

青岛大气中甲磺酸的含量分析

张广卷^{1,2}, 杨桂朋¹

(1. 中国海洋大学 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266003; 2. 山东省环境监测中心站, 山东 济南 250013)

摘要: 二甲基硫(CH_3SCH_3 , 或 DMS)是大气硫化物最主要的天然来源之一, 是由海洋浮游植物产生的。其在大气中的氧化产物甲磺酸(MSA)和非海盐硫酸盐(Nss-SO_4^{2-})是沿海天然降水中酸性物质的主要贡献者。对大气气溶胶中甲磺酸的采样条件及测定方法进行了探讨, 利用离子色谱技术测定了青岛春季大气气溶胶中甲磺酸质量浓度平均为 $0.376 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 并与文献结果进行了比较。

关键词: 甲磺酸; 离子色谱; 二甲基硫; 气溶胶

中图分类号: X55

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2012)02-0040-06

甲磺酸(Methanesulfonic acid, 简称 MSA)的生物地球化学研究是目前国际上全球硫变化研究中一个非常重要的前沿领域。大气中甲磺酸的唯一前体是二甲基硫(Dimethylsulfide, 简称 DMS), 主要来源于海洋浮游植物。DMS 通过 OH 和 NO_3 自由基最终被氧化为非海盐硫酸盐(Nss-SO_4^{2-})和 MSA^[1-2]。MSA 是 DMS 氧化以后的一个稳定产物, 对雨水酸性的贡献率在各个地区不尽相同, 在污染严重的地区相对较小, 而在远海海域上空则为主要贡献者^[3]。自 Saltzman 等^[4]首次在海洋气溶胶中测出 MSA 以来, 许多调查表明 MSA 在海洋边界层包括远海和沿海城市的气溶胶中都普遍存在。

Nguyen^[5]在 Am sterdam 岛观测出 MSA 和 Nss-SO_4^{2-} 对酸雨的贡献率为 40%。MSA 和 Nss-SO_4^{2-} 也是有效的云凝结核(CCN), 能增加云凝结核数量, 形成“DMS-CCN-气候”负反馈循环^[6], 从而对全球气候产生影响。目前, 唯一已知的 MSA 来源是 DMS 的氧化, 而 Nss-SO_4^{2-} 可以来源于人为排放、火山喷发、生物源等。因而 MSA 已经成为全球气候变化及酸雨研究的一个热点。

青岛市是我国酸雨比较严重的地区之一^[7-8]。1997~2001 五年中青岛市降水 pH 均值为 4.99, 是山东省唯一降水 pH 均值低于酸雨临界值 5.60 的地级城市, 其酸雨频率高达 32.0%, 占总雨量达 29.3%, 位居山东地级城市之首。研究大气中酸性成分则是研究酸雨的首要环节, 本文主要从研究酸沉降中的干沉降(气溶胶)入手, 来研究青岛大气中甲磺酸的含量, 并对研究方法进行了选择, 为进一步研究气

溶胶的成分和转化奠定了基础。

1 材料与方法

1.1 仪器及药品

用 KB-120E 型大气气溶胶采样器(青岛金仕达电子科技有限公司)采集气溶胶样品, 平均采样流速约为 110 L/min, 采样时间为 24 h 左右, 采样时避开下雨和大雾天气, 滤膜采用孔径 $0.22 \mu\text{m}$ 微孔玻璃纤维滤膜(上海兴亚净化材料厂)。KS-300D 型超声波清洗器(宁波科生仪器厂)振荡采集样品后的滤膜, 用循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司), 经 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜(直径为 50 mm, 上海兴亚净化材料厂)抽滤, 过滤后, 用美国戴安(DIONEX) ICS-1000 型离子色谱来进行测定。

甲磺酸(MSA, 质量分数为 70%, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$; 相对分子质量: 96.11; 密度: 1.345~1.360 g/mL, ATOFINA Chemicals, Inc USA)。无水乙醇(分析纯, 上海国药集团化学试剂有限公司); Milli-Q 超纯水(Milli-QS-A10 实验室超纯水系统生产)。玻璃纤维滤膜在使用前须经无水乙醇浸泡 30 h, 再在 50 烘箱中烘约 3 h 干燥后, 保存于干燥干净的封口袋待用。

收稿日期: 2010-12-10; 修回日期: 2011-04-10

基金项目: 国家杰出青年科学基金项目(40525017); 国家自然科学基金项目(40476034); 国家自然科学基金重大项目(40490265); 山东省“泰山学者”建设工程专项经费资助

作者简介: 张广卷(1976-), 男, 山东莘县人, 硕士, 电话: 0532-66785689, E-mail: zgihjjc@163.com; 杨桂朋, 通信作者, 中国海洋大学教授, 博士生导师, E-mail: gpyang@ouc.edu.cn

1.2 大气气溶胶样品的测定

样品采集后立即用锡纸包好放入干净的聚乙烯封口袋中,在冰箱中冷冻(-5)保存待测。用塑料筒刀将样品玻璃纤维滤膜有效部位剪成碎条,放入 12 mL Milli-Q 水中超声振荡 40 min,再用 0.45 μm 微孔滤膜过滤后立即进行离子色谱分析。利用离子色谱对气溶胶样品进行分析,由保留时间来确定物质,峰面积来确定含量。经 MSA 标准溶液反复多次确认,发现 MSA 的保留时间是在 2.210 ~ 2.250 min 范围内,大都为 2.230 min,而氟离子的保留时间经确定约为 2.000 ~ 2.100 min,因此需要降低氟离子的含量(最好去除氟离子),以防止氟离子的干扰。

1.3 标准溶液的配制及标准曲线的绘制

预先配制 50 mg/LMSA 储备溶液,由此再依次配制 0.5, 1, 2, 4, 8 mg/L 5 种浓度的标准溶液,利用离子色谱仪测定并得到标准工作曲线(图 1),其相关系数 R 可达 99.995%。本实验采用标准加入法来进行测定,在 5 mL 样品提取液中加入 1mL 5 mg/L 的 MSA 溶液,计算最终浓度时,须先从总浓度里去除此加入量。由于所采得的样品中其他物质的干扰性很小,故而选用超纯水配制标准溶液即可。

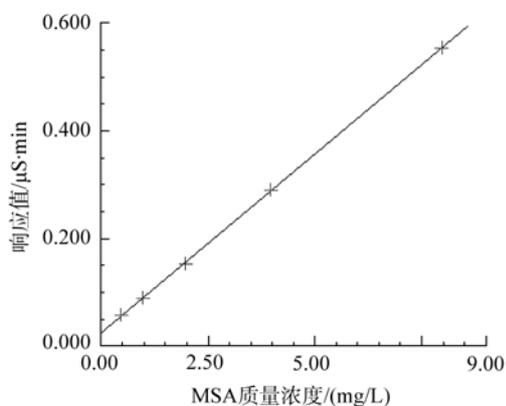


图 1 MSA 标准工作曲线

Fig. 1 MSA standard working curve

经 MSA 标准溶液反复多次确认,发现 MSA 的保留时间在 2.210 ~ 2.250 min 范围内(图 2)。

1.4 各种条件的确定

1.4.1 气溶胶采样点的选择

为了防止烟囱等污染源及人为因素的干扰,确定中国海洋大学鱼山校区内八关山(海拔 68 m)气象观测场为取样点,采集大气气溶胶样品。

1.4.2 提取次数的选择

用玻璃纤维滤膜采得气溶胶样品,在 12 mL Milli-Q 超纯水中超声振荡 40 min,共做了 3 次提取,发现 MSA 的一次提取率为 100%。因此提取次数确定为一次即可。

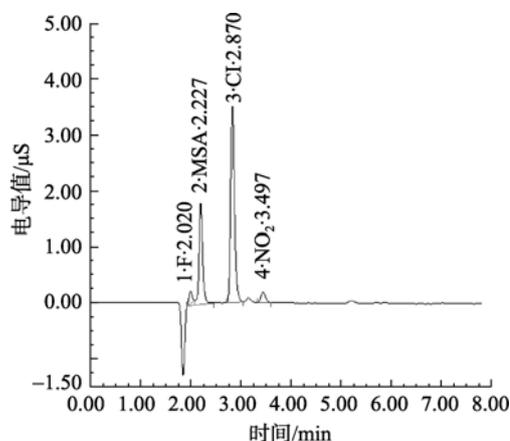


图 2 MSA 保留时间确认图

Fig. 2 MSA retention time

1.4.3 天气条件的选择

雨天及大雾天气不能采样,因为在这样的气候条件下大气的湿度过大,会在滤膜上产生水滴,无法在滤膜上富集大气颗粒物,而且经雨水的冲刷会导致大气中气溶胶颗粒物含量降低。因此样品采集时需避开上述恶劣天气。

1.4.4 滤膜及样品的处理

为防止在离子色谱测定中氟离子对 MSA 的干扰^[9],先经无水乙醇浸泡 30 h,以去除玻璃纤维滤膜上的氟离子,再在 50 °C 烘箱中烘干 3 h 后,保存于干燥干净的封口袋中待用。

将采样后的滤膜全部剪成碎条,进行超声波振荡测定,可以完全避免由于对角剪法而引起的滤膜的不均匀性所引入的误差^[10]。

1.4.5 检测方法的确定

甲磺酸属低分子量水溶性有机酸,其检测方法有离子色谱法(IC)^[9-13]、毛细管电泳(EC)^[14]、电子显微镜法^[15]、气质联用(GC-MS)^[16-20]等。电子显微镜法只能定性鉴定;EC 法检测限过高(MSA 约为 0.5 mg/L);GC-MS 法需经复杂的前处理,且过程难于精确控制;IC 对阴离子有很好的分离能力,采用抑制电导器的 IC 法,能有效降低背景电导值,提高信噪比,在分析低分子量的有机酸时能达到较低检测限(MSA 为 0.02 mg/L)。故本实验选用离子色谱法(IC)法进行检测。

1.4.6 测定方法

由于离子色谱对 MSA 的检测限为 0.02 mg/L, 而大气中 MSA 的浓度很低, 故采用标准加入法进行测定。然后进行相关处理, 除去加入量, 从而得到最终 MSA 浓度。

1.4.7 淋洗液浓度的确定

为了更好地分离不同的离子以得到分离度较好的色谱峰, 须采用较低浓度的 KOH 淋洗液。本实验选用 15 mmol/L 的 KOH 淋洗液, 使得 MSA 的色谱峰避开了氟离子色谱峰的干扰。

2 结果与讨论

根据采样气体平均流量、采样时间、采样现场气体体积、采样现场大气压强及采样现场温度, 获得标准状况采样气体体积。样品溶液及空白溶液经离子色谱测定, 所得曲线查出相应浓度后, 采用下列公式, 进行处理, 获得最终 MSA 浓度数据。

$$C = \frac{(m' - m)V'f}{V_r} \times \frac{S_t}{S_a}$$

m' 为查标准曲线得样品溶液中被测离子浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$; m 为查标准曲线得空白样品溶液中被测离子浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$; V' 为样品溶液的体积, mL; f 为样品溶液的稀释倍数; S_t 为样品滤膜的有效总面积, cm^2 ; S_a 为测定时所取样膜面积, cm^2 ; V_r 为参比状况下采样体积, m^3 。

实验测得中国海洋大学鱼山校区内八关山上大气中 MSA 离子浓度为 0.0157 ~ 0.0737 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 平均值为 0.0376 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。其中 5 月份平均值为 0.0365 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (图 3), 从 5 月 1 日至 25 日, 随着时间的推移浓度逐渐增大; 6 月份平均值为 0.0384 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (图 4),

其浓度也是随着时间的推移逐渐增大; 而且 6 月份 MSA 浓度比 5 月份的略高, 说明随着温度和光照的增加(6 月份温度和光强比 5 月份要高或强得多), MSA 的含量也增加, 证明 MSA 主要来源于 DMS 的光化学反应^[21]。而 5 月份到 6 月份, 随着时间的推移, 湿度是呈逐渐增大的趋势, 青岛近海岸大气盐分与空气相对湿度密切相关, 一般随相对湿度的增加, 大气盐分增高^[22-28]。这恰恰也与大气中 MSA 的含量变化趋势相一致。

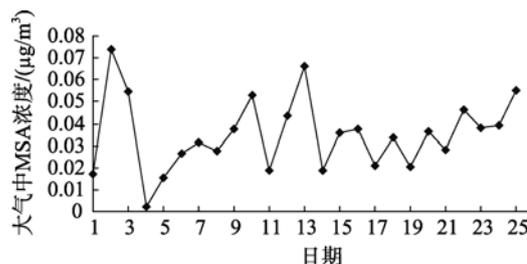


图 3 5 月份青岛八关山大气中 MSA 浓度

Fig. 3 Qingdao atmospheric concentrations of MSA during May

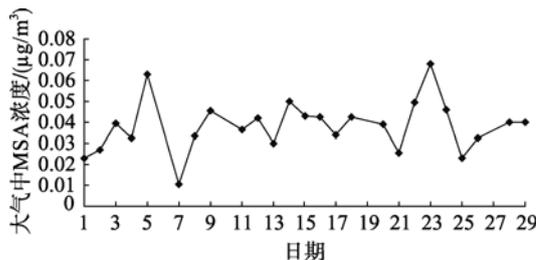


图 4 6 月份青岛八关山大气中 MSA 浓度

Fig. 4 Qingdao atmospheric concentrations of MSA during June

本研究测 MSA 的浓度与世界其他海域(或沿海)上空所测结果的比较如表 1 所示。

表 1 不同海域(或沿海)上空 MSA 测定结果比较

Tab. 1 Concentrations of MSA in different marine (or inshore) atmospheres

海域(或沿海)	位置	MSA 浓度范围($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	MSA 平均浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	文献
英国 Plymouth	50.20°N, 4.08°W	0.010 ~ 0.123	—	[35]
澳大利亚 Cape Grim	41.67°S, 144.67°E	0.020 ~ 0.046	—	[34]
北海	55°N, 7°E	0.015 ~ 0.297	—	[36]
英国 Lewis	58.3°N, 6.7°W	0.003 ~ 0.180	0.140	[37]
美国 Sapelo 岛	31.4°N, 81.22°W	0.019 ~ 0.173	—	[38]
华盛顿海岸	48.3°N, 124.51°W	0.030 ~ 0.154	—	[39]
中国海域	24 ~ 36°N, 118 ~ 120°E	0.016 ~ 0.208	—	[29]
法国 Brittany	47.84°N, 4.37°W	0.020 ~ 0.290	0.106±0.065	[40]
以色列地中海沿岸	31 ~ 33°N, 35°E	0.021 ~ 0.082	0.046±0.020	[31]
地中海 Finokalia	35.4°N, 26°E	0.004 ~ 0.095	0.026±0.015	[30]
韩国 Masan 湾	35.1°N, 128.6°E	0.003 ~ 0.034	0.010±0.007	[33]
日本海	36°20'N, 133°20'E	0.005 ~ 0.130	—	[32]
青岛八关山	36.01°N, 120.22°E	0.016 ~ 0.074	0.0376	本文

由表 1 可以发现, 本研究所测 MSA 的浓度比 Gao 等^[29]测得的 MSA 浓度低(Gao 等在 1996 年测得的青岛大气中 MSA 的浓度为 $0.066 \pm 0.046 \mu\text{g}/\text{m}^3$)。与 Kouvarakis 等^[30]测得地中海 Finokalia、Ganor 等^[31]测得以色列地中海沿岸的 MSA 浓度以及 Ayers 等^[32]测得澳大利亚 Cape Grim 的 MSA 浓度最为接近, 比 Lee 等^[33]测得的经纬度与青岛很接近的韩国 Masan 湾的浓度和 Mukai 等^[32]测得的(也与青岛很接近的)日本海的浓度较为接近。

3 小结

本文对青岛(八关山)大气气溶胶中甲磺酸的多种采样条件及测定方法进行了探讨、尝试并加以选择, 确立了 MSA 测定方法。采用离子色谱技术测定了青岛春季 5、6 月份大气气溶胶中 MSA 浓度, 证实了随着光强与温度的增加, 大气中 MSA 的浓度也在增加, 并与文献结果进行了比较; 而且进一步发现大气中 MSA 浓度变化趋势, 与大气相对湿度和大气盐份的变化趋势相一致, 非常值得进一步研究。

参考文献:

- [1] Pszennya A P, Keene W C, Jacob D J. Evidence for inorganic chlorine gases other than hydrogen chloride in marine surface air [J]. *Geophys Res Letts*, 1993, 20 (8): 699-702.
- [2] 高原. 沿海海-气界面的化学物质交换[J]. *地球科学进展*, 1997, 12(6): 553-563.
- [3] Savoie D L, Prosper J M, Arimotor. Non-sea-salt sulfate and methane sulfonate at American Samoa[J]. *Journal of Geophysical Research (Atmos)*, 1994, 99(D2): 3587-3596.
- [4] Saltzman E S, Savoie D L, Zika R G. Methanesulfonic acid in the marine atmosphere [J]. *Geophys Res*, 1983, 88: 10897-10902.
- [5] Nguyen B C, Mihalopoulos N, Putaud J P. Covariations in oceanic dimethyl sulfide, its oxidation products and rain acidity at Amsterdam Island in the southern Indian Ocean [J]. *Atmos Chem*, 1992, 15: 39-53.
- [6] Charlson R J, Lovelock J E, Andreae M O. Oceanic phytoplankton, atmospheric sulfur, cloud albedo and climate [J]. *Nature (Lond)*, 1987, 326: 655-661.
- [7] 刘宝章, 王敬云. 青岛地区酸雨发展时空变化研究[J]. *环境科学学报*, 2000, 20: 34-39.
- [8] 杨红红, 王勃, 慕金波, 等. 青岛市降水酸度的相关性分析 [J]. *青岛大学学报(工程技术版)*, 2005, 20 (2): 34-38.
- [9] 胡敏, 陆昀, 曾立民. 离子色谱法测定大气中的甲磺酸[J]. *环境化学*, 2000, 19(6): 572-576.
- [10] 袁蕙, 王瑛, 庄国顺. 气溶胶、降水中的有机酸、甲磺酸及无机阴离子的离子色谱同时快速测定法 [J]. *分析测试学报*, 2003, 22(6): 12-14.
- [11] 余学春, 贺克斌, 马永亮, 等. 北京市 PM_{2.5} 水溶性有机物污染特征[J]. *环境科学*, 2004, 24(1): 53 -57.
- [12] 余学春, 贺克斌, 马永亮, 等. 气溶胶水溶性无机物及有机物的离子色谱测定[J]. *环境化学*, 2004, 23(2): 218-222.
- [13] 袁蕙, 王瑛, 庄国顺. 北京气溶胶中的甲基磺酸 [J]. *科学通报*, 2004, 49(8): 744-749.
- [14] 黄晓锋, 胡敏, 何凌燕. 北京市大气气溶胶 PM_{2.5} 中水溶性有机酸的测定[J]. *环境科学*, 2004, 25(5): 21-25.
- [15] 胡燕, 刘焕彬, 钱公望. 对广东大气中酸性粒子的研究[J]. *华南理工大学学报(自然科学版)*, 2000, 28(8): 27-31.
- [16] Limbeck A, Puxbaum P. Organic acids in continental background aerosols [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, 33: 1847-1852.
- [17] Khwaja H A. Atmospheric concentrations of carboxylic acids and related compounds at a semiurban site [J]. *Atmospheric Environment*, 1995, 29: 127-139.
- [18] Sempere R, Kawamura K. Comparative Distributions of Carboxylic Acids and Related Polar Compounds in Snow, Rain and Aerosols from Urban Atmosphere [J]. *Atmospheric Environment*, 1994, 28: 449-459.
- [19] Rogge W F, Mazurek M A, Cass G R. Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: identification, abundance and seasonal variation [J]. *Atmospheric Environment*, 1993, 27: 1309-1330.
- [20] 许士玉, 胡敏, 曾立民. 气溶胶水溶性有机物(WSOC)中二元羧酸的测定 [J]. *环境化学*, 2002, 21(1): 83-86.
- [21] 吴萍, 杨桂朋. 二甲基硫的海—气通量及其对环境的影响 [J]. *海洋环境科学*, 2001, 20 (1): 64-70.

- [22] 宋金明, 赵永平, 陈永利. 近海岸(青岛)大气盐份研究 [J]. 海洋环境科学, 1994, 13 (2): 40-44.
- [23] 宋金明, 李鹏程, 詹滨秋. 青岛雾水中的氯离子 [J]. 海洋环境科学, 1992, 11 (4): 14-22.
- [24] 吴玉霞, 沈志来, 黄美元. 海洋上巨盐核特性的研究[J]. 海洋与湖沼, 1991, 26 (6): 534-539.
- [25] 宋金明, 詹滨秋, 李鹏程. 青岛雾水中 SO₂ 的研究[J]. 海洋科学, 1994, (4): 66-69.
- [26] 吴兑, 关越坚, 毛伟康, 等. 广州盛夏期海盐核(Cl⁻)巨粒子的分布特征 [J]. 大气科学, 1991, 15(5): 124-128.
- [27] 沈志来, 何珍珍. 我国近海及陆地巨型盐核的分布特点和变化规律[J]. 气象学报 1981, 39(2): 205-216.
- [28] 何珍珍. 沈志来. 我国东部(30°N)从海岛到陆地巨盐核观测[J]. 大气科学, 1985, 9(3): 251-225.
- [29] Gao Y, Arimoto R, Duce R A, et al. Atmospheric non-sea-salt sulfate, nitrate and methanesulfonate over the China Sea. [J]. Geophys Res, 1996, 101(D7): 12601-12611.
- [30] Kouvarakis G, Mihalopoulos N, Seasonal variation of dimethylsulfide in the gas phase and of methanesulfonate and non-sea-salt sulfate in the aerosols phase in the Eastern Mediterranean atmosphere [J], Atmos Environ, 2002, 36: 929-938.
- [31] Ganor E, Foner H A, Bingemer H G, et al. Biogenic sulphate generation in the Mediterranean Sea and its contribution to the sulphate anomaly in the aerosol over Israel and the Eastern Mediterranean [J]. Atmos Environ, 2000, 34: 3453-3462.
- [32] Mukai H, Yokouchi Y, Suzuki M. Seasonal variation of methanesulfonic acid in the atmosphere over the Oki Islands in the Sea of Japan [J]. Atmos Environ, 1995, 29: 1637-1648.
- [33] Lee G, Kahng S H, Oh J R, et al. Biogenic emission of dimethylsulfide from a highly eutrophic coastal region, Masan Bay, South Korea [J]. Atmos Environ, 2004, 38: 2927-2937.
- [34] Ayers G P, Gillett R W. DMS and its oxidation products in the remote marine atmosphere: implications for climate and atmospheric chemistry [J]. Sea Res, 2000, 43: 275-286.
- [35] Watts S F, Brimblecombe P, Watson A.J. Methanesulphonic acid, dimethyl sulphoxide and dimethyl sulphone in aerosol [J]. Atmos Environ, 1990, 24A: 353 - 359.
- [36] Bürgermeister S, Zimmermann R L, Georgii H W, et al. On the biogenic origin of dimethylsulfide: Relation between chlorophyll, ATP, organismic DMSP, phytoplankton species, and DMS distribution in Atlantic surface water and atmosphere [J]. Geophys Res, 1990, 95(D12): 20607 - 20615.
- [37] Davison B M, Hewitt C N. Natural sulfur species from the North Atlantic and their contribution to the United Kingdoms sulfur budget [J]. Geophys Res, 1992, 97: 2475-2488.
- [38] Berresheim H, Huey J W, Thorn R P. Measurements of dimethyl sulfide, dimethyl sulfoxide, dimethyl sulfone, and aerosol ions at Palmer Station, Antarctica [J]. Geophys Res, 1998, 103(D1): 1629-1637.
- [39] Quinn P K, Covert D S, Bates T S, et al. Dimethylsulfide/cloud condensation nuclei/climate system: relevant size-resolved measurements of the chemical and physical properties of atmospheric aerosol particles [J]. Geophys Res, 1993, 98(D6): 10411-10427.
- [40] Putaud J P, Davison B M, Watts S F, et al. Dimethylsulfide and its oxidation products at two sites in Brittany (France) [J]. Atmos Environ, 1999, 33: 647-659.

Analysis of methanesulfonic acid in the atmospheric aerosols at Qingdao

ZHANG Guang-juan^{1,2}, YANG Gui-peng¹

(1. Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. Shandong Province Environmental Monitoring Centre, Jinan 250013, China)

Received: Dec.,10,2010

Key words: methanesulfonic acid; ion chromatography; dimethylsulfide; aerosol

Abstract: Dimethylsulfide (DMS) is a predominant volatile sulfur compound produced by the marine phytoplankton. When released into the atmosphere, dimethylsulfide is oxidized by hydroxyl and NO₃ radical to form various sulfur-containing products, such as non-sea-salt sulfate (Nss-SO₄²⁻) and methanesulfonic acid (MSA). In marine boundary layer, MSA and nss-SO₄²⁻ are the main contributors to the natural acidity of precipitation. The sampling conditions and the measuring methods for MSA were screened and chosen. Atmospheric aerosols in spring Qingdao was quantitatively determined by ion chromatography. The concentrations of MSA varied from 0.016 to 0.074 μg/m³ with an average of 0.0376 μg/m³. The concentration of MSA was compared with those measured in other areas.

(本文编辑: 张培新)