

国内外农业源 NH_3 排放影响 $\text{PM}_{2.5}$ 形成的研究方法探讨

钱晓雍, 郭小品, 林立, 沈根祥*

(上海市环境科学研究院, 上海 200233)

摘要: 农业源 NH_3 排放对 $\text{PM}_{2.5}$ 形成过程的影响日益受到国内外学者的重视, 但与整体环境 NH_3 源排放对 $\text{PM}_{2.5}$ 二次粒子形成过程的影响研究相比较, 在研究方法、研究领域和研究尺度等方面均有待完善。在总结国内外研究进展的基础上, 比较分析了现有研究范围和研究方法的不足, 并探讨了今后本领域的研究方向和研究重点, 以期为 $\text{PM}_{2.5}$ 污染控制的理论研究和方法开发提供参考。

关键词: $\text{PM}_{2.5}$; 二次粒子; 农业源; NH_3 排放

中图分类号: X513 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2013)10-1908-07 doi:10.11654/jaes.2013.10.002

Research Methods for Agriculturally Emitted Ammonia Effects on Formation of Fine Particulate Matter ($\text{PM}_{2.5}$): A Review

QIAN Xiao-yong, GUO Xiao-pin, LIN Li, SHEN Gen-xiang*

(Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233, China)

Abstract: The impacts of ammonia (NH_3) emitted from agriculture on the formation of fine particulate matter ($\text{PM}_{2.5}$) has drawn increasing attention. This paper reviewed the latest progresses on research methods, contents and perspectives on how ammonia emitted from agriculture impacted the secondary formation of $\text{PM}_{2.5}$.

Keywords: $\text{PM}_{2.5}$; secondary particles; agricultural source; ammonia emission

$\text{PM}_{2.5}$ 对人体健康和生态环境带来了巨大危害, 近年来备受关注。它包括直接排入空气中的一次粒子和间接形成的二次粒子。一次粒子主要由尘土性粒子和燃料燃烧生成的碳黑(有机碳)粒子组成。二次粒子主要为水溶性气溶胶粒子(硫酸盐、硝酸盐和铵盐)^[1-2], 最高可占 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的 57% 左右^[3-5]。诸多研究表明, $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性气溶胶粒子与大气中 NH_3 的含量相互关联, 其相关程度受太阳辐射、温度、湿度及其他大气成分的影响^[6-8]。因此, NH_3 作为大气中唯一偏碱性气体, 一方面促进清除 SO_2 和 NO_x 等酸性物质^[9], 在底层大气环境酸化中起着重要缓冲作用, 缓解酸雨危害; 另一方面作为 $\text{PM}_{2.5}$ 的重要前驱物, 对霾的形成有重要影响, 造成空气能见度降低等问题。

由于 NH_3 在大气环境问题中, 尤其是在 $\text{PM}_{2.5}$ 二次粒子形成过程中的重要性, 从 20 世纪末开始, 国内外学者对 NH_3 排放清单及其对大气污染影响的研究越来越多。研究表明, 人为源 NH_3 排放主要来自农业。在欧洲, 动物废弃物和化肥的 NH_3 排放占总量的 90% 以上^[10]; 在美国, 家畜排泄物是大气中 NH_3 排放的最大贡献源, 约占全国的 80%^[11]; 在大部分亚洲国家, 化肥和家畜的 NH_3 排放约占人为源 NH_3 排放的 77%^[12]; 在珠三角地区, 农业源(畜禽排泄物和氮肥施用 NH_3 挥发)是人为 NH_3 排放的主要贡献源, 占总量的 80% 左右^[13]。美国等国家已经开始对养殖场 NH_3 排放进行控制^[14], 并将关注点放在农业 NH_3 源对空气污染的影响, 尤其是对 $\text{PM}_{2.5}$ 二次粒子形成的影响方面。研究表明, 减少农业源 NH_3 排放可有效减少空气中的 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度^[15], 控制 NH_3 排放是减少大气颗粒物浓度最经济有效的方法^[16]。但由于农业生产过程门类众多, 与 NH_3 排放相关的包括畜禽养殖中的圈养、粪便储存、粪便处理等过程, 种植业中的氮肥施用、作物秸

收稿日期: 2013-05-30

基金项目: 上海市环境科学研究院科技创新项目(CX201206)

作者简介: 钱晓雍(1981—), 男, 浙江湖州人, 高级工程师, 长期从事农业环境保护研究工作。E-mail: qianxy@saes.sh.cn

* 通信作者: 沈根祥 E-mail: shengx@saes.sh.cn

秆处理等过程,且生产过程与工业相比不够精细,既有研究对农业源 NH_3 排放清单的估算精度较差,农业源 NH_3 排在 NH_3 总排放中的界限不清晰。因此,农业源 NH_3 排放对 $\text{PM}_{2.5}$ 二次粒子形成的影响仍属新兴研究领域,目前采用的研究方法总体上较为简单,尚未形成完善的方法体系。

本文旨在总结国内外 NH_3 排放,尤其是农业源 NH_3 排放影响 $\text{PM}_{2.5}$ 二次粒子形成的研究进展基础上,比较分析其研究范围和研究方法的不足,探讨该领域今后的研究方向和研究重点,从而为我国今后开展农业源 NH_3 排放对灰霾污染的影响,以及农业区域复合型空气污染问题的研究提供技术方法方面的参考借鉴。

1 NH_3 排放对 $\text{PM}_{2.5}$ 二次粒子形成影响的研究进展与方法比较分析

1.1 研究机理

水溶性气溶胶粒子的形成过程为:一次气态污染物 SO_2 和 NO_x 等通过气相或者多相反应生成 H_2SO_4 和 HNO_3 ,再和大气中的 NH_3 反应生成硫酸铵和硝酸铵气溶胶粒子(图1)。由于 H_2SO_4 具有较低的饱和蒸汽压,易于在颗粒相中存在并优先被中和生成 NH_4HSO_4 或者 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ^[17]。 HNO_3 的饱和蒸汽压较高, HNO_3 的气-固分配取决于大气中多余的 NH_3 含量、相对湿度(RH)和温度。当温度高于 30°C 时,大部分硝酸盐以气态如硝酸的形式存在;当温度低于 15°C 时,大部分的硝酸盐以粒子如硝酸铵的形式存在。相对湿度以及 NH_3 和硝酸的浓度对这一平衡也有影响,但温度是最主要的影响因素^[9,18],因此冬季气溶胶中硝酸盐含量往往较为丰富^[19]。

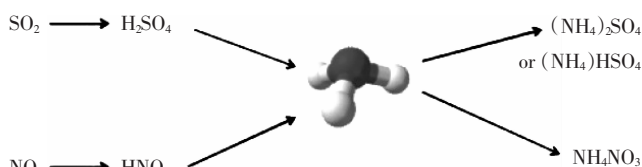


图1 NH_3 对 $\text{PM}_{2.5}$ 二次粒子贡献的示意图^[20]

Figure 1 Diagram for NH_3 contribution to formation of $\text{PM}_{2.5}$ secondary particles

1.2 研究方法

NH_3 排放对 $\text{PM}_{2.5}$ 二次粒子形成的影响属于大气颗粒物来源及其贡献的研究领域,目前该领域的研究方法多为模型模拟,主要分为扩散模型和受体模型两

大类^[8]。两类模型均采用数学上多元统计分析方法,结合当地当时的地理、气象条件、经济结构特点和污染源的调查结果进行综合分析,对当地污染状况、污染程度、污染来源的类型和贡献作科学的判断。

1.2.1 扩散模型

前期使用的扩散模型多集中在传输模型上,用以模拟分析污染物排放归趋变化^[21-22]。在 20 世纪 90 年代,Dentener 等^[23]提出了 NH_3 排放源清单的重要性,使用 3-D 传输模型模拟全球 NH_3 和 NH_4^+ 的空间分布,并着重分析控制 NH_3 排放对酸雨及氮的干湿沉降的影响;Asman 等^[24]利用大气传输和沉降模型对 NH_3 浓度和沉降进行空间和时间的模拟,预测大气中 NH_3 的排放情况。近年来则倾向于使用空气质量模型研究 NH_3 排在 $\text{PM}_{2.5}$ 二次粒子形成、转化及沉降过程中的作用,主要集中在使用 CMAQ (Community Multi-scale Air Quality) 和 CAMx (Comprehensive Air Quality Model with Extensions) 模型进行相关研究。

CMAQ (通用多尺度空气质量模式) 是第三代空气质量模式系统 Models-3 的核心部分。Models-3 基于“一个大气”的思想,将大气中各种污染物和各类污染问题通过化学反应紧密联系起来,同时模拟多种污染物和污染问题,如光化学污染、酸沉降、细颗粒物污染、能见度降低等。因此,CMAQ 模型的模拟结论可以较好地表达 NH_3 排在 $\text{PM}_{2.5}$ 二次粒子形成过程中的作用,通过使用该模型,Pinder 等^[25]对 $\text{PM}_{2.5}$ 的形成、转化和沉降以及其化学前驱物进行模拟,并以 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度较高的区域作为典型研究区域,模拟 NH_3 排放的变化对 $\text{PM}_{2.5}$ 组分的影响;Wu 等^[26]定量分析 NH_3 排放及时空不确定性对气溶胶细粒子及组分形成的影响;张美根等^[27]模拟了东亚地区硫酸盐、硝酸盐和铵盐的时空分布特征,结果表明模拟值与观测值具有很好的一致性;刘煜等^[28]模拟分析 NH_3 和铵盐浓度分布,表明 NH_3 作为重要的气溶胶前体物,对于华北地区硫酸盐和硝酸盐气溶胶的形成以及 SO_2 的分布变化起着至关重要的作用;伏晴艳^[29]对上海市大气中细颗粒物浓度进行模拟,分析了不同排放源对颗粒物污染的贡献和影响,其中包括 NH_3 的来源和贡献率;Quan 等^[30]模拟发现, NH_3 的存在改变了含硫化合物在气相和气溶胶相态的区域分布。

CAMx 模式是美国 ENVIRON 公司开发的三维综合空气质量模式,可模拟对流层气态与粒状污染物浓度的空间分布和时间变化,具有臭氧来源识别、颗粒物来源识别等多种敏感性分析能力。因此,CAMx 的

模拟结论可较好地表达 NH_3 排放源在 $\text{PM}_{2.5}$ 二次粒子中的分担率和贡献。通过使用该模型, Pavlovic 等^[31]模拟硫酸盐、硝酸盐和铵盐的形成与转化, 分析前驱物和颗粒物的日变化特征, 揭示 NH_3 排放对颗粒物生成的作用; 王雪松等^[32]对北京地区夏季二次气溶胶浓度的时间变化规律和空间分布特征进行了数值模拟研究, 表明硫酸盐和硝酸盐的浓度变化对二次气溶胶起主要作用, 并提出源排放尤其是 NH_3 源清单对模拟结果不确定性的影响。

CMAQ 和 CAMx 两种模型均为多尺度综合空气质量模式, 但由于 CMAQ 考虑了更多污染物及复杂的污染问题, 可一次完成细颗粒物及其沉降作用的模拟, 有效地进行较为全面的空气质量管理与评估, 具有通用性、灵活性和开放性等优点, 近些年发展迅速并得到广泛应用, 已成为研究 NH_3 排放对细颗粒物影响的主流模型。

1.2.2 受体模型

受体模型大致可分为三类: 显微镜法、物理法和化学法^[33]。化学法中的质量平衡法(CMB)与主成分分析法(PCA)两种受体模型受到美国环保局的认可和推荐, NH_3 排放与细粒子间关系的研究主要使用主成分分析法(PCA)。Walker 等^[34]通过对美国北卡罗来纳州沿海地区环境中 NH_3 、 HNO_3 、 SO_2 、 HCl 和 $\text{PM}_{2.5}$ 主要无机离子组分进行监测与分析, 识别不同 NH_3 排放强度与细粒子组分之间的关系; Aneja 等^[35]利用夏季美国典型地区 NH_3 、云水量、气溶胶和降水 NH_4^+ 浓度数据建立关系模型, 分析氨排放对颗粒物 NH_4^+ 干沉降和降水总氮沉降的相对贡献; Aneja 等^[36]对美国东南部各州的 NH_3 排放进行研究, 分析了 NH_3 排放空间和时间变化, 并使用多元线性回归方法研究了 NH_3 排放对气溶胶形成的影响; 彭应登等^[9]研究了北京 NH_3 源排放状况并通过分析大气 NH_3 浓度与二次粒子浓度的相关性, 表明大气 NH_3 浓度是北京春、秋、冬三季生成二次粒子的主控因子。

受体模型通过分析在受体采集的颗粒物样品来推断污染物的来源, 得到污染物对各类排放源的贡献率, 不要求对污染源进行详细调查, 无需考虑传输、扩散、干、湿沉降以及边界条件等气象过程和复杂的气-粒转化的化学过程。

对比上述两种模型可知(表 1): 扩散模型应用广泛, 由于结合了实际的气象和地理条件, 研究结论可以相对真实地揭示污染物变化规律, 且由于能直接在区域地图上对输出结果进行表达, 因此可直观地反应 NH_3 排放对 $\text{PM}_{2.5}$ 形成过程中在空间、时间上的作用和贡献率, 但获取污染源客观排放数据, 即较为精确的气象场、 NH_3 源扩散情况及 NH_3 源排放强度是其技术难题与“瓶颈问题”; 受体模型则无需对污染源进行详细调查, 并且不受气象过程或化学过程的限制, 能解决扩散模式难以处理的一些问题, 但其研究结论较为局限, 通常表现为具体的数据或相关性方程, NH_3 排放对 $\text{PM}_{2.5}$ 形成过程中的作用一般为非连续的分布结果及贡献率。另外在样本资料的获取过程中, 需要严格控制其质量, 样本质量的好坏通常会决定源解析结果的准确性和稳定性^[37]。

2 农业源 NH_3 排放对 $\text{PM}_{2.5}$ 二次粒子形成影响的研究进展与方法比较分析

由于农业源对 NH_3 排放贡献较大^[10-13], 近年来欧美国家将关注点放在农业源 NH_3 排放与 $\text{PM}_{2.5}$ 二次粒子形成的关系上, 属于新型的研究领域, 文献报道较少。研究机理与本文章节 1 相同, 但研究方法有待进一步完善, 尚未形成完整的研究思路和研究体系。现有的相关研究主要采用如下几种途径。

2.1 基于粒子浓度的线性分析

该方法通过对农业区域空气中各粒子浓度进行实测, 计算 NH_3 排放与二次粒子的线性回归系数, 研究农业源 NH_3 排放与 $\text{PM}_{2.5}$ 二次粒子形成的相关性。Dixon 等^[38]研究了禽类棚舍环境内 NH_3 排放与 PM_{10}

表 1 NH_3 排放对 $\text{PM}_{2.5}$ 二次粒子形成影响的两种研究模型比较

Table 1 Comparison of two models for impact of NH_3 emission on secondary particles of $\text{PM}_{2.5}$

类别	扩散模型	受体模型
通用性	灵活、广泛、通用性强	仅适用于受体样本
机理	综合复杂的气体反应、气-固转化反应、液相-气溶胶物理化学反应过程	认为受体与源之间的污染物呈质量平衡状态, 因此是单一的化学反应过程
前处理	前处理对模型输出结果影响较大	无需前处理
源输入	多个源, 包括: 中尺度气象模式、污染源排放模式和多尺度空气质量模式	单一源, 即受体样本, 但需求量较大
结果输出	空间、时间上连续的分布结果及贡献率	非连续性的分布结果及贡献率

和PM_{2.5}的关系,结果表明NH₃排放的增加会在短时间内导致PM_{2.5}浓度的升高;在此基础上,Roumeliotis等^[39]进一步研究了蛋鸡和肉鸡场棚舍空气中二次无机气溶胶(SIA)对PM_{2.5}的贡献情况,通过测定NH₃和PM_{2.5}含量,分析SIA中的粒子种类,得出蛋鸡场棚舍内SIA对PM_{2.5}浓度的平均贡献率为(59.3±23.9)%,肉鸡场的贡献率为27%~59%。研究还表明,氯化铵气溶胶在SIA中的含量最多,证实了棚舍NH₃排放对二次无机气溶胶的形成有较大影响。McCulloch等^[40]研究了美国北卡地区养猪场周边NH₃排放与二次粒子的关系,结果表明猪场附近空气中大部分气溶胶颗粒物为硫酸铵,SO₄²⁻与NH₄⁺浓度的线性回归方程斜率为0.715,相关性系数为0.88。Baek等^[17]进行了类似的研究,结论与McCulloch基本吻合,SO₄²⁻、NO₃⁻与NH₄⁺有较好的相关性,SO₄²⁻与NH₄⁺的相关性系数为0.624,NO₃⁻与NH₄⁺的相关性系数为0.598。另外,总的颗粒物含量与NH₄⁺进行线性回归后,极大地改善了它们之间的相关性($R^2=0.808$)。

浓度相关性分析的方法通常是针对具体的环境空气样本进行分析,可以较为客观地反映被测点源NH₃排放和PM_{2.5}二次粒子间的关系,但通常只能在类似生产和气象环境条件下使用既有研究结论,难以推广应用至其他不同地域的生产和环境条件。

2.2 基于化学反应的分析

通过假定一些理想的反应条件,认为研究时段仅发生单一的化学反应,并基于质量守恒定律,根据化学反应方程推导NH₃排放对PM_{2.5}二次粒子形成的贡献率,或给出NH₄⁺与酸性气体(一次污染物)反应的动力学常数。Hristov等^[20]使用2008年美国空气质量现状和趋势报告(EPA)中给出的PM_{2.5}各化学组分含量,通过设定各种反应条件,根据化学反应公式计算了不同情况下畜禽养殖过程NH₃排放对PM_{2.5}浓度的贡献率。在寒冷气候条件下,畜禽饲养过程NH₃排放对PM_{2.5}浓度的贡献率为3.6%~8.1%,温暖气候条件下为1.6%~8.5%。研究还表明,若全部NH₃均转化为硝酸铵和硫酸铵,则贡献率可增至21.3%。Baek等^[41]研究了美国北卡东部养猪场周边NH₃排放与硫酸、硝酸及盐酸的反应情况,通过假设NH₃与硫酸优先反应等条件得出了各反应速率常数。

化学反应平衡的分析方法是一种基础的研究方法,可认为是模型分析方法的雏形,因此能推广至各气象条件及各类型地域使用,并为研究者提供初步的研究结论。但其局限于理想状态下的反应条件,而在

实际的大气环境中,各物质的反应是较为复杂的动态变化过程,包括气相反应、气-固反应、液-固反应等,因此单纯的化学公式计算不能反应真实的情况。

2.3 基于模型系统的分析

通过使用较为成熟的空气质量模型,模拟分析各条件下畜禽养殖NH₃排放对PM_{2.5}形成的贡献。Wu等^[42]采用美国EPA的空气质量模型(CMAQ),研究了家畜养殖过程中NH₃排放对PM_{2.5}形成的贡献及其不确定度。模型模拟表明,家畜养殖过程中的NH₃排放对于PM_{2.5}、NH₄⁺和NO₃⁻浓度的贡献明显,对于SO₄²⁻的贡献相对较小。NH₃释放对于PM_{2.5}形成的影响表现出了空间和季节的变化,与气候条件以及环境的化学条件有关:夏季NH₃排放量的增加导致NH₄⁺和NO₃⁻浓度增多10%以上;冬季NH₃排放量的减少则导致其浓度减少20%以上。

模型系统模拟分析方法是结合实际的气象条件,通过多源输入,客观、直观、连续地从宏观上模拟大面积农业源NH₃排放对PM_{2.5}二次粒子形成的影响情况,解决区域大气污染问题。但空气质量模型的参数应结合研究地域的实测数据,用以修正相关的排放因子,才能形成适合当地的模型系统。

上述3种途径在研究方法上逐渐深入,呈递进关系,因此对于初期的探索性研究,可采用线性回归或化学平衡分析法,但对于复合型的多尺度空气污染问题,需要通过模型模拟分析农业源NH₃排放对二次粒子形成的影响。在研究结论上,前两种分析方法仅能表现为具体的数值或相关性方程,第3种分析方法则可在地图上直观地表达农业源NH₃排放对PM_{2.5}二次粒子形成的影响随空间和季节的变化。对于环境决策者和管理者而言,直观的表达结论更有助于对复合型的空气污染问题提出解决方案和控制措施。因此,使用成熟的空气质量模型模拟分析农业源NH₃排放对PM_{2.5}二次粒子形成的贡献研究,无疑是该领域发展的趋势。

综上所述,农业源NH₃排放对二次粒子形成的影响研究还有待完善,研究方法、领域及尺度与本文章节1中的模型方法相比有如下差异(表2)。

(1)研究方法。农业源NH₃排放影响PM_{2.5}二次粒子形成的研究方法多数还停留在单纯的点源样本分析或化学反应分析上,仅有一篇文献报道了空气质量模型的研究方法。整体环境NH₃源排放对PM_{2.5}二次粒子形成的影响已形成了成熟的研究体系,对不同的研究目的(传输、转化或沉降)均筛选出了适用的空气

表 2 NH_3 总排放及农业源 NH_3 排放对 $\text{PM}_{2.5}$ 二次粒子影响的研究比较Table 2 Comparison of impacts of totally and agriculturally emitted NH_3 on secondary particles of $\text{PM}_{2.5}$

项目	NH_3 排放	农业源 NH_3 排放
研究方法	完善、成熟的各类空气质量模型	不完善、单一的受体分析或化学平衡分析
研究领域	自然源和人为源	畜禽养殖业,需完善种植业
研究尺度	区域性复合污染地区	单一的点源污染

质量模型,并被美国环保署或各州推荐使用。

(2)研究领域。在农业源 NH_3 排放中,目前国内研究均为畜禽养殖过程 NH_3 排放对细颗粒物形成的影响,尤其集中在肉猪场和鸡场,而种植业(旱地、水田及设施农业等)肥料施用过程 NH_3 排放与细颗粒之间关系的研究尚未涉及。整体环境 NH_3 源排放对 $\text{PM}_{2.5}$ 二次粒子形成的影响研究领域广泛,涵盖自然源和人为源,及其对颗粒物干湿沉降、沙尘传输等过程中二次粒子形成的影响。但笼统的研究领域通常不能反应各地域不同产业特色产生的 NH_3 排放与 $\text{PM}_{2.5}$ 二次粒子形成的关系,因此在农业生产集中区域,可通过重点关注畜禽养殖业和种植业的 NH_3 排放与 $\text{PM}_{2.5}$ 二次粒子的相关性,以补充和完善该研究领域。

(3)研究尺度。目前研究尺度集中在农业源 NH_3 排放的点源污染影响,多数学者将研究范围界定在畜禽场周边环境甚至棚舍内,对于大范围农业集中区域 NH_3 排放,也即面源污染和 $\text{PM}_{2.5}$ 二次粒子间关系的研究则较少。而整体环境 NH_3 源排放对 $\text{PM}_{2.5}$ 二次粒子的形成影响研究均已集中在具有区域性复合污染的地区,并且关注有时空变化的多尺度复合空气污染类型^[8-9,13,28]。

3 研究方向展望

对于面临复杂的区域性大气复合污染的地区,研究农业源 NH_3 排放与 $\text{PM}_{2.5}$ 关系的意义重大,但国内在该领域的研究尚未全面展开,应借鉴国外的研究经验,开展农业源 NH_3 排放对 $\text{PM}_{2.5}$ 形成贡献影响的研究工作,完善相关的研究方法。因此,在今后的研究方向和研究重点上可从如下三方面展开。

(1)完善区域农业源 NH_3 排放清单。由于污染源排放数据是空气质量模型最重要的输入数据,排放数据的不确定性在很大程度上决定了模型输出的准确性,因此需要获取污染源客观排放数据,提高空气质量模型的预测能力。从 20 世纪开始,国内研究者相继建立了人为源 NH_3 排放清单^[43-45],也包括农业各生产

类型(畜禽养殖业和种植业)的 NH_3 排放清单^[46-47],基本采用国外已有的排放因子与活动强度相乘的方法开展研究,但很少与我国的农业生产实际情况相结合,导致开发的农业源 NH_3 排放清单较为粗略,精度不够。建议结合国外较为成熟的农业源 NH_3 排放模型与排放因子,在畜禽场及施肥地块布点,通过实测各领域(养殖业和种植业)和不同条件(季节、棚舍环境、粪便处理方式、肥料施用方式等)下的 NH_3 排放浓度,修正排放因子等参数,因地制宜地开发符合我国农业生产实际情况且可持续更新的高精度农业源 NH_3 排放清单。

(2)区域农业源 NH_3 排放清单与环境监测数据(气体、颗粒物)的相关性分析。在上述研究建立的精确农业源 NH_3 排放清单基础上,将农业生产各领域的 NH_3 排放浓度与大环境 $\text{PM}_{2.5}$ 检测数据,如区域降水、降尘中的 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等粒子浓度进行线性回归,开展区域农业源 NH_3 排放清单数据与当地大气环境中 $\text{PM}_{2.5}$ 含量的相关性分析,从而明确农业源 NH_3 排放在 $\text{PM}_{2.5}$ 二次粒子形成、转化过程中的贡献,揭示减少农业源 NH_3 排放对改善空气质量问题,尤其是灰霾污染问题的重要意义,并在未来 10 年内为环境决策者制定相应的农业源 NH_3 排放标准提供理论依据和技术支撑。

(3)使用成熟的空气质量模型模拟农业源 NH_3 排放对 $\text{PM}_{2.5}$ 二次粒子形成的影响。借鉴整体环境 NH_3 源排放影响 $\text{PM}_{2.5}$ 二次粒子形成的研究方法,采用美国环保署推荐的第三代空气质量模型 CMAQ,并结合相应的气象场数据和污染源清单数据,设定典型模拟时段和情景案例,评价模型的模拟效果,分析不同情景方案下的空气质量状况,探讨农业源 NH_3 排放对 $\text{PM}_{2.5}$ 二次粒子形成的影响,以期获取农业源 NH_3 排放与 $\text{PM}_{2.5}$ 二次粒子在时空上的分布特征、在空间上的传输特征以及不同气象条件下区域间的互相影响状况等结论。

综上所述,通过基于各地农业生产实际的高精度农业源 NH_3 排放清单的构建以及农业源 NH_3 排放与

农业生产区域大气环境PM_{2.5}中各粒子形成的相关性分析,可明确农业源NH₃排放对PM_{2.5}二次粒子形成、转化过程中的贡献,并初步给出各生产过程相应的贡献率。在此基础上,使用第三代空气质量模型CMAQ模拟分析的方法,全面地反映农业源NH₃排放与PM_{2.5}在时空上的分布和传输特征,是环境研究者和管理者深入了解农业源NH₃排放对空气污染影响的科学研究方法。

参考文献:

- [1] Lin Y C, Cheng M T. Evaluation of formation rates of NO₂ to gaseous and particulate nitrate in the urban atmosphere[J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41: 1903–1910.
- [2] Behera S N, Sharma M. Investigating the potential role of ammonia in ion chemistry of fine particulate matter formation for an urban environment [J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408: 3569–3575.
- [3] Yang F, Tan J, Zhao Q, et al. Characteristics of PM_{2.5} speciation in representative megacities and across China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011: 5207–5219.
- [4] Zhang Q, Jimenez J L, Canagaratna M R, et al. Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes[J]. *Geophysical Research Letters*, 2007, 34(13): L13801, doi: 10.1029/2007GL029979, 2007.
- [5] Kang C M, Lee H S, Kang B W, et al. Chemical characteristics of acidic gas pollutants and PM_{2.5} species during hazy episodes in Seoul, South Korea[J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38: 4749–4760.
- [6] Utsunomiya A, Wakamatsu S. Temperature and humidity dependence on aerosol composition in the northern Kyushu, Japan[J]. *Atmospheric Environment*, 1996, 30: 2379–2386.
- [7] 赵 晴. 典型地区无机细粒子污染特征及成因研究[D]. 北京: 清华大学, 2010.
ZHAO Qing. Characteristics and formation of inorganic fine particulate pollution in typical regions of China[D]. Beijing: Tsinghua University, 2010.
- [8] 周 杨. 华北地区气溶胶理化特性、来源解析及实验室模拟[D]. 济南: 山东大学, 2012.
ZHOU Yang. Characteristics and sources of aerosol in North China Plain and smog chamber simulation[D]. Ji'nan: Shandong University, 2012.
- [9] 彭应登, 杨明珍, 申立贤. 北京氨源排放及其对二次粒子生产的影响[J]. *环境科学*, 2000, 21(6): 101–103.
PENG Ying-deng, YANG Ming-zhen, SHEN Li-xian. Ammonia emission and its effects on the formation of secondary particles in Beijing[J]. *Environmental Science*, 2000, 21(6): 101–103.
- [10] Ni J Q. Mechanical models of ammonia release from liquid manure: A review[J]. *Agricultural Engineering Research*, 1999, 72(1): 1–17.
- [11] Battye R, Battye W, Overcash C, et al. Development and selection of ammonia emission factors, Final Report. Prepared for U. S. Environmental Protection Agency Office of Research and Development. EPA Contract 68-D3-0034, Work Assignment 0-3, USEPA, Research Triangle Park, N. C., 1994.
- [12] Zhao D W, Wang A P. Estimation of anthropogenic ammonia emission in Asia[J]. *Atmospheric Environment*, 1994, 28(4): 689–694.
- [13] 尹沙沙. 珠江三角洲人为源氨排放清单及其对颗粒物形成贡献的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
YIN Sha-sha. Study on anthropogenic ammonia emission inventory in the Pearl Delta and effects on source contribution to particulate matter formation[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011.
- [14] West J J, Ansari A S, Pandis S N. Marginal PM_{2.5}: Nonlinear aerosol mass response to sulfate reductions in the Eastern United States[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 1999, 49(12): 1415–1424.
- [15] Goetz S, Aneja V P, Zhang Y. Measurement, analysis, and modeling of fine particulate matter in Eastern North Carolina[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2008, 58(9): 1208–1214.
- [16] Pinder R W, Adams P J, Pandis S N. Ammonia emission controls as a Cost-Effective Strategy for reducing atmospheric particulate matter in the Eastern United States[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007(41): 380–386.
- [17] Baek B H, Aneja V P. Measurement and analysis of the relationship between ammonia, acid gases, and fine particles in Eastern North Carolina[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2004, 54: 623–633.
- [18] Forrest J, Tanner R L, Spandau D, et al. Determination of total inorganic nitrate utilizing collection of nitric acid on NaCl-impregnated filters [J]. *Atmospheric Environment*, 1980, 14: 137.
- [19] Hueglin C, Gehrig R, Baltensperger U, et al. Chemical characterisation of PM_{2.5}, PM₁₀ and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland[J]. *Atmospheric Environment*, 2005(4): 637–651.
- [20] Hristov A N. Technical note: Contribution of ammonia emitted from livestock to atmospheric fine particulate matter (PM_{2.5}) in the United States[J]. *American Dairy Science Association*, 2011, 94: 3130–3136.
- [21] 王自发, 谢付莹, 王喜全, 等. 嵌套网格空气质量预报模式系统的发展与应用[J]. *大气科学*, 2006, 30(5): 778–788.
WANG Zi-fa, XIE Fu-ying, WANG Xi-quan, et al. Development and application of nested air quality prediction modeling system[J]. *Chinese Journal of Atmospheric Sciences*, 2006, 30(5): 778–788.
- [22] Zhang Y, Liu P, Queen A, et al. A comprehensive performance evaluation of MM5-CMAQ for the summer 1999 southern oxidants study episode Part II: Gas and aerosol predictions[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42: 4839–4855.
- [23] Dentener F J, Crutzen P J. A Three-dimensional model of the global ammonia cycle[J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1994, 19: 331–369.
- [24] Asman W A H, Sutton M A, Schjorring J K. Ammonia: Emission, atmospheric transport and deposition[J]. *New Phytol*, 1998, 139: 27–48.
- [25] Pinder R W, Gilliland A B, Dennis R L. Environmental impact of atmospheric NH₃ emissions under present and future conditions in the eastern United States[J]. *Geophysical Research Letters*, 2008, 35, L12808, doi: 10.1029/2008GL033732.
- [26] Renner E, Wolke R. Modelling the formation and atmospheric transport

- of secondary inorganic aerosols with special attention to regions with high ammonia emissions[J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44: 1904–1912.
- [27] 张美根, 韩志伟. TRACE – P 期间硫酸盐、硝酸盐和铵盐气溶胶的模拟研究[J]. 高原气象, 2002, 22(1): 1–5.
- ZHANG Mei-gen, HAN Zhi-wei. A numerical study on distribution of sulfate, nitrate and ammonium aerosols over East Asia during the TRACE– P Campaign[J]. *Plateau Meteorology*, 2002, 22(1): 1–5.
- [28] 刘煜, 李维亮, 周秀骥. 夏季华北地区二次气溶胶的模拟研究[J]. 中国科学 D 辑地球科学, 2005, 35(增刊1): 156–166.
- LIU Yu, LI Wei-liang, ZHOU Xiu-ji. A Numerical study on secondary aerosols over North China in summer[J]. *Science in China Ser. D Earth Sciences*, 2005, 35(Suppl 1): 156–166.
- [29] 伏晴艳. 上海市空气污染排放清单及大气中高浓度细颗粒物的形成机制[D]. 上海: 复旦大学, 2009.
- FU Qing-yan. Emission inventory and the formation mechanism of high pollution of fine particulate matters in Shanghai[D]. Shanghai: Fudan University, 2009.
- [30] Quan J N, Zhang X S, Assessing the role of ammonia in sulfur transformation and deposition in China[J]. *Atmospheric Research*, 2008, 88: 78–88.
- [31] Pavlovic R T, Nopmongcol U, Kimura Y, et al. Ammonia emissions, concentrations and implications for particulate matter formation in Houston, TX[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40: 538–551.
- [32] 王雪松, 李金龙. 北京地区夏季 PM₁₀ 污染的数值模拟研究[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2003, 39(3): 419–426.
- WANG Xue-song, LI Jin-long. A Numerical simulation study of PM₁₀ pollution in Beijing during summer time[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2003, 39(3): 419–426.
- [33] 王帅杰, 朱坦. 大气颗粒物源解析技术研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002(8): 8–12.
- WANG Shuai-jie, ZHU Tan. The research progress of source apportionment of airborne particulate matter[J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2002(8): 8–12.
- [34] Walker J T, Whitall D R, Robarge W, et al. Ambient ammonia and ammonium aerosol across a region of variable ammonia emission density[J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38: 1235–1246.
- [35] Aneja V P, Murthy A B, Battye W, et al. Analysis of ammonia and aerosol concentrations and deposition near the free troposphere at Mt. Mitchell, NC, U. S. A. [J]. *Atmospheric Environment*, 1998, 32: 353–358.
- [36] Aneja V P, Nelson D R, Roelle P A, et al. Agricultural ammonia emissions and ammonium concentrations associated with aerosols and precipitation in the southeast United States[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2003, 108(D4): ACH12–1–12–11, doi: 10.1029/2002JD002271.
- [37] 时冰冰. 大学教室可吸入颗粒物(PM₁₀)源解析及化学组分特性[D]. 长沙: 中南大学, 2008.
- SHI Bing-bing. Chemical composition and source apportionment of particulate matter(PM₁₀) in university classrooms[D]. Changsha: Central South University, 2008.
- [38] Dixon B J. Investigating a Relationship between ammonia and particulate matter in poultry houses I: Ammonia and particulate matter variability[C]. An ASABE Meeting Presentation: 096617.
- [39] Roumeliotis T S, Dixon B J, Heyst B J V. Investigating a relationship between ammonia and particulate matter in poultry houses II: Secondary inorganic aerosol formation[C]. An ASABE Meeting Presentation: 096616.
- [40] McCulloch R B, Fewa G S, Murray G C, et al. Analysis of ammonia, ammonium aerosols and acid gases in the atmosphere at a commercial hog farm in eastern North Carolina, USA[J]. *Environmental Pollution*, 1998, 102: 263–268.
- [41] Baek B H, Aneja V P, Tong Q. Chemical coupling between ammonia, acid gases, and fine particles[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 129: 89–98.
- [42] Wu S Y, Hu J L, Zhang Y, et al. Modeling atmospheric transport and fate of ammonia in North Carolina Part II: Effect of ammonia emissions on fine particulate matter formation[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42: 3437–3451.
- [43] 董文焯, 邢佳, 王书肖. 1994—2006 年中国人源大气氨排放时空分布[J]. 环境科学, 2010, 31: 1457–1463.
- DONG Wen-xuan, XING Jia, WANG Shu-xiao. Temporal and spatial distribution of anthropogenic ammonia emissions in China: 1994–2006[J]. *Environmental Science*, 2010, 31: 1457–1463.
- [44] 蔡宗平, 蔡慧华, 谭赟华. 人为源氨排放系数的研究[J]. 广州化工, 2011, 39: 119–123.
- CAI Zong-ping, CAI Hui-hua, TAN Yun-hua. Study on the emission coefficient of ammonia from artificial fountain[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2011, 39: 119–123.
- [45] 董艳强, 陈长虹, 黄成, 等. 长江三角洲地区人为源氨排放清单及分布特征[J]. 环境科学学报, 2009, 29: 1611–1617.
- DONG Yan-qiang, CHEN Chang-hong, HUANG Cheng, et al. Anthropogenic emissions and distribution of ammonia over the Yangtze River Delta[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, 29: 1611–1617.
- [46] 杨志鹏, 栾胜基, 陈辽辽, 等. 养殖业氨排放清单模型进展及鸡的排放因子本地化[J]. 安徽农业科学, 2008, 36: 6490–6493, 6502.
- YANG Zhi-peng, LUAN Sheng-ji, CHEN Liao-liao, et al. Recent development of ammonia emission inventory model from livestock and the localization of emission factors of laying hen and broiler in China[J]. *Journal of Anhui Agricultural Science*, 2008, 36: 6490–6493, 6502.
- [47] 陈辽辽, 栾胜基, 杨志鹏, 等. 农业种植业氨排放清单模型适用性比较研究[J]. 安徽农业科学, 2008, 36: 4652–4656.
- CHEN Liao-liao, LUAN Sheng-ji, YANG Zhi-peng, et al. Research on the applicability comparison on ammonia emission inventory model in farming[J]. *Journal of Anhui Agricultural Science*, 2008, 36: 4652–4656.