

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第4期

Vol.36 No.4

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社出版



採 施 静 享 (HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第4期 2015年4月15日

目 次

中美公宫氏县比粉/ AOI) 对比亚尔马白子
中天全【灰里有致(AQI)外比切孔及后外 同庆元, 刈饭谷, 子入舟, 同入床(1141)
中美空气质量指数(AQI)对比研究及启示 高庆先,刘俊蓉,李文涛,高文康(1141) 2013 年 1 月北京市 PM _{2.5} 区域来源解析 李璇,聂滕,齐珺,周震,孙雪松(1148) 2013 年 1 月北京市—次空气重污染成因分析 程念亮,李云婷,张大伟,聂滕,邱启鸿,徐文帅(1154) 上海大气总悬浮颗粒物中金属的可溶性特征 常燕,冯冲,瞿建国,张发(1164)
2013 年 1 月 北京市一次至气里污染成因分析 2013 年 1 月 北京市一次至气里污染成因分析 2013 年 1 月 北京市一次至气里污染成因分析 2013 年 1 月 北京市 2013 年 1 日 20
上海大气总悬浮颗粒物中金属的可溶性特征 常燕,冯冲,瞿建国,张经(1164)
厦门吞学 PM ₁₀ 中 PAHs 风分谱特值及共与气象要系相大性分析
硫氧同位素示踪南京北郊大气 PM _{2.5} 中硫酸盐来源 魏英,郭照冰,葛鑫,祝胜男,姜文娟,石磊,陈姝(1182)
结合激光雷达分析 2014 年春季南京地区一次大气污染过程 包青,贺军亮,查勇,程峰,李倩楠(1187)
春季华东高山背景区域 PM _{2.5~10} 中水溶性无机离子特征
洛里然况开放的颗粒初及有机峽、几条峽的研究
落叶燃烧排放的颗粒物及有机碳、元素碳的研究 杨伟宗,刘刚,李久海,徐慧,吴丹(1202)四川省秸秆露天焚烧污染物排放清单及时空分布特征 … 何敏,王老说,韩丽,冯小琼,毛雪(1208)
深圳市船舶排放清单与时空特征研究 杨静,尹佩玲,叶斯琪,王水胜,郑君瑜,区家敏(1217)超细颗粒通过建筑狭缝的传输特性 孙在,陈秋方,蔡志良,杨文俊,汪晗(1227)空调病房真菌气溶胶浓度及粒径分布特征 张华玲,冯鹤华,方子梁,王本栋,李丹(1234)
超细颗粒通过建筑狭缝的传输特性 ·································· 孙在,陈秋方,蔡志良,杨文俊,汪晗(1227)
空调病房真菌气溶胶浓度及粒径分布特征 张华玲,冯鹤华,方子梁,王本栋,李丹(1234)
基于氢氧稳定同位素的黄十高原云下二次蒸发效应 ············ 靳晓刚,张明军,王圣杰,朱小凡,董蕾,任正果,陈粉丽(1241)
黄河小浪底水库水沙调控对 DOC 输送的影响
调水调沙工程长期实施对黄河口近岸沉积物粒度分布与黏土矿物组成特征的影响
春季生物作用对山地岩溶池水地球化学特征的影响 于正良,杨平恒,赵瑞一,李林立,张琳,童小容,罗刚(1263)
降雨期间岩溶城镇区地下河水重金属变化特征及来源解析 任坤,杨平恒,江泽利,王尊波,师阳,王凤康,李晓春(1270)
北江和珠江广州河段水体的三卤甲烷风险评价 ····································
丰水期洪湖水质空间变异特征及驱动力分析 李昆,王玲,李兆华,王祥荣,陈红兵,吴忠,朱鹏(1285)
三峡库区典型于-支流相互作用过程中的营养盐交换.以梅溪河为例
营养盐输入对太湖水体中磷形态转化及藻类生长的影响
营美卦铪人对大湖水体由磷形太转化及蒸米压长的影响
自介面側八列入侧刀外件下两户心存化及保大工区印发啊 上會即,上四月,正夜青,上皮,上秋 (1501)
一个望课于他娟仔佛惟彻忏拾幼恋及共影响凶于明九
昌黎生态监控区夏季浮游植物群落年际变化特征分析
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
河道曝气提升河流水质的 WASP 模型研究 ·························· 朱文博,王洪秀,柳翠,张建,梁爽(1326)
γ辐照降解水中的盐酸环丙沙星的研究 祝胜男,郭照冰,赵永富,葛鑫,魏英,陈姝,王静(1332)
电化子氢化物及牛法处理各镑废水及对铸的凹收
Fe-MCM-41 催化臭氧氧化间甲酚废水 ············ 孙文静,王亚旻,卫皇曌,王森,李旭宁,李敬美,孙承林,安路阳(1345)
生物阳极及其反转为生物阳极降解氢霉素
生物阳极及其反转为生物阴极降解氯霉素 ····································
500 IIII 九[[-[1]] 1 位 1-6/3 (4) 在 1103 (1) 几所
L-组氨酸-赤藓红复合膜修饰电极同时检测对苯二酚、邻苯二酚
醌基功能型高分子生物载体 (PET-AQS)制备及催化生物反硝化特性研究
枯草芽孢杆菌对土臭素和2-甲基异冰片的降解动力学特性····································
喹啉降解菌筛选及其对焦化废水强化处理 李静,李文英(1385)
Fe ³⁺ 对同步硝化反硝化过程氮元素迁移转化及N.Q释放的影响 ············ 李浩,闫玉洁,谢慧君,贾文林,胡振,张建(1392)
内循环半短程亚硝化工艺运行条件与微生物群落研究 ————————————————————————————————————
利用处理含 4-氯苯酚模拟废水的剩余污泥培养普通小球藻 王璐,陈秀荣,闫龙,何怡萱,施震东(1406)
进水渗滤液总氮和 BOD ₅ /TN 对填埋场反应器反硝化和厌氧氨氧化协同脱氮的影响 杨盈盈,陈奕,李明杰,谢冰(1412)
近小修循权总领和 BUD ₅ / 11 内央生初及应输及明化和从事领电化协问加领的影响 "
重庆金佛山土壤中 PAHs 含量的海拔梯度分布及来源解析 ·············师阳,孙玉川,梁作兵,任坤,袁道先(1417)
湖南攸县典型煤矿和工厂区水稻田土壤镉污染特征及污染途径分析 张敏,王美娥,陈卫平,牛俊杰(1425)
沟渠化对三江平原湿地铁元素沉积过程的影响 苏文辉,于晓菲,王国平,栾金花,邹元春(1431)
施用磷酸盐和沸石对土壤镉形态转化的影响
不同条件下皂苷对污染塿土中 Cu、Pb 的淋洗修复 邓红侠,杨亚莉,李珍,许岩,李荣华,孟昭福,杨亚提(1445)
陕北某化工企业周围污灌区土壤-作物系统重金属积累特征及评价 齐雁冰, 楚万林, 蒲洁, 刘梦云, 常庆瑞(1453)
有机无机缓释复合肥对不同土壤微生物群落结构的影响 王菲,袁婷,谷守宽,王正银(1461)
玉米对铅胁迫的响应及体内铅化学形态研究 程海宽,张彪,景鑫鑫,杨素勤,赵鹏,孙晓雪,周志云(1468)
硼锑交互作用对水稻吸收积累锑和硼的影响
咖尔又工厂用/1/小档次状形系环作咖啡房间 台谷 共长台 盐宁米 但话去 共元主 工工机 不知 扣出 人属以 未采 工业/1/2/1/2
丛枝菌根真菌对不同含盐量湿地土壤中芦苇生长的影响 郭江源,郭伟,毕娜,付瑞英,赵文静,赵仁鑫,王立新(1481)
滨海区芦苇和香蒲耐盐碱性及除氮磷效果对比研究 陈友媛,孙萍,陈广琳,王宁宁(1489)
不同温度下的土壤微生物呼吸及其与水溶性有机碳和转化酶的关系
工业 VOCs 经济手段和工程技术减排对比性分析 ························ 王宇飞,刘昌新,程杰,郝郑平,王铮(1507)
《环境科学》征订启事(1216) 《环境科学》征稿简则(1248) 信息(1163.1194.1248.1424)
" · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·

硫氧同位素示踪南京北郊大气 PM25 中硫酸盐来源

魏英^{1,2},郭照冰^{1,2*},葛鑫^{1,2},祝胜男^{1,2},姜文娟^{1,2},石磊^{1,2},陈姝^{1,2}

(1. 南京信息工程大学环境科学与工程学院,南京 210044; 2. 江苏省大气环境监测与污染控制高技术研究重点实验室,南京 210044)

摘要:采用 EA-IRMS 联用技术对 2014 年 1 月南京北郊大气细粒子 $(PM_{2.5})$ 中硫酸盐的硫和氧同位素组成进行了分析,结合大气颗粒物化学组成,追溯南京北郊大气 $PM_{2.5}$ 中硫酸盐的来源,并评估了各污染源的贡献率. 结果表明,2014 年 1 月南京北郊硫酸盐气溶胶的硫同位素组成(δ^{14} S) 范围为 2. $7\%e \sim 6$. 4%e, 平均值为 5. $0\%e \pm 0$. 9%e(n=16); 氧同位素组成(δ^{18} O) 值范围为 10. $6\%e \sim 16$. 1%e, 平均值为 12. $5\%e \pm 1$. 37%e(n=16). 通过气溶胶与可能污染源的 δ^{14} S值对比和后向轨迹分析,得出结论:研究区域大气中硫同位素组成主要受当地燃煤中硫的影响,其次是远距离传输硫. 此外,有低 δ^{34} S值硫源存在,但贡献比较小,可能来自生物成因硫. 绝对主因子分析结果显示:人为成因硫和远距离传输硫贡献率分别为 46. 74% 和 31. 54%.

关键词:PM,5; 硫同位素; 氧同位素; 源解析; 因子分析

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)04-1182-05 DOI: 10.13227/j. hjkx. 2015. 04.006

Tracing Sources of Sulfate Aerosol in Nanjing Northern Suburb Using Sulfur and Oxygen Isotopes

WEI Ying^{1,2}, GUO Zhao-bing^{1,2}*, GE Xin^{1,2}, ZHU Sheng-nan^{1,2}, JIANG Wen-juan^{1,2}, SHI Lei^{1,2}, CHEN Shu^{1,2}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environment Monitoring and Pollution Control, Nanjing 210044, China)

Abstract: To trace the sources of sulfate contributing to atmospheric aerosol, $PM_{2.5}$ samples for isotopic analysis were collected in Nanjing northern suburb during January 2014. The sulfur and oxygen isotopic compositions of sulfate from these samples were determined by EA-IRMS. Source identification and apportionment were carried out using stable isotopic and chemical evidences, combined with absolute principal component analysis (APCA) method. The δ^{34} S values of aerosol sulfate ranged from 2.7‰ to 6.4‰, with an average of 5.0‰ \pm 0.9‰, while the δ^{18} O values ranged from 10.6‰ to 16.1‰, with an average of 12.5‰ \pm 1.37‰. In conjunction with air mass trajectories, the results suggested that aerosol sulfates were controlled by a dominance of local anthropogenic sulfate, followed by the contributions of long-distance transported sulfate. There was a minor effect of some other low- δ^{34} S valued sulfates, which might be expected from biogenic sources. Absolute principal component analysis results showed that the contributions of anthropogenic sulfate and long-distance transported sulfate were 46.74% and 31.54%, respectively.

Key words: PM_{2.5}; S isotope; O isotope; source apportionment; component analysis

硫酸盐气溶胶是影响大气能见度的主要污染物,同时也是云凝结核(CCN)的重要来源,对全球气候变化、酸雨形成有重要影响^[1~3].了解其源头和在气溶胶形成过程中的作用对防治大气污染有重要意义.大气中硫酸盐主要存在于细粒子(PM_{2.5})中^[4].它的来源广泛,各个污染源具有特定的稳定同位素组成,且在迁移与转化过程中组成保持不变^[5].因此,利用硫稳定同位素法可示踪大气细粒子中硫酸盐的来源.

不同地区各污染源的δ³⁴S值可能会出现重叠效应,因此运用单一硫稳定同位素示踪大气中硫酸盐来源存在局限性^[6].然而,硫酸盐气溶胶的氧同位素组成信息不仅可以为溯源提供线索,更多在于可为探讨大气环境中硫的迁移、转化机制提供依

据^[7,8].

国内利用硫酸盐硫氧同位素识别大气中硫酸盐来源的研究较少,且研究区域主要集中在我国西南、华南和北京等地区^[9-13],作为长三角重要城市之一的南京,这方面的工作尚未见开展.本研究在南京北郊进行 PM_{2.5}样品采集,通过分析硫酸盐气溶胶的硫、氧同位素组成,并测定其中主要水溶性离子的浓度,探讨冬季南京北郊 PM_{2.5}中硫酸盐颗粒的来源,并对各硫源进行定量评估研究.

收稿日期: 2014-09-17; 修订日期: 2014-11-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(41373023); 教育部留学回国人员启动基金项目(20128001); 江苏省产学研前瞻性联合研究项目(BY2013007-03)

作者简介: 魏英(1989~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气环境与污染控制, E-mail; windywei5566@163. com

* 通讯联系人,E-mail:guocumt@nuist.edu.cn

1 材料与方法

1.1 样品的采集

2014年1月1~23日,采用大流量采样器(TH-1000H,武汉天虹)在南京信息工程大学培训楼楼顶 (E118°43′, N32°12′)进行 PM,5样品采集. 采样流 量为 1.05 m³·min⁻¹,将样品收集在石英滤膜(203 mm × 254 mm, Munktell, 瑞典)上, 连续采集 24 h. 采 样期间尽量避开雨雪天气,共获得 PM,,样品 16 个. 采样同时记录风速、风向、气温、气压、湿度等气 象条件. 采样后将样品膜放入密封袋中,置于冰箱 避光保存至分析.

1.2 样品的提取与分析

取 1/4 样品滤膜,剪碎后放入塑料离心管,加入 50 mL 去离子水,搅拌均匀,恒温超声 30 min,高速 离心,再用 0.22 μm 有机滤膜过滤. 向滤液中加入 3 mL 1 mol·L⁻¹ BaCl₂ 溶液,充分振荡后静置,用 0.45 μm 醋酸纤维滤膜过滤获得 BaSO4 沉淀,再用 去离子水反复清洗,以排除 Cl-干扰. 将沉淀连同 滤膜一起转移至坩埚,并置于马弗炉内在800℃下 灼烧2h,获得纯净的BaSO4粉末.

S、O同位素测定在中国地质大学生物地质与 环境地质国家重点实验室完成. 采用元素分析仪 (EA, Flash 2000, Thermo) 结合同位素质谱仪 (IRMS, Delta V Plus, Finningan)联合技术测定δ³⁴S和 δ¹⁸O值. 测定结果分别相对于国际标准 V-CDT 和 V-SMOW,测试精度分别优于 ±0.2‰和 ±0.3‰.

取 1/32 滤膜放入塑料瓶中,加入 50 mL 去离子

水,恒温超声 30 min,静置,用 0.45 µm 滤膜过滤. 利用 ICS-3000 型和 ICS-2000 型离子色谱(Dinoex, 美国)分别测定气溶胶样品中阳离子(Na+、NH4、 K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺)和阴离子(Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻)浓 度. 各离子的最低检测限均小于 0.3 g·m⁻³. 样品 分析过程中进行了严格的质量控制.

2 结果与讨论

2.1 大气 PM_{2.5}中硫氧同位素组成特征

表1列出了冬季南京北郊大气 PM25的硫、氧 同位素值和部分水溶性离子浓度. 可见,所有样品 的 δ^{34} S值均为正值,变化范围在 2.7‰~6.4‰之间, 平均值为 5.0% $\pm 0.9\%$ (n = 16); δ^{18} 0值变化范围 在 10.6%~16.1%之间,平均值为 12.5% ± 1.37% (n=16). 采样期间 δ^{34} S值和 δ^{18} O值均相对稳定,表 明冬季南京北郊地区主要硫源相对单一. 研究还发 现, $δ^{34}$ S值和 $δ^{18}$ O值的最大值均在 1 月 18 日出现,表 明当日存在其他硫源.

大气气溶胶中硫同位素组成具有明显区域特 征. 南京地区大气颗粒物富集重硫同位素(34S),其 硫同位素比值与我国广州地区气溶胶的δ³⁴S值处同 一范围 $(2.4\% \sim 6.6\%)^{[14]}$,具有可比性. 与此截然 不同的是,我国西南贵阳地区由于当地燃煤的δ³⁴S值 (-7.52‰)[15]相对较低,大气颗粒物中硫同位素组 成呈典型的负值(-3.6%). 这也表明南京地区硫 酸盐气溶胶未受到来自西南方向带有明显标识的特 征硫源影响,而北方高污染气流及海洋性因素可成 为进一步推测的硫源.

表 1 南京北郊 $PM_{2.5}$ 的硫、氧同位素组成和部分水溶性离子的质量浓度 $^{1)}/\mu g \cdot m^{-3}$

Table I	S & O isotopic	compositions, and	partial ion concentrations	in the $PM_{2.5}$ in Γ	Nanjing Northern Suburb∕ µg	• m
间	\$34S/0/-	8180/%	No.+	SO ² -	SO ² -	SO^2

	1	1 / 1		Z. J	, ,	10
采样时间	δ^{34} S/‰	$\delta^{18} O/\%$	Na +	SO ₄ -	nss SO ₄ -	$_{\rm nss}{ m SO_4^{2}}^-/{ m SO_4^{2}}^-/\%$
2014-01-01	3.9	10.6	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
2014-01-02	2. 7	12. 4	0.83	21. 92	21.71	99. 0
2014-01-03	5. 5	12. 6	0. 62	12. 20	12. 04	98. 7
2014-01-04	5. 7	13. 3	0. 51	22. 13	22.00	99. 4
2014-01-05	5. 2	13.7	0.65	21.77	21.60	99. 3
2014-01-06	4. 7	10. 9	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
2014-01-14	4. 5	11.3	0.43	15. 71	15. 61	99. 3
2014-01-15	5. 3	12. 4	0.43	14. 51	14. 40	99. 2
2014-01-16	5. 0	11.0	0.09	12. 02	12.00	99. 8
2014-01-17	5. 8	12. 1	0. 29	29. 12	29. 04	99. 8
2014-01-18	6. 4	16. 1	0. 54	57. 58	57. 45	99. 8
2014-01-19	4. 7	12. 4	0. 25	29. 72	29. 66	99. 8
2014-01-20	5. 5	14. 0	0. 18	7. 34	7. 30	99. 4
2014-01-21	4. 6	11.8	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
2014-01-22	5. 4	12. 8	0. 10	7. 97	7. 95	99. 7
2014-01-23	5. 6	11.7	0. 11	7. 62	7. 59	99. 6

2.2 硫酸盐气溶胶来源分析

大气中硫的来源分为自然源和人为源^[16].自然源包括海盐溅沫、二甲基硫(DMS)、火山喷发、海洋缺氧环境或陆地沼泽、湿地释放的 H₂S 和含硫有机质腐败分解释放的生物挥发性硫化物等;人为源主要来自人类活动产生的 SO₂ 及其二次硫酸盐^[17].为阐明大气中硫的不同来源、定量评估人为活动和天然成因硫对大气环境质量的相对贡献和影响,本研究将可能存在硫源分为以下 5 种进行讨论:海盐硫酸盐、海洋二甲基硫(DMS)、局地人为硫源、生物成因硫和远距离传输硫.

海水中硫主要以硫酸盐形式存在,各大洋海水的δ³⁴S值相当一致,接近21‰^[18]. Nakai等^[19]曾对日本附近海域海水的硫同位素比值进行测定,结果显示中国东海海水的δ³⁴S值为20.7‰. 采样期内硫酸盐气溶胶的最大δ³⁴S值远小于海盐的δ³⁴S值,可见海洋源的贡献很小. Na 作为海盐源的示踪组分,人们可以通过化学分析来进一步判定海洋的贡献. 假设 Na *全部来自海盐,则可根据海水中 SO₄²⁻/Na *比值和气溶胶中 Na *浓度计算非海盐硫酸盐(nss SO₄²⁻)浓度,从而推断海盐贡献率. 公式^[20]如下:

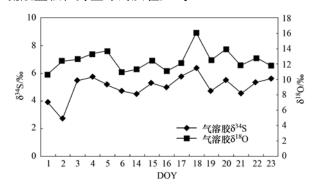
$$_{nss}SO_{4}^{2-} =_{sam}SO_{4}^{2-} - (_{sea}SO_{4}^{2-}/_{sea}Na^{+}) \times_{sam}Na^{+}$$

式中, $_{sam}SO_4^{2-}$ 、 $_{sam}Na^+$ 和 $_{nss}SO_4^{2-}$ 分别为气溶胶样品中硫酸盐离子、钠离子和非海盐硫酸盐离子的质量浓度, $_{sea}SO_4^{2-}/_{sea}Na^+$ 为海水中 SO_4^{2-}/Na^+ 比值 $(0.252^{[21]})$.由表1可知,1月 $PM_{2.5}$ 中 $_{nss}SO_4^{2-}$ 占 SO_4^{2-} 比例的平均值为 99.4%,说明冬季海盐对 SO_4^{2-} 的贡献很小(<1%),可以忽略不计.

二甲基硫(DMS)由海洋生物产生并释放,是大气中硫化物的主要天然源,同时它也是大气中 SO₂的重要前体化合物^[22]. DMS 的8³⁴S值比海水略小,范围在 15%~20‰,平均值约为 18%^[23],远大于南京北郊气溶胶的8³⁴S值. 而且冬季南京北郊主要受来自俄罗斯、蒙古经我国西北部输送至南京及输送路径仅在国内的西北气流影响^[24],因此可以排除 DMS 的影响.

由图 1 可知,大气 PM_{2.5} 中δ³⁴S值主要集中在 5.0‰ 左 右,与南京地区煤的硫同位素组成 (5.36‰)接近,表明南京北郊地区受燃煤污染影响较大.这与洪业汤等^[9]、Mukai等^[25]的研究结论一致.考虑到冬季南京天气相对寒冷干燥、太阳辐射较弱,光化学反应较弱,大量燃煤硫的直接排放使得大气中δ³⁴S值为正值.南京冬季主导风为东北风,采

样点正好位于江北化学工业园的下风向,园区内聚集了钢铁、石化、热电等以煤为燃料的大型化工企业,其中南钢厂区距离采样点的直线距离仅为2 km. 工厂排放大量 SO₂、硫酸盐颗粒等废气在气流输送作用下可到达观测点. 冬季除工业用煤外,家庭取暖也消耗一定煤量,含硫废气排放量随之增大,加上气压高,静风频繁,不利于酸性大气污染物的扩散、稀释,所以冬季南京江北地区时常发生以硫酸盐颗粒为主导的灰霾天气.



DOY 代表累计日

图 1 大气硫酸盐的硫、氧同位素组成时间变化特征

Fig. 1 Temporal variation characteristics of $\delta^{34}S$ and $\delta^{18}O \ \ in \ \ aerosol \ sulfate$

1月1日、2日的 δ^{34} S值相对偏低,明显不同于当地燃煤的 δ^{34} S值,说明该地区除工业排放或家庭取暖(统称人为成因硫)外,还有其他低 δ^{34} S值的硫源. 一般来说,生物成因硫具有较低 δ^{34} S值(-10%0~5%0)[26],它可以通过硫酸盐还原菌对硫酸盐的异化还原代谢产生,也可以通过陆地动、植物体内的含 S物质经生物分解作用生成. 南京地处中国水稻田分布广泛的南方,具有大规模还原性地表水体环境,从而可推测,生物成因硫释放的 H_2 S 可能对南京地区大气中硫酸盐气溶胶有一定贡献. 不过,冬天南京气温相对较低,生物活动不活跃,所以生物成因硫的贡献是否明显还有待确定. 考虑到 1 月 1 日、2 日为我国法定节假日,而元旦期间燃放的烟花爆竹中含有的大量硫化物,也可能是造成较低 δ^{34} S值的原因.

由 $PM_{2.5}$ 中 SO_4^{2-} 离子浓度与 δ^{34} S值、 δ^{18} O值的关系图(图 2)可知,研究区域内 SO_4^{2-} 离子浓度与 δ^{34} S值之间没有明显相关性,说明硫酸盐气溶胶中硫同位素组成只与污染源有关. 采样期内大气颗粒物中硫酸盐的含量主要分布于 $5\sim30~\text{mg·m}^{-3}$ 之间,而 1月 18日 SO_4^{2-} 浓度异常增大($57.58~\text{mg·m}^{-3}$),远高于平均值,并且当天出现最高 δ^{34} S值(6.4%) 和最高

δ¹δ0值(16.1‰),也明显高于平均值. 这表明除稳定排放硫源外,研究区域还受到其他非固定硫源或特殊排放事件的影响. 然而,1 月 8 日 δ³δ 值与 Mukai 等^[25]在中国北方城市冬季观测的大气中 SO₂和颗粒物的平均δ³δ值吻合,由此可判定当天有可能的影响来自大气环流. 由 1 月 18 日 72 h 后向轨迹图(图 3)可见,一股强冷气团自西伯利亚、蒙古经我国西北部输送至南京. 冬季我国大部分地区尤其是北方普遍采用燃煤取暖,而我国北方煤以相对高的δ³δ值和低的硫含量为特征^[15],从而造成冬季北方地区大气中含硫物质³δ偏大. 由于细粒子在大气中停留时间较长,在快速的气团携带下这些具有较高δ³δ值的北方污染物足以在短时间内迁移抵达南京地区.

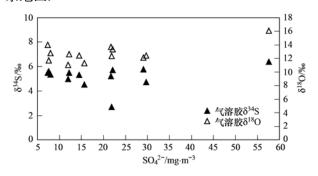


图 2 南京北郊气溶胶 δ^{34} S和 δ^{18} O值随 SO $_4^{2-}$ 浓度变化特征

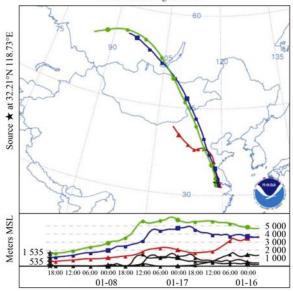
Fig. 2 Changes of $\delta^{34}S$ and $\delta^{18}O$ values with sulfate concentrations in aerosol samples collected in Nanjing northern suburb

因此,冬季南京北郊地区大气 PM_{2.5}中硫酸盐的 正8³⁴S值应该为人为成因硫、远距离传输硫和其他 低8³⁴S值硫源的共同贡献. 其中,低8³⁴S值硫源可能 来自生物活动释放硫,而附近工业区的局地污染源 是气溶胶硫同位素组成的主要控制因素. 这一结论 与我国华南广州等地区研究结果接近,然而广州地 区受到地理位置影响,除了上述 3 种硫源外还受到 海雾硫影响. 由此可见,不同地区大气环境中的硫 源也有所差别,而人为成因硫是我国大部分地区尤 其是酸雨严重地区大气中的重点污染硫源.

2.3 不同硫源贡献率计算

本研究将气溶胶的硫氧同位素组成与化学组成结合,运用绝对主因子分析法^[27]计算各污染源的贡献率. 经主因子分析法得到的方差最大旋转主因子载荷系数见表 2. KMO 检验结果为 0.605,说明适合用此方法. 从中可见,南京北郊 PM_{2.5}中解析了 2 个因子,共解释了总变量的 78.28%(即"初始方差百分比"). 因子 1 解释了 46.74%的变量,对 8¹⁸0、

NOAA HYSPLIT MODEL Backward trajectories ending at 2000 UTC 18 Jan 14 GDAS Meteorological Data



图中轨迹采用 NOAA(http://www.arl.noaa.gov/)后向轨迹 模型(HYSPLIT_4)模拟得到,选取高度距地面 500、1 000 和 1 500 m AGL,时间为 72 h,每 6 h(00:00、06:00、

12:00、18:00、24:00) 绘制一条轨迹

图 3 采样点 2014 年 1 月 8 日 18:00 时以前 72 h 气团后向轨迹 Fig. 3 72 h air mass backward trajectories at the sampling site before 18:00 on 18 January 2014

 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 K^+ 有较高负载. 高 8^{18} 0负载表明存在局地污染源燃烧化石燃料释放的大量一次硫酸盐, NO_3^- 和 SO_4^{2-} 离子主要源于化石燃料燃烧和机动车尾气排放的 SO_x 、 NO_x 经二次转化形成,而 K^+ 与生物质燃烧和垃圾焚烧等活动有关,因此因子 1 代表局地人为硫源. 因子 2 解释了 31. 54% 变量,对 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Cl^- 有较高负载,其中 Ca^{2+} 主要来自远距离输送和建筑工地、道路扬尘等, Na^+ 和 Mg^{2+} 主要来自海洋和土壤,所以因子 2 代表远距离传输硫源.

表 2 方差最大旋转主因子载荷系数

Table 2 Varimax rotated loadings for aerosol samples

水溶性离子	因子1	因子2
δ^{34} S	0. 194	-0.801
$\delta^{18}O$	0. 686	-0.172
Na +	0. 539	0. 724
NH ₄ ⁺	0. 972	0. 028
K *	0. 868	0. 350
Mg^{2+}	-0.004	0. 775
Ca ^{2 +}	-0.335	0. 780
Cl -	0. 371	0. 837
NO_3^-	0. 948	0. 032
SO ₄ -	0. 965	-0. 154
初始方差百分比	/% 46.74	31. 54

3 结论

- (1)冬季南京北郊地区 $PM_{2.5}$ 中 δ^{34} S和 δ^{18} O值均为正值,该地区硫酸盐气溶胶相对富集重硫同位素 (34 S)和重氧同位素(18 O).
- (2)不同地区大气环境中的污染硫源也有所不同. 冬季南京北郊地区大气中主要硫源为附近工业区燃煤直接排放硫和来自北方的远距离传输硫,其贡献率分别为 46.74% 和 31.54%.
- (3)研究区域气溶胶的硫同位素组成还受到其他低δ³⁴S值污染源影响,可能来自生物成因硫. 参考文献:
- [1] Manktelow P T, Carslaw K S, Mann G W, et al. The impact of dust on sulfate aerosol, CN and CCN during an East Asian dust storm [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, 10: 365-382.
- Li Z Q, Xia X G, Cribb M, et al. Aerosol optical properties and their radiative effects in northern China [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984 2012), 2007, 112(D22), doi: 10.1029/2006JD007382.
- [3] Charlson R J, Schwartz S E, Hales J M, et al. Climate forcing by anthropogenic aerosols [J]. Science, 1992, 255 (5043): 423-430.
- Norman A L, Anlauf K, Hayden K, et al. Aerosol sulphate and its oxidation on the Pacific NW coast; S and O isotopes in PM_{2.5}
 J]. Atmospheric Environment, 2006, 40 (15): 2676-2678
- [5] 白志鹏, 张利文, 朱坦, 等. 稳定同位素在环境科学研究中的应用进展[J]. 同位素, 2007, **20**(1); 57-64.
- [6] Proemse B C, Mayer B, Fenn M E. Tracing industrial sulfur contributions to atmospheric sulfate deposition in the Athabasca oil sands region, Alberta, Canada [J]. Applied Geochemistry, 2012, 27(12): 2425-2434.
- [7] Holt B D. The isotope analysis of sulphur and oxygen isotopes: oxygen isotopes[A]. In: Krouse H R, Grinenko V A (Eds.). Stable Isotopes: Natural and Anthropogenic Sulphur in the Environment [C]. New York: John Wiley & Sons Inc., 1991. 1-440.
- [8] Jenkins K A, Bao H M. Multiple oxygen and sulfur isotope compositions of atmospheric sulfate in Baton Rouge, LA, USA.
 [J]. Atmospheric Environment, 2006, 40(24): 4528-4537
- [9] 洪业汤,张鸿斌,朱泳煊,等.西南酸雨来源的稳定硫同位素研究[R].贵阳.中国科学院地球化学研究所,1990.
- [10] 张鸿斌, 胡霭琴, 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.
- [11] 郭照冰,吴梦龙,刘凤玲,等. 北京大气气溶胶中硫氧稳定同位素组成研究[J]. 中国科学: 地球科学, 2014, **44**(7): 1556-1560.

[12] Guo Z B, Li Z Q, Farquhar J, et al. Identification of sources and formation processes of atmospheric sulfate by sulfur isotope and scanning electron microscope measurements [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984 - 2012), 2010, 115(D7), doi: 10.1029/2009JD012893.

36 卷

- [13] 张苗云,王世杰,马国强,等.大气环境的硫稳定同位素组成及示踪研究[J].中国科学:地球科学,2011,41(2):216-224.
- [14] 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** (增刊): 126-133.
- [15] 洪业汤,张鸿斌,朱詠煊,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(化学 生命科学 地学),1992,22(8):868-873.
- [16] Junge C E. Sulfur in the atmosphere [J]. Journal of Geophysical Research, 1960, 65(1): 227-237.
- [17] Novák M, Jačková I, Přechová E. Temporal trends in the isotope signature of air-borne sulfur in Central Europe [J]. Environment Science & Technology, 2001, 35(2): 255-260.
- [18] Rees C E, Jenkins W J, Monster J. The sulphur isotopic composition of ocean water sulphate [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1978, 42(4): 377-381.
- [19] Nakai N, Jensen M L. Sources of atmospheric sulfur compounds
 [J]. Geochemical Journal, 1967, 1(4): 199-210.
- [20] Akata N, Yanagisawa F, Kotani T, et al. Ten-year observation of sulfur isotopic composition of sulfate in aerosols collected at Tsuruoka, a coastal area on the Sea of Japan in northern Japan [J]. Geochemical Journal, 2010, 44(6): 571-577.
- [21] Alon A, Ward S A, Yeala S, et al. Sulfur isotope homogeneity of oceanic DMSP and DMS [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2013, 110 (46): 18413-18418.
- [22] 吴起鑫, 韩贵琳. 三峡库首秭归地区大气降水硫同位素组成及示踪研究[J]. 环境科学, 2012, 33(7): 2145-2150.
- [23] Calhoun J A, Bates T S, Charlson R J. Sulfur isotope measurements of submicrometer sulfate aerosol particles over the Pacific Ocean [J]. Geophysical Research Letters, 1991, 18 (10):1877-1880.
- [24] 陈魁, 银燕, 魏玉香, 等. 南京大气 PM_{2.5}中碳组分观测分析 [J]. 中国环境科学, 2010, **30**(8): 1015-1020.
- [25] Mukai H, Tanaka A, Fujii T, et al. Regional Characteristics of Sulfur and Lead Isotope Ratios in the Atmosphere at Several Chinese Urban Sites [J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(6): 1064-1071.
- [26] Norman A L, Belzer W, Barrie L. Insights into the biogenic contribution to total sulphate in aerosol and precipitation in the Fraser Valley afforded by isotopes of sulphur and oxygen [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984-2012), 2004, 109 (D5), doi: 10.1029/2002JD003072.
- [27] 李玉武, 刘咸德, 李冰, 等. 绝对主因子分析法解析北京大气颗粒物中铅来源[J]. 环境科学, 2008, **29**(12): 3310-3319.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 36 No. 4 Apr. 15, 2015

CONTENTS

Comparative Analysis and Inspiration of Air Quality Index Between China and America	······· GAO Oing-xian LIU Jun-rong LI Wen-tao et al. (1141)
Regional Source Apportionment of PM _{2.5} in Beijing in January 2013	II Xuan NIE Teng OI Iun et al. (1148)
Formation Mechanism of a Serious Pollution Event in January 2013 in Beijing	
Soluble of Metals within TSP in Shanghai	
Analysis of Component Spectral Characteristics of PM ₁₀ -Bound PAHs and the Influence of Weather Conditions During Spring in Xian	
Tracing Sources of Sulfate Aerosol in Nanjing Northern Suburb Using Sulfur and Oxygen Isotopes	
Analysis of an Air Pollution Process Using LiDAR in Nanjing, Spring of 2014	
Characteristics of Water-soluble Inorganic Ions in PM _{2,5} and PM _{2,5-10} in Mountain Background Region of East China in Spring ···	
Emission of Particulate Matter, Organic and Elemental Carbon from Burning of Fallen Leaves	VANC Weigers LHI Comp. LH in height (1993)
Emission of Particulate Matter, Organic and Elemental Carbon from burning of Patien Leaves Emission Inventory of Crop Residues Field Burning and Its Temporal and Spatial Distribution in Sichuan Province	
Marine Emission Inventory and Its Temporal and Spatial Characteristics in the City of Shenzhen	
Characteristic of Ultrafine Particles Transferring Through Building Envelopes	
Airborne Fungal Aerosol Concentration and Distribution Characteristics in Air-Conditioned Wards	
Effect of Below-cloud Secondary Evaporation in Precipitations over the Loess Plateau Based on the Stable Isotopes of Hydrogen and	Oxygen
	IN Xiao-gang, ZHANG Ming-jun, WANG Sheng-jie, et al. (1241)
Effect of the Runoff-sediment Control of the Xiaolangdi Reservoir on DOC Transport	
Effects of Long-term Implementation of the Flow-Sediment Regulation Scheme on Grain and Clay Compositions of Inshore Sediments	in the Yellow River Estuary
Influences of Biological Processes on Geochemical Characteristics; An Example of a Mountain Karst Pool in Spring Season	
Variation Characteristics and Sources of Heavy Metals in an Urban Karst Groundwater System during Rainfall Event	
Risk Assessment of Trihalomethane Production Using the Beijiang River and the Pearl River, Guangzhou as Drinking Water Sources	
Spatial Variability Characteristics of Water Quality and Its Driving Forces in Honghu Lake During High Water-level Period	
Nutrient Exchange Between Meixi River and Yangtze River Due to the Typical Interaction Process of the Three Gorges Reservoir and	Its Tributary
	······ CAO Man, FU Jia-nan, ZHOU Zi-ran, et al. (1293)
Effects of Nutrient Inputs on Changes of Phosphorus Forms and Phytoplankton Growth in Taihu Lake	···· WANG Rui-zhe, WANG Pei-fang, REN Ling-xiao, et al. (1301)
Community Dynamics of Phytoplankton and Related Affecting Factors in a Eutrophicated Small Pond	······ YANG Wen, ZHU Jin-yong, ZHANG Ke-xin, et al. (1309)
Yearly Changes of Phytoplankton Community in the Ecology-monitoring Area of Changli, Hebei in Summer	··· LIANG Xiao-lin, YANG Yang, WANG Yu-liang, et al. (1317)
Improvement of River Water Quality by Aeration; WASP Model Study	
Radiolytic Decomposition of Ciprofloxacin Hydrochloride in Aqueous Solution Using γ Irradiation	
Removal of Antimony in Wastewater by Electrochemical Hydride Generation and the Recovery of Antimony	
Degradation of m-Cresol with Fe-MCM-41 in Catalytic Ozonation	
Bioanode and Inversion of Bioanode to Biocathode for the Degradation of Antibiotic Chloramphenicol	
Photolysis of Gaseous HNO ₃ on the \$\alpha\$-Fep\$\Omega_3\$ Films Under 308 nm UV Light	
Simultaneous Determination of Hydroquinone and Catechol Based on L-Histidine-Erythrosine Composite Film Modified Glassy Carbon	
Simulations Determination of Hydroquinone and Catechol Based of 124 isotunic-123 uniositic Composite First modified Grassy Canon	HE lie hong VII Oieng DINC Wu guen et al. (1265)
Preparation and Characterization of Quinone Functional Polymer Biocarrier (PET-AQS) for Biodenitrification Catalysis	
Kinetic Characteristics of Degradation of Geosmin and 2-Methylisoborneol by Bacillus subtilis	
Screening of a Highly Efficient Quinoline-degrading Strain and Its Enhanced Biotreatment on Coking Waste Water	
Effect of Ferric Iron on Nitrogen Immigration and Transformation and Nitrous Oxide Emission During Simultaneous Nitrification Deni	Inflication Process
Running Condition and Bacterial Community Associated with the Partial Nitritation System	
Using Excess Activated Sludge Treated 4-Chlorophenol Contained Waste Water to Cultivate Chlorella vulgaris	
Effects of Total Nitrogen and BOD ₅ /TN on Anaerobic Ammonium Oxidation-Denitrification Synergistic Interaction of Mature Landfill	Leachate in Aged Refuse Bioreactor
Altitudinal Gradient Distribution and Source Analysis of PAHs Content of Topsoil in Jinfo Mountain, Chongqing	
Characteristics and Inputs of Cd Contamination in Paddy Soils in Typical Mining and Industrial Areas in Youxian County, Hunan Programmer of County, Hunan Programmer of Cd Contamination in Paddy Soils in Typical Mining and Industrial Areas in Youxian County, Hunan Programmer of Cd Contamination in Paddy Soils in Typical Mining and Industrial Areas in Youxian County, Hunan Programmer of Cd Contamination in Paddy Soils in Typical Mining and Industrial Areas in Youxian County, Hunan Programmer of Cd Contamination in Paddy Soils in Typical Mining and Industrial Areas in Youxian County, Hunan Programmer of Cd Contamination in Paddy Soils in Typical Mining and Industrial Areas in Youxian County, Hunan Programmer of Cd Contamination in Paddy Soils in Typical Mining and Industrial Areas in Youxian County, Hunan Programmer of Cd Contamination in Paddy Soils in Typical Mining and Industrial Areas in Youxian County, Hunan Programmer of Cd Contamination in Paddy Soils in Typical Mining and Industrial Areas in Youxian County, Hunan Programmer of Cd Contamination (National Areas and National Ar	ovince
,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	
Effects of Canalization on the Iron Deposition in Sanjiang Plain	
Effects of Phosphate and Zeolite on the Transformation of Cd Speciation in Soil	····· WANG Xiu-li, LIANG Cheng-hua, MA Zi-hui, et al. (1437)
Leaching Remediation of Copper and Lead Contaminated Lou Soil by Saponin Under Different Conditions	DENG Hong-xia, YANG Ya-li, LI Zhen, et al. (1445)
Accumulation Characteristics and Evaluation of Heavy Metals in Soil-Crop System Affected by Wastewater Irrigation Around a Chem	ical Factory in Shenmu County
	QI Yan-bing, CHU Wan-lin, PU Jie, et al. (1453)
Effects of Organic and Inorganic Slow-Release Compound Fertilizer on Different Soils Microbial Community Structure	
Response of Maize to Lead Stress and Relevant Chemical Forms of Lead	
Effect of Boron-antimony Interaction on the Uptake and Accumulation of Antimony and Boron by Rice Seedling	
Effects of Arbuscular Mycorrhizal Fungi on the Growth of Reeds in Wetland Soils with Different Salt Content	
A Contrastive Study on Salt-alkaline Resistance and Removal Efficiency of Nitrogen and Phosphorus by Phragmites australis and Type	
To contact to could be contact and the contact and the country of	···· CHEN You-yuan, SUN Ping, CHEN Guang-lin et al. (1489)
Soil Microbial Respiration Under Different Soil Temperature Conditions and Its Relationship to Soil Dissolved Organic Carbon and Ir	
Son microbia respiration circi Different son reinperature condutous and its retautoismp to son dissolved organic canoni and it	
Comparison Analysis of Economic and Engineering Control of Industrial VOCs	WANG Yu-fei IIII Chang-vin CHENC lie at al. (1507)
Companion marjor of Economic and Engineering Control of Industrial 100s	mano rusici, inc chang-xiii, chining jie, et at. (1307)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编:欧阳自远

副主编:赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军

朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明

欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞

黄耀 鲍强潘纲潘涛魏复盛

环维种草

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2015年4月15日 第36卷 第4期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 4 Apr. 15, 2015

		1 : 74 11			
主	管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主	办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese
协	办	(以参加先后为序)			Academy of Sciences
		北京市环境保护科学研究院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental
		清华大学环境学院			Protection
主	编	欧阳自远			School of Environment, Tsinghua University
编	辑	《环境科学》编辑委员会	Editor-in -Chief	•	OUYANG Zi-yuan
>m	北京市 2871 信箱(海淀区双清路 18号,邮政编码:100085)		Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING
					KEXUE)
		电话:010-62941102,010-62849343			P. O. Box 2871, Beijing 100085, China
		传真:010-62849343			Tel:010-62941102,010-62849343; Fax:010-62849343
		E-mail; hjkx@ reees. ac. cn			E-mail; hjkx@ rcees. ac. cn
		http://www.hjkx.ac.cn			http://www.hjkx.ac.cn
出	版	4 学业版社	Published	by	Science Press
		北京东黄城根北街 16 号			16 Donghuangchenggen North Street,
		邮政编码:100717			Beijing 100717, China
印刷装	も订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发	行	斜华出版社	Distributed	by	Science Press
		电话:010-64017032			Tel:010-64017032
		E-mail:journal@mail.sciencep.com			E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购	处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总统	发行	中国国际图书贸易总公司	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji
		(北京 399 信箱)			Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301 CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价:120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行