

# 南京地区大气 PM<sub>2.5</sub> 潜在污染源硫碳同位素组成特征

石磊<sup>1,2</sup>, 郭照冰<sup>1,2\*</sup>, 姜文娟<sup>1,2</sup>, 芮茂凌<sup>1,2</sup>, 曾钢<sup>1,2</sup>

(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:** 基于南京地区大气 PM<sub>2.5</sub> 潜在污染源, 采用 EA-IRMS 技术分别测定了样品中硫碳同位素组成, 并分析不同污染源之间的关联性. 结果表明, 南京地区煤炭烟灰 δ<sup>34</sup>S 值范围为 1.8‰ ~ 3.7‰, δ<sup>13</sup>C 值范围为 -25.50‰ ~ -23.57‰; 机动车尾气 δ<sup>34</sup>S 值范围为 4.6‰ ~ 9.7‰, δ<sup>13</sup>C 值范围为 -26.32‰ ~ -23.57‰; 生物质烟灰 δ<sup>34</sup>S 值范围为 5.2‰ ~ 9.9‰, δ<sup>13</sup>C 值范围为 -19.30‰ ~ -30.42‰; 扬尘 δ<sup>13</sup>C 值为 -13.45‰. 南京地区煤炭烟灰颗粒物的硫同位素较轻, 扬尘的碳同位素较重. 对比国内外不同污染源 δ<sup>34</sup>S 与 δ<sup>13</sup>C 值, 南京地区大气 PM<sub>2.5</sub> 中的潜在污染源的 δ<sup>34</sup>S 与 δ<sup>13</sup>C 具有明显的区域性. 因此, 潜在污染源的 δ<sup>34</sup>S、δ<sup>13</sup>C 值可为南京地区大气 PM<sub>2.5</sub> 的源解析提供同位素组成源谱支持.

**关键词:** 硫同位素; 碳同位素; 大气 PM<sub>2.5</sub>; 潜在污染源; 南京地区

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)01-0022-06 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.01.004

## Investigations on Sulfur and Carbon Isotopic Compositions of Potential Polluted Sources in Atmospheric PM<sub>2.5</sub> in Nanjing Region

SHI Lei<sup>1,2</sup>, GUO Zhao-bing<sup>1,2\*</sup>, JIANG Wen-juan<sup>1,2</sup>, RUI Mao-ling<sup>1,2</sup>, ZENG Gang<sup>1,2</sup>

(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:** Potential pollution sources of atmospheric PM<sub>2.5</sub> in Nanjing region were collected, and sulfur and carbon isotopic compositions were determined by EA-IRMS synchronously. The results showed that δ<sup>34</sup>S and δ<sup>13</sup>C values ranged from 1.8‰-3.7‰ and -25.50‰- -23.57‰ in coal soot particles; 4.6‰-9.7‰ and -26.32‰- -23.57‰ in vehicle exhaust; 5.2‰-9.9‰ and -19.30‰- -30.42‰ in straw soot particles, respectively. Besides, the δ<sup>13</sup>C value of dust was -13.45‰. It can be observed that sulfur isotopic compositions in coal soot were lower, while the carbon isotopic composition in dust was higher. Comparing with δ<sup>34</sup>S and δ<sup>13</sup>C values in domestic and foreign polluted sources, we found that sulfur and carbon isotopes in atmospheric PM<sub>2.5</sub> in Nanjing region presented an obvious regional characteristics. Therefore, the source spectrum of sulfur and carbon isotopic compositions in Nanjing region might provide an insight into source apportionment of atmospheric PM<sub>2.5</sub>.

**Key words:** sulfur isotope; carbon isotope; atmospheric PM<sub>2.5</sub>; potential pollution sources; Nanjing region

大气 PM<sub>2.5</sub> 的化学组成复杂, 粒径小, 在大气中停留时间长, 可显著降低大气能见度、改变成云过程, 并在气候变化中起到重要作用<sup>[1]</sup>. PM<sub>2.5</sub> 来源主要分为两类, 一类是各种污染源的直接排放, 另一类是大气中的化学过程将原来的气态组分氧化而形成的新颗粒物<sup>[2]</sup>. 已有研究表明, 我国大气 PM<sub>2.5</sub> 污染形势严峻, 部分城市大气 PM<sub>2.5</sub> 平均浓度超过 100 μg·m<sup>-3</sup>, PM<sub>2.5</sub> 已成为我国大气复合污染的关键污染物<sup>[3]</sup>. 近年来, 南京地区灰霾天气污染愈发严重, 尤其 2014 年南京市承办第二届夏季青年奥林匹克运动会, 其大气环境质量成为社会关注焦点<sup>[4]</sup>.

大气 PM<sub>2.5</sub> 来源复杂, 通过常规方法无法准确分析其来源. 近年来, 稳定同位素技术逐渐应用于大气污染物来源与转化的示踪<sup>[5~8]</sup>. 陈颖军等<sup>[9]</sup> 对比不同污染源的碳同位素组成, 研究了不同污染源黑

碳的排放行为. 魏英等<sup>[10]</sup> 通过测定大气 PM<sub>2.5</sub> 硫同位素组成追溯了南京地区冬季大气的主要硫源. 由于不同污染源的硫、碳同位素数值可能存在重叠, 且不同地区污染源的硫碳同位素数值存在差异, 致使利用同位素技术溯源具有较大不确定性. 因此, 系统研究特定区域的大气潜在污染源的硫同位素源谱对溯源有重要意义. 本研究首次对南京地区大气 PM<sub>2.5</sub> 潜在污染源硫、碳同位素的组成进行分析, 以期为准确示踪大气 PM<sub>2.5</sub> 的污染源提供依据.

收稿日期: 2015-07-08; 修订日期: 2015-08-21

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(2012s001); 江苏省“333 高层次人才培养工程”项目; 江苏省“六大人才高峰”项目; 江苏省高校产业化推进项目; 江苏省大学生创新创业训练计划项目(201410300011Z); 江苏省环境保护科研课题项目(2014t056); 江苏省高校优势学科建设工程项目

作者简介: 石磊(1990~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为大气环境, E-mail: shileing@qq.com

\* 通讯联系人, E-mail: guocumt@nuist.edu.cn

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

大气 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度主要受工业燃煤、道路交通尾气排放和道路扬尘的影响,且生物质燃烧在特定季节对大气 PM<sub>2.5</sub> 存在显著影响,因此本研究将南京地区大气 PM<sub>2.5</sub> 主要潜在污染源选定为工业燃煤、道路交通尾气排放、扬尘以及生物质燃烧四类。

南京工业企业,尤其热电、石化、钢铁等大型企业用煤主要包括内蒙古高硫煤、大同低硫煤、徐州气煤、安徽无烟煤与吉林焦煤这 5 种。在研究煤中硫同位素组成时,将煤炭样品与艾士试剂混合,放入 850℃ 的马弗炉加热 2 h,得到燃烧后的颗粒物再进行测定;研究煤中碳同位素时,将煤炭放置在自制电炉上,接通电源,将电炉电压调至 250 V,待煤炭完全燃烧后启动采样器,通过采样器将烟气颗粒物采集到滤膜上,滤膜用锡纸包裹后备用。汽油车尾气主要取自 93 号汽油轿车以及大众汽车,柴油车尾气主要采于 -10 号卡车及公交车、-10 号及 0 号混合公交车、0 号公交车以及 0 号拖拉机。机动车尾气直接采集较为困难,本研究采集了机动车尾气管道里残留物颗粒。采集方法:用小药勺刮取机动车尾气管道内颗粒物,用锡纸包裹好,再将尾气颗粒物与艾士试剂混合,放入 850℃ 的马弗炉加热 2 h,得到颗粒物再进行研究。扬尘采集方法:用药勺采集道路扬尘与土壤表层混合物等,经筛滤后用锡纸包裹,再用于同位素测定分析。生物质包括 C<sub>3</sub> 植物和 C<sub>4</sub> 植物,C<sub>3</sub> 植物主要有梧桐树叶与树枝(主要行道树),小麦秸秆;矮抗 58、温州六号、盘城麦秆、扬麦 10 号,水稻和大豆秸秆;C<sub>4</sub> 植物为玉米秸秆。生物质燃烧生成颗粒物的采集方法:将生物质样品放置在煤炉中,用明火点燃后,打开采样器,通过采样器将生物质烟气颗粒物收集在滤膜上,其燃烧与采集过程如图 1 所示。

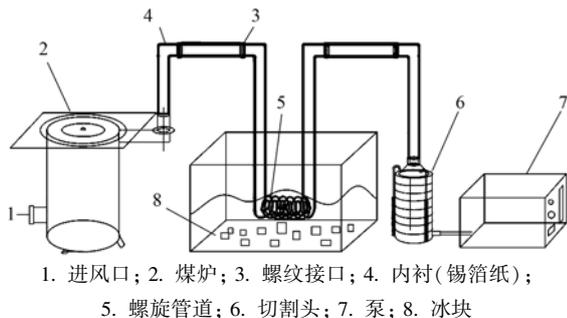


图 1 生物质燃烧采样示意

Fig. 1 Schematic diagram of the sampling set up used for biomass combustion

### 1.2 样品预处理

#### 1.2.1 硫同位素组成测定的预处理

采用艾士卡法将煤炭及机动车尾气里的硫转化成 BaSO<sub>4</sub>。先称取质量比为 2:1 的轻质氧化镁以及无水碳酸钠混匀,将煤炭与机动车尾气颗粒物磨细,粒度小于 0.2 mm。称取 1 g 样品与 2 g 艾氏剂混匀放入 30 mL 的陶瓷坩埚,再用 1g 艾氏剂覆盖在混匀的样品上。将坩埚移至马弗炉,在 850℃ 加热 2 h,取出坩埚,将冷却后样品移入 400 mL 烧杯中,用热水洗净坩埚,再加入 100 mL 热蒸馏水,充分搅拌。用中性滤纸将样品以倾泻法过滤,并小心将残渣移至滤纸上,再用热水冲洗烧杯多次,样品溶液体积不超过 300 mL。滴加甲基橙指示剂 2~3 滴,用盐酸中和使溶液呈酸性(pH 1~2)以消除碳酸根离子的影响。加入 3 mL 1 mol·L<sup>-1</sup> BaCl<sub>2</sub> 溶液,充分振荡后静置,用 0.22 μm 醋酸纤维滤膜过滤获得 BaSO<sub>4</sub> 沉淀,用去离子水反复清洗排除 Cl<sup>-</sup> 干扰,将过滤后得滤膜转移至坩埚中,放入 800℃ 的马弗炉中灼烧 2 h,获取纯净的 BaSO<sub>4</sub> 粉末。

取 1/2 生物质烟灰颗粒物样品滤膜剪碎后放塑料离心管中,加入 50 mL 去离子水,搅拌混匀,恒温超声 40 min,离心后的溶液先用 0.45 μm 滤头过滤,再用 0.22 μm 滤头过滤。再向离心管中加入 50 mL 去离子水,重复以上操作 2~3 次,保证滤膜上的硫酸盐完全溶解。向滤液中加入 3 mL 1 mol·L<sup>-1</sup> BaCl<sub>2</sub> 溶液,充分振荡后静置,用 0.22 μm 醋酸纤维滤膜过滤获得 BaSO<sub>4</sub> 沉淀,后清洗、灼烧,得到纯净 BaSO<sub>4</sub> 粉末。

#### 1.2.2 碳同位素组成测定的预处理

将机动车尾气颗粒物与扬尘分别置于锡杯内,用镊子小心将锡杯捏成粒状,待测碳同位素组成。

将煤炭放置在自制电炉上,将电炉电压调至 250 V,待煤炭完全燃烧后,打开采样器,通过采样器将烟气颗粒物采集到滤膜上,取 1/4 样品滤膜用球磨机粉碎后,置于锡杯内,用镊子小心将锡杯捏成粒状,待测碳同位素组成。

将不同生物质放置在煤炉中,用明火点燃后,打开采样器,通过采样器将烟气颗粒物采集到滤膜上,取 1/4 样品滤膜用球磨机粉碎后,置于锡杯内,用镊子将锡杯捏成粒状,待测碳同位素组成。

### 1.3 样品测定

硫同位素组成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)、同位素质谱仪(IRMS,

Delta VPlus, Finnigan) 联合技术测定 $\delta^{34}\text{S}$ 值.  $\text{BaSO}_4$  作为大气  $\text{PM}_{2.5}$  中硫同位素组成的分析样品, 采用热解法将  $\text{BaSO}_4$  中的硫与  $\text{Cu}_2\text{O}$  在真空状态下加热进行氧化反应, 生成工作气体  $\text{SO}_2$ , 硫同位素在气体稳定同位素质谱仪上进行分析. 测定结果相对于国际标准 V-CDT, 测试精度优于  $\pm 0.2\%$ .

碳同位素组成测定在中国科学院南京土壤研究所完成. 采用元素分析仪、同位素质谱仪 (EA/IRMS) 联合技术测定 $\delta^{13}\text{C}$ . 分析测定 $\delta^{13}\text{C}$ 过程中, 样品先到达元素分析仪氧化塔, 通入过量的氧将样品中元素碳转化为  $\text{CO}_2$ , 为了得到纯二氧化碳, 含 C、N、O、S 和其他成分的混合气体依次进入还原柱、吸附柱, 然后通过色谱柱 ( $45^\circ\text{C}$ ) 分离, 除去杂质气体, EA 中的氧化和还原管的温度维持在  $1020^\circ\text{C}$  和  $870^\circ\text{C}$ . 分析过程中超高纯度氦气的流速保持在  $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 来自 EA 的  $\text{CO}_2$  被电离, 通过 IRMS 测量其碳同位素值, 测试精度优于  $\pm 0.2\%$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 南京地区大气 $\text{PM}_{2.5}$ 潜在污染源硫同位素组成特征

不同地区各种污染源的 $\delta^{34}\text{S}$ 值可能会出现重叠效应<sup>[11]</sup>, 所以在研究不同地区大气  $\text{PM}_{2.5}$  来源时, 应同步分析其潜在污染源的 $\delta^{34}\text{S}$ 值. 本研究重点对南京地区 3 种潜在污染源烟灰颗粒物的硫同位素组成进行测定, 结果见表 1, 相对其他污染源, 安徽与吉林煤炭烟灰中 $\delta^{34}\text{S}$ 值较低; 93 号汽油轿车尾气与 0 号柴油公交车和拖拉机尾气 $\delta^{34}\text{S}$ 值差距大, 0 号柴油卡车尾气的 $\delta^{34}\text{S}$ 值处于两者之间; 玉米秸秆烟灰 $\delta^{34}\text{S}$ 值在所有潜在污染源中最高, 与小麦与大豆秸秆 $\delta^{34}\text{S}$ 值相差较大, 而水稻秸秆烟灰 $\delta^{34}\text{S}$ 值处于两者之间.

表 1 南京地区  $\text{PM}_{2.5}$  潜在污染源的硫同位素组成

Table 1 Sulfur isotopic composition of potential pollution sources in  $\text{PM}_{2.5}$  of Nanjing region

观测种类	观测对象	$\delta^{34}\text{S}/\%$
汽油/柴油	93 号汽油轿车	9.7
	0 号柴油公交车	4.6
	0 号柴油卡车	7.4
	0 号柴油拖拉机	4.7
煤炭	安徽无烟煤	3.7
	吉林焦煤	1.8
生物质	玉米秸秆	9.9
	水稻秸秆	7.9
	大豆秸秆	5.2
	扬麦 10 号秸秆	6.0
	梧桐树枝 梧桐树叶	6.8 7.4

### 2.1.1 煤炭燃烧

本研究使用的煤种主要是在南京企业用量相对较大的安徽无烟煤与吉林焦煤, 其烟灰颗粒物 $\delta^{34}\text{S}$ 值分别为  $3.7\%$  与  $1.8\%$ . 洪业汤等<sup>[12]</sup> 研究了我国安徽地区和吉林地区煤中硫同位素的组成, 测得其硫同位素组成分别为  $3.79\%$  和  $1.73\%$ , 这与本研究结果接近. 洪业汤等<sup>[12]</sup>、Xiao 等<sup>[13]</sup> 测定了中国南北各省份的硫同位素的组成, 发现四川南桐煤炭 $\delta^{34}\text{S}$ 值为  $10.19\%$ , 江西省煤炭 $\delta^{34}\text{S}$ 值为  $-5.7\%$ , 江西莲化煤炭 $\delta^{34}\text{S}$ 值为  $-3.06\%$ , 云南昆明煤炭 $\delta^{34}\text{S}$ 值为  $-0.65\%$ , 贵州煤炭 $\delta^{34}\text{S}$ 值为  $-7.52\%$ , 浙江煤炭 $\delta^{34}\text{S}$ 值为  $2.53\%$ , 广东省煤炭 $\delta^{34}\text{S}$ 值为  $-7.5\%$ , 湖南省煤炭 $\delta^{34}\text{S}$ 值为  $1.8\%$ , 黑龙江大兴安岭煤炭 $\delta^{34}\text{S}$ 值为  $1.4\%$ , 内蒙古煤炭 $\delta^{34}\text{S}$ 值为  $0.8\%$ , 辽宁丹东煤炭 $\delta^{34}\text{S}$ 值为  $11.22\%$ , 河北煤田与邯郸煤炭 $\delta^{34}\text{S}$ 值分别为  $2.3\%$  与  $-3.88\%$ , 京西煤炭 $\delta^{34}\text{S}$ 值为  $4.75\%$ , 山西大同煤炭 $\delta^{34}\text{S}$ 值为  $6.43\%$ , 河南义马煤炭 $\delta^{34}\text{S}$ 值为  $7.33\%$ , 山东坊子煤炭 $\delta^{34}\text{S}$ 值为  $4.69\%$ .  $\delta^{34}\text{S}$ 值较低的煤炭主要分布在南方,  $\delta^{34}\text{S}$ 平均值为  $-1.24\%$ , 中国北方煤炭 $\delta^{34}\text{S}$ 值相对较高, 平均值为  $3.89\%$ . 中国煤炭中硫同位素组成存在明显的区域性差异<sup>[14]</sup>, 这与不同的地理背景, 煤系含煤多少、煤炭形成过程以及开采工艺等因素相关<sup>[12]</sup>. 煤炭燃烧是大气环境的主要污染源, 因此, 确定南京地区煤炭 $\delta^{34}\text{S}$ 值对追踪南京地区大气  $\text{PM}_{2.5}$  中的污染源具有重要作用.

### 2.1.2 机动车尾气

南京地区主要交通工具以轿车与公交车为主, 汽油与柴油是主要的燃料. 本研究首次测定了南京地区 93 号汽油轿车尾气 $\delta^{34}\text{S}$ 值为  $9.7\%$ , 0 号柴油公交车与拖拉机尾气 $\delta^{34}\text{S}$ 值分别为  $4.6\%$  与  $4.7\%$ , 0 号柴油卡车尾气 $\delta^{34}\text{S}$ 值为  $7.4\%$ . 可见两种燃油机动车尾气的 $\delta^{34}\text{S}$ 值差别较大, 卡车与公交车、拖拉机均采用柴油作为燃料, 其尾气 $\delta^{34}\text{S}$ 值也存在差异, 这可能与柴油的燃烧过程相关. Norman 等<sup>[15]</sup> 分析了温哥华和阿尔伯特地区不同硫源的同位素组成, 发现当地汽油和柴油中 $\delta^{34}\text{S}$ 平均值为  $9\% \pm 1.5\%$ , 与本研究结果基本吻合. 此外, 他们还发现当地石油相对富集轻硫同位素,  $\delta^{34}\text{S}$  值约为  $1.6\% \pm 1.5\%$ . McArdle 等<sup>[16]</sup> 研究了发电厂原油 $\delta^{34}\text{S}$ 值为  $-1.6\%$ . Graham 等<sup>[17]</sup> 对加拿大 British Columbia 省某地隧道内采集的机动车尾气 $\delta^{34}\text{S}$  值进行分析, 其值为  $5\%$ . 重油是原油提取汽油、柴油后的剩余重质油, 其 $\delta^{34}\text{S}$ 值为  $13.6\%$ , 重油在燃烧过程中发生硫同位素分馏效应, 固体颗粒物富集重硫同位素, 燃烧产物  $\text{SO}_2$  气

体富集轻硫同位素<sup>[18]</sup>. 因此, 燃油种类不同, 其 $\delta^{34}\text{S}$ 值也不同, 通过研究本区域机动车尾气 $\delta^{34}\text{S}$ 对追踪大气 PM<sub>2.5</sub>中污染源也具有重要作用.

### 2.1.3 生物质秸秆燃烧

生物质燃烧对区域空气质量、全球气候变化以及公众健康都有着重要的影响. Wang 等<sup>[19]</sup>研究了中国小麦收获季节生物质燃烧对区域气溶胶性能的影响, 发现每年都会有小麦秸秆燃烧的现象. 本文选取南京周边常见生物质秸秆进行研究, 首次测得南京地区小麦秸秆烟灰 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 6.0‰, 大豆秸秆烟灰 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 5.2‰, 水稻秸秆烟灰 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 7.9‰, 玉米秸秆烟灰 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 9.9‰, 树枝与树叶烟灰 $\delta^{34}\text{S}$ 值分别为 6.8‰和 7.4‰, 树枝与树叶、小麦与大豆秸秆 $\delta^{34}\text{S}$ 值差异较小, 玉米秸秆烟灰 $\delta^{34}\text{S}$ 值最大, 而水稻秸秆烟灰 $\delta^{34}\text{S}$ 值处于两者之间. 大气中的 SO<sub>2</sub> 主要通过植物气孔进入生物质的叶肉细胞并发生水合作用, 形成 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 等, 其中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 易于被植物吸收、转化、累积和利用<sup>[20]</sup>. 大多数植物都有吸收 SO<sub>2</sub> 的能力, 植物组织在吸收气态和可溶性硫化物一般不会伴随同位素的选择吸收, 基本不发生同位素分馏. 关晖等<sup>[21]</sup>对马尾松针叶里的硫同位素进行了研究, 测得贵阳地区针叶中无机硫同位素与总硫同位素分别为 -7.22‰和 -5.12‰, 云南地区针叶中无机硫同位素与总硫同位素分别为 3.85‰和 5.73‰. 研究表明, 植物中的 $\delta^{34}\text{S}$ 值比环境中的 $\delta^{34}\text{S}$ 值低 1.5‰<sup>[22]</sup>, 因此植物组织中硫同位素组成可以用于指示区域硫源的影响.

## 2.2 南京地区大气 PM<sub>2.5</sub>潜在污染源碳同位素组成特征

为准确分析南京地区大气 PM<sub>2.5</sub>中碳质来源, 采集 4 种主要潜在的污染源样品, 并测定了其碳同位素组成, 结果见表 2. 可以发现, 机动车尾气与煤炭烟灰 $\delta^{13}\text{C}$  值较为接近, 平均值分别为 -25.34‰和 -24.24‰. 然而, C<sub>3</sub> 和 C<sub>4</sub> 植物烟灰 $\delta^{13}\text{C}$ 值差异较大, 前者较轻, 平均值为 -29.55‰, 后者却富集重碳, 平均值为 -19.3‰. 此外, 扬尘  $\delta^{13}\text{C}$  值为 -13.45‰, 比其他污染源的 $\delta^{13}\text{C}$ 值均高.

### 2.2.1 煤炭燃烧

本研究使用的煤种主要是内蒙古高硫煤、大同低硫煤与徐州气煤 3 种. 高硫煤与低硫煤烟灰 $\delta^{13}\text{C}$ 值分别为 -25.50‰±0.3‰和 -25.39‰±0.6‰, 这表明煤炭的含硫量对 $\delta^{13}\text{C}$ 值影响不显著. 与高硫煤与低硫煤相比, 气煤 $\delta^{13}\text{C}$ 富集重碳, 其值增加到 -23.57‰±0.9‰, 这可能与煤炭的种类与煤炭形

成过程的环境相关. 本研究的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与陈颖军等<sup>[9]</sup>的研究结果相似(-23.63‰±0.44‰). 因此, 中国不同地区气煤烟灰 $\delta^{13}\text{C}$ 值的一致性有利于追踪大气碳源.

表 2 南京地区 PM<sub>2.5</sub>潜在污染源的碳同位素组成

Table 2 Carbon isotopic composition of potential pollution sources in PM<sub>2.5</sub> of Nanjing region

观察种类	观察对象	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$
煤炭	内蒙高硫煤	-25.50
	大同低硫煤	-25.39
	徐州气煤	-23.57
生物质	矮抗 58 秸秆	-28.83
	温州六号秸秆	-28.86
	扬麦 10 号秸秆	-30.42
	盘城麦秆	-29.81
	梧桐树叶	-29.83
	玉米秸秆	-19.30
汽油	93 号汽油轿车	-25.19
	93 号汽油大众车	-26.26
柴油	-10 号柴油公交车	-26.32
	-10 号+0 号柴油公交车	-24.97
	0 号柴油卡车	-23.57
地质源	扬尘	-13.45

### 2.2.2 机动车尾气

从表 2 可知, 轿车尾气 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -25.19‰±0.5‰, 93 号汽油大众尾气 $\delta^{13}\text{C}$ 值(-26.26‰±0.4‰)与-10 号柴油公交车尾气 $\delta^{13}\text{C}$ 值(-26.32‰±0.5‰)相似, 难以区分这些污染源的类型. 然而, 0 号柴油卡车尾气 $\delta^{13}\text{C}$ 值(-23.57‰±1.2‰)明显重于从上述汽油和柴油机动车尾气 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 这可能与汽油与柴油形成过程和不同的燃烧工艺相关. Court 等<sup>[23]</sup>研究发现, 原油 $\delta^{13}\text{C}$ 值均比石油燃料重, 原油在蒸馏石油燃料过程中发生了碳同位素分馏. Widory 等<sup>[24]</sup>研究了巴黎机动车尾气 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 发现汽油与柴油燃烧后 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值分别为 -24.2‰±0.6‰与 -26.5‰±0.5‰, 汽油和柴油车之间的存在差异, 由此可以用 $\delta^{13}\text{C}$ 来区分这些污染源. 陈颖军<sup>[9]</sup>等曾对我国典型排放源稳定碳同位素特征做了研究, 发现柴油车尾气 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -25.23‰±0.35‰, 汽油车尾气 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -25.41‰, 与本研究结果相似.

### 2.2.3 生物质燃烧

本研究采集 C<sub>3</sub> 植物有矮抗秸秆、温州秸秆、扬麦秸秆、盘城麦秆以及梧桐树叶, C<sub>3</sub> 植物烟灰 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化范围为 -30.42‰~ -28.83‰, 明显轻于 C<sub>4</sub> 植物玉米秸秆烟灰的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(-19.3‰).  $\delta^{13}\text{C}$ 值的差异可能与 C<sub>3</sub> 和 C<sub>4</sub> 植物的不同内部结构相

关,  $C_4$  植物的碳链通常长于  $C_3$  植物. 此外, 植物的生长环境也可能影响碳同位素组成, 大气  $CO_2$  浓度越高, 光照越强, 越有利于  $C_4$  植物生长. Liu 等<sup>[25]</sup> 研究了杭州作物秸秆的碳同位素组成,  $\delta^{13}C$  值 ( $-18.94\%$ ) 与本研究结论相似. 然而国外研究表明,  $C_4$  植物烟灰  $\delta^{13}C$  值的范围在  $-11.5\%$  ~  $-13.5\%$  之间, 比  $C_3$  植物烟灰  $\delta^{13}C$  值重得多 ( $-29.0\%$  ~  $-32.0\%$ )<sup>[26,27]</sup>. 本研究  $C_3$  植物烟灰  $\delta^{13}C$  值与国外类似, 但  $C_4$  植物烟灰的  $\delta^{13}C$  值远大于国外的数值. 因此, 不同区域生物质秸秆的碳同位素组成有明显区别.

### 2.3 潜在污染源硫碳同位素组成特征分析

南京地区潜在污染源的硫碳同位素组成存在明显差异, 煤炭烟灰  $\delta^{34}S$  值范围为  $1.8\%$  ~  $3.7\%$ ,  $\delta^{13}C$  值范围为  $-25.50\%$  ~  $-23.57\%$ , 机动车尾气的  $\delta^{34}S$  值范围为  $4.6\%$  ~  $9.7\%$ ,  $\delta^{13}C$  值范围为  $-26.32\%$  ~  $-23.57\%$ , 秸秆烟灰  $\delta^{34}S$  值范围为  $5.2\%$  ~  $9.9\%$ ,  $\delta^{13}C$  值范围为  $-19.30\%$  ~  $-30.42\%$ , 扬尘的  $\delta^{13}C$  值为  $-13.45\%$ . 不同潜在污染源的硫、碳同位素数值范围存在部分重叠, 煤炭烟灰中硫同位素组成较轻, 扬尘的碳同位素组成较重. 南京地区大气  $PM_{2.5}$  的硫、碳同位素组成若与这两种污染源接近, 则可判断主要受到两种污染源的影响. 否则需要结合颗粒物粒径大小、化学成分分析等方法共同判断大气  $PM_{2.5}$  中的污染源. 此外, 93 号汽油尾气  $\delta^{34}S$  与  $\delta^{13}C$  值分别为  $9.7\%$  与  $-25.19\%$ , 0 号柴油卡车尾气  $\delta^{34}S$  与  $\delta^{13}C$  值分别为  $7.4\%$  与  $-25.37\%$ , 玉米秸秆烟灰  $\delta^{34}S$  与  $\delta^{13}C$  值分别为  $9.9\%$  与  $-19.30\%$ , 梧桐树叶扬尘  $\delta^{34}S$  与  $\delta^{13}C$  值分别为  $7.4\%$  与  $-29.83\%$ , 扬麦 10 号秸秆烟灰  $\delta^{34}S$  与  $\delta^{13}C$  值分别为  $6.0\%$  与  $-30.42\%$ . 由此可见, 不同污染源的硫、碳同位素组成存在一定相关性,  $\delta^{34}S$  值大, 其  $\delta^{13}C$  值也较重, 这在生物质烟灰中表现尤为明显.

## 3 结论

(1) 南京地区大气  $PM_{2.5}$  中不同潜在污染源的硫、碳同位素组成存在一定差异, 这有助于利用同位素技术追溯大气  $PM_{2.5}$  中的污染源.

(2) 南京地区大气  $PM_{2.5}$  部分潜在污染源的硫、碳同位素组成存在正相关性.

(3) 不同地区大气潜在污染源的硫、碳同位素组成具有明显的区域性, 使得研究特定地区不同污染源的硫、碳同位素组成源谱具有重要意义.

## 参考文献:

- [1] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学[M]. (第二版). 北京: 高等教育出版社, 2006. 268-327.
- [2] 黄晓锋, 云慧, 官照恒, 等. 深圳大气  $PM_{2.5}$  来源解析与二次有机气溶胶估算[J]. 中国科学: 地球科学, 2014, **44**(4): 723-734.
- [3] Yang F M, Tan J H, Zhao Q, *et al.* Characteristics of  $PM_{2.5}$  speciation in representative megacities and across China[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2011, **11**(11): 5207-5219.
- [4] 姜文娟, 郭照冰, 刘凤玲, 等. 南京地区大气  $PM_{1.1}$  中 OC, EC 特征及来源解析[J]. 环境科学, 2015, **36**(3): 774-779.
- [5] Guo Z B, Wu M L, Liu F L, *et al.* Multiple sulfur and oxygen isotope compositions in Beijing aerosol[J]. Science China Earth Sciences, 2014, **57**(11): 2671-2675.
- [6] 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, 2010, **115**(D7), doi: 10. 1029/2009JD012893.
- [7] 李瑞, 肖琼, 刘文, 等. 运用硫同位素、氮氧同位素示踪里湖地下河硫酸盐、硝酸盐来源[J]. 环境科学, 2015, **36**(8): 2877-2886.
- [8] 李男, 肖化云, 陈永忠, 等. 江西省表层土壤和苔藓硫含量及硫同位素组成对比研究[J]. 环境科学, 2013, **34**(10): 3782-3787.
- [9] 陈颖军, 蔡伟伟, 黄国培, 等. 典型排放源黑碳的稳定碳同位素组成研究[J]. 环境科学, 2012, **33**(3): 673-678.
- [10] 魏英, 郭照冰, 葛鑫, 等. 硫氧同位素示踪南京北郊大气  $PM_{2.5}$  中硫酸盐来源[J]. 环境科学, 2015, **36**(4): 1182-1186.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] Xiao H W, Xiao H Y, Long A M, *et al.* Sources and meteorological factors that control seasonal variation of  $\delta^{34}S$  values in rainwater[J]. Atmospheric Research, 2014, **149**: 154-165.
- [14] Xiao H Y, Liu C Q. The elemental and isotopic composition of sulfur and nitrogen in Chinese coals[J]. Organic Geochemistry, 2011, **42**(1): 84-93.
- [15] 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, 2004, **109**(D5): 5311.
- [16] McArdle N, Liss P, Dennis P. An isotopic study of atmospheric sulphur at three sites in Wales and at Mace Head, Eire[J]. Journal Of Geophysical Research: Atmospheres, 1998, **103**

- (D23): 31079-31094.
- [17] Graham L, Gray C. Pacific 2001: Cassiar Tunnel study-gaseous emissions measurements, 2002 [A]. In: Presentation at the Symposium on Atmospheric Aerosols and Pacific 2001 Field Study, 85th CSC Conference[C]. Vancouver, Canada. 2002.
- [18] 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.
- [19] Wang L L, Xin J Y, Li X R, *et al.* The variability of biomass burning and its influence on regional aerosol properties during the wheat harvest season in North China[J]. Atmospheric Research, 2015, **157**: 153-163.
- [20] Hüve K, Dittrich A, Kindermann G, *et al.* Detoxification of SO<sub>2</sub> in conifers differing in SO<sub>2</sub> tolerance: A comparison of *Picea abies*, *Picea pungens* and *Pinus sylvestris*[J]. Planta, 1995, **195**(4): 578-585.
- [21] 关晖, 肖化云, 朱仁果, 等. 马尾松针叶组织稳定硫同位素地球化学特征及来源示踪[J]. 环境科学, 2013, **34**(10): 3777-3781.
- [22] 张苗云, 王世杰, 马国强. 植物硫同位素与大气环境变化[J]. 同位素, 2010, **23**(1): 59-63.
- [23] Court J D, Goldsack R J, Ferrari L M, *et al.* The use of carbon isotopes in identifying urban air particulate sources [J]. Clean Air, 1981, **15**(1): 6-11.
- [24] Widory D, Roy S, Moullec Y L, *et al.* The origin of atmospheric particles in Paris: a view through carbon and lead isotopes [J]. Atmospheric Environment, 2004, **38**(7): 953-961.
- [25] Liu L X, Zhou L X, Vaughn B, *et al.* Background variations of atmospheric CO<sub>2</sub> and carbon-stable isotopes at Waliguan and Shangdianzi stations in China [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2014, **119**(9): 5602-5612.
- [26] Moura J M S, Martens C S, Moreira M Z, *et al.* Spatial and seasonal variations in the stable carbon isotope composition of methane in stream sediments of eastern Amazonia [J]. Tellus, 2008, **60**(1): 21-31.
- [27] Martinelli L A, Camargo P B, Lara L B L S, *et al.* Stable carbon and nitrogen isotopic composition of bulk aerosol particles in a C<sub>4</sub> plant landscape of southeast Brazil [J]. Atmospheric Environment, 2002, **36**(14): 2427-2432.