



非传统稳定同位素在大气颗粒物溯源中的应用

苏鹏^{1,2}, 陆达伟^{1,2}, 杨学志^{1,2}, 王伟超^{1,2}, 刘倩^{1,2,3*}, 江桂斌^{1,2}

1. 环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085

2. 中国科学院大学资源与环境学院, 北京 100190

3. 江汉大学环境与健康研究院, 武汉 430056

*通讯作者, E-mail: qianliu@rcees.ac.cn

收稿日期: 2018-03-22; 接受日期: 2018-05-15; 网络版发表日期: 2018-09-11

国家重大研究计划培育项目(编号: 91543104)和中国科学院前沿科学重点研究项目(编号: QYZDB-SSW-DQC018)资助项目

摘要 大气颗粒物对环境与人体健康都具有显著的负面影响, 是当前严重的环境污染问题之一. 准确判断大气颗粒物的来源是大气颗粒物污染控制的重要前提. 近年来, 基于天然稳定同位素的大气颗粒物溯源技术受到了广泛关注. 本文综述了大气颗粒物中非传统稳定同位素(主要包括硅、锶、铁、锌、铜、钼、铅、汞、碘)的组成分析方法和溯源应用, 总结了大气颗粒物中同位素组成的时空分布特征及各排放源同位素组成的差异性, 并对非传统稳定同位素应用于大气颗粒物溯源的未来发展趋势进行了展望.

关键词 颗粒物, 稳定同位素, 溯源, 大气污染, 气溶胶

1 引言

大气颗粒物(particulate matter, PM)是大气中粒径范围为0.1~200 μm 的颗粒物总称, 主要包括总悬浮颗粒物(TSP)、可吸入颗粒物(PM_{10})、细颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)、超细颗粒物等. 大气颗粒物具有粒径小、比表面积大和成分组成复杂等特点, 是造成雾霾问题的主要原因^[1]. 大气颗粒物可以在大气中进行长距离传输, 通过降雨和自然沉降等过程进入地表环境^[2]. 特别是 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 可进入人体, 对人体呼吸系统、循环系统、生殖系统和内分泌系统造成损伤^[3]. 因此, 对大气颗粒物的来源进行准确解析进而实现对大气颗粒物的有效控制显得尤为重要. 目前, 针对大气颗粒物已开发了化学质量平衡法(CMB)、因子分析法(PMF)、多元

线性回归法(MLR)、富集因子法(EF)等, 但这些方法大多基于大气颗粒物中的元素浓度开展, 受分析干扰和环境因素影响较大, 其源解析的准确性和精确度存在较大争议.

同位素分为两种基本类型: 稳定同位素(stable isotope)和放射性同位素(radioactive isotope). 稳定同位素是指原子核稳定、其本身不会自发地发生衰变或核裂变的同位素. Urey和Nier两位科学家对稳定同位素地球化学的诞生和兴起做出了巨大的贡献. 1947年, Urey提出了利用氧同位素比值测量古温度的理论与方法, 此后同位素测温法得到了广泛应用. 稳定同位素分馏是指元素同位素在系列生物地球化学反应过程中以不同比例在不同物相间分配的现象. 特定源的不同形成过程中的同位素分馏行为使各源的天然稳定同位素

引用格式: Su P, Lu D, Yang X, Wang W, Liu Q, Jiang G. Application of non-traditional stable isotopes in source tracing of airborne particulate matter. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 1–8, doi: 10.1360/N032018-00057

组成范围具有显著的差异性, 因此可以将天然稳定同位素组成看作不同源的一种指纹信息。因此, 天然稳定同位素被认为是一种高精度的示踪及溯源工具。基于天然稳定同位素指纹的大气颗粒物源解析研究近年来也引起了广泛关注, 其中基于传统的稳定同位素(碳、氮、氢、氧、硫)示踪大气颗粒物的来源及形成过程的研究目前已有较多报道^[4-6]。但由于分析技术的限制, 对大气颗粒物中非传统稳定同位素的研究较少。近年来, 随着同位素质谱技术的快速发展, 尤其是多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)的发展, 更多的非传统稳定同位素(如锂、硼、镁、硅、钙、钛、矾、铬、铁、镍、铜、锌、锆、硒、锑、钼、银、镉、锡、锑、碲、钡、钨、铂、汞、铊、铀等)的组成可以被准确检测。其中, 硅、锑、铁、锌、铜、钼、铅、汞、碘等非传统稳定同位素已被应用在大气颗粒物及其重金属组分的来源解析研究中。

由于传统稳定同位素在示踪大气颗粒物中物质来源的应用已有较好的综述^[7-11], 本文主要总结了近几年的大气颗粒物中非传统稳定同位素(硅、锑、铁、锌、铜、钼、铅、汞、碘等)的应用进展、面临的挑战及未来展望。

2 非传统稳定同位素分馏的基本概念

非传统稳定同位素是指除碳、氮、氢、氧、硫之外的过渡族元素和金属元素同位素^[12]。与传统稳定同位素组成表达形式相似, 非传统稳定同位素分馏程度也是参比于同位素国际标准参考物质的千分偏差(δ)表示, 即:

$$\delta^x E = \left(\frac{(^x E/^y E)_{\text{样品}}}{(^x E/^y E)_{\text{标准参考物质}}} - 1 \right) \times 1000, \quad (1)$$

其中, E代表某一种化学元素, x和y代表该元素的两种同位素的质量数。

同位素分馏可以分为质量依赖分馏(MDF)和非质量依赖分馏(MIF)两种类型。根据不同的反应过程, 质量依赖分馏又可以分为热力学分馏和动力学分馏。其中, 大多数非传统稳定同位素的同位素分馏效应只与同位素质量差异有关, 只存在热力学分馏和动力学分馏两种类型。2007年, Bergquist和Blum等^[13]在自然界中发现了汞同位素的非质量依赖分馏现象。非传统稳

定同位素的非质量依赖分馏可以表示如下:

$$\Delta^x E = \delta^x E - \lambda \delta^z E, \quad (2)$$

其中, Δ 表示该元素的同位素的质量依赖分馏和非质量依赖分馏之间的差别, δ 表示该元素相比于标准参考物质的分馏程度, E代表某一种化学元素, x和z代表该种元素的两种同位素的质量数, λ 是理论系数。

一般而言, 非传统稳定同位素的分析包括样品消解、样品净化、同位素质谱测量、质量偏差校正和数据分析等步骤, 一些基本概念和原理在我们近期的一篇综述中也有介绍^[12]。对于大气颗粒物样品遵循类似的分析步骤。目前, MC-ICP-MS是最常用的非传统稳定同位素测量仪器。MC-ICP-MS由ICP离子源、能量过滤器、磁质量分析器和一组包含多个接收器的检测器组成。MC-ICP-MS的主要优点在于可分析的元素范围广及允许样品以溶液或气溶胶的方式进样。

3 大气颗粒物中非传统稳定同位素的分析与应用

下面按照不同的元素对其稳定同位素在大气颗粒物溯源中的分析方法及应用进行具体的讨论, 相关的分析参数在表1中列出^[14-35]。

3.1 硅

硅是大气颗粒物中的高丰度元素, 由 ^{28}Si (92.22%)、 ^{29}Si (4.69%)和 ^{30}Si (3.09%) 3种稳定同位素组成。硅同位素分析工作最早开始于1953年, 气体源质谱和离子探针等都被用于硅同位素比值的检测, 但检测过程中均面临精度不足的瓶颈^[12]。随着MC-ICP-MS的发展, 硅同位素比值分析精度被提高到0.07‰, 使其应用领域大大拓展。硅同位素示踪技术被广泛用于海陆中硅的生物地球化学循环的研究^[36], 但是大气中硅同位素的研究较少。硅在自然界中主要只以一种化合价(Si^{4+})存在, 其同位素指纹信息更易在大气颗粒物形成和传输过程中得以保存, 因此硅同位素是大气颗粒物溯源研究中的一种较为理想的示踪指示物。本课题组^[37]在对2013年和2003年北京地区 $\text{PM}_{2.5}$ 及其潜在排放源中硅同位素组成分析研究中, 发现 $\text{PM}_{2.5}$ 中硅同位素指纹信息出现了显著的季节分布差异, 结合各潜在源中的硅同位素指纹信息推断出煤燃烧是北

表 1 大气颗粒物中典型非传统同位素比值的分析方法

Table 1 Analytical methods of non-traditional isotopic ratios in atmospheric PM

元素	样品净化材料	标准参考物质	分析精密度(2SD)	参考文献
Si	AG 50W-X8 resin	NBS-28, IRMM-018	0.15‰	[20]
	AG 50-X12	NBS-28, IRMM-017	0.07‰	[21]
	Dowex 50W-X8 (200-400 mesh)	NBS-28, GBW04421, GBW04422	0.06-0.1‰	[22]
Zn	AG MP-1	Imperial Zn, SRM 2783	0.05‰	[18]
	AG MP-1 (100~200 mesh)	IRMM-3702, BHVO-2, commercial single element solutions	0.04‰~0.17‰	[15]
	AG MP-1 (100~200 mesh)	JMC3-0749L	0.02‰	[17]
Fe	AG MP-1	IRMM-014, marine sediment standard	0.16‰	[19]
	AG MP-2	IRMM-014, AKA-4	0.03‰~0.11‰	[23]
Sr	Eichrom Sr resin	SRM 987	0.026‰	[24]
	electrothermal vaporizer	SRM 607		[25]
Cu	AG MP-1 (100~200 mesh)	SRM 976	0.03‰~0.06‰	[14,26]
	AG MP-1M	—	0.1‰	[27]
Hg	Dowex 1-X8	SRM 3133	0.2‰	[28,29]
Pb	AG 1-X8/Dowex 1-X8/MetaSEP Analig® Pb-02	SRM 981/SRM 982	0.1‰	[16,30~32]
Nd	AG 50W-X12	—	0.1‰	[33]
	P507 and P204			[34]
	TRU.Spec and LnSpec columns			[35]

京地区2013年春冬季大气颗粒物污染加重的重要原因, 需要优先被控制. 上述研究表明硅同位素可以作为大气颗粒物溯源的有效指示物. 但目前基于硅同位素指纹信息对大气颗粒物的溯源研究还只局限在定性分析, 未能实现对各排放源贡献率的量化分析. 此外, 对大气颗粒物等复杂基质中硅同位素的分析要注意样品的分离纯化, 因为大量的硫酸盐和有机质等易引起硅同位素分析过程中的基质效应.

3.2 铜

铜(Cu)作为一种重要的过渡金属元素, 在人类生产生活中普遍存在. 铜在自然界中由⁶³Cu(69.17%)和⁶⁵Cu(30.83%)两种稳定同位素组成. 目前, 铜同位素比值分析主要通过MC-ICP-MS完成, 其分析精度可达到0.06‰ (2SD). 朱祥坤等^[14]开发了基于锌同位素标准物质的内标校正方法, 实现了标准铜溶液中铜同位素的分析精度优于0.03‰ (2SD). 高精度的铜同位素分析方法为研究大气PM_{2.5}中铜同位素指纹提供了保障. Gonzalez等^[15]发现巴塞罗那PM₁₀中铜同位素指纹

$\delta^{65}\text{Cu}$ 介于+0.04±0.20‰和+0.33±0.15‰之间, 与废气排放源中铜同位素组成出现较大差异, 从而推断非废气排放是大气中铜的主要来源. 同时, 他们还发现2014年2月到2015年8月伦敦大气粗颗粒物中的铜同位素组成($\delta^{65}\text{Cu}_{\text{AE633}}$)介于+0.37±0.17‰和+0.97±0.21‰之间, 与化石燃料燃烧排放源的铜同位素指纹吻合, 进而推断出伦敦大气粗颗粒物的主要来源为化石燃料燃烧, 这与通过另一种被广泛认可的指示物(Cu/Sb)的比对结果相吻合. 综上, 可以发现铜同位素在大气颗粒物溯源的研究中具有良好的应用价值. 但是, 由于目前大气颗粒物各潜在污染源的铜同位素数据缺乏, 大气颗粒物溯源的准确性有待进一步论证.

3.3 汞

汞(Hg)是一种高毒性的重金属元素, 在自然界中有7种稳定同位素存在: ¹⁹⁶Hg(0.15%)、¹⁹⁸Hg(9.97%)、¹⁹⁹Hg(16.87%)、²⁰⁰Hg(23.10%)、²⁰¹Hg(13.18%)、²⁰²Hg(29.86%)和²⁰⁴Hg(6.87%). 对于汞同位素的测定通常使用MC-ICP-MS, 其精度可达±0.1‰

(2SD)^[38]。目前,关于大气中气态单质汞和活性单质汞的研究较多^[39-43],但关于大气颗粒物中汞同位素的研究在文献中却报道较少。近几年,陈玖斌等^[44]通过分析北京市不同季节的23个PM_{2.5}及30个潜在排放源中的汞同位素组成,发现北京PM_{2.5}在冬天主要来源于燃煤源排放,在秋天主要来源于生物质燃烧源排放,而在春季和初夏则主要是由于长距离迁移所产生。Das等^[45]也发现印度加尔各答省的工厂、垃圾焚烧厂以及交通尾气所产生的PM₁₀中汞同位素存在显著差异,证明汞同位素可以作为大气颗粒物中一种潜在的溯源工具。综上,汞同位素在大气颗粒物溯源研究中应具有较好的应用前景。但是,由于汞在大气环境中性质不稳定,大气中复杂的光化学反应而引起汞同位素组成发生改变的现象不容忽视。

3.4 铅

铅(Pb)作为大气颗粒物污染研究中广受关注的重金属污染物之一,在20世纪90年代就已被应用于大气颗粒物溯源的研究当中^[46]。铅在自然界有4种稳定同位素:²⁰⁴Pb(1.42%)、²⁰⁶Pb(24.14%)、²⁰⁷Pb(22.08%)和²⁰⁸Pb(52.35%),通常选择精度较好的²⁰⁶Pb、²⁰⁷Pb和²⁰⁸Pb来研究铅污染来源及贡献^[47]。在铅同位素分析中,MC-ICP-MS的分析精度优于0.1‰^[16]。以往的研究主要集中于铅稳定同位素追踪汽车尾气颗粒物的行为,而近些年有关我国大气颗粒物中铅稳定同位素的研究表明,在汽油无铅化后,北京春季大气颗粒物中的铅主要来源于有色冶金排放与燃煤排放^[47]。陕西部分大气降尘中的铅主要来自热电厂燃煤和铅锌冶炼厂铅锌冶炼排放^[48]。上述研究结果与Chiaradia等^[49]基于铅稳定同位素对澳大利亚伊拉瓦拉区大气颗粒物中的铅污染主要来源于铜冶炼厂、汽油燃烧以及燃煤的结果相吻合。这些研究表明,准确的大气颗粒物中铅稳定同位素组成分析对解析大气颗粒物中工业排放和汽车尾气排放具有较好的应用前景。

3.5 钕

钕(Nd)在自然界中有7种稳定同位素存在,分别为¹⁴²Nd(27.16%)、¹⁴³Nd(12.18%)、¹⁴⁴Nd(23.83%)、¹⁴⁵Nd(8.30%)、¹⁴⁶Nd(17.17%)、¹⁴⁸Nd(5.74%)和¹⁵⁰Nd(5.62%)。目前,钕同位素比值在MC-ICP-MS上的测量精度可以达到0.1‰^[50]。在大气颗粒

物中钕的溯源研究中,Lahd Geagea等^[51]发现斯特拉斯堡凯尔的大气颗粒物中钕的主要排放源中钕同位素组成存在显著差异, $\delta^{144}\text{Nd}$ 在焚化炉中为0.97‰~1.25‰,在钢铁厂为1.75‰,而在交通尾气中为0.6‰~0.69‰,基于此提出了利用钕同位素组成对大气颗粒物中钕溯源的可行性。但是,由于源的复杂性以及因气象原因导致的源之间的互相影响,仅基于钕同位素对大气颗粒物的溯源有时候并不精确,如在对欧洲的“撒哈拉红雨”现象进行溯源时,还需要结合气团后向轨迹重建等气象资料来进行辅助分析^[52]。

3.6 锌

锌是大气颗粒物中的常见元素,同时也是一种重金属污染物。锌在自然界存在5种稳定同位素:⁶⁴Zn、⁶⁶Zn、⁶⁷Zn、⁶⁸Zn和⁷⁰Zn,平均丰度分别为48.63%、27.90%、4.10%、18.75%和0.62%^[17]。在锌同位素的早期研究中,由于分析精度的限制,并没有自然界中锌同位素分馏的报道^[53,54]。后来随着分离纯化技术的提高和MC-ICP-MS的发展应用,锌同位素比值分析精度可达到0.04‰(2SD),其在地质学、天体化学、生物医学和环境学领域的应用才得到快速发展^[17,55,56]。近些年来,锌作为一种大气金属污染物,其来源问题逐渐引起了人们的关注。Gonzalez等^[15]通过锌稳定同位素成功甄别出大气颗粒物中锌的主要来源为工业排放和轮胎磨损。此外,在大气颗粒物锌同位素的研究中,可以发现同一地区的PM_{2.5}和PM_{2.5-10}的锌同位素组成出现显著差异^[18],而不同地区的大气颗粒物的锌同位素指纹也出现了显著差异,如在法国北部冶炼厂(-0.52‰~+0.02‰)^[57]、圣保罗(-1.13‰~-0.07‰)^[18]、大西洋的赤道附近(+0.03‰~+0.17‰)^[58]和大西洋的北部(+0.13‰~+0.54‰)^[59],这进一步说明锌同位素在甄别不同粒径颗粒物及不同地区颗粒物来源方面具有潜在的价值。但是,基于锌同位素对大气颗粒物溯源的研究中需要注意高温燃烧等人为过程对锌同位素分馏的影响。现已有研究表明,高温冶炼等工艺中蒸发冷凝过程可能会导致烟气中富集轻的锌同位素,分馏程度甚至可超过自然界分布范围达到-0.52‰^[57,60,61]。

3.7 铁

铁是地壳中最丰富的过渡金属元素,在环境和生物体中扮演了重要的角色。铁有4种稳定同位素:⁵⁴Fe

(5.84%)、 ^{56}Fe (91.76%)、 ^{57}Fe (2.12%)、 ^{58}Fe (0.28%)^[62], 在自然界中主要有3种价态: Fe^0 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} . 目前国际上主要以IRMM-014为铁同位素标准参考物质, 以MC-ICP-MS为主要分析仪器, 部分国内外实验室的分析精度可以提高到小于0.03‰^[63,64], 比TIMS分析精度提高了一个数量级以上.

铁是海洋中浮游植物主要的营养物质, 其在海洋中的浓度可以影响到整个海洋的初级生产力. 作为陆地系统对海洋系统的反馈, 大气中铁对海洋中铁的浓度具有显著影响, 其来源问题也逐渐引起了学者的广泛关注. 目前基于铁同位素示踪大气颗粒物中铁的来源研究尚处于起步阶段. 早期研究表明, 大气颗粒物($+0.04\text{‰}$)与大气沙尘($+0.01\text{‰}$)的铁同位素组成几乎一致^[65,66]. 近年, Flament等^[67]发现冶炼厂附近采集的大气颗粒物中铁同位素的组成与冶炼厂排放的废气中的组成一致, 说明了人为活动会影响大气颗粒物中铁同位素的组成. Majestic等^[19]则发现停车场中大气细颗粒($\text{PM}_{2.5}$, $\delta^{56}\text{Fe}$: $+0.15\text{‰}$)和粗颗粒($\text{PM}_{>2.5}$, $\delta^{56}\text{Fe}$: $+0.18\text{‰}$)中铁同位素的组成与汽车金属刹车片的铁同位素组成一致, 从而推断出金属刹车片可能是停车场中大气颗粒物中铁的主要来源. Majestic等^[68]和Mead等^[69]对复杂来源的城市和海洋气溶胶与各个潜在污染源中铁同位素组成进行比对, 推断出当地气溶胶中铁的主要贡献源. 综上, 基于铁同位素追溯大气颗粒物中铁的天然来源与人为来源应是可行的, 但限于各排放源中铁同位素组成的差异不够显著及有效数学模型的缺乏, 现还无法对各排放源贡献率实现量化分析.

3.8 锶

锶在环境中具有浓度低、分布广的特点, 近年来锶同位素被逐渐开发应用到环境重金属污染的溯源研究中. 锶有4种天然稳定同位素: ^{84}Sr 、 ^{86}Sr 、 ^{87}Sr 和 ^{88}Sr , 但由于 ^{87}Sr 是由 ^{87}Rb 经 β 衰变而来, 随着 ^{87}Rb 的衰变, ^{87}Sr 在地质样品中的丰度并不恒定. 通常认为, 环境中物理、化学和生物过程不会导致 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 发生同位素分馏^[70,71], $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值主要受Sr来源的影响. 因此, 锶同位素在环境重金属污染溯源中具有独特的优势. 目前, Sr同位素通常与Nd同位素和Pb同位素联用来溯源大气颗粒物中的重金属. Simonetti等^[72]基于大气颗粒物中Sr和Pb同位素组成发现该地区的大气重金属污染主要来自于美国和加拿大的人为排放源. Widory等^[73]

较为系统地研究了北京地区TSP和 $\text{PM}_{2.5}$ 中Pb和Sr的来源. 他们将大气颗粒物中的Pb和Sr同位素与排放源同位素组成进行对比分析发现, 大气颗粒物中的Pb主要来自于精炼厂而Sr主要来自于燃煤燃烧, 且TSP和 $\text{PM}_{2.5}$ 重金属污染具有同源性. 此外, 近期较为成熟的Pb-Sr-Nd同位素示踪体系还被应用到其他复杂来源气溶胶^[51,74]和海洋沙尘^[75]的来源研究.

3.9 碘

碘是人类以及动植物体中必不可少的元素, 它参与人类的生长发育以及动植物的新陈代谢^[76]. 碘的大气化学行为在近年来备受关注, 碘在大气对流层中能发生多种光化学反应, 这也是导致臭氧层破坏的原因之一. 关于碘的大气化学行为的研究大多是对碘总量来源的探讨, 但针对大气颗粒物中碘元素来源追溯方面研究甚少. 碘实际上只有一种稳定同位素 ^{127}I , 仅通过 ^{127}I 并不能充分地阐明碘在大气颗粒物中的来源及过程. ^{129}I 是唯一天然存在的长半衰期(1570万年)放射性同位素, 其在环境中主要来源来自核燃料后处理厂排放物, 少部分则来源于核武器试验以及核事故. 由于 ^{129}I 具有极长的半衰期以及碘的高水溶性和活泼化学性质, 因此 ^{129}I 是一种良好的环境示踪剂^[77]. 因此, 本文也将碘同位素和其他稳定同位素放在一起讨论. Xu等^[78]利用连续提取法和质谱技术如ICP-MS和加速器质谱(AMS), 提出了一种对大气气溶胶颗粒中 ^{127}I 和 ^{129}I 的分析方法并测定了丹麦某城市的气溶胶碘同位素中 ^{127}I 和 ^{129}I 的浓度分布, 给大气气溶胶颗粒中以碘同位素作为示踪剂的溯源研究提供了新思路.

4 结论与展望

基于稳定同位素分馏形成的大气颗粒物各排放源独特的天然同位素指纹为大气颗粒物的精准溯源打开了新的研究思路. 相比复杂大气环境中性质较不稳定的传统稳定同位素, 非传统稳定同位素对解析大气颗粒物的来源具有重要的价值. 多接收器电感耦合等离子体质谱仪的快速发展为非传统稳定同位素的高精准分析提供了可靠的技术支持. 截至目前, 大气颗粒物中硅、锶、铁、锌、铜、钕、铅、汞、碘等9种元素的高精准同位素比值分析方法已经成功建立, 且以上元素同位素均表现出了作为大气颗粒物溯源的有效指示

物的潜力. 但由于起步较晚, 目前在这方面的研究依然存在很多不足, 亟须继续开展更为全面、系统的研究, 尤其是在以下3方面应得到重视:

(1) 大气颗粒物中非传统稳定同位素分析方法的限制. 一方面应该开发更简便、更高通量的消解和分离纯化方法, 缩短分析时间; 另一方面应进一步优化多种非传统稳定同位素的仪器分析方法, 努力实现更精准、更稳定和更快速的分析要求.

(2) 系统的大气颗粒物及其源谱的非传统稳定同位素指纹数据库的缺乏. 目前基于非传统稳定同位素技术对大气颗粒物来源解析的研究尚处于有效指示物的筛选阶段, 相关研究报道也主要是个别同位素在个

别地区大气颗粒物中的应用尝试. 因此, 应该努力完善跨区域和全同位素指纹图谱等系统的数据库, 进而更系统、更全面地对典型地区大气颗粒物实现来源解析.

(3) 缺乏有效的数学模型对大气颗粒物来源进行定量评估. 目前关于基于非传统稳定同位素分馏技术对大气颗粒物的溯源研究还停留在定性评估阶段, 由于缺乏对多个排放源解析有效的数学模型, 尚不能实现对大气颗粒物各排放源贡献情况的定量解析. 因此, 下一步应注重结合数学及模型方面的构建, 尝试通过多元线性回归等数据模型方法实现对大气颗粒物来源的定量解析.

参考文献

- 1 Zhang R, Khalizov A, Wang L, Hu M, Xu W. *Chem Rev*, 2011, 112: 1957–2011
- 2 Zhang R, Jing J, Tao J, Hsu SC, Wang G, Cao J, Lee CSL, Zhu L, Chen Z, Zhao Y, Shen Z. *Atmos Chem Phys*, 2013, 13: 7053–7074
- 3 Chen G, Li S, Zhang Y, Zhang W, Li D, Wei X, He Y, Bell ML, Williams G, Marks GB, Jalaludin B, Abramson MJ, Guo Y. *Lancet Planet Health*, 2017, 1: e221–e229
- 4 Han X, Guo Q, Strauss H, Liu C, Hu J, Guo Z, Wei R, Peters M, Tian L, Kong J. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 7794–7803
- 5 Gobel AR, Altieri KE, Peters AJ, Hastings MG, Sigman DM. *Geophys Res Lett*, 2013, 40: 5977–5982
- 6 Jenkins KA, Bao H. *Atmos Environ*, 2006, 40: 4528–4537
- 7 López-Veneroni D. *Atmos Environ*, 2009, 43: 4491–4502
- 8 Cao J, Chow JC, Tao J, Lee S, Watson JG, Ho K, Wang G, Zhu C, Han Y. *Atmos Environ*, 2011, 45: 1359–1363
- 9 Ho KF, Lee SC, Cao JJ, Li YS, Chow JC, Watson JG, Fung K. *Atmos Chem Phys*, 2006, 6: 4569–4576
- 10 Huang L, Brook JR, Zhang W, Li SM, Graham L, Ernst D, Chivulescu A, Lu G. *Atmos Environ*, 2006, 40: 2690–2705
- 11 Fisseha R, Saurer M, Jäggi M, Siegwolf RTW, Dommen J, Szidat S, Samburova V, Baltensperger U. *Atmos Environ*, 2009, 43: 431–437
- 12 Lu D, Zhang T, Yang X, Su P, Liu Q, Jiang G. *J Anal At Spectrom*, 2017, 32: 1848–1861
- 13 Bergquist BA, Blum JD. *Science*, 2007, 318: 417–420
- 14 Zhu XK, O’Nions RK, Guo Y, Belshaw NS, Rickard D. *Chem Geol*, 2000, 163: 139–149
- 15 Gonzalez RO, Strekopytov S, Amato F, Querol X, Reche C, Weiss D. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 9816–9824
- 16 Liu XD, Zhu XK, Dong SP, Li YW, Yang HX, Li B. *J Chin Mass Spectrom Soc*, 2011, 32: 151–163 (in Chinese) [刘咸德, 朱祥坤, 董树屏, 李玉武, 杨红霞, 李冰. 质谱学报, 2011, 32: 151–163]
- 17 Maréchal CN, Télouk P, Albarède F. *Chem Geol*, 1999, 156: 251–273
- 18 Gioia S, Weiss D, Coles B, Arnold T, Babinski M. *Anal Chem*, 2008, 80: 9776–9780
- 19 Majestic BJ, Anbar AD, Herckes P. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 4327–4333
- 20 Georg RB, Reynolds BC, Frank M, Halliday AN. *Chem Geol*, 2006, 235: 95–104
- 21 Zambardi T, Poitrasson F. *Geostandards Geoanal Res*, 2011, 35: 89–99
- 22 Zhang AY, Zhang J, Zhang RF, Xue Y. *Chin J Anal Chem*, 2015, 43: 1353–1359
- 23 Arnold GL, Weyer S, Anbar AD. *Anal Chem*, 2004, 76: 322–327
- 24 Yang L, Peter C, Panne U, Sturgeon RE. *J Anal At Spectrom*, 2008, 23: 1269–1274
- 25 Rowland A, Housh TB, Holcombe JA. *J Anal At Spectrom*, 2008, 23: 167–172
- 26 Van Heghe L, Deltombe O, Delanghe J, Depypere H, Vanhaecke F. *J Anal At Spectrom*, 2014, 29: 478–482
- 27 Liu SA, Li D, Li S, Teng FZ, Ke S, He Y, Lu Y. *J Anal At Spectrom*, 2014, 29: 122–133

- 28 Malinovsky D, Sturgeon RE, Yang L. *Anal Chem*, 2008, 80: 2548–2555
- 29 Yin RS, Feng XB, Foucher D, Shi WF, Zhao ZQ, Wang J. *Chin J Anal Chem*, 2010, 38: 929–934
- 30 Baker J, Peate D, Waight T, Meyzen C. *Chem Geol*, 2004, 211: 275–303
- 31 Guo TZ, Zheng GY. *Miner Resour Geol*, 1995, 9: 394–397 (in Chinese) [郭陀珠, 郑桂英. 矿产与地质, 1995, 9: 394–397]
- 32 Hattori M, Takaku Y, Shimamura T. *Bunseki Kagaku*, 2008, 57: 113–121
- 33 Yang Y, Zhang H, Xie L, Wu F. *Front Chem China*, 2008, 3: 94–98
- 34 Zhao M, Zhou T, Wang J, Lu H, Xiang F. *Int J Mass Spectrom*, 2005, 245: 36–40
- 35 Pin C, Zalduogui JFS. *Anal Chim Acta*, 1997, 339: 79–89
- 36 Basile-Doelsch I, Meunier JD, Parron C. *Nature*, 2005, 433: 399–402
- 37 Lu D, Liu Q, Yu M, Yang X, Fu Q, Zhang X, Mu Y, Jiang G. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 1088–1095
- 38 Feng XB, Yin RS, Yu B, Du BY, Chen JB. *Front Earth Sci*, 2015, 22: 124–135 (in Chinese) [冯新斌, 尹润生, 俞奔, 杜步云, 陈玖斌. 地学前缘, 2015, 22: 124–135]
- 39 Wang X, Bao Z, Lin CJ, Yuan W, Feng X. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 8548–8557
- 40 Zhang H, Yin RS, Feng XB, Sommar J, Anderson CWN, Sapkota A, Fu XW, Larssen T. *Sci Rep*, 2013, 3: 3322
- 41 Enrico M, Roux GL, Maruszczak N, Heimbürger LE, Claustres A, Fu X, Sun R, Sonke JE. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 2405–2412
- 42 Schleicher NJ, Schäfer J, Blanc G, Chen Y, Chai F, Cen K, Norra S. *Atmos Environ*, 2015, 109: 251–261
- 43 Rutter AP, Schauer JJ, Shafer MM, Creswell JE, Olson MR, Robinson M, Collins RM, Parman AM, Katzman TL, Mallek JL. *Atmos Environ*, 2011, 45: 848–855
- 44 Huang Q, Chen J, Huang W, Fu P, Guinot B, Feng X, Shang L, Wang Z, Wang Z, Yuan S, Cai H, Wei L, Yu B. *Atmos Chem Phys*, 2016, 16: 11773–11786
- 45 Das R, Wang X, Khezri B, Webster RD, Sikdar PK, Datta S. *Elem Sci Anth*, 2016, 4: 98
- 46 Li PZ, Duan XL, Cheng HG, Lin CY. *Environ Sci Technol*, 2013, 36: 63–67 (in Chinese) [李培中, 段小丽, 程红光, 林春野. 环境科学与技术, 2013, 36: 63–67]
- 47 Li XF, Liu XD, Li B, Dong SP, Liu F. *Chin J Environ Sci*, 2006, 27: 401–407 (in Chinese) [李显芳, 刘威德, 李冰, 董树屏, 刘锋. 环境科学, 2006, 27: 401–407]
- 48 Zhao DY, Wei YM, Wei S, Guo BL, Cai XF, Wu XS, Tian Y. *J Safety Environ*, 2013, 13: 107–110 (in Chinese) [赵多勇, 魏益民, 魏帅, 郭波莉, 蔡先峰, 吴小胜, 田阳. 安全与环境学报, 2013, 13: 107–110]
- 49 Chiaradia M, Chenhall BE, Depers AM, Gulson BL, Jones BG. *Sci Total Environ*, 1997, 205: 107–128
- 50 Liang XR, Wei GJ, Li XH, Liu Y. *Geochimica*, 2003, 32: 91–96 (in Chinese) [梁细荣, 韦刚健, 李献华, 刘颖. 地球化学, 2003, 32: 91–96]
- 51 Lahd Geagea M, Stille P, Gauthier-Lafaye F, Millet M. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 692–698
- 52 Grousset FE, Biscaye PE. *Chem Geol*, 2005, 222: 149–167
- 53 Blix R, Ubisch H, Wickman FE. *Geochim Cosmochim Acta*, 1957, 11: 162–164
- 54 Rosman KJR. *Geochim Cosmochim Acta*, 1972, 36: 801–819
- 55 Maréchal C, Albarède F. *Geochim Cosmochim Acta*, 2002, 66: 1499–1509
- 56 Maréchal CN, Nicolas E, Douchet C, Albarède F. *Geochem Geophys Geosyst*, 2000, 1: 1015
- 57 Mattielli N, Petit JCJ, Deboudt K, Flament P, Perdrix E, Taillez A, Rimetz-Planchon J, Weis D. *Atmos Environ*, 2009, 43: 1265–1272
- 58 Dong S, Weiss DJ, Strekopytov S, Kreissig K, Sun Y, Baker AR, Formenti P. *Talanta*, 2013, 114: 103–109
- 59 Little SH, Vance D, Walker-Brown C, Landing WM. *Geochim Cosmochim Acta*, 2014, 125: 673–693
- 60 Ochoa Gonzalez R, Weiss D. *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 12560–12567
- 61 Sivry Y, Riotte J, Sonke JE, Audry S, Schäfer J, Viers J, Blanc G, Freydier R, Dupré B. *Chem Geol*, 2008, 255: 295–304
- 62 Beard BL, Johnson CM. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, 63: 1653–1660
- 63 Dauphas N, Pourmand A, Teng FZ. *Chem Geol*, 2009, 267: 175–184
- 64 He Y, Ke S, Teng FZ, Wang T, Wu H, Lu Y, Li S. *Geostand Geoanal Res*, 2015, 39: 341–356
- 65 Baker AR, Jickells TD, Biswas KF, Weston K, French M. *Deep Sea Res Part II-Top Studies Oceanogr*, 2006, 53: 1706–1719
- 66 Beard BL, Johnson CM, Von Damm KL, Poulson RL. *Geology*, 2003, 31: 629–632
- 67 Flament P, Mattielli N, Aimoz L, Choël M, Deboudt K, de Jong J, Rimetz-Planchon J, Weis D. *Chemosphere*, 2008, 73: 1793–1798

- 68 Majestic BJ, Anbar AD, Herckes P. *Sci Total Environ*, 2009, 407: 5104–5109
- 69 Mead C, Herckes P, Majestic BJ, Anbar AD. *Geophys Res Lett*, 2013, 40: 5722–5727
- 70 Liu HN, Huang SJ, Hu ZW, Wu Y, Wang QD. *Lithol Reserv*, 2007, 19: 59–65 (in Chinese) [刘昊年, 黄思静, 胡作维, 吴荫, 王庆东. 岩性油气藏, 2007, 19: 59–65]
- 71 Hu ZW, Huang SJ, Wang CM, Zou ML, Sun W. *Contribut Geol Mineral Resour Res*, 2009, 24: 160–165 (in Chinese) [胡作维, 黄思静, 王春梅, 邹明亮, 孙伟. 地质找矿论丛, 2009, 24: 160–165]
- 72 Simonetti A, Gariépy C, Carignan J. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64: 3439–3452
- 73 Widory D, Liu X, Dong S. *Atmos Environ*, 2010, 44: 3679–3687
- 74 Hoàng-Hòa TB, Stille P, Dietze V, Guéguen F, Perrone T, Gieré R. *Comptes Rendus Geosci*, 2015, 347: 267–276
- 75 Hyeong K, Kim J, Pettke T, Yoo CM, Hur S. *Chem Geol*, 2011, 286: 240–251
- 76 Xu SQ, Xie ZQ, Li B. *Environ Sci*, 2010, 31: 1121–1129 (in Chinese) [徐思琦, 谢周清, 李冰. 环境科学, 2010, 31: 1121–1129]
- 77 Jiang XH, Hou XL, Chen N, Zhang LY. *J. Earth Environ*, 2017, 8: 203–224 (in Chinese) [姜旭宏, 侯小琳, 陈宁, 张路远. 地球环境学报, 2017, 8: 203–224]
- 78 Zhang L, Hou X, Xu S. *Anal Chem*, 2015, 87: 6937–6944

Application of non-traditional stable isotopes in source tracing of airborne particulate matter

Peng Su^{1,2}, Dawei Lu^{1,2}, Xuezhi Yang^{1,2}, Weichao Wang^{1,2}, Qian Liu^{1,2,3*}, Guibin Jiang^{1,2}

¹ State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

² College of Resource and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

³ Institute of Environment and Health, Jiangnan University, Wuhan 430056, China

*Corresponding author (email: qianliu@rcees.ac.cn)

Abstract: Airborne particulate matter (PM) is a serious environmental pollution problem, which adversely affects the environment and human health. Source tracing of PM is an essential prerequisite for the air pollution control. Natural stable isotopes were used as novel tracers for PM in recent years. This review introduced the recent advances in the development of analytical methods of non-traditional stable isotopes (e.g., silicon, strontium, iron, zinc, copper, neodymium, lead, mercury, and iodine) and their source tracing applications of PM. The temporal and spatial distribution characteristics of the non-traditional stable isotopic compositions in PM and the stable isotopic signatures of major emission sources were also summarized. Finally, we also discussed current challenges and perspectives in the future development of this research area.

Keywords: particulate matter, stable isotope, source tracing, air pollution, aerosol

doi: [10.1360/N032018-00057](https://doi.org/10.1360/N032018-00057)