

## 稳定同位素在环境科学研究中的应用进展

白志鹏, 张利文, 朱 坦, 冯银厂

(南开大学 环境科学与工程学院, 国家环境保护城市空气颗粒物污染防治重点实验室, 天津 300071)

**摘要:** 由于稳定同位素在特定污染源中具有特定的组成, 且具有分析结果精确稳定、在迁移与反应过程中组成稳定的特点, 已被广泛应用于环境污染事件的仲裁、环境污染物的来源分析研究。本文介绍了稳定同位素分析方法、稳定同位素分馏的研究现状及其在环境科学研究中的最新应用进展。

**关键词:** 稳定同位素; 环境科学; 同位素分馏

**中图分类号:** TL99 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7512(2007)01-0057-08

## The Status of Applying Stable Isotope in the Studies of Environmental Science

BAI Zhi-peng, ZHANG Li-wen, ZHU Tan, FENG Yin-chang

(China State Environmental Protection Key Laboratory of Urban Ambient

Air Particulate Matter Pollution Prevention and Control,

College of Environmental Sciences and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

**Abstract:** The stable isotope composition is characteristic in the pollution source, and it is relatively fixed in the process of transferring and reaction. At present the precise analysis result of stable isotope ratio can be obtained easily. So the stable isotopes can be applied to the pollution affair arbitration and source study. The concept and analytical method of stable isotopes are introduced. The research status of the stable isotopes in the field of environmental science and the isotope fractionation is reviewed.

**Key words:** stable isotope; environmental science; isotope fractionation

自 Rutherford 于 1919 年发现质子、Chadwick 1932 年发现中子以后, 人们就开始了对稳定同位素的研究。尤其是 20 世纪 80 年代以后, 随着同位素质谱测试技术的改进, 大大拓宽了稳定同位素的研究领域。除了“稳定同位素地球化学”已形成一门独立的学科外, 稳定同位素技术还应用于医学、农业和环境科学等各领域。同位

素分为稳定同位素和放射性同位素 2 种。目前已发现的 106 种元素中, 稳定同位素约有 260 多种, 而放射性同位素达 1 500 种以上<sup>[1]</sup>。

作为物质同位素组成的指标, 是用于表示样品的同位素比值(重同位素与轻同位素的丰度之比)相对于一个标准物质的同位素比值的千分差<sup>[2]</sup>。

收稿日期: 2005-03-07; 修回日期: 2005-09-30

基金项目: 国家自然科学基金(20307006)、跨世纪优秀人才培养计划基金、南开大学创新基金资助项目

作者简介: 白志鹏(1969~), 男(满族), 黑龙江人, 教授(博士), 主要从事空气污染防治化学、大气室内空气污染防治、暴露评价

$$= \frac{R_{\text{样品}} - R_{\text{标准}}}{R_{\text{标准}}} \tag{1}$$

(1) 式中  $R_{\text{样品}}$  为样品的同位素比值;  $R_{\text{标准}}$  为标准样品的同位素比值。

在环境污染物来源分析中主要使用轻稳定同位素, 常见轻稳定同位素在自然界中的比值列于表 1。

表 1 常见轻同位素的自然比值

元素	符号	首要比值	标准	绝对比
氢	D	D/ H ( <sup>2</sup> H/ <sup>1</sup> H)	SMOW <sup>1)</sup>	1. 557 ×10 <sup>- 4</sup>
碳	<sup>13</sup> (C)	<sup>13</sup> C/ <sup>12</sup> C	PDB <sup>2)</sup>	1. 122 ×10 <sup>- 2</sup>
氮	<sup>15</sup> (N)	<sup>15</sup> N/ <sup>14</sup> N	Atmosphere	3. 613 ×10 <sup>- 3</sup>
氧	<sup>18</sup> (O)	<sup>18</sup> O/ <sup>16</sup> O	SMOW, PDB	2. 0052 ×10 <sup>- 3</sup>
	<sup>17</sup> (O)	<sup>17</sup> O/ <sup>16</sup> O	SMOW	3. 76 ×10 <sup>- 4</sup>
硫	<sup>34</sup> (S)	<sup>34</sup> S/ <sup>32</sup> S	SCDT <sup>3)</sup>	4. 43 ×10 <sup>- 2</sup>
氯	<sup>37</sup> (Cl)	<sup>37</sup> Cl/ <sup>35</sup> Cl	SMOC <sup>4)</sup>	~ 0. 319 78

注: 1) SMOW: Standard Mean Ocean Water 标准平均大洋水, 被定为 H、O 同位素国际标准, NBS-1A 定为相应的参考物质; 2) PDB: 美国南卡罗莱州白垩系 Peedee 组中的拟箭石被定为碳酸盐 C、O 同位素国际标准, 它同时也是碳酸盐 C、O 同位素国际参考物质; 3) SCDT: CDT(美国亚立桑那州 Canyon Diablo 陨石中之陨硫铁) 被定为硫同位素的国际标准; 4) VSMOW: Vienna SMOW, 以 1967 年 7 月 Craig H. 收集的太平洋纬度 0 , 经度 180 海域的海水作为标准水, 此数据为 IAEA 所推荐(水中 D/ H 比为 (155. 76 ±0. 05) ×10<sup>- 6</sup> , <sup>18</sup> O/ <sup>16</sup> O 比为 (2 005. 20 ±0. 45) ×10<sup>- 6</sup> ); 4) SMOC: Standard Mean Ocean Chlorine, 即标准平均大洋氯

1 稳定同位素的分析技术

稳定同位素的常规分析方法主要有: 质谱法、核磁共振谱法、气相色谱法、中子活化分析法、光谱法等<sup>[1~6]</sup>。

质谱法分析同位素是先将样品通过热电离、电子电离、激光照射电离、粒子流轰击电离、等离子体电离等处理后, 进入质谱检测器进行定量或定性分析的方法, 主要包括: 固体、气体同位素质谱、连续流质谱、激光探针质谱、离子探针质谱、电感耦合等离子体质谱、同位素比质谱分析等。质谱分析方法具有分析元素多, 分析精度高的优点, 是目前环境科学中最常用的稳定同位素分析方法。气相色谱法是利用同位素及其化合物在流动相中的不同停留时间, 对其进行分离, 之后利用热导色谱法或分子量色谱法进行定量检测的方法, 适用于测定混合物各组分的含量及氢同位素的丰度比。活化分析则是用一定能量和流强的中子、带电粒子或者高能 光子轰击待测试样, 然后测定核反应中放出的缓发辐射或者直接测定核反应中放出的瞬发辐射, 从而实现元素的定性分析与定量分析。光谱分析方法的原理是利用同位素效应造成的波长差异与光谱变化进行分析。为迎合实际应用的需求, 同位素分析技术也在不断提高分析灵敏度与精度、简化测试过程,

更新测试仪器与方法。探针质谱由于具有分析微区化、无损样品的特点成为目前同位素分析技术的热点。

2 稳定同位素的分馏

由于同位素分子之间存在着物理与化学性质的差异, 在各种地质、化学、生物过程中常常引起元素的同位素丰度涨落, 造成同位素在不同化合物或在不同物相间分布不均匀的现象。通常把这种同位素在不同物质或在不同物相间分布不均匀的现象称为同位素分馏。同位素分馏是同位素效应的一种表现。同位素间存在质量差异, 这些差异表现在原子间结合力的不同(如: <sup>12</sup> C—<sup>12</sup> C 较 <sup>13</sup> C—<sup>13</sup> C 键弱)。同位素具有不同化学反应、扩散、挥发速率。这就是同位素在化学与生物学过程中发生分馏的主要原因。同位素在两种物相之间的分馏程度可用同位素分馏系数  $\alpha_{A-B}$  定量表达:  $\alpha_{A-B} = R_A / R_B$ , 其中  $\alpha_{A-B}$  为元素中 2 个同位素在 A、B 2 个物相间的同位素分馏系数;  $R_A$  和  $R_B$  分别为元素中 2 个同位素在 A 和 B 物相中的同位素比值<sup>[2]</sup>。

在环境应用中, 同位素分馏主要影响利用稳定同位素实现定量解析污染物来源的过程。目前对于此问题的研究集中于稳定碳同位素在生

物与化学过程中的分馏。V. P. O'Malley<sup>[7]</sup>于 1994 年首次测定了环境样品中多环芳烃的稳定碳同位素组成,并认为在挥发、光照降解、生物降解作用下 2~5 环 PAHs 的稳定碳同位素组成没有明显分馏,故可以利用此项技术解析空气颗粒物中 PAHs 的来源。这种对同位素分馏的解决方式实质上是将其在允许的精度范围内忽略了。

尽管 V. P. O'Malley<sup>[8]</sup>指出大分子有机化合物在高温合成时不会引起稳定碳同位素的显著分馏,但 A. L. Norman 等<sup>[9]</sup>也指出仍需谨慎对待分馏问题,这是由于许多低环多环芳烃可能会发生同位素显著分馏。因此,若在多环芳烃来源解析中使用低碳环多环芳烃时,有必要对其在燃烧过程中的分馏进行评价。L. Mazeas 等<sup>[10]</sup>对微生物降解过程中的同位素分馏进行了研究,其结果表明,饱和烃与菲的混合物中,稳定碳同位素组成在石油的生物降解试验中是稳定的,他们由此得出结论:好氧菌生物降解过程中,烃类不会发生稳定碳同位素分馏。因此,在直链烷烃与多环芳烃的分子中,稳定碳同位素组成可用于环境中污染物质的来源识别。J. A. Hall 等<sup>[11]</sup>考察了好氧微生物降解苯酚与甲苯酸盐时稳定碳同位素分馏的情况。他们在苯酚与甲苯酸盐基质上培养假单胞菌 NCIMB 10015,在苯酚基质中培养 *Rhodococcus* sp. I<sub>1</sub> 细菌,结果显示,降解过程中,不同的细菌对基质的同位素分馏情况不同,<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C 比分别下降 0.003 7、0.005 6。表明,运用稳定同位素质量平衡方法可以检测降解过程受细菌的种群及其数量影响。L. Karen 等<sup>[12]</sup>考察了反 1,2-二氯乙烯在被 *Methylomonas Methanica* (型)和 *Methylosinus Trichosporium* OB3b (型)两种甲烷菌联合降解时碳同位素比值的变化。在对每种细菌的密闭孵化试验中,出现了残余反 1,2-二氯乙烯的<sup>13</sup>C 富集,说明存在同位素分馏现象;实验表明,型细菌的生物降解过程对 1,2-二氯乙烯碳同位素的分馏达 - 0.003 5,型为 0.006 7。

可见在运用稳定同位素进行污染物来源识别过程中,科学地解决同位素分馏问题的方法应该是尽可能地使用大环多环芳烃中的稳定碳同位素比值作为示踪手段,而且若存在生物作用过程时更需慎重。因此,建议经过分馏测试试验后,根据解析结果的精度要求再对分馏的影响作相应的调整。

### 3 稳定同位素技术在环境科学应用研究中的进展

由于稳定同位素在特定污染源中具有特定的组成,且具有分析结果精确稳定、在迁移与反应过程中组成稳定的特点,故已被广泛应用于环境污染事件的仲裁、环境污染物的来源分析中。此外,由于稳定同位素没有放射性,不会造成二次污染,人们已把环境监测用的指示剂从放射性标记物转向稳定同位素标记物。稳定同位素也在污染物质迁移转化与降解无害化过程中作为示踪剂而广泛应用。

#### 3.1 稳定同位素技术在水污染中的应用

稳定同位素技术在水污染中的应用主要集中在碳、汞、铅、硫、氮的稳定同位素,使用方法多是利用其作为示踪剂推测水体中污染源的来历,分析污染物质随时间的迁移与变化。从而达到对已发生的污染事件进行仲裁、了解污染与转化途径等目的。现将近几年的研究成果归纳如下。

Schlosser 等<sup>[13]</sup>用 D/<sup>3</sup>He 与 H<sub>2</sub><sup>18</sup>O/H<sub>2</sub><sup>16</sup>O 比值作为示踪手段推断海水中污染物质的迁移途径与停留时间。作者将这些示踪手段与 CFC 及<sup>14</sup>C 联合运用到北冰洋污染物质传输的实例中,通过 H<sub>2</sub><sup>18</sup>O/H<sub>2</sub><sup>16</sup>O 分布推断淡水与污染物质的迁移途径。

A. Jacksona 等<sup>[14]</sup>将稳定碳同位素技术引入原位降解有机污染物质矿化过程的考察中,通过对矿化过程进行传统呼吸计量法测定<sup>14</sup>C、(<sup>13</sup>C)值测定与生成总 CO<sub>2</sub> 测定,定性并定量化的描述了污染物质的矿化过程。

J. Tucker 等<sup>[15]</sup>用稳定同位素评价了污水输入 Boston 湾和比邻的 Massachusetts 湾后造成的长期影响。运用氮与硫的稳定同位素比值(<sup>15</sup>N)与(<sup>34</sup>S))识别了沉积物、有机颗粒物、藻类与动物中的这两种元素的来源。同位素数据揭示,源于污水的颗粒物与可溶性物质在研究地区普遍存在。通过对表面沉积物的(<sup>15</sup>N)值与沉积物谱线的观察可以明显发现沉积物来源于污水中的颗粒物。

G. Onstad<sup>[16]</sup>通过对河流中悬浮有机颗粒物进行稳定碳同位素分析,推测了其来源。结果显示,有机颗粒物的稳定碳同位素比值(<sup>13</sup>C)为 - 0.018 5 ~ - 0.026 4,其值与当地 C3 与 C4 植物丰度、温度与水力学特征等有关。

M. E. Bottcher 等<sup>[17]</sup>于 1997 年 4 月对深阿

拉伯海(水下 1 918 ~ 4 426 m)的 5 个采样站点进行了采样,分析了近水面沉积物的可溶性硫的同位素组成,并绘制了深度与同位素比值的关联曲线。通过研究得出结论:净硫酸盐的减少比  $[\text{SO}_4]/[\text{Cl}]$  比值的减少对残余硫酸盐的硫同位素组成影响更大。同时,氧含量最小带对可溶性硫酸盐的硫同位素组成几乎没有影响。

L. Y. Alleman 等<sup>[18]</sup>对地中海西北部的海洋颗粒物进行稳定铅同位素分析结果显示,人为源与岩石源铅有着同样重要的贡献。样品中铅同位素组成的变化是由于三组分(人为源、自然可溶性源、自然难溶性源)混合而造成的。悬浮颗粒物的铅同位素比值与沉积颗粒物的铅同位素比值近似(1.165 ~ 1.178),这说明二者起源相同。

L. Mazeas 与 H. Budzinski<sup>[19]</sup>将稳定碳同位素比值测定成功运用于 1999 年 10 月 12 日靠近法国大西洋海岸发生的 Erika 油船失事泄漏事件的仲裁中。通过分析 Erika 油船中石油与海岸沉积物中多环芳烃的稳定碳同位素组成,确定污染来自于原油泄漏。

N. Ingraham 等<sup>[20]</sup>通过对取自大峡谷南边的水上与水下样品进行氢与氧稳定同位素分析,以确定横穿大峡谷的管线对水文的影响。Rim 河北部水的 ( $\text{D}$ )较南部泉水约低 0.008(除了来自 Indian Garden 泉的水)。基于此,对 Rim 河中泄漏的污水进行了来源识别。

B. J. Smallwood 等<sup>[21]</sup>初步研究了用气相色谱-同位素质谱(GC-IRMS)确定 MTBE 的碳氢同位素组成的手段来区分 MTBE 的不同来源。

R. Kolhatkar 等<sup>[22]</sup>尝试探查了运用混合物精确稳定碳同位素分析方法考察 MTBE 的厌氧生物降解过程,并对 MTBE 自然稀释的原因进行了探讨。结果表明,厌氧生物降解是此污染点 MTBE 自然稀释的主要原因。此研究的同位素富集因数大于此前报道的厌氧生物降解过程的富集因数。

L. Megensa 等<sup>[23]</sup>对不同粒径的有机物进行了稳定碳与放射性碳的组成分析,发现细颗粒( $< 20 \mu\text{m}$ )具有较高的  $^{14}\text{C}$  含量,并且其 ( $^{13}\text{C}$ )也较高(分别为 - 0.023 与 - 0.025 6)。这说明不同粒径的有机物有不同的来源;他们对 Ems-Dollard 河口的有机沉积物来源分析认为,细颗

粒( $< 20 \mu\text{m}$ )主要来源于北海,粗颗粒则主要来源于陆上有机颗粒物。

吴敬禄等<sup>[24]</sup>认为湖泊不同营养状态下形成的湖泊碳酸盐及其有机质碳同位素组合特征具有不同的表现形式。因此,可以通过湖泊碳酸盐及其有机质同位素示踪剂考察湖泊的富营养化历史。他们的研究表明,自 1986 年以来,随着藻类养殖业及其农业耕作方式的转变,程海水环境渐渐转变成目前的中富营养化状态。

K. M. Rogers<sup>[25]</sup>用稳定碳与氮同位素信号作为示踪剂评估了 Moa Point 湾排污口处的污染状况,并对排污口关闭后动植物的恢复状况进行了监测。氮同位素比值信号是水藻与素食动物遭受污水污染的较好示踪剂,而碳同位素比值信号则对于蚌类是更好的示踪剂。排污口关闭后又监测了 9 个月,结果表明,生物体内的碳与氮的同位素组成重新恢复到排污前 3 个月的水平。

J. E. Landmeyer 等<sup>[26]</sup>用稳定铅同位素比值方法调查地下水中铅污染超标的来源。结果表明,汽油排放点处的地下水铅超标可能来源于当地水体中的物质,而非来自于汽油的排放,故可能将影响原位精确修复的目标。

周爱国等<sup>[27]</sup>在对 ( $^{15}\text{N}$ )和 ( $^{18}\text{O}$ )研究的资料中指出,在这个地区饮用水中的  $\text{NO}_3^-$  主要来自农家肥和化肥。地下水  $\text{NO}_3^-$  的 ( $^{18}\text{O}$ )值明确表明,在这个地区不存在有意义的反硝化作用。相反,由  $\text{NH}_4^+$  到  $\text{NO}_3^-$  的需氧硝化作用可导致中  $\text{NO}_3^-$  的氧 1/3 来自空气,2/3 来自水。

### 3.2 稳定同位素技术在大气污染中的应用

同位素技术作为来源解析与示踪手段也广泛应用于气态污染物质来源确定与大气颗粒物污染过程的研究。应用主要集中于碳、铅、硫的稳定同位素,研究介质主要为多环芳烃中的稳定碳同位素组成、燃煤排放的硫化物、汽油燃烧后的铅尘等。

C. McRae 等<sup>[28]</sup>的研究揭示了主要影响燃煤源多环芳烃的同位素比值的是多环芳烃形成过程中环的增大程度。为此,对于相对温和的转变过程(如低温碳化),主要的芳香产物是烷基取代 2-3 环的多环芳烃,同位素信号与它们的父族——煤的同位素信号是相似的。然而随着温度升高过程中环浓缩的增加,多环芳烃的 ( $^{13}\text{C}$ )逐渐降低,如:碳化过程(- 0.025 ~ - 0.027),汽

化过程 ( $-0.027 \sim -0.029$ ) 及燃烧过程 ( $-0.029 \sim -0.031$ )。为了阐明如何将这些区别应用到源于煤燃烧产生的多环芳烃的来源解析中,他们分析了接近低温碳化植物的土壤与植被样品。除了低温煤焦油以外,对来自交通燃油、高温碳化、可能的燃烧过程的多环芳烃从同位素比的角度进行了来源推断。

A. L. Norman 等<sup>[29]</sup>描述了对含碳气溶胶中的多环芳烃进行混合物碳同位素精确分析的一种方法。他们将包含 10~20 环多环芳烃的气溶胶样品通过高流量采样技术采集到滤膜上,之后进行溶剂萃取、气相色谱分离、在线氧化为  $\text{CO}_2$ ,最后导入同位素质谱进行分析。这一技术可以用于对大气中的多环芳烃与标准物质、城区与农村的多环芳烃的同位素组成进行比较。空气中的多环芳烃同位素组分的变化比测量的不确定性要大很多,这就使得测定的精度足以满足源解析的要求。

M. A. Mast 等<sup>[30]</sup>通过运用稳定硫同位素比值 ( $^{34}\text{S}$ ) 识别 Rocky 山降雪中可溶性硫的主要来源。对高海拔的 52 个采样点进行采样并分析样品的元素组成与硫同位素组成。对照分析结果表明,降雪中硫的来源主要有:生物性排放物、海盐气溶胶、人为源(诸如,化石燃料的燃烧、有色金属熔炼等过程)。其中,生物性排放物、海洋气溶胶与陆上尘的贡献较小,而人为源是降雪中硫的主要来源。

V. Gros 等<sup>[31]</sup>用  $\text{CO}$  浓度与其同位素组成 ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{17}\text{O}$  与  $^{18}\text{O}$ ) 描述 2000 年 8 月发生在德国 Schauland 的空气污染事件。在确定了环境背景信息后,识别并描述了 5 次污染事件。特别是  $^{14}\text{CO}$  和 ( $^{18}\text{O}$ ) 的变化有助于确定污染源的本质与起源。作者还通过一个箱式模型获取了关于污染空气的更多信息。

J. Rudolph 等<sup>[32]</sup>介绍了由交通源排放的非甲烷烷烃(NMHC)的稳定碳同位素组成。通过采样测定发现,环境 NMHC 的稳定碳同位素组成接近源组成但不完全相同。环境 NMHC 对  $^{13}\text{C}$  的富集可能是由于 NMHC 与羟基自由基的反应而导致子同位素分馏造成的。整个研究的结果都表明,城市地区环境中交通源释放的稳定碳同位素比值与其源对照而言变化很小。这也使得运用 NMHC 的稳定碳同位素组成解析其来源成为可能。

I. Renberg 等<sup>[33]</sup>通过对湖泊沉积物(尤其是每年的沉积物)中稳定铅同位素与铅浓度进行分析,对铅污染的历史进行了研究。对 31 个取自瑞典湖泊的沉积物样品首先进行强酸消化而后进行 ICP-MS 分析,发现  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  比值较高(均值为  $1.52 \pm 0.18$ ,范围  $1.28 \sim 2.01$ )。然而,由金属熔炼过程、燃煤过程、烷基铅添加至石油中所造成的大气铅污染则有一个相对较低的稳定铅比值(约为 1.2),这说明现在的湖泊沉积物中的铅并非来自这些源。研究者将铅同位素比值与浓度引入混合模型中,计算出了沉积物样本中污染物排放的铅与自然铅沉降分别的贡献,并对铅污染历史进行了描述。

T. Okuda 等<sup>[34]</sup>测定了我国北京、重庆、杭州三市大气中多环芳烃的分子与稳定碳组成。精确的 ( $^{13}\text{C}$ ) 的测定是通过 GC/C/IRMS 进行的,测定精度  $0.004 \sim 0.007$ ,准确度  $0.0 \sim 0.0004$ 。三市大气环境中的 ( $^{13}\text{C}$ ) 分别为:重庆  $-0.0229 \sim -0.0272$ 、杭州  $-0.0242 \sim -0.0268$ 、北京夏季  $-0.0211 \sim -0.0261$ ,北京冬季  $-0.0225 \sim -0.0257$ 。重庆与杭州大气中的  $^{13}\text{C}$  随着多环芳烃分子量的增加而降低。北京的情况则刚好相反。“北京”与“重庆+杭州”两种类型的差异具有统计学上的显著性( $t$  检验,  $P < 0.05$ )。重庆与杭州的多环芳烃同位素组成趋势与来自流化床燃煤产生的颗粒物的组成趋势相似。北京的情况则与机动车排放尾气中的多环芳烃的情况相似。根据观察结果作者得出结论:北京大气中的多环芳烃主要来源于机动车的排放,而重庆与杭州的则来自燃煤过程。

T. Okuda 等<sup>[35]</sup>对取自日本 Chidorigafuchi 护城河 50 cm 深处的沉积核状物进行了精确的稳定碳同位素和分子组成分析后发现,沉积物中 ( $^{13}\text{C}$ ) 为  $-0.0230 \sim -0.0269$ ,不同核状沉积物中多环芳烃的平均 ( $^{13}\text{C}$ ) 为  $-0.0240 \sim -0.0255$ 。沉积物表面比沉积物内核的 ( $^{13}\text{C}$ ) 较大, $^{13}\text{C}$  比重较高。结果分析表明,自 1990 年以来,底泥沉积物中多环芳烃受到机动车尾气影响较大;通过对多环芳烃化学组成与同位素组成的 2 维分析,可以获得有机污染源物的更详尽的认识。

C. Sun 等<sup>[36]</sup>基于以前研究的结论(热转化过程残存的挥发性有机物——多环芳烃的稳定碳同位素组成与其父族相似),并用稳定碳同位

素组成识别污染地区煤源多环芳烃的来源。多环芳烃与烷基苯及萘 ( $^{13}\text{C}$ ) 约为  $-0.028 \sim -0.030$  相比其同位素组成较为多变,且主要来源于燃料的利用。脂肪烃的同位素组成确证了其石油起源,并表明石油已被生物降解。对于来源于煤的 3-6 环多环芳烃其 ( $^{13}\text{C}$ ) 较负,约为  $-0.025 \sim -0.026$ 。利用其同位素组成的差异可对煤源多环芳烃的来源进行详细识别。

彭林等<sup>[37]</sup>用稳定碳同位素组成特征研究环境空气颗粒物中多环芳烃的来源。研究认为:在非采暖季,乌鲁木齐市环境空气颗粒物中多环芳烃的污染是以煤的炭化和燃烧为主的复合型污染;郑州市是以机动车尾气和煤的炭化及燃烧为主的复合型污染。

### 3.3 稳定同位素技术在土壤污染中的应用

土壤是许多重金属类污染物质重要的汇,同时土壤又与地表的植被、大气的沉降、地表径流的污染密切相关,故污染物与污染形式复杂多样,来源探究更加困难。铅、碳等的稳定同位素作为示踪手段研究土壤污染源的研究具有独特的优点。

由于  $\text{C}_3$ 、 $\text{C}_4$  植物(根据固定  $\text{CO}_2$  的不同方式分)具有不同的 ( $^{13}\text{C}$ ) 范围,利用这一特征,CHANG Po-neng 等<sup>[38]</sup>考查了台湾中部 Ta-Ta-Chia (塔塔加) 高山地区植被的变化情况。表层土壤有机质的 ( $^{13}\text{C}$ ) 与覆盖其上的植物的 ( $^{13}\text{C}$ ) 相近,说明近几十年来各植物群落控制的边界未发生变化;草地土壤内有机质随深度而变得更负,说明草地植被已经发生  $\text{C}_4$  植物取代  $\text{C}_3$  植物的变化;林地土壤有机质的 ( $^{13}\text{C}$ ) 随土壤深度发生较大变化,说明林地未发生明显植被统治物种的变化。草地植被的变化可能来自于自然的森林大火或者是人为施加的对于自然环境的干扰。

铅同位素比值可以明确指认出其来源。M. B. Rabinowitz<sup>[39]</sup>最近对上世纪美国几个州的冶炼厂附近土壤样本中铅同位素的组成进行了分析,结果表明虽然铅冶炼厂已经关闭多年,但目前旧址附近土壤中的铅仍是当初冶炼厂污染造成的。J. M. Kaste<sup>[40]</sup>等通过采集并分析土壤样本中铅同位素组成,考察了大气铅沉降进入土壤后由地表深入深土层的迁移过程,同时识别了土壤中铅污染的主要来源以及污染状况的时间变化趋势。

苑金鹏等<sup>[41]</sup>通过分析天津市不同功能区土壤中多环芳烃的稳定碳同位素组成特征,简要识别了其来源,研究表明,研究区内化石燃料燃烧产物的干-湿沉降是土壤 PAHs 的最主要来源之一,其它可能的来源有污水携带的油污、农作物茎秆及薪柴不完全燃烧产物等。他们还运用稳定碳同位素组成的二元复合数值模型对不同来源 PAHs 的相对贡献率进行了估算。

## 4 结 语

稳定同位素已被广泛应用于环境污染物的来源分析中,在稳定碳同位素解析多环芳烃的来源、稳定氮同位素解析湖泊沉积物中有机物来源等方面已经有较成功的应用;通过对铅同位素的分析测定,可以识别环境介质中的不同铅污染来源。稳定同位素在环境研究中的应用对于污染物质来源认识模糊、环境仲裁缺乏依据以及对污染物质迁移转化过程缺乏了解等问题的解决起到了积极的作用。

今后应在以下两方面继续开展研究:(1) 拓宽同位素应用的范围,将更多可用的稳定同位素应用到环境研究之中,将其应用拓展到更多的环境科学研究领域和目标污染物中;(2) 建立和完善相应的定量源解析模型,提高来源解析的准确度,减少不确定性。

## 参考文献:

- [1] 郑永飞,陈江峰,编著. 稳定同位素地球化学: 中国科学院研究生教学丛书[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 21-38.
- [2] 郑淑惠, 编著. 稳定同位素地球化学分析[M]. 北京: 北京大学出版社, 1986. 309-356.
- [3] 张伟明, 编著. 稳定核素的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1983: 46-67.
- [4] 赵墨田, 编著. 稳定同位素分析法[M]. 北京: 科学出版社, 1985: 13-120.
- [5] 李冰, 杨红霞. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)技术在地学研究中的应用[J]. 地学前缘, 2003, 10(2): 367-378.
- [6] 丁梯平. 稳定同位素测试技术与参考物质研究现状及发展趋势[J]. 岩矿测试, 2002, 21(4): 291-300.
- [7] O'MALLEY VP, ABRAJANO Jr TA, HELLOU J. Determination of the Ratios of Individual PAH From Environmental Samples: Can PAH Sources

- be Apportionated? [J]. *Organic Geochemistry*, 1994, 21: 809-822.
- [8] O'MALLEY VP, BURKE RA, SCHLOTZHAUER WS. Using GC-MS/Combustion/IRMS to Determine the  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  Ratios of Individual Hydrocarbons Produced From the Combustion of Biomass Materials—Application to the Biomass Burning[J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 27: 567-581.
- [9] NORMAN AL, HOPPER JF, BLANCHARD P, et al. The Stable Carbon Isotope Composition of Atmospheric PAHs [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, 33: 2 807-2 814.
- [10] MAZEASA L, BUDZINSKIA H, RAYMOND N. Absence of Stable Carbon Isotope Fractionation of Saturated and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons During Aerobic Bacterial Biodegradation [J]. *Organic Geochemistry*, 2002, 33: 1 259-1 272.
- [11] HALL JA, KALIN RM, LARKIN MJ, et al. Variation in Stable Carbon Isotope Fractionation During Aerobic Degradation of Phenol and Benzoate by Contaminant Degrading Bacteria[J]. *Organic Geochemistry*, 1999, 30: 801-811.
- [12] KAREN L, MARR JM, JOHNSON CA, et al. Stable Carbon Isotope Fractionation of Trans-1,2-dichloroethylene During Co-metabolic Degradation by Methanotrophic Bacteria[J]. *Chemical Geology*, 2003, 195: 59-67.
- [13] SCHLOSSER P, BAYERC R, BONISCHA G, et al. Pathways and Mean Residence Times of Dissolved Pollutants in the Ocean Derived From Transient Tracers and Stable Isotopes [J]. *The Science of the Total Environment*, 1999, 237/238: 15-30.
- [14] JACKSON A, PARDUEB J. Quantifying the Mineralization of Contaminants Using Stable Carbon Isotope Ratios [J]. *Organic Geochemistry*, 1999, 30: 787-792.
- [15] TUCKER J, SHEATS N, GIBLIN AE, et al. Using Stable Isotopes to Trace Sewage-derived Material Through Boston Harbor and Massachusetts Bay [J]. *Marine Environmental Research*, 1999, 48: 353-375.
- [16] ONSTAD G, CANFIELD DE, QUAY PD, et al. Sources of Particulate Organic Matter in Rivers From the Continental USA: Lignin Phenol and Stable Carbon Isotope Compositions [J]. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 2000, 64(20): 3 539-3 546.
- [17] BOTTCHER ME, SCHALE H, SCHNETGER B, et al. Stable Sulfur Isotopes Indicate Net Sulfate Reduction in Near-surface Sediments of the Deep Arabian Sea [J]. *Deep-Sea Research II*, 2000, 47: 2 769-2 783.
- [18] ALLEMAN LY, HAMELIN B, VERON AJ, et al. Lead Sources and Transfer in the Coastal Mediterranean: Evidence From Stable Lead Isotopes in Marine Particles [J]. *Deep-Sea Research II*, 2000, 47: 2 257-2 269.
- [19] MAZEAS L, BUDZINSKI H. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  Ratio Measurement in Petroleum and Marine Sediments Application to Standard Reference Materials and Sediment Suspected of Contamination From the Erika Oil Spill [J]. *Journal of Chromatography A*, 2001, 923: 165-176.
- [20] INGRAHAM N, ZUKOSKY K, KREAMER DK. Application of Stable Isotopes to Identify Problems in Large-Scale Water Transfer in Grand Canyon National Park [J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35: 1 299-1 302.
- [21] SMALLWOOD BJ, TURK JT, INGERSOLL GP, et al. The Use of Stable Isotopes to Differentiate Specific Source Markers for MTBE [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35: 3 303-3 313.
- [22] KOLHATKAR R, KUDER T, PHILIPP, et al. Use of Compound-Specific Stable Carbon Isotope Analyses to Demonstrate Anaerobic Biodegradation of MTBE in Groundwater at a Gasoline Release Site [J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 5 139-5 146.
- [23] MEGENSA L, PLICHT JVD, LEEUW JWD, et al. Stable Carbon and Radiocarbon Isotope Compositions of Particle Size Fractions to Determine Origins of Sedimentary Organic Matter in an Estuary [J]. *Organic Geochemistry*, 2002, 33: 945-952.
- [24] 吴敬禄, 王苏民. 云南程海富营养化过程的碳氢稳定同位素示踪 [J]. *第四纪研究*, 2003, 23(5): 557-564.
- [25] ROGERS KM. Stable Carbon and Nitrogen Isotope Signatures Indicate Recovery of Marine Biota from Sewage Pollution at Moa Point, New Zealand [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2003, 46:

- 821-827.
- [26] LANDMEYER JE, BRRDLEY PM, BULLEN TD. Stable Lead Isotopes Reveal a Natural Source of High Lead Concentrations to Gasoline-contaminated Groundwater [J]. Environmental Geology, 2003, 45: 12-22.
- [27] 周爱国, 陈银琢, 蔡鹤生, 等. 水环境硝酸盐氮污染研究新方法—— $^{15}\text{N}$  和  $^{18}\text{O}$  相关法[J]. 地球科学——中国地质大学学报, 2003, 28(2): 219-224.
- [28] MCRAE C, SUN CG, SNAPE CE, et al.  $^{13}\text{C}$  Values of Coal-derived PAHs From Different Processes and Their Application to Source Apportionment[J]. Organic Geochemistry, 1999, 30: 881-889.
- [29] NORMAN AL, HOPPER JF, BLANCHARD P, et al. The Stable Carbon Isotope Composition of Atmospheric PAHs [J]. Atmospheric Environment, 1999, 33: 2 807-2 814.
- [30] MAST MA, TURK JT, ZNGERSOLL GP, et al. Use of Stable Sulfur Isotopes to Identify Sources of Sulfate in Rocky Mountain Snowpacks [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35: 3 303-3 313.
- [31] GROS V, OCKEL PJ, BRENNINKMEIJER CA M, et al. Characterization of Pollution Events Observed at Schauinsland, Germany, Using CO and Its Stable Isotopes [J]. Atmospheric Environment, 2002, 36: 2 831-2 840.
- [32] RUDOLPH J, CZUBA E, NORMANB AL, et al. Stable Carbon Isotope Composition of Non-methane Hydrocarbons in Emissions From Transportation Related Sources and Atmospheric Observations in an Urban Atmosphere[J]. Atmospheric Environment, 2002, 36: 1 173-1 181.
- [33] RENBERG I, BRANNVALL ML, BINDLER R, et al. Stable Lead Isotopes and Lake Sediments——a Useful Combination for the Study of Atmospheric Lead Pollution History[J]. The Science of the Total Environment, 2002, 292: 45-54.
- [34] OKUDA T, KUMATA H, NARAOKA H, et al. Origin of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Chinese Cities Solved by Compound-Specific Stable Carbon Isotopic Analyses [J]. Organic Geochemistry, 2002, 33: 1 737-1 745.
- [35] OKUDA T, KUMATA H, NARAOKA H, et al. Vertical Distributions and  $^{13}\text{C}$  Isotopic Compositions of PAHs in Chidorigafuchi Moat Sediment, Japan [J]. Organic Geochemistry, 2002, 33: 843-848.
- [36] SUN CG, SNAPE CE, McRae C, et al. Resolving Coal and Petroleum-derived Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Some Contaminated Land Samples Using Compound-specific Stable Carbon Isotope Ratio Measurements in Conjunction With Molecular Fingerprints[J]. Fuel, 2003, 82: 2 017-2 023.
- [37] 彭林, 白志鹏, 朱坦, 等. 应用稳定碳同位素组成特征研究环境空气颗粒物中多环芳烃的来源[J]. 环境科学, 2004, 25(1 增刊): 17-21.
- [38] CHANG Po-neng, WANG Ming-kuang, CHIU Chi-yu, et al. Changes in the Grassland-Forest Boundary at Ta-Ta-Chia Long Term Ecological Research (LTER) Site Detected by Stable Isotope Ratios of Soil Organic Matter[J]. Chemosphere, 2004, 54: 217-224.
- [39] RABINOWITZ MB. Lead Isotopes in Soils Near Five Historic American Lead Smelters and Refineries [J]. Science of the Total Environment, 2005, 346: 138-148.
- [40] KASTE JM, ANDREW J. Friedland and Stefan Sturup. Using Stable and Radioactive Isotopes to Trace Atmospherically Deposited Pb in Montane Forest Soils [J]. Environmental Science and Technology, 2003, 37: 3 560-3 567.
- [41] 苑金鹏, 钟宁宁, 吴水平. 土壤中多环芳烃的稳定碳同位素特征及其对污染源示踪意义[J]. 环境科学学报, 2005, 25(1): 81-85.