

贵阳市 TSP 水溶性无机离子及硫同位素 组成季节变化特征

杨 周, 王仕禄, 李晓东, 李亲凯

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 550002

大气颗粒物作为大气环境的固相组成部分, 与大气环境问题密切相关, 尤其是硫酸盐颗粒物, 与酸雨、酸雾等形成与人体健康都有直接的关系。目前, 大气颗粒物是大多数城市的空气首要污染物, 其中以总悬浮颗粒物 TSP (空气动力学直径小于或等于 $100\mu\text{m}$) 为主, 研究其理化性质及硫酸盐硫同位素组成的变化特征, 有助于研究 TSP 的来源及其主要组分的形成机制。

TSP 样品采集于 2012 年 12 月 (冬季) 和 2013 年 08 月 (夏季), 分昼 (07:00~19:00) 夜 (19:00~07:00) 采样, 共采集 50 个样品, 用来考察贵阳市 TSP 水溶性无机离子及硫同位素变化特征。采样点位于贵阳市中国科学院地球化学研究所一建筑物楼顶, 距地面约 8 米, 四周无高大建筑物遮挡。样品经超声波提取、离心过滤得到上清液后, 由电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 测试阳离子 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ; 采用 SKALAR San⁺⁺ 连续流动营养盐分析仪测定 NH_4^+ ; 采用 (Dionex ICS-90 型) 离子色谱仪测试阴离子 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 F^- 。分析结果表明, 贵阳市 TSP 中主要的水溶性无机离子 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 等为主。夏季时水溶性无机离子的质量浓度按 $\text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+$ 递减, 而冬季以 $\text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^-$ 递减, 其中 SO_4^{2-} 的质量浓度最高, SO_4^{2-} 的质量浓度在冬夏季分别占总离子质量浓度的 42% 和 54%, 说明贵阳 TSP 主要的水溶性组分为硫酸盐。

在大气颗粒物研究中, $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 的质量比值常用于指示大气中硫和氮主要来源于固定污染源或是移动污染源: 若 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比值小于 1, 说明主要来源于固定污染源 (含硫化石燃料燃烧); 若 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比值大于 1, 则说明以移动污染源 (机动车尾气排放) 为主。冬季, 贵阳市 TSP 中 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 的比值为 0.15~0.45 (均值为 0.24), 而夏季为 0.10~0.45 (均值为 0.22)。比成都 (0.61), 宜昌 (0.4), 北京 (0.58) 等地低, 与台湾 (0.2) 相似。由此说明贵阳市 TSP 中 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 的来源主要以固定污染源为主, 移动污染源为辅。但 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 的比值较之前研究 (0.13, 2003) 要高, 说明移动污染源的贡献较之前有所增加, 这与近两年贵阳汽车保有量 (60 万辆, 2013) 持续增加有关。

洪业汤等报道称北方燃煤中 $\delta^{34}\text{S}$ 值偏正 (+3.68‰), 而南方燃煤中 $\delta^{34}\text{S}$ 值偏负 (-0.32‰)。刘广深等发现不同粒径的颗粒物具有不同的硫同位素值, 粗颗粒的硫同位素值接近于 0.0‰, 可能主要来源于自然土壤 (-2.2‰) 以及燃煤释放的颗粒物 (-2.3‰)。本研究中贵阳市 TSP 中硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 变化范围较小, 冬季在 -3.15‰~+2.7‰之间, 平均为 -0.01‰; 夏季在 -3.38‰~+4‰之间, 平均为 -0.16‰, 与前人研究 (0.0‰) 相似。说明贵阳市 TSP 主要来源自然土壤及燃煤释放的颗粒物。夏季较冬季偏负, 这可能是受夏季生物活动的影响。在夏季 TSP 采样同时, 采集了同期降雨事件的雨水样品, 研究发现雨水中硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值与 TSP 中硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值呈负相关关系, 这可能因为降雨过程中雨水冲刷硫酸盐颗粒物所致, 且受降雨强度的影响。

综上所述, 硫酸盐是贵阳市 TSP 中主要的水溶性无机成分, 而硫酸盐主要来源于固定污染源 (燃煤释放的颗粒物) 的排放及自然土壤。

参考文献:

Arimoto R, Duce RA, Savoie DL, et al. Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during PEM-West

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (41173022)。

联系方式: 杨周, E-mail: yangzhanyuan1987@163.com。

A. Journal of Geophysical Research,1996.101, 2011-2023.

Hong Y.T., zhang H.B., Zhu Y.X. Sulfur isotope Characteristics of Coal in China and Sulfur isotope Fractionation during Coal-burning Process. Chinese journal of Geochemistry, 1993. 12(1), 51-59.

Wang Y., Zhuang G, Zhang X.Y., et al. The ion chemistry and sources of PM_{2.5} aerosol in Beijing. Atmospheric Environment 39, 2005. 3771-3784.

Xiao H.Y., Liu C.Q. Chemical characteristics of water-soluble components in TSP over Guiyang, SW China. Atmospheric Environment , 2004.38, 6297-6306.

Yao X., Chan C.K., Fang M., et al. The water-soluble ionic composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China. Atmospheric Environment, 2002.36: 4223-4234.

杨周, 李晓东, 于静, 石友香, 杜锋. 成都市冬季不同粒径大气颗粒物水溶性无机离子的变化特征.生态学杂志. 2013. 32(3). 682-688.

刘广深, 洪业汤, 朴河春, 曾毅强. 用稳定同位素方法探讨大气颗粒物中硫的来源.中国环境科学. 1996. Vol.16. No.6. 426-429.