋅m ⁻³)		
城市混合区 Mixed city area	2014年4月、 6月、10月, 2015年1月 Apr., Jun., Oct. in 2014, Jan. in 2015	78	9.48 - 130.40	47.61	0	2.05-32.78	16.32		
道路区域 Road area	2014 年 4 月、 6 月 Apr., Jun. in 2014	19	22.30 - 110.12	53.18	0	7.42-42.82	23.03		
郊区 Suburbs	2014 年 3 月、 6 月 Mar., Jun. in 2014	14	10.84 - 289.29	116.99	14.3%	6.64 - 80.84	26.46		

空气中 NH₃浓度参照《工业企业设计卫生标准》 (TJ 36—79)居住区大气中有害物质的最高容许浓 度表中 NH₃的小时浓度限值(200 µg·m⁻³)进行评 价,评价结果见表 1。由表 1 可知,采样期间南昌 城市混合区 NH₃浓度为 9.48—130.40 µg·m⁻³,平 均 47.61 µg·m⁻³,超标率为零;道路旁 NH₃浓度为 22.30—110.12 µg·m⁻³,平均 53.18 µg·m⁻³,超标 率为零;郊区 NH₃浓度为 10.84—289.29 µg·m⁻³, 平均 116.99 µg·m⁻³,超标率 14.3%。

郊区采样点NH₃小时浓度高达289.29 μg·m⁻³, 相比浓度限值超标44.6%,采样点周围有林场,林 场施肥和土壤腐殖质产生大量氨气,说明空气中 NH₃浓度受排放源影响大;另据气象记录,采样 当天,阴天、静小风,大气稳定,氨气不易扩散, 当天的气象条件也不利于NH₃的光化学转化。 NH⁴₄浓度整体偏高的原因: (1)南昌属于典型的 SO₂、NO_x酸雨控制区,同时作为前体物的 NH₃浓度较高,导致反应向生成 NH⁴₄的一边进行; (2)空气中的 NH₃和 HNO₃反应生成硝酸铵,这 是个可逆反应,温度是影响该反应的主要因素,因 为采样时间大部分集中在春季,春季温度范围约为 10—20℃,当温度低于 15℃时,大部分的 NO⁵₃以 硝酸铵粒子的形式存在(Hueglin et al, 2005), 另外春季的高湿度不利于 NH⁴₄的损失,从而导致 NH⁴₄累积,浓度偏高(韦莲芳等, 2015)。

据表 1, 采样期间南昌混合区大气 $PM_{2.5} 中 NH_4^+$ 的浓度为 2.05—32.78 μ g·m⁻³, 平均 16.32 μ g·m⁻³; 道路旁 $PM_{2.5} 中 NH_4^+$ 的浓度为 7.42—42.82 μ g·m⁻³, 平均 23.03 μ g·m⁻³; 郊区 $PM_{2.5} 中 NH_4^+$ 的浓度为 6.64—80.84 μ g·m⁻³, 平均 26.46 μ g·m⁻³。本次采样 338

期间 $PM_{2.5} + NH_4^+$ 的浓度比文献中其它地区(表2) 和本课题组 2009 年在南昌大学前湖校区环境楼楼 顶的测定结果更高,一方面反映南昌城区受本地源 影响, NH_3 到 NH_4^+ 的二次转化较多, $PM_{2.5} + NH_4^+$ 的浓度偏高;另一方面表2文献中其它地区和南昌 地区(喻成龙,2013)2009年对NH⁴,的测定采用 离子色谱方法,本次试验采用分光光度法,两种方 法对NH⁴,的测定结果可能有偏差。

表 2	其它地区大气颗粒物中 NH ₄ 浓度	情况	
Tab.2 Concentration	of NH_4^{-} in atmospheric particulates i	in other cities/r	egions
地点 Point	时间 Time	颗粒物 Particle	NH_4^* 平均浓度 Mean concentration of NH_4^* $/(\mu\mathrm{g}\cdot\mathrm{m}^{-3})$
印度兰普尔农村 Rupur Countryside, India (Gupta et al, 2003)	夏季和冬季 Summer and Winter	气溶胶 Aerosol	1.0
巴基斯坦拉哈尔 Lahore, Pakistan (Biswas et al, 2008)	2005 年 12 月 — 2006 年 2 月 Dec. 2005 — Feb. 2006	PM _{2.5}	16.1
西安市(张婷等, 2007) Xi'an (Zhang et al, 2007)	2006-03-22-2006-09-22	PM _{2.5}	8.67
北京市东北城区(邓丽群等, 2010) Beijing Northeast City (Deng et al, 2010)	2008年11月及2009年1月 Nov. 2008&Jan. 2009	PM _{2.5}	6.03
广州新垦 Xinken, Guangzhou (Hu et al, 2008)	2004-10-04-2004-11-04	PM _{2.5}	9.2
南京市市区(银燕等, 2009) Nanjing (Yin et al, 2009)	2007 年 7 月及 10 月 Jul., Oct. 2007	PM _{2.1}	9.82
厦门市市区(庄马展, 2007) Xiamen (Zhuang, 2007)	2005 年 3 月 Mar. 2005	PM_{10}	17.15
上海(耿彦红等, 2010) Shanghai (Geng et al, 2010)	2008—2009	PM _{3.0}	2.797
南昌市城区(喻成龙, 2013) Nanchang (Yu, 2013)	2009 年夏、冬 Summer, winter, 2009	PM _{2.5}	4.85, 6.61

2.1.2 NH₃、PM_{2.5} 中 NH⁺₄ 浓度和 NH₃/NH⁺₄ 比值的 空间分布

3 种不同类型环境区域的采样监测在春、夏两季进行了同步监测,前体物 NH₃ 和 PM_{2.5} 中 NH⁺₄ 浓度的空间分布围绕春、夏两季的结果进行讨论。 根据采样监测,3 种类型环境区域空气中 NH₃ 浓度的分布见图 1a, PM_{2.5} 中 NH⁺₄ 浓度的空间分布见 图 1b, NH₃/NH⁺₄ 比值的空间分布见图 1c。

由图 la 可知,南昌市 NH₃的浓度存在空间分 布差异,春、夏两季,郊区的 NH₃浓度在 3 种环境 区域中为最高。郊区 NH₃浓度高,是因为采样点地 处郊区,周围分布有林场和农舍,土壤腐殖质、肥 料、动物粪便等 NH₃的排放量贡献很大,且附近的 火电厂采用选择性非催化还原(SNCR)技术进行 烟气脱硝,液氨为还原剂,逃逸的氨对周围 NH₃产 生贡献,导致区域 NH₃浓度高。春季道路旁 NH₃ 浓度低于混合区,而夏季高于混合区,分析其原因 可能是道路区域大气中 NO_x浓度高,导致道路区域 大气颗粒物中 NH₄NO₃浓度高;夏季气温高,道路 大气颗粒物中的 NH₄NO₃浓度高;夏季气温高,道路 大气颗粒物中的 NH₄NO₃容易分解,释放出一定量 的 NH₃,因此夏季道路区域 NH₃浓度高于混合区。 NH₃浓度的空间分布反映了区域环境特征和 NH₃源 强,同时还受 NH₃二次转化生成物的稳定性的影响。

由图1可知,春季采样期间,道路区域大气 PM₂₅中NH⁴浓度高于其它区域,交通扬尘和汽车 尾气排放导致道路区域大气颗粒物浓度明显高于 其它环境区域,这为NH₃与酸性物质的反应提供 足够的载体,同时机动车排放大量氮氧化物,导

第4期

致细粒子中 NH₄NO₃ 的浓度高。夏季采样期间, 郊区采样点大气 PM_{2.5} 中 NH⁺₄浓度最高,道路区域 PM_{2.5} 中 NH⁺₄浓度次之,但 NH⁺₄浓度也很高。夏季 道路区域大气 PM_{2.5} 中 NH⁺₄浓度比混合区高的原因 与春季相同;郊区 PM_{2.5} 中 NH⁺₄浓度最高,首先 是因为区域空气中 NH₃ 的浓度很高,还因为郊区 采样点附近有一大型火力电厂,在夏季该电厂满 负荷生产,排放大量的 SO₂、NO₂,加上高浓度的 NH₃,这些前体物之间反应,生产大量的硫酸铵、 硝酸铵等铵盐,使得郊区 NH⁺₄浓度高。





由图 1c 可知,春季郊区采样点 NH₃/NH₄ 比 值很高,因为采样区域 NH₃ 源强大,NH₃ 浓度 高(图 1a),且春季气温低,采样期间又是阴天, NH₃向 NH₄ 的转化生成少,导致 NH₃/NH₄ 比值 很高。除了春季郊区采样期间 NH₃/NH₄ 比值特 别高的情况外,NH₃/NH₄ 比值表现出郊区 < 道路 区 < 混合区特征。郊区采样点附近有个电厂,使 得郊区附近 SO₂ 浓度高于道路区和混合区,而道 路附近大量的汽车尾气排放,使得道路附近 NO_x 浓度高于混合区,酸性气体中和 NH₃,促进 NH₃ 向 NH₄ 的转化,导致 NH₃/NH₄ 比值偏低,说明 NH₃向 NH₄ 的转化受前体物 SO₂ 和 NO_x 浓度的 影响大。

2.1.3 NH₃、PM_{2.5} 中 NH⁺₄ 浓度和 NH₃/NH^{*}₄ 比值的 季节分布

本次仅在城市混合区采样点开展了春、夏、秋、 冬四季的采样监测,此处针对混合区采样点监测 的 NH₃ 和 PM_{2.5} 中 NH⁺ 浓度的四季分布差异讨论 季节分布特征,该采样点 NH₃ 与 PM_{2.5} 中 NH⁺ 浓 度的季节分布见图 2。



图 2 混合区 NH₃、PM_{2.5} 中 NH⁴ 浓度和 NH₃/NH⁴ 比值的 季节分布图

Fig.2 Seasonal distribution of NH_3 concentration, NH_4^* concentration in $PM_{2.5}$ and NH_3/NH_4^* ratio

由图 2a 可知,采样点 NH,浓度春季最高 (57.92 μg·m⁻³),秋季略高于冬季,冬季又略高 于夏季。本次 3-4月采样期间,天气出现闷热、 高湿、微风的情况,这种天气条件下,微生物活 动较强,对有机质的分解多,又正值春耕农种期, 农业施肥多,加上风速小,污染物不易扩散,导致 大气中 NH,浓度偏高;夏季采样期间,风速相对较大, 污染物扩散快,NH,也容易通过干沉降从大气中清除, 并且夏季白天温度过高不利于微生物活动,NH,释放 量反而减少;秋季 NH,浓度高于冬季,是因为 NH, 的来源(土壤、垃圾等)受温度影响较大,秋季温度 高于冬季,氨气释放量相对比冬季大。

根据图 2a, PM_{2.5} 中 NH⁴ 浓度呈现出秋冬季节 高、春夏季节低的特征,秋季略高于冬季,春季 略高于夏季。秋季采样期间,南昌降雨相对于春 夏季节少,大气颗粒湿清除量少,大气中颗粒物 浓度高,且秋季南昌市温度较高,太阳辐射强度 较大,利于铵盐的转化生成,所以在秋季铵盐浓 度高;冬季为灰霾多发期,空气污染严重,同时 冬季因逆温层高度相对较低,冬季大气不易扩散, 导致铵盐浓度不断累积,浓度高;春夏两季降雨 频繁,空气污染较轻,颗粒物浓度低,则PM_{2.5} 中 NH⁴ 浓度低,且在夏季采样日,一方面因风速相 对较大,污染物浓度扩散快,另一方面夏季高温 低湿的条件下铵盐非常不稳定,尤其是硝酸铵特 别容易分解,因此夏季大气颗粒中铵盐浓度低。

根据图 2b, NH₃/NH₄ 比值呈现出春 > 夏 > 秋 > 冬的特征,春夏季明显高于秋冬季。春夏季 PM,s 中的特征 NH₄主要为本地源,是由本地 NH₃经化 学反应转化生成;春季 NH₃/NH⁴ 比值高于夏季, 与前面讨论 NH⁺浓度季节分布相符, 夏季因太阳 辐射强烈, NH₃、SO₂、NO₄等气态前体物易发生 光化学反应, NH₃转化为铵盐; 秋季 NH₃/NH₄⁺比 值低,是因为 PM,5 中的 NH[‡]更多的是外地来源, 使得秋季南昌大气中 NH⁺偏高, 而 NH₃ 一般为本 地源,浓度变化不大;冬季是因为南昌大气中污染 物没有扩散, PM,,在大气中停留时间较长, NH, 停留时间短, 铵盐不断累积, 浓度升高, NH, 则累 积量较少,而且冬季,南昌市大气中SO2、NO,增多, 使得更多的 NH₃ 向 NH⁺转化。对比图 2a、图 2b, NH₃/NH[±]比值的季节分布与NH₃浓度季节分布的 关系不大,而与NH₄浓度的季节分布呈相反的趋势。 2.1.4 NH₃、PM₂₅中NH⁺ 浓度和NH₃/NH⁺ 比值的

日分布

本研究在混合区采样点开展了四季的昼夜监测,根据各季代表性采样日的昼夜监测结果,分析讨论四季 NH₃、PM_{2.5} 中 NH⁺ 浓度和 NH₃/NH⁺ 比值的日分布,分别见图 3、图 4、图 5。



图 5 附自印代合区木件只 NH₃ 浓度百万印图 Fig.3 Daily distribution of NH₃ concentration in the mixed area of Nanchang





图 5 南昌市混合区采样点 NH₃/NH^{*}₄比值的日分布图 Fig.5 Daily distribution of NH₃/NH^{*}₄ ratio in the mixed area of Nanchang

据图 3,春、夏两季采样日 NH,浓度夜间高于 昼间,冬季采样日相反,昼间高于夜间,秋季 NH, 浓度昼夜差异不明显,昼夜间 NH,浓度呈震荡变 化。春季 NH,浓度日分布呈现"W"型变化趋势, 早晨和夜间 NH,浓度高,中午和傍晚 NH,浓度低, 下午较高;由于夜间出现逆温现象,NH₃不易扩散, 夜间没有太阳光照,大气污染物化学活性弱,NH₃ 不易发生化学转化,则夜间不断累积,使得午夜 和早晨 NH₃浓度高;午后,温度升高,有机物、 土壤等源释放氨气量增大,空气中 NH₃浓度上升;

DOI: 10.7515/JEE182031

342

16点后,温度降低,风速增大,NH₃浓度降低。 夏季,夜间NH₃浓度明显高于白天,白天变化不 明显,这是因为夜晚出现逆温层,污染物不易扩散, NH₃浓度高,白天温度很高,微生物活性反而受阻, NH₃排放量减少,且白天高温高辐射条件利于NH₃ 转化为NH⁺₄。秋季,NH₃浓度各时段呈波动性变化, 可能是因为逆温对夜间NH₃浓度的抬升与昼间气 温利于NH₃的释放增量相抵,导致昼、夜间NH₃ 浓度分布不明显。冬季,NH₃浓度昼间高于夜间, 冬季气温低,温度成为NH₃排放的主控因素,白 天温度高,NH₃释放多些;夜间温度很低,NH₃ 释放极少。

据图4, PM, 中NH⁴浓度日变化各季节不同。 春季, NH₄浓度昼夜间几乎没有差异, 仅清晨 07:00-08:00, 铵盐浓度出现相对低值, 随后升 高,保持相对稳定,这是因为夜间湿度大,PM, 容易发生成核作用,形成雾,在凌晨通过露水形 式去除或太阳出现后以散雾的形式去除 PM25, 故 早晨 PM25 浓度较低,相应地导致 NH4 浓度也较低; 其它时间,NH⁺浓度变化可能来自于多方面的因 素,并且铵盐在大气中停留时间较长,使得各时 段浓度差异较小。夏季,NH[‡]浓度昼夜变化很小: 08:00-09:00 NH₄ 浓度稍高一些,随后平缓降低, 夜间浓度比白天浓度稍低, 主要是白天太阳辐射 强度大, 二次粒子生成量大, 夜间虽然有逆温现 象,但二次生成量少,所以夜间略低于白天。秋季, NH⁴浓度夜间略高于昼间,清晨 06:00—07:00 NH⁴ 浓度较高,随后逐渐降低,到中午12:00-13:00 浓度降至最低浓度,然后开始回升,中午浓度最 低是因为采样日中午 NH,浓度也低(图 3c),来 源减少,下午逐渐升高也与NH,浓度波动有关, 到傍晚浓度达高值,之后夜间 NH₄ 浓度下降,原 因一是 NH₃浓度回落, 二是 NH₃向 NH⁺₄的转化在 夜间很难进行。冬季,NH,浓度夜间高于昼间, 凌晨 04:00-05:00 浓度较高,晚上 18:00-19:00 浓度较低,冬季夜间逆温层低,大气不易扩散, 铵盐浓度累积, 白天有太阳辐射, 空气分子运动 加强, 铵盐的干沉降量比夜间多。

据图 5, NH₃/NH⁴₄比值的日分布与 NH₃浓度 的日分布相似。春季, NH₃/NH⁴₄比值总体上昼 间低于夜间:早晨 07:00 — 08:00 NH₃/NH⁴₄比值 高,反映出早晨 NH₃向 NH⁴₄转化少(Gupta et al, 2003);上午太阳辐射增加,大气中氧化物增

多,氧化SO₂、NO₂生成H₂SO₄、HNO₃等酸性 物质含量不断增加,从而使 NH,向 NH,转化增 加,NH₃/NH₄⁺比值降低;午后NH₃浓度升高, 大气中 SO₂、氮氧化物来源稳定, NH₃/NHⁱ比 值少量升高;傍晚,光化学反应少,氧化物降低, NH_3 向 NH_4^+ 转化减少, NH_3/NH_4^+ 比值逐渐上升。 夏季, NH₃/NH⁴比值昼间明显低于夜间: 白天 光辐射强度大,大气中氧化物多,NH,向NH,转 化加快,NH₃/NH^{*}比值降低;但夏季白天温度 高,也存在NH4NO3向HNO3和NH3的分解反 应,所以夏季白天 NH₃/NH[±]比值相对变化不大; 前半夜(20:00 - 凌晨01:00),光辐射强度迅 速降低,而温度却不会很快降低,空气中NH, 浓度迅速升高,NH₄浓度却降低,NH₃/NH₄比 值快速升高;后半夜(凌晨02:00-05:00), N₂O₅在已生成的颗粒物表面上发生水解产生 HNO₃, 消耗 NH₃, 从而进一步生成 NH₄NO₃, NH_3/NH_4^{\dagger} 比值下降。秋季, NH_3/NH_4^{\dagger} 比值日分 布为波动振荡, 与秋季 NH, 浓度各时段波动性 变化和 NH₄ 浓度夜间略高于昼间的分布特征密 切相关。冬季, NH₃/NH^{*} 比值昼间略高于夜间: 南昌地区冬季大气受本地气团影响较大, 空气中 铵盐浓度不断累积,其昼夜变化不大,且冬季大 气中 NH,浓度昼间高于夜间,故 NH,/NH⁺ 比值 昼间略高于夜间。

2.2 铵盐形成机制探讨

2.2.1 铵盐形成影响因素的相关性分析

对不同季节监测得到的 NH₃ 浓度、PM_{2.5} 中 的 NH₄ 浓度、NH₃/NH₄ 比值、SO₂ 浓度、NO₂ 浓度和记录得到的温度、湿度(RH)等因素进 行铵盐形成影响因素的相关性分析, SPSS 相关 性分析结果见表 3 — 表 6。

据表 3,春季 $PM_{2.5}$ 中 NH_4^+ 浓度与前体物 NH_3 、 SO_2 浓度相关性很差,这可能与夜间 NH_3 、 SO_2 累积,浓度升高,而夜间硫酸铵、硫酸氢铵不 $易形成有关; PM_{2.5}$ 中的 NH_4^+ 浓度与 NO_2 浓度相关 性较好,这与道路采样有关,并且夜间由 NO_2 形成的 N_2O_5 ,在已生成的颗粒物表面上发生水解产 生 HNO_3 ,从而进一步生成硝酸铵,增加了 NH_4^+ 浓度; NH_4^+ 浓度与温度、相对湿度(RH)相关性较差, NH_3/NH_4^+ 比值与温、湿度相关性较好,说明春季 采样期间 $PM_{2.5}$ 中铵盐浓度的变化受 NO_2 浓度的影 响较大,形成过程与温、湿度有关。

第4期

虹,等:南昌市 PM₂₅ 中铵盐及其气态前体物的分布特征与转化机制

表 3 春季铵盐形成影响因素的相关性分析								
Tab.3 Correlation analysis of factors affecting the formation of ammonium in spring								
	NH^{*}	NH /NH ⁺	NU	50	NO	温度	相对湿度	
	11114	$1N\Pi_3/1N\Pi_4$	1113	302	NO ₂	Temperature	RH	
NH_4^*	1							
$\rm NH_3/\rm NH_4^*$	-0.570**	1						
NH ₃	-0.322	0.803**	1					
SO_2	-0.031	0.110	0.251	1				
NO_2	0.403*	-0.180	-0.154	0.080	1			
温度 Temperatu	re 0.258	-0.321	-0.361*	0.336	-0.024	1		
相对湿度 RH	-0.170	0.374*	0.375*	-0.332	0.122	-0.916**	1	

**: 在 0.01 水平(双侧)上显著相关; *: 在 0.05 水平(双侧)上显著相关(以下同)。

**: significant correlation at 0.01 level (bilateral); *: significant correlation at 0.05 level (bilateral) (Same below).

表 4 复李铵盐形成影响因素的相关性

Tab.4	Correlation	analysis of	factors	affecting	the	formation	of	ammonium	in	summer
		~								

	NH_4^*	$\rm NH_3/\rm NH_4^*$	NH ₃	SO ₂	NO ₂	温度 Temperature	相对湿度 RH
NH_4^*	1						
$\rm NH_3/\rm NH_4^*$	-0.509**	1					
NH_3	0.581**	0.101	1				
SO_2	0.632**	-0.343*	0.526**	1			
NO_2	0.421**	-0.452**	0.209	0.193	1		
温度 Temperature	0.031	-0.491**	-0.326*	0.118	-0.128	1	
相对湿度 RH	0.174	0.341*	0.453**	0.090	0.010	-0.779**	1

		表5 秋季银	安盐形成影响	因素的相关性分	分析		
	Tab.5 Correlatio	n analysis of fa	ctors affectin	g the formation of	of ammonium	in autumn	
	\mathbf{NH}^{*}	NH /NH [*]	NILI	50	NO	温度	相对湿度
	11114	$1 n n_3 / 1 n n_4$	INIT ₃	302	NO ₂	Temperature	RH
NH_4^*	1						
$\rm NH_3/\rm NH_4^*$	-0.195	1					
NH ₃	0.418	0.799**	1				
SO_2	-0.229	-0.135	-0.245	1			
NO_2	0.625**	-0.011	0.409	0.053	1		
温度 Temperatur	re -0.307	-0.167	-0.347	0.340	-0.350	1	
相对湿度 RH	0.307	-0.081	0.129	-0.161	0.391	-0.899**	1

表 6 冬季铵盐形成影响因素的相关性分析									
Tab.6 Correlation analysis of factors affecting the formation of ammonium in winter									
	NH_4^*	$\mathrm{NH_3/NH_4^*}$	NH ₃	SO ₂	NO ₂	温度 Temperature	相对湿度 RH		
NH_4^*	1								
$\mathrm{NH}_3/\mathrm{NH}_4^*$	-0.330	1							
NH ₃	0.362	0.755**	1						
SO_2	0.237	0.012	0.246	1					
NO_2	-0.093	-0.026	-0.042	0.030	1				
温度 Temperatu	re -0.398	0.549	0.251	0.159	-0.656*	1			
相对湿度 RH	0.568	-0.643*	-0.237	-0.111	0.568	-0.902**	1		

343

DOI: 10.7515/JEE182031

地球环境学报

据表4,夏季 PM_{2.5} 中 NH⁴ 浓度与前体物 NH₃、SO₂、NO₂ 浓度显著相关,而与温、湿度相 关性弱,这是因为夏季白天温度高,空气中 NH₃、 SO₂ 等分子扩散快,反应程度高,利于 NH₃向 NH⁴ 转化,白天 RH 较低,NH₃/NH⁴ 比值也小,所以 RH 与 NH₃/NH⁴ 比值呈正相关,说明夏季采样期间 PM_{2.5} 中铵盐的浓度变化受前体物 NH₃、SO₂、NO₂ 浓度的影响较大,而与温湿度相关性不强。

据表 5,秋季, $PM_{2.5}$ 中 NH⁺ 浓度受外部传输 影响较大, NH_3/NH_4^+ 比值与各相关因子的相关性 弱,但 NH_4^+ 浓度与 NH_3 、 NO_2 浓度有较好的相关性, 说明南昌市秋季铵盐浓度的变化受 NH_3 和 NO_2 浓 度变化的影响较大。在秋季铵盐较为充足,多余 的铵盐浓度受 NH_3 和 NO_2 浓度影响,硝酸铵的生 成受温、湿度影响较大,低温高湿的条件易于硝 酸铵的形成。

据表 6, 冬季, PM_{25} 中的 NH_{4}^{+} 浓度与前体物 NH_{3} 、 SO_{2} 、 NO_{2} 浓度的相关性较差,而与温、湿度 有一定的相关性, NH_{3}/NH_{4}^{+} 比值与 SO_{2} 、 NO_{2} 浓度 的相关性差,与湿度相关性显著,说明南昌市冬季 铵盐的形成受湿度影响较大。冬季空气污染严重, 空气中 NH_{3} 、 SO_{2} 、 NO_{2} 浓度高,而昼夜湿度变化较大,因此二次粒子的形成易受湿度的影响控制。 2.2.2 NH_{4}^{+} 与 SO_{4}^{-7} 和 NO_{5}^{-} 的相关性分析

在大气中, H_2SO_4 和 HNO₃ 会与 NH₃ 发生竞 争反应,硫酸铵、硫酸氢铵比硝酸铵更为稳定, 一般 NH₃ 会先和硫酸反应,然后多余的 NH₃ 才 会和硝酸反应。根据 NH⁴/SO²⁻ (摩尔浓度比) 的比值来判断硫酸铵、硝酸铵中 NH⁴ 是否有亏 损,NH⁴/SO²⁻ 的比值大于 1.5,说明铵盐充足, 小于 1.5 说明铵盐不足,当铵盐充足时,PM_{2.5} 中 的 NH⁴ 以硫酸铵、硝酸铵以及其它铵盐的形式存 在,当不足时,主要以硫酸盐的形式存在(Biswas et al, 2008)。本研究计算了 101 个 PM_{2.5} 样品中 NH⁴/SO²⁻ 的比值,其中有 17 个样品 NH⁴/SO²⁻ 的 比值小于 1.5,占 16.8%,其余的大于 1.5,反映 出南昌市 PM_{2.5} 中铵盐较充足。PM_{2.5} 中 [NH⁴] 和 [SO²⁻₄]、[SO²⁻₄+NO⁵₃]及[2SO²⁻₄+NO⁵₃] 的散点关系 图及线性关系式见图 6。

据图 6a,南昌市 NH⁺₄/SO²⁻₄的比值大多大于 1.5,说明铵盐充足。通过对 [NH⁺₄] 与 [SO²⁻₄]、[NH⁺₄] 与 [SO²⁻₄+NO⁻₃] 和 [NH⁺₄] 与 [2SO²⁻₄+NO⁻₃] 的 关 系 分析(图 6),发现 [NH⁺₄] 与 [SO²⁻₄] 的相关性最好,



344

第4期

3 结论

分析南昌市混合区、道路旁、郊区采样点的 NH₃浓度和 PM₂₅ 中 NH⁺ 浓度的浓度水平和时空分 布特征,讨论 PM₂₅ 中 NH⁺ 浓度与其它相关因素的 相关性及铵盐的形成机制,主要结论如下:

(1)采样期间南昌不同区域空气中 NH₃ 浓度 和 PM_{2.5} 中 NH⁴₄ 浓度高。混合区、道路旁 NH₃ 平 均浓度为 47.61 μg·m⁻³、53.18 μg·m⁻³;郊区 NH₃ 平均浓度 116.99 μg·m⁻³,超标率 14.3%,最高浓 度值超标 44.6%;混合区、道路旁、郊区 PM_{2.5} 中 NH⁴₄ 平均浓度分别为 16.32 μg·m⁻³、23.03 μg·m⁻³ 和 26.46 μg·m⁻³,相比文献中其它地区更高,反映 区域细粒子及其铵盐的污染形势严峻。

(2) NH₃浓度存在空间分布差异,郊区 NH₃浓度在 3 种环境区域中为最高,道路区域 NH₃浓度在 3 种环境区域中为最高,道路区域 NH₃浓度次高,混合区最低,NH₃浓度的空间分布反映 了区域环境特征和 NH₃ 源强差异,同时还受铵盐 生成物稳定性的影响。PM_{2.5} 中 NH⁴ 浓度在不同区 域也有差异,道路区域和郊区 NH⁴ 浓度高于混合 区,是因为道路区域和郊区环境中酸性气体(SO₂、 NO₂)浓度高,加上高浓度 NH₃,铵盐二次生成增 加。NH₃/NH⁴ 比值主要表现出郊区 < 道路区 < 混 合区的分布特征,说明 NH₃ 向 NH⁴ 的转化受前体 物 SO₂ 和 NO_x浓度的影响大。

(3)NH₃浓度呈现春>秋>冬>夏的季节分布, 说明 NH₃ 源强受各季的气象条件影响大。PM_{2.5} 中 NH⁴ 浓度呈现秋冬高、春夏低的特征,主要是 因为不同季节的气象条件对铵盐的生成、清除和 分解的影响不同。NH₃/NH⁴ 比值呈现出春>夏> 秋>冬,春夏季明显高于秋冬季,NH₃/NH⁴ 比值 的季节分布与 NH₃ 浓度季节分布的关系不大,而 与 NH⁴ 浓度的季节分布呈相反的趋势。

(4) NH₃浓度昼夜间分布有差异,春夏秋三 季采样日 NH₃浓度昼间高于夜间,冬季采样日相 反。NH₃浓度昼夜间分布主要是受昼夜间温度、 太阳辐射、源强、逆温等多种因素的影响。PM₂₅ 中 NH⁴浓度日变化各季节不同。春季 NH⁴浓度昼 夜间几乎没有差异;夏季 NH⁴浓度昼夜变化很小; 秋季 NH⁴浓度夜间略高于昼间;冬季 NH⁴浓度夜 间高于昼间。NH₃/NH⁴比值的日分布与 NH₃浓度 的日分布相似。

(5) 不同季节 PM_{2.5} 中铵盐形成的受控因素 有差异:春季, PM_{2.5} 中铵盐受 NO₂ 的影响较大, 形成过程与温、湿度有关;夏季,温、湿度没有 成为 NH_4^+ 生成的主控因素;秋季, $PM_{2.5}$ 中 NH_4^+ 浓 度受外部传输影响较大, NH_3/NH_4^+ 比值与各相关 因子的相关性弱;冬季, $PM_{2.5}$ 中的 NH_4^+ 浓度与前 体物 NH_3 、 SO_2 、 NO_2 浓度的相关性较差,而铵盐 的形成受温、湿度影响。

(6) NH⁴₄/SO²⁻的比值平均大于1.5,说明铵 盐充足,铵盐形式主要为硫酸铵,硝酸铵也较多, 但硫酸氢铵较少,分析有其它形式(氯化铵、有 机胺等)铵盐存在。

参考文献

- 邓丽群,李 红,柴发合,等.2010.北京市东北城区冬季 大气细粒子与相关污染气体研究[J]. *中国环境科学*, 30(7): 954–961. [Deng L Q, Li H, Chai H F, et al. 2010. Pollution characteristics of the atmospheric fine particles and related gaseous pollutants in the northeastern urban area of Beijing in winter season [J]. *China Environmental Science*, 30(7): 954–961.]
- 董文煊,邢 佳,王书肖. 2010. 1994—2006 年中国人为源 大气氨排放时空分布 [J]. *环境科学*, 31(7): 1457–1463.
 [Dong W X, Xing J, Wang S X. 2010. Temporal and spatial distribution of anthropogenic ammonia emissions in China: 1994—2006 [J]. *Environmental Science*, 31(7): 1457–1463.]
- 房 文. 2008. 气溶胶对云和降水影响的研究 [D]. 南京:南京信息工程大学. [Fang W. 2008. Effect of aerosol on cloud and precipitation [D]. Nanjing: Nanjing University of Information Science & Technology.]
- 耿彦红,刘卫,单健,等.2010.上海市大气颗粒物 中水溶性离子的粒径分布特征 [J]. 中国环境科学, 30(12):1585-1589. [Geng Y H, Liu W, Shan J, et al. 2010. Characterization of major water-soluble ions in sizefractionated particulate matters in Shanghai [J]. China Environmental Science, 30(12):1585-1589.]
- 何俊杰, 吴耕晨, 张国华, 等. 2014. 广州雾霾期间气溶胶 水溶性离子的日变化特征及形成机制 [J]. *中国环境科* 学, 34(5): 1107–1112. [He J J, Wu G C, Zhang G H, et al. 2014. Diurnal variations and formation mechanisms of watersoluble inorganic ions in aerosols during a haze-fog period in Guangzhou [J]. *China Environmental Science*, 34(5): 1107–1112.]
- 胡清静. 2015. 大气中氨气、铵盐和有机胺盐的研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学. [Hu Q J. 2015. The study of ammonia,

ammonium salt and aminium salt in the atmosphere [D]. Qingdao: Ocean University of China.]

- 李非非. 2013. 青岛大气中 HNO₃、HNO₂和 NH₃的浓度分布 及其沉降通量 [D]. 青岛:中国海洋大学. [Li F F. 2013. Concentration and deposition flux of atmospheric nitric acid, nitrous acid and ammonia in Qingdao, China [D]. Qingdao: Ocean University of China.]
- 林燕芬. 2009. 大气气溶胶对能见度、云和降雨的影响机制[D]. 上海:复旦大学. [Lin Y F. 2009. The effect of atmospheric aerosol on visibility, clouds and precipitation [D]. Shanghai: Fudan University.]
- 韦莲芳, 段菁春, 谭吉华, 等. 2015. 北京春季大气中氨的气 粒相转化及颗粒态铵采样偏差研究 [J]. 中国科学: 地球 科学, 45(2): 216-226. [Wei L H, Duan J C, Tan J H, et al. 2015. Gas-to-particle conversion of atmospheric ammonia and sampling artifacts of ammonium in spring of Beijing [J]. *Science China: Earth Sciences*, 45(2): 216-226.]
- 杨懂艳, 刘保献, 张大伟, 等. 2015. 2012—2013 年间北 京市 PM_{2.5} 中水溶性离子时空分布规律及相关性分 析 [J]. *环境科学*, 36(3): 768–773. [Yang D Y, Liu B X, Zhang D W, et al. 2015. Correlation seasonal and temporal variation of water-soluble ions of PM_{2.5} in Beijing during 2012—2013 [J]. *Environmental Science*, 36(3): 768–773.]
- 杨复沫,贺克斌,马永亮,等.2004.北京 PM_{2.5} 化学物种 的质量平衡特征 [J]. 环境化学,23(3):326-333. [Yang F M, He K B, Ma Y L, et al. 2004. Characterization of mass balance of PM_{2.5} chemical speciation in Beijing [J]. *Environmental Chemistry*, 23(3): 326-333.]
- 银 燕, 童尧青, 魏玉香, 等. 2009. 南京市大气细颗粒物化
 学成分分析 [J]. *大气科学学报*, 32(6): 724-733. [Yin Y, Tong Y Q, Wei Y X, et al. 2009. The analysis of chemistry composition of fine-mode particles in Nanjing [J]. *Transactions of Atmospheric Sciences*, 32(6): 724-733.]
- 喻成龙. 2013. 南昌大学前湖校区室内、外气溶胶水溶性 离子的分布特征 [D]. 南昌:南昌大学. [Yu C L. 2013. Indoor/outdoor distribution characteristics of water-soluble ions in PM_{2.5} aerosol on Qianhu campus of Nanchang University [D]. Nanchang: Nanchang University.]
- 张 婷,曹军骥,吴 枫,等.2007.西安春夏季气体及
 PM_{2.5}中水溶性组分的污染特征研究 [J]. *中国科学院* 研究生院学报, 24(5): 641–647. [Zhang T, Cao J J, Wu
 F, et al. 2007. Characterization of gases and water soluble

ion of PM₂₅ during spring and summer of 2006 in Xi'an [J]. Journal of the Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, 24(5): 641–647.]

- 张棕巍, 胡恭任, 于瑞莲, 等. 2016. 厦门市大气 PM₂₅ 中 水溶性离子污染特征及来源解析 [J]. *中国环境科学*, 36(7): 1947–1954. [Zhang Z W, Hu G R, Yu R L, et al. 2016. Characteristics and sources apportionment of watersoluble ions in PM₂₅ of Xiamen City, China [J]. *China Environmental Science*, 36(7): 1947–1954.]
- 庄马展. 2007. 厦门大气气溶胶的化学特征 [J]. *中国科 学院研究生院学报*, 24(5): 657–660. [Zhuang M Z. 2007. Chemical characteristics of atmospheric aerosol in Xiamen [J]. *Journal of the Graduate School of the Chinese Academy of Sciences*, 24(5): 657–660]
- 邹长伟,刘 凌,黄 虹,等. 2016. 南昌市 PM_{2.5} 中硫酸 盐、硝酸盐及其气态前体物的分布特征与转化机制 [J]. 分析科学学报, 32(5): 1-9. [Zou C W, Liu L, Huang H, et al. 2016. Sulfate and nitrate distribution characteristics and conversion mechanism of PM_{2.5} and its gaseous precursors in Nanchang City [J]. Journal of Analytical Science, 32(5): 1-9.]
- Behera S N, Sharma M, Aneja V P, et al. 2013. Ammonia in the atmosphere: a review on emission sources, atmospheric chemistry and deposition on terrestrial bodies [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(11): 8092-8131.
- Biswas K F, Ghauri B M, Husain L. 2008. Gaseous and aerosol pollutants during fog and clear episodes in South Asian urban atmosphere [J]. *Atmospheric Environment*, 42(33): 7775–7785.
- Capn J N, van der Eerden L J, Sheppard L J, et al. 2009. Evidence for changing the critical level for ammonia [J]. *Environmental Pollution*, 157(3): 1033–1037.
- Gupta A, Kumar R, Kumari K M, et al. 2003. Measurement of NO₂, HNO₃, NH₃ and SO₂ and related particulate matter at a rural site in Rampur, India [J]. *Atmospheric Environment*, 37: 4837–4846.
- Hu M, He L Y, Zhang Y H, et al. 2002. Seasonal variation of ionic species in fine particles at Qingdao, China [J]. *Atmospheric Environment*, 36(38): 5853-5859.
- Hu M, Wu Z J, Slanina J, et al. 2008. Acidic gases, ammonia and water-soluble ions in PM_{2.5} at a coastal site in the Pearl River Delta, China [J]. *Atmospheric Environment*, 42(25):

虹,等:南昌市 PM25 中铵盐及其气态前体物的分布特征与转化机制

6310-6320.

- Hueglin C, Gehrig R, Baltensperger U, et al. 2005. Chemical characterization of PM_{2.5}, PM₁₀ and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland [J]. *Atmospheric Environment*, 39(4): 637–651.
- Jacob D J, Winner D A. 2009. Effect of climate change on air quality [J]. *Atmospheric Environment*, 43(1): 51–63.
- Kong L D, Yang Y W, Zhang S Q, et al. 2014. Observations of linear dependence between sulfate and nitrate in atmospheric particles [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 119(1): 341-361.
- Kulshrestha U C, Saxena A, Kumar N, et al. 1995. Mass size distribution of aerosol at a suburban site of Agra [J]. *Indian Journal of Radio and Space Physics*, 24: 178–183.

- Modey W K, Eatough D J. 2003. Trends in PM_{2.5} composition at the Department of Energy OST NETL fine particle characterization site in Pittsburgh, PA, USA [J]. *Advances in Environmental Research*, 7(4): 859–569.
- Pope C A, Dockery D W. 2006. Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 56(6): 709–742.
- Velthof G L, van Bruggen C, Groenestein C M, et al. 2012. A model for inventory of ammonia emissions from agriculture in the Netherlands [J]. Atmospheric Environment, 46: 248-255.
- Zhang Y, Dore A J, Ma L, et al. 2010. Agricultural ammonia emissions inventory and spatial distribution in the North China Plain [J]. *Environmental Pollution*, 158(2): 490–501.

DOI: 10.7515/JEE182031