

大气磷干沉降采样方法对比分析

张春龙, 邓欧平*, 李曦, 唐锐
(四川农业大学, 四川 成都 611130)

摘要:以四川农业大学成都校区为监测点,采用大气主动采样法(AA)、大气干表面法(ADS)及大气湿表面法(AWS)3种常用干沉降采集方法做大气磷干沉降通量对比试验。结果表明,3种采样方法获得的大气磷干沉降通量间具有显著的差异性及相关性($P < 0.05$),三者间可以进行换算统一;AA法适用于较短采样周期的连续性监测研究,ADS法适用于较长采样周期(5 d)的监测研究,而AWS法更适用于在长采样周期(月)内选取一段时间作为干沉降监测的研究。

关键词:大气磷沉降;大气主动采样法;大气干表面法;大气湿表面法

中图分类号:X831 文献标志码:B 文章编号:1006-2009(2019)04-0053-04

Comparison of Atmospheric Phosphorus Dry Deposition Sampling Methods

ZHANG Chun-long, DENG Ou-ping*, LI Xi, TANG Rui¹
(Sichuan Agricultural University, Chengdu, Sichuan 611130, China)

Abstract: Taking Sichuan Agricultural University Chengdu Campus as the monitoring site, atmospheric phosphorus dry deposition flux was studied by comparing 3 common sampling methods, i. e. atmospheric active sampling method (AA), atmospheric dry surface method (ADS) and atmospheric wet surface method (AWS). The results showed that the 3 sampling methods had significant difference and correlation ($P < 0.05$), and could be converted to unification. AA was suitable for continuous monitoring in a short sampling period, ADS was suitable for longer sampling period (5 days), AWS was more suitable for selecting some time in a long sampling period (month).

Key words: Atmospheric phosphorus deposition; Atmospheric active sampling method; Atmospheric dry surface method; Atmospheric wet surface method

人类活动的日益加剧导致大气中的磷浓度增加^[1-2],大气磷沉降已经对周边环境造成了负面影响^[3-4]。大气磷沉降以干沉降为主^[5],以各种含磷悬浮粒子为主体的磷沉降研究获得越来越多的关注。目前大气干沉降采集方法多样,且尚未形成采样标准^[6-7],现有的大气干沉降研究中主要采样方法包括大气主动采样法(AA)、大气干表面法(ADS)及大气湿表面法(AWS)3种^[8-10]。干沉降研究数据的变化可能来自收集器类型和采集方法差异等对样品的贡献^[11],已有的大气干沉降研究结果由于采样方法造成的差异导致在站点之间可比性低且没有一致性^[12]。对于相同地区的研究而言,通过不同采样方法的对比研究,厘清采样方法间的差异性、相关性及换算系数,建立客观的系统有效区分报告数据十分必要。今用AA法、ADS法

及AWS法3种采样方法同时同地监测大气磷干沉降,并对比分析采样结果,明确3种主要采样方式的差异性、相关性及换算系数,提高大气磷沉降采样方法的针对性,为不同方法的数据换算提供基础。

1 材料与方法

1.1 点位布设

研究区域为四川农业大学成都校区,该地区属

收稿日期:2018-07-19;修订日期:2019-07-03

基金项目:四川省科技厅国际合作基金资助项目(2016HH0085)

作者简介:张春龙(1994—),男,辽宁庄河人,在读博士,研究方向为大气氮磷沉降及土壤磷循环。

*通信作者:邓欧平 E-mail: 182338008@qq.com

亚热带湿润气候区,四季分明,气候温和,雨量充沛,日照偏少,无霜期较长。采样点选择在避开人群、交通及实验室等污染源的空地上,采样高度1.2 m。

1.2 样品采集与测定

AA法样品采集:气态磷样品使用TH-110B型采样器(武汉天虹),流量为0.5 L/min。吸收液为100 mL 1 mol/L的KCl溶液。采集时,为防止颗粒进入,进气口均采用脱脂棉过滤。采样期间选取每5 d中的2 d作为采样日(避开下雨天气),每天3次(8:30、15:00和21:00),每次1 h^[12]。颗粒态磷沉降样品使用TH-150C型采样器(武汉天虹),含磷颗粒物(大气总悬浮物,TSP)被吸附在玻璃纤维滤膜($d < 0.1 \mu\text{m}$)上。采集日期与气态磷样品相同,每个采样日采集1个样品,采样时间为8:30—16:30,流量为10 L/min。

ADS法样品采集:利用离子交换树脂为代用面,设置4个直径0.105 m、高0.2 m规格的PVC管集尘缸,第一、二个分别放置阴、阳离子交换树脂(采样面直径0.105 m,离子交换树脂柱直径0.03 cm、高10 cm)采集干沉降,第三、四个放置离子交换树脂后将上口封闭采集空白样品。4个集尘缸同步放置,采样周期为5 d,设3个平行。用100 mL的0.1 mol/L KCl溶液作浸提液冲洗离子交换树脂得到大气磷沉降样品。

AWS法样品采集:利用圆筒型玻璃集尘缸(直径0.105 m、高0.145 m)湿法收集大气磷沉降样品,集尘缸中保持10 cm液面高度,用不锈钢网屏蔽(孔隙大小为0.02 m×0.02 m),以避免鸟的干扰和作物残骸污染,在集尘缸内加入2 mol/L的CuSO₄溶液1 mL,以防止细菌和藻类的生长。采样高度1.2 m^[10],采样周期为5 d,设3个平行。

监测时间均为2017年5月21日—7月29日,其中颗粒态沉降样品通过100 mL 0.1 mol/L KCl溶液震荡、浸提获得磷干沉降浊液,摇匀使用。其余所得样品均为液体,带回实验室测定全磷、可溶性磷。总磷和可溶性磷参照《水和废水监测分析方法》(第四版),经过硫酸钾消解氧化(120 ℃,200 kPa消化40 min),用钼锑抗分光光度法测定。

1.3 沉降通量的估算方法

AA法:磷干沉降通量 F_d 是在获取KCl吸收液中磷组分质量浓度和大气磷化物干沉降速率后,计算每次监测期间的沉降通量。

$$F_d = C_d \times V_d \times 0.36 \quad (1)$$

式中: F_d 是每次监测期间的日沉降通量,kg/hm²; V_d 为大气磷化物干沉降速率(一般采用经验值2.0 cm/s),cm/s; C_d 为研究区大气磷化物质量浓度,mg/L;0.36是单位换算系数。

ADS法:磷干沉降通量 F_d 是在获取KCl吸收液中磷组分质量浓度和相应体积后,计算每次监测期间的沉降通量。

$$F_d = \frac{C_d \times V_d}{S \times 10^5} \quad (2)$$

式中: F_d 是每次监测的沉降通量,kg/hm²; C_d 是样品组分质量浓度,mg/L; V_d 是KCl吸收液体积,mL; S 是采样面的面积,m²; 10^5 是单位换算系数。

AWS法:磷干沉降通量 F_d 是在获取集尘缸收集液磷组分质量浓度和相应体积后,计算每次监测期间的沉降通量。

$$F_d = \frac{C_d \times V_d}{S \times 10^5} \quad (3)$$

式中: F_d 是每次监测期间的沉降通量,kg/hm²; C_d 是样品组分质量浓度,mg/L; V_d 是收集液体积,mL; S 是集尘缸的面积,m²; 10^5 是单位换算系数。

2 结果与讨论

2.1 3种采样方法磷沉降通量对比

整个观测期间共采集14次大气干沉降样品,其中AA法测定的所有气态磷样品结果均低于检出限,故AA法的大气颗粒态磷沉降通量即为大气磷沉降通量。3种采样方法磷通量最大值、最小值均出现在相同的观测时间段内,且二者差值很大,最高达0.089 kg/(hm²·d),而不同方法在相同观测期内沉降通量值也存在较大差异,AWS法测得大气磷干沉降通量远高于ADS法的磷干沉降通量及AA法的磷干沉降通量,见图1。

监测期间AA法在同一观测时间段内稳定性相对较差,标准误差为0.002 5 kg/(hm²·d)~0.006 5 kg/(hm²·d),而使用ADS法采集的大气磷干沉降样品通量稳定性相对最好,标准误差为0 kg/(hm²·d)~0.001 3 kg/(hm²·d),AWS法次之,标准误差为0 kg/(hm²·d)~0.001 5 kg/(hm²·d)。3种采样方法监测到的大气磷干沉降通量的标准误差变化趋势、最大值与最小值的数量关系及出现时间均存在较大差异。

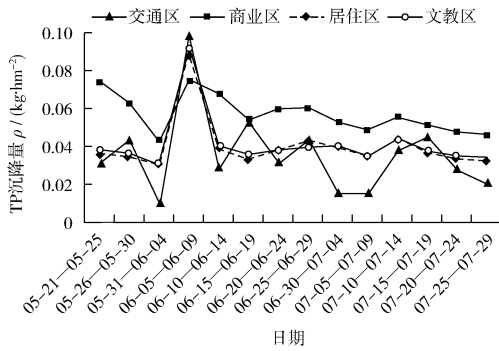


图 1 3 种采样方法测定结果

Fig. 1 Results of three sampling methods

2.2 3 种采样方法磷沉降通量差异性分析

对比不同方法所测得的磷沉降通量,不同采样方法间的差异显著($P < 0.05$),且 AWS 法与其他方法均差异极显著($P < 0.01$)。AA 法采集的样品磷通量相对最低。与 AA 法相反,AWS 法采集的样品磷通量要整体上高于其他 2 种采样方法,且在大气磷干沉降量出现较大波动 $5.31 \text{ kg}/(\text{hm}^2 \cdot \text{d}) \sim 6.04 \text{ kg}/(\text{hm}^2 \cdot \text{d})$ 、 $6.05 \text{ kg}/(\text{hm}^2 \cdot \text{d}) \sim 6.09 \text{ kg}/(\text{hm}^2 \cdot \text{d})$ 时,虽然 AWS 法采集到的样品磷干沉降通量变化灵敏度较差,但总体大气磷干沉降通量波动最小。

2.3 3 种采样方法磷沉降通量相关性分析

整个观测期间,3 种方法采集的样品沉降通量显著相关($P < 0.05$)。2 种不同交换树脂 ADS 法采集的样品沉降通量呈线性关系($y = 1.01x + 0.004, R^2 = 0.999$),且相关系数趋近于 1,即采用 ADS 法进行大气磷素干沉降监测时,2 种交换树脂所得的大气磷干沉降通量基本一致。同时,AA 法得到的磷干沉降样品通量与 ADS 法得到的磷干沉降样品同样有较显著的多项式关系($y = -1.23x^5 + 2.74x^4 - 1.90x^3 + 0.48x^2 - 0.02x + 0.03, R^2 = 0.923$)。AWS 得到的大气磷干沉降样品通量与 AA、ADS 两方法得到大气磷干沉降通量有较好的多项式关系(R^2 为 0.502 和 0.752)。

2.4 差异性与相关性

上述 3 种方法测得的大气磷干沉降量在整个观测期间具有显著的差异性($P < 0.05$),且在现有研究中,存在相同地区、相似监测时间的大气沉降结果差异明显的情况^[10],即不同采样方法造成的采样结果及通量估算的差异不可忽视。然而,上述 3 种大气干沉降采样方法得到的大气磷干沉降

通量估算结果具有显著的相关性($P < 0.05$),即尽管对于同一地区相似监测时间内采用不同监测方法得到的结果存在一定的差异,其变化规律可以一致,因而采用不同监测方法得到的结论可能一致。大气磷干沉降量每周甚至每天都在不停变化,且存在变化较大的可能性,故针对不同的研究目标这 3 种方法的选择也存在差异性。

造成不同方法得到的结果差异的主要原因为:首先,在一般情况下,无论是 ADS 法还是 AWS 法采集的大气沉降自然颗粒仅限于 $> 2 \mu\text{m}$ 的重力沉降部分,而少部分的气体和气溶胶沉降中的磷无法采集到,故该方法测得的大气磷沉降值要略低于实际沉降值^[11]。其次,可能存在的污染会使得大气磷沉降的结果偏高,若在沉降量过低的情况下未报告结果,则可能导致过高估计整体的大气磷沉降。同时,有报道表明采集的沉降样品磷质量浓度低于检测限^[12]。

2.5 方法适用范围

虽然监测期间气团的流动性和不稳定性会导致 AA 获得的大气磷干沉降量波动相对最大^[13],但该方法也更完整更全面地表现出了整个观测期间大气磷沉降的变化趋势^[14],即 AA 法适用于全天候 24 h 大气磷干沉降连续性变化等较短的采样周期监测研究。

在较长时间采样周期(5 d)的大气磷沉降的监测中,就稳定性而言,ADS 法、AWS 法均优于 AA 法,而大气 ADS 法优于 AWS 法(在较高的大气磷干沉降量情况下,ADS 法对大气磷沉降的采集率高于 AWS 法)。而在更长时间采样周期(月)且每个周期内只采集一段时间大气磷沉降作为监测样品时,具有更好稳定性的 AWS 法为最佳选择。值得注意的是,由于离子交换树脂在高温下的不稳定性,在夏季尤其是选择我国南方地区作为大气磷干沉降监测地点时,应注意及时更换离子交换树脂或采用 AWS 法进行大气磷干沉降样品的采集工作。

3 结语

大气磷干沉降通量会因采样方法不同而导致结果差异显著($P < 0.05$),上述 3 种常用采集方法得到的大气沉降通量值可通过相应公式进行换算统一。3 种大气磷干沉降采样方法于不同采样周期适用性不同,在大气磷干沉降监测工作中,应根据采样周期及当地温度选择较佳的采样方法。

[参考文献]

- [1] 王爽, 巨天珍, 谢顺涛, 等. 天水市紫外吸收性气溶胶时空动态的遥感监测[J]. 环境监测管理与技术, 2018, 30(1): 46-49.
- [2] WANG R, BALKANSKI Y, BOUCHER O, et al. Significant contribution of combustion related emissions to the atmospheric phosphorus budget[J]. Nature Geoscience, 2015, 8: 48-54.
- [3] 张芹, 李强, 南红岩. 多因素综合作用对铜绿微囊藻生长的影响[J]. 环境监测管理与技术, 2017, 29(5): 51-55.
- [4] CHEN S, XIE Z Q, KANG H, et al. Phosphorus in the aerosols over oceans transported offshore from China to the Arctic Ocean: Speciation, spatial distribution, and potential sources [J]. Advances in Polar Science, 2015, 26(3): 232-238.
- [5] TIPPING E, BENHAM S, BOYLE J F, et al. Atmospheric deposition of phosphorus to land and freshwater, Environ[J]. Environmental Impact, 2014, 16: 1608-1617.
- [6] HUANG P, ZHANG J, MA D, et al. Atmospheric deposition as an important nitrogen load to a typical agro-ecosystem in the Huang-Huai-Hai Plain. 2. Seasonal and inter-annual variations and their implications (2008—2012) [J]. Atmospheric Environment, 2016, 129: 1-8.
- [7] HUANG P, ZHANG J, ZHU A, et al. Atmospheric deposition as an important nitrogen load to a typical agroecosystem in the Huang-Huai-Hai Plain. 1. Measurement and preliminary results

[J]. Atmospheric Environment, 2011, 45: 3400-3405.

- [8] CACCIA V G, BOYER J N. A nutrient loading budget for Biscayne Bay, Florida[J]. Marine Pollution Bulletin, 2007, 54(7): 994-1008.
- [9] 巫俊威, 罗磊, 杨东, 等. 成都夏季气溶胶消光特性研究[J]. 高原山地气象研究, 2018, 38(3): 72-79.
- [10] 陈世博, 汪亚峰, 高扬, 等. 黄土高原磷湿沉降特征及其对坝系流域磷输出影响——以羊圈沟为例[J]. 环境科学学报, 2017, 37(2): 721-728.
- [11] CAMILLE R, JEAN C D, FRANÇOIS D, et al. Modeling the impacts of atmospheric deposition of nitrogen and desert dust-derived phosphorus on nutrients and biological budgets of the Mediterranean Sea [J]. Progress in Oceanography, 2017, 4(29): 1-41.
- [12] DU E Z, WIM D V, HAN W X, et al. Imbalanced phosphorus and nitrogen deposition in China's forests[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016, 16(13): 8571-8579.
- [13] GROSS A, TURNER B L, GOREN T, et al. Tracing the sources of atmospheric phosphorus deposition to a tropical rain forest in Panama using stable oxygen isotopes[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 50(3): 1147-1156.
- [14] DAS R, EVAN A, LAWRENCE D. Contributions of long-distance dust transport to atmospheric P inputs in the Yucatan Peninsula [J]. Global Biogeochemical Cycles, 2013, 27(1): 167-175.

本栏目编辑 吴珊

(上接第45页)

结果表明, 6家实验室方法探测下限为 0.016 Bq/L ~ 0.043 Bq/L, 与实验室内探测下限保持在同一水平。地表水和废水实验室内测定结果的 RSD 为 8.5% ~ 25.5% 和 3.7% ~ 13.8%, 实验室间测定结果的 RSD 分别为 8.8% 和 10.1%, 方法重复性限分别为 0.021 Bq/L 和 5.29 Bq/L, 再现性限 R 分别为 0.022 Bq/L 和 8.69 Bq/L。验证结果与实验室研究保持同一水平。加标回收率范围分别为 94.8% ~ 120% 和 96.9% ~ 110%, 加标回收率最终值分别为 $(104 \pm 17.6)\%$ 和 $(103 \pm 11.6)\%$ 。验证结果与实验室研究保持同一水平。

3 结语

采用厚源法测量地表水和废水中总 α 放射性, 操作简单, 可避免铺样不均匀造成的误差, 通过实验室内和实验室间方法研究和验证, 方法的探测下限、精密度、准确度均满足辐射环境监测要求。此外, 厚源法测量水中总 α 放射性的准确度除了与水样残渣量有关, 还与仪器的本底和探测效率有

关。若要更精确地测量水中总 α 放射性水平, 则应尽可能量取试验分析所需最少量的样品, 考虑到试验过程中可能存在测量误差和损失, 建议取样量按样品灼烧后的残渣总量 0.13A mg 估算, 同时选择与待测水样中可能存在的放射性污染核素一致的核素作为标准物质。

[参考文献]

- [1] 王丽琴, 屈喜梅, 焦玲, 等. 水中总 α 、 β 放射性测量概述[J]. 国际放射医学核医学杂志, 2012, 36(3): 164-168.
- [2] 环境保护部. HJ 493—2009 水质采样 样品的保存和管理技术规定[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
- [3] 中国核工业总公司. EJ/T 1075—1998 水中总 α 放射性浓度的测定 厚源法[S]. 北京: 中国核工业总公司, 1998.
- [4] 解军, 秦占波, 王琨, 等. 环境监测实验室方法确认过程中常见问题探讨[J]. 环境监测管理与技术, 2014, 26(5): 4-7.
- [5] ISO. ISO 9696. Water quality—measurement of gross alpha activity in non-saline water—thick source method [S]. Geneva: ISO, 2007.
- [6] 沙连茂, 卫为强, 宣义仁. 放射性环境监测中探测限附近测量数据的处理[J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(1): 38-43.
- [7] 环境保护部. 2017年国控网辐射环境监测质量保证方案[Z]. 北京: 环境保护部, 2017.