中国科学: 化学 2019 年 第 49 卷 第 2 期: 399 ~ 408
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
论 文

# 修正的铅锶同位素混合模型定量解析大气$PM_{2.5}$的来源

张云峰[1,2,3], 于瑞莲[1], 王珊珊[1], 胡恭任[1*], 孙境蔚[1,2,3], 张棕巍[1]

1. 华侨大学环境科学与工程系, 厦门 361021
2. 泉州师范学院资源与环境科学学院, 泉州 362000
3. 福建省新型污染物生态毒理效应与控制重点实验室, 莆田 351100
*通讯作者, E-mail: grhu@hqu.edu.cn

收稿日期: 2018-05-09; 接受日期: 2018-08-28; 网络版发表日期: 2018-11-05
国家自然科学基金(编号: 21477042, 21377042)、福建省自然科学基金(编号: 2016J01065)、福建省新型污染物生态毒理效应与控制重点实验室开放实验(编号: PY16006, PY17003)和泉州市科技局科技计划(编号: 2018Z020)资助项目

**摘要** 本文在2014年3月至2015年1月采集了泉州市城区5个采样点的大气$PM_{2.5}$样品, 并同步采集泉州市主要大气$PM_{2.5}$潜在污染源样品. 采用电感耦合等离子质谱(ICP-MS)和热电离质谱(TIMS)分析样品中铅、锶含量及铅、锶同位素的组成, 利用铅、锶二元同位素示踪了大气$PM_{2.5}$的污染来源. 结果表明, 泉州市大气$PM_{2.5}$主要来自建筑尘、交通源、燃煤尘、垃圾焚烧厂飞灰和土壤扬尘. 通过对传统的同位素混合模型计算方法的修正, 尝试解决"二元同位素混合模型"无法定量解析3个以上$PM_{2.5}$潜在污染源的问题. 根据修正的同位素混合模型计算采样期间大气各个$PM_{2.5}$潜在污染源的平均贡献率, 分别为建筑尘(23.3%~35.4%)、交通源(22.4%~52.9%)、燃煤尘(10.1%~24.1%)、垃圾焚烧飞灰(2.1%~4.8%)和土壤扬尘(2.1%~14.5%), 表明该修正方法具有一定的应用价值.

**关键词** 铅锶同位素, $PM_{2.5}$, 来源, 同位素混合模型

## 1 引言

$PM_{2.5}$粒径小、吸附性强、组成复杂、性质多样, 可携带重金属、硫酸盐、病毒等有害物质, 对人体健康构成直接威胁[1]. 近年我国雾霾天气频发, 引起政府和学者对大气$PM_{2.5}$污染问题的广泛关注. 大气$PM_{2.5}$源解析研究已成为当前$PM_{2.5}$污染防治的重要课题之一.

铅、锶同位素比值与其迁移转化过程中的物理化学参数无关, 外界条件改变对其同位素组成特征影响不大[2], 铅、锶同位素具有特殊的"指纹"特征, 可用于物质来源识别. 1970年, Chow[3]应用铅同位素示踪技术成功识别了汽车尾气对周边环境的污染. 近年来, 电感耦合等离子质谱(ICP-MS)和热电离质谱(TIMS)等仪器分析方法的出现, 大大促进了铅、锶同位素示踪技术的应用发展. 目前, 铅、锶同位素示踪技术已广泛应用于大气[4~8]、土壤[9~11]、水体沉积物[12,13]等环境介质中污染源的识别研究.

大气颗粒物源解析研究中, 同位素示踪技术的应

引用格式: Zhang Y, Yu R, Wang S, Hu G, Sun J, Zhang Z. Quantitative analysis of sources of $PM_{2.5}$ by modified lead, strontium isotope mixing model. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 399–408, doi: 10.1360/N032018-00109

© 2018 《中国科学》杂志社 

用仍以污染源的定性识别为主, 利用铅、锶同位素定量解析大气颗粒物污染来源的研究还较为少见. 为利用同位素示踪技术定量解析污染来源, Phillips等[14,15]提出了同位素混合模型. 根据该模型, 二元同位素(如铅和锶)系统能定量解析3个污染源. 当潜在污染源数量为$n$时, 需要采用$n-1$元同位素系统才能解析各源贡献率. 当前$PM_{2.5}$来源复杂, 使得该模型的应用受到极大限制. 本文利用泉州市大气$PM_{2.5}$及潜在污染源的铅、锶组成特征, 对大气$PM_{2.5}$污染来源进行定性识别, 并尝试对传统同位素混合模型的计算方法进行修正, 利用修正模型定量解析各大气$PM_{2.5}$潜在污染源的贡献率, 以期为今后同位素混合模型定量解析多个污染源提供新方法.

## 2 材料与方法

### 2.1 采样方法

#### 2.1.1 大气$PM_{2.5}$样品的采集

考虑功能区分布、区域主导风向和人口密集程度, 在泉州市中心城区布置5个$PM_{2.5}$采样点(背景点1个、商业居住区3个、居住工业混合区1个). 各采样点位详细信息见表1.

采样时间为: 春季(2014年3~4月), 夏季(2014年7月), 秋季(2014年10月)和冬季(2015年1月), 每天同步、连续采集5个采样点的$PM_{2.5}$样品23 h (08:00~次日7:00), 剔除降雨等天气影响样品, 共获得有效$PM_{2.5}$样品136个. 采样仪器为武汉天虹TH-150型中流量采样器, 采样流量为100 L $min^{-1}$. 滤膜为聚丙烯纤维滤膜(PPFs, $\phi$90 mm), 采样前后所有滤膜经恒温恒湿平衡24 h (温度为25℃, 相对湿度为50%)后于电子天平(T-114 型, Sartorius 公司, 德国)称重. 大气$PM_{2.5}$浓度测定根据HJ618-2011《环境空气$PM_{10}$和$PM_{2.5}$的测定重量法》要求进行. 所有$PM_{2.5}$样品均用聚乙烯自封袋密封并于−18℃下冷冻保存.

#### 2.1.2 大气$PM_{2.5}$潜在污染源样品的采集

参照鲁斯唯等[16]有关福建省大气污染物排放清单的研究结论, 结合泉州市经济发展状况, 考察泉州区域内企业分布特点, 并考虑污染源与研究区域的距离及方位关系, 采集如下9类大气$PM_{2.5}$潜在污染源样品. (1) 燃煤尘(TPP), 采集泉州某热电厂使用的两种电煤对应的飞灰样品, 共2个. (2) 建筑施工场路面尘($CD_g$), 采集市区在建工程施工场路面尘样, 共19个. (3) 水泥样($CD_c$), 选取上述19个施工场在用水泥样品, 共10个(共8个品牌). (4) 水泥厂尘样(CP), 选择距研究区域最近的泉州某水泥厂(距研究区域约69 km), 采集破碎和煅烧工段除尘设备飞灰样品, 共2个. (5) 钢铁尘(SP), 采集泉州某钢铁厂烧结、炼铁和炼钢3个工段除尘设备飞灰样品, 共3个. (6) 垃圾焚烧飞灰(MSWI), 采集研究区域周边3个垃圾焚烧发电厂除尘器内飞灰样品, 共3个. (7) 隧道尘(TD), 采集了连接市区与周边区县的两个交通隧道(坪山隧道和东海隧道)路面尘样品, 共2个. (8) 汽车尾气尘(VE), 采集汽油车排气管积灰样品3个($VE_g$), 柴油车排气管积灰样品2个($VE_d$), 共5个. (9) 土壤扬尘(soil), 采集本地土壤母质层样品, 共5个.

大气$PM_{2.5}$潜在污染源样品于实验室经巴柯分级仪处理, 装入聚乙烯自封袋密封并于−18℃下保存.

### 2.2 分析方法

#### 2.2.1 大气$PM_{2.5}$样品分析

(1) 铅、锶含量分析. 取1/8张滤膜用陶瓷剪刀剪碎, 置于50 mL聚四氟乙烯坩埚中, 加入0.8 mL $HNO_3$ (MOS级)及1~2滴HF (MOS级)溶液, 旋紧盖子后于130℃烘箱内加热5 h, 取出坩埚, 旋松盖子以赶走易挥

**表 1** 采样点情况描述

**Figure 1** Specific description of the sampling sites

| 采样点类型 | 站点编号 | 纬度 | 经度 | 采样高度 | 站点描述 |
|---|---|---|---|---|---|
| 背景点 | BG | 24°56′12.4″ N | 118°35′43.9″ E | 约7 m | 清源街道环山村某民房屋顶 |
| 商业居住区 | RD1 | 24°54′22.4″ N | 118°35′34.8″ E | 约9 m | 九一街中国银行办公楼屋顶 |
| 商业居住区 | RD2 | 24°54′02.5″ N | 118°36′15.2″ E | 约24 m | 丰泽新村某居民楼屋顶 |
| 商业居住区 | RD3 | 24°55′08.9″ N | 118°39′01.5″ E | 约10 m | 城东街道东辅路某民房屋顶 |
| 居住工业混合区 | ID | 24°52′19.9″ N | 118°33′52.0″ E | 约12 m | 清濛工业园区某企业办公楼屋顶 |

发有机物; 再次旋紧盖子于180℃烘箱内加热12 h; 冷却后取出坩埚在电热板上蒸干并向坩埚中加入0.5 mL $HNO_3$ (MOS级)继续蒸至全干; 向坩埚内加入0.2 mL (50 μg/mL) Rh内标液, 并加入0.3 mL $HNO_3$及0.1 mL超纯水, 将坩埚再次置于140℃烘箱内加热5 h, 冷却后用超纯水定容至2 mL. 用ICP-MS测定铅、锶元素含量.

(2) 铅同位素分析. 取1/8张滤膜用陶瓷剪刀剪碎, 置于10 mL聚丙烯离心管中, 加入0.5 M的$HNO_3$ (MOS, 预先加热) 5 mL, 放超声仪中水浴(70℃左右) 30 min, 趁热过滤, 用5%硝酸清洗离心管2~3次(约2 mL/次), 冲洗液一并倒入漏斗过滤, 最后定容至50 mL; 吸取5 mL液体转移到15 mL聚四氟乙烯瓶中, 置于180℃电热板蒸干, 加入1 mL盐酸再蒸干, 加1 mL氢溴酸溶解后转入离心管中, 待分离; 取离心管上层清液过预处理的分离柱(强碱性阴离子树脂0.1 mL, 用1 mL0.3 mol/L硝酸淋洗8遍, 二次水淋洗1遍后用氢溴酸平衡交换柱), 流干后, 用氢溴酸淋洗, 1 mL 7.2 mol/L的盐酸接Pb溶液后, 所得液体4℃条件下保存以备测定. 用ICP-MS测定铅同位素比值.

(3) 锶同位素分析. 取1/8张滤膜用陶瓷剪刀剪碎, 使用硝酸和氢氟酸溶样, 加热2~3 d, 蒸干, 加入1.5 mL水, 稍加热后转入离心管中离心后上柱分离; 采用阳离子树脂, 柱长为20 cm, 内径为0.3 cm. 树脂采用6 M盐酸活化, 加水洗至中心, 样品上柱. 分离步骤: 上柱流干后, 1.75 M盐酸2 mL-5 mL-5 mL-5 mL-5 mL-5 mL-5 mL; 3 M盐酸1.5 mL-5.5 mL (接Sr), 电热板蒸干; 根据样品分离情况, 可重复分离1次. 锶同位素点样: 锶同位素采用单铼带测量. 将制好的样品加入1滴高纯水溶解, 点于铼带上. 加电流至1 A左右, 直至蒸干. 全部样品分3~4次点完, 每次2~5 μL. 待全部样品点完蒸干后, 加1滴发射剂, 保持电流为1 A, 直至蒸干. 最后缓慢加电流至2 A, 维持3~5 s后降至零. 质谱测量: 采用静态多接收方式测量, 测定过程中的分馏效应采用$^{88}Sr/^{86}Sr$= 8.375219进行矫正.

### 2.2.2 大气$PM_{2.5}$潜在污染源样品分析

大气$PM_{2.5}$潜在污染源样品由核工业北京地质研究院分析测试研究中心分析, 利用ICP-MS分析铅、锶元素含量, TIMS分析测定铅、锶同位素比值. 分析测定方法详见文献[17].

## 2.3 同位素混合模型

Phillips等[18]提出了同位素混合模型, 并应用于植物用水来源(plant water use)、土壤营养元素输入源、大气颗粒物和食物中C、N元素溯源的研究. 模型表达式如下所示:

$$\delta_m^1 = f_a\delta_a^1 + f_b\delta_b^1 + f_c\delta \tag{1}$$

$$\delta_m^2 = f_a\delta_a^2 + f_b\delta_b^2 + f_c\delta_c^2 \tag{2}$$

$$1 = f_a + f_b + f_c \tag{3}$$

式(1)和(2)中$\delta$表示样品的同位素比值信号, 上标1和2表示两种不同的同位素比值信号(如Pb同位素比值和Sr同位素比值); 下标$a$、$b$、$c$和$m$分别表示源$a$、源$b$、源$c$和混合物$m$; $f_a$、$f_b$和$f_c$分别代表3种不同源的混合比例. 该模型的使用前提是各个大气$PM_{2.5}$潜在污染源有相似的元素含量(如Pb和Sr), 然而大气$PM_{2.5}$潜在污染源通常不满足该前提, 本文的各潜在污染源的Pb、Sr含量也有较大的差异. 为解决该问题, Phillips等[18]提出了包含元素浓度权重的同位素混合模型(concentration-weighted mixing model):

$$\begin{aligned}&(R_{x,\mathrm{Pb}} - R_{m,\mathrm{Pb}})[\mathrm{Pb}]_x f_{x,m} + (R_{y,\mathrm{Pb}} - R_{m,\mathrm{Pb}})\\&[\mathrm{Pb}]_y f_{y,m} + (R_{z,\mathrm{Pb}} - R_{m,\mathrm{Pb}})[\mathrm{Pb}]_z f_{z,m} = 0\end{aligned} \tag{4}$$

$$\begin{aligned}&(R_{x,\mathrm{Sr}} - R_{m,\mathrm{Sr}})[\mathrm{Sr}]_x f_{x,m} + (R_{y,\mathrm{Sr}} - R_{m,\mathrm{Sr}})\\&[\mathrm{Sr}]_y f_{y,m} + (R_{z,\mathrm{Sr}} - R_{m,\mathrm{Sr}})[\mathrm{Sr}]_z f_{z,m} = 0\end{aligned} \tag{5}$$

$$f_{x,m} + f_{y,m} + f_{z,m} = 1 \tag{6}$$

其中, $R_{i,\mathrm{Pb}}$和$R_{i,\mathrm{Sr}}$ ($i$=$m$, $x$, $y$和$z$)分别表示$PM_{2.5}$、源$x$、源$y$和源$z$的$^{206}Pb/^{207}$和$^{87}Sr/^{86}Sr$比值; $[\mathrm{Pb}]_i$、$[\mathrm{Sr}]_i$ ($i$=$m$, $x$, $y$和$z$)分别表示源$x$、源$y$和源$z$中Pb和Sr的含量; $f_{x,m}$、$f_{y,m}$和$f_{z,m}$分别代表源$x$、源$y$和源$z$对$PM_{2.5}$的贡献率.

式(4)~(6)所示同位素混合模型为二元同位素混合模型, 可利用源汇中的Pb、Sr同位素比值和Pb、Sr含量求解3个潜在污染源的质量混合比. 当待解析的潜在污染源个数多于3个时, 将无法求出唯一解. 为此, 本文尝试提出在仅有Pb、Sr二元同位素信息的情况下确定多个(3个以上)大气$PM_{2.5}$潜在污染源贡献率的修正计算方法, 方法描述如下:

3个潜在污染源$x$、$y$、$z$的$^{206}Pb/^{207}$-$^{87}Sr/^{86}Sr$关系如图1所示. 三角形ABC的3个顶点分别代表3种潜在污染源, 图中实心小三角形为三者的混合点. 显然在有$n$个

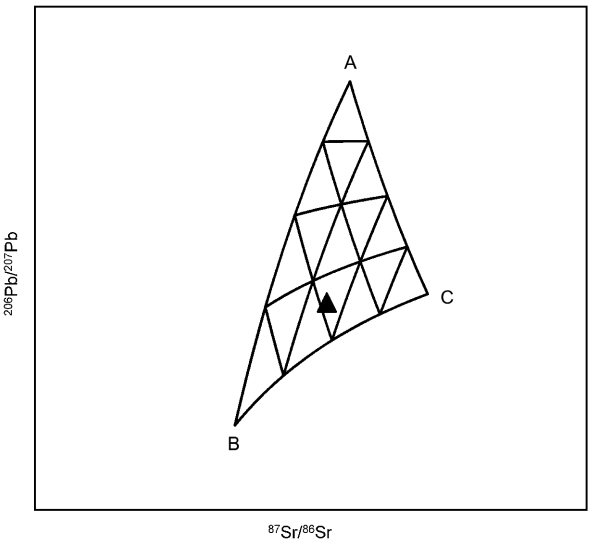


**图 1** $^{206}Pb/^{207}Pb$-$^{87}Sr/^{86}Sr$二元同位素混合示意图

**Figure 1** Mixing triangles for $PM_{2.5}$ based on Pb, Sr isotopic compositions.

潜在污染源的情况下($n$>3), 将会形成一个以$n$个源为顶点的$n$边型. 那么, 任意3个顶点将构成一个三角形, 共可确定$k(C_n^3)$个不同的三角形. 对构成三角形的3个潜在污染源分别利用式(4)~(6)计算各源对大气$PM_{2.5}$的贡献率, 然后根据$k$次计算结果对每个潜在污染源的贡献率进行求和, 得出每个潜在污染源的累积贡献率, 最后对$n$个潜在污染源各自的累积贡献率大小进行加权计算各源的最终贡献率. 简单的计算过程如下:

由于共有$n$个潜在污染源, 因此每个潜在污染源将会进行$l(C_{n-1}^2))$次混合计算. 假设潜在污染源$S_i$ ($i$=1, 2, 3, ⋯$n$)的$l$次贡献率为$f_{i,j}$ ($j$=1, 2, 3, ⋯$l$), 计算各源累积贡献率$f_i = \sum_{j=1}^{l} f_{i,j}$, ($i$=1, 2, 3, ⋯$n$). 根据$f_i$采用式(7)求各源的最终贡献率:

$$F_i = \frac{f_i}{\sum_{i=1}^{n} f_i} \times 100\% \tag{7}$$

## 3 结果与讨论

### 3.1 $PM_{2.5}$来源定性解析

泉州市大气$PM_{2.5}$及潜在污染源的$^{206}Pb/^{207}Pb$-Pb分布如图2所示. 根据不同潜在污染源样品的同位素组成特征, 在图中将其分为A~E共5个源控制区. A区为自然源控制区; B区包括建筑尘、燃煤尘、柴油车尾气尘和水泥厂尘样, 为混合源控制区; C区为交通源控制区, 交通源控制区部分延伸至B区; D区为垃圾焚烧飞灰源控制区; E区为一“虚拟源”控制区域, 是由土壤母质与钢铁尘混合曲线中二者比例为9:1所确定的区域. 为确定大气$PM_{2.5}$的可能来源, 在图中给出了不同潜在污染源之间的混合曲线. 混合曲线由式(8)和(9)计算确定:

$$R = \frac{1}{C} f_1 C_1 R_1 + \frac{1}{C} f_2 C_2 R_2 \tag{8}$$

$$f_1 + f_2 = 1 \tag{9}$$

其中, $R$、$R_1$和$R_2$分别表示混合源、潜在污染源1和潜在污染源2的同位素比值($^{206}Pb/^{207}Pb$); $C$、$C_1$和$C_2$分别表示混合源、潜在污染源1和潜在污染源2的元素浓度(Pb); $f_1$和$f_2$分别表示潜在污染源1和潜在污染源2的质量分数.

由图2可知, 春、夏季大气$PM_{2.5}$样品多数落入土壤母质与垃圾焚烧飞灰(soil-MSWI)混合线包围区内; 建筑尘与垃圾焚烧飞灰(CD-MSWI)混合线包围区、汽车尾气与垃圾焚烧飞灰(VE-MSWI)混合线包围区均与soil-MSWI混合区具有较大的重叠. 此外, B区的燃煤尘、水泥厂尘和柴油车尾气尘等源与垃圾焚烧飞灰的混合曲线包围区(图中未画出)与CD-MSWI混合区也有较大的重叠. 可见, 土壤尘(土壤母质)、建筑尘、燃煤尘、水泥尘、交通源(包括汽车尾气和隧道尘)和垃圾焚烧飞灰均可能是泉州市大气$PM_{2.5}$的污染来源. 值得注意的是仍有部分$PM_{2.5}$样品分布于上述混合区之外. 从图中可看出, 这部分样品主要落入土壤母质-垃圾焚烧飞灰与土壤母质-钢铁尘混合线所包围的区域. 由于钢铁尘Pb含量显著高于其他污染源, 使得soil-SP混合线的大部分区域远离$PM_{2.5}$样品点, 因此由其所确定的混合区过大以至于在源解析中难以进行进一步分析.

为简化分析, 本文提出了“虚拟源”, 即由两个或多个污染源通过混合后产生的某一个混合源. 将土壤母质与钢铁尘按9:1比例混合成soil&SP “虚拟源”, 位于图2中E区域. 可见, 部分$PM_{2.5}$可能来自土壤母质、垃圾焚烧飞灰和soil&SP“虚拟源”.

大气$PM_{2.5}$与潜在污染源的$^{87}Sr/^{86}Sr$-Sr关系如图3

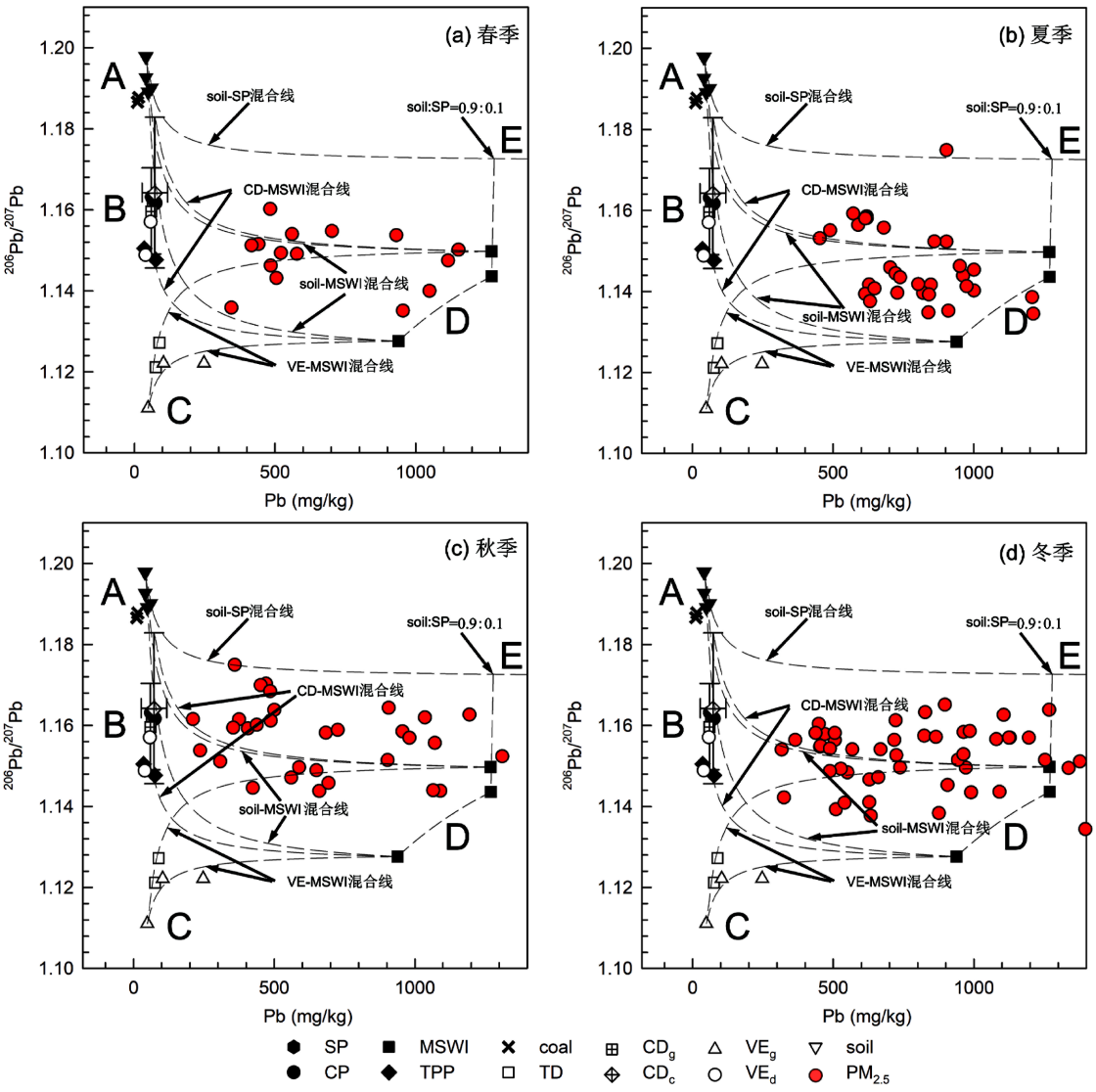


**图 2**　大气$PM_{2.5}$及潜在污染源$^{206}Pb/^{207}Pb$-Pb关系图(网络版彩图)

**Figure 2**　$^{206}Pb/^{207}Pb$ ratios vs. Pb content of atmospheric $PM_{2.5}$ and the potential pollution sources (color online).

所示. 图中可见, 土壤母质具有较高的$^{87}Sr/^{86}Sr$比值, 而水泥厂尘样具有较高的Sr含量值, 两者在图中位置均远离$PM_{2.5}$样品, 对$PM_{2.5}$的贡献较小. 垃圾焚烧厂飞灰也有较高的Sr含量, 并位于图中$PM_{2.5}$聚集区之外, 对$PM_{2.5}$的浓度影响相对较小. 为进一步分析大气$PM_{2.5}$来源, 对图中$PM_{2.5}$聚集区域进行了放大. 通过区域放大后发现, 春季样品点更靠近交通源, 大致位于建筑尘、交通源和燃煤尘所围成的区域. 夏季大气$PM_{2.5}$样品更靠近建筑尘, 这可能与夏季风速大、建筑扬尘较多有关. 而秋季主要受建筑尘、交通源和燃煤尘影响较大. 冬季样品点整体分布趋势与其他季节相似, $PM_{2.5}$中Sr主要受到建筑尘、交通源及燃煤尘的影响.

综上所述, 建筑尘、交通源和燃煤尘可能是泉州市大气$PM_{2.5}$的主要来源. 钢铁尘虽然也位于$PM_{2.5}$样品聚集区, 但泉州唯一的钢铁厂距离采样点约70 km, 且图2中钢铁尘仅占“虚拟源”的10%, 因此本文认为钢铁尘可能不是$PM_{2.5}$的主要来源. 水泥厂尘样在图3中远离$PM_{2.5}$聚集区域, 且泉州市3家水泥厂距离采样点均大于60 km, 水泥尘可能不是泉州市大气$PM_{2.5}$主要来源. 由图2可知, 土壤母质可能是大气$PM_{2.5}$的主要来

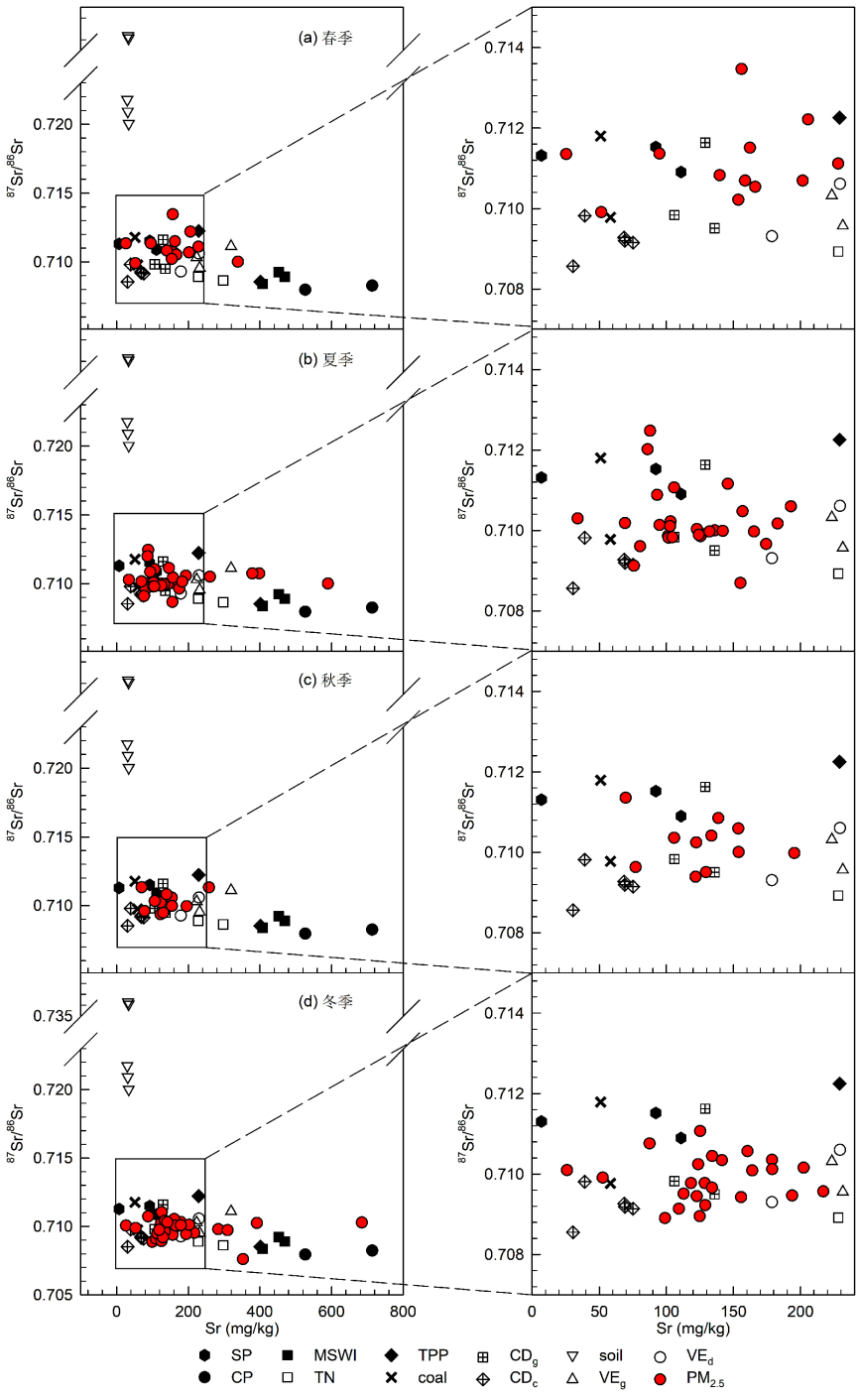


**图 3** 大气$PM_{2.5}$ $^{87}Sr/^{86}Sr$-Sr关系图(网络版彩图)
**Figure 3** $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios vs. Sr content of atmospheric $PM_{2.5}$ (color online).

源, 但若将土壤扬尘源剔除, 其余潜在污染源构成的混合区也可以解释大气$PM_{2.5}$来源. 图3中土壤母质的样品点则远离$PM_{2.5}$分布区, 表明土壤扬尘的影响不大. 但土壤扬尘为大气$PM_{2.5}$的主要自然源的观点已基本得到学者的广泛认可. 为深入探讨土壤扬尘及其他潜在污染源对大气$PM_{2.5}$的影响, 对样品的二元同位

素$^{208}Pb/^{206}Pb$-$^{87}Sr/^{86}Sr$关系进行了分析, 如图4所示.

图4(a~d)中, 大部分$PM_{2.5}$样品主要集中于建筑尘、交通源、燃煤尘和垃圾焚烧飞灰等源样品的连线上. 对Sr同位素坐标轴($x$轴)进行放大, 如图4(e~h)所示, 部分$PM_{2.5}$样品具有向土壤母质端分散的趋势. 多数$PM_{2.5}$样品落入图中3条虚线构成的三角形, 说明土壤

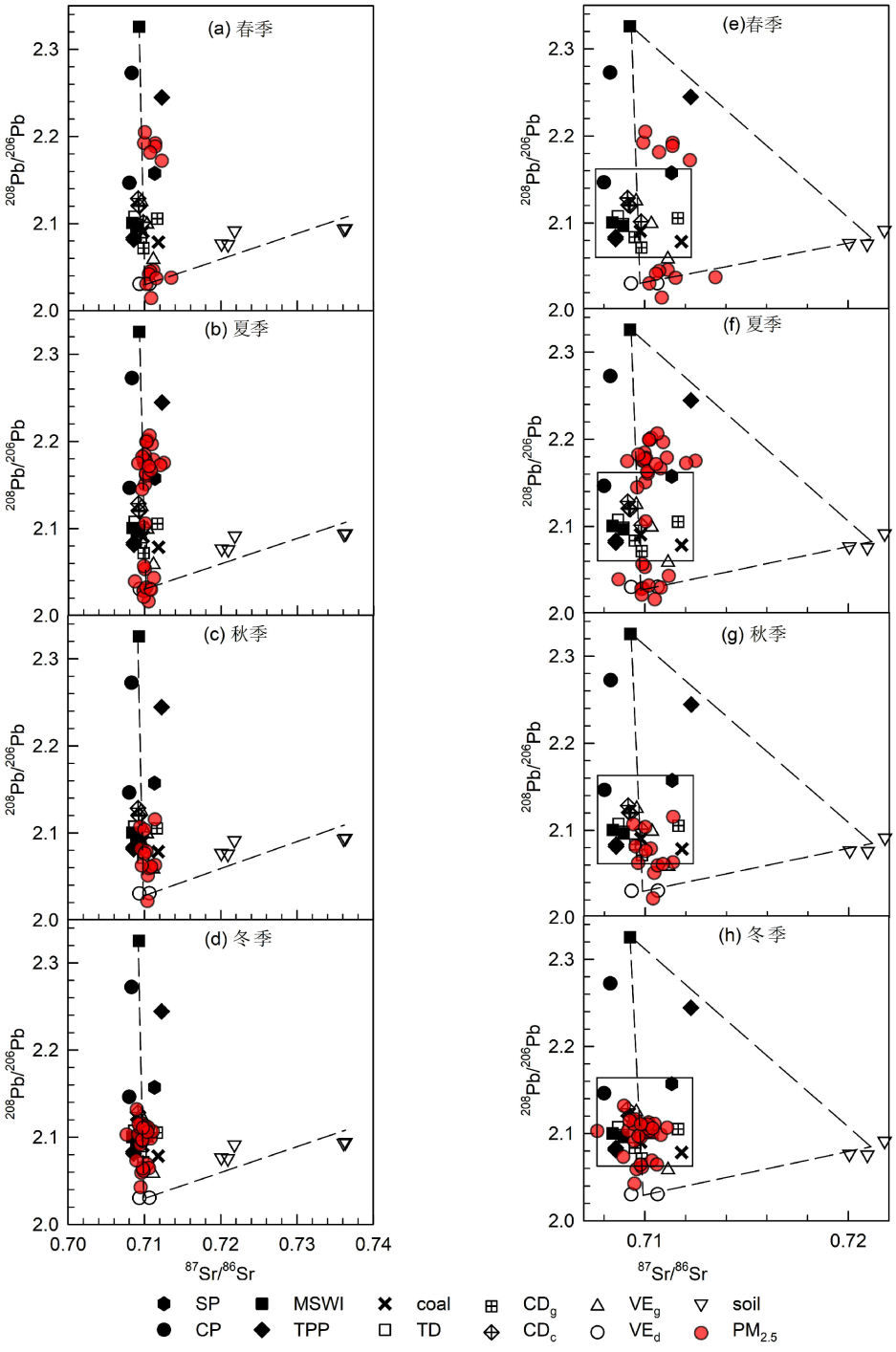


**图 4**　大气$PM_{2.5}$ $^{208}Pb/^{206}Pb$-$^{87}Sr/^{86}Sr$的关系图(网络版彩图)

**Figure 4**　$^{208}Pb/^{206}Pb$ ratios vs. $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios of atmospheric $PM_{2.5}$ (color online).

扬尘可能是大气$PM_{2.5}$的一个来源, 但$PM_{2.5}$样品点距离土壤扬尘点距离较远, 表明其贡献并不大.

综上分析, 确定了泉州市大气$PM_{2.5}$的主要来源为建筑尘、交通源、燃煤尘、垃圾焚烧飞灰和土壤扬尘. 当前泉州市正处于城市基础设施和房地产开发建设的快速发展阶段, 研究区域内有多个建筑施工场, 建筑扬尘已成为城市大气污染的一个主要来源; 根据《2016年泉州市国民经济和社会发展统计公报》, 泉州市民用汽车保有量达到113.25万辆(数据来自泉州市人民政府公众信息网: www.quanzhou.gov.cn), 机动车尾气污染问题已受到政府的高度重视; 现阶段我国能源消费构成仍以煤为主, 虽然泉州市一直在推进能源结构的升级, 但以火电厂为代表的大型工业企业的锅炉仍采用煤作为燃料, 因此在相当长一段时间内燃煤尘仍是泉州市大气污染的重要来源; 目前焚烧发电已经完全取代卫生填埋成为泉州市垃圾处置的主要方式, 因此垃圾焚烧飞灰对大气环境的污染将会是泉州市乃至全国今后需要重点关注的另一个问题; 由于城市或多或少都存在裸露的地面, 土壤扬尘作为大气颗粒物来源之一有一定的必然性. 由此可见, 建筑尘、交通源、燃煤尘、垃圾焚烧飞灰和土壤扬尘作为泉州市大气$PM_{2.5}$的主要来源具有一定的代表性. 为进一步明确上述5个污染源对泉州市大气$PM_{2.5}$的贡献率, 本文在3.2节尝试采用修正的铅锶同位素混合模型对其做定量解析.

### 3.2 $PM_{2.5}$来源的定量解析

传统Pb、Sr二元同位素混合模型只能求解3个潜在污染源的质量混合比. 要同时确定5个潜在污染源的混合比需要至少4个元素的同位素信息, 然而若仅通过增加元素个数来求解潜在污染源贡献率将使整个分析系统变得更为复杂, 同时也增加了源解析结果的不确定性. 本文尝试对传统模型进行修正(见2.3节), 利用修正模型计算$PM_{2.5}$潜在污染源的贡献率, 见表2.

从表中可知, 建筑尘、交通源和燃煤尘是泉州市大气$PM_{2.5}$的3大主要污染来源, 贡献率分别为23.3%~35.4%、22.4%~52.9%、10.1%~24.1%, 而土壤扬尘和垃圾焚烧飞灰对$PM_{2.5}$的贡献并不高. 春冬季交通源污染较为严重, 这与春、冬季静稳天气较多, 大气对流较弱而污染物不易稀释扩散有关. 夏季建筑扬尘和土壤扬尘贡献率显著增高, 主要是因为这一季节风速较大导致裸露地面尘粒被带入大气中. 总体上, 燃煤尘的贡献率不高, 这主要是由于小型工业燃煤锅炉在泉州已被限制使用, 煤炭的使用量在泉州呈现逐年下降的趋势. 垃圾焚烧飞灰是近年来被广泛关注的大气污染源, 由于城市用地紧张以及传统的垃圾填埋方式具有各种弊端, 越来越多的城市开始积极采用垃圾焚烧处置技术. 在日本等一些发达国家, 垃圾焚烧的处理量可占到垃圾总处理量的90%以上(统计自日本环保省公开数据资料: http://www.env.go.jp/en/headline/recycle/index.php). 生活垃圾的焚烧处理在今后将会越来越普遍, 而垃圾焚烧厂的环境污染问题将会受到越来越多的重视. 本文中垃圾焚烧飞灰对大气$PM_{2.5}$的季节平均贡献率仅为2.1%~4.8%, 相对较低, 但随着今后垃圾焚烧技术的进一步推广, 垃圾焚烧源的贡献可能进一步提高, 因此, 垃圾焚烧对大气环境质量的影响应得到政府和学者的重视.

值得注意的是, 本文提出的修正模型仅适用于文中所述研究区域及相关污染源, 对于其他区域及污染源的适用性有待进一步的研究论证.

## 4 结论

利用铅、锶同位素示踪技术研究了泉州市大气

**表 2** 泉州大气$PM_{2.5}$潜在污染源质量贡献率

**Table 2** The contributions of potential pollution sources for $PM_{2.5}$ in Quanzhou

| | 大气$PM_{2.5}$潜在污染源贡献率(均值±标准差, %) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 建筑尘 | 交通源 | 燃煤尘 | 垃圾焚烧飞灰 | 土壤扬尘 |
| 春季 | 25.2±10.3 | 48.6±21.9 | 17.0±6.6 | 4.8±1.5 | 4.4±1.8 |
| 夏季 | 35.4±15.8 | 22.4±14.5 | 23.6±11.0 | 4.1±1.8 | 14.5±7.1 |
| 秋季 | 23.3±10.4 | 38.2±16.3 | 24.1±8.5 | 2.1±0.6 | 12.3±5.4 |
| 冬季 | 32.2±18.0 | 52.9±25.5 | 10.1±4.7 | 2.7±0.8 | 2.1±1.2 |

$PM_{2.5}$的主要来源, 使用修正的同位素混合模型对各大气$PM_{2.5}$潜在污染源贡献率进行计算, 得出如下结论: (1) 泉州市大气$PM_{2.5}$的主要来源为建筑尘、交通源、燃煤尘、垃圾焚烧厂飞灰和土壤扬尘. (2) 修正的同位素混合模型可用于铅、锶二元同位素定量解析大气$PM_{2.5}$污染源, 经模型计算得出, 泉州市大气$PM_{2.5}$潜在污染源的贡献率为: 建筑尘(23.3%~35.4%)、交通源(22.4%~52.9%)、燃煤尘(10.1%~24.1%)、垃圾焚烧飞灰(2.1%~4.8%)和土壤扬尘(2.1%~14.5%), 具有一定的应用价值. (3) 本文首次提出了“虚拟源”概念并应用于铅、锶同位素示踪大气$PM_{2.5}$污染源的分析, 为今后同位素示踪技术应用研究提供新的思路.

## 参考文献


1 Feng Q, Xu S, Wu S, Zhang L, Du G, Xue H. *Environm Sci Technol*, 2012, 35: 167–170 (in Chinese) [冯奇, 徐胜, 吴胜军, 张亮, 杜耘, 薛怀平. 环境科学与技术, 2012, 35: 167–170]

2 Wu Y, Chen J. *Studies Trace Elements Health*, 2009, 26: 65–67 (in Chinese) [武永锋, 陈建华. 微量元素与健康研究, 2009, 26: 65–67]

3 Chow TJ. *Nature*, 1970, 225: 295–296

4 Hurst RW, Terry ED. *Eng Goel*, 1981, 3: 363-367

5 Lee CSL, Li XD, Zhang G, Li J, Ding AJ, Wang T. *Atmos Environ*, 2007, 41: 432–447

6 Widory D, Liu X, Dong S. *Atmos Environ*, 2010, 44: 3679–3687

7 Zhao Y, Yu R, Hu G, Lin X, Liu X. *Particuology*, 2017, 32: 95–102

8 Cai J, Wang J, Zhang Y, Tian H, Zhu C, Gross DS, Hu M, Hao J, He K, Wang S, Zheng M. *Environ Pollut*, 2017, 226: 30–40

9 Walraven N, van Os BJH, Klaver GT, Middelburg JJ, Davies GR. *Sci Total Environ*, 2014, 472: 888–900

10 Dewan N, Majestic BJ, Ketterer ME, Miller-Schulze JP, Shafer MM, Schauer JJ, Solomon PA, Artamonova M, Chen BB, Imashev SA, Carmichael GR. *Atmos Environ*, 2015, 120: 438–446

11 Sun JW, Hu GR, Yu RL, Su GM, Wang XM. *Environm Sci*, 2016, 37: 2304–2312 (in Chinese) [孙境蔚, 胡恭任, 于瑞莲, 苏光明, 王晓明. 环境科学, 2016, 37: 2304–2312]

12 Oliveira DC, Lafon JM, de Oliveira Lima M. *Int J Sediment Res*, 2016, 31: 226–236

13 Fagel N, Lechenault M, Fontaine F, Pleuger E, Otten J, Allan M, Ghilardi M, Mattielli N, Goiran JP. *J Archaeological Sci-Rep*, 2017, 12: 770–781

14 Phillips DL, Gregg JW. *Oecologia*, 2003, 136: 261–269

15 Phillips DL, Newsome SD, Gregg JW. *Oecologia*, 2005, 144: 520–527

16 Lu SW, Hu QH, Wu SP, Wang XH, Chen XQ. *Acta Sci Circum*, 2014, 34: 2624–2634 (in Chinese) [鲁斯唯, 胡清华, 吴水平, 王新红, 陈晓秋. 环境科学学报, 2014, 34: 2624–2634]

17 He H, Yu R, Hu G, Yu W, Zhou C. *China Environm Sci,* 2014, 57: 1045–1056 (in Chinese) [何海星, 于瑞莲, 胡恭任, 余伟河, 周楚凡. 中国环境科学, 2014, 34: 1045–1051

18 Phillips DL, Koch PL. *Oecologia*, 2002, 130: 114–125

# Quantitative analysis of sources of $PM_{2.5}$ by modified lead, strontium isotope mixing model

Yunfeng Zhang[1,2,3], Ruilian Yu[1], Shanshan Wang[1], Gongren Hu[1*], Jingwei Sun[1,2,3], Zongwei Zhang[1]

[1] *Department of Environmental Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China*
[2] *School of Resources and Environmental Science, Quanzhou Normal University, Quanzhou 362000, China*
[3] *Fujian Provincial Key Laboratory of Ecology-Toxicological Effects & Control for Emerging Contaminants, Putian 351100, China*
**Corresponding author (email: grhu@hqu.edu.cn)*

**Abstract:** Atmospheric $PM_{2.5}$ samples from five sampling stations in the urban area of Quanzhou were obtained between March 2014 and January 2015. Samples of major potential sources for atmospheric $PM_{2.5}$ of Quanzhou were collected simultaneously. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and thermal ionization mass spectrometry (TIMS) were employed to analyse contents and isotopic compositions of lead and strontium of the samples. Clumped isotopes of lead and strontium were used to track the sources for atmospheric $PM_{2.5}$. The results reveal that atmospheric $PM_{2.5}$ of Quanzhou mainly originates from construction, traffic, coal combustion, incineration plants, and soil dust. The calculation method by the traditional isotope mixing model was corrected to solve the problem that the "clumped isotope mixing model" cannot quantitatively resolve three or more potential $PM_{2.5}$ sources. According to the corrected isotope mixing model, the average contribution of each potential atmospheric $PM_{2.5}$ source during the sampling period was determined. The contributions of construction, traffic, coal combustion, incineration plants, and soil dust are 23.3%–35.4%, 22.4%–52.9%, 10.1%–24.1%, 2.1%–4.8%, and 2.1%–14.5%, respectively. This indicates that the corrected model is applicable in certain cases.

**Keywords:** lead and strontium isotopes, $PM_{2.5}$, source, isotope mixing model

**doi:** 10.1360/N032018-00109