

宜昌市 PM₁₀ 水溶性无机组分与硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化特征

杨周¹, 李晓东^{2*}, 王仕禄³, 邓杰⁴, 王海云⁵, 李亲凯³, 崔高仰³, 黄俊³

1. 铜仁学院 经济管理学院, 贵州 铜仁 554300; 2. 天津大学 表层地球系统科学研究院, 天津 300000;
3. 中国科学院 地球化学研究所, 贵阳 550002; 4. 兴山县水利局, 湖北 宜昌 443700;
5. 三峡大学水利与环境学院, 湖北 宜昌 443700

摘要: 利用 TH-150 中流量颗粒物采样器, 在 2012 年 12 月至 2013 年 3 月采集了宜昌市 PM₁₀ 样品, 测试了水溶性无机离子和硫酸盐硫同位素组成。研究显示, 宜昌市 PM₁₀ 主要的水溶性无机离子有 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} , 二次离子 ($\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$) 的含量与总水溶性无机离子质量浓度比值超过 70%, 说明宜昌市大气二次污染严重; 无机离子冬季以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 、 CaSO_4 和 Na_2SO_4 为主, 春季则以 NH_4NO_3 、 CaSO_4 、 Na_2SO_4 为主。冬季白天 PM₁₀ 中硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 2.8‰~4.7‰, 夜间为 2.9‰~4.8‰; 春季白天为 1.5‰~4.7‰, 夜间为 1.7‰~4.0‰, 昼夜变化不明显, 春季比冬季偏负。研究结果表明, 宜昌市 PM₁₀ 的来源主要有燃煤、机动车尾气、道路二次扬尘, 春季还受农业活动和生物源释放影响。

关键词: 宜昌市; PM₁₀; 硫酸盐; $\delta^{34}\text{S}$

中图分类号: P597 文章编号: 1007-2802(2018)01-0063-06 doi:10.3969/j.issn.1007-2802.2018.01.009

Characteristics of Water-Soluble Inorganic Components and Stable Sulfur Isotope Compositions in PM₁₀ in the Yichang City

YANG Zhou¹, LI Xiao-dong^{2*}, WANG Shi-lu³, DENG Jie⁴, WANG Hai-yun⁵, LI Qin-kai³,
CUI Gao-yang³, HUANG Jun³

1. School of Economics & Management, Tongren University, Tongren Guizhou 554300, China; 2. Institute of Surface-Earth System Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 3. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 4. Xingshan County Water Resources Bureau, Yichang Hubei 443002, China; 5. College Hydraulic & Environmental Engineering, China Three Gorges University, Yichang Hubei 443002, China

Abstract: In this study, PM₁₀ samples were collected by TH-150 middle flow sampler during Dec. 2012 and Mar. 2013 in the Yichang City. These samples contain SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Na^+ , Ca^{2+} as major water soluble inorganic ions. Among them, secondary ions ($\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$) accounted for more than 70 percent of total water soluble inorganic ions, indicating the secondary pollution was serious in the Yichang City. These inorganic ions mainly occurred as $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , CaSO_4 and Na_2SO_4 in wintertime, and formed NH_4NO_3 , CaSO_4 , Na_2SO_4 in springtime. In winter, the $\delta^{34}\text{S}$ values of sulfate ranged from 2.8‰ to 4.7‰ and from 2.9‰ to 4.8‰ in the daytime and in the nighttime, respectively. In spring, the $\delta^{34}\text{S}$ ratios ranged from 1.5‰ to 4.7‰ and from 1.7‰ to 4.0‰ in the daytime and in the nighttime, respectively. The sulfur isotopic compositions of PM₁₀ samples are similar in the daytime and nighttime. However, and the $\delta^{34}\text{S}$ values in spring were slightly negative than those in winter. The chemical and isotopic compositions of PM₁₀ samples from the Yichang City suggested that the coal burning, vehicle exhaust, and re-entrainment of road dust are the dominant sources of the PM₁₀ in Yichang City. In spring, agriculture activity also has contribution for PM₁₀.

Key words: Yichang City; PM₁₀; sulfate; $\delta^{34}\text{S}$ ratio

收稿日期: 2017-04-27 收到, 2017-05-15 改回

基金项目: 铜仁学院博士科研启动基金项目(xyDH1609); 中国科学院西部之光项目

第一作者简介: 杨周(1987-), 男, 博士研究生, 研究方向: 同位素地球化学. E-mail: yangzhou@mail.gyig.ac.cn.

通讯作者简介: 李晓东(1973-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 同位素地球化学. E-mail: xiaodong.li@tju.edu.cn.



PM₁₀是大气的重要组成部分,对大气能见度、酸雨的形成和人体健康有重要的影响(Siddique *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2011; Darçın, 2014)。大气颗粒物对气候和人体健康的影响依赖其化学和物理性质,如颗粒物的大小、浓度和化学组分。硫酸盐是PM₁₀中主要的水溶性无机组分,主要来源于化石燃料燃烧释放的SO₂,经均相或非均相化学反应形成(Seinfeld, 1986)。不同来源的硫酸盐的硫同位素组成特征不同(Sharma *et al.*, 2014),如火山喷发硫($\delta^{34}\text{S}=4.7\text{‰}$)、地壳风化硫($\delta^{34}\text{S}=-2.2\text{‰}$)和硫化矿物冶炼($\delta^{34}\text{S}=-10\text{‰}$)等(刘广深等, 1996)。我国主要城市的TSP、PM₁₀和PM_{2.5}的来源、化学组分及其时空变化特征已有很多报道,如Guo等(2010)利用硫同位素判断中国北方大气环境中硫酸盐的来源与形成过程;郭照冰等(2014)分析了北京市气溶胶硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 值(1.7‰~12.6‰),并以此说明煤炭燃烧释放的硫是北京市重要的硫源;Sakata等(2013)和Inomata等(2016)用硫同位素区别非海盐硫酸盐,并讨论其季节变化趋势。这些研究成果对于了解城市的大气PM₁₀组成、解决城市污染问题进行了有益探索。为研究宜昌市的空气质量,本文分析测试了宜昌市空气中的PM₁₀的水溶性无机组成和硫酸盐的硫同位素组成,对比了不同天气条件下颗粒物无机离子质量浓度与硫酸盐硫同位素组成的变化规律,初步探讨了宜昌市大气颗粒物的来源与形成机制。

1 研究区概况

宜昌位于湖北省西部,是长江葛洲坝水电站和三峡水电站的所在地,四季分明,无季风影响,处于亚热带湿润气候区,年均降雨量为992.1~1404.1 mm,年均温为13.1~18℃(<http://www.tianqi.com>)。近年来,随着工业生产、建筑施工和汽车保有量(市区超过21万辆)的不断增长和数量庞大的燃煤锅炉(305台),宜昌市正面临严峻的环境污染问题,尤其是空气污染。据《宜昌市环境质量公报》,宜昌市城区首要污染物为PM₁₀,且浓度逐年上升。

2 样品采集与分析

2.1 样品采集

采样点位于宜昌市三峡大学校园内一教学楼楼顶,距地面高度36 m,周边无高大建筑遮挡。采集PM₁₀样品仪器为TH-150C中流量采样器,流量为100 L/min,采样膜采用玻纤滤膜,滤膜在采样前需在马弗炉(450℃)中煅烧6 h去除滤膜上的杂质。样品采集时间为2012年12月17日至2012年

12月28日(24个样品)和2013年03月04日至2013年03月18日(24个样品),分昼(08:00至20:00)、夜(20:00至翌日08:00)连续采集。

采样后,取1/2的滤膜剪碎放入烧杯中,加入20 mL的Milli-Q超纯水,利用超声波清洗机清洗10 min,反复3次,清洗完利用0.22 μm的混合纤维滤膜过滤清洗液,将过滤后的滤液装入120 mL广口瓶中,并取10 mL滤液保存在冰箱(4℃)中待测阴阳离子。剩余滤液加入2 mol/L HCl酸化(pH<2),加入过量的10% BaCl₂溶液,静置24 h,使溶液中的硫酸根全部转化为硫酸钡。将溶液经0.45 μm微孔滤膜过滤,并用超纯水洗涤滤膜至中性(宁增平等, 2011)。将清洗后的滤膜转移至干净的瓷坩埚中,并置于马弗炉中在150℃下30 min,350℃下1 h,550℃下1 h,850℃下30 min煅烧得到纯的硫酸钡粉末。待冷却后,将纯净的硫酸钡粉末装入3 mL的离心管中密封,并放入干燥器中保存,待上机测试。

2.2 实验分析

阴阳离子测试:样品前处理完成后,采用电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-OES,美国)测试K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺的含量。NH₄⁺利用荷兰SKALAR San⁺⁺连续流动营养盐分析仪测试,即水杨酸钠-次氯酸钠光度法。SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、F⁻的含量利用离子色谱仪(ICS-90,美国)测试,阴阳离子检测限为0.02 mg/L和0.005 mg/L。

硫同位素测定:称取340~384 μg硫酸钡粉末,用锡杯包好密封并尽量排除空气,放入元素分析仪自动进样器中。测试过程所用标准为VCDT标准IAEA-S-1(Ag₂S, -0.30‰),美国国家标准NBS-127(重晶石, 20.3‰),以及国家参考标准GBW04415(Ag₂S, 22.15‰)。测定以标准VCDT进行标准化,计算式如下:

$$\delta^{34}\text{S}(\text{‰}) = [({}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S})_{\text{sample}} / ({}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S})_{\text{VCDT}} - 1] \times 1000$$

分析误差为±0.2‰(n=12)。

阴阳离子、硫同位素值的测试均在中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验完成。

3 结果与分析

3.1 PM₁₀中水溶性无机离子化学组成

大气颗粒物的无机化学组成可以提供颗粒物来源的信息(Xiu *et al.*, 2004)。研究表明,大气颗粒物的无机组分主要有SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、F⁻、NH₄⁺、Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺(Kumar and Sarin, 2010),通常水

溶性无机离子的总含量最高能达到颗粒物质量浓度的 60%~70%(Wang and Shooter, 2001)。分析得到宜昌市 PM₁₀ 中水溶性无机离子主要有 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺、Na⁺、Ca²⁺(表 1),冬、春季占总水溶性无机离子质量浓度的比例分别为 49.2%、19%、11.1%、9.6%、7.3% 和 51.1%、15%、11.6%、11.2%、5.4%,SO₄²⁻ 和 Na⁺ 春季比冬季略有升高,NO₃⁻、NH₄⁺ 春季比冬季略有降低,Ca²⁺ 冬春季接近。

二次离子(SO₄²⁻+NO₃⁻+NH₄⁺)的含量与总水溶性无机离子质量浓度比值超过 70%,说明宜昌市大气二次污染严重。宜昌市 PM₁₀ 中 SO₄²⁻ 的质量浓度高,与大量排放的气态 SO₂ 有关,宜昌市 2012 年工业废气排放中 SO₂ 约为 65 349 t(宜昌市环境质量公报 2012);春季颗粒物 SO₄²⁻ 质量浓度升高可能受生物来源硫的影响(杨剑,2014)。冬季,昼夜样品中 NO₃⁻、NH₄⁺、Na⁺ 的质量浓度没

表 1 不同地区气溶胶样品中主要离子浓度
Table 1 Concentrations of ions in aerosol samples at different locations μg/m³

采样点	采样时间		SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Ca ²⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	参考文献
宜昌(PM ₁₀)	2012. 12(冬季)	白天	26. 1	9. 87	7. 8	4. 8	3. 8	本研究
		夜晚	23. 0	9. 94	4. 7	4. 5	3. 9	
	2013. 03(春季)	白天	26. 0	8. 3	5. 4	5. 6	3. 54	
		夜晚	27. 6	8. 57	5. 42	5. 83	2. 83	
黄山(PM ₁₀)	2009(冬季)	白天	6. 0	2. 6	1. 6	0. 5	1. 6	Li 等(2011)
		夜晚	5. 7	2. 9	1. 4	0. 2	1. 5	
香港(PM ₁₀)	2000		15. 3	4. 9	1. 9	4. 6	3. 2	Ho 等(2003)
北京(PM ₁₀)	2002		40. 3	23. 1	11. 0	2. 3	17. 2	Sun 等(2004)
Cimone(PM ₁₀)	2004		3. 5	0. 4	na	na	na	Marenco 等(2006)
北京(PM _{2.5})	2001~2003		21. 0	12. 3	1. 7	0. 88	10. 6	Wang 等(2005)
南京(PM _{2.5})	2001		14. 0	8. 1	2. 3	1. 0	8. 4	Yang 等(2005)
Hanoi(PM _{2.5})	1999~2001		6. 47	0. 33	0. 33	1. 44	4. 5	Hien 等(2004)
贵阳(TSP)	2003		22. 3	3. 03	5. 26	3. 81	na	Xiao 和 Liu (2004)
Cheju(TSP)	1997~1998		3. 4	1. 97	0. 11	1. 34	0. 76	Kim 等(2002)
Erdemli(TSP)	1996~1999		7. 5	3. 34	2. 66	2. 87	2. 22	Koçak 等(2004)

注:“na”为未检测。

有明显差别,SO₄²⁻ 和 Ca²⁺ 的质量浓度白天明显高于夜间(表 1),可能与昼夜温差和扬尘有关;春季,昼夜样品中 SO₄²⁻、NO₃⁻、Na⁺、Ca²⁺ 的质量浓度没有明显差别,而 NH₄⁺ 则白天高于夜间,与冬季昼夜样品中 NH₄⁺ 的变化趋势不同,这可能与白天温度高、相对湿度低等因素有关。如表 1 所示,宜昌市 PM₁₀ 水溶性无机离子的质量浓度比其他区域(比北京市低)高,说明宜昌市颗粒物污染较其他地区严重。同时,宜昌市 PM₁₀ 中二次离子(SO₄²⁻、NO₃⁻)与地壳元素(Ca²⁺)比其他地区高,而比北京市低,这与宜昌市的工农业活动和道路扬尘有关(Sun *et al.*, 2004)。

3.2 PM₁₀中水溶性无机离子的相关性

大气环境中水溶性无机离子主要以可溶盐形式存在,可溶盐水解为 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺、Ca²⁺ 等无机离子,若阴阳离子(如 SO₄²⁻ 和 Ca²⁺)间相关性好,则可推断二者在颗粒物中的存在形式(CaSO₄,石琼林等,2008)。本研究中,宜昌市冬、春季 PM₁₀ 中阴阳离子的相关性不同(表 2),说明冬、春季其存在形式不同。如表 2 所示,冬季白天 PM₁₀ 中阴阳离子主要以(NH₄)₂SO₄、NH₄NO₃、CaSO₄ 和 Na₂SO₄ 等形式存

在;夜间主要以 NH₄NO₃ 的形式存在;春季,白天以 NH₄NO₃、CaSO₄ 和 Na₂SO₄ 存在形式为主,而夜间以 NH₄NO₃、Na₂SO₄ 存在形式为主,即宜昌市 PM₁₀ 中无机离子主要以硫酸盐和硝酸盐的形式存在,这与 SO₄²⁻、NO₃⁻ 的质量浓度相符。冬、春季和昼夜间 PM₁₀ 中无机离子主要存在形式存在差别,可能与相对湿度、温度的不同、以及与硫酸盐和硝酸盐的前体物(SO₂、NO_x 和 NH₃) 在大气中发生的均相或非均相反应有关(Wang *et al.*, 2013)。

3.3 PM₁₀中硫酸盐硫同位素的组成与来源

大气环境中不同来源的硫酸盐所含硫元素的同位素组成不同(Sharma *et al.*, 2014; Han *et al.*, 2016),研究大气颗粒物中无机硫同位素的变化特征有利于进一步了解大气颗粒物中硫酸盐的来源(Guo *et al.*, 2010)。刘广深等(1996)发现贵阳市不同粒径颗粒物中硫酸盐的 δ³⁴S 值为-1.4‰,与燃煤(-2.3‰)和土壤扬尘(-2.2‰)接近,以此推断硫酸盐的来源主要为燃煤和土壤扬尘。本研究中,宜昌市 PM₁₀ 中硫酸盐的 δ³⁴S 值(表 3),春季 δ³⁴S 值明显比冬季偏负,说明宜昌市冬、春季硫酸盐的来源



有所不同。冬、春季 PM₁₀ 的硫酸盐 δ³⁴S 均值为 4.0‰和 2.8‰,均与北方煤炭δ³⁴S的平均值(3.7‰)接近,说明宜昌市大气中硫酸盐主要来源于煤炭燃

烧释放,与宜昌市煤炭主要来源地(陕西和河北省等地)相符(贾曙光,2006)。

表 2 主要水溶性无机离子的相关性

Table 2 Correlation coefficients among the major water-soluble inorganic ions

冬季	SO ₄ ²⁻		NO ₃ ⁻		Cl ⁻		Ca ²⁺		Na ⁺		NH ₄ ⁺	
	D	N	D	N	D	N	D	N	D	N	D	N
SO ₄ ²⁻	1	1	0.6 *	0.23	0.98 *	0.25	0.95 *	-	0.91 *	0.32	0.54 *	0.26
NO ₃ ⁻			1	1	0.54 *	0.75 *	0.45 *	-	0.45 *	-	0.68 *	0.72 *
Cl ⁻					1	1	0.99 *	0.12	0.93 *	-	0.46 *	0.32
Ca ²⁺							1	1	0.92 *	-	0.4 *	-
Na ⁺									1	1	0.37 *	-
NH ₄ ⁺											1	1

春季	SO ₄ ²⁻		NO ₃ ⁻		Cl ⁻		Ca ²⁺		Na ⁺		NH ₄ ⁺	
	D	N	D	N	D	N	D	N	D	N	D	N
SO ₄ ²⁻	1	1	0.65 *	0.53 *	-	0.42	0.67 *	0.18	0.81 *	0.84 *	0.34	0.26
NO ₃ ⁻			1	1	-	-	0.11	-	-	0.2	0.78 *	0.61 *
Cl ⁻					1	1	-	0.2	0.18	-	-	0.26
Ca ²⁺							1	1	0.85 *	0.43 *	0.13	0.12
Na ⁺									1	1	-	-
NH ₄ ⁺											1	1

注:D 为白天;N 为夜间;-为无相关性;* 显著性水平<0.01。

表 3 PM₁₀ 中[NO₃⁻]/[SO₄²⁻],Na⁺/SO₄²⁻,K⁺/SO₄²⁻ 值与 δ³⁴S 值

Table 3 [NO₃⁻]/[SO₄²⁻],Na⁺/SO₄²⁻,K⁺/SO₄²⁻ ratios and the δ³⁴S values in PM₁₀

		[NO ₃ ⁻]/[SO ₄ ²⁻]		[Na ⁺]/[SO ₄ ²⁻]		[K ⁺]/[SO ₄ ²⁻]		δ ³⁴ S/‰	
		白天	夜间	白天	夜间	白天	夜间	白天	夜间
冬季	最大值	0.6	0.8	0.24	0.23	0.023	0.043	4.7	4.8
	最小值	0.16	0.1	0.14	0.16	0.002	0.002	2.8	2.9
	平均值	0.38±0.10	0.43±0.17	0.19±0.03	0.2±0.02	0.012±0.01	0.015±0.011	4.0±0.68	4.1±0.85
春季	最大值	0.54	0.52	0.26	0.26	0.036	0.176	4.7	4.0
	最小值	0.16	0.10	0.16	0.16	0.003	0.003	1.5	1.7
	平均值	0.31±0.14	0.30±0.15	0.22±0.03	0.22±0.03	0.014±0.01	0.026±0.05	2.8±1.12	2.9±0.62

宜昌市 PM₁₀ 硫酸盐主要有两个硫源(图 1):硫酸盐浓度高而 δ³⁴S 值低(燃煤),低硫酸盐而高 δ³⁴S 值(机动车尾气);春季 PM₁₀ 硫酸盐 δ³⁴S 值相对冬季偏负,可能受生物来源硫的影响(张苗云等,2011)。Norman 等(2006)报道了机动车尾气排放的硫酸盐的 δ³⁴S 为 5‰。因此,宜昌市冬、春季 PM₁₀ 中硫酸盐的来源以燃煤和机动车尾气为主,春季还受到生物来源硫的影响。

3.4 PM₁₀ 的来源

在颗粒物研究过程中,常利用相关离子的质量浓度比值(如 NO₃⁻/SO₄²⁻,K⁺/SO₄²⁻,Na⁺/SO₄²⁻)来判断硫酸盐来源于一次源或二次源,以及其他来源(Anlauf *et al.*,2006)。硫酸盐同时也是大气颗粒物主要的水溶性无机成分,因此可通过示踪硫酸盐的来源以判定大气颗粒物的来源。[NO₃⁻]/[SO₄²⁻]的质量比值常用来指示大气环境中硫酸盐主要来源

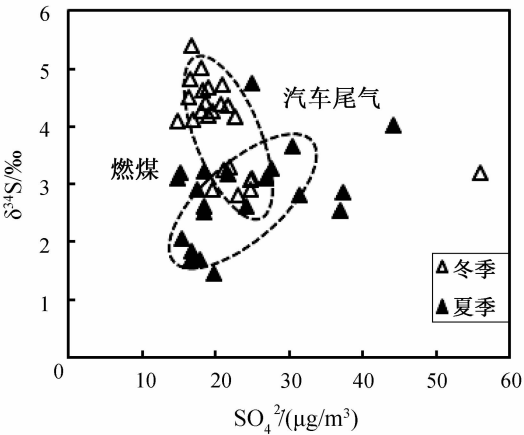


图 1 δ³⁴S 值与 SO₄²⁻ 质量浓度之间的关系

Fig.1 The relationship between δ³⁴S value and SO₄²⁻ concentrations



于固定或移动污染源,若 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 值较低(小于1),说明主要来源于固定污染源,若 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 值较大(大于1),说明以移动污染源为主(石琼林等,2008)。研究表明,我国大多数城市大气颗粒物中 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 值较低,如贵阳(0.13)(Xiao and Liu, 2004)、上海(0.43)(Yao *et al.*, 2002),即以固定污染源为主。本研究中,宜昌市冬春季 PM_{10} 中 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 的值均小于1(表3),说明研究区以固定污染源(燃煤)为主,以移动污染源(机动车尾气)为辅。冬、春季昼夜 PM_{10} 中 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 变化不明显(表3),说明其昼夜来源相对稳定。

Kleeman等(1999)发现生物质燃烧释放的水溶性 K^+ 与 SO_4^{2-} 的质量浓度比值大于1,即水溶性 K^+ 可作为生物质燃烧的示踪元素(Raja *et al.*, 2010)。Guo等(2010)利用 $\text{K}^+/\text{SO}_4^{2-}$ 值和 K^+ 与 SO_4^{2-} 的相关性来确定北京市大气颗粒物中硫酸盐由生物质燃烧直接排放可忽略。本研究中,宜昌市 PM_{10} 中冬、春季昼夜样品中 $\text{K}^+/\text{SO}_4^{2-}$ 值均低于1(表3),且 K^+ 与 SO_4^{2-} 的相关性差,说明宜昌市 PM_{10} 中由生物质燃烧释放硫酸盐可以忽略。Anlauf等(2006)发现机动车尾气释放颗粒物中 $\text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-}$ 的质量比值为0.05,宜昌市冬、春季 PM_{10} 中 $\text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-}$ 的质量比值见表3,说明宜昌市 PM_{10} 中 SO_4^{2-} 的来源除了机动车尾气排放还有其他来源。

同时,宜昌市冬季风速低,农业活动较少,说明冬季农业活动对宜昌市 PM_{10} 的影响可以忽略,而冬季 PM_{10} 中高质量浓度的 Ca^{2+} 可能与道路扬尘有关。春季,宜昌市平均风速为1.5 m/s([Http://www.tianqi.com](http://www.tianqi.com)),农业活动频繁,说明农业活动和道路扬尘对宜昌市 PM_{10} 有一定的贡献(Hsu *et al.*, 2009)。另外,结合 PM_{10} 中 NO_3^- 与 SO_4^{2-} 的比值、含量和硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 同位素组成,可以初步判断固定污染源(燃煤)对宜昌市 PM_{10} 的影响较移动污染源(机动车尾气)大。综上所述,宜昌市 PM_{10} 来源以燃煤、机动车尾气、道路扬尘为主,春季还受农业活动、生物源的影响。

4 结论

宜昌市城市环境中 PM_{10} 主要的水溶性无机离子有 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} ,其中二次离子($\text{SO}_4^{2-}+\text{NO}_3^-+\text{NH}_4^+$)的含量超过70%,说明宜昌市大气二次污染严重。宜昌市冬季 PM_{10} 中水溶性无机离子的存在形式以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 、 CaSO_4 和

Na_2SO_4 等为主;春季,以 NH_4NO_3 、 CaSO_4 、 Na_2SO_4 存在形式为主,即以硫酸盐和硝酸盐为主。结合 PM_{10} 中水溶性无机离子比值、硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 值和不同来源硫酸盐硫同位素组成,可以初步确定宜昌市 PM_{10} 的来源以燃煤、机动车尾气、道路二次扬尘为主,春季还受农业活动和生物来源的影响。

参考文献(References):

- Anlauf K, Li S M, Laitch R, Brook J, Hayden K, Toom S D, Wiebe A. 2006. Ionic composition and size Characteristics of particles in the lower Fraser Valley: Pacific 2001 field study. *Atmospheric Environment*, 40(15): 2662-2675
- Darçin M. 2014. Association between air quality and quality of life. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(3): 1954-1959
- Guo Z B, Li Z Q, Farquhar J, Kaufman A J, Wu N P, Li C, Dickerson R, Wang P C. 2010. Identification of sources and formation processes of atmospheric sulfate by sulfur isotope and scanning electron microscope measurements. *Journal of Geophysical Research*, 115(D7): D00K07
- Han X K, Guo Q J, Liu C Q, Strauss H, Yang J X, Hu J, Wei R F, Tian LY, Kong J, Peters M. 2016. Effect of the pollution control measures on $\text{PM}_{2.5}$ during the 2015 China Victory Day Parade: Implication from water-soluble ions and sulfur isotope. *Environmental Pollution*, 218: 230-241
- Hien P D, Bac VT, Thinh N T H. 2004. PMF receptor modeling of fine and coarse PM_{10} in air masses governing monsoon conditions in Hanoi, Northern Vietnam. *Atmospheric Environment*, 38(2): 189-201
- Ho K F, Lee S C, Chan C K, Yu J C, Chow J C, Yao X H. 2003. Characterization of chemical species in $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} aerosols in Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 37(1): 31-39
- Hsu S C, Liu S C, Huang Y T, Chou C C K, Lung S C S, Liu T H, Tu J Y, Tsai F. 2009. Long-range southeastward transport of Asian biomass pollution: Signature detected by aerosol potassium in northern Taiwan. *Journal of Geophysical Research*, 114(D14): D14301
- Inomata Y, Ohizumi T, Take N, Sato K, Nishikawa M. 2016. Trans boundary transport of anthropogenic sulfur in $\text{PM}_{2.5}$ at a coastal site in the Sea of Japan as studied by sulfur isotopic ratio measurement. *Science of the Total Environment*, 553: 617-625
- Kim K H, Lee M, Lee G, Kim Y P, Youn Y H, Oh J M. 2002. Observations of aerosol-bound ionic compositions at Cheju Island, Korea. *Chemosphere*, 48(3): 317-327
- Kieeman M J, Schauer J J, Cass G R. 1999. Size and composition distribution of fine particulate matter emitted from wood burning, meat charbroiling, and cigarettes. *Environment Science & Technology*, 33(20): 3516-3523
- Koçak M, Kubiay N, Mihalopoulos N. 2004. Ionic composition of lower tropospheric aerosols at a Northeastern Mediterranean site: Implications regarding sources and long-range transport. *Atmospheric Environment*, 38(14): 2067-2077
- Kumar R, Sarin M M. 2010. Atmospheric water-soluble constituents in



- fine and coarse mode aerosols from high-altitude site in western India; long-range transport and seasonal variability. *Atmospheric Environment*, 44(10): 1245–1254
- Li J J, Wang G H, Zhou B H, Cheng C L, Cao J J, Shen Z X, Aa Z S. 2011. Chemical composition and size distribution of wintertime aerosols in the atmosphere of Mt. Hua in central China. *Atmospheric Environment*, 45(6): 1251–1258
- Marenco P, Bonasoni F, Calzolar M, Ceriani M, Chiari M, Cristofanelli P, Dalessandro A, Fermo P, Lucarelli F, Mazzei F, Nava S, Piazalunga A, Prati P, Valli G, Vecchi R. 2006. Characterization of atmospheric aerosols at Monte Cimone, Italy, during summer 2004: Source apportionment and transport mechanisms. *Journal of Geophysical Research*, 111(D24): D2420
- Norman A L, Anlauf K, Hayden K, Thompson B, Brook J R, Li S M, Bottenheim J. 2006. Aerosol sulphate and its oxidation on the Pacific NW coast: S and O isotopes in $\text{PM}_{2.5}$. *Atmospheric Environment*, 40(15): 2676–2689
- Raja S, Biswas K F, Husain L, Hopke P K. 2010. Source apportionment of the atmospheric aerosol in Lahore, Pakistan. *Water, Air, and Soil Pollution*, 208(1–4): 43–57
- Sakata M, Ishikawa T, Mitsunobu S. 2013. Effectiveness of sulfur and boron isotopes in aerosols as tracers of emissions from coal burning in Asian continent. *Atmospheric Environment*, 67: 296–303
- Seinfeld J H. 1986. *Atmospheric Chemistry and Physics of air Pollution*. New York: Wiley, 348
- Sharma S K, Mandal T K, Saxena M, Rashmi, Sharma, Datta A, Saud T. 2014. Variation of OC, EC, Wsc and trace metals of PM_{10} in Delhi, India. *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics*, 113: 10–22
- Siddique S, Banerjee M, Ray M R, Lahiri T. 2010. Air pollution and its impact on Lung function of children in Delhi, the capital city of India. *Water, Air, and Soil Pollution*, 212(1–4): 89–100
- Sun Y L, Zhuang G S, Wang Y, Han L H, Guo J H, Dan M, Zhang W J, Wang Z F, Hao Z P. 2004. The air-borne particulate pollution in Beijing—concentration, composition, distribution and sources. *Atmospheric Environment*, 38(35): 5991–6004
- Wang H B, Shooter D. 2001. Water soluble ions of atmospheric aerosols in three New Zealand cities: Seasonal changes and sources. *Atmospheric Environment*, 35(34): 6031–6040
- Wang X F, Wang W X, Xue L K, Gao X M, Nie W, Yu Y c, Zhou Y, Yang L X, Zhang Q Z, Wang T. 2013. Size-resolved aerosol ionic composition and secondary formation at Mount Heng in South Central China. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 7(6): 815–826
- Wang X H, Bi X H, Sheng G Y, Fu J M. 2006. Chemical composition and sources of PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ aerosols in Guangzhou, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 119(1–3): 425–439
- Wang Y, Zhuang G S, Tang A H, Yuan H, Sun Y L, Chen S, Zheng A H. 2005. The ion chemistry and source of $\text{PM}_{2.5}$ aerosol in Beijing. *Atmospheric Environment*, 39(21): 3771–3784
- Xiao H Y, Liu C Q. 2004. Chemical characteristics of water-soluble components in TSP over Guiyang, SW China, 2003. *Atmospheric Environment*, 38(37): 6297–6306
- Xiu G L, Zhang D N, Chen J Z, Huang X J, Chen Z X, Guo H L, Pan J F. 2004. Characterization of major water-soluble inorganic ions in size-fractionated particulate matters in Shanghai campus ambient air. *Atmospheric Environment*, 38(2): 227–236
- Yang H, Yu J Z, Ho S S H, Xu J H, Wu W S, Wan C H, Wang X D, Wang X R, Wang L S. 2005. The chemical composition of inorganic and carbonaceous materials in $\text{PM}_{2.5}$ in Nanjing, China. *Atmospheric Environment*, 39(20): 3735–3749
- Yao X H, Chen C K, Fang M, Cadle S, Chan T, Mulawa P, He K B, Ye B M. 2002. The water-soluble ionic composition of $\text{PM}_{2.5}$ in Shanghai and Beijing, China. *Atmospheric Environment*, 36(26): 4223–4234
- 郭照冰, 吴梦龙, 刘凤玲, 魏英. 2014. 北京大气气溶胶中硫氧稳定同位素组成研究. *中国科学(D辑)*, 44(7): 1556–1560
- 贾曙光. 2006. 湖北: 建立煤炭供应长效机制. *当代经济*, (1): 28–29
- 刘广深, 洪业汤, 朴河春, 曾毅强. 1996. 贵阳城、郊近地面大气颗粒物的硫同位素组成特征. *矿物学报*, 16(4): 353–357
- 宁增平, 肖唐付, 杨非, 贾彦龙, 孙嘉龙, 何立斌. 2011. 锑矿区水体水环境锑污染及硫同位素示踪研究. *矿物岩石地球化学通报*, 30(2): 135–141
- 石琼林, 程温莹, 罗丽. 2008. 成都市东郊(工业区)分级颗粒物及酸雨中水溶性酸性离子分析. *地质灾害与环境保护*, 19(1): 79–82
- 肖致美, 毕晓辉, 冯银厂, 朱坦, 徐虹, 孙韧, 张文具. 2014. 天津市大气颗粒物污染特征与来源构成变化. *环境科学研究*, 27(3): 246–252
- 杨剑. 2014. 中国东部陆架海生源硫的分布、通量及其对气溶胶中非海盐硫酸盐的贡献[博士学位论文]. 青岛: 中国海洋大学, 112–115
- 张苗云, 王世杰, 马国强, 周怀中, 傅军. 2011. 大气环境的硫同位素组成及示踪研究. *中国科学(D辑)*, 41(2): 216–224

(本文责任编辑:刘莹;英文审校:高剑峰)