

大气环境同位素地球化学理论和方法

——中国南方大气硫、氮污染及来源示踪

肖化云 等 著



 科学出版社

大气环境同位素地球化学理论和方法

——中国南方大气硫、氮污染及来源示踪

肖化云 等 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书是我国第一部有关大气环境硫、氮同位素地球化学理论和方法的系统性成果专著。全书共分三篇 16 章。第一篇大气篇共 6 章, 主要介绍了大气硫、氮源的同位素组成特征, 中国南方大气环境硫、氮同位素组成变化和同位素示踪机理等重要成果; 第二篇苔藓篇共 6 章, 主要介绍了利用苔藓法示踪中国南方大气硫、氮污染的同位素理论、方法和应用等重要成果; 第三篇维管束植物篇共 4 章, 主要介绍了利用维管束植物叶片硫、氮同位素组成示踪中国南方大气硫、氮污染的理论和方法等重要成果。

本书既是一本成果专著, 也是一部系统介绍大气环境硫、氮同位素地球化学示踪理论和方法的著作, 可供同位素地球化学、环境科学、大气科学等领域的科研、教学、环境保护人员和研究生使用。

审图号: GS(2018)2304 号

图书在版编目(CIP)数据

大气环境同位素地球化学理论和方法: 中国南方大气硫、氮污染及来源示踪 / 肖化云等著. —北京: 科学出版社, 2017. 10

ISBN 978-7-03-055593-9

I. ①大… II. ①肖… III. ①大气环境-同位素地质学-研究-中国 IV. ①X16

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 286657 号

责任编辑: 王 运 刘文杰 / 责任校对: 何艳萍

责任印制: 肖 兴 / 封面设计: 铭轩堂

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017 年 10 月第 一 版 开本: 889×1194 1/16

2017 年 10 月第一次印刷 印张: 32 1/2 插页: 4

字数: 1 100 000

定价: 298.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

序

酸雨、灰霾问题是当今大气环境研究的热点问题。20世纪90年代以来，我国酸沉降地区（南方）酸雨形势严峻，如今我国的酸雨地理分布区域已经基本扩展到了整个南方地区。近年来灰霾已成为一种超越酸雨的环境灾害。我国的灰霾天气具有大区域、长时间的特点。酸雨、灰霾已成为制约我国经济和社会可持续发展的一个重要因素。

严峻的大气污染问题引起了政府部门、研究学者和普通民众的关注，也成为一个重要的国际焦点问题。尤其是每年多次爆发全国较大区域范围内的重度灰霾事件，得到了包括国家领导人及各级政府部门的高度重视。国务院总理李克强多次主持召开国务院常务会议，研究部署进一步加强灰霾等大气污染治理，制订并颁布了国务院《大气污染防治行动计划》等相关文件。科学技术部会同环境保护部等13个部门，制定了国家重点研发计划“大气污染成因与控制技术研究”重点专项实施方案。国家自然科学基金委也多次发布中国大气复合污染的成因、健康影响与应对机制等大气环境领域的重大研究计划。以上法律法规和研究计划的提出有助于大气环境污染的科学认知研究工作的开展，也对大气环境污染研究工作提出了新要求。

如何防止雨水酸化、灰霾形成及其潜在的环境危害是当今环境研究的热点问题之一。过高的硫、氮大气排放是导致上述环境问题的重要原因，因此准确识别酸雨和灰霾中的硫、氮来源是关键。污染物从来源进入大气后将发生一系列物理化学反应过程，这些大气物理化学过程对酸雨和灰霾的形成起着重要作用。对这些污染物的大气物理化学过程的了解有助于解析酸雨和灰霾的形成机理及提出科学的防护和治理措施。对此，国内外大气化学、大气物理、大气环境等领域的科学工作者进行了大量的研究工作，取得了许多非常重要的研究成果。

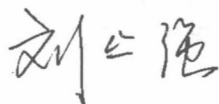
作为一种重要的示踪手段，稳定同位素在大气环境污染物（硫、氮）来源甄别及大气过程示踪中的作用已得到了广泛认可。建立大气环境同位素地球化学的系统理论和方法对认识酸雨和灰霾的形成机理，以及提出科学有效防治措施具有十分重要的意义。利用稳定同位素技术手段，结合大气化学方法，来研究酸雨和灰霾等大气环境问题是未来大气环境研究的一种趋势。然而，目前稳定同位素方法在大气环境领域的研究在国际上刚刚起步，大气环境同位素示踪理论体系还不完善，需要进行大量的基础研究工作。

《大气环境同位素地球化学理论和方法——中国南方大气硫、氮污染及来源示踪》一书正是在这样的背景下，肖化云研究组根据多年的系统积累，以中国南方酸沉降地区的大气硫、氮同位素为对象，对开展的一系列创新研究所取得成果的系统总结。

该书内容丰富，从大气（雨水和气溶胶）、苔藓、维管束植物三个方面对大气环境硫、氮稳定同位素地球化学的最新研究成果作了系统阐述。著者通过建立大气硫、氮同位素地球化学的示踪理论，并成功应用于我国酸沉降地区的大气硫、氮源的甄别，大气氨氮、硝氮，以及干、湿沉降量的定量估算，拓展了同位素理论在通量估算方面的应用。因此，该书的研究成果可为酸沉降地区大气硫、氮污染防治提供决策依据，因而既具有科学前沿性也具有实践意义。

肖化云研究员是我的学生。我为他在大气环境稳定同位素地球化学研究方面所取得的研究成果感到欣慰。在该书出版之际，我很高兴为之作序，把他及课题组成员的重要成果介绍给大家，并谨向肖化云研究员表示祝贺。

中国科学院院士



2017年7月

前 言

我国酸雨区面积正在迅速扩大,已约占全国面积的40%,是继欧洲、北美之后世界第三大重酸雨区。20世纪80年代,我国的酸雨主要发生在以重庆、贵阳和柳州为代表的川贵两广地区,酸雨区面积为170万 km^2 。20世纪末,酸雨已发展到长江以南、青藏高原以东及四川盆地的广大地区,酸雨面积扩大了100多万 km^2 。以长沙、赣州、南昌、怀化为代表的华中酸雨区现已成为全国酸雨污染最严重的地区,其中心区年降水pH低于4.0,酸雨频率高于90%,已到了逢雨必酸的程度。在2003年监测的487个市、县中,出现酸雨的城市有265个,占54.4%。

我国南方酸沉降地区的大气硫、氮污染对该地区实现社会与环境协调可持续发展构成了严重的挑战。酸雨时,树叶会受到严重侵蚀,造成叶面损伤和坏死,早落叶,林木生长不良,以致单株死亡。酸雨还可使农作物大幅度减产。曾有报道,重庆地区一场pH为3.9的酸雨曾使600 hm^2 水稻全部枯死。酸雨每年造成农作物受害面积1.93亿亩(1亩 \approx 667 m^2),经济损失42.6亿元。酸雨可改变地表生态系统正常的物质生物地球化学过程,导致群落结构破坏、植物生产力和生态系统碳蓄积能力的降低、土壤酸化、湖泊富营养化等地表生态环境危害。酸雨对人类健康也有害,酸雨可使儿童免疫功能下降,慢性咽炎、支气管哮喘发病率增加,同时可导致老人眼部、呼吸道患病率增加。酸雨已成为制约我国经济和社会可持续发展的一个重要因素。

我国大气污染主要属煤烟型污染。煤燃烧排放是我国大气 SO_2 和 NO_x 的主要来源,是酸雨形成的主要因素之一。随着中国工业化、城市化进程加快,煤产量和消费不断增加。预计今后相当长的一段时期,中国经济将继续保持平稳较快发展势头,发电用煤量将大幅增长,冶金、建材、化工等主要行业用煤量都将有不同程度增长。随着我国煤消费的增多,煤燃烧向大气释放的 SO_2 和 NO_x 也将逐年增多。目前,我国已成为世界 SO_2 排放的头号大国。虽然过去采取了针对 SO_2 的相应脱硫措施,但针对 NO_x 的脱硝措施较少。2015年我国 NO_x 的排放总量已经接近 SO_2 的排放总量,如果按燃煤电厂目前的排放情况,不对 NO_x 排放进行严格控制, NO_x 排放总量将会很快超过 SO_2 排放总量,成为电力行业的第一大酸性气体污染物。随着车辆的迅猛增加,尾气污染程度加大,汽车尾气成为我国大气 NO_x 污染的另一个重要来源。有资料报道,我国一些大城市的大气污染正在由煤烟型向汽车尾气型转变。在我国一些大城市(如上海、广州),机动车排放造成的污染已占城市大气污染的60%以上。经济模式和能源结构等变化将改变我国大气污染的成因。

过高的大气硫、氮排放是导致上述环境问题的重要原因之一,因此对大气硫、氮来源的甄别及其在大气过程中的迁移转化和沉降过程的理解是大气污染防治的重要理论基础。目前,利用稳定同位素手段进行我国酸沉降地区大气环境硫、氮污染的研究还较少,许多研究工作急需开展。例如,作为最主要的大气污染源,虽然目前一些研究人员对少数煤矿区煤的硫同位素组成进行了测定,但还没有全国尺度上的研究报道;有关中国煤的氮同位素数据至今还没有过报道。另外,一些问题利用传统的研究方法难以解决。例如,对偏远地区酸雨中的硫是否来源于附近城市的煤燃烧及森林地区的酸雨是否有远距离传输硫源的贡献(由于大气硫传输一般较远)两大重要问题目前还无明确认识。由于大气氮的多形态和多沉降方式,以及时刻分布极不均匀,直接测定大气氮沉降量比较困难,建立一种新的简便估算方法对评估大气氮污染具有重要的实际意义。

十多年来,我们在中国南方酸沉降地区系统地开展了大气硫、氮同位素地球化学的研究工作。我们的总体研究思路如下:先了解中国南方大气硫、氮主要污染源的同位素组成地区差异,为大气硫、氮来源的同位素示踪提供同位素源数据;在我国酸沉降地区(以贵阳、南昌等地区为例)系统揭示了雨水、气溶胶和气态硫、氮的同位素组成,结合源的同位素数据,甄别了其来源,探讨了大气硫、氮的同位素

分馏机理；针对大气硫、氮研究过程中存在的边远地区采样不便、难以开展面上研究等问题，发展了大气硫、氮的苔藓生物监测法作为补充，探讨了苔藓吸收大气硫、氮过程中的同位素效应，并尝试将同位素理论应用到大气氨态氮、硝态氮和干、湿沉降量的定量估算中。本书对这些研究成果进行了系统、全面的总结。

本书共分三篇 16 章：第一篇为大气篇，包括第 1 章~第 6 章，介绍了大气硫、氮同位素研究进展，大气硫、氮源的同位素组成特征，贵阳和南昌地区降水、贵阳和成都地区大气颗粒物的硫、氮同位素组成特征及来源分析；第二篇为苔藓篇，包括第 7 章~第 12 章，介绍了苔藓示踪大气硫、氮污染的同位素理论和方法，江西省、贵州省和中国南方地区苔藓硫、氮同位素组成特征，以及其对大气硫源和大气氮沉降的示踪研究；第三篇为维管束植物篇，包括第 13 章~第 16 章，介绍了维管束植物硫酸盐硫同位素组成特征、贵阳和南昌地区维管束植物以及苔藓硫、氮同位素组成特征，以及其对大气硫源和大气氮沉降的示踪研究。

本书介绍的研究成果是在刘丛强院士的指导下，基于笔者的数届博士研究生（刘学炎、肖红伟、王燕丽、朱仁果、关晖、梁越、瞿玲露、徐宇）和硕士研究生（李友谊、林碧娜、谢志英、吴亮红、罗笠、李男、周丹）的论文、笔者与学生共同发表的科学论文及杨周博士的研究生论文（指导老师为李晓东研究员）。本书有关章节的撰写情况如下：第 1 章朱仁果、瞿玲露；第 2 章关晖、罗笠；第 3 章肖红伟；第 4 章林碧娜、梁越；第 5 章杨周、李晓东、李友谊；第 6 章杨周、李晓东；第 7 章刘学炎、谢志英；第 8 章朱仁果、李男；第 9 章朱仁果；第 10 章瞿玲露、刘学炎；第 11 章谢志英、罗笠；第 12 章瞿玲露；第 13 章关晖；第 14 章周丹；第 15 章王燕丽；第 16 章吴亮红，罗笠。课题组成员肖红伟、朱仁果、关晖、梁越、郭威、谢亚军、朱光旭、盛恩国、郑能建、瞿玲露、张忠义、徐宇、赵晶晶、龙超君、孙启斌、赖媛媛、胡倩倩等为本书做了大量的绘图和文字校订工作。

本书虽然对中国南方酸沉降地区的大气环境硫、氮同位素地球化学开展了长时间的研究工作，也取得了一定的研究成果，但这些只是阶段性的成果，难免存在缺陷和不足，希望在以后的工作中加以改进。

肖化云
2017 年 10 月

致谢与说明

本书的研究成果得到以下项目的资助，特此感谢。

(1) 国家杰出青年科学基金项目：同位素地球化学（编号：41425014），2015年1月~2019年12月。

(2) 国家重点研发计划“全球变化及应对”重点专项：中国西南河流拦截对流域碳氮循环和输送的影响机制及其效应评估研究（编号：2016YFA0601000），2016年7月~2021年12月。

(3) 国家重大科学研究计划项目：基于水-岩-土-气-生相互作用的喀斯特地区碳循环模式及调控机理（编号：2013CB956700），2013年1月~2017年12月。

(4) 国家重点基础研究发展计划项目（973计划）：西南喀斯特山地石漠化与适应性生态系统调控（编号：2006CB403200），2007年1月~2011年12月。

(5) 国家自然科学基金面上项目：苔藓稳定同位素定量估算贵阳市大气氮向外扩散通量（编号：41273027），2013年1月~2016年12月。

(6) 国家自然科学基金面上项目：苔藓中游离氨基酸含量及其氮同位素组成对大气氮沉降的响应研究（编号：41273017），2012年1月~2015年12月。

(7) 国家自然科学基金面上项目：贵阳地区大气 NH_x 污染的氮同位素示踪及生物监测（编号：40573006），2006年1月~2008年12月。

目 录

序
前言
致谢与说明

第一篇 大气篇

第 1 章 绪论	3
1.1 大气硫污染及其研究进展	3
1.2 大气氮沉降及其研究进展	11
参考文献	24
第 2 章 大气硫、氮源的同位素组成特征	34
2.1 中国煤炭硫、氮同位素组成特征	34
2.2 其他重要大气硫源的同位素组成特征	45
2.3 其他重要大气氮源的同位素组成特征	47
参考文献	50
第 3 章 贵阳地区降水硫、氮同位素组成特征及来源分析	54
3.1 采样点描述及样品采集	54
3.2 贵阳地区大气降水化学特征	55
3.3 贵阳地区大气降水硫同位素组成特征及来源分析	65
3.4 贵阳地区大气降水硝酸盐的氮同位素特征	71
3.5 贵阳地区大气降水铵盐的氮同位素特征	74
3.6 大气氨氮同位素分馏机制	80
3.7 本地源和外地源对贵阳市硫、氮同位素组成的影响	86
参考文献	92
第 4 章 南昌地区降水硫、氮同位素组成特征及来源分析	97
4.1 采样点描述及样品采集	97
4.2 南昌地区大气降水化学成分特征	98
4.3 南昌地区大气降水硫同位素组成特征	107
4.4 南昌地区大气降水氮同位素组成特征	111
参考文献	113
第 5 章 贵阳地区大气颗粒物硫、氮同位素组成特征及来源分析	116
5.1 采样设计与分析方法	116
5.2 贵阳市 2003 年 TSP 基本化学特征	117
5.3 贵阳市 2005 年 TSP 基本化学特征	123
5.4 贵阳市 2012 年 TSP 和 PM _{2.5} 的基本化学特征	129
5.5 贵阳市大气颗粒物的硫同位素的组成特征	134
5.6 贵阳市大气颗粒物的氮、氧同位素的组成特征	138
参考文献	142

第6章 成都地区大气颗粒物硫、氮同位素组成特征及来源分析	146
6.1 采样设计与分析方法	146
6.2 成都市不同粒径颗粒物化学特征	147
6.3 成都市 TSP、PM _{2.5} 的基本化学特征	155
6.4 成都市大气颗粒物的硫同位素的组成特征	163
6.5 成都市大气颗粒物中硝酸盐的氮、氧同位素组成特征	168
参考文献	174

第二篇 苔藓篇

第7章 苔藓稳定同位素组成示踪大气环境污染的方法	179
7.1 苔藓的分类和生物学特性	179
7.2 采样设计与分析方法	181
7.3 不同生境条件下苔藓元素含量和稳定同位素组成变化	186
7.4 苔藓新、老组织碳、氮含量和同位素组成对比	193
7.5 苔藓组织氮含量和氮同位素组成示踪大气氮沉降的方法	199
7.6 苔藓组织氮含量和氮同位素组成估算大气干、湿氮沉降量的方法	208
7.7 苔藓组织硫同位素组成指示大气硫源的时间变化	211
参考文献	218
第8章 江西省苔藓硫同位素组成特征及大气硫源分析	226
8.1 江西省酸雨及大气化学组成特征	226
8.2 样品采集和分析方法	229
8.3 江西省苔藓组织硫含量的空间分布及其与大气硫浓度的关系	230
8.4 江西省苔藓硫同位素组成示踪大气硫源	234
8.5 南昌市苔藓硫同位素组成示踪大气硫源	241
8.6 江西省苔藓与土壤硫含量及硫同位素组成比较	245
参考文献	256
第9章 中国南方地区苔藓硫同位素组成特征及大气硫源分析	261
9.1 采样设计与分析方法	262
9.2 苔藓硫同位素组成甄别中国南方地区大气硫源	265
9.3 中国南方地区苔藓组织硫含量和硫同位素组成的纬度变化	269
9.4 中国南方地区城市苔藓组织硫氮比及同位素组成	272
9.5 中国南方城市、农村和森林地区苔藓硫、氮同位素组成	278
参考文献	283
第10章 贵州省苔藓氮同位素组成特征及大气氮沉降示踪	287
10.1 苔藓样品采集方法	287
10.2 贵州省苔藓组织氮含量和氮同位素组成特征	289
10.3 贵州省各地区大气氮沉降量变化	292
10.4 贵阳地区大气氮沉降量的空间变化	296
10.5 贵阳地区大气氮沉降的主要来源和主要氮形态	299
10.6 贵阳地区主要大气氮源的沉降机制和分布模式	303
参考文献	308
第11章 江西省苔藓氮同位素组成特征及大气氮沉降示踪	312
11.1 采样设计和分析方法	312
11.2 江西省苔藓组织氮含量的空间分布	314

11.3	江西省苔藓组织氮含量反映大气氮沉降水平及空间变化	321
11.4	江西省苔藓组织氮同位素指示大气氮沉降的来源及形式	327
11.5	南昌和庐山地区苔藓组织氮含量	333
11.6	南昌和庐山地区苔藓组织氮同位素组成特征	340
	参考文献	345
第 12 章	中国南方地区苔藓氮同位素组成特征及大气氮沉降示踪	349
12.1	中国南方地区大气污染状况	349
12.2	中国南方地区大气氮沉降量空间插值分析方法	350
12.3	中国南方地区苔藓氮含量和氮同位素组成特征	361
12.4	中国南方地区大气氮沉降量	363
	参考文献	371
第三篇 维管束植物篇		
第 13 章	维管束植物硫酸盐硫同位素组成特征及大气源分析	379
13.1	研究方法	379
13.2	针叶硫含量及对大气硫污染的响应研究	381
13.3	针叶组织硫同位素组成特征及来源分析	386
13.4	针叶组织中硫酸盐氧同位素组成特征及来源分析	394
13.5	针叶组织硫酸盐硫、氧同位素共同指示来源	402
	参考文献	405
第 14 章	中国南方地区维管束植物硫同位素组成特征及大气硫源分析	410
14.1	实验设计与方法	410
14.2	江西省油菜根际土壤硫含量和硫同位素组成特征	412
14.3	江西省油菜组织硫含量和硫同位素组成特征	415
14.4	南昌地区油菜组织硫含量和硫同位素组成特征	418
14.5	贵阳地区维管束植物硫同位素组成特征	423
	参考文献	428
第 15 章	贵阳地区维管束植物氮同位素组成特征及大气氮沉降示踪	431
15.1	研究方法	431
15.2	贵阳地区维管束植物叶片氮含量及氮同位素组成特征	434
15.3	贵阳地区维管束植物叶片对特定污染氮源的识别	441
15.4	维管束植物叶片对贵阳城市大气氮湿沉降的响应	447
15.5	贵阳地区维管束植物树冠对大气氮沉降的影响	451
15.6	贵阳地区马尾松针叶游离氨基酸对大气氮沉降的响应	458
	参考文献	462
第 16 章	南昌地区维管束植物氮同位素组成特征及大气氮沉降示踪	468
16.1	采样设计与分析方法	468
16.2	南昌地区樟树叶片氮含量变化	470
16.3	南昌地区樟树叶片氮同位素组成特征及大气氮源分析	472
16.4	南昌地区樟树叶片氮含量和氮同位素组成对氮源的响应	477
16.5	南昌地区樟树叶片氮同位素组成的主要影响因素	482
16.6	南昌地区不同维管束植物叶片氮含量和氮同位素组成特征	489
	参考文献	500



第一篇 大气篇



第1章 绪 论

1.1 大气硫污染及其研究进展

大气硫沉降是当今世界重大的环境问题之一。1972年瑞典政府向联合国人类环境会议提交了名为《跨国界的大气污染：大气和降水中硫对环境的影响》的报告，从此大气硫污染逐渐进入公众的视线并引起关注。欧洲和北美研究者围绕酸雨的形成、化学转化机制、生态效应及跨国输送问题进行了全面系统研究，同时还实施了一系列酸沉降研究计划，如1977年欧洲的大气污染远程运输研究（LRTAP）、1978年美国的大气沉降计划（NADP）和1980年国家酸雨评价规划（NAPAP），以及1980年加拿大的安大略酸沉降研究计划（APIOS）等（Bricker and Rice, 1993; Galloway and Cowling, 2002）。

目前，人们对大气污染的关注已由局部的或区域的污染扩展至全球气候变化，大气硫沉降也是当前环境污染的主要问题之一。自20世纪80年代以来，城市、区域、洲际，以及全球范围内的大气污染物的输送及沉降被人们普遍关注（程新金等，2002）。与此同时，东亚地区已经成为世界上排放SO₂总量最大的地区，成为世界上第三个重酸雨地区（黄美元等，1995）。由于酸雨的区域性危害不断加剧，因而以硫酸型污染为主的酸沉降研究逐渐受到重视。欧洲和美国的部分地区，就利用区域尺度硫沉降量来制定酸雨控制的标准（Persson, 1982），英国利用拉格朗日模式（Lagrangian）和欧拉模式（Eulerian）对于湿硫沉降量和分布情况进行了研究。他们是最早开展大尺度硫沉降研究的国家（Fower, 1978）。随后日本、波兰、苏联、南亚等地的硫沉降研究逐步发展起来（Sowinski, 1995）。

1.1.1 大气硫形态

大气硫沉降过程分为干、湿两种沉降过程。湿沉降是指由降水的作用而造成的含硫污染物由大气向地表的迁移过程，包括云内清除、云下清除；干沉降是指在没有降水的条件下，由于湍流运动、分子运动、重力等的作用，含硫污染物在大气中输送、扩散时，不断被下垫面（包括陆面、水面和植被等）吸收，形成向地面持续的迁移过程（李宗恺，1985；Cappellato and Peter, 1995）。

大气中硫有五种价态（-2、-1、0、+4、+6），分别以气相（H₂S、CS₂、SO₂、CH₃SCH₃、OCS、CH₃SH等）、液相（H₂SO₃、SO₄²⁻、SO₃²⁻等）和固相（硫酸盐、S⁰）的形式存在（Singh and Saha, 1995；Seinfeld and Pandis, 1998）。一般来说，低氧化态的硫化物化学性质相对活泼，在气相很快就被氧化，寿命只有几天。高氧化态的硫化物易溶于水，常出现在液相中。各种硫化物最终被氧化生成+6价的硫酸盐，这种氧化过程既可以通过气相中均相氧化形成，也可以在大气水滴或大气沉降的表面通过多相氧化形成。硫酸形态是H₂SO₄，具有低的蒸汽压，容易形成微粒，在大气环境中以液体形式存在。但在相对较低湿度下，硫酸盐也可以以（NH₄）₂SO₄、NH₄HSO₄等无机盐颗粒形式存在。硫酸盐气溶胶在大气环境中的滞留时间为几天到几星期（表1-1），因此能够在大气中扩散迁移数百千米到数千千米，然后通过干、湿沉降方式去除（Seinfeld and Pandis, 1998）。大气硫沉降造成土壤养分流失、土质贫瘠，抑制农作物生长；造成江河和湖泊酸化，破坏水生生态环境平衡；从食物链上和呼吸道上直接或间接地影响人体健康；加快桥梁、建筑、电讯电缆等设施 and 材料的腐蚀（张军林等，2006；张晓勇和王振红，2007；吴劲兵等，2002；樊后保，2003；王代长等，2003；鲁敏等，2002）。

表 1-1 不同形态硫在大气中的滞留时间

形态	$(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$	CH_3SH	$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	H_2S	CS_2	SO_2	COS
滞留时间	0.7h	1.3h	18.0h	1.5天	2.5天	6.5天	31.1年

资料来源: Tababaim, 1986。

大气中硫的来源主要有自然源和人为源两种。自然源主要包括土壤、海洋和火山, 向大气排放的形式以 SO_2 、 H_2S 、 $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ (DMS) 为主, 上述三种自然源占总排放量的比例分别为 34.5%、24.0% 和 6.5%, 合计为 65%; 人为源 (人类生产与生活) 主要以 SO_2 、 H_2S 的形式向大气排放硫, 约占总排放量的 35%。这些硫在大气中参与一系列物理和化学过程之后变成硫氧化物或者硫酸盐, 其大部分会通过干湿沉降的形式回到地面或者海洋, 进而对生态环境产生影响。

1.1.2 大气硫污染的研究进展

人们对大气硫污染的研究起始于对酸雨成因的研究。人为活动和生物分解作用 (Nakai and Jensen, 1967) 释放的 H_2S 和 DMS 进入大气, 经催化或光化学氧化转变为 SO_2 , 此后生成硫酸雾或硫酸盐 (Holt and Kumar, 1984; Jamieson and Wadleigh, 1999), 它们能附着在颗粒物上形成含 SO_4^{2-} 的气溶胶, 并随着大气运动溶解于云水中, 最后经过云中雨除和云下洗脱两个过程, 以湿沉降的形式回归地面。其中一小部分在 SO_2 还没有氧化之前就发生物理迁移, 直接以干沉降的形式回归地面 (Seinfeld et al., 1998; Kathryn and Bao, 2006)。城市大气中的金属离子促进了硫由其他形式转化为硫酸根离子这一过程。硫酸盐气溶胶的形成依赖于大气中 SO_2 的浓度, 这些气溶胶促进云滴凝结成雨, 直接或间接影响地面辐射和气候变化 (Nielsen, 1974; Chin et al., 1996; Boucher and Pham, 2002; Liao and Seinfeld, 2005)。 SO_2 在对流层中的寿命较短, 在大气中的停留时间为 2~8 天 (Berner and Berner, 1996), DMS 少于 1 天, H_2S 约为 1 天, SO_4^{2-} 约为 4 天 (Newman et al., 1991)。研究 SO_2 在大气中的存在形式对研究硫循环和酸雨的形成机制具有重要意义 (Langner and Rodhe, 1991; Rodhe et al., 2002)。大气硫是酸沉降污染中主要的致酸物质之一, 其中 SO_2 对全球酸沉降的贡献率占到 60%~70%。因此, 大气环境中硫化合物的化学反应、来源、迁移和扩散机制等, 在酸沉降环境化学研究中有着举足轻重的地位。随着硫沉降对地表生态系统负面效应的广泛出现, 人们开始关注植物生态系统对硫沉降响应的研究。

我国工业起步比较晚, 早前 SO_2 的排放量虽然大, 但是由于环境的缓冲作用, 并没有造成湖泊酸化和森林大面积衰亡 (徐康复和郝吉明, 1989), 然而近 20 年来中国经济的高速发展, 环境问题越发明显。酸雨在我国已经成为一个日益严重的问题, 我国已经成为继西欧和北美之后的第三大酸雨区。国家环境保护局提出《酸雨控制区和二氧化硫污染控制区划分方案》, 划定“两控区”总面积为 109 万 km^2 , 约占国土面积的 11.4% (清学, 2001)。随着酸雨范围逐渐扩大, 大气酸沉降也直接或间接影响了森林生态系统和农田生态系统。国内早在 20 世纪 70 年代末就开始在部分城市地区开展了酸雨的监测工作, “七五”和“八五”期间酸雨研究被列入国家科技攻关重点项目, 对典型地区的酸沉降特征、酸雨的来源和形成机制、酸性物质的大气输送、酸雨对生态环境的影响, 以及酸沉降的控制规划和对策等方面进行了全面深入研究。1982 年国家环境保护局组织在全国范围内发起对酸雨的研究 (Zhao and Wang, 1994)。之后国家建立了酸沉降监测网络 (NADMN) 以加快各地区的酸沉降研究工作进程 (Larssen et al., 1999)。我国许多学者通过拉格朗日模式及欧拉模式研究了厦门、闽南、南宁, 以及重庆等地区的大气硫沉降 (Carmichael, 2001; 赵大为等, 2000; 杨建祥等, 2005)。我国“八五”国家科技攻关项目也曾专门立项研究硫沉降的焦点问题, 酸沉降对植物生态系统的影响研究从表观监测逐步发展到深层次的机理研究。

1.1.3 大气硫同位素地球化学的研究进展

硫是自然界中非常重要且极其丰富的元素, 它的同位素有 25 种, 其中有 4 种稳定性同位素, 其相对

丰度分别是: ^{32}S , 95%; ^{33}S , 0.74%; ^{34}S , 4.2%; ^{36}S , 0.016% (Ding et al., 2001)。在地球表面环境中, 由于物理、化学和生物作用, 上述4种同位素在环境介质中的分配会发生改变。在硫同位素的研究中, 用样品的同位素比值相对于标准样品同位素比值的千分偏差来表示硫同位素的丰度。即

$$\delta^{34}\text{S}(\text{‰}) = \left[\frac{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{样品}}}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{标准}}} - 1 \right] \times 1000 \quad (1-1)$$

硫同位素国际标准为 CDT 标准, 即 Canyon Diablo 铁陨石中的陨硫铁 (troilite), 其绝对硫同位素比值 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S} = (45004.5 \pm 9.3) \times 10^{-6}$, 定义其 $\delta^{34}\text{S} = 0\text{‰}$ 。

1. 大气硫同位素地球化学研究进展

硫是大气酸化的主要来源, 同时也是自然界的组成部分之一。将稳定硫同位素作为一种工具来示踪大气硫的不同来源已经逐渐被大家认识 (Grey and Jensen, 1972)。同位素示踪法是依据 $\delta^{34}\text{S}$ 的不同确定硫来源。例如, 来自海洋生物的硫酸盐其 $\delta^{34}\text{S}$ 值大约为 +17‰, 而海盐中的硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 值则为 +20‰ (Norman et al., 2004)。当潜在硫源小于两种的时候, 利用 $\delta^{34}\text{S}$ 不但可以直接判断硫源, 还可以定量分析各种硫源对污染物的贡献率 (Moncaster et al., 2000)。如果潜在硫源大于两种的时候, 利用 $\delta^{34}\text{S}$ 可以定性分析硫源, 缩小污染源范围 (Shanley et al., 2008)。

大气中硫的主要来源分别是: 海洋产生的硫酸盐气溶胶、生物作用产生的 DMS 和 H_2S 、人类活动产生的 SO_2 、火山喷发释放出来的 H_2S 和 SO_2 (Hatakeyama, 1985; Ohizumi et al., 1997)。在这些来源中, 人类自然活动产生的 SO_2 和硫酸盐是大气硫污染中最主要的污染物, 但在一些沿海地区, 海洋硫源也是大气硫污染物的主要来源之一。通常不同硫源的 $\delta^{34}\text{S}$ 值相差很大, 如生物成因硫相对富集轻硫同位素, 其 $\delta^{34}\text{S}$ 值一般为负 (Cahoun et al., 1991; 姚文辉等, 2003); 海洋硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值一般是 +20‰ (Pichlmayer et al., 1998); 而煤炭的 $\delta^{34}\text{S}$ 值的变化范围比较大, 为 -30‰ ~ +30‰ (Nielsen et al., 1991)。有研究表明, 在太平洋区域, 偏远地区的大气酸沉降主要来源于自然硫循环, 其主要的硫源是海洋中的 DMS, 而重工业地区的硫源主要来自人为活动所产生的 SO_2 (Savoie and Propero, 1989)。在东亚地区, 大气中的硫酸盐浓度存在季节性变化, 同时 $\delta^{34}\text{S}$ 值也呈现季节性变化, 夏季低, 冬季高。这种 $\delta^{34}\text{S}$ 值的季节性变化与当地所使用的煤、石油等燃料密切相关。同样, 在欧洲地区, 大气气溶胶的 $\delta^{34}\text{S}$ 值也呈现季节性变化, 但与东亚地区相反, 欧洲部分地区夏季大气 $\delta^{34}\text{S}$ 值普遍高于冬季, 这种季节性变化同样归结于化石燃料的使用 (Statistics, 2007)。

虽然我国在硫同位素运用方面的研究比较少, 但酸雨中的硫源一直是比较热门的问题。酸雨的主要来源有3个方面: 人为成因硫源、自然生物硫源及远距离硫源。除此之外, 在部分地区, 海盐、火山喷发产生的 SO_2 和 H_2S 等以气溶胶出现的污染物也可能成为硫源的一种形式 (Zhang et al., 2006)。煤炭和石油等化石燃料中含有一定量的硫元素, 其燃烧后产生大量的硫氧化物进入大气。中国自1970年起, 由于化石燃料的燃烧, 空气中的 SO_2 含量急剧上升, 因此人为成因硫是酸雨产生的主要原因 (张丽芬等, 2006)。

大气降水中硫同位素组成具有明显的区域性, 表现为一些地区大气降水富集 ^{32}S , 一些地区则富集 ^{34}S , $\delta^{34}\text{S}$ 值接近污染源的 $\delta^{34}\text{S}$ 值。不同地区的工业用煤和石油的产地不同, 其形成的地质背景和燃烧过程硫同位素分馏系数不同, 这使得硫同位素组成存在很大差异 (洪业汤等, 1992; 张鸿斌等, 1995)。Longinelli 和 Bartelloni 于 1975 ~ 1976 年对 Venezia 大气中的硫酸盐进行了分析研究, 其 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 -0.2‰ ~ +8.3‰ (平均值为 +3‰), 主要是受人为活动影响, 较少受到海盐的影响 (Longinelli and Bartelloni, 1978)。Nakai 等于 1978 ~ 1979 年对重工业城市东京和名古屋的雨水进行了研究, 得到了雨水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 +0.5‰ ~ +5.5‰ (平均值为 +2.5‰ ± 0.3‰) (Nakai et al., 1991), 主要受人为活动影响。Panettiere 等 (2000) 对意大利城市博洛尼亚大气降水进行研究, 测得单次雨水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 +3.2‰ ± 1.6‰, 以月为周期测得的雨水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 +2.8‰ ± 1.4‰, 这表明雨水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值主要受人为活动支配, 同时生物成因硫和海源硫对其也有一定的影响。20世纪90年代至今我国学者也对国内一些重酸雨区的大气降水硫同位素组成进行了分析。洪业汤等 (1994) 对我国一些地区大气降水的硫同位素组成进行了测定, 结果表明各个地区的大气降水硫同位素组

成具有明显的区域特征,即长江以南从拉萨、贵阳到深圳的广大地区,大气降水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值均为负值,而长江以北由乌鲁木齐经北京到哈尔滨地区,大气降水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值均为正值。但随后对华南地区和湘桂走廊大气硫同位素的研究发现,该区并不存在这一区域特征(姚文辉等,2003;张鸿斌等,2002)。张鸿斌等(2002)收集了广州地区7个样点的雨水,发现雨水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围为 $-3.9\text{‰} \sim +14.0\text{‰}$,平均值为 $+4.0\text{‰}$ 。与此同时,衡阳降水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围为 $+2.96\text{‰} \sim +14.92\text{‰}$ (姚文辉等,2003)。从而表明并不存在以长江为界的降水硫同位素区域分异现象。这些差异可能与大气中硫污染源有关。对于珠江三角洲地区的工业用煤,其燃烧排放的污染物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围为 $+4.1\text{‰} \sim +16.5\text{‰}$,与该地区大气降水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围($+1.9\text{‰} \sim +10.3\text{‰}$)接近;对于湘桂走廊地区工业用煤,其燃烧排放污染物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值范围在 $-19.4\text{‰} \sim +1.1\text{‰}$,而该地区大气降水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围为 $-4.8\text{‰} \sim -0.1\text{‰}$ (张鸿斌等,2002),这些结果表明大气降水中的硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值与大气污染源的 $\delta^{34}\text{S}$ 值一致,同时也表明了这两个地区大气降水的硫同位素组成的差异是由两个地区煤的燃烧产物 $\delta^{34}\text{S}$ 不同引起的,原因是燃烧产物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值主要受控于化石燃料本身的生物组成。

受生物成因硫影响的边远地区,夏季的生物新陈代谢活动比冬季旺盛,释放出大量轻硫同位素的含硫气体,因此呈现出夏季硫高浓度低 $\delta^{34}\text{S}$ 值,冬季与之相反。在主导因素为人为成因硫地区,因冬季使用大量燃煤而使更多的 SO_2 进入大气,出现冬季硫高浓度低 $\delta^{34}\text{S}$ 值,夏季与之相反。在美国BatonRouge地区,冬季大气降水中硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $+1.1\text{‰} \sim +3.2\text{‰}$ (平均值为 $+2.1\text{‰}$),夏季为 $-1.4\text{‰} \sim +3.8\text{‰}$ (平均值为 $+0.95\text{‰}$)(Kathryn and Bao, 2006),硫同位素明显夏轻冬重,这可能是受Atchafalaya盆地湿地生物(如高位沼泽)排放硫的影响。我国学者在对贵阳、华南地区及衡阳等地区的大气降水的研究中,也都发现了这种变化规律(姚文辉等,2003;肖化云等,2003)。某种程度上讲,主要受生物成因硫影响的边远地区或者沿海地区的这种降水硫酸盐硫同位素组成冬高夏低的现象会更加明显。而受人为成因硫影响的地方,当受生物成因硫影响较小,且一年四季工业排放量变化不大时,会出现降水硫酸盐硫同位素组成冬低夏高的现象,这是因为冬季取暖时使用了大量燃煤。

地域对大气降水硫同位素组成有潜在的影响,主要表现在对远距离成因硫的影响,其受控于气流运动作用,取决于当地的主导风向和地形等地域因素。张鸿斌等(1995)的研究表明湘桂走廊大气降水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值与西南特征性降水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值分布接近的原因是其城市群受到了西南气流的严重影响,而华南地区和衡阳大气降水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值与湘桂走廊城市的 $\delta^{34}\text{S}$ 值有明显差异,表明该地区未受到来自西南气流的硫源影响(洪业汤,1990;姚文辉等,2003;肖化云等,2003)。肖化云等(2003)于2003年夏季,对贵阳地区小雨和暴雨硫同位素组成特征进行了研究,小雨中硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-7.96\text{‰} \sim +0.73\text{‰}$,平均值为 -4.90‰ ,与贵阳市大气中的 SO_2 (煤炭燃烧,生物成因硫)的硫同位素组成一致,暴雨中硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-2.07\text{‰} \sim +18.32\text{‰}$,平均值为 $+4.59\text{‰}$,说明暴雨中的硫来自太平洋气团且是仅能在大气中残留几天的海洋硫酸盐。由此推断出暴雨和小雨中有不同的硫来源。

2. 植物叶片硫同位素示踪大气硫源研究进展

植物中硫同位素能够提供植物吸收的大气硫化物及硫在植物中新陈代谢的重要信息,其在监测陆地生物圈的短期和长期的环境变化中有着十分重要的作用。借助硫同位素的手段可以阐明陆生生态系统发生的环境变化及其历史趋势,植物硫同位素有望成为研究和解析区域环境大气硫污染源和迁移机制的独特而有力的工具。随着稳定同位素分析技术的快速发展,现有的分析测试手段已经能快速、精确地测定植物样品的硫同位素组成,为应用硫同位素研究大气污染等环境变化过程中的植物响应提供了条件。

1) 苔藓组织硫同位素示踪大气硫污染研究进展

随着人类活动对全球环境的影响,植物和人类的生存空间受到严重破坏,如何利用植物对环境污染和全球变化进行指示和监测便成为当前研究的热点和前沿之一。苔藓植物由于结构相对简单,有其特殊的生理适应机制,能在高寒、高温、干旱和弱光等其他陆生植物难以生存的环境中生长繁衍。苔藓植物没有真正的根和维管束组织,表面积较大,对环境因子的反应敏感度是种子植物的10倍,因此它是一类

良好的生物指示植物,被世界各国广泛应用为环境变化的指示物。利用苔藓植物不仅能对环境污染和全球变化进行指示和监测,同时也能为保护苔藓植物的多样性,以及受损生态系统的恢复提供理论指导。

苔藓对硫化物很敏感,常用于指示本地和区域空气污染的程度。苔藓能提供空气污染的完整资料。原因如下:①它们直接从大气中获取营养物质(包括污染物);②它们能积累超过自身新陈代谢需要的许多元素(Leblanc and Rao, 1973; Glooschenko, 1986; Malmer and Wallén, 1996)。大气中的 SO_2 浓度和苔藓中的硫含量成正比,大气中 SO_2 的浓度越高,苔藓中的硫含量就越高(Xiao et al., 2008)。苔藓的硫同位素和大气的硫同位素很接近,因为苔藓在吸收 SO_2 的过程中几乎没有分馏。所以,苔藓是研究区域硫污染源的有效工具(Nriagu and Glooschenko, 1992)。

早在1972年,Baddley等(1972)就发现了高大气硫浓度(主要是 SO_2 及其氧化产物)和苔藓生物量减少的关系:大气硫浓度越高,苔藓中的硫浓度越高,其对苔藓的伤害越大。硫不仅是大气污染物,同样也是植物所需的基本营养元素。硫在植物体内占植物干重的0.1%~1.5%,大约90%的硫存于半胱氨酸和蛋氨酸中。苔藓能同化周围环境的无机硫为有机硫。苔藓通过新陈代谢吸收溶解的 SO_2 和干湿沉降中的硫酸盐离子,还能吸收一定量的气态硫化物,如 H_2S 、DMS等。因此苔藓能指示大气硫污染。苔藓通过硫酸盐还原同化作用将周围环境的无机硫转化为有机硫,在这个过程中有较小的硫同位素分馏。

早在20世纪70年代,Winner等(1978)就研究了天然气冶炼厂释放的 SO_2 对周围植物的影响。在Alberta天然气井周围,大气的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为+5‰~+30‰(Krouse, 1977),而在Alberta未受污染地区,大气的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为-30‰~0‰。植物体的 $\delta^{34}\text{S}$ 值能辨别来自Alberta天然气冶炼厂的硫污染。苔藓的覆盖率和 $\delta^{34}\text{S}$ 值受离污染源的距離和迎风程度的影响,离污染源越远,苔藓的覆盖率越高,其 $\delta^{34}\text{S}$ 值越低;迎风程度越大苔藓的覆盖率越高,其 $\delta^{34}\text{S}$ 值越低(Winner et al., 1978)。Krouse等(1984)分析了West White Court Forest系统不同组分的硫同位素组成,以了解硫气体释放对这个地区的影响,他们发现植物的硫同位素组成和周围环境(工厂释放)很相似。Nriagu和Glooschenko(1992)发现苔藓中的硫同位素可以用于追踪区域污染源和硫的远距离传输。加拿大苔藓的硫同位素组成显示,苔藓中的硫同位素和周围空气的硫同位素相近。他们的研究还发现,离污染源(Sudbury)越近的地方,苔藓和其他植物中硫的含量就越高。例如,在Sudbury冶炼厂附近苔藓中的硫含量在距工厂288km的地方为 $520\mu\text{g}/\text{m}^3$,距工厂20km的地方上升到了 $1300\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

Wadleigh(2003)在加拿大纽芬兰采集了80多个苔藓样品,分析了苔藓中硫的总含量和硫同位素组成,结果表明加拿大的大气硫主要来源于海水溅射和本地点源,少量来源于大气硫的远距离传输。研究者把苔藓从污染不严重的地方移植到高人为硫污染的地方,监测12个月。在12个月以后,苔藓的硫同位素组成和所移植地的大气硫同位素组成相近。对于石油冶炼厂附近的苔藓,新组织的硫同位素值和冶炼厂释放硫的硫同位素值相近,而老组织则更接近自然背景值。根据苔藓的硫同位素值把纽芬兰分为3个区:第一个区 $\delta^{34}\text{S}<+10\text{‰}$,硫浓度为600~1100ppm^①,受当地人人为源的影响;第二个区 $+10\text{‰}<\delta^{34}\text{S}<+12\text{‰}$,硫浓度 $<400\text{ppm}$,受人为硫和海源或海源和生物硫源(湿地)的影响(纽芬兰的湿地覆盖面积为18%);第三个区 $\delta^{34}\text{S}>+12\text{‰}$,硫浓度为400~600ppm,主要是受海源的影响。

许多研究表明中国工业地区的大气硫来源于含硫煤的工业燃烧(Galloway et al., 1987; Mukai et al., 2001; Xiao and Liu, 2002),因为中国北部的煤炭通常比中国南部的煤炭有更高的 $\delta^{34}\text{S}$ 值(Hong and Zhang, 1992)。从1980年开始,中国南部的工业化城市甚至是遥远的山区都遭受着酸沉降的影响。目前对中国山区大气硫源的研究很少,因为中国南部的山区常被工业城市包围,所以城市硫污染通常被认为对山区的影响很大。然而,Xiao等(2008)用苔藓中的硫同位素来指示大气硫源,发现中国城市的硫同位素值由南到北递增。他们根据山区苔藓的硫同位素值比城市苔藓的硫同位素值高,并结合云水资料,得出了 ^{34}S 富集的北方大气硫对中国南部山区的大气硫有较大影响的结论。

① $1\text{ppm}=1\times 10^{-6}$ 。