

# 基于离轴积分腔输出光谱对泰州大气 NH<sub>3</sub> 浓度观测与分析

张国贤<sup>1,2</sup>, 胡仁志<sup>1\*</sup>, 谢品华<sup>1,2,3,4</sup>, 王凤阳<sup>1</sup>, 王怡慧<sup>1,2</sup>,  
童金钊<sup>1</sup>, 陈仕意<sup>5</sup>, 李姝乐<sup>5</sup>, 邱婉怡<sup>5</sup>, 刘文清<sup>1,2,3,4</sup>

1. 中国科学院环境光学与技术重点实验室, 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031
2. 中国科学技术大学科学岛分院, 安徽 合肥 230026
3. 中国科学院区域大气环境研究卓越创新中心, 福建 厦门 361000
4. 中国科学院大学资源与环境学院, 北京 100049
5. 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京大学环境科学与工程学院, 北京 100871

**摘要** 氨(NH<sub>3</sub>)是大气中活性氮最主要的还原形式,是形成二次无机铵盐的重要气态前体物。在中国极度污染条件下,这些铵盐可占PM<sub>2.5</sub>质量的40%~60%。NH<sub>3</sub>污染不仅影响全球的光辐射强度,而且会加剧大气光化学污染。目前,城市地区氨气来源仍存在一定争议。为研究泰州地区NH<sub>3</sub>污染情况,并深入了解NH<sub>3</sub>的来源。2018年6月6日至15日,基于离轴积分腔输出光谱技术,开展了夏季泰州地区大气NH<sub>3</sub>浓度的连续观测。其他污染物浓度(如NH<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)同步进行测量。观测点位距离交通枢纽300 m,观测期间NH<sub>3</sub>的平均浓度为25.1±4.5 μg·m<sup>-3</sup>,相比国内外其他城市,该地区NH<sub>3</sub>污染处于较高水平。白天与夜间NH<sub>3</sub>浓度均值无明显差异,但总体呈现白天降低夜晚升高的趋势。夜间温差大,大气边界层较为稳定,是污染物得以累积的原因之一;晨间NH<sub>3</sub>浓度急剧升高,主要考虑为夜间沉积在水汽中的NH<sub>x</sub>(气态NH<sub>3</sub>与颗粒态NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)的蒸发所带来。随着光照进一步增强,环境水汽中NH<sub>x</sub>的蒸发逐渐结束,光化学反应过程逐渐占据主导,NH<sub>3</sub>浓度上涨速度缓慢,逐渐趋于平衡,并在之后出现迅速下降。在湿度较大的夜间,NH<sub>x</sub>的沉积过程更加明显。结合观测期间的气象参数以及与常规污染物的相关性,讨论了泰州地区的污染物变化趋势及污染水平。结果表明,大部分日期交通排放对泰州地区NH<sub>3</sub>浓度影响较小,仅6月7日早高峰期NH<sub>3</sub>与NO<sub>x</sub>, CO相关性较好,R<sup>2</sup>分别为0.740与0.911,推测当日交通排放影响较大,交通源是NH<sub>3</sub>的重要局地源。进一步进行了后向轨迹分析,比较了观测期间不同气团所导致的污染物浓度变化。结合观测结果分析可知,观测点西北方向工业园区污染排放可能是导致6月10日夜间污染事件的重要原因。

**关键词** 氨气; 排放源; 后向轨迹; 蒸发效应

**中图分类号:** O433.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)02-0360-08

## 引言

氨(NH<sub>3</sub>)是大气中活性氮最主要的还原形式,是形成二次无机铵盐的重要气态前体物<sup>[1-2]</sup>。作为一种碱性气体,NH<sub>3</sub>可与大气中的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>等反应,生成粒径小于2.5 μm的气溶胶粒子(例如NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)<sup>[1,3]</sup>。在中国极度污染条件下,这些铵盐可占

PM<sub>2.5</sub>质量的40%~60%<sup>[4]</sup>。NH<sub>3</sub>污染将对全球的光辐射强度有所影响,且会加剧大气光化学污染。

大气NH<sub>3</sub>的来源分为自然来源与人为来源。人为来源包括农业实践、牲畜、运输和工业活动<sup>[5-7]</sup>等,森林火灾和土壤排放<sup>[9]</sup>则为自然来源。其中,农业排放是大气NH<sub>3</sub>的主要来源。20世纪八九十年代后,人们在汽油中加入三项催化剂,在降低NO<sub>x</sub>排放的同时,也使城市环境NH<sub>3</sub>的排放增加。一些研究表明,交通排放是城市环境中大气NH<sub>3</sub>的主

收稿日期: 2020-01-02, 修订日期: 2020-04-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(91644107, 61575206, U19A2044)和国家重点研发计划项目(2017YFC0209401, 2017YFC0209403, 2017YFC0209902)资助

作者简介: 张国贤, 1996年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所硕士研究生 e-mail: gxzhang@aiofm.ac.cn

\* 通讯作者 e-mail: rzhu@aiofm.ac.cn

要来源<sup>[1,8-9]</sup>。也存在一些证据表明,交通排放对大气 NH<sub>3</sub> 带来的影响较小,几乎可忽略不计<sup>[10-11]</sup>。目前,城市地区氨气来源仍存在一定争议<sup>[12]</sup>。深入了解大气 NH<sub>3</sub> 的来源,有助于制定有效的排放控制政策,缓解 PM<sub>2.5</sub> 污染。因此, NH<sub>3</sub> 受到了国内外研究人员的广泛关注,并已开展了多项测量研究工作。

Saraswati 等<sup>[8]</sup>采用化学发光法对印度新德里地区 NH<sub>3</sub> 的浓度进行了测量,并结合 PSCF 模型与 CWT 模型,分析了新德里地区 NH<sub>3</sub> 的潜在源区; Sutton 等<sup>[5]</sup>分析了机动车引入三项催化剂后,NO 的过量还原对城市大气 NH<sub>3</sub> 的显著贡献。国内许多学者也开展了一系列针对 NH<sub>3</sub> 浓度的研究工作, Li 等<sup>[13]</sup>研究了夏季青岛地区 NH<sub>3</sub> 与硝酸、亚硝酸之间的关系,并分析了土壤释放与降雨的竞争关系对 NH<sub>3</sub> 浓度的影响。Teng 等<sup>[12]</sup>针对青岛城市地区冬季氨气来源开展研究,探究了交通排放对中国北方地区大气 NH<sub>3</sub> 浓度的影响。上述测量实验,对评估城市污染水平与分析 NH<sub>3</sub> 的来源,具有重要意义,但目前针对中国长三角地区开展的研究较少,长三角地区氨气的可能来源仍不明确。

介绍了 2018 年 6 月 6 日至 15 日观测期间江苏省泰州市开展的大气观测活动的结果,结合观测期间的常规污染物浓度及常规气象参数,讨论了泰州地区 NH<sub>3</sub> 的污染水平与变化特点,并探究其来源,结果可为我国区域大气污染联防联控和跨区大气污染联防联控提供科学依据。

## 1 实验部分

### 1.1 系统介绍

采用 Los Gatos Research 公司的 NH<sub>3</sub> 分析仪 (Model 911-0016) 对 NH<sub>3</sub> 浓度进行监测,其详细描述可见文献<sup>[14]</sup>。整体系统安装在集装箱内,采样口位于集装箱顶部,距地面约 3 m。使用直径 6 mm 的 Teflon 采样管对 NH<sub>3</sub> 进行采样。滤头采用三脚架固定,并做防雨处理。仪器时间分辨率为 1 s。

仪器基于离轴积分腔输出光谱技术(OA-ICOS)<sup>[14]</sup>。图 1 为系统原理图。

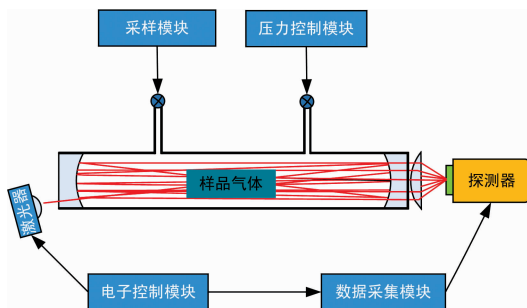


图 1 OA-ICOS 系统原理图

Fig. 1 OA-ICOS system schematic diagram

积分腔输出光谱技术(ICOS)技术将窄带宽连续波激光器与高精度谐模腔相结合,通过周期性破坏腔的共振,检测透射光强的时间积分,获取吸收信号。在此基础上,

Paul<sup>[15]</sup>等提出离轴入射的方式(OA-ICOS),进一步减少了腔模噪声以及 F-P 腔干涉效应产生的噪声。

当一束激光进入腔内穿过被测气体后,根据朗伯-比尔定律,透射光强满足公式

$$I(\nu) = I_0(\nu) e^{-a(\nu)L} \quad (1)$$

式(1)中,  $I_0(\nu)$  与  $I(\nu)$  分别为入射光强与出射光强,  $L$  为有效光程,  $a(\nu)$  为气体的吸收系数。考虑 ICOS 周期性叠加光强,当入射光强为  $I_{in}$  时,忽略气体的吸收损耗,透射总光强可表示为

$$I = \sum_{n=1}^{\infty} I_{in} = I_0 \frac{(1-R)^2 e^{-a(\nu)L}}{1-R^2 e^{-2a(\nu)L}} \quad (2)$$

进而可得到吸收系数的表示形式为

$$a(\nu) = \frac{1}{L} \left| \ln \left\{ \frac{1}{2R^2} \left[ \sqrt{4R^2 + \frac{I_0^2}{I^2} (1-R^2)^2} - \frac{I_0}{I} (1-R^2) \right] \right\} \right| \quad (3)$$

当镜面反射率  $R$  趋向于 1 时,有效光程  $L$  较大,  $e^{-a(\nu)L} \rightarrow 0$ 。吸收系数可近似表达为

$$a(\nu) \approx \frac{1}{L} \left( \frac{I_0}{I} - 1 \right) (1-R) \quad (4)$$

据此通过吸收系数值计算气体浓度。

不同于传统的共轴入射,离轴入射激发了更多的高阶横模,腔模处于非共振状态,有效吸收光程  $L$  相比共振时降低一半。在离轴入射的过程中,由于高阶横模大量激发,谐振腔的自由光谱范围  $\Delta\nu_{FSR}$  较小,腔模密度较大,透射光组合为近似连续的光谱,可探测到极小的分子线宽,因此仍可保证较高的探测灵敏度。OA-ICOS 技术因具有分辨率高、测量准确、实验装置简单等优点,已被广泛应用于痕量气体探测、同位素分析等领域。

### 1.2 观测点位与采样仪器

观测地点位于江苏省泰州市海陵区淤溪枢纽西侧 300 m 泰州雷达气象站内(32°33'N, 120°01'E)。观测点位置如图 2 所示。观测点周边东侧为启扬高速与泰镇高速交汇枢纽,连通泰州、镇江、南通三市,是江苏省“五纵九横五联”高速公路网规划中的重要组成部分,往来车辆较多。观测点距泰州城区约 3 km,工业集中园区分布在观测点西北方向 4 km 处。观测点周边存在大片农田,考虑正值芒种节气,人工施肥、秸秆还田等农业活动较多,对 NH<sub>3</sub> 浓度产生较大影响。

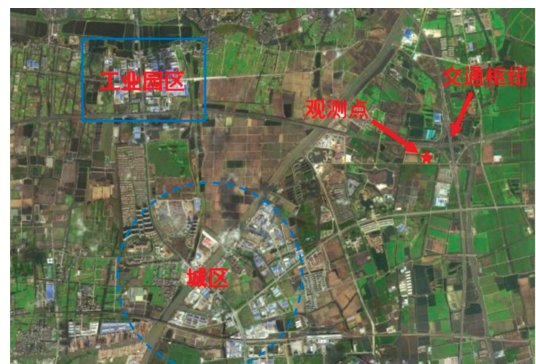


图 2 观测点位

Fig. 2 Observation site

观测期间,臭氧分析仪(Thermo 49i)、氮氧化物分析仪(Thermo 42i)、一氧化碳测定仪(Thermo 48i)分别用于同时测定观测期间 O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, CO 等常规气体数据,时间分辨率为 1 min。水溶性离子(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>)数据由大气细颗粒物水溶性组分及气态前体物在线监测系统(GAC-IC)测定,时间分辨率为 30 min,该仪器详细描述可见文献[16]。观测期间,NO<sub>x</sub>, CO, O<sub>3</sub> 及水溶性离子(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>)数据由北京大学负责测量。气象参数(风速、风向、温度、湿度)由当地国控站点提供,时间分辨率为 1 min。

### 1.3 质量控制流程

进行质量控制是保证数据有效性的必要流程,主要在数据测量、仪器运行与数据处理三个方面进行质量控制。在仪器运行过程中,每日对采样管更换过滤膜,雨天停机,以保证每日仪器正常采样。此外,为实现 NH<sub>3</sub> 的准确测量,不仅要保证较快的响应时间,也要确保测量的准确性。NH<sub>3</sub> 作为一种极性分子,在采样过程中会被 Teflon 采样管壁吸附,增加测量误差,进而影响测量结果的准确性[17]。因此,为确定判断可能的吸附对仪器测量的影响,进行了 NH<sub>3</sub> 吸附性测试实验。

为防止 NH<sub>3</sub> 吸附带来测量的不确定性,外场实验过程中,在采样管外包裹伴热装置。由于 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 在 52 °C (325 K) 以上易发生热解[17], 从而对测量结果产生干扰。为避免 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 热解带来的影响,设定加热温度为 35 °C。在外场实验过程中,通过高纯氮气验证 NH<sub>3</sub> 的吸附影响。将高纯氮气(纯度≥99.999%)切换通入 NH<sub>3</sub> 分析仪,图 3 为采样管内 NH<sub>3</sub> 解吸附浓度变化曲线,测试时间为 50 min,时间分辨率为 5 s。通入高纯度 N<sub>2</sub> 后,探测到的 NH<sub>3</sub> 浓度在 3 min 内由 25.59 μg·m<sup>-3</sup> 迅速下降至 3.8 μg·m<sup>-3</sup>, 总体下降 85% 以上,与仪器的换气时间基本相当,并在之后 45 min 内保持基本稳定。结果表明,未观察到 NH<sub>3</sub> 的明显吸附残

留, NH<sub>3</sub> 吸附对仪器的测量的影响较小。

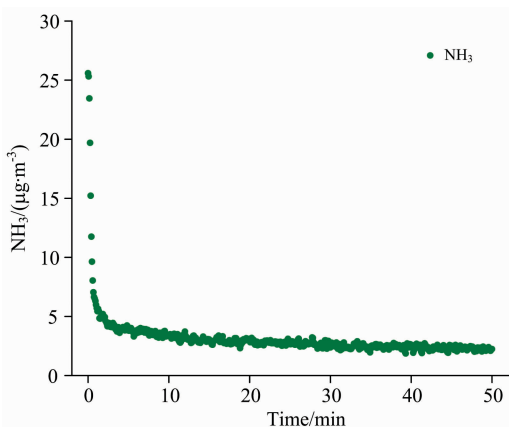


图 3 NH<sub>3</sub> 解吸附浓度变化曲线

Fig. 3 Change curve of NH<sub>3</sub> desorption concentration

在数据处理过程中,为便于数据讨论分析,对 NH<sub>3</sub> 数据进行 1 和 5 min 平均处理并剔除异常值,在此基础上进行了小时平均与日平均。同时对常规污染物浓度和水溶性离子浓度及气象参数进行同样的处理,以保证数据的一致性。最终有效数据时间段为 6 月 6 日 0 点至 6 月 15 日 0 点。

## 2 结果与讨论

### 2.1 污染物浓度情况

图 4(a) 为观测期间各类污染物浓度时间序列。表 1 为观测期间 NH<sub>3</sub> 等各类气相污染物参数及气象参数统计。观测期间,泰州大气中的 NH<sub>3</sub> 浓度在 13.9~280.5 μg·m<sup>-3</sup> 范围内变化,平均值为 (25.1±4.5) μg·m<sup>-3</sup>。NO<sub>x</sub>, CO 和 O<sub>3</sub> 浓度范围分别为 0.1~126.0, 129.2~1 640.6 和 1.2~328.1 μg·m<sup>-3</sup>, 平均值分别为 (19.5±9.6), (521.2±

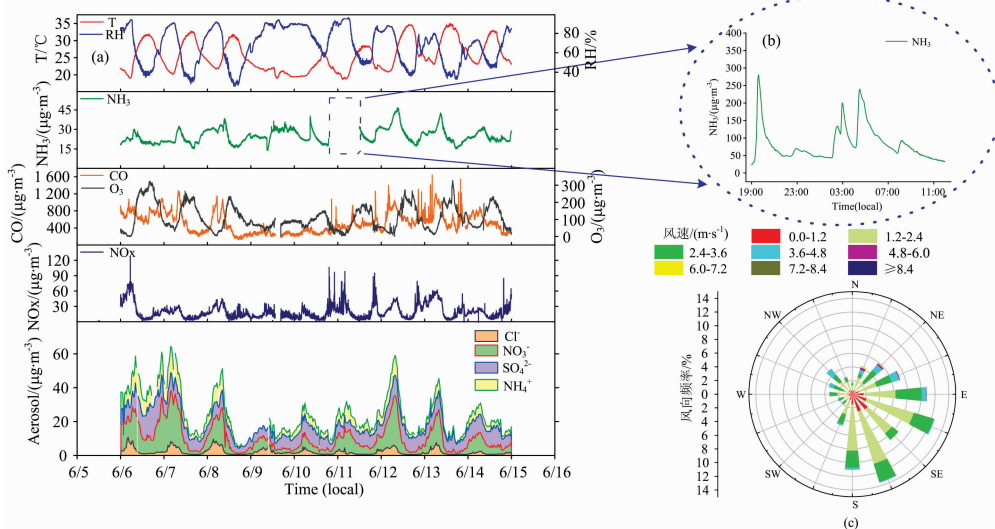


图 4 (a) 污染物浓度总体时间序列; (b) 污染事件内 NH<sub>3</sub> 浓度时间序列; (c) 风向风速玫瑰图

Fig. 4 (a) Total time series of pollutant concentration; (b) Time series of NH<sub>3</sub> concentration in pollution events; (c) Wind direction wind speed rose illustration

206.7)和(111.6±40.9) μg·m<sup>-3</sup>。6月10日夜间出现一次明显的污染过程, NH<sub>3</sub>和NO<sub>x</sub>等污染气体浓度均在短时间内多次异常上升, 图4(b)为6月10日夜间污染事件内NH<sub>3</sub>的浓度时间序列。该时间段内NH<sub>3</sub>浓度均值为83.2 μg·m<sup>-3</sup>, 峰值最高达到280.5 μg·m<sup>-3</sup>; NO<sub>x</sub>峰值最高可达到106.2 μg·m<sup>-3</sup>, 且和NH<sub>3</sub>浓度上升时间吻合。为保证数据

可以反映普遍变化规律, 在对数据进行平均处理时已将此次污染事件发生时间段(6月10日19:00至6月11日12:00)的NH<sub>3</sub>浓度扣除。观测期间的风向风速玫瑰图如图4(c)所示, 观测期间主导风向为东风、东南风、南风, 风速以中低风速为主。

表 1 气相污染物浓度与气象参数统计

Table 1 Statistics of gaseous pollutant concentration and meteorological parameters

种类	NH <sub>3</sub> / (μg·m <sup>-3</sup> )	NO <sub>x</sub> / (μg·m <sup>-3</sup> )	CO/ (μg·m <sup>-3</sup> )	O <sub>3</sub> / (μg·m <sup>-3</sup> )	Temp/ ℃	RH/ %
范围	13.9~280.5	0.1~126.0	129.2~1 640.6	1.2~328.1	18.7~35.0	26.0~96.0
平均值	25.1±4.5	19.5±9.6	521.2±206.7	111.6±40.9	25.5±3.0	67.1±13.1
白天均值	24.7±4.9	14.6±5.9	499.1±185.6	156.1±51.3	28.0±3.8	56.5±15.7
夜间均值	25.6±4.1	25.3±13.8	547.4±231.6	59.1±28.6	22.6±2.0	79.7±9.9

为评估泰州市大气NH<sub>3</sub>的污染水平, 对国内外测量结果进行比较。表2中列举了国内外一些城市与乡村NH<sub>3</sub>浓度情况。相比其他城市, 泰州地区NH<sub>3</sub>浓度处于较高水平。除印度新德里地区以及国内的西安市外, NH<sub>3</sub>浓度显著高于国内外其他城市。农业活动(施肥、生物质燃烧、秸秆还田等)是大气NH<sub>3</sub>的一个重要来源, 观测地点周边为大片农田, 且正值芒种节气, 观测地附近农业活动较多, 这些条件极大提高了泰州地区大气NH<sub>3</sub>的浓度基线。

表 2 世界各地大气中NH<sub>3</sub>浓度的比较

Table 2 Comparison of the concentration of NH<sub>3</sub> in different parts of the world

地点	时间	种类	浓度均值/ (μg·m <sup>-3</sup> )	参考文献
广州, 广东	2004.10	乡村	7.3	[2]
西安, 陕西	2006.7	城市	28.4	[18]
北京	2006.8—2008.10	乡村	9.5	[19]
邯郸, 河北	2006.8—2008.10	乡村	14.5	[19]
青岛, 山东	2012.5	郊区	3.0	[13]
青岛, 山东	2015.12	城市	2.2	[12]
多伦多, 加拿大	2007.8	高速公路	3.0±1.8	[11]
巴塞罗那, 西班牙	2010.7	城市干道	7.6	[20]
巴塞罗那, 西班牙	2011.1	城市	3.9	[20]
新德里, 印度	2013.1—2015.12	城市	40.5±11.3	[21]
泰州, 江苏	2018	乡村	25.1±4.5	本研究

2.2 NH<sub>3</sub>的日变化趋势

图5为相关污染浓度与气象参数的日变化时间序列。NH<sub>3</sub>昼夜平均浓度相差0.9 μg·m<sup>-3</sup>, 无明显昼夜差异, 这与Lin等<sup>[22]</sup>与Li等<sup>[13]</sup>分别报道的台湾春季及青岛夏季的昼夜浓度差异相吻合。但昼夜NH<sub>3</sub>浓度整体变化呈现白天衰减夜间累积的趋势, 峰值为31.6 μg·m<sup>-3</sup>, 谷值为20.4 μg·m<sup>-3</sup>。其中峰值出现在早8:00, 谷值出现在17:00, 并在夜间持续上升。相似的时间序列可在其他地区的实验中同样观察到<sup>[23-24]</sup>。

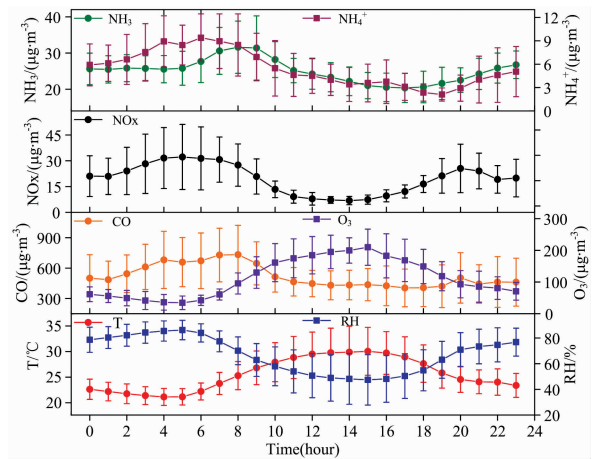


图 5 污染物浓度日变化

Fig. 5 Daily variation of pollutant concentration

白天, NO在紫外线的参与下被O<sup>1</sup>D(激发态氧原子)氧化成NO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>进一步被OH氧化成HNO<sub>3</sub>, 从而与NH<sub>3</sub>反应生成NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub><sup>[25]</sup>。此外, Candle等<sup>[26]</sup>提到, 晨间温度升高会加速NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>的分解, 从而生成NH<sub>3</sub>和HNO<sub>3</sub>。白天光照较强, OH对NO<sub>2</sub>的氧化反应占主导, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>生成, 使白天NH<sub>3</sub>浓度逐渐降低。夜间由于光照的缺失, 光化学反应过程中止, NO<sub>x</sub>与CO逐渐达到夜间峰值。夜间NH<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>x</sub>和CO浓度均有所升高, 考虑为夜间温度较低, 边界层较为稳定, 有利于污染物的累积。

图6(a)为环境温度与NH<sub>3</sub>浓度的日变化对比。从图中可看出, 5:00—7:00之间, NH<sub>3</sub>浓度与温度呈强烈正相关。在7:00—9:00之间, NH<sub>3</sub>浓度上升减缓并逐渐趋于平衡, 9:00后出现显著下降。可能原因主要为夜间在水汽中沉积的NH<sub>x</sub>(气态NH<sub>3</sub>与颗粒态NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)受温度影响较大, NH<sub>x</sub>随温度上升而热解, NH<sub>3</sub>浓度上升, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>浓度下降<sup>[2]</sup>。早7:00后, 随着光照进一步增强, NH<sub>x</sub>的蒸发效应逐渐结束, 光化学反应过程逐渐占据主导, NH<sub>3</sub>浓度上升速度逐渐减慢, 最终浓度开始迅速下降<sup>[12]</sup>。图6(b)为6月12日晨间

NH<sub>3</sub> 浓度与环境温度的关系, 当日夜间湿度大于 80%, 环境水汽中 NH<sub>x</sub> 的沉积较为明显。早 5:00—7:00NH<sub>3</sub> 浓度与环境温度相关性较好,  $r$  为 0.979 8; Teng<sup>[12]</sup> 等于冬季在山东

省青岛市开展的实验中也观察到类似的 NH<sub>3</sub> 晨间变化趋势。由于冬季青岛市温度较低, 湿度较大, 夜间水汽含量较高。Teng 等观察到的 NH<sub>3</sub> 浓度下降时间要晚于本次实验。

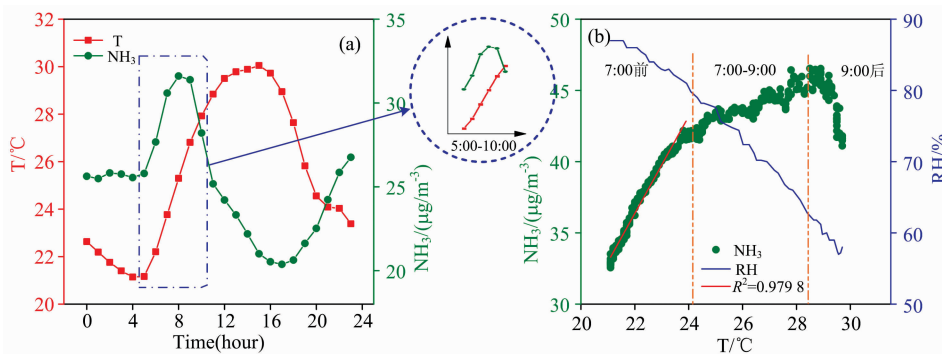


图 6 (a)NH<sub>3</sub> 浓度与环境温度日变化关系; (b)6 月 12 日晨间 NH<sub>3</sub> 浓度与温度、湿度关系

Fig. 6 (a) Diurnal relationship between NH<sub>3</sub> concentration and ambient temperature; (b) Relationship between NH<sub>3</sub> concentration and temperature and humidity in the morning of June 12

### 2.3 交通排放与 NH<sub>3</sub> 的关系

比较 NH<sub>3</sub> 与大气一次污染物(NO<sub>x</sub> 和 CO)的相关性, 可得出交通排放对大气 NH<sub>3</sub> 浓度的贡献, 这点已被 Perrino<sup>[27]</sup> 等证实。为分析交通排放对泰州地区大气 NH<sub>3</sub> 浓度带来的影响, 统计观测期间每日晨间主导风向来自交通枢纽的日期。筛选条件为: (1)主导风向在 0°~180°间(2)风速处于低风速(<3 m·s<sup>-1</sup>)。经筛选, 6 月 6 日、7 日、8 日、9 日、14 日满足条件。图 7 为以上日期早高峰 NH<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub> 和 CO 的趋势变化。为便于分析, 分别将每日污染物浓度进行小时平均, 并以每日早 5:00 数据进行归一化。从图 7 中可看出, 大部分日期 NH<sub>3</sub> 浓度与交通排放无明显相关性, 交通排放带来的影响可忽略不计, 这与 Teng 等的结论一致<sup>[12]</sup>。仅 6 月 7 日早 6:00 后, NH<sub>3</sub> 与 NO<sub>x</sub>, CO 存在较为明显的正相关。图 8(a)和(b)分别为 6 月 7 日早高峰期 NH<sub>3</sub> 与 NO<sub>x</sub> 和 CO 的相关性, NH<sub>3</sub> 与 NO<sub>x</sub> 和 CO 的相关性系数  $r$  分别为 0.740 和 0.911。推测该日 NH<sub>3</sub> 浓度的上升与交通排放具有相关性, Meng 等<sup>[9]</sup> 与 Ianniello 等<sup>[1]</sup> 也都观察到类似的现象。

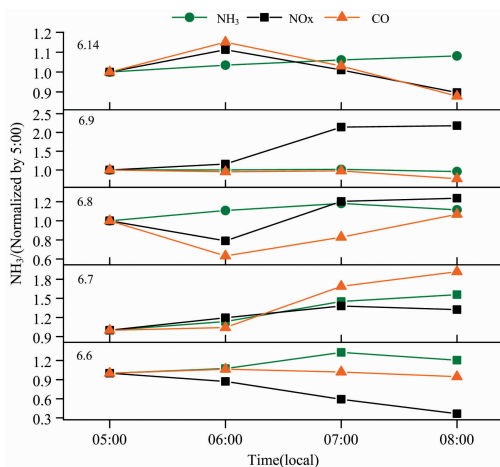


图 7 6 月 6 日、7 日、8 日、9 日、14 日 NH<sub>3</sub>、NO<sub>x</sub> 与 CO 的晨间变化趋势

Fig. 7 Morning trends of NH<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub> and CO on June 6, 7, 8, 9, and 14

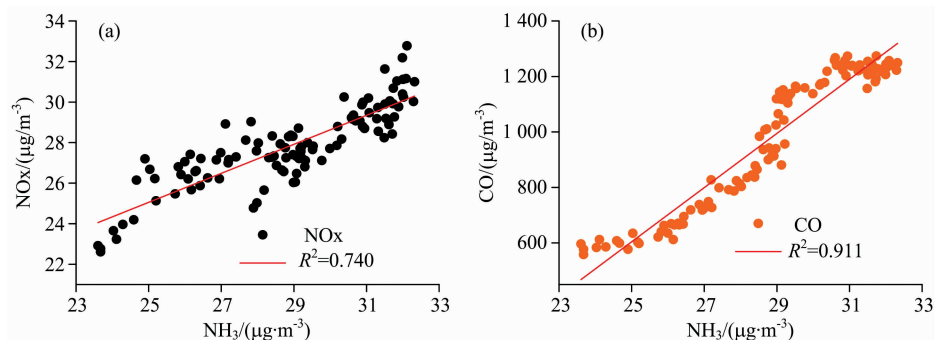


图 8 (a) 6 月 7 日早高峰 NH<sub>3</sub> vs NO<sub>x</sub> 相关性; (b) 6 月 7 日早高峰 NH<sub>3</sub> vs CO 相关性

Fig. 8 (a) The correlation of NH<sub>3</sub> vs NO<sub>x</sub> during morning peak on June 7;

(b) The correlation of NH<sub>3</sub> vs CO during morning peak on June 7

### 2.4 污染事件分析

6 月 10 日夜间, 观测到明显的污染过程。其中 NH<sub>3</sub> 和

NO<sub>x</sub> 浓度均达到观测期间的峰值。为探究此次污染事件的可能来源, 采用 24 h 后向轨迹模型(NOAA ARL HYSPLIT,

气象数据来源: ftp://arlftp.arl.hq.noaa.gov/pub/archives/gdas1/) 计算了 2018 年 6 月 6 日 0:00 至 2018 年 6 月 15 日 0:00 的后向轨迹, 轨迹计算起始点高度选取为 500 m, 后向轨迹分析结果如图 9(a,b) 所示。

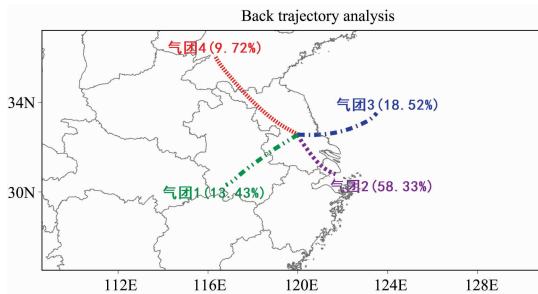


图 9 观测期间后向轨迹分析结果

Fig. 9 Analysis results of backward trajectory during observation

表 3 不同气流轨迹及所对应的  $O_3$ ,  $NO_x$ ,  $NH_3$  和  $CO$  浓度

Table 3 Different air flow paths and the corresponding concentrations of  $O_3$ ,  $NO_x$ ,  $NH_3$  and  $CO$

气团	比例/%	$O_3/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	$NO_x/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	$CO/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	$NH_3/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$
1	13.43	105.6	23.4	643.3	29.2
2	58.33	120.1	20.5	569.9	24.8
3	18.52	97.2	14.2	301.4	25.4
4	9.72	85.0	19.4	467.1	66.7

综上所述, 泰州地区受到大陆性气团的影响, 污染物浓度普遍偏高, 其中内陆气团对  $NH_3$  浓度的贡献较大, 海洋性气团较为清洁, 对局地污染物浓度有稀释作用。臭氧作为光化学二次生成物, 影响因素较多, 在不同气团的输送下其浓度变化并无明显规律。结合观测结果分析可知, 工业园区污染排放可能是导致 6 月 10 日夜间污染事件的重要原因。

### 3 结 论

观测期间, 泰州大气中的  $NH_3$  浓度平均值为  $(25.1 \pm 4.5) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。  $NO_x$ ,  $CO$  和  $O_3$  浓度平均值分别为  $(19.5 \pm 9.6)$ ,  $(521.2 \pm 206.7)$  和  $(111.6 \pm 40.9) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。白天与夜间  $NH_3$  浓度无明显差异, 但  $NO_x$ ,  $CO$  和  $O_3$  昼夜浓度差异较大。夜间温差大, 大气边界层较为稳定, 是污染物得以

累积的原因之一。晨间  $NH_3$  浓度急剧升高, 主要考虑为夜间沉积在水汽中的  $NH_x$  (气态  $NH_3$  与颗粒态  $NH_4^+$ ) 的蒸发所带来。早 7:00 后, 随着光照进一步增强, 环境水汽中  $NH_x$  的蒸发逐渐结束, 光化学反应过程逐渐开始占据主导,  $NH_3$  浓度上涨缓慢, 逐渐趋于平衡, 并在之后出现迅速下降。在湿度较大的夜间,  $NH_x$  的沉积过程更加明显。结合污染物日变化趋势与周边环境调查, 选取特定污染日进行分析, 探究  $NH_3$  的本地潜在源。大部分日期交通排放对泰州地区  $NH_3$  浓度影响较小, 仅 6 月 7 日早高峰期  $NH_3$  与  $NO_x$ ,  $CO$  相关性较好,  $r$  分别为 0.740 和 0.911, 推测当日交通排放影响较大, 交通源是  $NH_3$  的重要局地源。此外, 进行了后向轨迹分析, 比较了观测期间不同气团所导致的污染物浓度变化。结合观测结果分析可知, 工业园区污染排放可能是导致 6 月 10 日夜间污染事件的重要原因。

### References

- [1] Ianniello A, Spataro F, Esposito G, et al. Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, 2011, 11(6): 17127.
- [2] Hu M, Wu Z J, Slanina J, et al. Atmospheric Environment, 2008, 42(25): 6310.
- [3] Gong L, Lewicki R, Griffin R J, et al. Atmospheric Environment, 2013, 77: 893.
- [4] Huang R J, Zhang Y, Bozzetti C, et al. Nature, 2014, 514(7521): 218.
- [5] Sutton M A, Dragosits U, Tang Y S, et al. Atmospheric Environment, 2000, 34(6): 855.
- [6] Sharma S K, Datta A, Saud T, et al. Journal of Environmental Sciences, 2010, 22(7): 1023.
- [7] Sharma S K, Datta A, Saud T, et al. Environ. Monit. Assess., 2010, 162(1-4): 225.
- [8] Saraswati, Sharma S K, Mandal T K. Meteorology and Atmospheric Physics, 2017, 130(2): 241.
- [9] Meng Z Y, Lin W L, Jiang X M, et al. Atmospheric Chemistry and Physics, 2011, 11(12): 6139.
- [10] Hu Q, Zhang L, Evans G J, et al. Atmospheric Environment, 2014, 99: 365.

- [11] Yao X, Hu Q, Zhang L, et al. *Atmospheric Environment*, 2013, 80: 499.
- [12] Teng X L, Hu Q J, Zhang L M, et al. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(12): 6839.
- [13] LI Fei-fei, SHI Jin-hui, LI Li-ping, et al. (李非非, 石金辉, 李丽平, 等). *Acta Scientiae Circumstantiae*(环境科学学报), 2013, 33(10): 2671.
- [14] Baer D, Gupta M, Leen J B, et al. *American Laboratory*, 2012, 44(10): 20.
- [15] Paul J B, Lapson L, Anderson J G. *Applied Optics*, 2001, 40(27): 4904.
- [16] Dong H B, Zeng L M, Hu M, et al. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, 12(21): 10519.
- [17] von Bobruzki K, Braban C F, Famulari D, et al. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2010, 3(1): 91.
- [18] Cao J J, Zhang T, Chow J C, et al. *Aerosol and Air Quality Research*, 2009, 9(2): 277.
- [19] Shen J L, Tang A H, Liu X J, et al. *Environ. Pollut.*, 2009, 157(11): 3106.
- [20] Reche C, Viana M, Pandolfi M, et al. *Atmospheric Environment*, 2012, 57: 153.
- [21] Saraswati, George M P, Sharma S K, et al. *MAPAN*, 2018, 34(1): 55.
- [22] Lin Y C, Cheng M T, Ting W Y, et al. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(25): 4725.
- [23] Hesterberg R, Blatter A, Fahrni M, et al. *Environmental Pollution*, 1996, 91(1): 21.
- [24] Trebs I. *Journal of Geophysical Research*, 2005, 110(D7): 18.
- [25] Kartal D, Andres Hernandez M D, Reichert L, et al. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, 10(6): 3047.
- [26] Cadle S H, Countess R J, Kelly N A. *Atmospheric Environment*, 1982, 16(10): 2501.
- [27] Perrino C, Catrambone M, Di Bucchianico A D M, et al. *Atmospheric Environment*, 2002, 36(34): 5385.

## Observation and Analysis of Taizhou Atmosphere $\text{NH}_3$ Concentration by Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy

ZHANG Guo-xian<sup>1,2</sup>, HU Ren-zhi<sup>1\*</sup>, XIE Pin-hua<sup>1,2,3,4</sup>, WANG Feng-yang<sup>1</sup>, WANG Yi-hui<sup>1,2</sup>, TONG Jin-zhao<sup>1</sup>, CHEN Shi-yi<sup>5</sup>, LI Shu-le<sup>5</sup>, QIU Wan-yi<sup>5</sup>, LIU Wen-qing<sup>1,2,3,4</sup>

1. Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China
2. Branch of Graduate School, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China
3. CAS Center for Excellence in Regional Atmospheric Environment, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361000, China
4. College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China
5. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

**Abstract** Ammonia ( $\text{NH}_3$ ) is the most important reduced form of active nitrogen in the atmosphere, and is an important gaseous precursor for the formation of secondary inorganic ammonium salts. Under the extremely polluted conditions in China, these ammonium salts can account for 40%~60% of the mass of  $\text{PM}_{2.5}$ .  $\text{NH}_3$  pollution not only affects the intensity of light radiation globally but also exacerbates atmospheric photochemical pollution. At present, the source of ammonia in urban areas is still controversial. In order to study the pollution of  $\text{NH}_3$  in Taizhou, and then determine the source of  $\text{NH}_3$ . Based on the off-axis integrated cavity output spectroscopy technology, this paper carried out continuous observation of atmospheric  $\text{NH}_3$  concentration in Taizhou in summer. Other pollutant concentrations (such as  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) were measured simultaneously. The observation point is 300 m away from the traffic arterial. The average concentration of  $\text{NH}_3$  during the observation period is  $(25.1 \pm 4.5) \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , which was higher than that of other cities at home and abroad. There is no significant difference in the mean value of  $\text{NH}_3$  during the day and at night, but it generally decreases during the day and increases at night. The stable atmospheric boundary layer at night maybe one of the main reasons for the accumulation of pollutants. In the morning, the concentration of  $\text{NH}_3$  increased sharply, mainly due to the evaporation of  $\text{NH}_x$  (gaseous  $\text{NH}_3$  and particulate  $\text{NH}_4^+$ ) deposited in water vapor at night. With the enhancement of light, the evaporation of  $\text{NH}_x$  in environmental water vapor gradually ended, the photochemical reaction process gradually began to be dominated, then  $\text{NH}_3$  concentration increased slowly, gradually reached equilibrium, and finally declined rapidly. When the humidity at a high level during nighttime, the deposition process of  $\text{NH}_x$  is easier to observe. They are combined with the meteorological parameters during the observation period and the concentration with the concentration of the conventional pollutants. The trend and level of pollutants

in the Taizhou area has been discussed. The results show that the impact of traffic emissions on the  $\text{NH}_3$  concentration in Taizhou is small on most days. Only June 7th,  $\text{NH}_3$  has a good correlation with  $\text{NO}_x$ , CO, with  $R^2$  of 0.740 and 0.911. It is speculated that the day's traffic has a significant influence, and the traffic source is an important local source of  $\text{NH}_3$ . Backward trajectory analysis was performed to compare the changes in pollutant concentrations caused by different air masses during the observation period. According to the analysis of observation results, pollution discharge from the industrial area on the northwest of the observation point may be an important cause of the pollution incident on June 10th at night.

**Keywords**  $\text{NH}_3$ ; Emission source; Backward trajectory; Evaporation effect

\* Corresponding author

(Received Jan. 2, 2020; accepted Apr. 9, 2020)

欢迎投稿

欢迎订阅

欢迎刊登广告

## 《光谱学与光谱分析》2021年征订启事

国内邮发代码：82-68

国外发行代码：M905

《光谱学与光谱分析》1981年创刊，国内统一刊号：CN 11-2200/O4，国际标准刊号：ISSN 1000-0593，CODEN 码：GYGFED，国内外公开发行，大 16 开本，332 页，月刊；是中国科协主管，中国光学学会主办，钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学共同承办的学术性刊物。北京大学出版社出版，每期售价 95 元，全年 1140 元。刊登主要内容：激光光谱测量、红外、拉曼、紫外、可见光谱、发射光谱、吸收光谱、X 射线荧光光谱、激光显微光谱、光谱化学分析、国内外光谱化学分析领域内的最新研究成果、开创性研究论文、学科发展前沿和最新进展、综合评述、研究简报、问题讨论、书刊评述。

《光谱学与光谱分析》适用于冶金、地质、机械、环境保护、国防、天文、医药、农林、化学化工、商检等各领域的科学研究单位、高等院校、制造厂家、从事光谱学与光谱分析的研究人员、高校有关专业的师生、管理干部。

《光谱学与光谱分析》为我国首批自然科学核心期刊，中国科协优秀科技期刊，中国科协择优支持基础性、高科技学术期刊，中国科技论文统计源刊，“中国科学引文数据库”，“中国物理文摘”，“中国学术期刊文摘”，同时被国内外的 CJCR, CNKI, CSCD, SCI, AA, CA, Ei, AJ, PJK, MEDLINE, Scopus 等文献机构收录。根据中国科学技术信息研究所发布信息，中国科技期刊物理类影响因子、引文量及综合评价总分《光谱学与光谱分析》都居前几位。欢迎国内外厂商在《光谱学与光谱分析》发布广告（广告经营许可证：京海市监广登字 20170260 号）。

《光谱学与光谱分析》的主编为高松院士。

欢迎新老客户到全国各地邮局订阅，若有漏订者可直接与《光谱学与光谱分析》期刊社联系。

联系地址：北京市海淀区学院南路 76 号（南院），

《光谱学与光谱分析》期刊社

邮政编码：100081

联系电话：010-62181070, 62182998

电子信箱：chnghxygpfx@vip.sina.com

修改稿专用邮箱：gp2008@vip.sina.com

网 址：<http://www.gpxygpfx.com>

