

基于氮同位素的珠三角典型地区大气 PM_{2.5} 中 NH₄⁺ 来源解析

江明¹, 张子洋², 李婷婷², 林勃机², 张正恩², 廖彤¹, 袁鸾¹,
潘苏红³, 李军^{2*}, 张干²

1. 国家环境保护区域空气质量监测重点实验室/广东省生态环境监测中心, 广东 广州 510308;

2. 有机地球化学国家重点实验室, 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640;

3. 广东省科学院生态环境与土壤研究所, 广东 广州 5106501;

摘要: 铵根离子 (NH₄⁺) 可促进颗粒形成和吸湿长大, 是雾霾颗粒 (PM_{2.5}) 的重要组分, 但其源贡献尚不清楚。准确解析大气 NH₄⁺ 来源存在一定挑战。最近, 基于 NH₄⁺ 氮同位素 (δ¹⁵N) 的源解析方法被广泛应用到大气 NH₄⁺ 来源解析。以珠三角鹤山大气超级站为研究地点, 开展为期 1 年的大气 PM_{2.5} 样品采集, 选取了 53 个大气 PM_{2.5} 样品, 在分析了水溶性离子、有机碳、元素碳和无机元素的基础上, 测试了 NH₄⁺ 的 δ¹⁵N 值。结果表明, 鹤山站大气 NH₄⁺ 年均质量浓度为 (3.39±2.21) μg·m⁻³, 范围为 0.07—10.9 μg·m⁻³。NH₄⁺ 与阴离子物质的量比结果显示鹤山地区为富铵状态, 且随机森林模型结果表明, NH₄⁺ 对于鹤山地区 PM_{2.5} 的生成具有重要影响。大气颗粒物 δ¹⁵N-NH₄⁺ 范围为 -14.55‰—18.82‰, 其中冬季 δ¹⁵N-NH₄⁺ 变化最大 (-13.27‰—18.82‰), 夏季 δ¹⁵N-NH₄⁺ 变化最小 (-2.32‰—10.94‰)。贝叶斯源解析结果显示, 农业源 (畜牧和施肥) 和非农业源 (生物质燃烧、煤燃烧、机动车排放和废弃物) 对大气 NH₃ 的年均贡献分别为 36.26% 和 63.74%。在冬季重污染天时 (2021 年 1 月 6 日、1 月 12 日和 1 月 18 日), NH₄⁺ 浓度达全年峰值的同时, 非农业源排放占比也达全年最高水平, 最高达 90.80%, 其中机动车排放是非污染天的 2—4 倍, 显示化石燃料燃烧是导致冬季污染事件的重要原因。基于同位素源解析方法所得非农业源 NH₃ 排放贡献约为源清单方法所得结果的 7 倍, 源清单法可能严重低估了机动车等重要非农业源的排放贡献。为了进一步改善珠三角地区空气质量, 需要重视非农业源 NH₃ 的排放。

关键词: 珠三角; 鹤山大气超级站; PM_{2.5}; 铵根离子 (NH₄⁺); 氮同位素; 源解析

DOI: 10.16258/j.cnki.1674-5906.2022.09.014

中图分类号: Q948; X16

文献标志码: A

文章编号: 1674-5906 (2022) 09-1840-09

引用格式: 江明, 张子洋, 李婷婷, 林勃机, 张正恩, 廖彤, 袁鸾, 潘苏红, 李军, 张干, 2022. 基于氮同位素的珠三角典型地区大气 PM_{2.5} 中 NH₄⁺ 来源解析[J]. 生态环境学报, 31(9): 1840-1848.

JIANG Ming, ZHANG Ziyang, LI Tingting, LIN Boji, ZHANG Zhengeng, LIAO Tong, YUAN Luan, PAN Suhong, LI Jun, ZHANG Gan, 2022. Source apportionment of ammonium in atmospheric PM_{2.5} in the Pearl River Delta based on nitrogen isotope [J]. Ecology and Environmental Sciences, 31(9): 1840-1848.

氨 (NH₃) 作为活性氮的重要组成成分 (Gu et al., 2021), 是大气中重要的碱性气体 (王琛等, 2018), 能与酸性气体 (如 SO₂、NO_x) 等发生反应, 生成硫酸铵、硫酸氢铵、硝酸铵等二次无机气溶胶 (Renner et al., 2010; Huang et al., 2014; Gu et al., 2021), 是 PM_{2.5} 的重要组成部分, 对雾霾的形成具有重要的贡献。由于生成的铵盐颗粒物中, 铵根离子 (NH₄⁺) 的存在, 使得形成的颗粒物更具吸湿性及化学活性, 从而增大了高湿度天气下的重污染事件形成的机率 (Hodas et al., 2014; Ge et al., 2019)。此外, 具有高吸湿性的颗粒物更易吸附环境中的有毒有害物质, 经过人体皮肤或呼吸暴露, 对人体健

康产生危害。近年来, 由于中国严格控制 SO₂ 的排放, 由硫酸盐主导的大气污染也逐渐向硝酸盐污染转变, 未来通过减排 NO_x 和 NH₃ 来控制大气污染将是大势所趋 (Lü et al., 2022)。在全球大多数国家和地区, NH₃ 排放对 PM_{2.5} 的贡献也大于 NO_x 的排放 (Kirkby et al., 2011)。模型模拟结果显示, 在缓解 PM_{2.5} 污染方面, 控制 NH₃ 减排比控制 NO_x 减排更具成本效应, 这意味着通过控制 NH₃ 排放来缓解大气颗粒物污染是当前具有较高性价比的手段 (Gu et al., 2021)。

中国是世界上最大的 NH₃ 排放国, 2006 年, 中国 NH₃ 总排放量为 9.9 Tg, 最主要的排放源为农业

基金项目: 广东省重点领域研发计划项目 (2020B1111360003); 国家自然科学基金项目 (41977177)

作者简介: 江明 (1977 年生), 男, 高级工程师, 硕士, 主要研究方向环境空气质量监测与研究。E-mail: jm787@139.com

*通讯作者: 李军, 男, 研究员, 博士, 研究方向为环境地球化学。E-mail: junli@gig.ac.cn

收稿日期: 2022-08-18

源，其排放总量达到 8.5 Tg，占总排放量的 87%，其中畜禽粪便废弃物排放 5.3 Tg（占 54%），施用化肥排放 3.2 Tg（占 33%）（Huang et al., 2012）。中国不同区域，各排放源占比也有所不同，北京、上海、广州等城市地区，来自于垃圾处理和交通源排放相对较多，其平均排放量分别是其他地区的 12 倍和 7 倍，但是农业源 NH₃ 依然是城市大气的主要污染源，占比高达 70%—90%（Zhou et al., 2015; Yan et al., 2020）。由于计算排放因子时存在较大的不确定性，这种自下而上的源清单研究方法受到了诸多挑战，导致非农业源对城市的贡献可能被低估（Huang et al., 2012）。例如，基于实测研究发现，当前通过排放因子计算得出的机动车排放 NH₃ 的结果可能严重低估了其真实排放量（Huang et al., 2018a）。就城市大气而言，机动车排放 NH₃ 的总量可能被低估了 17 倍（Farren et al., 2020）。这些研究都表明农业排放是否主导当前城市地区大气 NH₃ 存在争论，非农业源的重要性不可忽视。

近年来，稳定氮（¹⁵N）同位素示踪法作为一种自上而下的研究方法，广泛应用于 NH₃ 和 NH₄⁺源解析领域（Felix et al., 2013, 2014）。主要污染源所排放的 NH₃ 具有独特的 $\delta^{15}\text{N}$ 指纹（Felix et al., 2017; Elliott et al., 2019; Bhattarai et al., 2021），可通过测定气体 NH₃ 或特定的 NH₄⁺的 $\delta^{15}\text{N}$ 值，计算各主要排放源对大气 NH₃ 和 NH₄⁺的相对贡献。例如，Berner et al. (2020) 通过测定 $\delta^{15}\text{N}$ -NH₃ 对 NH₃ 来源进行研究，发现非农业源对美国城市大气贡献高达 (55%±6%)。中国关于 NH₃ 和 NH₄⁺的 $\delta^{15}\text{N}$ 源解析研究大多数在中国北方城市进行，少数研究集中在南方地区。例如 Pan et al. (2016) 建立了大气 NH₃ 的 $\delta^{15}\text{N}$ -NH₄⁺源解析方法，揭示了化石燃料排放 NH₃ 是北京城市雾霾期的最大来源，其贡献比例高达 90%。与中国北方地区相比，珠三角地区的 PM_{2.5} 浓度水平相对较低，且城市中的 NH₃ 浓度也要普遍低于北方城市，但氨依然是珠三角大气颗粒物增高的最重要的成分之一（Yan et al., 2020）。为进一步控制珠三角大气颗粒物污染，提高空气质量，需对关键组分提出进一步的精准源解析认识，这为基于 $\delta^{15}\text{N}$ 技术的 NH₃/NH₄⁺来源解析提供了实际需求。

本研究旨在通过分析珠三角区域站——鹤山大气超级站的大气颗粒物样品，通过测定 $\delta^{15}\text{N}$ -NH₄⁺，基于贝叶斯模型来定量解析农业源与非农业源 NH₃ 对大气颗粒物中 NH₄⁺的相对贡献。研究结果将对珠三角区域大气细颗粒物污染形成机制以及控制策略的制定都具有重要的科学意义。

1 材料与方法

1.1 样品采集

PM_{2.5} 样品采集于广东省鹤山大气超级站 (22.7279°N, 112.9290°E)，该站位于鹤山市桃源镇花果山，属于珠江三角洲区域站点。采样时间从 2020 年 9 月 20 日—2021 年 9 月 15 日，每隔 6 天采集 1 次样品，每次采样时长为 24 h (09:00 开始)。采样器为撞击式大流量分级采样器 VSSSM-1 (上海新拓实验仪器有限公司)，采样流量为 1 000 L·min⁻¹。样品收集在石英滤膜上。石英滤膜在使用前使用铝箔包裹置于 450 °C 马弗炉中，预烧 4—6 h 以除去有机质及其他杂质，预烧后冷却至室温放入恒温恒湿箱中平衡 24 h，使用微量天平称重后待用。样品采集后，再次进行称重。采样前后称得的质量差即为所采集 PM_{2.5} 质量，最后保存于 -20 °C 冰箱中待测。

1.2 化学分析

1.2.1 水溶性离子分析

切取直径为 24 mm 的石英滤膜样品，置于 15 mL 离心管中，加入 7 mL 超纯水后放入冰水浴中，超声萃取 30 min。将超声萃取后的上清液使用 PTFE (孔径 0.22 μm) 滤膜过滤，收集滤液于干净的离心管中。然后再取 7 mL 超纯水加入放有滤膜的离心管中重复上次操作。将两次收集的滤液进行合并用于水溶性离子分析。采用瑞士万通 761 Compact 型离子色谱仪，分析阳离子 (Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺) 和阴离子 (Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻) 含量。每 10 个样品间隔测定 1 次标样，所有离子的相对偏差均小于 4%。

1.2.2 无机元素分析

无机元素分析采用 PE Eland 6000 型感应耦合等离子体质谱测定，测定元素主要有 Ag、As、Ba、Be、Cd、Co、Cr、Mn、Ni、Pb、Sb、Se、Sn、V、Zn、Ca、K 等 17 种。切取直径为 24 mm 的石英滤膜样品，置于经稀硝酸清洗且烘干的玻璃试管中，向试管中加入 12 mL 70%硝酸和 3 mL 65%高氯酸，浸没滤膜样品后进行混合。将混合液涡旋振荡均匀后，加热到 190 °C 反应至混合液变干，再加入 2 mL 15%硝酸，在 70 °C 下加热 1 h，待反应液冷却后转移至 15 mL 塑料离心管中，保存在 4 °C 恒温条件下待上机测定。每 10 个样品间隔测定 1 次空白试剂 (5%硝酸)。本研究所用仪器检出限为 0.01 ng·m⁻³，测量误差小于 5%。

1.2.3 有机碳 (OC) 和元素碳 (EC) 分析

颗粒物的 OC、EC 采用碳质气溶胶分析仪 (Sunset Laboratory Inc., USA) 测定。采用热光透射法，升温程序选用方法 NIOSH-870。在测定样品之

前,用不同浓度蔗糖标准溶液进行矫正。每测定 10 个样品间隔插入 1 个蔗糖标样以检测仪器是否稳定。本实验的 OC 和 EC 检测限分别为 $0.13 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $0.025 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

1.2.4 $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ 同位素测定及计算 $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_3$

NH_4^+ 同位素测定方法是基于一氧化二氮 (N_2O) 的同位素分析 (Liu et al., 2014; Pan et al., 2016; Liu et al., 2018)。滤液 (1.2.1 中合并的滤液) 中的 NH_4^+ 先通过次溴酸盐 (BrO^-) 氧化为亚硝酸盐 (NO_2^-), 然后在强酸条件下, 用羟胺 (NH_2OH) 将 NO_2^- 定量转化为 N_2O 。最终所产生的 N_2O 采用同位素质谱仪 (MAT253, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, America) 测试 ^{15}N 。样品相对于标准值的 $\delta^{15}\text{N}$ 值计算如下:

$$w_{(\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+)} = [(\frac{^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}})_{\text{sample}} / (\frac{^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}})_{\text{standard}} - 1] \times 1000\text{‰} \quad (1)$$

采用 IAEA N1、USGS25 和 USGS26 3 种国际参考标准进行标定, 测定的 $\delta^{15}\text{N}$ 标准偏差小于 0.3‰。 $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_3$ 值计算公式如下:

$$w_{(\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_3)} = w_{(\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+)} - \varepsilon_{(\text{NH}_4^+-\text{NH}_3)} \times (1-f) \quad (2)$$

式中:

$\varepsilon_{(\text{NH}_4^+-\text{NH}_3)}$ ——为同位素富集因子, 估算值为

+33‰ (Pan et al., 2016);

f ——初始 NH_3 转化为离子相的比例, 本文中的 f 值参考廖碧婷等 (2014) 测得的 $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 比值, 再经过计算得出。

1.3 模型分析

1.3.1 随机森林 (Random Forest) 模型

随机森林 (RF) 模型是由 Breiman 提出的一种基于多个决策树分类器的机器学习算法。通常采用 Bootstrap 重抽样技术, 抽取原始训练样本生成子集, 然后对每个 Bootstrap 样本进行决策树建模组成随机森林, 最终预测结果依据决策树投票得分而定 (Breiman, 2001)。RF 模型不仅应用于分类, 也可应用于回归分析, 能进一步探究各环境变量之间的相对重要性。本研究采用 “IncMSE” (即 Increase in Mean Squared Error) 重要性排序法, 以大气 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度作为被解释变量, 评估各环境变量对 $\text{PM}_{2.5}$ 的相对重要性。因此, 该值越大则表示该变量的重要性越大 (赵艳艳等, 2021)。

1.3.2 贝叶斯 (Bayesian) 同位素混合模型

采用 Bayesian 同位素混合模型确定不同 NH_3 排放源在总 NH_3 中所占的比例。将每个计算结果与

已知 $\delta^{15}\text{N}$ 端元值进行比较, 仅保留满足质量偏差 (0.5‰) 内的值。Bayesian 模型考虑的主要排放源包括生物质燃烧源、煤燃烧、机动车排放、施肥、畜牧和废弃物, 对应的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_3$ 端元值分别为 12‰ (Kawashima et al., 2011)、-2.5‰ (Felix et al., 2013)、-3.4‰ (Felix et al., 2013)、-50‰ (Liu et al., 2018)、-29.1‰ (Liu et al., 2018)、-37.8‰ (Liu et al., 2018)。

1.4 在线数据及气象资料

观测期间的 SO_2 、 NO_2 、 NO 等在线数据以及风速、风向、气压、气温、湿度、降水量、降水强度等数据均来自广东省鹤山大气超级站在线监测数据。

2 结果与讨论

2.1 NH_4^+ 的污染特征

在采样期间, 大气颗粒物中 NH_4^+ 的质量浓度范围为 $0.07 - 10.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 年均质量浓度为 $(3.39 \pm 2.21) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。与近十年前广州年均 NH_4^+ 浓度 $4.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 相比, 有明显的下降 (廖碧婷等, 2014)。最近的研究表明, 从 2001—2019 年期间, 广州市气溶胶中 NH_4^+ 浓度在二次无机气溶胶 (SIA) 中占比有逐渐上升的趋势 (Yan et al., 2020)。本研究中, 鹤山气溶胶 SIA 中 NH_4^+ 浓度占比高于 2019 年的广州地区。采用期间 NH_4^+ 浓度具有显著的季节变化特征, 呈现出冬季 > 秋季 > 春季 > 夏季的趋势, 其平均质量浓度分别为 (4.30 ± 2.49) 、 (3.58 ± 1.40) 、 (3.55 ± 2.33) 、 $(1.56 \pm 0.98) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (图 1 和表 1)。冬季气温低, 高浓度的 NH_4^+ 可能是低温下有利于 NH_3 分配到颗粒相 (Xiao et al., 2020)。冬季颗粒物污染阶段 NH_4^+ 浓度明显高于非污染阶段, 最高可相差 22 倍。虽然 NH_4^+ 浓度在冬季高于其他季节, 但其在 $\text{PM}_{2.5}$ 占比中反而较小, 仅占 6.72% (图 1), 这也说明, 在珠三角冬季低温干燥的环境下, 其他类型的污染物排放的加大, 如由于生物质燃烧导致的 OC 和 EC 的增加等, 是共同促成了珠三角冬季大气颗粒物的污染。近年来, 随机森林模型被广泛应用于解释大气污染的重要驱动因素等领域中 (Hou et al., 2022)。本研究应用随机森林模型探究了不同化学组分、气象因素和环境因子等对鹤山大气超级站一年期间 $\text{PM}_{2.5}$ 变化的作用, 结果显示 OC 的变化对珠三角 $\text{PM}_{2.5}$ 的生成具有最重要的影响, 印证了 OC 作为大气中主要的二次反应产物是 $\text{PM}_{2.5}$ 中重要的组成部分。此外, NO_3^- 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 等浓度的变化对珠三角 $\text{PM}_{2.5}$ 的生成也具有重要影响, 其中 NH_4^+ 对 $\text{PM}_{2.5}$ 生成的重要性仅次于 OC 和 NO_3^- , 高于 SO_4^{2-} 等环境变量 (图 2)。

研究表明, NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 反应时, 其反应顺序和产物与大气中 NH_4^+ 浓度有关。 NH_4^+ 先于

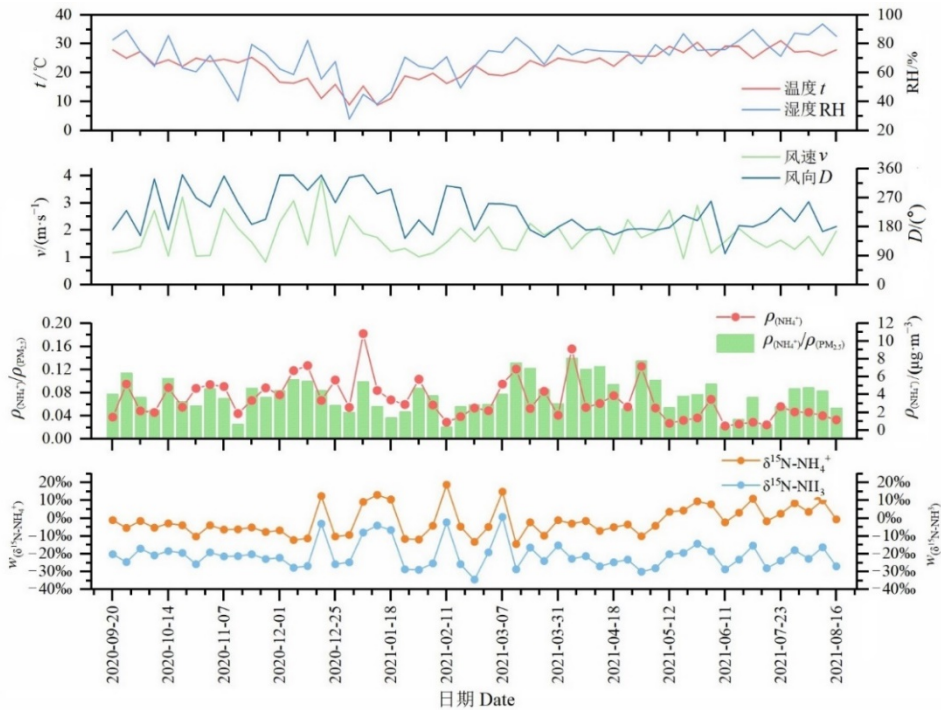


图 1 采样期间气象条件，NH₄⁺浓度及其在 PM_{2.5} 中占比，相应的 $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 和 $\delta^{15}\text{N-NH}_3$ 值
 Figure 1 Temperature, humidity, wind speed and direction, NH₄⁺ concentration and its proportion to PM_{2.5}, $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ and $\delta^{15}\text{N-NH}_3$ values during sampling periods

表 1 NH₄⁺与 NO₃⁻、SO₄²⁻相关性

Table 1 Correlation between NH₄⁺ and NO₃⁻, SO₄²⁻

采样时段 Period	NH ₄ ⁺ 与 NO ₃ ⁻ 的相关性 Correlation between NH ₄ ⁺ and NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺ 与 NO ₃ ⁻ 的相关性 SO ₄ ²⁻ Correlation between NH ₄ ⁺ and SO ₄ ²⁻
秋天 Autumn	$r^2=0.64; P<0.001$	$r^2=0.39; P=0.031$
冬天 Winter	$r^2=0.85; P<0.001$	$r^2=0.52; P<0.001$
春天 Spring	$r^2=0.76; P<0.001$	$r^2=0.55; P<0.001$
夏天 Summer	$r^2=0.34; P=0.076$	$r^2=0.36; P=0.065$
年均 Annual	$r^2=0.77; P<0.001$	$r^2=0.44; P<0.001$

SO₄²⁻发生反应，当 NH₄⁺浓度较低时，产物主要以 NH₄HSO₄ 为主，当 NH₄⁺较高时，NH₄⁺先与 SO₄²⁻反应生成 NH₄HSO₄，之后再迅速转化为(NH₄)₂SO₄，剩余的 NH₄⁺再与 NO₃⁻反应生成 NH₄NO₃。因此，常用 NH₄⁺与 2×SO₄²⁻+NO₃⁻物质的量浓度之比来表示大气中 NH₄⁺是否处于富余状态。本研究中该值年均比值大于 1，表明大气中 NH₄⁺为富余状态。此外与 2015、2017 年 (Huang et al., 2018b; Chang et al., 2019) 珠三角相关研究结果对比，本研究中冬

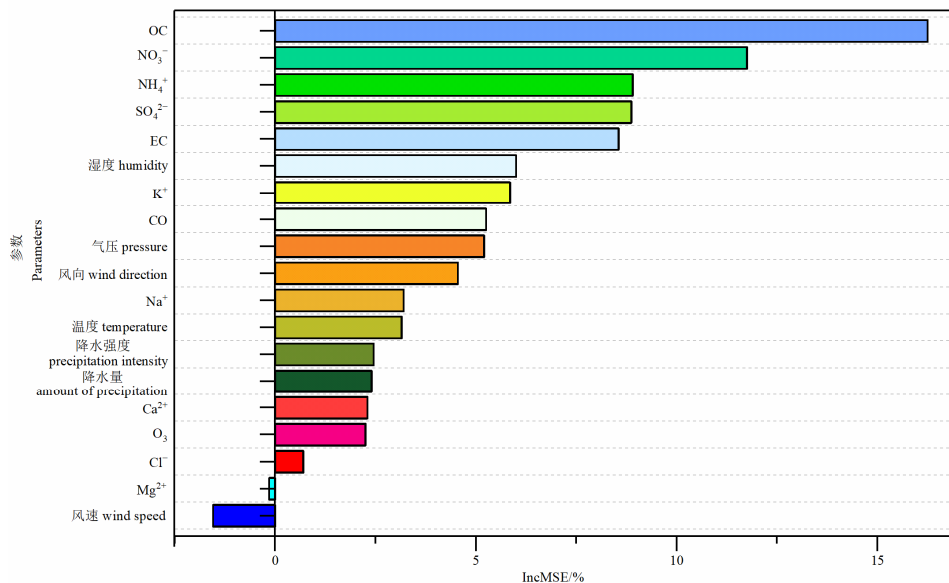


图 2 各因素对 PM_{2.5} 生成的作用 (来自随机森林解析结果)

Figure 2 Effects of various factors on the generation of PM_{2.5} (from Random Forest Analysis results)

季 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}>1$ 与其结果相一致,表明冬季污染期间,硝酸盐贡献大于硫酸盐。且本研究中年均 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比值大于 2015 年,显示了近年来中国对工业采取的一系列脱硫减排、产业结构升级等措施初见成效,以及机动车保有量急剧增加,双重作用最终导致大气中硝酸盐污染有明显提升。通过计算 NH_4^+ 与 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的相关系数(表 1),发现 NH_4^+ 与 NO_3^- 的相关性 ($r^2=0.77$; $P<0.001$) 高于 NH_4^+ 与 SO_4^{2-} 的相关性 ($r^2=0.44$; $P<0.001$),在冬季相关系数 r^2 更是高达 0.85 ($P<0.001$),表明冬季大气中颗粒物以 NH_4NO_3 为主。随着近年来 NH_4^+ 在 SIA 中占比逐年增加,在富铵状态下,冬季珠三角地区大气中污染物以 NH_4NO_3 为主,应控制大气中 NH_3 的主要来源,从而降低大气颗粒物中 NH_4^+ 浓度,进而减少冬季灰霾污染程度及爆发次数。

2.2 NH_4^+ 同位素特征及影响因素

采样期间 $\text{PM}_{2.5}$ 中 NH_4^+ 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值范围为 -14.55‰ — 18.82‰ , 年均值为 $-1.61\text{‰}\pm 8.04\text{‰}$ 。鹤山大气超级站 2020—2021 年间 NH_4^+ 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值与其他地区所得结果都具有可比性,浓度范围大致相当 (Pan et al., 2016)。季节变化趋势上,呈现出冬季颗粒物中 $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+$ 变化最大 (-13.27‰ — 18.82‰),夏季颗粒物中 $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+$ 的变化最小 (-2.32‰ — 10.94‰) 的特点,与北京冬季、夏季污染及非污染天研究的趋势相同 (Pan et al., 2016; Pan et al., 2018a)。结合上述冬季颗粒物中 NH_4^+ 浓度变化幅度大的特点,说明冬季 NH_3 来源更复杂,进而导致大气中 NH_3 的 $\delta^{15}\text{N}$ 分馏也更复杂。研究表明, $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+$ 通常随着 NH_4^+ 浓度增加有微弱的降低 (Xiao et al., 2020),本研究中 $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+$ 值与 NH_4^+ 浓度也呈现负相关关系 ($P=0.041$),说明污染天 ^{15}N 消耗与 NH_4^+ 的快速积累有关 (Pan et al., 2018b; Chang et al., 2019)。例如,在重污染天 2021 年 1 月 6 日, NH_4^+ 质量浓度达到最大值 $10.9\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度也达到采样期间的最大值 $110\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 其 $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+$ 为 9.19‰ , 与同月其他 $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+$ 相比达到最小值。 $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+$ 的变化差异可能表示为污染天与非污染天 NH_3 来源的不同或是 NH_3 转化到颗粒相 NH_4^+ 的速率不同。除此之外,随季节变化的污染源对 $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+$ 有明显影响。例如,来自于农业排放的 NH_3 浓度尤其受环境温度及施肥的影响 (Xiao et al., 2020)。在北方城市地区,冬季 NH_3 浓度提升可能由于居民燃煤或生物质燃料使用增多造成 (Meng et al., 2017)。在夏季,高温则利于大气颗粒中 NH_4NO_3 的分解,从而导致颗粒物中 NH_4^+ 的浓度降低 (Yan et al., 2020; 丁萌萌等, 2017)。

NH_3 的气粒转化不仅受酸性前体物影响,还受

气象条件影响 (尤其是温度),进而影响 $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+$ 值 (Yan et al., 2020),如在西安的研究发现,温度和 $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+$ 值呈显著相关 (庄志等, 2022)。在本研究中, $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+$ 值与温度、湿度等气象因素并未有明显的相关性 ($P>0.050$),只与冬季、夏季的温度变化有微弱相关 ($0.040<P<0.050$)。可能是由于广州属于亚热带季风气候,常年温暖多雨,温度湿度变化不大所致。但从图 1 可知,在 2020 年 12 月 20 日—2021 年 3 月 20 日之间,温度较低、相对湿度较小的时期, $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+$ 值变化剧烈。可能是由于该时间段风速也较低,大气处于静稳状态,污染物不易扩散,来自某种排放源的 NH_3 在当地发生聚集,故而导致 $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+$ 值也发生明显的变化。

2.3 基于 $\delta^{15}\text{N}$ 的 NH_3 来源解析

基于贝叶斯模型解析出的大气 NH_3 来源及其占比如图 3 所示。主要来源可分为两大类,农业源和非农业源;其中农业源占比 36.26%,包括畜牧 ($23.92\text{‰}\pm 15.34\text{‰}$) 和施肥 ($12.34\text{‰}\pm 5.86\text{‰}$);非农业源占比 63.74%,包括生物质燃烧 ($12.71\text{‰}\pm 3.63\text{‰}$),煤燃烧 ($14.70\text{‰}\pm 5.38\text{‰}$),机动车排放 ($14.24\text{‰}\pm 5.55\text{‰}$) 和废弃物 ($22.09\text{‰}\pm 12.48\text{‰}$),表明非农业源对珠三角地区影响更大。与中国其他地区相比,珠三角化石源 (机动车和燃煤) NH_3 占比低于北京城区 (37‰ — 52‰) (Pan et al., 2018a),一方面鹤山大气超级站为珠三角区域站,化石源 NH_3 贡献占比可能比城区低 (Pan et al., 2016; Bhattarai et al., 2020; Chen et al., 2022);另一方面,北方冬季取暖燃煤也是化石源排放高的原因之一。图 3 还显示了不同季节各排放源对大气中 NH_3 的平均贡献,可知源贡献变化明显。春季的农业源贡献最大 (占总排放源 40.44%),主要与春季播种大量使用氮肥有关。冬季非农业源贡献最大 (占总排放源 67.71%),尤其是冬季重污染期间 2021 年 1 月 6 日、1 月 12 日和 1 月 18 日,非农业源贡献分别为 88.20% (其中机动车排放贡献 31.20%,生物质燃烧贡献 27.70%,煤燃烧贡献 15.10%,废弃物贡献 13.20%)、90.80% (其中机动车排放贡献 39.40%,煤燃烧贡献 35.60%,生物质燃烧贡献 14.40%,废弃物贡献 1.40%)、86.30% (机动车排放贡献 37.20%,生物质燃烧贡献 26.80%,煤燃烧贡献 16.80%,废弃物贡献 5.50%)。与清洁天期间相比,重污染期间非农业源贡献占比增加 1.5—2.5 倍,其中机动车排放贡献增加更显著,是非污染期的 2—4 倍。图 4 显示了全年颗粒物中 NH_4^+ 浓度与相对应的大气 NH_3 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值,冬季污染期间 NH_4^+ 浓度也达到全年的峰值,其 $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_3$ 值对应为 -10‰ — -2.5‰ ,均在化石燃料 (机动车排放、燃煤排放) 端元值区间内。

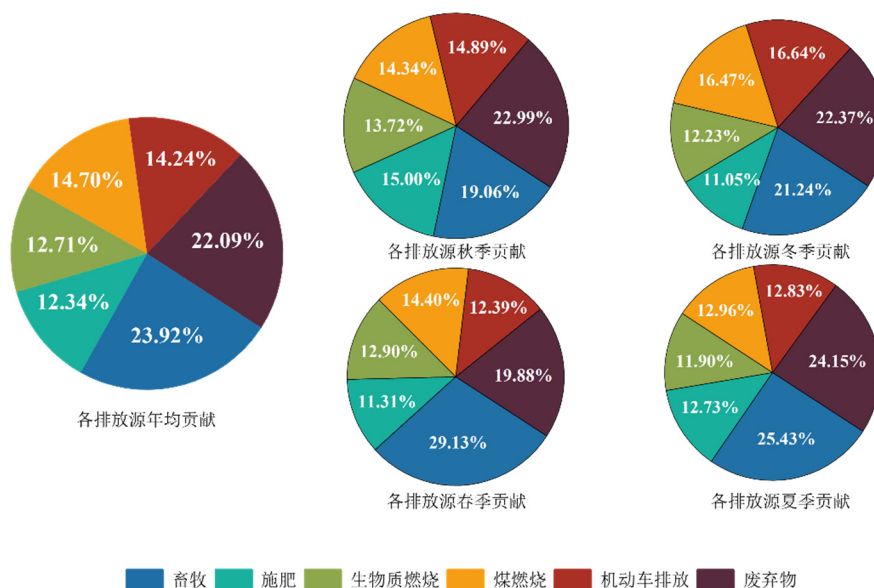
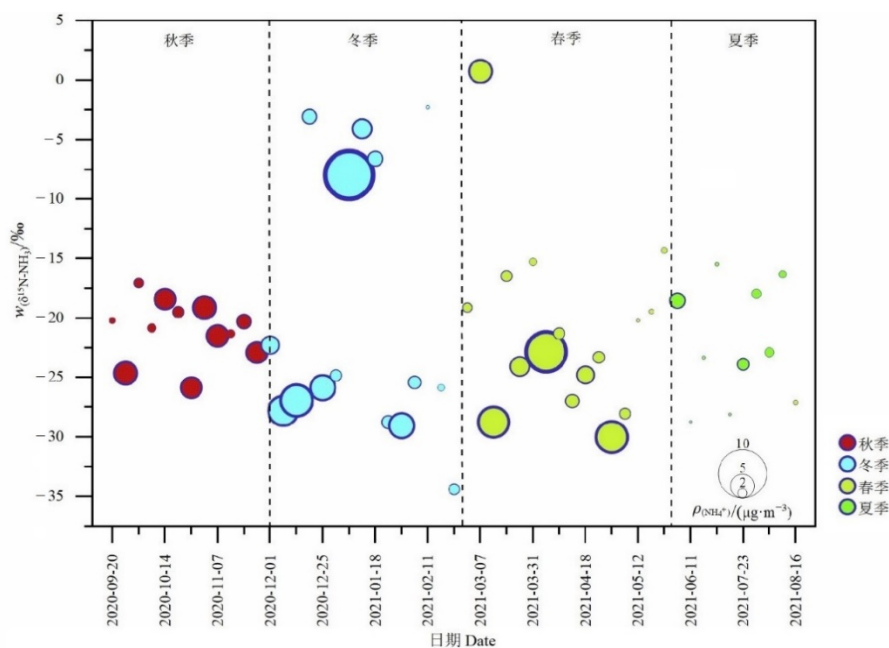


图3 各排放源年均及各季贡献占比

Figure 3 Annual and quarterly contribution of each emission source

图4 不同季节 NH₄⁺浓度与 $\delta^{15}\text{N-NH}_3$ 值关系Figure 4 Relationship between NH₄⁺ concentration and $\delta^{15}\text{N-NH}_3$ in different seasons

同位素数值及源解析结果均表明，导致珠三角大气颗粒物重污染形成的主要原因，是在天气扩散条件不利的条件下，本地化石燃料燃烧排放污染物累积所致，其中机动车排放为主要污染源。此外，在北京灰霾时期，来自于化石燃料（化石燃料=机动车排放+煤燃烧）燃烧 NH₃ 的贡献也发生剧烈增长，最高占比达 90%（Pan et al., 2016）。这些结果都说明，在中国的超大型城市或者城市群，大量来自于机动车尾气排放的 NH₃，是在不利于污染扩散的天气条件下大气颗粒物爆发式增长的重要原因。

源清单法是估算污染物排放量的常用方法，在以往的研究中，大气 NH₃ 的来源主要通过源清单方法估算的，为中国区域大气 NH₃ 治理提供了重要的科学依据，但其缺点是缺乏校验手段。据文献资料显示，基于源清单法的北京、上海和珠三角非农业源 NH₃ 的贡献比例分别为 36%、44%和 11%（尹沙沙等，2010；沈兴玲等，2014）。图 5 对比了文献资料关于北京、上海和珠三角地区基于同位素方法和基于源清单方法所得的非农业源 NH₃ 所占比例。如图所示，北京和上海地区同位素法所得非农业源占

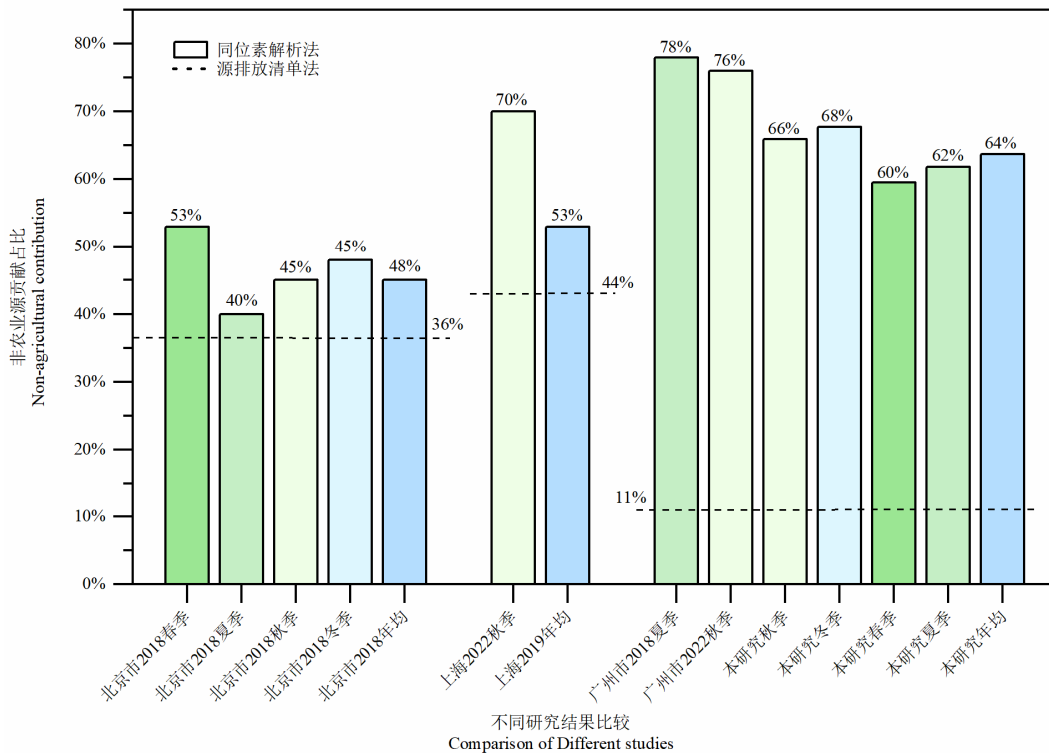


图 5 中国典型区域基于同位素方法和源清单方法的非农业源贡献对比

Figure 5 Comparison of NH₃ from non-agricultural sources based on isotope and source inventory methods in typical regions of China

比高于源清单法所得结果 (Pan et al., 2016; Chang et al., 2019; Bhattarai et al., 2020; Zhang et al., 2020; Wu et al., 2022), 特别是在珠三角地区, 基于 $\delta^{15}\text{N}$ 同位素法的结果约为基于排放清单法结果的 7 倍, 显示了排放清单法可能严重低估了汽车尾气等重要非农业源 NH₃ 的排放, 不利于区域灰霾治理政策的制定。未来在测量各主要污染源排放因子时, 需同时测量其同位素值, 完善各污染源排放 NH₃ 的 $\delta^{15}\text{N}$ 端元值, 实现基于“自下而上”NH₃ 排放清单法和“自上而下”的同位素法相互校验, 提出精准的污染物源排放清单。

3 结论

(1) 2020 年 8 月—2021 年 8 月期间, 珠三角鹤山大气超级站 PM_{2.5} 中 NH₄⁺年平均质量浓度为 (3.39±2.21) μg·m⁻³; 具有较明显的季节变化特征, 表现为冬季>秋季>春季>夏季; 冬季重污染时期, NH₄⁺浓度最高可达非污染期的 22 倍。

(2) 采样期间 PM_{2.5} 中的 $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 范围为 -14.55‰—18.82‰, 年均值为 -1.61‰±8.04‰; 冬季 $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 值变化较大 (-13.27‰—18.82‰), 夏季变化较小 (-2.32‰—10.94‰)。

(3) 基于同位素的源解析结果显示, 农业源占比 36.26%, 非农业源占比 63.74%; 农业源主要包

括畜牧 (23.92%±15.34%) 和施肥 (12.34%±5.86%), 非农业源主要包括生物质燃烧 (12.71%±3.63%)、煤燃烧 (14.70%±5.38%)、机动车排放 (14.24%±5.55%) 和废弃物 (22.09%±12.48%)。

(4) 在冬季重污染期间 (2021 年 1 月 6 日、1 月 12 日和 1 月 18 日), 非农业源排放贡献达到全年峰值, 分别为 88.20%、90.80%、86.30%, 且重污染期间机动车排放贡献是非污染期的 2—4 倍, 表明化石燃料燃烧是导致系列污染事件发生的最主要原因。

(5) 与基于排放因子的排放清单源解析法比较, 基于 $\delta^{15}\text{N}$ 同位素源解析法所得的珠三角非农业排放 NH₃ 贡献约为排放清单法的 7 倍, 显示排放清单法可能严重低估了机动车等重要非农业源 NH₃ 的排放, 非农业源排放因子亟待修正。

参考文献:

- BERNER A H, DAVID FELIX J, 2020. Investigating ammonia emissions in a coastal urban airshed using stable isotope techniques [J]. *Science of the Total Environment*, 707: 134952.
- BHATTARAI N, WANG S X, PAN Y P, et al., 2021. $\delta^{15}\text{N}$ -stable isotope analysis of NH₃: An overview on analytical measurements, source sampling and its source apportionment [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 15(6): 49-59.
- BHATTARAI N, WANG S X, XU Q C, et al., 2020. Sources of gaseous NH₃ in urban Beijing from parallel sampling of NH₃ and NH₄⁺ their nitrogen

- isotope measurement and modeling [J]. *Science of the Total Environment*, 747: 141361.
- BREIMAN L, 2001. Random forests [J]. *Machine Learning*, 45(1): 5-32.
- CHANG D, WANG Z, GUO J, et al., 2019. Characterization of organic aerosols and their precursors in southern China during a severe haze episode in January 2017 [J]. *Science of the Total Environment*, 691: 101-111.
- CHANG Y H, ZOU Z, ZHANG Y L, et al., 2019. Assessing contributions of agricultural and nonagricultural emissions to atmospheric ammonia in a Chinese megacity [J]. *Environmental Science & Technology*, 53(4): 1822-1833.
- CHEN Z X, PEI C L, LIU J W, et al., 2022. Non-agricultural source dominates the ammonium aerosol in the largest city of South China based on the vertical $\delta^{15}\text{N}$ measurements [J]. *Science of the Total Environment*, 848: 157750.
- ELLIOTT E M, YU Z J, COLE A S, et al., 2019. Isotopic advances in understanding reactive nitrogen deposition and atmospheric processing [J]. *Science of the Total Environment*, 662: 393-403.
- FARREN N J, DAVISON J, ROSE R A, et al., 2020. Underestimated ammonia emissions from road vehicles [J]. *Environmental Science & Technology*, 54(24): 15689-15697.
- FELIX J D, ELLIOTT E M, GAY D A., 2017. Spatial and temporal patterns of nitrogen isotopic composition of ammonia at U.S. ammonia monitoring network sites [J]. *Atmospheric Environment*, 150: 434-442.
- FELIX J D, ELLIOTT E M, GISH T J, et al., 2013. Characterizing the isotopic composition of atmospheric ammonia emission sources using passive samplers and a combined oxidation-bacterial denitrifier approach [J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 27(20): 2239-46.
- FELIX J D, ELLIOTT E M, GISH T, et al., 2014. Examining the transport of ammonia emissions across landscapes using nitrogen isotope ratios [J]. *Atmospheric Environment*, 95: 563-570.
- GE B Z, XU X B, MA Z Q, et al., 2019. Role of ammonia on the feedback between AWC and inorganic aerosol formation during heavy pollution in the North China Plain [J]. *Earth and Space Science*, 6(9): 1675-1693.
- GU B J, ZHANG L, VAN DINGENEN R, et al., 2021. Abating ammonia is more cost-effective than nitrogen oxides for mitigating PM_{2.5} air pollution [J]. *Science*, 374(6568): 758-762.
- HODAS N, SULLIVAN A P, SKOG K, et al., 2014. Aerosol liquid water driven by anthropogenic nitrate: implications for lifetimes of water-soluble organic gases and potential for secondary organic aerosol formation [J]. *Environmental Science & Technology*, 48(19): 11127-36.
- HOU L L, DAI Q L, SONG C B, et al., 2022. Revealing drivers of haze pollution by explainable machine learning [J]. *Environmental Science & Technology*, 9(2): 112-119.
- HUANG C, HU Q Y, LOU S R, et al., 2018a. Ammonia emission measurements for light-duty gasoline vehicles in China and implications for emission modeling [J]. *Environmental Science & Technology*, 52(19): 11223-11231.
- HUANG R J, ZHANG Y L, BOZZETTI C, et al., 2014. High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China [J]. *Nature*, 514(7521): 218-22.
- HUANG X F, ZOU B B, HE L Y, et al., 2018b. Exploration of PM_{2.5} sources on the regional scale in the Pearl River Delta based on ME-2 modeling [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(16): 11563-11580.
- HUANG X, SONG Y, LI M M, et al., 2012. A high-resolution ammonia emission inventory in China [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 26(1): GB1030-1-GB1030.
- KAWASHIMA H, KURAHASHI T, 2011. Inorganic ion and nitrogen isotopic compositions of atmospheric aerosols at Yurihonjo, Japan: Implications for nitrogen sources [J]. *Atmospheric Environment*, 45(35): 6309-6316.
- KIRKBY J, CURTIUS J, ALMEIDA J, et al., 2011. Role of sulphuric acid, ammonia and galactic cosmic rays in atmospheric aerosol nucleation [J]. *Nature*, 476(7361): 429-33.
- LIU D W, FANG Y T, TU Y, et al., 2014. Chemical method for nitrogen isotopic analysis of ammonium at natural abundance [J]. *Analytical Chemistry*, 86(8): 3787-92.
- LIU J W, DING P, ZONG Z, et al., 2018. Evidence of Rural and Suburban Sources of Urban Haze Formation in China: A case study from the Pearl River Delta Region [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 123(9): 4712-4726.
- LÜ S J, WANG F L, WU C, et al., 2022. Gas-to-Aerosol Phase Partitioning of Atmospheric Water-Soluble Organic Compounds at a Rural Site in China: An Enhancing Effect of NH₃ on SOA Formation [J]. *Environmental Science & Technology*, 56(7): 3915-3924.
- MENG W J, ZHONG Q R, YUN X, et al., 2017. Improvement of a global high-resolution ammonia emission inventory for combustion and industrial sources with new data from the residential and transportation sectors [J]. *Environmental Science & Technology*, 51(5): 2821-2829.
- PAN Y P, TIAN S L, LIU D W, et al., 2016. Fossil fuel combustion-related emissions dominate atmospheric ammonia sources during severe haze episodes: evidence from ¹⁵N-Stable Isotope in size-resolved aerosol ammonium [J]. *Environmental Science & Technology*, 50(15): 8049-56.
- PAN Y P, TIAN S L, LIU D W, et al., 2018a. Source apportionment of aerosol ammonium in an ammonia-rich atmosphere: an isotopic study of summer clean and hazy days in urban Beijing [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 123(10): 5681-5689.
- PAN Y P, TIAN S L, LIU D W, et al., 2018b. Isotopic evidence for enhanced fossil fuel sources of aerosol ammonium in the urban atmosphere [J]. *Environment Pollution*, 238: 942-947.
- RENNER E, WOLKE R, 2010. Modelling the formation and atmospheric transport of secondary inorganic aerosols with special attention to regions with high ammonia emissions [J]. *Atmospheric Environment*, 44(15): 1904-1912.
- WU C, LÜ S J, WANG F L, et al., 2022. Ammonia in urban atmosphere can be substantially reduced by vehicle emission control: A case study in Shanghai, China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 126: 754-760.
- XIAO H W, WU J F, LUO L, et al., 2020. Enhanced biomass burning as a source of aerosol ammonium over cities in central China in autumn [J]. *Environment Pollution*, 266(Part 3): 115278.
- YAN F H, CHEN W H, JIA S G, et al., 2020. Stabilization for the secondary species contribution to PM_{2.5} in the Pearl River Delta (PRD) over the past decade, China: A meta-analysis [J]. *Atmospheric Environment*, 242: 117817.
- ZHANG Y, BENEDICT K B, TANG A, et al., 2020. Persistent nonagricultural and periodic agricultural emissions dominate sources of ammonia in urban Beijing: Evidence from ¹⁵N Stable Isotope in vertical profiles [J]. *Environmental Science & Technology*, 54(1): 102-109.
- ZHOU Y, CHENG S Y, LANG J L, et al., 2015. A comprehensive ammonia emission inventory with high-resolution and its evaluation in the Beijing-Tianjin-Hebei (BTH) region, China [J]. *Atmospheric Environment*, 106: 305-317.
- 丁萌萌, 周健楠, 刘保献, 等, 2017. 2015年北京城区大气 PM_{2.5} 中 NH₄⁺、NO₃⁻、SO₄²⁻ 及前体气体的污染特征 [J]. *环境科学*, 38(4): 1307-1316.
- DING M M, ZHOU J N, LIU B X, et al., 2017. Pollution characteristics of NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻ in PM_{2.5} and Their Precursor Gases During 2015 in an Urban Area of Beijing [J]. *Environmental Science*, 38(4): 1307-1316.
- 廖碧婷, 吴兑, 常越, 等, 2014. 广州地区 SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ 与相关气体污染特征研究 [J]. *环境科学学报*, 34(6): 1551-1559.

- LIAO B T, WU D, CHANG Y, et al., 2014. Characteristics of particulate SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ and related gaseous pollutants in Guangzhou [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 34(6): 1551-1559.
- 沈兴玲, 尹沙沙, 郑君瑜, 等, 2014. 广东省人为源氨排放清单及减排潜力研究[J]. *环境科学学报*, 34(1): 43-53.
- SHEN X L, YIN S S, ZHENG J Y, et al., 2014. Anthropogenic ammonia emission inventory and its mitigation potential in Guangdong Province [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 34(1): 43-53.
- 王琛, 尹沙沙, 于世杰, 等, 2018. 河南省 2013 年大气氨排放清单建立及分布特征[J]. *环境科学*, 39(3): 1023-1030.
- WANG C, YIN S S, YU S J, et al., 2018. A 2013-based atmospheric ammonia emission inventory and its characteristic of spatial distribution in Henan Province [J]. *Environmental Science*, 39(3): 1023-1030.
- 尹沙沙, 郑君瑜, 张礼俊, 等, 2010. 珠江三角洲人为氨源排放清单及特征[J]. *环境科学*, 31(5): 1146-1151.
- YIN S S, ZHENG J Y, ZHANG L J, et al., 2010. Anthropogenic ammonia emission inventory and characteristics in the Pearl River Delta Region [J]. *Environmental Science*, 31(5): 1146-1151.
- 赵艳艳, 张晓平, 陈明星, 等, 2021. 中国城市空气质量的区域差异及归因分析[J]. *地理学报*, 76(11): 2814-2829
- ZHAO Y Y, ZHANG X P, CHEN M X, et al., 2021. Regional differences and attribution analysis of urban air quality in China [J]. *Acta Geographica Sinica*, 76(11): 2814-2829.
- 庄志, 胡婧, 罗笠, 等, 2022. 利用 NH_4^+ 浓度及其同位素值分析西安污染物来源[J]. *应用化工*, 51(5): 1351-1355, 1359.
- ZHUANG Z, HU Q, LUO L, et al., 2022. Using NH_4^+ concentration and its isotope value to analyze the source of pollutants in Xi'an [J]. *Applied Chemical Industry*, 51(5): 1351-1355, 1359.

Source Apportionment of Ammonium in Atmospheric $\text{PM}_{2.5}$ in the Pearl River Delta Based on Nitrogen Isotope

JIANG Ming¹, ZHANG Ziyang², LI Tingting², LIN Boji², ZHANG Zhengen², LIAO Tong¹, YUAN Luan¹, PAN Suhong³, LI Jun^{2*}, ZHANG Gan²

1. National Key Laboratory for Regional Air Quality Monitoring of Environmental Protection/Guangdong Ecological Environment Monitoring Center, Guangzhou 510308, P. R. China;
2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, P. R. China;
3. Institute of Eco-environmental and Soil Sciences, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, P. R. China

Abstract: Ammonium (NH_4^+) could promote particle formation and hygroscopic growth and is an important component of fine particles ($\text{PM}_{2.5}$), but its source contribution is still unclear. There are some challenges in accurately analyzing the source of atmospheric NH_4^+ . In recent years, the source apportionment method based on nitrogen isotope has been widely applied to the source apportionment of atmospheric NH_4^+ . In this study, Heshan atmospheric super-station in the Pearl River Delta was selected as the research site to carry out a one-year collection of atmospheric $\text{PM}_{2.5}$ samples. A total of 53 atmospheric $\text{PM}_{2.5}$ samples were selected. Based on the analysis of water-soluble ions, organic carbon, elemental carbon and inorganic elements, the $\delta^{15}\text{N}$ value of ammonium was tested. The results showed that the annual average concentration of ammonium at Heshan station was $(3.39 \pm 2.21) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, ranging from 0.07 to $10.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. The results of the molar ratio of ammonium to anions showed that Heshan region was rich in ammonium, and the results of random forest model showed that NH_4^+ had an important effect on the formation of $\text{PM}_{2.5}$ in Heshan region. The $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+$ value in atmospheric particulate matter ranged from -14.55‰ to 18.82‰ , with the largest variation in winter (-13.27‰ – 18.82‰) and the smallest variation in summer (-2.32‰ – 10.94‰). The source apportionment results analyzed by Bayesian model showed that the average annual contributions of agricultural sources (livestock and fertilizer) and non-agricultural sources (biomass combustion, coal combustion, vehicle emissions and waste) to atmospheric NH_3 were 36.26% and 63.74% respectively. During the heavily polluted days in winter (January 6, January 12 and January 18, 2021), while the NH_4^+ concentration reached the peak of the whole year, the proportion of non-agricultural source emissions also reached the highest level of the whole year, up to 90.80%. Among them, the emission of vehicles was 2–4 times that of the clean days, indicating that fossil fuel combustion was an important cause of pollution events in winter. The contribution of NH_3 emission from non-agricultural sources based on isotope source analysis method was about 7 times that of the emission inventory method. The emission inventory method may seriously underestimate the emission contribution of important non-agricultural sources such as vehicles. In order to further improve the air quality in the Pearl River Delta, it is necessary to pay attention to the emission of NH_3 from non-agricultural sources.

Keywords: Pearl River Delta; Heshan atmospheric super-station; $\text{PM}_{2.5}$; ammonium; nitrogen isotope; source apportionment