

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.10

第40卷 第10期

目次

京津冀区域重污染期间 PM _{2.5} 垂直分布及输送·····	肖致美, 徐虹, 李鹏, 唐遵, 陈魁, 杨宁, 郑乃源, 杨文, 邓小文 (4303)
肇庆市一次典型污染天气的污染物来源解析·····	常树诚, 廖程浩, 曾武涛, 杨柳林, 俞绍才, 陈雪, 郑剑平 (4310)
聊城市冬季 PM _{2.5} 中水溶性化合物的昼夜变化特征及来源解析·····	衣雅男, 侯战方, 孟静静, 燕丽, 王心培, 刘晓迪, 伏梦璇, 魏本杰 (4319)
沈阳市国三和国四排放标准不同车型柴油车 PM _{2.5} 和 PM ₁₀ 排放因子及碳组分源谱·····	赵雪艳, 王静, 祝胜男, 卞思思, 张宇, 王歆华, 殷宝辉, 杨文, 白志鹏 (4330)
城市生活垃圾露天焚烧排放 PM _{2.5} 中重金属污染特征及其暴露健康风险·····	程轲, 季婉婉, 郝炜伟, 王艳, 易鹏, 支国瑞, 张佳羽, 张洋, 张诗澜 (4337)
某工业城市大气颗粒物中 PAHs 的粒径分布及人体呼吸系统暴露评估·····	王娟, 郭观林, 秦宁, 侯荣, 杨敏, 康艺瑾, 段小丽 (4345)
南京城市大气氨-铵的高频演化及其气粒转化机制·····	邵生成, 常运华, 曹芳, 林煜棋, 范美益, 谢锋, 洪一航, 章炎麟 (4355)
广州地区大气棕色碳气溶胶吸收特性·····	李铸杰, 谭浩波, 郑军 (4364)
郑州市春季大气挥发性有机物污染特征及源解析·····	张翼翔, 尹沙沙, 袁明浩, 张瑞芹, 张猛, 于世杰, 李一丹 (4372)
基于原料类型及末端治理的典型溶剂使用源 VOCs 排放系数·····	梁小明, 陈来国, 孙西勃, 赵伟, 卢清, 孙家仁, 陈朋龙, 叶代启 (4382)
北京市典型溶剂使用行业 VOCs 成分谱·····	方莉, 刘明文, 陈丹妮, 李国昊, 王迪, 邵霞, 聂磊 (4395)
民用固体燃料源的 IVOCs 排放特征及燃烧温度的影响·····	卢雅静, 冯艳丽, 钱哲, 韩勇, 陈颖军 (4404)
利用地面观测资料和 AIRS 卫星资料评估 MACC 再分析臭氧数据中国地区的适用性·····	王闰芳, 马晓丹, 赵天良, 王红磊, 丁涵, 郑小波 (4412)
镁铝水滑石衍生复合氧化物的 COS 水解性能·····	魏征, 张鑫, 张凤莲, 蒋国霞, 张雨萌, 周化兵, 郝郑平, 解强 (4423)
长江源区大气降水化学特征及离子来源·····	汪少勇, 何晓波, 吴锦奎, 丁永建, 胡召富, 王利辉, 杨贵森 (4431)
连续极端降雨对东江流域水质影响分析·····	车蕊, 林澍, 范中亚, 李文静, 曾凡棠, 毛本健, 石雷, 黄志伟 (4440)
基于湖泊与出入湖水水质关联性研究:以鄱阳湖为例·····	黄冬凌, 倪兆奎, 赵爽, 张波涛, 冯明雷, 陈宏文, 李晓秀, 王圣瑞 (4450)
金泽水库上游来水及库区水质变化时空分布特征·····	刘明坤, 童俊, 胡波, 朱慧峰, 白晓慧 (4461)
太湖不同介质电导率时空变化特征·····	王瑞, 代丹, 张弛, 邓义祥, 何成达, 于涛 (4469)
大型浅水湖泊磷模型参数不确定性及敏感性分析·····	施媛媛, 李一平, 程月, 程一鑫 (4478)
基于 MODIS 影像的洪泽湖水生植被覆盖时空变化特征及影响因素分析·····	李娜, 施坤, 张运林, 龚志军, 查勇, 张毅博 (4487)
草型湖区沉积物营养盐分布与污染评价·····	张杰, 汪院生, 郭西亚, 朱金格, 邓建才 (4497)
太湖草型湖区沉积物中生物易降解物质组成与分布规律·····	祁闯, 方家琪, 张利民, 司泽君, 黄和笑, 王卓森, 李翔, 王磊, 王国祥 (4505)
淀山湖浮游动物群落时空分布特征及其与环境因子的关系·····	杜彩丽, 杨丽, 赵诣, 吴晓敏, 徐慕, 王丽卿, 张玮 (4513)
岩溶区不同土地利用下地下水碳同位素地球化学特征及生态意义·····	任坤, 潘晓东, 曾洁, 焦友军, 彭聪, 梁嘉鹏 (4523)
岩溶地下水化学对城镇化进程的时序响应·····	杨应增, 何守阳, 吴攀, 吴起鑫, 韩志伟, 罗维 (4532)
巴中北部岩溶山区地下水化学特征及演化分析·····	唐金平, 张强, 胡漾, 邵江, 何文君, 张宇 (4543)
δ-MnO ₂ /沸石纳米复合材料同时去除地下水中的铁锰氨氮·····	马文婕, 陈天虎, 陈冬, 刘海波, 程鹏, 张泽鑫, 陶琼, 张玉珠 (4553)
不同香蒲预处理方式对水平潜流人工湿地脱氮的强化效果·····	熊家晴, 卢学斌, 郑于聪, 王晓昌 (4562)
不同控制策略下短程硝化启动及运行工况优化·····	刘安迪, 赵凯亮, 刘宏, 黄利, 倪蓉, 陈永志 (4569)
启动三级 PN/A 颗粒污泥反应器处理高浓度氨氮废水·····	吉晓庆, 齐泽坤, 钱飞跃, 沈耀良, 王建芳 (4578)
聚丙烯环生物滴滤塔去除实际市政污水厂硫化氢性能及微生物群落分析·····	孙事昊, 贾沛沛, 陈凯琦, 彭永臻, 张亮 (4585)
典型工业区土壤多环芳烃污染特征及影响因素·····	冉宗信, 陈靖宇, 王亚婷, 邢智, 魏威, 余江 (4594)
5 种典型有机磷酸酯在水-土壤界面吸附特征及影响因素·····	何明靖, 杨志豪, 魏世强 (4604)
Cu ²⁺ 和 Pb ²⁺ 在 BS-12 两性修饰膨润土上的吸附及其交互作用·····	卜帅宾, 孟昭福, Sambath Yek, 张梦飞, 王腾, 任爽, 张凌恺 (4611)
滇东南峰丛洼地土壤重金属含量、来源及潜在生态风险评价·····	洪涛, 孔祥胜, 岳祥飞 (4620)
贵州罗甸北部喀斯特地区耕地土壤镉含量特征与风险评价·····	唐启琳, 刘秀明, 刘方, 汪花, 王世杰 (4628)
渝西地区镉轻度污染稻田安全利用技术·····	李娜, 贺红周, 冯爱煊, 李伟, 蒋珍茂, 魏世强 (4637)
不同作物对土壤中 Cd 的富集特征及低累积品种筛选·····	陈小华, 沈根祥, 白玉杰, 郭春霞, 钱晓雍, 顾海蓉, 胡双庆, 赵庆节, 王振旗, 付侃 (4647)
小麦和水稻对纳米硒的吸收和转运·····	王雅琦, 朱丽娜, 李奎, 王琪, 王康, 郭岩彬, 李花粉 (4654)
微塑料对小麦生长及生理生化特性的影响·····	廖苑辰, 娜孜依古丽·加合甫别克, 李梅, 王晓琳, 蒋丽娟 (4661)
药渣生物炭基质联合麦饭石对土壤-黑麦草体系的调控与机制·····	肖亮亮, 丁园 (4668)
磺胺甲噁唑污染土壤中微生物群落结构与抗生素抗性基因的分布特征·····	张海丰, 史明明, 孙艳梅, 程首涛, 高浩泽, 王旭明 (4678)
生活垃圾渗滤液处理过程中抗生素抗性基因的变化特征·····	黄福义, 周曙仡聃, 颜一军, 苏建强, 朱永官, 张炯 (4685)
有机肥施用对土壤有机碳组分和团聚体稳定性的影响·····	邵慧芸, 李紫玥, 刘丹, 李熠凡, 鲁璐, 王旭东, 张阿凤, 王彦丽 (4691)
灌水和生物炭施用对水稻土呼吸温度敏感性的影响·····	周鹏, 祁乐, 牛海东, 王子芳, 高明 (4700)
柑橘/大蒜盖套作下土壤 CO ₂ 排放及其效率对秸秆还田量的响应·····	游璟, 倪九派, 黄容, 张洋, 谢德体 (4708)
增温及秸秆施用对豆-麦轮作土壤微生物量碳氮及细菌群落结构的影响·····	张婷婷, 陈书涛, 王君, 王朝辉, 胡正华 (4718)
O ₃ 胁迫下冬小麦总初级生产力的损耗模拟·····	徐静馨, 郑有飞, 王圣, 王立稳, 赵秀勇, 麦博儒 (4725)
2000~2015 年中国地级市化肥使用量的时空变化特征·····	潘晓东, 李品, 冯兆忠, 段昌群 (4733)
《环境科学》征订启事 (4394) 《环境科学》征稿简则 (4449) 信息 (4584, 4593, 4653)	

南京市大气氨-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 $(15.3 \pm 6.7) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $(11.3 \pm 7.8) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 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 $7.5 \sim 12.5^\circ\text{C}$, 湿度在 $50\% \sim 90\%$) 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 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 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.hjxx.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 $(15.3 \pm 6.7) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and $(11.3 \pm 7.8) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 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 ($7.5 \sim 12.5^\circ\text{C}$) and high humidity ($50\% \sim 90\%$) 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 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 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 $\text{PM}_{2.5}$ 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); 江苏省自然科学基金杰出青年基金项目(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

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(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 $\text{PM}_{2.5}$ 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 $\text{PM}_{2.5}$ 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,以期对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 $\text{PM}_{2.5}$ 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 $16.67 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 通过 $\text{PM}_{2.5}$ 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 $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。仪器的标定分为外标和内标法。内标法是利用质量浓度 $33 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 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%。 $\text{PM}_{2.5}$ 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。 $\text{PM}_{2.5}$ 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

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($32^\circ 21' \text{N}$, $118^\circ 72' \text{E}$)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)。

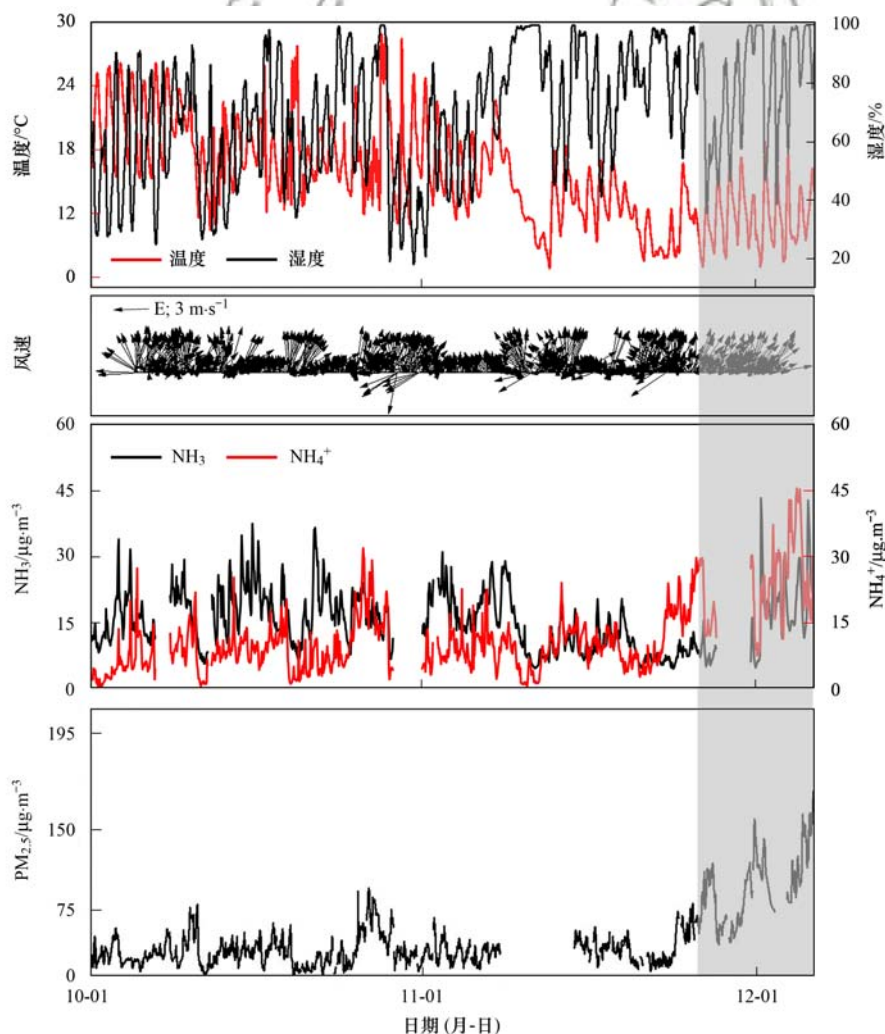
2 结果与讨论

2.1 NH_3 、 NH_4^+ 、 $\text{PM}_{2.5}$ 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%)、 $\text{PM}_{2.5}$ (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 $4.6 \sim 43.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 其

平均值 $\pm$ 标准差为 $(15.3 \pm 6.7) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。 NH_4^+ 的变化范围是 $0.5 \sim 45.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 其平均值为 $(11.3 \pm 7.8) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。根据表 1 所列世界各国地区的 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^[45]。

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)

11:00至11月30日23:00. 其间NH₃浓度平均值为(15.1±7.8) μg·m⁻³, NH₄⁺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, NH₃平均浓度变

化差异较小, NH₄⁺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%. NH₄⁺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NH₄⁺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NH₃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)	MARGA ¹⁾	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-DOAS ²⁾	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	ADS ³⁾	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 NH₃, NH₄⁺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NH₃、NH₄⁺、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, NH₃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. NH₄⁺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, NH₃、NH₄⁺、PM_{2.5}的日平均浓度变化波动较小, 但是在污染事件中, NH₃、NH₄⁺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

NH₃、NH₄⁺和PM_{2.5}日平均浓度变化存在不同程度增长, NH₃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%. NH₄⁺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NH₃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NH₃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NH₃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NH₃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NH₃的排放, 因此交通排放在城市大气中已成为NH₃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

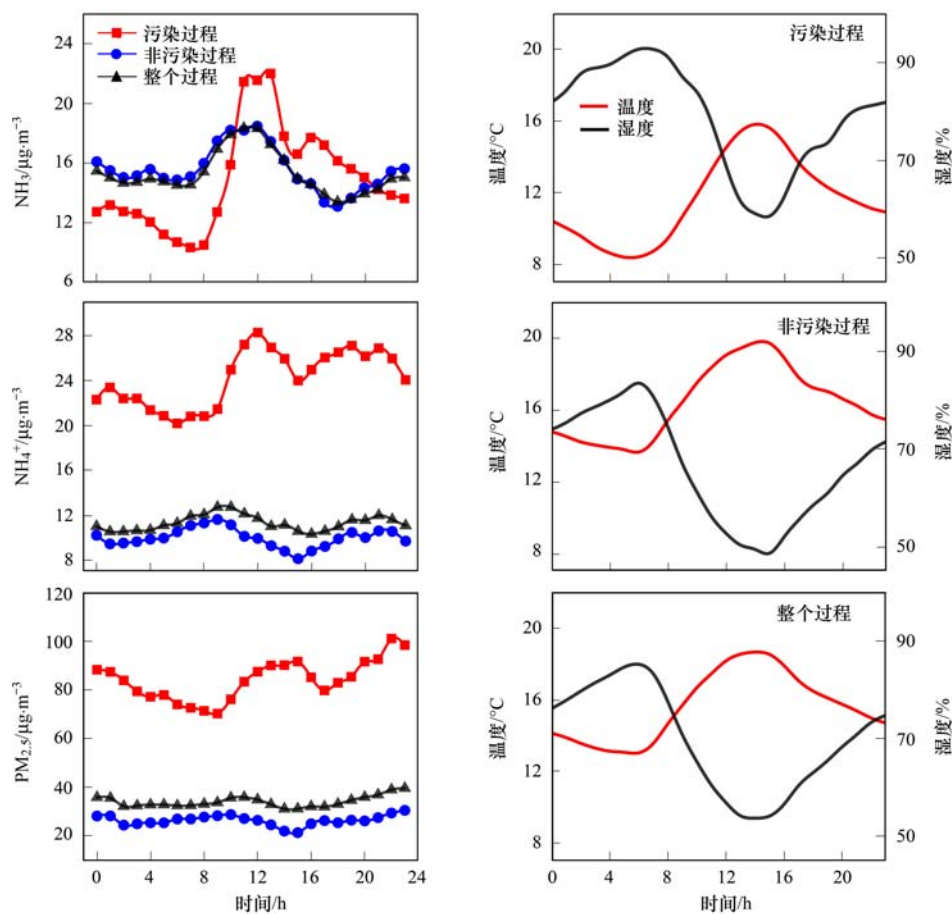


图3 各气象因子的日变化浓度

Fig. 3 Diurnal variations in each meteorological factor

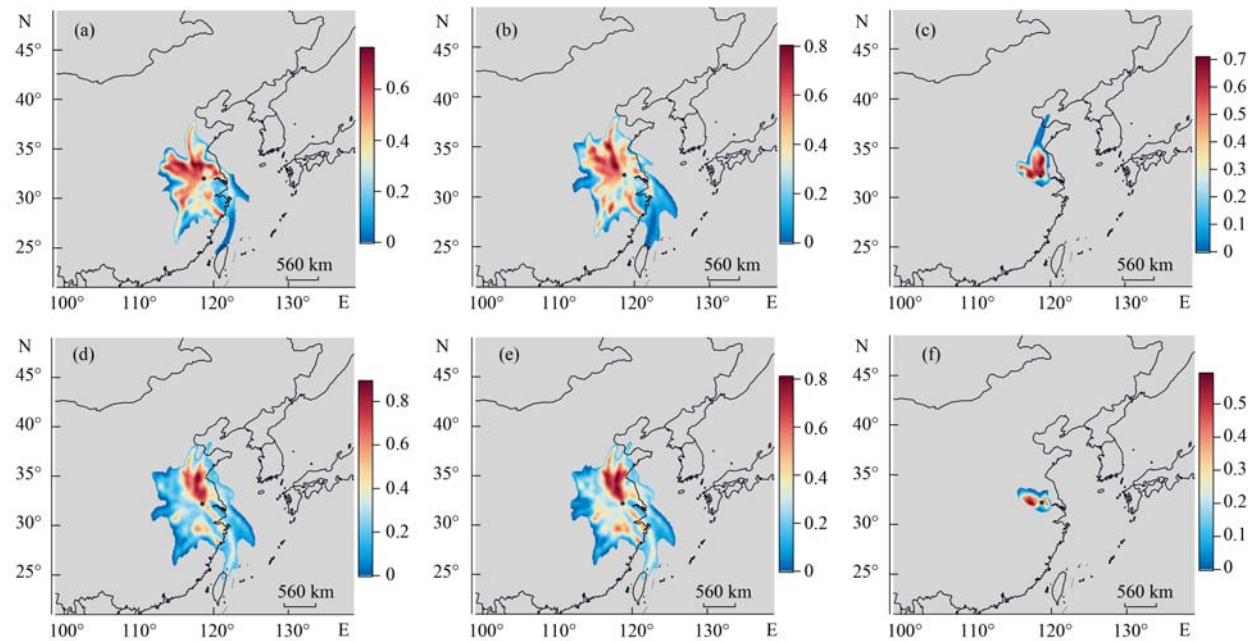
NH_3), 通过屋顶的排气管道直接释放到大气中, 造成 NH_3 浓度升高以及日变化多峰. 本研究对比 NH_3 的浓度值在污染事件中和整个过程, 发现两者近乎相似, 说明 NH_3 排放源出现暴增对污染事件的浓度剧烈变化影响较小.

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 and 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 $[(0.8 \pm 0.5) \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}]$ 明显小于非污染期间的平均风速 $[(1.7 \pm 0.7) \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}]$, 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 $\text{PM}_{2.5}$ 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 $\text{PM}_{2.5}$ 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 ($\text{NH}_x = \text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$) 的比值为 NH_3 和 NH_4^+ 的气固转化速率. 在污染事件中, $\text{NH}_4^+/\text{NH}_x$ 与 NH_3 和 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度相关性如图5所示, $\text{NH}_4^+/\text{NH}_x$ 比值与 NH_3 浓度呈负相关 ($R^2 = 0.57$), 与 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度呈现正相关 ($R^2 = 0.47$), 随着 NH_3 浓度的减少 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_x$ 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 $\text{PM}_{2.5}$ 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



(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

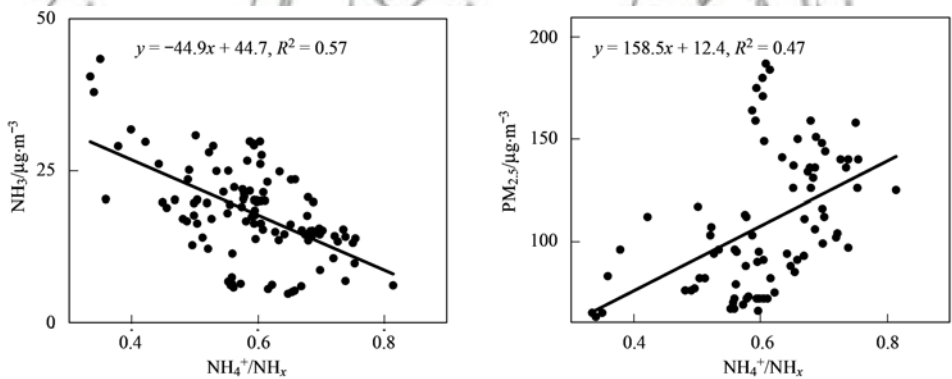


图5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_x$ 比值与 $\text{PM}_{2.5}$ 以及 NH_3 浓度相关性

Fig. 5 Scatter plot of $\text{NH}_4^+/\text{NH}_x$ ratios and $\text{PM}_{2.5}$ 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 $\text{PM}_{2.5}$ 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 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 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 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 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 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 形式存在, 此外 NS-NH_4^+ (表示去除硫

酸铵的铵根)与 NO_3^- 和 $\text{NO}_3^- + \text{Cl}^-$ 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 $\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$ 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 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 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

为 $11.7^{\circ}\text{C} \pm 3.0^{\circ}\text{C}$ ，平均湿度 $89.1\% \pm 17.4\%$ ，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 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_x$ 的比值情况，在同一湿度条件下，随着温度减小 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_x$ 比值越大，表明

低温条件下有利于气粒之间转化。温度在 $7.5 \sim 12.5^{\circ}\text{C}$ 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 $50\% \sim 90\%$ 时 NH_3 和 NH_4^+ 的气固转化速度加快。因此温度在 $7.5 \sim 12.5^{\circ}\text{C}$ ，

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
$\text{NH}_4^+ + \text{K}^+ + \text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	$\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$	$y = 0.9x - 0.1$	$R^2 = 0.97$
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^-	$y = 0.1x + 0.0$	$R^2 = 0.22$
	$\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$	$y = 0.9x - 0.2$	$R^2 = 0.98$
NS-NH_4^+	$\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$	$y = 1.1x - 0.2$	$R^2 = 0.98$
	Cl^-	$y = 1.8x + 0.8$	$R^2 = 0.15$
	NO_3^-	$y = 0.9x + 0.3$	$R^2 = 0.94$
	$\text{NO}_3^- + \text{Cl}^-$	$y = 1.1x - 0.2$	$R^2 = 0.94$

1) 阴离子为 y 轴，阳离子为 x 轴

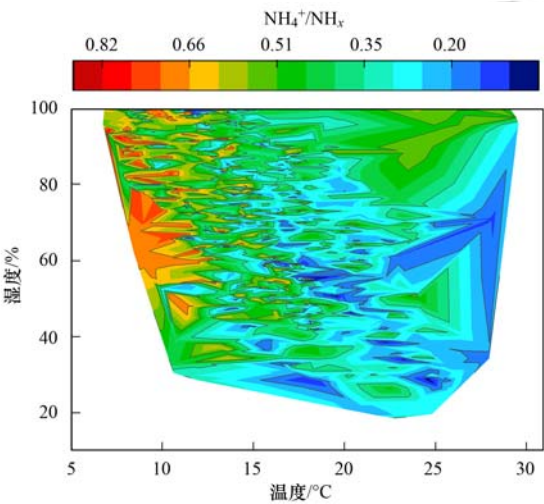


图 6 温度湿度与 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_x$ 变化特征

Fig. 6 Contour map of temperature and humidity plotted against $\text{NH}_4^+/\text{NH}_x$

湿度在 $50\% \sim 90\%$ 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 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 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 $(15.3 \pm 6.7) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $(11.3 \pm 7.8) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。 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 $\text{PM}_{2.5}$ 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^+ 、 $\text{PM}_{2.5}$ 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， $\text{NH}_4^+/\text{NH}_x$ 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， $\text{PM}_{2.5}$ 气溶胶的形成也随着升高。并且在低温、高湿（温度在 $7.5 \sim 12.5^{\circ}\text{C}$ ，湿度在 $50\% \sim 90\%$ ）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 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 ，还有少量的 Cl^- 结合形成 NH_4Cl 。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 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.

- 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 NH₃ 与 NO₂ 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 NH₃ 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 NH₃ 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 NH₃ 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 NH₄⁺ using NADP data [J]. *Atmospheric Environment, Part A, 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 PM₁₀ 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

- 数据分析南京北郊冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 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 $\text{PM}_{2.5}$ 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 $\text{PM}_{2.5}$ 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 $\text{PM}_{2.5}$ 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 $\text{PM}_{2.5}$ 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 $\text{PM}_{2.5}$ 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 $\text{PM}_{2.5}$ 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 $\text{PM}_{2.5}$ 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 $\text{PM}_{2.5}$ 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 $\text{PM}_{2.5}$ 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 $\text{PM}_{2.5}$ 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 $\text{PM}_{2.5}$ and their precursor gases during 2015 in an urban area of Beijing [J]. Environmental Science, 2017, **38**(4): 1307-1316.

CONTENTS

Vertical Distribution and Transport of PM _{2.5} During Heavy Pollution Events in the Jing-Jin-Ji Region	XIAO Zhi-mei, XU Hong, LI Peng, <i>et al.</i> (4303)
Source Apportionment of Air Pollutants for a Typical Pollution Event in Zhaoqing	CHANG Shu-cheng, LIAO Cheng-hao, ZENG Wu-tao, <i>et al.</i> (4310)
Diurnal Variations and Source Analysis of Water-soluble Compounds in PM _{2.5} During the Winter in Liaocheng City	YI Ya-nan, HOU Zhan-fang, MENG Jing-jing, <i>et al.</i> (4319)
Emission Characteristics of Exhaust PM and Its Carbonaceous Components from China III to China IV Diesel Vehicles in Shenyang ...	ZHAO Xue-yan, WANG Jing, ZHU Sheng-nan, <i>et al.</i> (4330)
Characteristics of Heavy Metal Pollutants of PM _{2.5} from Open Burning of Municipal Solid Waste (MSW) and the Associated Exposure Health Risks	CHENG Ke, JI Wan-wan, HAO Wei-wei, <i>et al.</i> (4337)
Size Distribution Characteristics and Inhalation Exposure of Particle-Bound PAHs in an Industrial City	WANG Juan, GUO Guan-lin, QIN Ning, <i>et al.</i> (4345)
High-frequency Evolution of Urban Atmospheric Ammonia and Ammonium and Its Gas-to-Particle Conversion Mechanism in Nanjing City	SHAO Sheng-cheng, CHANG Yun-hua, CAO Fang, <i>et al.</i> (4355)
Optical Absorption Properties of Brown Carbon Aerosols in Guangzhou	LI Zhu-jie, TAN Hao-bo, ZHENG Jun (4364)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient VOCs in Spring in Zhengzhou	ZHANG Yi-xiang, YIN Sha-sha, YUAN Ming-hao, <i>et al.</i> (4372)
Raw Materials and End Treatment-based Emission Factors for Volatile Organic Compounds (VOCs) from Typical Solvent Use Sources	LIANG Xiao-ming, CHEN Lai-guo, SUN Xi-bo, <i>et al.</i> (4382)
Source Profiles of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Typical Solvent-based Industries in Beijing	FANG Li, LIU Wen-wen, CHEN Dan-ni, <i>et al.</i> (4395)
Emission Characteristics of IVOCs from the Combustion of Residential Solid Fuels and the Impact of Burning Temperature	LU Ya-jing, FENG Yan-li, QIAN Zhe, <i>et al.</i> (4404)
Evaluation of MACC Reanalysis Ozone Data over China Using Ground-based and AIRS Satellite Observations	WANG Run-fang, MA Xiao-dan, ZHAO Tian-liang, <i>et al.</i> (4412)
Hydrolysis of COS over MgAl Mixed Oxides Derived from Hydrotalcites	WEI Zheng, ZHANG Xin, ZHANG Feng-lian, <i>et al.</i> (4423)
Chemical Characteristics and Ionic Sources of Precipitation in the Source Region of the Yangtze River	WANG Shao-yong, HE Xiao-bo, WU Jing-kui, <i>et al.</i> (4431)
Effects of Continuous Extreme Rainfall on Water Quality of the Dongjiang River Basin	CHE Rui, LIN Shu, FAN Zhong-ya, <i>et al.</i> (4440)
Correlation Analysis of Water Quality Between Lake Inflow and Outflow: A Case Study of Poyang Lake	HUANG Dong-ling, NI Zhao-kui, ZHAO Shuang, <i>et al.</i> (4450)
Spatio-temporal Distribution Characteristics of the Water Quality in the Jinze Reservoir and Its Inflow	LIU Ming-kun, TONG Jun, HU Bo, <i>et al.</i> (4461)
Temporal and Spatial Variations in the Conductivity in Different Media in Taihu Lake, China	WANG Rui, DAI Dan, ZHANG Chi, <i>et al.</i> (4469)
Uncertainty and Sensitivity Analysis of Phosphorus Model Parameters in Large Shallow Lakes	SHI Yuan-yuan, LI Yi-ping, CHENG Yue, <i>et al.</i> (4478)
Spatio-temporal Variations in Aquatic Vegetation Cover and the Potential Influencing Factors in Lake Hongze Based on MODIS Images	LI Na, SHI Kun, ZHANG Yun-lin, <i>et al.</i> (4487)
Distribution and Pollution Assessment of Nutrients in the Surface Sediments of a Macrophyte-Dominated Zone in Lake Taihu	ZHANG Jie, WANG Yuan-sheng, GUO Xi-ya, <i>et al.</i> (4497)
Composition and Distribution of Biodegradable Compounds in the Macrophyte Dominated Zone of Lake Taihu	QI Chuang, FANG Jia-qi, ZHANG Li-min, <i>et al.</i> (4505)
Temporal and Spatial Variation of Zooplankton Community Structure and Its Relationship with Environmental Factors in Dianshan Lake, Shanghai ...	DU Cai-li, YANG Li, ZHAO Yi, <i>et al.</i> (4513)
Geochemical Characteristics and Ecological Significance of Carbon Isotopes in Groundwater Under the Influence of Different Land Use Types in Karst Areas	REN Kun, PAN Xiao-dong, ZENG Jie, <i>et al.</i> (4523)
Temporal Response of Subterranean Karst Stream Hydrochemistry to Urbanization	YANG Ying-zeng, HE Shou-yang, WU Pan, <i>et al.</i> (4532)
Hydrochemical Characteristics of Karst Groundwater in the Mountains of Northern Bazhong City, China	TANG Jin-ping, ZHANG Qiang, HU Yang, <i>et al.</i> (4543)
Removal of Fe(II), Mn(II), and NH ₄ ⁺ -N by Using δ-MnO ₂ Coated Zeolite	MA Wen-jie, CHEN Tian-hu, CHEN Dong, <i>et al.</i> (4553)
Strengthening Effect of Different Cattail Pretreatment Methods on the Denitrification of Horizontal Subsurface Flow in a Constructed Wetland	XIONG Jia-qing, LU Xue-bin, ZHENG Yu-cong, <i>et al.</i> (4562)
Short-cut Nitrification Start-up and Optimization of Operating Conditions Under Different Control Strategies	LIU An-di, ZHAO Kai-liang, LIU Hong, <i>et al.</i> (4569)
Start-up of a Three-stage PN/A Granular Sludge Reactor for Treating Wastewater with High Concentrations of Ammonia	JI Xiao-qing, QI Ze-kun, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (4578)
Removal of Hydrogen Sulfide Produced in a Municipal WWTP Using a Biotrickling Filter with Polypropylene Rings as the Packing Material and Microbial Community Analysis	SUN Shi-hao, JIA Ti-pei, CHEN Kai-qi, <i>et al.</i> (4585)
Characteristics and Influencing Factors of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soils from Typical Industrial Areas of Chengdu	RAN Zong-xin, CHEN Jin-yu, WANG Ya-ting, <i>et al.</i> (4594)
Absorption Characterization and the Identification of Factors Influencing Five Organophosphate Esters in Water-Soil System	HE Ming-jing, YANG Zhi-hao, WEI Shi-qiang (4604)
Adsorption and Interaction of Cu ²⁺ and Pb ²⁺ on BS-12 Amphoteric Modified Bentonites	BU Shuai-bin, MENG Zhao-fu, Sambath Yek, <i>et al.</i> (4611)
Concentration Characteristics, Source Analysis, and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in a Peak-cluster Depression Area, Southeast of Yunnan Province	HONG Tao, KONG Xiang-sheng, YUE Xiang-fei (4620)
Cd Accumulation and Risk Assessment for Arable Soils in the Karst Region of Northern Luodian, Guizhou	TANG Qi-lin, LIU Xiu-ming, LIU Fang, <i>et al.</i> (4628)
Safe Utilization of Paddy Soils Lightly Polluted with Cadmium in Western Chongqing	LI Na, HE Hong-zhou, FENG Ai-xuan, <i>et al.</i> (4637)
Accumulation of Cd in Different Crops and Screening of Low-Cd Accumulation Cultivars	CHEN Xiao-hua, SHEN Gen-xiang, BAI Yu-jie, <i>et al.</i> (4647)
Absorption and Transportation of Selenium Nanoparticles in Wheat and Rice	WANG Ya-qi, ZHU Li-na, LI Kui, <i>et al.</i> (4654)
Effects of Microplastics on the Growth, Physiology, and Biochemical Characteristics of Wheat (<i>Triticum aestivum</i>)	LIAO Yuan-chen, Nazgul·Jahitbek, LI Mei, <i>et al.</i> (4661)
Regulation and Mechanism of a Dregs Biochar Matrix Combined with Maifanite on a Soil-Ryegrass System	XIAO Liang-liang, DING Yuan (4668)
Microbial Community Structure and the Distribution of Antibiotic Resistance Genes in Soil Contaminated by Sulfamethoxazole	ZHANG Hai-feng, SHI Ming-ming, SUN Yan-mei, <i>et al.</i> (4678)
Dynamics of Antibiotic Resistance Genes During the Municipal Solid Waste Leachate Treatment	HUANG Fu-yi, ZHOU Shu-yi-dan, YAN Yi-jun, <i>et al.</i> (4685)
Effects of Manure Application Rates on the Soil Carbon Fractions and Aggregate Stability	SHAO Hui-yun, LI Zi-yue, LIU Dan, <i>et al.</i> (4691)
Effects of Irrigation and Biochar Application on the Respiratory Temperature Sensitivity of Paddy Soil	ZHOU Peng, QI Le, NIU Hai-dong, <i>et al.</i> (4700)
Response of Soil CO ₂ Emissions to Straw-returning in Citrus/Mushroom Intercropping Systems	YOU Jing, NI Jiu-pai, HUANG Rong, <i>et al.</i> (4708)
Effects of Warming and Straw Application on Soil Microbial Biomass Carbon and Nitrogen and Bacterial Community Structure	ZHANG Ting-ting, CHEN Shu-tao, WANG Jun, <i>et al.</i> (4718)
Simulated Ozone Damage on Gross Primary Productivity (GPP) in a Winter Wheat Field	XU Jing-xin, ZHENG You-fei, WANG Sheng, <i>et al.</i> (4725)
Spatial and Temporal Variations in Fertilizer Use Across Prefecture-level Cities in China from 2000 to 2015	PAN Xiao-dong, LI Pin, FENG Zhao-zhong, <i>et al.</i> (4733)