

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018122001

江用彬, 黄燕军, 金相雷, 等. 黄山景观区域氮、硫湿沉降来源与地球化学过程[J]. 环境化学, 2019, 38(11): 2610-2618.

JIANG Yongbin, HUANG Yanjun, JIN Xianglei, et al. Sources and geochemical processes of nitrogen and sulfur wet deposition in mount Huangshan landscape[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(11): 2610-2618.

黄山景观区域氮、硫湿沉降来源与地球化学过程*

江用彬^{1,2**} 黄燕军¹ 金相雷¹ 汪晓云¹ 董俐香¹
张海英¹ 黄学文¹ 季宏兵³ 李维⁴ 缪鹏⁴

(1. 安徽工业大学环境科学与工程系, 马鞍山, 243002; 2. 生物膜法水质净化及利用技术教育部工程研究中心, 马鞍山, 243002;
3. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳, 550081; 4. 黄山风景区管理委员会, 黄山, 242700)

摘要 黄山是世界著名的地质公园, 近年来该地区酸雨频率增加, 威胁着景区的地质生态环境. 本研究通过长期降水化学观测与氮、氧、硫同位素地球化学分析, 探讨黄山景区氮、硫湿沉降来源与地球化学过程, 以期揭示酸雨成因. 结果表明, 研究期间酸雨频率为 62.5%. SO_4^{2-} 和 NO_3^- 为主要致酸离子. $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{NO}_3^-]$ 当量比均值为 1.7, 主要受早期氮排放和移动源递增贡献影响. 氮、氧、硫同位素组成和分异数据表明, 降水中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 主要来源为移动源(燃油)释放, 工业源(燃煤)贡献次之. 降水硝酸、硫酸的形成主要为燃油燃烧及其氧化物氧化过程. Ca^{2+} 和 NH_4^+ 为酸雨的主要中和因子. 我国逐渐增加的移动源化石燃料排放已经对黄山景区大气环境产生显著影响.

关键词 黄山, 酸雨, 氮同位素, 氧同位素, 硫同位素.

Sources and geochemical processes of nitrogen and sulfur wet deposition in mount Huangshan landscape

JIANG Yongbin^{1,2**} HUANG Yanjun¹ JIN Xianglei¹ WANG Xiaoyun¹ DONG Lixiang¹
ZHANG Haiying¹ HUANG Xuewen¹ JI Hongbing³ LI Wei⁴ MIAO Peng⁴

(1. Department of Environment and Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan, 243002, China;
2. Engineering Research Center of Biomembrane Water Purification and Utilization Technology, Ma'anshan, 243002, China; 3. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, 550081, China; 4. Huangshan Scenic Area Administration Committee, Huangshan, 242700, China)

Abstract: Mount Huangshan is a famous geological park in the world. Recently the acid rain has arisen with increased frequency in this area, threatening the geological and ecological environment. To reveal the cause of acid rain, the geochemical processes and sources of nitrate and sulfate wet deposition were discussed, based on precipitation chemistry characteristics together with the geochemical analysis of nitrogen, oxygen and sulfur isotopes. Results show that the acid rain frequency is 62.5% during the study period, wherein SO_4^{2-} and NO_3^- are the major acidic anions. The average equivalent ratio of $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{NO}_3^-]$ is 1.7, suggesting the acidity of rainwater is greatly affected by NO_x emissions and the increasing in vehicles. The data analyses of nitrogen, oxygen and

2018 年 12 月 20 日收稿(Received: December 20, 2018).

* 安徽省自然科学基金(1608085MD82) 和国家自然科学基金(41203055) 资助.

Supported by the Natural Science Foundation of Anhui Province (1608085MD82) and the National Natural Science Foundation of China (41203055).

** 通讯联系人, E-mail: yongbin_jiang@163.com

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net
Corresponding author, E-mail: yongbin_jiang@163.com

sulfur isotopic composition and their fractionation indicate that SO_4^{2-} and NO_3^- are mainly derived from mobile sources (burning oil) , followed by industrial sources (burning coal) . The fuel combustion and oxidation process of oxide are the main contributor in the appearance of nitric and sulfuric acid precipitation. Ca^{2+} and NH_4^+ are dominant neutralization factors for the acidity of rainwater. In summary , the increased fossil fuel emission from mobile sources has a significant impact on the atmospheric environment of Mount Huangshan Scenic Area.

Keywords: Mount Huangshan , acid rain , nitrogen isotope , oxygen isotope , sulfur isotope.

工业革命以来, NO_x 和 SO_2 等排放引起的酸沉降已成为普遍性的污染问题^[1]. 降水化学组成记载了其迁移、转化及来源等信息^[2-3]. 对其进行地球化学分析^[4-5], 可揭示酸雨的化学组成和成因. 由于仅根据大气降水中的化学组分不能很好地确定污染物质的来源及其影响程度, 近年来, 越来越多的研究开始运用稳定同位素结合水化学的方法对大气降水中的物质进行来源示踪, 取得了良好的效果^[6-8].

黄山风景区是著名的世界地质公园, 地质生态环境脆弱. 前期研究表明, 大气降水是黄山森林生态系统养分输入的重要来源^[9-10]. 近年来, 该地区酸雨频率逐渐增加^[11], 对景区土壤酸化、矿质养分储库等有着潜在的影响. 目前对该地区大气沉降的研究主要集中在大气环流对降水组成的影响以及气溶胶组分的影响因素方面^[12-13], 而对黄山景区氮、硫湿沉降化学组成特征、精细来源及其地球化学过程的研究未见报道.

本文通过对黄山长期大气降水主元素化学组成及其氮、氧、硫同位素进行分析, 探讨氮(硝酸盐)、硫(硫酸盐)湿沉降化学特征、来源和形成过程, 进一步揭示酸雨成因, 为黄山景观区域地质生态环境保护提供基础数据.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 研究区域

黄山景观区域坐落于黄山市黄山区, 位于 $30^\circ 30' \text{N}$ — $30^\circ 32' \text{N}$, $117^\circ 50' \text{E}$ — $118^\circ 21' \text{E}$ 之间, 总面积约 160.6 km^2 . 研究区附近没有典型的工业区, 但地处长三角经济带内. 2012—2016 年间黄山酸雨频率均高于 70%^[11]. 景区地处中亚热带季风气候区域, 距离东海约 400 km. 多年平均降雨量为 1663 mm, 雨季(每年 4—9 月) 平均降雨量为 1197 mm, 旱季(当年 10 月—次年 3 月) 的平均降雨量为 466 mm^[11].

1.2 样品的采集与分析

采样点设在黄山景区北部芙蓉岭($118^\circ 10' \text{E}$, $30^\circ 08' \text{N}$) 和西部小岭脚($118^\circ 12' \text{E}$, $30^\circ 15' \text{N}$) 两处, 于 2012 年 10 月至 2014 年 7 月共收集 26 份降雨样品. 因前期雨水样品量有限难以满足同位素分析, 继续收集了 2016 年 5—7 月共 6 份降雨样品(其余季节样品未收集到, 其中 3 份样品量满足氮、氧和硫同位素的分析要求). 现场测定 pH 值及电导率(EC). 水样经 $0.45 \mu\text{m}$ 醋酸纤维滤膜过滤用于测定主要阴离子, 部分滤样酸化($\text{pH} < 2$) 以测定主要阳离子, 部分滤样加 HgCl_2 避光保存以测定溶解性有机碳(DOC). 阴阳离子含量分别采用离子色谱(戴安 ICS-90, ICS-1500) 测定, DOC 用有机碳测定仪(岛津 TOC-VCPN) 测定. 测定误差均小于 5%. 硝酸盐的氮、氧同位素比值采用连续流同位素质谱仪测定(Isoprime-100, 北京爱勒蒙扩科技有限公司稳定同位素实验室), 测试精度分别为 $\pm 0.3\%$ 和 $\pm 0.5\%$. 硫酸盐硫同位素比值采用气体同位素质谱仪测定(Finnigan MAT-252, 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室), 测试精度为 $\pm 0.2\%$. 氮、氧、硫稳定同位素比值计算公式如下:

$$\delta X(\%) = (R_{\text{sample}} / R_{\text{standard}} - 1) \times 1000\% \quad (1)$$

式中 R_{sample} 和 R_{standard} 分别代表 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ 的样品和标准的 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 、 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 或 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 的比值.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 氮、硫湿沉降元素地球化学特征

研究期间, 黄山景区降水的 pH 值范围为 5.4—6.0, 酸雨频率为 62.5%, 接近历年降水平均水平. 秋、

冬季的降水 pH 值低于春、夏季(表 1), 与我国南方酸雨季节性分布特征一致^[18], 表明黄山景区可能在南方酸雨影响范围内. 降水 pH 与 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 之间均呈现显著的负相关关系(SPSS 20.0 r 值分别约为 -0.66 和 -0.65 , $P < 0.05$), 与 DOC 相关性不强($r = -0.18$, $P > 0.05$). 同时, SO_4^{2-} 的加权浓度 $61.2 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ 为阴离子之首, 占总离子的 28%, 其次为 NO_3^- ($43.1 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$). 表明以 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 为代表的无机酸是黄山降水的主要致酸离子, 且酸雨类型是以硫酸为主的硫酸-硝酸混合型. 碱性离子中 Ca^{2+} 浓度最高 ($71.0 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$), 占总离子的 27%, 其次为 NH_4^+ ($26.7 \mu\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$), 说明 Ca^{2+} 和 NH_4^+ 可能是主要的酸性中和因子. 尽管降水中绝大多数离子浓度均低于周边长三角城市, 但高于瓦里关山低污染降水背景值(表 1), 说明黄山景区降水受到一定程度的污染. 秋、冬季的降水 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 及其他离子浓度高于春、夏季. 黄山四季盛行东北风^[13], 北方冬季取暖等污染排放的远距离输入、冬季空气对流强度低致污染物不易扩散^[19-20]等可能是黄山降水离子含量出现季节性差异的部分原因. 降雨量^[11]与 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 之间均呈现显著的负相关性关系(r 值分别约为 -0.85 和 -0.78 , $P < 0.01$), 表明海洋源对二者的贡献小, 且夏季降雨对其有一定的稀释作用^[19].

2.2 降水 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{NO}_3^-]$ 当量比

2011 年我国开始控制 NO_x 的排放, 全国移动源排放对大气中 NO_x 与 SO_2 的贡献体现在 NO_x/SO_2 比值上变化显著即在此节点前后呈现先增后减趋势, 但总体依然增高(图 1a).

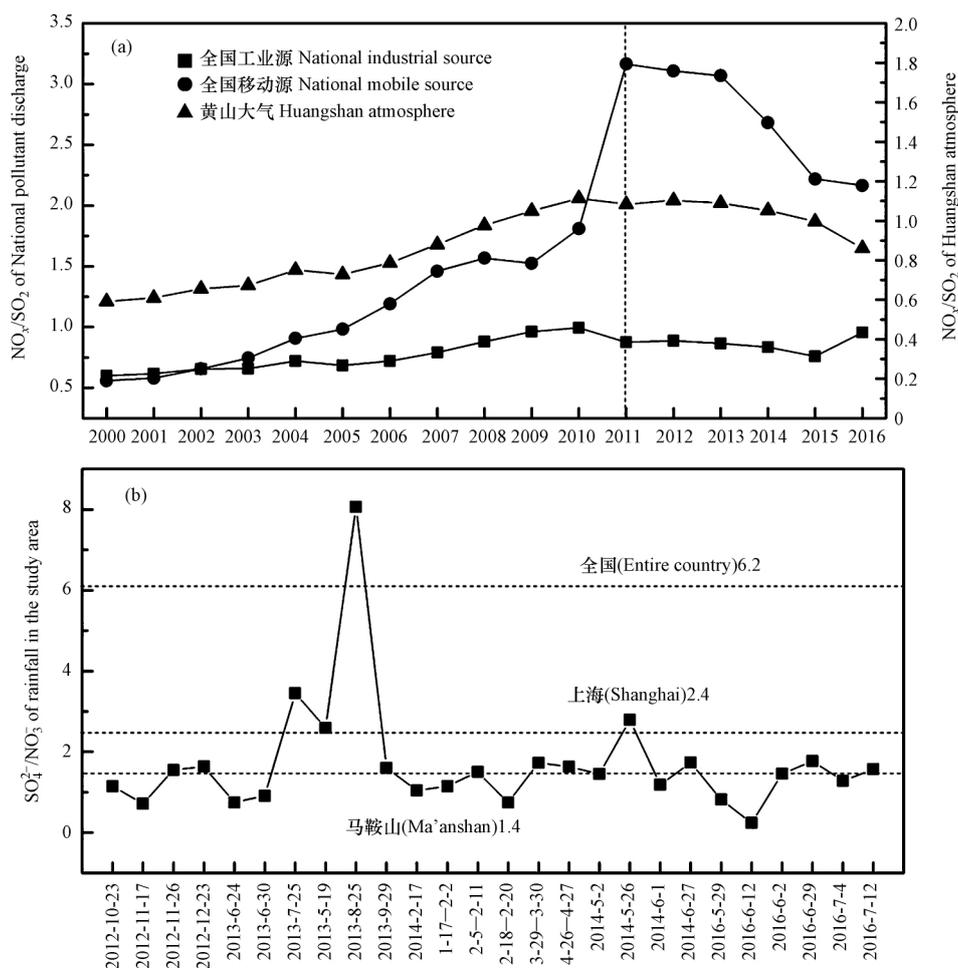


图 1 (a) 2000—2016 年全国工业污染源和移动污染源排放的氮硫比^[11] 以及 2000—2016 年黄山地区大气氮硫比^[11] (全国移动源的氮硫排放量为总排放量减去工业源和生活污染源后的估计值); (b) 研究区降水的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 当量浓度比

Fig.1 (a) The NO_x/SO_2 ratio of the emissions from national industrial and mobile sources during 2000—2016^[11]

and the Huangshan Region during 2000—2016^[11]. The NO_x/SO_2 emissions from mobile sources in the

country are estimated as total emissions minus industrial and domestic sources of pollution. (b) The equivalent concentration ratio of SO_4^{2-} and NO_3^- of rainfall in Mount Huangshan landscape during the study period

表 1 降水中各主离子的雨量加权平均值 ($\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$)
 Table 1 Precipitation weighted average of the main ions in precipitation ($\mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$)

pH ^①	DOC/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻ /NO ₃ ⁻ ^①	$\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4^{2-}/\text{‰}$	$\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-/\text{‰}$
春 (n=5)	5.2±8.2	5.4±5.0	n.a. ^②	8.5±6.1	10.3±10.9	59.5±27.1	67.6±55.2	34.0±16.7	33.0±27.5	1.7±0.6	5.03	-2.99	30.07
夏 (n=14)	5.9±0.5	14.1±16.0	12.3±14.0	7.6±7.7	10.5±15.6	76.2±69.4	38.0±19.9	30.3±22.3	10.8±9.7	2.1±2.0	10.20	-4.54	57.43
秋 (n=6)	5.4±0.2	13.4±10.9	11.7±6.6	4.4±3.2	3.5±1.6	62.4±25.1	97.6±32.3	78.2±51.9	10.1±5.0	1.3±0.4	6.47	-4.71	52.23
冬 (n=7)	5.6±0.2	2.0±1.4	11.2±13.8	76.4	9.4±6.5	73.0±26.9	73.8±29.0	48.5±25.9	17.2±13.1	1.2±0.3			
VWM	5.7±0.4	4.4±7.3	11.6±13.8	26.7±26.8	7.6±6.8	71.0±53.7	61.2±39.4	43.1±34.1	14.7±15.0	1.7±1.4	7.2±2.2	-4.1±0.8	46.6±11.9
上海 ^[14]	4.4	2.44	25.7	9.02	14.0	87.8	109	45	36.2	2.4			
常州 ^[15]	4.2	—	10.6	116	13.9	118	131	49	18.6	2.7			
马鞍山 ^③	6.0	—	42.1	70.5	23.3	242	168	147	52.6	1.4			
重庆黔江 ^[4]	6.1	—	36.2	41.1	15.6	132	167	12	17.2	14			
贵阳 ^[16]	4.2	—	13.9	112	10.5	182	266	7.3	20.7	36			
瓦里关山 ^[17]	6.4	—	8.7	45.5	12.1	34	24	8.3	6.1	2.9			

注: VWM 为雨量加权平均值; ①为无量纲; ②为未检出; ③马鞍山(本课题组数据未公开); —为未检验。

Note: VWM volume-weighted-mean; ① dimensionless; ② not detected; ③ Ma'anshan (The data of this research group is not disclosed); — untested.

我国汽车保有量逐年递增是其原因之一. 移动源(燃油)即机动车尾气排放 NO_x 的贡献上升会促进该比值总体增高^[21]. 黄山景区位于长三角经济带, 景区降水年均 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{NO}_3^-]$ 的当量比值为 1.7 (图 1a), 说明移动源对该地区影响也不例外. 降水 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{NO}_3^-]$ 当量比不仅可以揭示酸雨的特征, 还可以用来判断 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 对降水酸化的相对贡献^[14-15]. 黄山大气云团主要来自于长三角及北方地区的中远距离输送^[12], 景区降水 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{NO}_3^-]$ 与周边长三角典型工业城市上海^[14]、常州^[15]、马鞍山(本课题组数据未公开)相当, 远低于重庆、贵阳地区^[4, 6](表 1, 图 1b), 表明降水可能也受周边工业城市的排放影响. 绝大多数降水样品 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{NO}_3^-]$ 比值大于 1, 远低于我国降水平均水平(6.2)^[11](图 1b), 说明虽然降水中 SO_4^{2-} 含量高于 NO_3^- , 但低比值意味着 NO_x 排放量增加, 进一步说明黄山降水受到了移动源贡献影响^[21].

2.3 氮、硫湿沉降来源与贡献

研究表明, 我国北方大气降水相对富集³⁴S(均值为 $+8.1\% \pm 2.7\%$), 而南方降水 $\delta^{34}\text{S}$ 偏负(均值为 $-4.8\% \pm 4.2\%$)^[22]. 研究区降水硫同位素比值偏正, 均值为 $+7.2\% \pm 2.2\%$ (表 1), 居于南北方大气降水硫同位素组成之间, 表明其与南北方降水云团混合输入有关. 降水中硝酸盐氧同位素比值均值为 $+46.6\% \pm 11.9\%$ (表 1), 处于典型的大气沉降硝酸盐端元范围内($+25\% \sim +75\%$)^[23], 高于大气 O_2 氧同位素值 $+23.5\%$ ^[23], 说明含氮物质发生了氧化反应, 氧发生了分馏富集¹⁸O^[24]. 理论上, 无污染的大气降水中的氮同位素值近似为 0% , 受污染后将偏离理论值^[25]. 研究区降水中硝酸盐氮同位素比值偏负, 均值为 $-4.1\% \pm 0.8\%$ (表 1), 表明黄山大气降水受到了污染, 与前文的水化学数据的分析结果一致. 由于大气中的 NO_3^- 主要起源于 NO_x , 因此 NO_x 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值直接影响 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值. 不同燃料燃烧释放的 NO_x 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值有所不同, 如燃煤和机动车尾气(燃油)分别为 $+6\% \sim +13\%$ 、 $-13\% \sim -2\%$ ^[26-27]. 因此, 黄山景区降水中低 $\delta^{15}\text{N}$ 值的 NO_3^- 可能更趋向于机动车辆排放 NO_x 的结果, 这与近年来该地区机动车数量的增加有关.

不同硫源和氮源的硫和氮同位素组成不同(图 2). 研究区降水中硫的潜在来源有陆地释放硫, 煤和石油燃烧释放的硫, 以及含硫燃料的冶炼厂排放的硫(图 2). 陆地硫源可来自地表岩石风化和扬尘扩散等过程^[8]. 研究区是保护区, 且地面花岗岩黄铁矿含量低^[28], 故陆源不是降水的主要硫源. 研究区附近没有典型的工业区, 故冶炼厂的影响可以排除. 微量元素^[10]及大气环流证据^[12]表明黄山景区大气中硫受到南北方燃煤排放的共同影响. 这与研究区降水硫同位素组成介于南北方降水同位素组成之间的结果相互印证. 燃煤排放的硫同位素组成取决于煤的硫同位素组成特征. 南北方煤的硫同位素均值分别约为 -0.32% 和 $+3.68\%$ ^[29], 研究区降水硫同位素偏正(表 1), 说明远距离输入的北方燃煤对黄山降水中硫的贡献更大. 同时, 降水硫同位素比值均值为 $+7.2\%$ (表 1), 高于燃煤排放的硫同位素组成, 推测除了燃煤来源外, 其它具有高硫同位素比值硫源也有贡献. 石油燃烧释放的硫具有高硫同位素比值特征(图 2), 机动车尾气排放是其重要排放形式. 近年来, 全国机动车保有量处于递增趋势, 其燃油释放是研究区降水富集³⁴S 的一个重要原因, 并造成降水中低 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{NO}_3^-]$ 比值. 利用同位素质量平衡方程估算燃煤和燃油(机动车尾气)对大气降水中硫(硫酸盐)的贡献.

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{样品}} = x \times \delta^{34}\text{S}_{\text{燃煤}} + (1-x) \times \delta^{34}\text{S}_{\text{燃油}} \quad (2)$$

式(2)中 x 为雨水中来自燃煤的 SO_4^{2-} 所占的比例, 燃煤的硫同位素均值取 $+3.68\%$ ^[29], 燃油的硫同位素均值取 $+8.7\%$ ^[30], 经估算得到燃煤对雨水硫酸盐的贡献率为 30% 左右, 燃油对其贡献率约为 70%. 由此可见, 汽车尾气对研究区雨水中的 SO_4^{2-} 贡献显著.

研究区降水硝酸盐氮同位素比值均值为 $-4.1\% \pm 0.8\%$ (表 1), 分布在机动车尾气的氮同位素组成区间内, 接近农业土壤释放氮的同位素组成(图 2), 初步判断二者对降水中氮的贡献可能较大. 但研究区为保护区, 无大规模农业活动. 同时, 降水中 NO_3^- 的氧同位素均值为 $+46.6\%$, 与机动车尾气氧同位素组成相近(图 2), 表明机动车尾气的排放是研究区降水中 NO_3^- 含量较高的主要因素之一. 一般来说, 闪电固氮量较人类燃烧排放较少^[26]. 燃煤释放一直是降水 NO_3^- 的主要来源, 其贡献不能忽视. 利用同位素质量平衡方程估算燃煤和机动车尾气对大气降水中氮(硝酸盐)的贡献.

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{样品}} = x \times \delta^{15}\text{N}_{\text{燃煤}} + (1-x) \times \delta^{15}\text{N}_{\text{机动车尾气}} \quad (3)$$

式(3)中 x 为雨水中来自燃煤的 NO_3^- 所占的比例, 燃煤的氮同位素均值取 $+7.5\text{‰}$ [26-27], 机动车尾气的氮同位素均值取 -8.0‰ [26-27], 经估算得到燃煤对雨水硝酸盐的贡献率为 25% 左右, 汽车尾气对其贡献率为 75% 左右. 因此, 燃油排放是造成黄山降水中 NO_3^- 含量较高的主要原因, 这与前文分析燃油对降水中 SO_4^{2-} 的贡献一致.

由于可分析样品量少, 上述估算存在一定的局限性. 然而, 两种估算中, 燃煤和燃油源对降雨中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的贡献不谋而合. 同时, 分析发现降水中 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 具有较高的相关性 ($r = 0.81, P < 0.01$) 表明二者具有共同的化石燃料来源以及相似大气化学反应过程 [3, 5, 20]. 说明上述源贡献估算有一定的合理性. 综合判定认为机动车尾气排放即移动源是本研究区降水中主要致酸离子 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的主要来源. 因此, 采取减少汽车尾气排放和使用清洁能源等节能减排措施, 将对黄山景区生态环境保护 and 旅游经济的可持续性发展有着重要的意义.

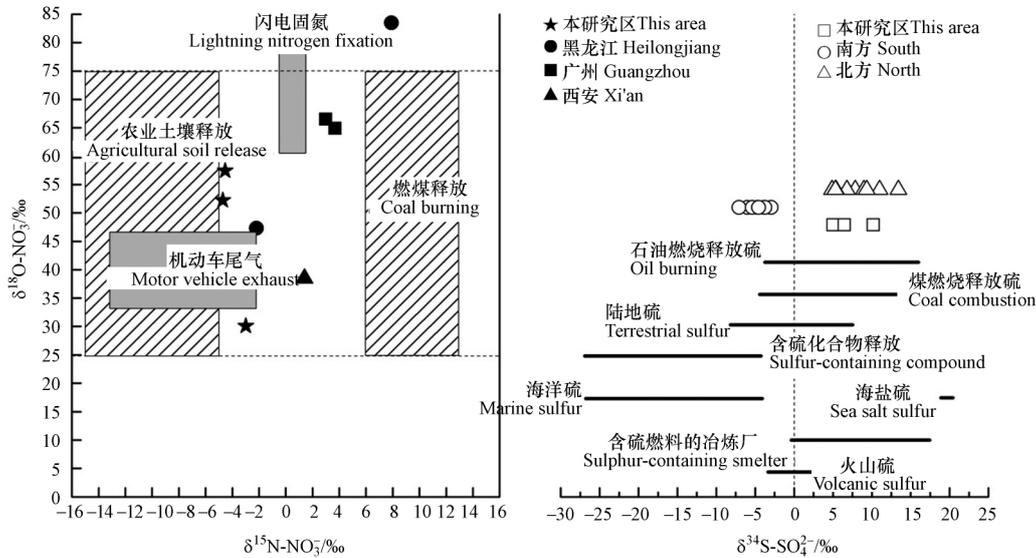


图 2 氮、氧、硫同位素组成在不同端元中的分布 [22, 26-27, 30-35]

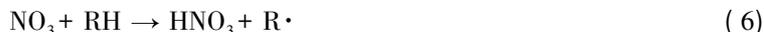
Fig.2 Distribution of nitrogen, oxygen and sulfur isotopic compositions in different end-member [22, 26-27, 30-35]

2.4 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 形成过程

研究表明, 雨水在洗脱 SO_2 和含氮气体过程中未见有硫和氮同位素分馏效应 [22, 25, 36-37], 说明降水中的硫和氮同位素组成只与各自的污染源有关. 研究区降水中的硫和氮同位素组成与燃油源和燃煤源的同位素组成有所差异 (图 2), 反映了在产生 SO_2 和氮氧化物的过程中, 燃煤、油的硫和氮同位素组成发生了分异.

煤燃烧过程中硫同位素会发生明显的分馏 [22, 38-39], 由于同位素动力效应, 其燃烧产生的 SO_2 气体的硫同位素组成比原煤相对富集 ^{32}S , 偏轻 5.02‰ 左右 [38-39]. 重油含硫量远高于煤炭, 其中大部分的硫通过燃烧变成 SO_2 进入大气, 是酸雨形成的重要原因之一 [37]. 重油燃烧的硫同位素分馏规律与煤燃烧相类似 [38], 其燃烧产物 SO_2 气体也相对富集 ^{32}S , 偏轻 1.26‰ 左右 [38-39]. 另外, 燃油与燃煤产生的 SO_2 的硫同位素组成相比, 前者偏重约 7.9‰ [39]. 利用前文提到的燃煤硫同位素均值及图 2 中数据, 结合燃煤和燃油对降水中 SO_4^{2-} 的贡献比例及其燃烧过程的分馏数值, 燃煤硫转化为 SO_2 硫同位素组成分异情况为偏重约 1‰ , 燃油硫则平均偏轻约 4‰ , 最大偏轻 6‰ 左右. 研究区降水硫同位素比值接近此分异范围, 说明化石燃料的燃烧分馏效应可能会致使黄山景区降水 $\delta^{34}\text{S}$ 比值增高, 但这并不是唯一原因. 研究表明, SO_2 氧化成 SO_3 以及转化为降水 SO_4^{2-} 过程中, 可能会因不同的氧化过程而导致形成的 SO_4^{2-} 的硫同位素组成大不相同 [40]. 如多相氧化过程中形成的 SO_4^{2-} 将富集 ^{34}S , 而均相氧化过程中形成的 SO_4^{2-} 将富集 ^{32}S [40]. 除了上述估算引用数据来源的影响, 不同的氧化过程也会影响研究区降水硫同位素组成. 因此, 研究区降水中硫同位素组成是燃煤和燃油过程硫同位素分馏效应的混合, 以燃油贡献为主, 同时 SO_2 氧化为 SO_4^{2-} 过程的分异效应也有一定的影响.

有关燃煤和燃油过程中氮同位素分馏的研究不多,王坚等^[36]认为,重油燃烧过程中氮同位素分馏效应不显著.研究表明,氮氧化物氧化为硝酸具有如下几种氧化反应途径^[41]:



不同的反应途径使得氧化产物硝酸的氮和氧同位素组成有所差异. NO_2 氧化为硝酸(式(4))产生较低的 $\delta^{18}\text{O}$ 值(+52.8‰—+67.8‰)和中等的 $\delta^{15}\text{N}$ 值(-4.2‰—+10.8‰)^[41]; N_2O_5 氧化为硝酸(式(5))和 NO_3 氧化为硝酸(式(6))产生相似的高 $\delta^{18}\text{O}$ 值(分别为+97.0‰—+109.5‰和+102.9‰—+112.9‰)和不同的 $\delta^{15}\text{N}$ 值(分别为+10.5‰—+25.5‰和-33.1‰—-18.1‰)^[41].研究区降水 $\delta^{18}\text{O}$ 值和 $\delta^{15}\text{N}$ 值(表1)较为接近式(4)的氧化结果.推测黄山降水 NO_3^- 可能是来自羟基自由基的氧化作用.这可能与降水同位素样品采集于温度相对较高的白天和夏季,光化学产生羟基自由基的产率相对较高,故而羟基自由基发挥主要的氧化作用.

利用前文提到的燃煤和机动车尾气的氮同位素值以及二者对雨水 NO_3^- 的贡献比例,燃煤氮转化为 NO_x 氮同位素比值偏轻约12‰,燃油氮则偏重约4‰.研究区降水氮同位素比值处于分馏效应范围内.初步认为研究区降水样品的氮同位素值主要受燃煤和机动车尾气两个来源混合作用以及 NO_2 氧化为硝酸的氧化反应的影响.

由于大气中存在矿物和其他碱性组分,一般有酸碱中和反应过程. NH_4^+ 与 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 之间相关性显著(r 值分别为0.82和0.86, $P < 0.01$),表明它们之间存在着较强的中和反应. Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 之间的相关性($r = 0.36$, $P > 0.05$)低于 Ca^{2+} 与 NO_3^- ($r = 0.76$, $P < 0.01$),说明在大气湿沉降的过程中 NO_3^- 可能优先被 Ca^{2+} 中和^[9].计算降水中主要碱性离子对酸度的中和因子 NF ^[2],得到 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的 NF 值分别为0.63、0.30、0.13,说明 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 对黄山景区区域降水的酸度起到主要的中和及缓冲作用. ($\text{NH}_4^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) / ($\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{Cl}^-$)的当量比值为1.1,比1稍大,表明未测的 F^- 和有机酸对降水酸度也有一定的影响^[19-20].由此推测这些离子在降水中主要是以 NH_4NO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 CaSO_4 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的形式存在.后续研究中,需要加强大气酸性和碱性物质排放量和沉降量相对关系的研究,为黄山景区生态环境保护提供更加科学的依据.

3 结论(Conclusion)

(1) 研究期间降水的pH值范围为5.4—6.0,酸雨频率为62.5%. SO_4^{2-} 与 NO_3^- 为主要致酸离子,其秋冬季浓度高于春夏,主要受降雨量、冬季取暖排放和低温等因素影响.

(2) 黄山景区降水年均 $[\text{SO}_4^{2-}] / [\text{NO}_3^-]$ 摩尔比为1.7,低于我国水平均值.主要归因于2011年前未对 NO_x 排放进行控制,同时,逐渐增加的移动污染源也有贡献.

(3) 氮、氧、硫同位素示踪表明,降水中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 主要来自移动源的燃油释放,其次是工业源燃煤.燃油对 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的贡献率分别约为70%和75%,燃煤贡献则分别约为30%和25%.

(4) 氮、氧、硫同位素分异分析揭示,移动源燃油燃烧及其氧化物氧化反应是黄山景区降水中硝酸、硫酸形成的主要过程. Ca^{2+} 和 NH_4^+ 是参与酸碱中和反应的主要因子.黄山景区大气环境已经受到较为明显的移动源化石燃料排放的污染影响.

参考文献(References)

- [1] 王文兴,许鹏举.中国大气降水化学研究进展[J].化学进展,2009,21(203):266-281.
WANG W X, XU P J. Research progress in precipitation chemistry in China [J]. Progress in Chemistry, 2009, 21(203): 266-281 (in Chinese).
- [2] ARSENE C, OLARIU R I, MIHALOPOULOS N. Chemical composition of rainwater in the northeastern Romania, Iasi region (2003-2006) [J]. Atmospheric Environment, 2007, 41(40): 9452-9467.
- [3] BASAK B, ALAGHA O. The chemical composition of rainwater over buyukcekmece Lake, Istanbul [J]. Atmospheric Research, 2004, 71

- (4): 275-288.
- [4] 龚立, 揭芳芳, 刘兰玉, 等. 重庆黔江区大气降水的化学特征及来源分析[J]. 环境监测管理与技术, 2015, 27(3): 37-40.
GONG L, JIE F F, LIU Y L, et al. Analysis on the chemical characteristics and origin of atmospheric precipitation in Qianjiang district of Chongqing city [J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2015, 27(3): 37-40 (in Chinese).
- [5] CAO Y Z, WANG S, GAN Z, et al. Chemical characteristics of wet precipitation at an urban site of Guangzhou, South China [J]. Atmospheric Research, 2009, 94(3): 462-469.
- [6] JIN Z F, WANG Y, QIAN L J, et al. Combining chemical components with stable isotopes to determine nitrate sources of precipitation in Hangzhou and Huzhou, SE China [J]. Atmospheric Pollution Research, 2019, 10: 386-394.
- [7] 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.
- [8] WU Q, HAN G. Sulfur isotope and chemical composition of the rainwater at the Three Gorges Reservoir [J]. Atmospheric Research, 2015, 155: 130-140.
- [9] 张海英. 黄山北部流域化学风化过程及钙来源的锶同位素示踪 [D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2015.
ZHANG H Y. Identify chemical weathering processes and calcium sources in the northern Mount Huangshan watershed using strontium isotopes and major ion chemistry [D]. Ma'anshan: Anhui University of Technology, 2015 (in Chinese).
- [10] 董俐香, 江用彬, 张海英, 等. 黄山景观流域溶解态稀土元素地球化学特征 [J]. 中国稀土学报, 2017, 35(2): 283-293.
DONG L X, JIANG Y B, ZHANG H Y, et al. Geochemistry of dissolved rare earth elements in watershed at northern Mount Huangshan landscape [J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2017, 35(2): 283-293 (in Chinese).
- [11] 安徽省环境保护厅. 安徽省环境质量报 [EB/OL]. [2017-08-21]. http://www.aepb.gov.cn/pages/Aepb15_XXGKNewsList.aspx?MenuID=300304
Anhui Provincial Department of Environmental Protection. Anhui Province Environmental Quality Report [EB/OL]. [2017-08-21]. http://www.aepb.gov.cn/pages/Aepb15_XXGKNewsList.aspx?MenuID=300304 (in Chinese).
- [12] SHI C E, DENG X L, YANG Y J, et al. Precipitation chemistry and corresponding transport patterns of influencing air masses at Huangshan Mountain in East China [J]. Advances in Atmospheric Sciences, 2014, 31(5): 1157-1166.
- [13] 吴奕霄, 邱阳阳, 郭俊, 等. 不同海拔高度气溶胶粒子吸湿特征的观测研究——以黄山为例 [J]. 长江流域资源与环境, 2018, 27(6): 1361-1370.
WU Y X, QIU Y Y, GUO J, et al. An observational study on the hygroscopic properties of aerosol particles at different altitudes —— A case study in the Mt. Huangshan [J]. Resources and Environment in the Yangtze Basin, 2018, 27(6): 1361-1370 (in Chinese).
- [14] 艾东升, 郑祥民, 周立旻, 等. 近 2 年上海市夏季降水地球化学特征研究 [J]. 环境科学, 2010, 31(9): 2002-2009.
AI D S, ZHENG X M, ZHOU L M, et al. Geochemical character of precipitation in summer of Shanghai 2008-2009 [J]. Environmental Science, 2010, 31(9): 2002-2009 (in Chinese).
- [15] 余益军, 程钟, 李江, 等. 常州市 2014 年降水化学组成及来源浅析 [J]. 环境化学, 2015, 34(11): 2136-2138.
YU Y J, CHENG Z, LI J, et al. Analysis on the chemical composition and source of precipitation in Changzhou City in 2014 [J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(11): 2136-2138 (in Chinese).
- [16] 肖红伟, 肖化云, 王燕丽. 贵阳大气降水化学特征及来源分析 [J]. 中国环境科学, 2010, 30(12): 1590-1596.
XIAO H W, XIAO H Y, WANG Y L. Chemical characteristics and source apportionment of precipitation in Guiyang [J]. China Environmental Science, 2010, 30(12): 1590-1596 (in Chinese).
- [17] 汤洁, 薛虎圣, 于晓岚, 等. 瓦里关山降水化学特征的初步分析 [J]. 环境科学学报, 2000, 20(4): 420-425.
TANG J, XUE H S, YU X L, et al. The preliminary study on chemical characteristics of precipitation at Mt. Waliguan [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2000, 20(4): 420-425 (in Chinese).
- [18] 许新辉, 郜洪文. 中国南方酸雨的分布特征及其成因分析 [J]. 四川环境, 2011, 30(4): 135-139.
XU X H, GAO H W. Analysis of the distribution and causes of acid rain in southern China [J]. Sichuan Environment, 2011, 30(4): 135-139 (in Chinese).
- [19] 孙启斌, 肖红伟, 肖化云, 等. 南昌市大气降水化学特征及来源分析 [J]. 环境科学研究, 2017, 30(12): 1841-1848.
SUN Q B, XIAO H W, XIAO H Y, et al. Chemical characteristics and source apportionment of atmospheric precipitation in Nanchang City [J]. Research of Environmental Sciences, 2017, 30(12): 1841-1848 (in Chinese).
- [20] 石晓非, 牛贺文, 何元庆, 等. 丽江-玉龙雪山地区大气降水化学特征 [J]. 环境化学, 2017, 36(5): 994-1002.
SHI X F, NIU H W, HE Y Q, et al. Characteristics of rainwater chemistry in Lijiang-Yulong Snow Mountain [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(5): 994-1002 (in Chinese).
- [21] 王莹. 晋城市环境空气二氧化硫、氮氧化物与硫酸盐、硝酸盐相互关系的研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2012.
WANG Y. Research on the relationship between sulfur dioxide, nitrogen oxide and sulfate, nitrate in ambient air in Jincheng City [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2012 (in Chinese).
- [22] 洪业汤, 张鸿斌, 朱詠煌, 等. 中国大气降水的硫同位素组成特征 [J]. 自然科学进展: 国家重点实验室通讯, 1994, 4(6): 741-745.

- HONG Y T, ZHANG H B, ZHU Y X, et al. Sulfur isotope composition characteristics of atmospheric precipitation in China [J]. *Progress in Natural Science: National Key Laboratory Newsletter*, 1994, 4(6): 741-745 (in Chinese).
- [23] NESTLER A, BERGLUND M, ACCOE F, et al. Isotopes for improved management of nitrate pollution in aqueous resources: review of surface water field studies [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2011, 18(4): 519-533.
- [24] BOHLKE J K, ERICKSEN G E, REVESZ K. Stable isotope evidence for an atmospheric origin of desert nitrate deposits in northern Chile and southern California, U.S.A. [J]. *Chemical Geology*, 1997, 136(1-2): 135-152.
- [25] 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.
- [26] HEATON T H E. $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ratios of NO_x from vehicle engines and coal-fired power stations [J]. *Tellus B*, 1990, 42(3): 304-307.
- [27] FELIX J D, ELLIOTT E M. Isotopic composition of passively collected nitrogen dioxide emissions: Vehicle, soil and livestock source signatures [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 92: 359-366.
- [28] 陈安泽, 浦庆余, 等. 黄山花岗岩地貌景观研究 [M]. 北京: 科学出版社, 2013.
CHEN A Z, PU Q Y, et al. Landscapes of Huangshan granite [M]. Beijing: Science Press, 2013 (in Chinese).
- [29] 洪业汤, 张鸿斌, 朱詠焯, 等. 中国煤的硫同位素组成特征及燃煤过程硫同位素分馏 [J]. *中国科学(B辑)*, 1992(8): 868-873.
HONG Y T, ZHANG H B, ZHU Y X, et al. Sulfur isotope composition characteristics of coal in China and sulfur isotope fractionation in coal combustion process [J]. *Chinese Science (Series B)*, 1992(8): 868-873 (in Chinese).
- [30] KIM Y, LEE I, LIM C, et al. The origin and migration of the dissolved sulfate from precipitation in Seoul, Korea [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 237: 878-886.
- [31] FELIX J D, ELLIOTT E M, SHAW S L. Nitrogen isotopic composition of coal-fired power plant NO_x : Influence of emission controls and implications for global emission inventories [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(6): 3528-3535.
- [32] HASTINGS M G, SIGMAN D M, LIPSCHULTZ F. Isotopic evidence for source changes of nitrate in rain at Bermuda [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2003, 108(D24): 1-12.
- [33] FANG Y T, KOBAYASHI K, WANG X M, et al. Anthropogenic imprints on nitrogen and oxygen isotopic composition of precipitation nitrate in a nitrogen-polluted city in southern China [J]. *Atmospheric Chemistry & Physics Discussions*, 2011, 10(9): 1313-1325.
- [34] YUE F J, LIU C Q, LI S L, et al. Analysis of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ to identify nitrate sources and transformations in Songhua River, Northeast China [J]. *Journal of Hydrology*, 2014, 519: 329-339.
- [35] XING M, LIU W, WANG Z, et al. Relationship of nitrate isotopic character to population density in the Loess Plateau of Northwest China [J]. *Applied Geochemistry*, 2013, 35(4): 110-119.
- [36] 王坚, 赵丽娟, 郁建桂. 厦门空气中 NO_2 、 SO_2 来源及污染物传输研究 [J]. *中国西部科技*, 2014, 13(3): 7-9.
WANG J, ZHAO L J, YU J S. Study on NO_2 and SO_2 sources and pollutant transport in xiamen air [J]. *Science and Technology of West China*, 2014, 13(3): 7-9 (in Chinese).
- [37] 胡菲菲, 张良. 我国酸沉降地区硫源的硫同位素组成研究 [J]. *地质学刊*, 2013, 37(4): 675-680.
HU F F, ZHANG L. Study on sulfur isotopic composition of sulfur source in acid deposition regions in China [J]. *Journal of Geology*, 2013, 37(4): 675-680 (in Chinese).
- [38] 张鸿斌, 胡霏琴, 卢承祖, 等. 华南地区酸沉降的硫同位素组成及其环境意义 [J]. *中国环境科学*, 2002, 22(2): 165-169.
ZHANG H B, HU A Q, LU C Z, et al. Sulfur isotopic composition of acid deposition in South China Regions and its environmental significance [J]. *China Environmental Science*, 2002, 22(2): 165-169 (in Chinese).
- [39] 张鸿斌, 陈毓蔚, 刘德平. 广州地区酸雨硫源的硫同位素示踪研究 [J]. *地球化学*, 1995, 24(S1): 126-133.
ZHANG H B, CHEN Y W, LIU D P. Study on sulfur source of acid rain using sulfur isotopic trace [J]. *Geochimica*, 1995, 24(S1): 126-133 (in Chinese).
- [40] ZHANG M Y, WANG S J, MA G Q, et al. Sulfur isotopic composition and source identification of atmospheric environment in central Zhejiang, China. *Science China Earth Sciences*, 2010, 53(11): 1717-1725.
- [41] WALTERS W W, MICHALSKI G. Theoretical calculation of oxygen equilibrium isotope fractionation factors involving various NO_x molecules, $\cdot\text{OH}$, and H_2O and its implications for isotope variations in atmospheric nitrate [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2016, 191: 89-101.