DOI:10.13878/j.cnki.jnuist.20220216001



刘刚

大气中气态氨的采集分析及氮同位素源解析综述

摘要

氨是大气中生成 PM,, 的主要前驱 物之一.为了用同位素方法更精确地识 别大气中氨的来源,减轻城市大气 PM,5 污染,对近年来国内外有关气态氨的采 样与浓度分析方法、氮同位素比值测定 和估算方法、不同来源氨的氮同位素组 成及同位素分馏、大气中氨的氮同位素 组成及分馏、大气颗粒物和降水中 NH⁺ 的氮同位素组成,以及大气中氨的源解 析等研究现状进行了分析.据此为未来 的研究工作提出了若干建议:被动采样 法会引起 NH。的氮同位素分馏.采样前 应确定最低采样质量;需加强对生物质 燃烧、天然土壤、海洋、污水处理厂、植物 及其他潜在排放源氨的氮同位素组成研 究:要进一步研究不同排放源氨的氮同 位素组成变化机理;应以更高的时间分 辨率同时测定气态 NH, 和颗粒态 NH, 的质量浓度和氮同位素组成,以探讨颗 粒态 NH4 生成过程中氮的同位素分馏机 理:需更加深入地研究不同大气污染状 况和气象条件下气态氨的氮同位素分馏 机理

关键词

大气;氨;氮同位素;源解析

中图分类号 X513 文献标志码 A

收稿日期 2022-02-16 资助项目 国家自然科学基金(41073019) 作者简介

刘刚,男,博士,教授,主要从事大气污染物组成和源示踪研究. Liugang650104 @ sina.com

0 引言

铵盐是大气中 PM,,的主要组分之一,灰霾天气时其对 PM,,的 质量贡献率达 30%~77% [1].空气中的氨气与二氧化氮、二氧化硫等 酸性气体反应可生成相应的铵盐.据估算,2006年中国的氨排放量约 为98 亿 kg^[2].减少污染源向大气中排放氨气,能够降低颗粒态铵盐的 浓度,进而改善城市的环境空气质量.大气中的氨有多种来源,牲畜养 殖和氮肥施用等农业活动是最大的人为排放源[3].此外,人类粪便、化 石燃料和生物质的燃烧过程、天然土壤、海洋等也均向大气中排放 氨[46],但在不同地区各种排放源对大气氨的贡献是有差别的[7-9].总 体而言,不同来源氨的氮同位素比值(δ¹⁵N)存在明显的差别^[4,10-12].利 用大气中氨的氮同位素组成进行源解析,是目前追踪其来源的较为 有效的方法^[13-18].Pan 等^[19]对大气氨浓度的观测现状、被动采样器的 氨采样效率及其氮同位素测定值的偏差进行了综述,并将之前用被 动采样器所采集大气氨的氮同位素测定值进行校正后,重新对北京 的大气氨进行源解析,指出由于普遍使用不同品牌的被动采样器采 样,并且对测定值不加校正地使用,会导致大气氨浓度观测结果和源 解析结果产生较大的偏差.为了更准确地识别氨的来源,本文对大气 氨的采样方法、浓度和氮同位素分析方法、δ¹⁵N值估算方法、不同来 源氨的氮同位素组成及同位素分馏、大气中氨的氮同位素组成及同 位素分馏、大气中 NH4 的氮同位素组成、大气中氨气的源解析等方面 的研究现状进行综述,并就有关问题开展进一步研究提出了若干 建议.

1 样品采集和分析

1.1 采样方法

大气中氨气的浓度很低,在中国典型农业区大气中氨气的质量 浓度为1~23.9 µg·m^{-3[20]},在厦门市空气中的平均质量浓度为7.9 µg·m^{-3[21]},在西安市夏季空气中的平均质量浓度为38.0 µg·m^{-3[22]}. 为了采集足够数量的氨气以满足氮同位素比值测定的需要,主要使 用被动采样器进行数天时间的采样.目前有多个品牌的被动采样器可 供选用,它们具有相似的采样原理^[11,18,20].适应型低成本高吸收被动 采样器(ALPHA)为一只一端开口的圆形聚乙烯瓶(高26 mm、直径 27 mm).该瓶内装有2~3 张滤膜.第1张为聚四氟乙烯膜,用以除去

¹ 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 南京,210044

LIU Gang. Review on ammonia in ambient air: sampling, measurement and source apportionment via nitrogen isotopes.

空气中的颗粒物和扩散氨气.另外2张为石英滤膜 (直径25 mm).滤膜上均浸渍了质量分数为2%的磷 酸甲醇溶液,用以吸收氨气,使之与磷酸反应生成铵 离子.Ogawa被动采样器为一支长3 cm、直径为2 cm 的圆柱形聚合物管.该采样器一端配有1个扩散盖, 其后安装了1张不锈钢筛网和1~3张浸渍了磷酸的 石英滤膜(直径14 mm).采样器中安装吸收膜的多 少,取决于所要采集空气中氨气的浓度.两种被动采 样器的结构如图1 所示.



图 1 极列末件葡萄狗小忌 Fig. 1 Schematic of passive samplers

用主动采样法采集氨气时有两种采样器可供选 用.一种是多喷嘴阶式撞击采样器(MCIs),另一种是 化学蜂窝物种分类筒式采样器(CCSCs)^[23].MCIs内 装4级滤膜.当空气以20 L/min 的速率被抽入并穿 过时就可采集其中的颗粒物和氨气.MCIs 的第1级 装有一个 PM2,撞击器,并用一张石英滤膜(Φ=47 mm)收集空气动力学直径大于 2.5 μm 的颗粒物.第 2级也是一张石英滤膜(Φ = 47 mm),用于捕获 PM,,.第3级是一张浸渍了碳酸钠溶液的纤维素滤 膜(Φ=47 mm),用于吸收 HNO₃、HNO₂、HCl、SO₂等 酸性气体.第4级是一张浸渍了柠檬酸的纤维素滤 膜,用于收集氨气.CCSCs 是一种玻璃材质的蜂窝状 采样管-滤膜采样系统.抽入的空气(10 L/min)首先 穿过涂有聚四氟乙烯的不锈钢 PM,,撞击器,气流中 粒径大于 2.5 µm 的粗颗粒物被除去.空气流中的酸 性气体和氨气然后分别被涂渍了碳酸钠溶液和柠檬 酸溶液的两个蜂窝状采样管收集.气流中剩余的颗 粒物穿过采样管后被收集在下方的尼龙滤膜(Φ = 47 mm)上.在尼龙滤膜之后再加装一张涂渍了柠檬 酸溶液的纤维素滤膜,以收集从之前所采颗粒物上 挥发的氨气,或者因前面的采样管饱和而穿透的氨



这两种采样器均可同时采集气态 NH₃ 和颗粒态 NH₄.用 MCIs 和 CCSCs 同时采集机动车隧道内的 空气样品,分析结果表明二者之间的氨气浓度测定 值没有明显的差别,但 MCIs 对应的 δ^{15} N-NH₃ 值 (6.3±1.6%) 比 CCSCs 的值(4.8±2.3%) 稍大.这一 微小差别(1.5±2.8%)可能是由于采样期间 CCSCs 内的采样管达到饱和状态,使气态 NH₃ 和颗粒态 NH⁴₄ 混淆造成的.

1.2 浓度分析方法

用上述方法完成采样后,从采样器中用塑料镊 子取出收集氨气的滤膜或蜂窝状采样管,置于 10 mL聚氯乙烯等有机材质的试管中.加入 5 mL 去离 子水(18.2 MΩ·cm),用力振摇,使之与水充分接触. 将试管放入超声振荡器中振荡提取 30 min 后离心 (3 000 r/min)2 min,将上清液用孔径为 0.45 μm 的 亲水滤膜过滤,以测定铵离子的浓度.

目前多用离子色谱法测定上述水溶液中铵离子 的浓度,进而计算所采集的 NH⁴₄ 质量.该测定方法是 一种成熟方法.不同厂商生产的离子色谱仪配置不 同的阳离子分析色谱柱,其对应的淋洗液类型也不 尽相同.实际测定时离子色谱柱和电导检测器保持 室温,进样 10 或 20 μL.首先分析不同浓度的 NH⁴₄ 标 准溶液,以其浓度为横坐标、色谱峰面积为纵坐标, 绘制标准曲线,建立线性回归方程,其线性回归系数 r 应大于 0.999.然后再测定铵离子提取水溶液样品. 以离子色谱峰的保留时间定性,以外标法定量.提取

南京信息工程大学学报,2024,16(6):879-886

Journal of Nanjing University of Information Science & Technology, 2024, 16(6):879-886

液的体积乘以铵离子的浓度即为所采每个样品中 NH⁴₄ 的总质量.

对于被动采样法而言,根据采样时间、NH₄ 的总 质量,以及被动采样器厂商提供的换算系数等参数 和计算公式,就可求得所采空气中氨气的浓度.以被 动采样器 Analyst 为例,可按下式计算空气中气态 NH₃ 的质量浓度:

$$C_{\rm NH_3} = 9.06 \times 10^2 \times \frac{m_{\rm NH\ddagger}}{t}.$$
 (1)

式中: C_{NH_3} 表示空气中气态 NH₃的质量浓度, $\mu g \cdot m^{-3}$; m_{NH_4} 为采样膜上由气态 NH₃转化的 NH₄的 质量, μg ;t为采样时间,h;9.06×10²为厂商提供的 换算系数.

式(1)假设采样期间的平均气温(T)是 20 °C, 否则,须对计算结果乘以校正系数 $\left(\frac{293}{273+T}\right)^{1.8}$.

与 DELTA 等主动采样器相比,用 ALPHA、Analyst、Radiello 等被动采样器采集大气中的氨气,所测 NH₃ 的质量浓度要低 4%~27.5%^[24-25].具体偏低程 度因被动采样器品牌而异.导致测定结果偏低的原 因可能是在当时的采样环境条件下质量换算系数不 准确.

对于主动采样法来说,根据上述所测定 NH₄ 的 总质量可换算得到气态 NH₃ 的总质量,再根据采样 时间和抽气速率,即可求得所采空气中氨气的质量 浓度.

1.3 氮同位素分析方法

大气中气态 NH₃ 的氮同位素比值测定方法与 颗粒态 NH₄ 的完全相同.将由上述氨采样方法采集 转化而来的 NH₄ 溶于去离子水中,按前述方法提 取、净化后取适量样品水溶液,用次溴酸盐在 pH 值 为 12 的碱性条件下将大约 40 nmol NH₄ 氧化为 NO₂.反应 30 min 后加入 0.4 mL 亚砷酸钠溶液(0.4 mol)以除去剩余的次溴酸盐.用羟胺或叠氮化钠在 强酸性条件下将 NO₂ 定量地转化为 N₂O.用吹扫-捕 集系统把水溶液中的 N₂O 浓缩富集,用载气送入稳 定同位素质谱计测定其氮同位素比值.每次测定至 少需要 60 nmol N₂O^[13,26-27].测定结果以相对于空气 中 N₂ 的千分比值表示:

 $\delta^{15}N = \left[\left({}^{15}N/{}^{14}N \right)_{\# \mathbb{H}} / \left({}^{15}N/{}^{14}N \right)_{\# \mathbb{H}} - 1 \right] \times 1 000.$

用被动采样器(ALPHA、Analyst、Radiello)采集 北京市区夏季大气中的氨气,虽然其δ¹⁵N测定值之 间不存在显著的差别,但均明显低于用主动采样器 所采样品的测定结果.其原因是在采样过程中 NH₃ 分子因扩散而发生了明显的氮同位素分馏^[25].如果 用被动采样器采集的 NH₃ 少于 70 μg,则其 δ¹⁵N 测 定值比实际结果要低 10% ~ 15‰^[28].

1.4 δ¹⁵N 值估算方法

除了上述直接测量方法之外,还可用间接的方法估算大气中初始气态氨的 $\delta^{15}N$ 值.例如,可以在测定雨水中 NH_4^* 含量及其 $\delta^{15}N$ 值的基础上,根据瑞利(Rayleigh)模型估算氨气的 $\delta^{15}N$ 值^[16].另外,还可以根据充分混合封闭系统中同位素质量平衡模型,按下式估算气态氨的 $\delta^{15}N$ 值^[29]:

 δ^{15} N-NH_{3(气)} = δ^{15} N-NH⁺_{4(面)} - $\varepsilon_{NH_4^{1}-NH_3}(1-f)$. (2) 式中: δ^{15} N-NH_{3(气)}和 δ^{15} N-NH⁺_{4(面)}分别是初始气态 NH₃和颗粒态 NH⁺₄的 δ^{15} N 值; *f* 是初始气态 NH₃转 化为颗粒态 NH⁺₄的分数(*f* = NH⁺₄/(NH⁺₄ + NH₃), µmol/µmol); $\varepsilon_{NH_4^{1-NH_3}}$ 表示颗粒态 NH⁺₄和气态 NH₃ 之间平衡氮同位素交换分馏因子. $\varepsilon_{NH_4^{1-NH_3}}$ 与温度(*T*) 之间的关系式为

 $\varepsilon_{\text{NH}_{4}^{-}\text{NH}_{3}} = 12.467 \ 8 \times 1 \ 000/T - 7.669 \ 4.$ (3)

只要在采样的同时也测得气温,根据式(3)就可 以估算不同温度下的 $\varepsilon_{NH_4-NH_3}$ 值.另外,只要测得大气 中颗粒态 NH₄⁺和气态 NH₃的浓度,就可求得 f 值.气 态 NH₃的浓度也可以通过 ISORROPIA-II 热力学模 型估算.由此可见,如果测定了 $\delta^{15}N-NH_{4(B)}^{+}$ 值,即可 根据上述公式估算大气中初始 NH₃ 的 δ^{15} N 值.

由于目前不同温度下 $\varepsilon_{\text{NH}_{2}-\text{NH}_{3}}$ 的实验值很少,大 气中气态 NH₃浓度的测定结果也不多见,用式(2) 估算所得 δ^{15} N-NH_{3(气)}值的准确性有待进一步探讨.

2 不同来源氨气的氮同位素组成及其同位 素分馏

2.1 不同来源氨气的氮同位素组成

不同来源氨的 δ^{15} N 值之间普遍存在差异.家畜 粪尿(-56%~-9%)和化肥(-48%~-36%)所排放 氨的 δ^{15} N 值要低于发电厂(-14.6%~-36%),机 动车(-4.6%~-2.2%)和海洋(-10.2%~ -2.2%)^[10].中国隧道内机动车排放氨的 δ^{15} N 值更 低(-17.8%~-9.6%),城市生活垃圾和人粪尿排放 氨的 δ^{15} N 平均值分别为-37.8%~-29.1% -38.4%~-35.6%^[11,30].生物质燃烧所排放氨的 δ^{15} N 平均值(+12.0%)比前述污染源明显偏高^[12].在太 湖地区由化肥、养猪场和奶牛场排放氨的 δ^{15} N 值分 别为 - 30.8% ~ - 3.3% ~ - 35.1% ~ - 10.5% 、 -24.7% ~ -11.3% ^[31].垃圾填埋场排放氨的δ¹⁵N值 为-25.4% ^[21].显然,大多数污染源所排放氨的δ¹⁵N 值均具有较大的变动范围.

2.2 不同来源氨气的氮同位素分馏

不同排放源在氨气的排放过程中总是要发生动 力学氮同位素分馏或者平衡氮同位素分馏,从而使 同种来源气态氨的氮同位素组成存在一定的差别. 从家畜粪便中排放的氨气,在冬夏两季之间存在明 显的同位素分馏.其δ¹⁵N值的变化范围分别为 -45‰~0‰、-22‰~5‰^[32].在硫酸铵水溶液中 NH₃ 和 NH⁺ 之间会发生平衡同位素分馏.在 23 ℃、50 ℃ 和 70 ℃时分别达 45.4‰、37.7‰和 33.5‰^[33].氨从 硫酸铵水溶液中高效脱气时主要发生动力学同位素 分馏,其在2℃和21℃的氮同位素分馏系数分别为 0.989 8 和 0.991 8^[34].在低效脱气条件下发生的氮 同位素效应则介于动力学同位素分馏和平衡同位素 分馏之间.氨从水溶液中挥发时的氮同位素分馏系 数还受 pH 值的影响.当水溶液的 pH 值分别为 8.5 和 9.2 时,相应的分馏系数分别为 1.019 和 1.030^[35].农田空气中氨的δ¹⁵N值也有一定的变 化^[36].农田施用尿素后挥发氨的δ¹⁵N值为-46.0‰~ -4.7‰,且随着尿素施用量的增加而变小^[37].此外, 土壤的 pH 值及其 NH⁴ 含量,以及氨挥发速率,均显 著影响挥发氨的δ¹⁵N值.

2.3 大气中氨的氮同位素分馏

氨气进入大气后要经历一系列物理过程和化学 过程.在此过程中也会发生动力学氮同位素分馏或 者平衡氮同位素分馏,从而改变了自身及其反应产 物的氮同位素组成.这些过程可以是气相、液相和固 相之间的平衡反应^[4]:

$$\label{eq:NH3(d)} \begin{split} ^{15}\mathrm{NH}_{3(\text{d})} + ^{14}\mathrm{NH}_{3(\text{i})} \rightarrow ^{14}\mathrm{NH}_{3(\text{d})} + ^{15}\mathrm{NH}_{3(\text{i})} \text{,} \\ ^{15}\mathrm{NH}_{3(\text{d})} + ^{14}\mathrm{NH}_{4(\text{i})} \rightarrow ^{14}\mathrm{NH}_{3(\text{d})} + ^{15}\mathrm{NH}_{4(\text{i})} \text{,} \\ ^{15}\mathrm{NH}_{3(\text{d})} + ^{14}\mathrm{NH}_{4(\text{i})} \rightarrow ^{14}\mathrm{NH}_{3(\text{d})} + ^{15}\mathrm{NH}_{4(\text{i})} \text{.} \end{split}$$

理论计算^[38-39]和实验结果^[33,40]均表明确实存 在上述氮同位素交换反应,其结果使溶解态和固态 $NH_{*}(NH_{3} \text{ 或 } NH_{4}^{+})$ 的¹⁵ N/¹⁴ N 值大于气态 NH_{3} .大气 中气态 NH_{3} 和雨水中 NH_{4}^{+} 之间的氮同位素分馏系 数估算值为 10.4% theta.3% theta^[16].在气态氨和酸发生单 向中和反应的非平衡条件下, NH_{3} 与 NH_{4}^{+} 之间发生 的氮同位素分馏是动力学分馏,结果导致溶解态和 固态的 NH_{4}^{+} 均富集¹⁵ N theta^[41].前人同样发现固相或液 相 NH₄⁺ 比气相 NH₃ 富集¹⁵N^[42-45].显然, 气态 NH₃ 和 颗粒态 NH₄⁺ 之间氮同位素组成的差异很大程度上 取决于影响气体-颗粒物转化的大气条件.这些因素 使定量应用 NH₃ 或 NH₄⁺ 的氮同位素组成进行 NH₃ 的源解析变得更加复杂.

3 大气中 NH⁺₄ 的氮同位素组成

3.1 颗粒物中 NH₄ 的氮同位素组成

大气颗粒物中 NH₄ 的氮同位素组成受到 NH₃ 排放源类型和气象条件等因素的影响,具有较大的 变化范围(-37.1% ~ +17.8%).北京市区颗粒态 NH₄ 的氮同位素组成在刮北风时偏轻(-33.8%), 在刮南风时偏重(0~+12.0%)^[13];在非灰霾天气 时偏轻(-37.1% ~ -21.7%),在灰霾天气时偏重 (-13.1% ~ +5.8%)^[41].在京津冀地区的城市大气 颗粒物中,清洁天气的 NH₄ 富集¹⁵N,其δ¹⁵N 值为 +14.6% ± 2.5%,而灰霾天气的 NH₄ 则相对亏损 ¹⁵N,其δ¹⁵N 值为+7.8% ± 4.2‰^[46].广州市灰霾天气 颗粒态 NH₄ 的 δ¹⁵ N 值变化很大(-6.1% ~ +17.8%)^[14].这与当地大气中 NH₃ 的多来源及其贡 献变化有直接的关系.在大西洋上空的细模态粒子 (空气动力学直径<1 μm)中,高纬度地区的 NH₄ 具 有比温带和热带更小的δ¹⁵N 值^[47].

任何类型污染源所排放的 NH₃ 及所生成 NH⁺ 的 δ^{15} N 值大小顺序均是 NH₃(气) < NH⁺₄(液) <NH⁺₄(雨), 而且 NH⁺₄(面) 和 NH₃(气) 的 δ^{15} N 值之差与温度显著负 相关^[15].空气中颗粒态 NH⁺₄ 比气态 NH₃ 富集¹⁵N,实 验结果表明,在 25 ℃时其富集因子达+33‰^[48],而 Felix 等^[18]对该因子在 25 ℃时的理论推算结果为 +34‰,两者十分接近.

3.2 降水中 NH⁺ 的氮同位素组成

大气降水中 NH₄⁺ 的氮同位素组成随着季节和 空间而发生明显的变化,也具有较大的波动范围 (-28.7%~+35.2%).重庆农村和市区降水中 NH₄⁺ 的 δ^{15} N月平均值变化区间为-16.4%~+35.2%^[26]. 贵阳雨水中 NH₄⁺ 的 δ^{15} N值变化范围为-28.7%~ +6.6%,平均为-10.6%^[49].在中国东北林区降水中, NH₄⁺ 的 δ^{15} N值在-24.6%~+16.2%间变化,且夏季值 (平均-2.3%)大于冬季值(平均-16.4%)^[29].在湛江 雨季降水中 NH₄⁺ 的 δ^{15} N值大于旱季^[50].

4 大气中氨的氮同位素组成

大气中气态氨的氮同位素组成也因时因地而

Journal of Nanjing University of Information Science & Technology, 2024, 16(6):879-886

异,其δ¹⁵N 值变化范围为-42.4% +7.1% 利用雨 水中 NH₄⁺ 的氮同位素比值估算得到贵阳大气中初 始氨的δ¹⁵N 平均值为-16.8% ^[16].以气溶胶中 NH₄⁺ 的δ¹⁵N 测定值估算得到北京市区大气中初始 NH₃ 的δ¹⁵N 值在非霾日和霾日分别为-35% 、-14.3% --22.8% ^[17],其差别大的原因是这两种天气的 NH₃ 首要排放源分别是农业源和化石燃料源.直接采集北 京市区大气 NH₃ 后测得的δ¹⁵N 值为-26.8% ~ -17.2% ^[51],该值与前述霾日的估算值较为接近.美 国大气中 NH₃ 的δ¹⁵N 值在-42.4% ~+7.1% 之间变 化,其平均值为-15.1±9.7% ·农业区 NH₃ 的δ¹⁵N 值偏低且具有季节性变化,而在非农业区该值较高 且无季节性变化^[18].在美国柯柏斯克里斯提的城市 空气中,NH₃ 的δ¹⁵N 平均值为-19.1±12.7% ^[52].

5 大气中氨气的源解析

通常根据大气中 NH₃ 的 δ¹⁵N 测定值或换算值, 利用"IsoSource""MixSIAR""IsoError"等同位素混合 模型估算不同排放源对总氨的贡献.只要将各主要 排放源气态 NH₃ 的 δ¹⁵N 值输入混合模型中,通过反 复迭代即可估算出各自的贡献.该类模型的计算依 据是同位素质量平衡原理,其计算公式如下:

$$\delta^{15} \text{N-NH}_{3(\bigstar)} = \sum_{i=1}^{n} f_i \times \delta^{15} \text{N-NH}_{3(i)}.$$
(4)

式中: δ^{15} N-NH_{3(大气)}和 δ^{15} N-NH_{3(i)}分别表示大气中 和排放源 *i* 所排放气态氨的 δ^{15} N 值, *f_i* 表示排放源 *i* 对大气气态氨的贡献, *f_i* 的总和为 1.

不同城市大气中氨的主要排放源不尽相同.利 用气溶胶中 NH_4^+ 的 $\delta^{15}N$ 值进行源解析,结果表明北 京市区灰霾天气时的大气氨主要来源于化石燃料燃 烧过程(90%)^[13,41],而非灰霾天气只有 67%的氨来 自此类排放源[46].在 2014 年亚太经济合作峰会期间 北京空气中的氨分别来源于机动车(8.8%)、生活垃 圾(24.9%)、猪场(14.3%)和尿素(52.0%)[11].广 州灰霾天气的大气氨中有 5%~80%来自非化石燃 料燃烧源^[14].贵阳大气中的氨分别来自动物废弃物 (22%)和化肥(22%)的挥发、机动车尾气(19%)、煤 (19%)和生物质燃烧(17%)^[49].非农业源和农业源 均是上海市大气中氨的重要来源[53].在太湖地区的 大气中,75%以上的氨来源于化肥挥发和家畜的排 泄物[31].厦门市大气中70%的氨来源于和化石燃料 有关联的排放^[21].西安市夏冬两季空气中的氨分别 有 66.4% 和 62.5% 来自非农业排放源^[22].美国柯柏 斯克里斯提市大气中的氨分别来自非农业源(55%±6%)和农业源(45%±6%)^[52].

6 展望

通过以上现有研究成果可知,被动采样法会引 起氨气的氮同位素分馏.因此,在用被动采样器采集 空气样品前,需要进行室内模拟采样试验,以确定合 理的氨气最低采样量.如果条件允许,最好用主动采 样器采样.

目前关于大气中气态氨排放源的氮同位素组成 研究仍然有限,未来需要加强对生物质燃烧、天然土 壤、海洋、污水处理厂、植物以及其他潜在来源氨的 氮同位素组成研究.

应强化不同排放源氨的氮同位素组成变化机理研究,以缩小同类型排放源的δ¹⁵N值变化范围.尤其要进一步研究 pH值、湿度和温度等因素对土壤中化肥来源氨的δ¹⁵N值影响.

要更深入地研究不同大气污染状况和气象条件 下气态氨的氮同位素分馏机理.

大气中 NH₃ 和 NH⁴₄ 具有不同的寿命,在同一地 点的空气中二者来源可能不同.应以更高的时间分 辨率同时测定气态 NH₃ 和颗粒态 NH⁴₄ 的质量浓度 和氮同位素组成,以探讨颗粒态 NH⁴₄ 生成过程中氮 的同位素分馏机理.

在利用颗粒态 NH⁺₄ 的 δ¹⁵ N 值估算初始氨的 δ¹⁵ N 值时需要平衡氮同位素交换分馏因子 $\varepsilon_{\text{NH4-NH3}}$. 已有实验仅验证 25 ℃下的实验结果和理论估算结 果是一致的,而其他温度条件下的估算结果并没有 得到实验验证.因此,有必要进一步开展实验研究, 以确定其他温度条件下 $\varepsilon_{\text{NH4-NH3}}$ 估算值的可靠性.

参考文献

References

- [1] Huang R J, Zhang Y, Bozzetti C, et al. High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China[J].Nature,2014,514(7521):218-222
- [2] Huang X, Song Y, Li M M, et al. A high-resolution ammonia emission inventory in China [J]. Global Biogeochemical Cycles, 2012, 26(1): GB1030
- [3] Boyle E. Nitrogen pollution knows no bounds [J]. Science, 2017, 356(6339):700-701
- [4] Elliott E M, Yu Z J, Cole A S, et al. Isotopic advances in understanding reactive nitrogen deposition and atmospheric processing[J].Science of the Total Environment, 2019, 662:393-403
- [5] Stratton J J, Ham J, Borch T. Ammonia emissions from

subalpine forest and mountain grassland soils in Rocky Mountain National Park [J]. Journal of Environmental Quality, 2018, 47(4):778-785

- [6] Li Y Y, Huang L H, Zhang H, et al. Assessment of ammonia volatilization losses and nitrogen utilization during the rice growing season in alkaline salt-affected soils [J]. Sustainability, 2017,9(1):132
- [7] Miller D J, Sun K, Tao L, et al. Ammonia and methane dairy emission plumes in the San Joaquin Valley of California from individual feedlot to regional scales [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2015, 120 (18):9718-9738
- [8] Sarwar G, Corsi R L, Kinney K A, et al. Measurements of ammonia emissions from oak and pine forests and development of a non-industrial ammonia emissions inventory in Texas [J]. Atmospheric Environment, 2005, 39 (37): 7137-7153
- [9] Walker J T, Jones M R, Bash J O, et al. Processes of ammonia air-surface exchange in a fertilized Zea mays canopy[J]. Biogeosciences, 2013, 10(2):981-998
- [10] Felix J D, Elliott E M, Gish T J, et al. Characterizing the isotopic composition of atmospheric ammonia emission sources using passive samplers and a combined oxidationbacterial denitrifier approach [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2013, 27(20):2239-2246
- [11] Chang Y H, Liu X J, Deng C R, et al. Source apportionment of atmospheric ammonia before, during, and after the 2014 APEC summit in Beijing using stable nitrogen isotope signatures [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016, 16(18):11635-11647
- [12] Kawashima H, Kurahashi T. Inorganic ion and nitrogen isotopic compositions of atmospheric aerosols at Yurihonjo, Japan: implications for nitrogen sources [J]. Atmospheric Environment, 2011, 45(35):6309-6316
- [13] Pan Y P, Tian S L, Liu D W, et al. Isotopic evidence for enhanced fossil fuel sources of aerosol ammonium in the urban atmosphere [J]. Environmental Pollution, 2018, 238:942-947
- [14] Liu J W, Ding P, Zong Z, et al. 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, 2018, 123 (9): 4712-4726
- [15] Savard M M, Cole A, Smirnoff A, et al.δ¹⁵N values of atmospheric N species simultaneously collected using sector-based samplers distant from sources-isotopic inheritance and fractionation [J]. Atmospheric Environment, 2017, 162:11-22
- [17] Pan Y P, Tian S L, Liu D W, et al. 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, 2018, 123(10): 5681-5689

- [18] Felix J D, Elliott E M, Gay D A.Spatial and temporal patterns of nitrogen isotopic composition of ammonia at US ammonia monitoring network sites[J].Atmospheric Environment, 2017, 150:434-442
- [19] Pan Y P, Gu M N, He Y X, et al. Revisiting the concentration observations and source apportionment of atmospheric ammonia [J]. Advances in Atmospheric Sciences, 2020, 37(9):933-938
- [20] 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
- [21] Wu S P, Zhu H, Liu Z, et al. Nitrogen isotope composition of ammonium in PM_{2.5} in the Xiamen, China: impact of non-agricultural ammonia[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2019, 26 (25): 25596-25608
- [22] Wu C, Wang G H, Li J, et al. Non-agricultural sources dominate the atmospheric NH₃ in Xi'an, a megacity in the semi-arid region of China[J].Science of the Total Environment, 2020, 722:137756
- [23] Song L L, Walters W W, Pan Y P, et al.¹⁵N natural abundance of vehicular exhaust ammonia, quantified by active sampling techniques [J]. Atmospheric Environment, 2021,255:118430
- [24] Puchalski M A, Sather M E, Walker J T, et al. Passive ammonia monitoring in the United States: comparing three different sampling devices [J]. Journal of Environmental Monitoring: JEM, 2011, 13(11): 3156-3167
- [25] Pan Y P, Gu M N, Song L L, et al.Systematic low bias of passive samplers in characterizing nitrogen isotopic composition of atmospheric ammonia [J]. Atmospheric Research, 2020, 243:105018
- [26] Leng Q M, Cui J, Zhou F W, et al. Wet-only deposition of atmospheric inorganic nitrogen and associated isotopic characteristics in a typical mountain area, southwestern China [J]. Science of the Total Environment, 2018, 616/ 617:55-63
- [27] Smirnoff A, Savard M M, Vet R, et al. Nitrogen and triple oxygen isotopes in near-road air samples using chemical conversion and thermal decomposition [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2012, 26 (23): 2791-2804
- [28] Kawashima H, Ogata R, Gunji T.Laboratory-based validation of a passive sampler for determination of the nitrogen stable isotope ratio of ammonia gas[J]. Atmospheric Environment, 2021, 245:118009
- [29] Huang S N, Elliott E M, Felix J D, et al. Seasonal pattern of ammonium ¹⁵N natural abundance in precipitation at a rural forested site and implications for NH₃ source partitioning[J].Environmental Pollution, 2019, 247:541-549
- [30] Shao S C, Zhang Y L, Chang Y H, et al. Online characterization of a large but overlooked human excreta source of ammonia in China's urban atmosphere [J]. Atmospheric

884

南京信息工程大学学报,2024,16(6):879-886

Journal of Nanjing University of Information Science & Technology, 2024, 16(6):879-886

Environment, 2020, 230: 117459

- [31] Ti C P, Gao B, Luo Y X, et al. Isotopic characterization of NHx-N in deposition and major emission sources[J].Biogeochemistry, 2018, 138(1):85-102
- [32] Buzek F, Cejkova B, Hellebrandova L, et al. Isotope composition of NH₃, NO_x and SO₂ air pollution in the Moravia-Silesian region, Czech Republic [J]. Atmospheric Pollution Research, 2017, 8(2):221-232
- [33] Li L, Lollar B S, Li H, et al. Ammonium stability and nitrogen isotope fractionations for NH⁺₄-NH₃ (aq)-NH₃ (gas) systems at 20-70 °C and pH of 2-13: applications to habitability and nitrogen cycling in low-temperature hydrothermal systems [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2012, 84: 280-296
- [34] Deng Y Y, Li Y Z, Li L. Experimental investigation of nitrogen isotopic effects associated with ammonia degassing at 0 - 70 °C [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2018,226:182-191
- [35] Cejudo E, Schiff S L.Nitrogen isotope fractionation factors (α) measured and estimated from the volatilisation of ammonia from water at pH 9. 2 and pH 8. 5[J].Isotopes in Environmental and Health Studies, 2018, 54 (6): 642-655
- [36] Felix J D, Elliott E M, Gish T, et al. Examining the transport of ammonia emissions across landscapes using nitrogen isotope ratios [J]. Atmospheric Environment, 2014,95:563-570
- [37] Ti C P, Ma S T, Peng L Y, et al. Changes of δ¹⁵N values during the volatilization process after applying urea on soil[J].Environmental Pollution, 2021, 270;116204
- [38] Urey H C.The thermodynamic properties of isotopic substances [J]. Journal of the Chemical Society, 1947: 562-581
- [39] Walters W W, Chai J J, Hastings M G. Theoretical phase resolved ammonia-ammonium nitrogen equilibrium isotope exchange fractionations: applications for tracking atmospheric ammonia gas-to-particle conversion[J]. ACS Earth and Space Chemistry, 2019, 3(1):79-89
- [40] Kirshenbaum I, Smith J S, Crowell T, et al. Separation of the nitrogen isotopes by the exchange reaction between ammonia and solutions of ammonium nitrate [J]. The Journal of Chemical Physics, 1947, 15(7):440-446
- [41] Pan Y P, Tian S L, Liu D W, et al. 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, 2016, 50

(15):8049-8056

- [42] Moore H. The isotopic composition of ammonia, nitrogen dioxide and nitrate in the atmosphere [J]. Atmospheric Environment, 1977, 11(12):1239-1243
- [43] Heaton T H E.¹⁵N/¹⁴N ratios of nitrate and ammonium in rain at Pretoria, South Africa [J]. Atmospheric Environment, 1987, 21(4):843-852
- [44] Savard M M, Cole A, Smirnoff A, et al.δ¹⁵N values of atmospheric N species simultaneously collected using sector-based samplers distant from sources-isotopic inheritance and fractionation [J]. Atmospheric Environment, 2017, 162:11-22
- $\begin{bmatrix} 45 \end{bmatrix} \ Li \ L, \ He \ Y \ Y, \ Zhang \ Z, \ et \ al. \ Nitrogen \ isotope fractionations among gaseous and aqueous \ NH_4^+, \ NH_3, \ N_2, and \ metal-ammine \ complexes: theoretical calculations and applications [J]. Geochimica \ et \ Cosmochimica \ Acta, \ 2021, 295; 80-97$
- [46] Zhang Z Y, Zeng Y, Zheng N J, et al. Fossil fuel-related emissions were the major source of NH₃ pollution in urban cities of northern China in the autumn of 2017[J]. Environmental Pollution, 2020, 256:113428
- [47] Lin C T, Jickells T D, Baker A R, et al. Aerosol isotopic ammonium signatures over the remote Atlantic Ocean [J]. Atmospheric Environment, 2016, 133:165-169
- [48] Heaton T H E, Spiro B, Robertson S M C. Potential canopy influences on the isotopic composition of nitrogen and sulphur in atmospheric deposition [J]. Oecologia, 1997,109(4):600-607
- [49] Liu X Y,Xiao H W,Xiao H Y, et al.Stable isotope analyses of precipitation nitrogen sources in Guiyang, southwestern China [J]. Environmental Pollution, 2017, 230: 486-494
- [50] Chen F J, Lao Q B, Li Z Y, et al. Monthly variations of the nitrogen isotope of ammonium in wet deposition in a tropical city of south China [J]. Aerosol and Air Quality Research, 2020, 20(5):1062-1069
- [51] Bhattarai N, Wang S X, Xu Q C, et al.Sources of gaseous NH₃ in urban Beijing from parallel sampling of NH₃ and NH⁺₄, their nitrogen isotope measurement and modeling [J].Science of the Total Environment, 2020, 747:141361
- [52] Berner A H, Felix J D. Investigating ammonia emissions in a coastal urban airshed using stable isotope techniques [J].Science of the Total Environment, 2020, 707:134952
- [53] Chang Y H,Zou Z,Zhang Y L, et al. Assessing contributions of agricultural and nonagricultural emissions to atmospheric ammonia in a Chinese megacity [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(4):1822-1833

Review on ammonia in ambient air: sampling, measurement and source apportionment via nitrogen isotopes

LIU Gang¹

1 School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China

Abstract Gaseous ammonia (NH_3) is a key precursor in the formation of $PM_{2.5}$ in the atmosphere. To enhance the precision of identifying NH_3 sources through isotopic techniques and alleviate urban air $PM_{2.5}$ pollution, this paper reviews recent researches on the following aspects; methods for sampling and quantifying gaseous NH_3 , techniques for determining or estimating its nitrogen isotope ratios, the nitrogen isotope compositions and fractionations of NH_3 in air and emitted from diverse sources, the isotopic compositions of NH_4^+ in atmospheric particulate matter and rainfall, as well as the source apportionment of atmospheric NH_3 . Several recommendations for future research are accordingly proposed. The minimum amount of samples should be determined before collecting air samples with passive method considering nitrogen isotope fractionation of NH_3 . It is necessary to clarify the nitrogen isotope compositions of ammonia from biomass combustion, natural soils, oceans, sewage plants, vegetation, and other potential sources. The nitrogen isotopic variation mechanism for ammonia from diverse sources needs to be further investigated. Both mass concentrations and isotopic compositions of gaseous NH_3 and particulate NH_4^+ should be measured simultaneously with higher temporal resolution to explore the mechanism of nitrogen isotope fractionation during the formation of particulate NH_4^+ . Additionally, exploring the isotopic fractionation of gaseous NH_3 under diverse meteorological conditions and air pollution status is recommended.

Key words air; ammonia (NH₃); nitrogen isotope; source apportionment