

· 专题 10: 表层地球系统生物地球化学循环及其生态环境效应 ·

## 贵阳市大气颗粒物 PM<sub>2.5</sub> 中 硝酸盐来源的氮氧同位素示踪研究

李亲凯<sup>1,2</sup>, 李晓东<sup>3\*</sup>, 杨周<sup>4</sup>, 崔高仰<sup>1,2</sup>, 黄俊<sup>1,2</sup>

1. 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;  
2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 天津大学 表层地球系统科学研究院, 天津 300072;  
4. 铜仁学院, 贵州 铜仁 554300

大气颗粒物中的硝酸盐主要来自近地面氮氧化物(NO<sub>x</sub>)的进一步氧化, 并通过干、湿沉降的方式进入地表, 参与不同圈层间的氮元素地球化学循环。颗粒物硝酸盐的稳定氮、氧同位素组成( $\delta^{15}\text{N}$  &  $\delta^{18}\text{O}$ -NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)信息在一定程度上能够指示硝酸盐的来源及其形成路径和机制。本研究首次测定了贵阳市冬、夏季交通高峰期(分为早、中、晚时段)PM<sub>2.5</sub>中硝酸盐的质量浓度及其稳定氮、氧同位素组成, 力求达到示踪贵阳市大气颗粒物PM<sub>2.5</sub>中硝酸盐来源的目的。

研究结果表明, 贵阳市PM<sub>2.5</sub>污染冬季比夏季严重, 其质量浓度均值分别为140.23±46.19 μg/m<sup>3</sup>和84.87±28.42 μg/m<sup>3</sup>。PM<sub>2.5</sub>中硝酸盐的浓度冬季显著高于夏季, 而且该值在冬季并未对应交通高峰时段而增大, 且差异不显著, 而夏季该值表现出对应于交通高峰时段的变化特征(早高峰>晚高峰>中午)。上述变化趋势说明: 冬季来自机动车尾气NO<sub>x</sub>转化形成的硝酸盐对PM<sub>2.5</sub>中硝酸盐的贡献并不显著; 而夏季PM<sub>2.5</sub>中硝酸盐的日变化总体上可能主要受到机动车尾气NO<sub>x</sub>转化的影响。PM<sub>2.5</sub>中

硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 冬季(4.98‰±2.64‰)>夏季(-1.52‰±3.44‰);  $\delta^{15}\text{N}$ -NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的冬季日时段变化差异并不显著, 而夏季 $\delta^{15}\text{N}$ 的日时段变化差异显著, 显现早高峰(1.35‰±2.99‰)>晚高峰(-2.01‰±2.41‰)>中午(-4.75‰±1.96‰)。表明冬季硝酸盐主要来自人为燃煤源NO<sub>x</sub>的转化, 而夏季硝酸盐的NO<sub>x</sub>源日变化相对复杂(为机动车尾气, 生物质燃烧和土壤生物源NO<sub>x</sub>等的混合)且可能受到光化学反应强度、夏季雷雨天气等因素的影响。贵阳市PM<sub>2.5</sub>中硝酸盐的 $\delta^{18}\text{O}$ 冬季(79.03‰±10.98‰)显著高于夏季(55.6‰±7.32‰), 表明贵阳市冬季PM<sub>2.5</sub>中硝酸盐的形成主要受到臭氧(O<sub>3</sub>)的影响, 而夏季硝酸盐形成的主要路径可能为NO<sub>x</sub>的氢氧自由基(·OH)氧化; 贵阳市PM<sub>2.5</sub>中的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 的日时段变化冬、夏季一致(晚高峰>中午>早高峰), 表明冬季日时段硝酸盐的形成路径受O<sub>3</sub>的影响逐渐增大, 而夏季日时段硝酸盐的形成路径受·OH的氧化作用逐渐减弱, 进一步推测其主要受到光照强度及O<sub>3</sub>浓度的日变化影响。

基金项目: 国家自然科学基金项目(41173022); 中国科学院战略性先导科技专项(B类)(XDB05030305)

第一作者简介: 李亲凯(1990-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 大气环境科学. E-mail: ryan\_liqk@163.com.

\* 通讯作者简介: 李晓东(1973-), 男, 教授, 研究方向: 环境地球化学. E-mail: xiaodong.li@tju.edu.cn.