

大气颗粒物稳定同位素组成的研究进展

李亲凯^{1,2} 杨周^{1,2} 黄俊^{1,2} 崔高仰^{1,2} 李晓东^{1*}

(¹中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081; ²中国科学院大学, 北京 100049)

摘要 大气颗粒物成分复杂, 容易对环境和人体健康产生较大影响, 是雾霾的主要来源。如何对大气颗粒物及其成分的来源、形成和迁移转化过程进行表征一直是大气环境科学研究中的重要课题。近年来, 稳定同位素技术被广泛应用到环境污染物的来源示踪研究中。本文综述了大气颗粒物的研究进展, 重点围绕大气颗粒物中的轻稳定同位素组成(主要包括碳、氮、硫和氧的稳定同位素)结合大气颗粒物的时空变化特征及特定的同位素数学模型, 对大气颗粒物中物质的来源、形成过程和贡献等研究进行分析总结, 并对稳定同位素技术在大气颗粒物研究中的应用发展趋势进行探讨。

关键词 大气颗粒物; 雾霾; 硫同位素; 氮同位素; 氧同位素; 源解析

A review of stable isotopic compositions of atmospheric particulate matter. LI Qin-kai^{1,2}, YANG Zhou^{1,2}, HUANG Jun^{1,2}, CUI Gao-yang^{1,2}, LI Xiao-dong^{1*} (¹ State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; ² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China).

Abstract: Atmospheric particulate matter, regarded as the main source of smog and haze, causes a great impact on the environment and human health due to its complex composition. For scientific research in the atmospheric environment, it is an important issue to characterize the source, formation, migration and transformation processes of atmospheric particulate matter. In recent years, stable isotopic techniques are widely employed in tracing air pollutants. This paper aimed to review the studies related to stable isotopic composition of atmospheric particulate matter, and focused on the light stable isotopic composition of atmospheric particles, including the stable isotopes of carbon, nitrogen, sulfur and oxygen. Combined with spatial and temporal variation of atmospheric particulate matter and some certain isotopic mathematical models, this paper analyzed and summarized the researches on the origin, formation, and contribution of components in atmospheric particulate matter, and discussed the developing trend of applications of stable isotopic techniques in the future study.

Key words: atmospheric particle matter; smog and haze; sulfur isotope; nitrogen isotope; oxygen isotope; source apportionment.

大气颗粒物为一系列分散在大气中的固体和液体微粒(或者混合体),其来源与成分复杂,是大气环境中最重要的污染物之一,也被视为雾霾天气的元凶(熊振湖等 2003; Wang *et al.* 2014)。近年来,针对大气颗粒物污染的研究一直是科学研究中的焦点与热点之一,涉及的领域包括生命科学、化学、地学等。研究表明,大气颗粒物不仅严重危害人体健康

(Dockery *et al.* 1994; Sahan *et al.* 2008),影响人们的生产生活,甚至可能影响整个大气环境空间及全球气候(Charlson *et al.* 1992)。目前,国内对大气颗粒物污染的研究工作主要集中在大气颗粒物的污染特征(范雪波等 2011)、化学组成(张莉等 2006; 刘永春等 2007)、来源解析(戴树桂等 1995; 冯银厂等 2002; 黄晓峰等 2010; 刘建鑫等 2015)及健康效应评估(白志鹏等 2008)等。而随着人们对大气环境的日益关注和重视,如何进一步正确地认识和有效地治理雾霾污染,更加深入地探究大气颗粒物

中国科学院战略性先导科技专项(B类)(XDB05030305)和国家自然科学基金项目(41173022)资助。

收稿日期: 2015-07-09 接受日期: 2015-12-25

* 通讯作者 E-mail: lixiaodong@vip.gyig.ac.cn

中污染物成分的来源及其贡献率至关重要。本文分析总结了稳定同位素在大气颗粒物研究中的应用, 即从稳定同位素的角度剖析大气颗粒物中的物质来源、迁移转化及贡献等, 并对未来稳定同位素技术在大气颗粒物研究中的应用发展趋势进行探讨。

1 稳定同位素技术与应用

稳定同位素分析技术主要包括质谱、光谱、核磁共振谱、气相色谱及中子活化等, 分析结果精确可靠。由于在特定源中的稳定同位素组成一定, 且具有分析结果精确稳定等优点, 稳定同位素技术已经被广泛应用于环境污染事件的仲裁以及物质的来源解析等研究(白志鹏等 2007)。王艳红等(2010)运用硫稳定同位素技术分析了大气自然过程中的硫源及其在森林、农田和水域生态系统中的动态循环。稳定同位素技术作为源解析与示踪手段, 也广泛应用于大气中气态和颗粒态污染物质来源判定及其相关污染过程的研究。本文涉及到的稳定同位素包括碳、氮、硫、氧等, 研究介质主要为大气颗粒物。表 1 为大气颗粒物中几种常见稳定同位素的比值标准。

2 稳定碳同位素的研究

2.1 总碳(TC)

20 世纪 80 年代, Chesselet 等(1981)首次将稳定碳同位素技术应用到大气颗粒物碳质溯源的研究中。早期的研究未区分大气颗粒物有机碳(OC)和元素碳(EC), 直接测定总碳(TC)的稳定碳同位素比值($\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$)和质量浓度, 简单解析大气颗粒物碳质组分的来源及其时空变化特征(Cachier *et al.*, 1985; Cachier, 1989)。Cachier 等(1986)研究发现, 全球多个区域之间的海源大气颗粒物TC的质量浓

度和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$ 差异均不大, 而在陆源大气颗粒物中, $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$ 变化明显; 进一步对比二者在南北半球的变化特征, 发现南半球大气颗粒物 TC 的浓度更低, $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$ 更高。因此, 他们认为陆源碳的来源更为丰富, 而且北半球碳质气溶胶更易受到人为源(工业排放和生物质燃烧)的影响。基于 $\delta^{13}\text{C}$ 在区分大气颗粒物碳质来源(自然源和人为源)方面的成功应用, Narukawa 等(1999)测定了 1997 年印尼森林大火期间采集的细颗粒物 TC、水溶性有机碳(WSOC)和低分子量二元羧酸的质量浓度以及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$, 发现随着火势的加剧, TC、WSOC 和低分子量二元羧酸的质量浓度均上升, $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$ 值却由 -25.5% 下降到 -27.5% , 与印尼森林中 C3 植物 $\delta^{13}\text{C}$ 值的区间相符合, 因此他们认为 C3 植物的燃烧是细颗粒碳质的主要来源。

随着研究的不断深入, $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$ 的应用不再仅简单结合气溶胶中碳质的质量浓度变化, 而是更加广泛地结合相关化学示踪物及数值模型以实现大气颗粒物碳质溯源的定性定量。Narukawa 等(2008)发现, 北极 Alert 地区的大气颗粒物 $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$ 均值在冬春过渡期呈现上升趋势, 结合 Na^+/TC 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$ 之间的相关性, 他们认为, 春季回暖过程中, 极地中纬度地区的人为输入碳在不断减少, 海洋碳质(自然源)不断增加; 进一步利用 Na^+/TC 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$ 的关系确定其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$ 并进行模型计算, 得出该过程海源碳质的贡献不断上升, 与 Fu 等(2015)利用同位素质量平衡公式研究北极气溶胶碳质的结果一致。此外, Fu 等(2012)也通过结合颗粒物的有机示踪物, 研究了华北地区 6 月采集的大气颗粒物 $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$, 结果显示, 农作物秸秆的燃烧活动会显著影响该地区大气有机颗粒物负荷, 并改变当地对流层大气颗粒物中的有机物含量和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$ 。Mkoma 等(2014)对坦桑尼亚(非洲地区)采集的大气颗粒物 $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$ 进行分析研究, 证实植物的燃烧不仅会影响当地有机气溶胶的形成, 而且贡献极大。

近年来, 有关 TC 稳定同位素组成的研究更为深入。Kundu 等(2010)首次报道了 LBA-SMOCC 大型实验活动中 $\text{PM}_{2.5}$ 的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$, 确定昼夜不同的燃烧机制会引起颗粒物 $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$ 的变化。吴梦龙等(2013)发现, 南京市 $\text{PM}_{2.1}$ 中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$ 随季节变化较郊区明显, 而且两地的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$ 冬春季存在较大的波动, 进一步对比潜在源的稳定碳同位素分布特征发现, 市区

表 1 几种常见稳定同位素的比值标准

Table 1 stable isotope ratios of several common standards

元素	符号	常用标准	绝对比值
氢	ΔD	SMOW	1.557×10^{-4}
碳	$\delta^{13}\text{C}$	PDB	1.122×10^{-2}
氮	$\delta^{15}\text{N}$	Atmosphere	3.613×10^{-3}
硫	$\delta^{34}\text{S}$	SCDT	4.500×10^{-2}
氧	$\delta^{18}\text{O}$	SMOW, PDB	2.005×10^{-3}
	$\delta^{17}\text{O}$	SMOW	3.760×10^{-4}

SMOW 为标准平均大洋水(Standard Mean Ocean Water)的氢、氧同位素国际标准; PDB 为美国南卡罗来纳州白垩系 Peedee Belemnite 拟箭石化石碳酸盐的碳、氧同位素国际标准; 氮选取大气中的氮气为标准; SCDT 为美国亚利桑那州 Canyon Diablo 陨石陨硫铁的硫同位素国际标准。

的碳质组分主要来自汽油机车排放,而郊区则可能存在机动车和工业排放的混合。Masalaite 等(2015)测得 $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$ 在粗、细粒子模中的变化范围,采用二端元混合模型公式计算,得到化石燃烧源在细粒子模($D_p < 1 \mu\text{m}$)中的碳质贡献范围为60%~100%,粗粒子模中($D_p > 2 \mu\text{m}$)主要贡献者为非化石源。

由此可见,TC的稳定同位素研究已由全球性大气颗粒物源示踪转向尺度较小的区域性研究,内容也更加丰富多元:(1)细化时间与空间对比;(2)不同粒径的颗粒物之间对比;(3)结合多种分析技术,如气象气候信息及后向轨迹;(4)模型模拟计算源贡献等。然而,在实际应用中不仅应根据实际需求确定研究内容,而且由于大气颗粒物碳质来源复杂多元,因此需对研究方法进行优化,如增加同位素模型计算端元,或借助放射性 ^{14}C 技术对碳的来源作进一步区分。另外,考虑到某些大气颗粒物碳质在排放和形成过程中可能发生分馏,未来应建立更加详尽的区域 $\delta^{13}\text{C}$ 库。

2.2 有机碳和元素碳(OC和EC)

为了进一步区分碳质的人为源和自然源,TC被划分为有机碳(OC)和元素碳(EC)。研究表明,不同来源碳质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值存在差异,因此这种划分方式对大气颗粒物的溯源研究具有一定的积极意义(Chesselet *et al.*, 1981; Fisseha *et al.*, 2009)。Verrilli等(2010)利用稳定碳同位素技术对意大利托斯卡纳地区的 $\text{PM}_{2.5}$ 进行表征和源解析,主要通过 $\delta^{13}\text{C}_{\text{OC}}$ 值和颗粒物数浓度的分布及变化趋势确定了交通排放对城市及周边地区细颗粒物的贡献。水溶性有机物(WSOC)作为典型的大气颗粒物有机碳质,其来源极难确定。Miyazaki等(2012)研究了日本北部落叶林气溶胶样品中的WSOC,发现总悬浮颗粒物(TSP)的WSOC稳定碳同位素组成($\delta^{13}\text{C}_{\text{WSOC}}$)呈现季节性循环,与森林-大气系统中的二氧化碳交换过程同步,表明生物活动可能为落叶林气溶胶WSOC的潜在源。而Kirillova等(2013)基于稳定碳同位素组成研究了南亚地区大气颗粒物中WSOC的来源和迁移过程,认为大气颗粒物粒子在迁移老化过程中存在 ^{13}C 富集。

元素碳(EC)也被定义为黑碳(BC),通常来源于化石燃料和生物质的不完全燃烧(Streets *et al.*, 2001)。研究中,大气颗粒物EC和OC的 $\delta^{13}\text{C}$ 经常被同时测定,并进行时空对比分析其来源,研究区域

一般为城市。Ho等(2006)采集并分析了香港地区的 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 中的EC和OC含量及 $\delta^{13}\text{C}$,发现该地城区颗粒物 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 并不随季节变化,而 $\delta^{13}\text{C}_{\text{OC}}$ 却表现出城郊差异,因此他们认为城区颗粒物碳质可能主要来源于机动车,郊区则受到生物源二次颗粒物的影响。而Cao等(2011)对国内南北14个城市冬夏两季的 $\text{PM}_{2.5}$ 进行EC和OC的 $\delta^{13}\text{C}$ 值对比分析,发现,冬季 $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{OC}}$ 存在很强的相关性,北方城市EC和OC的 $\delta^{13}\text{C}$ 值差异较大,推断 $\text{PM}_{2.5}$ 中的碳质主要来源于化石燃料的燃烧,而且冬季北方城市的大气更容易受到燃煤的影响。另外,研究发现,杭州市 $\text{PM}_{2.5}$ 中EC和OC的 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值在春夏秋冬四个季节分别为-26.4‰、-26.9‰、-26.7‰、-25.9‰和-52.8‰、-48.1‰、-50.0‰、-52.5‰, $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ 的波动相对于 $\delta^{13}\text{C}_{\text{OC}}$ 较小(Liu *et al.*, 2007),说明EC与OC的来源不同,OC的来源更广。

2.3 单体化合物

大气颗粒物中的单体化合物大多为含碳有机物,因此稳定碳同位素技术同样适用于单体化合物的来源贡献及污染过程的探究。彭林等(1998)和成玉等(1998)都证实不同地区不同源的大气颗粒物中正构烷烃单体的 $\delta^{13}\text{C}$ 存在差异。与正构烷烃相比,多环芳烃(PAHs)多富集在大气颗粒物中,对人体健康的影响极大(Guillon *et al.*, 2013)。彭林等(2004)研究发现,乌鲁木齐和郑州大气颗粒物中的PAHs的 $\delta^{13}\text{C}$ 存在差别,表明两地多环芳烃的来源不同。

二元酸单体为重要的有机物,其来源十分复杂。大气颗粒物中二元酸单体相对较高,基于其稳定碳同位素组成 $\delta^{13}\text{C}$,Pavuluri等(2011)研究表明,热带印度地区大气颗粒物碳质的二元酸单体主要来源于长距离迁移,并存在有机气溶胶的光化学过程。为了进一步了解光化学过程对二元酸单体的稳定碳同位素组成的影响,Pavuluri等(2012)选取草酸作为研究对象,于实验室 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+})\text{-UV}$ 液相系统中模拟其光化学过程,并测定了残留草酸的 $\delta^{13}\text{C}$ 。结果发现,在氢氧自由基环境中,草酸极易光解,但却并未发现明显的同位素分馏迹象;相反,在 $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+})$ 存在的环境中,残留草酸存在明显的 ^{13}C 富集。

有研究对使用 $\delta^{13}\text{C}$ 确定单体化合物的来源和贡献率的精准度提出质疑,认为应充分考虑实验过程中任何可能出现的同位素分馏等误差(Buczńska *et al.*, 2013)。稳定碳同位素在自然碳源物质之间

存在一定的交叉,生物化学过程也会影响其组成。此时应考虑到单分子技术,通过某些特定的单分子简易示踪,或者利用其他技术如后向轨迹、放射性同位素 ^{14}C 或其他稳定同位素对碳源进行辅助、联合示踪。研究已经转向标记物的稳定氢同位素组成,以区分大气颗粒物源和迁移路径(Yamamoto *et al.*, 2013; Gao *et al.*, 2014)。

3 稳定氮氧同位素的研究

3.1 铵氮同位素($\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$)

大气颗粒物氮种类丰富、来源复杂,但特定来源的氮具有特定的 $\delta^{15}\text{N}$,因此, $\delta^{15}\text{N}$ 能有效示踪大气颗粒物氮源。氨气(NH_3)作为大气中含量最大的碱性气体,是大气无机氮的主要组成(Behera *et al.*, 2013),其在对流层中主要转化为大气颗粒物中的铵盐,可以长距离传输。Kawashima等(2011)对日本秋田县采集的悬浮颗粒物(SPM)进行 $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 分析,认为水田和海洋都是当地 NH_3 的排放源,而且农业源贡献可能更大。David等(2014)利用 $\delta^{15}\text{N-NH}_3$ 表征和模拟了景观尺度上 NH_3 的来源与迁移过程,并确定了不同 NH_3 的源和通量。近年来,随着 NH_3 对反应氮(如 NH_4^+ 等)的收支贡献的增加,完善不同物质源 $\delta^{15}\text{N-NH}_3$ 的信息显得极为重要。虽然大气氮在物相改变过程中可能存在一定的分馏效应,此时仍应根据发生分馏的大小对比物源同位素比值的变化范围,确定发生的同位素分馏是否显著,并依据已经研究证实的物质相态变化伴随的同位素比值变化规律,进一步约束确定物质的来源和循环过程。综上,未来对于 $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 和 $\delta^{15}\text{N-NH}_3$ 应同时加强研究,以更好地探究大气颗粒物铵盐的来源、形成和迁移转化等过程。

3.2 硝酸盐氮氧同位素($\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 、 $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$)

硝酸盐是大气颗粒物氮的另一种存在形式,主要以 NH_4NO_3 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 等形式存在,其中 NH_4NO_3 主要存在于细颗粒物中。大气颗粒物中的硝酸盐主要是由前体物 NO_x 经过均相或非均相化学反应转化形成(Galloway *et al.*, 2008),且不同来源氮的 $\delta^{15}\text{N}$ 不同(Macko *et al.*, 1994; Moore, 1977; Pavuluri *et al.*, 2010)。因此,很多学者(Kelly *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2010)通过对大气颗粒物中 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 的研究进行大气颗粒物氮的来源示踪和贡献计算。Widory(2007)报道了巴黎城市大气颗粒物 PM_{10} 中不

同来源(包括道路交通和工业排放)的 NO_3^- 浓度及 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$,并尝试鉴别和评价各来源对 PM_{10} 中氮的贡献。而Kawashima等(2011)对日本秋田县乡村采集的SPM进行分析,测得 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 的年均均值为 $(-0.69 \pm 2.5)\text{‰}$,季节变化趋势呈现为夏低冬高。根据不同源的同位素特征,他们认为 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 的年均均值主要受机动车的排放影响,夏季趋势可能由细菌活动排放的低 ^{15}N 的氮氧化物气体促成,而冬季较高的 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 则可能由于当地煤燃烧和家庭取暖增加。一般认为,陆地人为源氮污染的影响比海洋严重,然而Beyn等(2015)研究显示,无论 NO_3^- 通量或 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$,海岸总是高于内陆地区,与传统观念相悖。而对所得结果进一步探讨分析发现,固相海盐粒子对 NO_3^- 的吸收、海船排放(NO_x 、 NO_3^-)增加可能增加海岸地区 NO_3^- 通量,而海船排放是促成海岸地区较高 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 的主要原因。

大气颗粒物中 NO_3^- 的形成极有可能与其前提物 NO_x 或 NH_3 的光化学氧化过程有关(Zhang *et al.*, 1994; Brown *et al.*, 2004; Vione *et al.*, 2006),大气氮在物质相态变化(气相向液相或固相转化)的过程中会发生氮同位素分馏。因此,不能仅从 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 的角度去探讨大气颗粒物中 NO_3^- 的全部地球化学行为。硝酸盐中的氮和氧稳定同位素组成($\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 、 $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$)经常被同时用来区分和揭示硝酸根的来源及其形成过程(Durka *et al.*, 1994; Böhlke *et al.*, 1997; Miljevic, 2003)。 $\delta^{15}\text{N}$ 确定 NO_x 的来源(Elliott *et al.*, 2007),而 $\delta^{18}\text{O}$ (或 $\Delta^{17}\text{O}$)在由 NO_x 向 NO_3^- 转化的过程中变化很大(可能与氧化过程有关),因此,可以用 $\delta^{18}\text{O}$ (或 $\Delta^{17}\text{O}$)指示硝酸盐的形成和迁移转化过程。综上所述,研究大气颗粒物中硝酸根的氮氧同位素($\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 、 $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$)组成,不仅能确定硝态氮的来源,更能对 NO_3^- 具体的形成(或路径)、迁移转化等过程进行深入的探讨(Michalski *et al.*, 2003, 2004; Savarino *et al.*, 2007; Wankel *et al.*, 2010)。

深入认识大气反应氮的来源、形成和迁移转化过程对于判定人为源排放氮沉降的影响至关重要,尤其对海洋等敏感的生态系统。Gobel等(2013)对百慕大海域采集的颗粒物及雨水样品进行硝酸根氮、氧稳定同位素组成($\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 、 $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$)分析,发现,该地颗粒物样品中的 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 总是低于或等于雨水样品,与污染严重地区相反。他们认为,

表 2 部分氮、氧稳定同位素的研究总结

Table 2 Summary of stable nitrogen and oxygen isotope in some researches

研究点	采样时间	颗粒物种类	$\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 范围(‰)	$\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 范围(‰)	$\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ 范围(‰)	参考文献
日本秋田县(乡村)	2008-04—2009-10	SPM	1.3~38.5	-4.6~4.8	-	Kawashima <i>et al.</i> 2011
韩国釜山(乡村)	2003-04—2004-04	TSP	4~32.2	1.7~21.6	-	Kundu <i>et al.</i> 2010
法国巴黎(城市)	2003-02—04 2003-06—08	PM10	-	5.3~16.1	-	Widory 2007
南极(海岸)	2001 全年	Ss-aerosol	-	-46.9~10.8	60~111	Savarino <i>et al.</i> 2007
以色列埃拉特(海湾)	2003-08—2004-11	TSP	-	-6.9~1.9	65.1~84.9	Wankel <i>et al.</i> 2010
百慕大(海岸)	2010-05 2010-06—2010-08	Aerosol	-	-12~-2	61~82	Gobel <i>et al.</i> 2013
加拿大阿尔伯特塔(工业区)	2011-03	PM2.5	-4.5~20.1	9.4~17.9	15.6~36	Proemse <i>et al.</i> 2012

气相 HNO_3 在由细模态颗粒物转化为粗模态颗粒物的过程中发生了动力学氮同位素分馏效应,使得收集到的大气颗粒物 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 低于或等于同期采集的雨水样品,考虑到百慕大地区容易受大气环流的影响,颗粒物样品 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ 的季节变化来源于 NO_x 源。冷季固相 $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ 要大于液相,而暖季二者的 $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ 没有差异,其中冷季增加的卤素非均相化学反应可能对 NO_3^- 的形成过程产生重要影响。

Proemse 等(2012)测定了加拿大阿尔伯特塔 Athabasca 油砂区(AOSR) $\text{PM}_{2.5}$ 中的 $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$,发现当地 $\text{PM}_{2.5}$ 中的硝酸盐明显富集 ^{15}N 。与此同时,该研究第一次测定了工业排放硝酸盐的氧同位素组成($\Delta^{17}\text{O}$ 和 $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$) 结果均低于一般大气硝酸盐的氧同位素组成,表现出明显的工业源特征,说明此处硝酸根的形成过程与大气中的臭氧无关。部分涉及大气颗粒物稳定氮同位素组成的研究总结见表 2。分析大气颗粒物中 NO_3^- 的氮、氧稳定同位素组成能示踪其来源和形成过程。但要更加清楚地解释这些过程,大量的基础研究工作仍然十分必要,如参与该过程的物质的稳定同位素信息,涉及到的各种物理化学反应乃至生物效应,以及当地气象要素等。

4 稳定硫同位素的研究

大气颗粒物中的主要无机水溶性离子组分硫酸盐(SO_4^{2-})集中分布在颗粒物三模态中的积聚模态(凝结模态和液滴模态),并且该组分的形成、迁移转化和清除(物理化学变化)过程与颗粒物的粒径、所处的大气环境等密切相关。胡敏等(2005)在北京地区的研究表明,硫酸盐在夏季主要分布于液滴模态($0.43\sim 1.1\ \mu\text{m}$),云水中的液相反应是 SO_2 转化的主要途径;而在冬季,硫酸盐主要分布于凝结模态($0.1\sim 0.43\ \mu\text{m}$),此时 SO_2 的非均相反应成为最重要的转化机制。Wadleigh(2004)测定了北大西洋

西海岸不同粒径(六级区分)大气颗粒物的硫同位素组成,研究表明,大气颗粒物中硫酸盐来源与颗粒物的粒径分布及所处地理位置有关,并证实硫酸盐主要来自于生物成因硫和人为释放硫。Sakata 等(2013)研究发现,在冬季盛行东北风的条件下,日本西海岸气溶胶中的 SO_4^{2-} 主要受中国北部燃煤的影响。

自然界中不同来源或形成过程的硫酸盐所含硫元素的同位素比值不同,研究大气颗粒物中无机硫同位素的变化特征,利于进一步了解大气颗粒物中硫酸盐的来源和转化机制(Guo *et al.* 2010)。刘广深等(1996)利用硫同位素研究贵阳大气颗粒物中硫的来源发现,粗颗粒的硫同位素值接近 0,可能主要来源于自然土壤的扬尘;细颗粒则相对偏负,可能是由于细颗粒的主要成分 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4HSO_4 是由大气 SO_2 转化而来。此外,他们还发现,燃煤排放的 SO_2 通量与生物源硫化物通量在时间上存在一定的消长关系,这可以作为控制颗粒物中硫来源构成的一个重要依据。Mukai 等(2001)对国内一些地区的大气颗粒物硫酸盐中的硫稳定同位素比值($\delta^{34}\text{S}$)进行了测定,发现其与当地煤的 $\delta^{34}\text{S}$ 值接近,表明当地的煤燃烧对大气中硫酸盐的形成贡献较大;各地气溶胶 SO_2 与硫酸盐间同位素分馏效应呈现夏高冬低的趋势,这说明 SO_2 的氧化路径可能与季节相关。Sinha 等(2008)运用硫同位素及相关分馏系数探讨了德国美因兹地区二次硫酸盐的形成过程及前体物二氧化硫的氧化途径。Zhang 等(2010)研究发现,浙江中部大气环境中硫酸盐气溶胶的 $\delta^{34}\text{S}$ 值的变化趋势为 $6.4\text{‰}\sim 9.8\text{‰}$,年际均值为 $8.1\text{‰}\pm 1.0\text{‰}$,并认为 SO_2 氧化成硫酸盐的主要途径为非均相氧化反应。

大气颗粒物中的硫酸盐可以分为一次硫酸盐和二次硫酸盐。针对二次硫酸盐的形成过程(或氧化

途径)测定硫酸盐的氧同位素组成($\delta^{18}\text{O}-\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\Delta^{17}\text{O}$)可以提供很多信息。进一步结合硫酸盐的硫稳定同位素组成($\delta^{34}\text{S}-\text{SO}_4^{2-}$),可以更加明确大气颗粒物中的硫酸盐的来源和形成途径等相关信息(魏英等 2015)。

Jenkins 等(2006)首次同时测定并分析了美国密西西比河东岸港口城市巴顿鲁治地区大气沉降样品中的硫氧同位素组成($\delta^{34}\text{S}-\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\delta^{18}\text{O}-\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\Delta^{17}\text{O}$)。结果发现三者之间不存在任何相关性。进一步分析 $\Delta^{17}\text{O}$ 值,得出当地 SO_2 的氧化途径由水汽态过氧化氢(H_2O_2)主导,验证了前人模拟研究的结果。此外,他们特别指出极地与中纬度地区 $\Delta^{17}\text{O}$ 值的差异,并归因为气候气象等因素。而 $\delta^{34}\text{S}-\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{SO}_4^{2-}$ 表现出区域影响和数据定量的不确定性,因此未能得出确定性的结论。同时测定三氧同位素可以验证未来模型研究的结果,而且由于存在区域差异,理想研究点的选取十分重要。Li 等(2013)对武汉市大气颗粒物进行硫、氧同位素组成($\delta^{34}\text{S}-\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\delta^{18}\text{O}-\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\Delta^{17}\text{O}$)分析,并与 Jenkins 等(2006)的研究进行对比,结果显示,两地雨水中的 pH 差异并未带来二次硫酸盐平均 $\Delta^{17}\text{O}$ 值的差异,而且与内陆中纬度地区模拟预测的结果吻合,原因为武汉市二次硫酸盐形成的途径间存在交互影响($\Delta^{17}\text{O}$ 值的稀释作用)。另外,不同于巴顿鲁治地区,武汉市受季风季节的影响, $\delta^{18}\text{O}-\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\Delta^{17}\text{O}$ 表现出微弱的季节特征。结合两地的环境污染状况,他们认为大气颗粒物污染更为严重地区的硫酸盐主要来源于金属对 S 的催化氧化(O_2)作用。

Norman 等(2006)研究了弗雷泽河谷地区海岸带和偏远内陆区采集的 $\text{PM}_{2.5}$ 样品,对硫酸盐的硫、氧同位素($\delta^{34}\text{S}-\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\delta^{18}\text{O}-\text{SO}_4^{2-}$)等进行多元线性回归分析,以确定两地白天和夜间不同的非海盐硫酸盐来源和主要变量的贡献。单独对 $\delta^{34}\text{S}-\text{SO}_4^{2-}$ 进行分析,确定了研究区 $\text{PM}_{2.5}$ 中硫酸盐的主要来源。进一步利用氧同位素($\delta^{18}\text{O}-\text{SO}_4^{2-}$)模型对硫酸盐的一次和二次途径进行定量解析,认为温哥华地区 $\text{PM}_{2.5}$ 中的非海盐硫酸盐多来自二次过程。郭照冰等(2014)根据北京地区硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 变化情况,确定大气颗粒物硫酸盐的主要贡献为燃煤排放和 SO_2 异相氧化;而硫酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 的变化范围较大,表明采样期间北京大气中 SO_2 的氧化过程相对复杂,进一步利用硫酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 的计算模型对不同氧化机制进行

估算,确定了北京市大气颗粒物二次硫酸盐的主要形成途径。

5 展望

目前,大气颗粒物中常见元素的稳定同位素值主要用于示踪大气颗粒物中相关污染物质的来源及其贡献率,对于正确地认识和有效地治理大气污染有重要意义。另外,针对当前利用稳定同位素对大气颗粒物中的组成成分及来源等方面的研究较多,而具体到应用稳定同位素对大气颗粒物的形成、迁移和转化机制等方面则研究不足。未来的研究主要从以下几方面展开:

(1)对大气颗粒物中的稳定同位素组成进行时空尺度对比分析。时间尺度上的变化,如不同季节、时刻对应的温度和光照等因素都会导致大气颗粒物中的稳定同位素组成变化;而在空间尺度上,不同地域气象等差异更容易对大气颗粒物的形成、迁移和转化产生极大影响,进而影响大气颗粒物中的稳定同位素组成。在时空尺度上对大气颗粒物中的稳定同位素进行对比分析,能够更为直接地得到大气颗粒物迁移转化机制等方面的信息。

(2)对大气颗粒物中的某一物质的元素进行多元同位素分析。大气颗粒物中的化学组分常常经过均相或非均相二次反应形成,例如硝酸盐和硫酸盐在形成过程中,不仅其本身的氮、硫元素的稳定同位素有可能发生同位素分馏,而且其中的氧同位素也会发生变化。由此,多元同位素分析能进一步揭示大气颗粒物的二次成因及其迁移转化过程信息。

(3)对大气颗粒物中的不同物质间的元素进行同位素对比分析。大气颗粒物在成核过程中发生的化学反应极为复杂,不同物质之间既可能存在协同效应,也有可能存在拮抗效应或者更为复杂的其他效应,并最终达到稳定平衡。该反应过程的直接结果是改变大气颗粒物的粒径及其化学组成,进而影响稳定同位素组成。因此,大气颗粒物中的不同物质之间的稳定同位素变化极有可能示踪大气颗粒物成核过程中发生的某些物理化学反应过程。

参考文献

- 白志鹏,游燕. 2008. 大气颗粒物污染与健康效应. 环境与健康: 河北省环境科学学会环境与健康论坛暨 2008 年学术年会论文集. 石家庄: 河北省环境科学学会.
- 白志鹏,张利文,朱坦,等. 2007. 稳定同位素在环境科学研究中的应用进展. 同位素, 20(1): 57-64.

- 成玉, 盛国英, 闵育顺, 等. 1998. 气溶胶中正构烷烃单体化合物稳定碳同位素分布特征初步研究. *环境科学*, **19**(2): 12-15.
- 戴树桂, 朱坦. 1995. 受体模型在大气颗粒物源解析中的应用和进展. *中国环境科学*, **15**(4): 252-257.
- 范雪波, 刘卫, 王广华, 等. 2011. 杭州市大气颗粒物浓度及组分的粒径分布. *中国环境科学*, **31**(1): 13-18.
- 冯银厂, 白志鹏, 朱坦. 2002. 大气颗粒物二重源解析技术原理与应用. *环境科学*, **23**(S1): 106-108.
- 郭照冰, 吴梦龙, 刘凤玲, 等. 2014. 北京大气气溶胶中硫氧稳定同位素组成研究. *中国科学: 地球科学*, **44**(7): 1556-1560.
- 胡敏, 赵云良, 何凌燕. 2005. 北京冬、夏季颗粒物及其离子成分质量浓度谱分布. *环境科学*, **26**(4): 1-6.
- 黄晓锋, 赵倩彪, 何凌燕, 等. 2010. 基于气溶胶质谱的二次有机气溶胶识别. *中国科学: 化学*, **40**(10): 1550-1557.
- 刘广深, 洪业汤. 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.
- 刘建鑫, 问鼎, 侯绿原. 2015. 大气污染物源解析技术模型及应用. *环境保护与循环经济*, **35**(1): 38-41.
- 刘永春, 贺泓. 2007. 大气颗粒物化学组成分析. *化学进展*, **19**(10): 1620-1631.
- 彭林, 白志鹏, 朱坦, 等. 2004. 应用稳定碳同位素组成特征研究环境空气中颗粒物中多环芳烃的来源. *环境科学*, **25**(S1): 16-20.
- 彭林, 沈平, 文启彬. 1998. 利用正构烷烃单分子碳同位素组成对兰州大气污染源的探讨. *沉积学报*, **16**(4): 159-162.
- 王艳红, 江洪, 余树全, 等. 2010. 硫稳定同位素技术在生态学中的应用. *植物生态学报*, **34**(2): 179-185.
- 魏英, 郭照冰, 葛鑫, 等. 2015. 硫氧同位素示踪南京北郊大气 PM_{2.5} 中硫酸盐来源. *环境科学*, **36**(4): 1182-1186.
- 吴梦龙, 郭照冰, 刘凤玲, 等. 2013. 南京地区大气气溶胶 PM_{2.5} 中稳定碳同位素组成研究. *环境科学*, **34**(10): 3727-3732.
- 熊振湖, 费学宁, 池勇志. 2003. 大气污染防治技术及工程应用. 北京: 机械工业出版社.
- 张莉, 王五一, 廖永丰. 2006. 城市空气质量健康风险评估研究进展. *地理科学进展*, **25**(3): 39-46.
- Behera SN, Sharma M, Aneja VP, et al. 2013. Ammonia in the atmosphere: A review on emission sources, atmospheric chemistry and deposition on terrestrial bodies. *Environmental Science and Pollution Research*, **20**: 8092-8131.
- Beyn F, Matthias V, Aulinger A, et al. 2015. Do N-isotopes in atmospheric nitrate deposition reflect air pollution levels. *Atmospheric Environment*, **107**: 281-288.
- Böhlke J, Erickson G, Revesz K. 1997. Stable isotope evidence for an atmospheric origin of desert nitrate deposits in northern Chile and southern California, USA. *Chemical Geology*, **136**: 135-152.
- Brown SS, Dibb JE, Stark H, et al. 2004. Nighttime removal of NO_x in the summer marine boundary layer. *Geophysical Research Letters*, **31**: 157-175.
- Buczynska A, Geypens B, Van Grieken R, et al. 2013. Stable carbon isotopic ratio measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons as a tool for source identification and apportionment: A review of analytical methodologies. *Talanta*, **105**: 435-450.
- Cachier H, Buat-Menard P, Fontugne M, et al. 1985. Source terms and source strengths of the carbonaceous aerosol in the tropics. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **3**: 469-489.
- Cachier H, Buat-Menard P, Fontugne M, et al. 1986. Long-range transport of continentally-derived particulate carbon in the marine atmosphere: Evidence from stable carbon isotope studies. *Tellus B*, **38**: 161-177.
- Cachier H. 1989. Isotopic characterization of carbonaceous aerosols. *Aerosol Science and Technology*, **10**: 379-385.
- Cao JJ, Chow JC, Tao J, et al. 2011. Stable carbon isotopes in aerosols from Chinese cities: Influence of fossil fuels. *Atmospheric Environment*, **45**: 1359-1363.
- Charlson RJ, Schwartz SE, Hales JM, et al. 1992. Climate forcing by anthropogenic aerosols. *Science*, **255**: 423-430.
- Chesselet R, Fontugne M, Buat-Ménard P, et al. 1981. The origin of particulate organic carbon in the marine atmosphere as indicated by its stable carbon isotopic composition. *Geophysical Research Letters*, **8**: 345-348.
- David FJ, Elliott EM, Gish T, et al. 2014. Examining the transport of ammonia emissions across landscapes using nitrogen isotope ratios. *Atmospheric Environment*, **95**: 563-570.
- Dockery DW, Pope CA. 1994. Acute respiratory effects of particulate air pollution. *Annual Review of Public Health*, **15**: 107-132.
- Durka W, Schulze ED, Gebauer G, et al. 1994. Effects of forest decline on uptake and leaching of deposited nitrate determined from ¹⁵N and ¹⁸O measurements. *Nature*, **372**: 765-767.
- Elliott E, Kendall C, Wankel S, et al. 2007. Nitrogen isotopes as indicators of NO_x source contributions to atmospheric nitrate deposition across the midwestern and northeastern United States. *Environmental Science & Technology*, **41**: 7661-7667.
- Fisseha R, Saurer M, Jäggi M, et al. 2009. Determination of primary and secondary sources of organic acids and carbonaceous aerosols using stable carbon isotopes. *Atmospheric Environment*, **43**: 431-437.
- Fu PQ, Kawamura K, Chen J, et al. 2012. Diurnal variations of organic molecular tracers and stable carbon isotopic composition in atmospheric aerosols over Mt. Tai in the North China Plain: An influence of biomass burning. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **12**: 8359-8375.
- Fu PQ, Kawamura K, Chen J, et al. 2015. Fluorescent water-soluble organic aerosols in the High Arctic atmosphere. *Scientific Reports*, **5**, DOI: 10.1038/srep09845.
- Galloway JN, Townsend AR, Erismann JW, et al. 2008. Transformation of the nitrogen cycle: Recent trends, questions, and potential solutions. *Science*, **320**: 889-892.

- Gao L, Zheng M, Fraser M, et al. 2014. Comparable hydrogen isotopic fractionation of plant leaf wax n-alkanoic acids in arid and humid subtropical ecosystems. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **15**: 361–373.
- Gobel AR, Altieri KE, Peters AJ, et al. 2013. Insights into anthropogenic nitrogen deposition to the North Atlantic investigated using the isotopic composition of aerosol and rainwater nitrate. *Geophysical Research Letters*, **40**: 5977–5982.
- Guillon A, Ménach KL, Flaud PM, et al. 2013. Chemical characterization and stable carbon isotopic composition of particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons issued from combustion of 10 Mediterranean woods. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **13**: 2703–2719.
- Guo Z, Li Z, Farquhar J, et al. 2010. Identification of sources and formation processes of atmospheric sulfate by sulfur isotope and scanning electron microscope measurements. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **115**, DOI: 10.1029/2009JD012893.
- Ho KF, Lee SC, Cao JJ, et al. 2006. Variability of organic and elemental carbon, water soluble organic carbon, and isotopes in Hong Kong. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **6**: 4569–4576.
- Jenkins KA, Bao H. 2006. Multiple oxygen and sulfur isotope compositions of atmospheric sulfate in Baton Rouge, LA, USA. *Atmospheric Environment*, **40**: 4528–4537.
- Kawashima H, Kurahashi T. 2011. Inorganic ion and nitrogen isotopic compositions of atmospheric aerosols at Yurijonjo, Japan: Implications for nitrogen sources. *Atmospheric Environment*, **45**: 6309–6316.
- Kelly S, Stein C, Jickells T. 2005. Carbon and nitrogen isotopic analysis of atmospheric organic matter. *Atmospheric Environment*, **39**: 6007–6011.
- Kirillova EN, Andersson A, Sheesley RJ, et al. 2013. ¹³C- and ¹⁴C-based study of sources and atmospheric processing of water-soluble organic carbon (WSOC) in South Asian aerosols. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **118**: 614–626.
- Kundu S, Kawamura K, Andreae TW, et al. 2010. Diurnal variation in the water-soluble inorganic ions, organic carbon and isotopic compositions of total carbon and nitrogen in biomass burning aerosols from the LBA-SMOCC campaign in Rondônia, Brazil. *Journal of Aerosol Science*, **41**: 118–133.
- Li X, Bao H, Gan Y, et al. 2013. Multiple oxygen and sulfur isotope compositions of secondary atmospheric sulfate in a mega-city in central China. *Atmospheric Environment*, **81**: 591–599.
- Liu G, Zhang X, Teng W, et al. 2007. Isotopic composition of organic carbon and elemental carbon in PM_{2.5} in Hangzhou, China. *Chinese Science Bulletin*, **52**: 2435–2437.
- Macko SA, Ostrom NE. 1994. Pollution studies using stable isotopes. *Proceedings of the Nutrition Society*, **58**: 973–978.
- Masalait A, Remeikis V, Garbaras A, et al. 2015. Elucidating carbonaceous aerosol sources by the stable carbon $\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$ ratio in size-segregated particles. *Atmospheric Research*, **158**: 1–12.
- Michalski G, Meixner T, Fenn M, et al. 2004. Tracing atmospheric nitrate deposition in a complex semiarid ecosystem using $\Delta^{17}\text{O}$. *Environmental Science & Technology*, **38**: 2175–2181.
- Michalski G, Scott Z, Kabling M, et al. 2003. First measurements and modeling of $\Delta^{17}\text{O}$ in atmospheric nitrate. *Geophysical Research Letters*, **30**, DOI: 10.1029/2003GL017015.
- Miljevic N. 2003. Application of environmental isotopes in evaluation of pollutants. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, **33**: 307–310.
- Miyazaki Y, Fu PQ, Kawamura K, et al. 2012. Seasonal variations of stable carbon isotopic composition and biogenic tracer compounds of water-soluble organic aerosols in a deciduous forest. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **12**: 1367–1376.
- Mkoma SL, Kawamura K, Tachibana E, et al. 2014. Stable carbon and nitrogen isotopic compositions of tropical atmospheric aerosols: sources and contribution from burning of C3 and C4 plants to organic aerosols. *Tellus B*, **66**: 969–975.
- Moore H. 1977. The isotopic composition of ammonia, nitrogen dioxide and nitrate in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, **11**: 1239–1243.
- Mukai H, Tanaka A, Fujii T, et al. 2001. Regional characteristics of sulfur and lead isotope ratios in the atmosphere at several Chinese urban sites. *Environmental Science & Technology*, **35**: 1064–1071.
- Narukawa M, Kawamura K, Li S, et al. 2008. Stable carbon isotopic ratios and ionic composition of the high-Arctic aerosols: An increase in $\delta^{13}\text{C}$ values from winter to spring. *Journal of Geophysical Research*, **113**, DOI: 10.1029/2007JD008755.
- Narukawa M, Kawamura K, Takeuchi N, et al. 1999. Distribution of dicarboxylic acids and carbon isotopic compositions in aerosols from 1997 Indonesian forest fires. *Geophysical Research Letters*, **26**: 3101–3104.
- Norman AL, Anlauf K, Hayden K, et al. 2006. Aerosol sulphate and its oxidation on the Pacific NW coast: S and O isotopes in PM_{2.5}. *Atmospheric Environment*, **40**: 2676–2689.
- Pavuluri CM, Kawamura K, Swaminathan T, et al. 2011. Stable carbon isotopic compositions of total carbon, dicarboxylic acids and glyoxylic acid in the tropical Indian aerosols: Implications for sources and photochemical processing of organic aerosols. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **116**: 597–616.
- Pavuluri CM, Kawamura K, Tachibana E, et al. 2010. Elevated nitrogen isotope ratios of tropical Indian aerosols from Chennai: Implication for the origins of aerosol nitrogen in South and Southeast Asia. *Atmospheric Environment*, **44**: 3597–3604.
- Pavuluri CM, Kawamura K. 2012. Evidence for 13-carbon en-

- richment in oxalic acid via iron catalyzed photolysis in aqueous phase. *Geophysical Research Letters*, **39**: 119–128.
- Proemse BC, Mayer B, Chow JC, et al. 2012. Isotopic characterization of nitrate, ammonium and sulfate in stack PM_{2.5} emissions in the Athabasca oil sands region, Alberta, Canada. *Atmospheric Environment*, **60**: 555–563.
- Sahan E, Brink HM, Weijers EP. 2008. Carbon in Atmospheric Particulate Matter. Netherlands: Energy, Research Centre of the Netherlands.
- 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.
- Savarino J, Kaiser J, Morin S, et al. 2007. Nitrogen and oxygen isotopic constraints on the origin of atmospheric nitrate in coastal Antarctica. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **7**: 1925–1945.
- Sinha B, Hoppe P, Huth J, et al. 2008. Sulfur isotope analyses of individual aerosol particles in the urban aerosol at a central European site (Mainz, Germany). *Atmospheric Chemistry and Physics*, **8**: 7217–7238.
- Streets DG, Gupta S, Waldhoff ST, et al. 2001. Black carbon emissions in China. *Atmospheric Environment*, **35**: 4281–4296.
- Verrilli S, Minardi I, Bulleri E, et al. 2010. PM_{2.5} size distribution and characterization by carbon isotope in Tuscany (Italy). *Chemical Engineering*, **22**: 149–154.
- Vione D, Maurino V, Minero C, et al. 2006. Photochemical reactions in the tropospheric aqueous phase and on particulate matter. *Chemical Society Reviews*, **35**: 441–453.
- Wadleigh MA. 2004. Sulphur isotopic composition of aerosols over the western North Atlantic Ocean. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, **61**: 817–825.
- Wang G, Xie M, Hu S, et al. 2010. Dicarboxylic acids, metals and isotopic compositions of C and N in atmospheric aerosols from inland China: Implications for dust and coal burning emission and secondary aerosol formation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **10**: 6087–6096.
- Wang GC, Wang PC. 2014. PM_{2.5} pollution in China and its harmfulness to human health. *Science & Technology Review*, **32**: 72–78.
- Wankel SD, Chen Y, Kendall C, et al. 2010. Sources of aerosol nitrate to the Gulf of Aqaba: Evidence from $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of nitrate and trace metal chemistry. *Marine Chemistry*, **120**: 90–99.
- Widory D. 2007. Nitrogen isotopes: tracers of origin and processes affecting PM₁₀ in the atmosphere of Paris. *Atmospheric Environment*, **41**: 2382–2390.
- Yamamoto S, Kawamura K, Seki O, et al. 2013. Influence of aerosol source regions and transport pathway on δD of terrestrial biomarkers in atmospheric aerosols from the East China Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **106**: 164–176.
- Zhang M, Wang S, Ma G, et al. 2010. Sulfur isotopic composition and source identification of atmospheric environment in central Zhejiang, China. *Science China Earth Sciences*, **53**: 1717–1725.
- Zhang Y, Sunwoo Y, Kotamarthi V, et al. 1994. Photochemical oxidant processes in the presence of dust: An evaluation of the impact of dust on particulate nitrate and ozone formation. *Journal of Applied Meteorology*, **33**: 813–824.

作者简介 李亲凯,男,1990年生,硕士研究生,主要从事大气环境科学方面的研究。E-mail: ryan_liqk@163.com
责任编辑 魏中青
