

赵雪琰,徐占杰,董志超,等.放射性碳同位素技术在碳质气溶胶源解析中的应用研究进展[J].地球科学与环境学报,2022,44(4):685-698.

ZHAO Xue-yan, XU Zhan-jie, DONG Zhi-chao, et al. Review on Application of Radiocarbon Isotope Technique in Source Apportionment of Carbonaceous Aerosols[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2022, 44(4): 685-698.

DOI: 10.19814/j.jese.2021.08003

放射性碳同位素技术在碳质气溶胶源解析中的应用研究进展

赵雪琰^{1,2}, 徐占杰^{1,2*}, 董志超^{1,2}, 李培森^{1,2}, 赵晓麦^{1,2},
傅平青^{1,2}, Chandra Mouli PAVULURI^{1,2**}

(1. 天津大学 地球系统科学学院/表层地球系统科学研究院, 天津 300072;

2. 天津大学 天津市环渤海地球关键带科学与可持续发展重点实验室, 天津 300072)

摘要:碳质气溶胶是大气气溶胶的重要组成部分,能够影响太阳辐射在大气层中的正常传播,与气候变化、空气污染和人类健康等关乎人类可持续发展的重要问题密切相关。大气环境中的碳质气溶胶主要包含有机碳和元素碳,其中有机碳可分为水溶性有机碳和非水溶性有机碳。碳质气溶胶的来源及其形成转化过程是目前大气环境科学领域最为重要的研究方向之一。放射性碳同位素比值($\Delta^{14}\text{C}$)在碳质气溶胶源解析上具有优势,是目前唯一可以量化化石源和生物源在不同类别碳质组分中贡献大小的手段。在系统总结国内外放射性碳同位素技术在碳质气溶胶源解析上的最新研究进展的基础上,详细阐述了放射性碳同位素比值在碳质气溶胶源解析上的应用原理,深入探究了放射性碳同位素比值在碳质组分中的研究进展,重点分析了单体分子放射性碳同位素分析在碳质气溶胶中的发展和应用。最后,对放射性碳同位素比值与稳定碳同位素比值($\delta^{13}\text{C}$)联用,以及单体分子标志物的放射性碳同位素比值研究进行了展望,为碳质气溶胶的来源解析和气溶胶化学过程研究提供参考依据。

关键词:放射性碳同位素;稳定碳同位素;源解析;化石源;生物源;单体分子放射性碳同位素分析;分子标志物;碳质气溶胶

中图分类号:X513

文献标志码:A

文章编号:1672-6561(2022)04-0685-14

Review on Application of Radiocarbon Isotope Technique in Source Apportionment of Carbonaceous Aerosols

ZHAO Xue-yan^{1,2}, XU Zhan-jie^{1,2*}, DONG Zhi-chao^{1,2}, LI Pei-sen^{1,2},
ZHAO Xiao-mai^{1,2}, FU Ping-qing^{1,2}, Chandra Mouli PAVULURI^{1,2**}

(1. School of Earth System Science/Institute of Surface-Earth System Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Tianjin Key Laboratory of Earth Critical Zone Science and Sustainable Development in Bohai Rim, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Carbonaceous aerosols that are composed of a complex mixture of organic carbon (OC)

收稿日期:2021-08-02;修回日期:2021-11-10 投稿网址: <http://jese.chd.edu.cn/>

基金项目:国家自然科学基金项目(41775120)

作者简介:赵雪琰(1996-),男,山东崂山人,理学硕士研究生,E-mail:642748203@qq.com。

* 通讯作者:徐占杰(1987-),男,河南鹤壁人,讲师,工学博士,E-mail:xuzhanjie@tju.edu.cn。

** 通讯作者:Chandra Mouli PAVULURI(1974-),男,教授,博士研究生导师,理学博士,E-mail:cmpavuluri@tju.edu.cn。

and elemental carbon (EC), have severe impacts on the Earth's climate system, air pollution and human health. OC consists of both water soluble organic carbon (WSOC) and water insoluble organic carbon (WIOC). They are directly emitted from primary anthropogenic and natural sources such as fossil fuel combustion, biomass burning and biological materials, and produced by photo-oxidation reactions of gaseous organic species in the atmosphere, whereas the EC emits directly from only combustion sources. However, the apportionment of various source contributions to carbonaceous aerosols is not clear due to their complexity and lack of analytical techniques. That is why, the identification of origins and/or formation processes of carbonaceous components including EC in the given atmospheric environment has become an important research area in the field of atmospheric science. Because the measurement of radiocarbon isotope ratio ($\Delta^{14}\text{C}$) can distinguish the fossil and biogenic carbon content in the given samples, this technique has been considered as an unique tool in quantifying the contributions of various carbonaceous components from different sources. Based on this, the principle and application of ^{14}C in the source apportionment of fossil and contemporary carbon in carbonaceous aerosols are introduced in detail, and the results of ^{14}C -based source apportionment of various carbonaceous components (OC, WSOC, WIOC and EC) reported in the literature in recent times are systematically summarized. Furthermore, the compound-specific radiocarbon analysis is deeply explored, which provides better insights on the sources of organic aerosols, reduces the uncertainty in their apportionment. Finally, the prospects of the combined use of $\Delta^{14}\text{C}$ and stable carbon isotope ratio ($\delta^{13}\text{C}$) together with specific molecular markers are described to better identify the origins and chemical processes of organic aerosols in the atmosphere.

Key words: radiocarbon isotope; stable carbon isotope; source apportionment; fossil source; biogenic source; analysis of compound-specific radiocarbon isotope; molecular marker; carbonaceous aerosol

0 引言

大气气溶胶在全球气候变化科学问题中扮演着重要角色,是太阳辐射强迫最大的不确定影响因素^[1]。作为大气气溶胶的重要组成部分,碳质气溶胶(Carbonaceous Aerosol)对全球气候变化、空气质量以及人类健康等具有直接或间接的影响^[2]。碳质气溶胶按物理属性和化学组成的差异可分为有机碳(Organic Carbon, OC)和元素碳(Elemental Carbon, EC;或称黑碳,Black Carbon, BC)两类,二者质量之和(即总碳, Total Carbon, TC)一般占大气细颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)总质量的 20%~40%,某些地区高达 80%^[3-5]。 $\text{PM}_{2.5}$ 有时含少量碳酸盐成分,相比于碳质气溶胶中总碳可忽略不计^[6]。由于物理化学性质不同,有机碳、元素碳在全球气候变暖系统中表现出不同的气候效应:有机碳表现为致冷作用^[7-8];元素碳则是仅次于 CO_2 的又一致暖因子^[9]。元素碳主要来自化石燃料或生物质的不充分燃烧,常具有多孔结构和较大的比表面积^[10],极易吸收多环芳烃

(PAHs)等有机污染物和一些重金属元素,使得大气气溶胶致癌几率明显提高^[11]。而有机碳组成较为复杂,一般包含碳氢化合物、醛类化合物、芳香族衍生物等多种有机成分,如多环芳烃、甲醛、多氯联苯等,这些化合物本身就影响人类健康甚至致癌^[11-12]。有机碳主要有两种来源:一是直接排放进入大气环境的一次有机碳(POC);二是在大气环境中碳氢化合物经光化学反应等途径生成的二次有机碳(SOC)。目前,对大气环境中有机碳、元素碳来源的定量研究是准确认识碳质气溶胶环境和气候效应亟待突破的瓶颈之一。然而,有机碳本身十分复杂,且与元素碳均包含了生物质燃烧产生的碳(生物碳)和化石燃料燃烧产生的碳(化石碳),使得定量有机碳和元素碳中生物碳和化石碳这项工作难以开展。起初,国际上常采用有机碳与元素碳的比值进行大气气溶胶源解析^[13-14],但无法明确不同排放源在碳质气溶胶中的贡献,导致碳质气溶胶在气候和环境效应研究中存在巨大的不确定性^[14-16]。

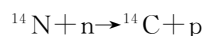
近年来,加速器质谱仪(Accelerator Mass Spec-

trometry, AMS)的应用发展迅速,其检出限和灵敏度都得到了改善,除了环境和考古样本的放射性碳年代测定,许多实验室已经使碳质气溶胶中放射性碳同位素(^{14}C)的分析成为可能^[17-18]。通常,加速器质谱方法用于测量放射性核素的同位素丰度比,从而进行年龄和示踪研究。相对于常规衰变计数法,加速器质谱方法在测量时间、样品用量、探针灵敏度等各方面都具有显著优势,只需少量样品($\leq 50\ \mu\text{g}$)便可实现 ^{14}C 的准确测定^[17,19]。稳定碳同位素(^{13}C)示踪碳质气溶胶来源的前提是碳质组分在形成和大气传输过程中不发生同位素分馏,或分馏过程已知且不同排放源具有显著的特定碳同位素组成特征,放射性碳同位素技术可准确校正同位素分馏过程,尤其是化石源不存在 ^{14}C ,而生物源 ^{14}C 含量又较为稳定,从而可以准确量化化石源和生物源对碳质气溶胶的贡献^[17-18,20-22]。由于有机碳的来源复杂,放射性碳同位素技术往往需要结合其他方法对碳质组分进行解析,比如结合分子标志物(Molecular Marker)。因分子标志物具有特定的“碳骨架”,在指示自然或(和)人为来源相关关系研究中起到关键作用,所以被广泛应用于有机地球化学领域^[23-24]。此外,随着碳质气溶胶组分分离技术^[25-28]和加速器质谱方法的进步^[29-32], ^{14}C 在单体有机分子水平上的测定取得了重要的研究进展。

大气细颗粒物浓度的上升是造成灰霾现象的直接原因,而正是细颗粒物中碳质气溶胶在大气复合污染形成过程中起到了关键作用^[12-18,20-22],因此,量化解析碳质气溶胶的来源将有助于进一步揭示大气复合污染的形成机理,也能够为认识大气气溶胶的辐射强迫效应提供重要依据。本文较为系统地综述了放射性碳同位素在碳质气溶胶源解析中的基本原理、应用和相关研究重要进展,尤其是单体分子放射性碳同位素研究,并对碳质气溶胶源解析中的潜在研究方向予以展望。

1 放射性碳同位素在碳质气溶胶源解析中的基本原理

自然界中的碳同位素包括 ^{12}C (稳定同位素)、 ^{13}C (稳定同位素)和 ^{14}C (放射性同位素),丰度分别为 98.89%、1.11%和 1.2×10^{-12} ^[17]。 ^{14}C 的来源包括人为源和自然源两种,其中自然源主要来自于高层大气宇宙射线产生的中子(n)与稳定氮同位素(^{14}N)反应生成。其反应方程式为

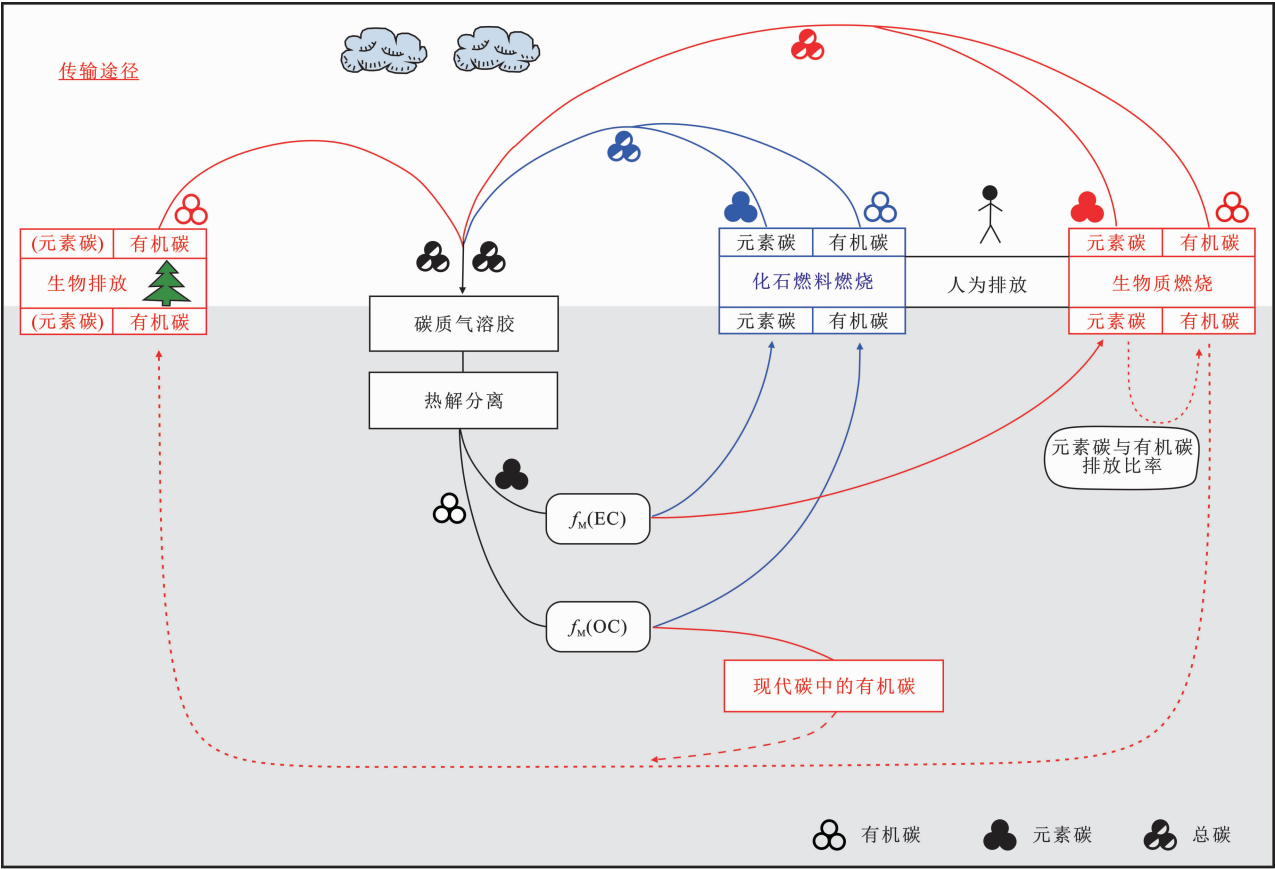


^{14}C 具有放射性,自身会衰变成 ^{14}N ,其半衰期为 5 730 年。自然成因的 ^{14}C 在大气中迅速被氧化成 $^{14}\text{CO}_2$, $^{14}\text{CO}_2$ 在对流层中快速混合,很快扩散至整个大气圈层,再通过光合作用进入植物,经生物的食物链以及生物地球化学循环,逐渐扩散至整个生物圈以及其他与大气圈发生物质交换的圈层(水圈、岩石圈)。生物中的 ^{14}C 与大气中的 ^{14}C 处于平衡状态,基本保持不变。而当生物体生命截止后,被埋深地下与外界隔离,这一部分 ^{14}C 得不到外界的补充,随着一级动力学衰变过程,逐渐消耗殆尽,尤其是化石燃料(石油、天然气、煤)的埋深时间远超过 ^{14}C 的半衰期(5 730 年)。

大气科学家将目光逐渐聚焦在碳质气溶胶 ^{14}C 分析上,根据碳质组分可将其来源分为生物源和化石源。其中,生物源主要受生物质燃烧和生物排放影响,而化石源受人类活动中化石燃料的燃烧影响^[18]。放射性碳同位素比值($\Delta^{14}\text{C}$)能够量化碳质气溶胶中现代生物碳和化石碳的基本原理是:化石燃料在经历漫长的地质历史过程中 ^{14}C 已经衰变完全,可以认为化石源碳质气溶胶中不含 ^{14}C 。简而言之,化石燃料燃烧所产生的气溶胶中,几乎不含 ^{14}C ^[33]。而生物体中的 ^{14}C 与外界大气中的 ^{14}C 含量几乎相等,因此,生物源碳质气溶胶中的 ^{14}C 含量被认为等于大气中 ^{14}C 含量^[34]。但是,人类活动对 ^{14}C 的背景值产生了重要影响。如 20 世纪 50 年代密集的核爆试验使得大气中的 ^{14}C 水平达到了背景值的 2 倍左右,后来随着核爆试验被禁止,大气中的 ^{14}C 背景值呈逐渐下降的趋势。与核爆试验相反,工业革命后化石燃料的大量燃烧释放了大量衰变完全的 CO_2 进入到大气中,稀释了 ^{14}C 背景值^[35]。因此,为确定人类活动及生物对大气环境的影响,可以通过测定碳质气溶胶中 ^{14}C 含量估算化石源和生物源对碳质气溶胶的相对贡献,并且对有机碳、元素碳中 ^{14}C 的测定可以进一步确定不同碳质组分的化石源和生物源贡献^[19,36-52](图 1)。

^{14}C 含量的测定可以采用 AMS- ^{14}C 加速器质谱仪来完成。 f_{M} 值为现代碳比率,是根据测定的样品中 ^{14}C 与 ^{12}C 原子数比值($(N(^{14}\text{C})/N(^{12}\text{C}))_{\text{sample}}$),与现代碳(Modern Carbon)中的 ^{14}C 与 ^{12}C 原子数比值计算得到的。现代碳被定义为 1950 年生产的天然草酸 95%的 ^{14}C 浓度,并将 ^{13}C 浓度校正到-19‰。因此,现代碳比率测定结果可以表示成

$$f_{\text{M}} = \frac{(N(^{14}\text{C})/N(^{12}\text{C}))_{\text{sample}}}{(N(^{14}\text{C})/N(^{12}\text{C}))_{1950}}$$



图件引自文献[22],有所修改
图 1 碳质气溶胶组分排放途径及源解析原理

Fig. 1 Emission Pathways of Carbonaceous Aerosol Components and Principle of Source Apportionment

由于需要考虑到 1950~1960 年核爆试验带来的影响,碳质气溶胶的生物源比率(Fraction of Non-fossil, f_{NF})不同于现代碳比率。其换算关系为

$$f_{\text{NF}} = \frac{f_{\text{M}}}{f_{\text{NF}}(\text{ref})}$$

式中: f_{NF} 为采样期间生物源比率,介于 0(化石碳)和 1(现代生物碳)之间; $f_{\text{NF}}(\text{ref})$ 是采样期间生物源中的现代碳比率,在核爆试验影响下, $f_{\text{NF}}(\text{ref})$ 大于 1,且与采样时间和生物源等其他因素有关;采样时间不同或生物质燃烧的年龄不同都会使 $f_{\text{NF}}(\text{ref})$ 不同^[37]。

2 放射性碳同位素在碳质气溶胶源解析中的应用

2.1 总碳来源分析

鉴于分离和提纯技术的限制,碳质气溶胶的放射性碳同位素技术在发展初期仅被应用于总碳的来源分析,即通过总碳的放射性碳同位素比值可以初步量化化石源和生物源在总碳中的贡献。由图 2 统计的乡村和城市大气气溶胶中放射性碳同位素比值

发现,总碳的 f_{M} 值表现出明显的区域差异性,即乡村地区 f_{M} 值较高,说明总碳来源中化石源较少,而城市地区则显示出较低的 f_{M} 值,说明总碳来源中化石源较多。尤其发展中国家的区域性污染,城市和乡村的¹⁴C测定结果显示总碳多以化石源为主。

2.2 有机碳和元素碳来源研究进展

在总碳组分源解析的基础上,2004 年瑞士科学家 Szidat 等采用热学法分离得到有机碳和元素碳^[20-21],国内外学者也因此开始利用¹⁴C 对全球各地大气气溶胶中有机碳和元素碳进行源解析^[17-18,22,38-49]。由于元素碳多由燃烧产生,且人为活动引起的化石燃料燃烧更为显著,所以在城市地区元素碳的化石源占比较高^[22]。Gustafsson 等对南亚地区棕云(Brown Cloud)的研究采用了¹⁴C 质量平衡方程估算生物质燃烧对元素碳的贡献,结果表明生物质燃烧对元素碳的贡献达到 68%,这说明生物质往往因燃烧不充分而产生大量元素碳^[38]。Zotter 等对在瑞士发生的长达连续 5 个冬季(2008~2012)的灰霾事件进行了分析,得出元素碳的生物源贡献主要源自于木材燃烧,在阿尔卑斯山

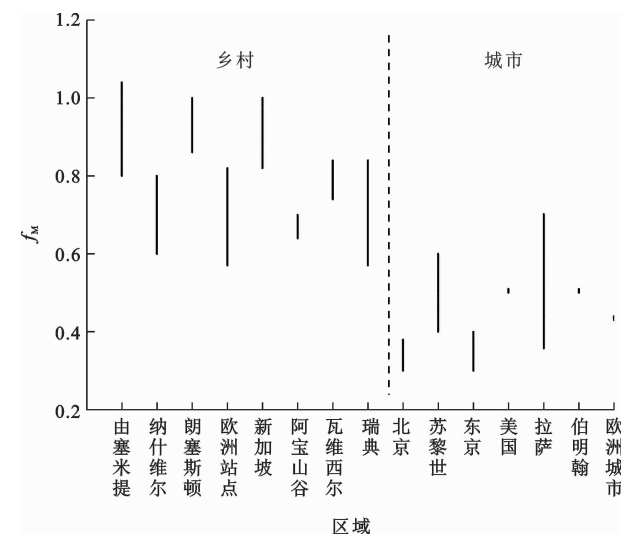


图 2 不同区域 PM_{2.5} 中总碳的 f_M 值

Fig. 2 f_M Values of Total Carbon in PM_{2.5} from Different Regions

北部和南部占比分别为 $42\% \pm 13\%$ 和 $49\% \pm 15\%$ ^[49]。有机碳中化石源占比较元素碳低,这是因为化石燃料燃烧更为完全,排放到大气中的有机碳少,相反生物质燃烧排放产生的碳多为有机碳^[22,53-55]。因此,除了对化石燃料排放的严加控制外,政策上还应加强对生物质燃烧排放的监测。大部分有机碳来源于生物释放的一次气溶胶以及气态前体物的二次转化。在背景点地区,由于化石燃料的使用较少,相对地,有机碳和元素碳的生物源占比上升。

除了将¹⁴C 作为直接判断气溶胶来源的手段,一些学者还利用化学质量平衡模型(Chemical Mass Balance Model, CMB)进行质量平衡拟合,解析得出各种源对颗粒物中各元素的浓度贡献,以达到源解析的目的。Ding 等报道了美国东南地区气溶胶的 29 种分子标志物,其中包括正构烷烃(*n*-Alkanes)、支链烷、多环芳烃、胆固醇、左旋葡聚糖(Levoglucosan)、藿烷和甾烷等,并与化学质量平衡模型结合进行分析,得出化石源二次有机碳在城市中的浓度约为 $3.20 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,高于在乡村中的浓度($4.09 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$),且在乡村中的生物源二次有机碳浓度更高^[50]。另外,Ding 等利用放射性碳同位素与化学质量平衡模型,以美国田纳西河流域为研究对象,通过放射性碳同位素技术研究得出,化石源对总碳的贡献与化学质量平衡模型对一次源的碳贡献相吻合,且现代生物碳对二次有机碳的贡献占主导地位^[50]。由此可见,化学质量平衡模型能够得到各类源对受体的贡献,但 PM_{2.5} 中的物质(尤其是有机组分)变

化比较复杂,选择的成分可能存在质量不平衡的问题。此外,正交矩阵分解模型(Positive Matrix Factorization, PMF)是一种有效且新颖的大气颗粒物源解析方法,不同于化学质量平衡模型,它不需要测量源成分谱图,可以利用数据标准偏差进行优化,与¹⁴C 结合可以进一步确定化石源和生物源的一次和二次贡献。Ulevicius 等对北欧波罗的海地区亚微米颗粒物(NR-PM₁)的研究表明,生物源有机碳是 PM₁ 的主要组分,且生物源一次有机碳和二次有机碳对总碳的贡献分别为 $26\% \sim 44\%$ 和 $13\% \sim 23\%$,化石源二次有机碳的贡献为 $4\% \sim 13\%$,化石源和生物源元素碳的贡献分别为 $7\% \sim 13\%$ 和 $13\% \sim 24\%$ ^[51]。Li 等采用正交矩阵分解模型与贝叶斯混合模型相结合的方法对中国广州地区 PM_{2.5} 的来源进行识别,认为 PM_{2.5} 的来源可划分为煤炭燃烧(贡献为 17.7%)、交通排放(30.6%)和生物源(23.1%)等一次源,以及船舶排放(14.0%)、生物质锅炉排放(9.9%)和工业排放(4.7%)^[52]。将由¹⁴C 测量得出的有机碳和元素碳的化石源/生物源贡献与正交矩阵分解模型对应的结果进行比较,结果发现两种方法的元素碳源分布匹配良好,说明正交矩阵分解模型能够很好地捕获一次源。值得注意的是,当颗粒物中某一元素是多种源的标识元素时,对污染源类型的解释常带有主观性,这影响到正交矩阵分解模型的精确性。

综合国内外研究现状,不难发现中国在美国应用放射性碳同位素技术对碳质气溶胶进行源解析的研究已处于快速发展阶段^[39,53-69]。中国是全球最大的能源消费国,在许多大城市灰霾事件中,碳质气溶胶对大气颗粒物具有重大促进作用,但国内利用放射性碳同位素技术对碳质气溶胶的来源和大气形成过程的研究仍较匮乏,这些复杂问题对科学家们是一项重大考验。Zhang 等完善了碳质气溶胶中有机碳的放射性碳分析制备系统,优化了热光法的分析条件,在国内首次建立了测定有机碳和元素碳的热光法,基本消除了炭化作用(Charring)对元素碳产生的误差,也减少了化学稳定性较弱的元素碳的损失,这一方法被称为 Swiss_4S^[56]。基于这一技术的改进,中国对碳质气溶胶¹⁴C 测定由原来的总碳测定发展为有机碳和元素碳测定。中国科学院广州地球化学研究所张干研究员课题组率先在国内建立了有机碳和元素碳的¹⁴C 分析离线收集前处理方法^[53,57-58],后又通过对商用有机碳/元素碳分析仪与高真空系统的耦合实现了有机碳和元素碳组分的在线收集^[54],推

动了中国碳质气溶胶¹⁴C 研究的发展。Zhang 等结合有机分子标志物与放射性碳同位素测定分析表明,北京地区 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 样品中化石源对元素碳的贡献为 79%,并且在暖季和冷季存在显著差异^[59]。同时,Zhang 等通过对中国 4 个大城市的生物源有机碳进行分析发现,西安、北京、上海、广州的一次源贡献分别为 40%±8%、48%±18%、53%±4%以及 65%±26%,说明二次有机气溶胶是中国灰霾天气的主要影响因素,生物源排放通常是主要贡献^[70]。中国其他各大城市也相继报道了生物源有机碳具有较高贡献(表 1)。由此可见,城市有机气溶胶中生物源组分可能与季节性生物质燃烧、生物排放以及烹饪活动产生的一次有机碳或二次有机碳有关。

近十年,随着国内对有机碳组分分离技术的逐渐发展,水溶性有机碳(Water Soluble Organic Carbon,WSOC)和非水溶性有机碳(Water Insoluble Organic Carbon,WIOC)的¹⁴C 分析对进一步确定二次有机碳的来源有着不可替代的贡献(表 2)。水溶性有机碳对于区域气候变化和人体健康有重要影响,在不同地区碳质气溶胶中水溶性有机碳源解析结果显示,生物源贡献占比较大^[67,71-72]。这是由于化石燃料排放的有机碳大多为非水溶性有机碳,理论上在没有受到生物质燃烧影响的城市地区,水溶性有机碳被认为全部来自于挥发性前体物的二次形成^[53,68]。Ni 等通过对西安地区城市和乡村总悬浮颗粒物(Total Suspended Particulate,TSP)样品分

析发现,二次有机碳化石源浓度冷季高于一次有机碳,暖季则低于一次有机碳,认为化石源水溶性有机碳可作为二次有机碳的替代,化石源非水溶性有机碳可作为一次有机碳的替代^[64]。另有研究表明,虽然非水溶性二次有机碳是一次有机碳的主要贡献,但化石源和生物源的二次有机碳中都存在不可小看的非水溶性二次有机碳^[65]。因此,碳质气溶胶有机碳、元素碳组分的分离技术和分析方法的建立,促进了对基于放射性碳同位素技术的碳质气溶胶源解析研究,为明确碳质组分的一次来源和二次生成提供了可靠方法。

¹³C 与¹⁴C 在碳质气溶胶源解析中具有不可替代的优势。¹⁴C 与碳的年龄有关,不会受到排放环境和传输过程的影响;¹³C 不仅能反映气溶胶中含碳物质的来源,也能携带其前体物的光学氧化过程信息^[39]。对于生物质燃烧排放源,其受植物类型(C₃/C₄)、植物体不同组织或器官、燃烧质量等因素影响,导致生物质燃烧产生的碳质气溶胶中 δ¹³C 值有所不同,如玉米秸秆(C₄)燃烧产生的颗粒物和木材(C₃)燃烧产生的颗粒物 δ¹³C 值不同^[39,73],这为利用¹³C 区分农作物燃料和木材燃烧来源提供了证据,其作用是¹⁴C 不能代替的。值得注意的是,碳质气溶胶的一些物质在形成和传输过程中会发生同位素分馏,且一些来源¹³C 间的差异并不明显,这导致碳质气溶胶中的¹³C 包含的信息复杂,加大了碳质气溶胶来源分析的难度。为准确区分不同区域的排放类型和环境条件,需建立具有明显区域特征的碳

表 1 中国不同地区 PM_{2.5} 样品中有机碳和元素碳的化石源和生物源贡献

Table 1 Contributions of Fossil and Non-fossil Contribution to OC and EC in PM _{2.5} at Different Regions, China								
城市	年份	季节	项目	浓度/ (μg·m ⁻³)	有机碳贡献		元素碳贡献	
					化石源	生物源	化石源	生物源
北京	2013	冬季	OC	30.0	67%	33%		
北京	2013	冬季	PM _{2.5}	44.5	50%	37%	10%	3%
北京	2013	秋季	PM _{2.5}	20.4	39%	48%	8%	5%
北京	2013	夏季	OC	11.0	36%	64%		
北京	2013	春季	PM _{2.5}	21.8	36%	52%	8%	4%
西安	2013	冬季	PM _{2.5}	72.9	30%	51%	15%	4%
武汉	2013	冬季	PM _{2.5}	35.6	33%	53%	10%	4%
海南	2005	夏季	PM _{2.5}	3.9	11%	79%	4%	6%
海南	2005	冬季	PM _{2.5}	12.5	13%	75%	4%	8%
广州	2013	春季	PM _{2.5}	13.3	36%	41%	18%	5%
广州	2013	冬季	PM _{2.5}	18.2	28%	51%	15%	6%
上海	2013	冬季	PM _{2.5}	14.0	38%	40%	17%	5%
山东妃姆岛	2014	冬季	PM _{2.5}	18.1	28%	32%	22%	18%

注:数据修改自文献[60]。

表 2 国内外有机碳和元素碳的放射性碳同位素分析结果

Table 2 Analysis Results of Radiocarbon Isotope of Organic Carbon and Elemental Carbon in China and Abroad						
国家	城市	年份	有机碳		元素碳	文献来源
			水溶性有机碳	非水溶性有机碳		
韩国		2011	化石源贡献为 30%~50%			[39]
马尔代夫	霓玛阿都岛	2012	生物质/生物源贡献为 86%±5%		生物质/生物源贡献为 59%±4%	[74]
日本	福江岛	2015	生物源贡献显著		化石源贡献为 87%	[75]
荷兰	塞萨尔	2011		生物质燃烧贡献显著	生物质燃烧贡献具有明显季节变化	[61]
匈牙利	布达佩斯	2014	1 月生物质燃烧贡献显著 (70%)		4 月和 7 月化石源贡献显著(90%)	[62]
斯洛伐克	布拉迪斯拉发	2018			化石燃料燃烧占主导; 冬季生物质燃烧占比上升	[76]
中国	北京	2013	化石源贡献为 50%±10%		化石源贡献为 73%±6%	[63]
	上海	2013	生物源贡献为 49%±9%		化石源贡献为 72%±6%	[63]
	广州	2013	生物源贡献为 45%±10%		化石源贡献为 74%±14%	[63]
	西安	2015	化石源水溶性有机碳可作为二次有机碳的替代	化石源非水溶性有机碳可作为一次有机碳的替代		[64]
		2013			化石源贡献为 79%±3%	[77]
	北京	2016	夏季生物源贡献较大			[65]
	上海	2013			化石源贡献为 79%	[77]
	广州	2014			化石源贡献为 80%~90%	[63]

质气溶胶 ¹³C“特征谱”。在分析技术逐步发展的过程中,¹³C 和¹⁴C 的联用会提供更多大气气溶胶中有机碳与元素碳的来源、运输及转化过程的信息,降低污染源解析的不确定度^[66-67,71,73,77]。如 Kirillova 等报道了瑞典斯德哥尔摩地区夏季、秋季大气中水溶性有机碳的¹⁴C 和 ¹³C,认为 C₃ 植物排放源对该地区大气中水溶性有机碳的贡献为 88%^[39]。另有研究表明,¹⁴C 和¹³C 的联用较单独使用¹⁴C 能进一步验证生物质燃烧对元素碳的排放具有很大贡献,同时除木材和 C₃ 植物外,C₄ 植物也是十分重要的元素碳排放源^[38]。

3 碳质气溶胶中单体分子标志物研究进展

许多研究表明,二次无机和有机气溶胶是导致大气细颗粒物浓度呈现高水平最重要的原因^[68-70,72,78-83]。大气气溶胶的有机组分尤其复杂,体现在其来源及形成机制上。不难发现,有机碳的¹⁴C 无法进一步确定一次来源和二次生成的化石源/生物源贡献。另外,二次有机气溶胶(Secondary Organic Aerosol,SOA)具有很强的极性、吸湿性和水溶性等特点,对大气复合污染的形成和气候变化有着重要影响。目前的研究对二次有机气溶胶衍生出的科学问题缺乏认识,因此,对于二次有机气溶胶的

化学特征、源贡献及形成机制的研究将成为中国对大气气溶胶领域的研究重点。

为了更好地研究有机气溶胶的来源及形成过程,研究人员对有机碳中单体分子标志物的碳同位素开展了广泛研究^[39,55,66-73,77-89]。基于对有机碳及其亚组分水溶性有机碳的放射性碳同位素分析,可以确定现代有机碳的来源,但通过元素碳¹⁴C 测量得到的结果与人为源污染是碳质气溶胶最重要的来源这一概念矛盾。出现的这种差异可以通过人为源污染促进了来自于生物排放或生物质燃烧前体物形成二次有机气溶胶来解释。对于一些二次生成的单体分子标志物,在其进行源解析的基础之上利用气溶胶质谱数据和高时间分辨率放射性碳同位素分析,可以得到化石和非化石前体物形成二次有机气溶胶的明显区别。

3.1 单体分子标志物在碳质气溶胶源解析中的应用

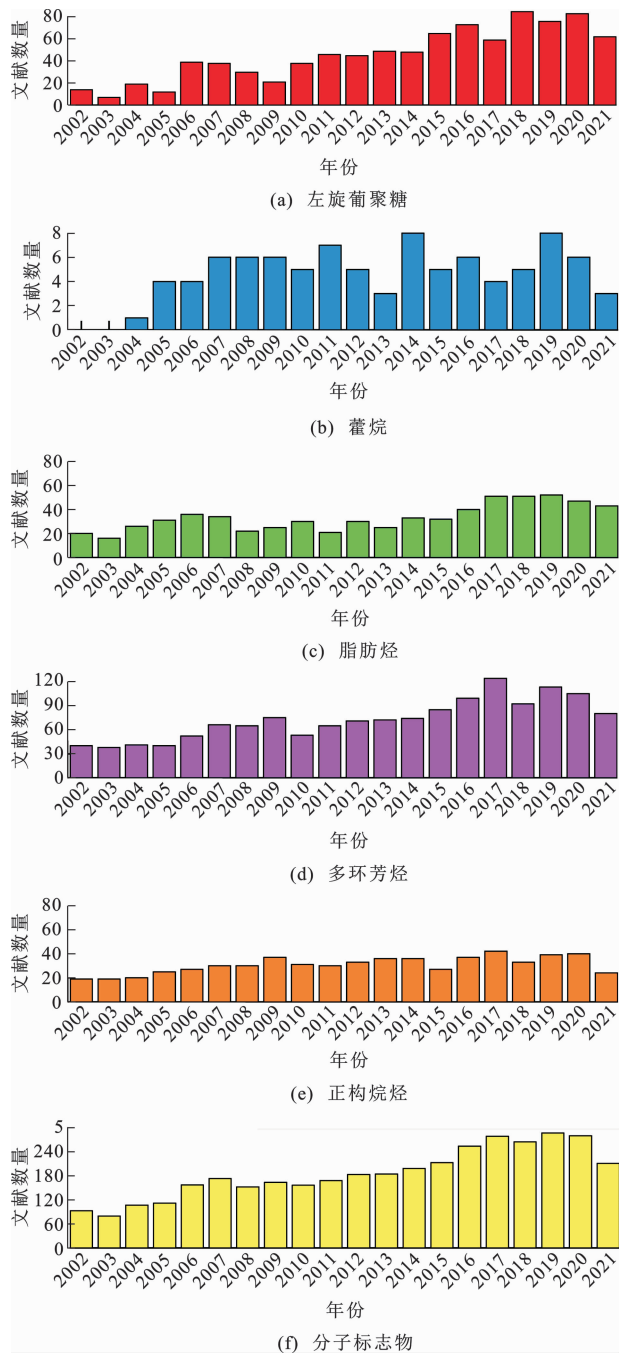
中国利用¹⁴C 确定碳质气溶胶的来源和大气形成过程的研究目前仍较匮乏。科学家发现分子标志物的应用能够对这些复杂问题的解决起到一定作用,如正构烷烃、多环芳烃、脂肪烃(Fatty Acids)等能够相应地指示一些活动。与¹⁴C 平行测定大气颗粒物中的标记化合物,如用于木材燃烧的左旋葡聚糖,是一种常用来指示生物质燃烧的有机分子化合物,相比于非海盐 K⁺(nss-K⁺),不会受到地壳物质

和烟花的干扰^[68,70,72,78]。

图 3 统计了近 20 年来国内外关于碳质气溶胶中分子标志物研究的文献。从图 3 可以看出,关于分子标志物的文献数量近年来有所增加,说明其在碳质气溶胶源解析中具有一定优势。正构烷烃、多环芳烃、脂肪烃、藿烷和左旋葡聚糖等作为常见的被用来指示大气过程的分子标志物,也在近 10 年间被广泛报道^[68,72,78]。其中,左旋葡聚糖最为科学家所关注,然而越来越多的模拟研究发现,左旋葡聚糖可以与大气氧化剂发生反应,从而在大气过程中发生降解,失去示踪生物质燃烧的特征性^[82-83]。为准确评估左旋葡聚糖对生物质燃烧的示踪能力,且考虑到生物排放不会产生元素碳,而¹⁴C 则可以明确生物质燃烧对元素碳的影响,因此,可以通过分析生物质燃烧元素碳的¹⁴C 含量来评估左旋葡聚糖在真实大气环境中的降解程度及其潜在的影响因素^[84]。Martinsson 等则利用放射性碳同位素和左旋葡聚糖的测量结果与空气测量模型结果进行比较,得出与木材燃烧的结果一致,而与化石燃料的结果不一致^[85]。结合敏感性分析可知,这是非光吸收生物碳的干扰导致的。

3.2 单体分子放射性碳同位素技术研究进展

Kirillova 等研究发现,单体分子水平下对碳质气溶胶进行¹⁴C 研究将进一步加深对碳质气溶胶的来源认识^[39,55,66-67,71,73,77,86-90]。有机单体分子放射性碳同位素分析(Compound-specific Radiocarbon Analysis, CSRA)技术主要分为两步:首先,将样品所需的单体分子分离并富集到微克级,这是该技术最为复杂的步骤;其次,利用加速器质谱仪测定¹⁴C 含量^[32]。Eglinton 等发展了制备毛细管气相色谱(Preparative Capillary Gas Chromatography, PC-GC)技术,通过多次进样,分离并富集得到能实现¹⁴C 测定含量的分子标志物,开创了单体分子放射性碳同位素分析的应用,为进一步确定碳质气溶胶组分的来源提供了有效手段^[32]。随着碳质气溶胶组分的分离技术和加速器质谱测定技术的进步,有机化合物及单体分子放射性碳同位素测定得到了发展,如大气中多环芳烃的放射性碳同位素测定将进一步确定这类有毒性有机化合物的来源。Sheesley 等报道了在瑞典吕克瑟勒对多环芳烃的¹⁴C 分析,结果显示多环芳烃在生物源中占比 71%~87%,其中苯并芘为 71%,荧蒹和非为 87%^[86]。另外,Zencak 等对南斯拉夫各地区大气中存在的多环芳烃进行了单体化合物族类放射性碳同位素分析(Com-



数据来源于 Web of Science;关键词为 levoglucosan, hopane, fatty acids, PAHs, *n*-alkane 或 carbonaceous aerosol;
数据引用截至 2021 年 9 月

图 3 关于碳质气溶胶中分子标志物的文献数量分布
Fig. 3 Histograms of Published Articles on Molecular Markers of Carbonaceous Aerosols

pound Class-specific Radiocarbon Analysis, CCSRA),放射性碳同位素比值从科索沃地区的一568‰变化到萨拉热窝地区的一288‰,生物源燃烧对大气中多环芳烃污染具有显著贡献(35%~65%)^[67]。

如前文所述,放射性碳同位素比值与稳定碳同位素比值联用将提供更多有关碳质气溶胶的来源、

传输和转化过程的信息,相关学者也将该方法应用到单体分子水平的研究中。例如,Xu等利用美国阿拉巴马州北伯明翰地区大气PM_{2.5}中多环芳烃的¹³C和¹⁴C测定结果,得出冬季放射性碳同位素比值富集和 $\delta^{13}\text{C}$ 贫化是生物质燃烧贡献增加导致的^[66]。正构烷烃及脂肪酸等生物标志物常被用作土壤中的标志物来源及碳循环、海洋和湖泊沉积物的标志,在大气环境中也被广泛应用。对于正构烷烃,其不同排放源(生物排放、化石燃料燃烧、生物质燃烧以及尘埃)之间存在较大差异,尽管在气溶胶中正构烷烃含量较低,但是由于它们具有较低反应能力和低挥发性,可作为源解析的示踪剂。Kawamura等对日本北部春季有机气溶胶中的脂肪酸进行分析,得到低分子质量脂肪酸(C₁₆-C₁₉)有着较高贡献(-24.5‰),高分子质量脂肪酸(C₂₀-C₃₂)有着较低贡献(-29.7‰)的结论,并指出较老的脂肪酸来源于中国,经长距离运输到达日本^[87]。Matsumoto等指出由于海洋源、陆生植物和黄土沉积的综合投入,脂肪酸的多样性变化显著^[88]。Ren等对中国北京、天津地区秋季气溶胶中正构烷烃和脂肪酸进行的放射性碳同位素比值与稳定碳同位素比值分析发现,生物源的贡献较高(60%~80%),与现有的大气有机碳表征相一致^[89]。基于单体分子水平上的放射性碳同位素比值与稳定碳同位素比值联用,既能够实现对目标分子的来源解析,也能够提供具体某一物质关于大气反应过程的信息,这对于明确碳质气溶胶中组分的来源和转化过程有着重要意义。

目前对碳质气溶胶中单体分子放射性碳同位素分析较为集中在一次排放的脂肪烃、正构烷烃和多环芳烃上,这些分子经初级排放到大气环境中稳定存在,而碳质气溶胶中二次组分的¹⁴C报道较少^[55,90]。二元酸(Dicarboxylic Acids, DCAs)及相关化合物是碳质气溶胶中丰富的二次有机组分,二元酸作为生成二次有机气溶胶的前体物,是示踪大气颗粒物生成及老化的指纹化合物,明确其来源对研究大气颗粒物的二次转化和形成有着不可替代的作用。但是,由于二元酸的排放源种类繁多,且二元酸在大气传输过程中会经历复杂的光化学作用^[91]。通过加速器质谱测定碳质气溶胶中单体二元酸¹⁴C的相对含量,可以定量区分二元酸化石源和生物源的相对贡献。一般来说,对草酸以及其他二元酸等单体分子进行分离测试,利用高效液相色谱(High Performance Liquid Chromatography, HPLC)将碳

富集到一定浓度以达到¹⁴C测试标准是最常用的方法。在前人研究基础之上,Xu等采用二丁基酯衍生化后使用制备毛细管气相色谱分离和富集单体化合物,并使用加速器质谱离线¹⁴C测量,建立了一套单体二元酸¹⁴C测试方法^[92]。基于此方法,该研究选取中国北京、上海、广州、武汉、成都5个人口和工业化程度最为发达的城市区域作为研究对象,通过对其二元酸浓度、¹⁴C和¹³C的分析,并结合与水溶性有机碳的对比,发现水溶性有机碳中的现代碳组分相比化石碳组分更容易发生老化形成草酸小分子,而草酸的放射性碳同位素分析显示所有城市冬季草酸的化石源占比高于夏季,且冬季水溶性有机碳比草酸更富集¹³C和¹⁴C。

4 结 语

大气复合污染问题的首要任务就是明确污染物来源。随着加速器质谱测试技术和碳质组分分离技术的进步,放射性碳同位素技术在碳质气溶胶源解析的应用得到加强,这对明确碳质气溶胶及其组分的来源有重要意义,进而加深对气候和环境效应的认识,也能够为实现“碳中和”、“碳达峰”目标提供理论依据。基于放射性碳同位素技术进行碳质气溶胶源解析的研究已在国内外取得了丰硕成果,通过系统分析国内外研究进展可以得到以下几个方面的认识和不足。

(1)放射性碳同位素比值仅可用于区分化石源和生物源,较难反映过程信息,而 $\delta^{13}\text{C}$ 值的影响因素较多,过程复杂,一定程度上限制了¹³C在源解析上的应用。因此,放射性碳同位素比值与稳定碳同位素比值联用将有利于解决多种排放源,如根据煤和石油具有不同的 $\delta^{13}\text{C}$ 值区分化石源,以及C₃、C₄植物排放源的区分问题。此外,不同碳质组分¹⁴C和¹³C测定方法的建立和应用尤其重要,需要建立各种碳质气溶胶排放源在中国不同区域的 $\delta^{13}\text{C}$ 值域“特征谱”。

(2)虽然若干源解析模型(如正交矩阵分解模型、化学质量平衡模型)能够给予大气气溶胶部分来源信息,但是还无法准确定量碳质气溶胶中的化石碳和现代生物碳。中国对于放射性碳同位素示踪碳质气溶胶的研究刚刚起步,大多集中在不同碳质组分的¹⁴C测定,而针对有机碳中有机单体分子,尤其是分子标志物对化石源和生物源的界定还较为有限。因此,需要将¹⁴C分析与有机单体分子标志物测定以及源解析模型相结合,综合分析碳质气溶胶

的一次与二次来源,为评估碳质气溶胶的气候和环境效应提供更准确的信息来降低不确定性。

(3)碳质气溶胶中有机单体分子放射性碳同位素分析有望为探究二次有机气溶胶的来源和反应途径提供依据。大气模型中二次有机碳的质量浓度仍被低估,造成外场观测与模型模拟之间存在较大差异。缺少对复杂和混合大气过程(如老化、二次有机气溶胶的二次形成)的正确理解可能是产生这一差异的重要原因。 ^{13}C 、 ^{14}C 会根据老化、气粒分配和化学反应等不同过程发生同位素动力学分馏,即较轻和较重的同位素会在这一过程中行为有所不同。对单体分子标志物(如草酸、左旋葡聚糖、酯类化合物等)的 ^{13}C 、 ^{14}C 测量,可以区分各种大气过程并确定有机气溶胶的老化程度。在这一方面存在的主要困难是,有机单体分子在衍生化过程中不可避免地会引入外源碳,从而 ^{13}C 、 ^{14}C 测试结果存在不确定性。因此,需要进一步开发有机单体分子的分离技术,完善衍生化手段,以解决外源碳的引入。

参 考 文 献 :

References :

- [1] BELLOUIN N, QUAAS J, GRYSPEERDT E, et al. Bounding Global Aerosol Radiative Forcing of Climate Change[J]. *Reviews of Geophysics*, 2020, 58(1): e2019RG000660.
- [2] 段凤魁, 贺克斌, 刘咸德, 等. 含碳气溶胶研究进展: 有机碳和元素碳[J]. *环境工程学报*, 2007, 1(8): 1-8.
DUAN Feng-kui, HE Ke-bin, LIU Xian-de, et al. Review of Carbonaceous Aerosols Studies: Organic Carbon and Elemental Carbon[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2007, 1(8): 1-8.
- [3] ZHANG X Y, WANG Y Q, ZHANG X C, et al. Carbonaceous Aerosol Composition over Various Regions of China During 2006[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2008, 113(D14): D14111.
- [4] CAO G L, ZHANG X Y, GONG S L, et al. Investigation on Emission Factors of Particulate Matter and Gaseous Pollutants from Crop Residue Burning[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20(1): 50-55.
- [5] CAO J J, LEE S C, CHOW J C, et al. Spatial and Seasonal Distributions of Carbonaceous Aerosols over China[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2007, 112(D22): D22S11.
- [6] CHOW J C, WATSON J G. $\text{PM}_{2.5}$ Carbonate Concentrations at Regionally Representative Interagency Monitoring of Protected Visual Environment Sites[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2002, 107(D21): 8344.
- [7] JACOBSON M Z. Strong Radiative Heating Due to the Mixing State of Black Carbon in Atmospheric Aerosols[J]. *Nature*, 2001, 409: 695-697.
- [8] BOND T C, DOHERTY S J, FAHEY D W, et al. Bounding the Role of Black Carbon in the Climate System: A Scientific Assessment[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2013, 118(11): 5380-5552.
- [9] HANSEN J, NAZARENKO L. Soot Climate Forcing via Snow and Ice Albedos[J]. *PNAS*, 2004, 101(2): 423-428.
- [10] JONKER M T O, KOELMANS A A. Sorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls to Soot and Soot-like Materials in the Aqueous Environment: Mechanistic Considerations[J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36(17): 3725-3734.
- [11] NEL A. Air Pollution-related Illness: Effects of Particles[J]. *Science*, 2005, 308: 804-806.
- [12] GEHRIG R, BUCHMANN B. Characterizing Seasonal Variations and Spatial Distribution of Ambient PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ Concentrations Based on Long-term Swiss Monitoring Data[J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(19): 2571-2580.
- [13] MALM W C, GEBHART K A. Source Apportionment of Organic and Light-absorbing Carbon Using Receptor Modeling Techniques[J]. *Atmospheric Environment*, 1996, 30(6): 843-855.
- [14] HUANG R J, ZHANG Y, BOZZETTI C, et al. High Secondary Aerosol Contribution to Particulate Pollution During Haze Events in China[J]. *Nature*, 2014, 514: 218-222.
- [15] 王跃思, 张军科, 王莉莉, 等. 京津冀区域大气霾污染研究意义、现状及展望[J]. *地球科学进展*, 2014, 29(3): 388-396.
WANG Yue-si, ZHANG Jun-ke, WANG Li-li, et al. Researching Significance, Status and Expectation of Haze in Beijing-Tianjin-Hebei Region[J]. *Advances in Earth Science*, 2014, 29(3): 388-396.
- [16] 贺泓, 王新明, 王跃思, 等. 大气灰霾成因与控制[J]. *中国科学院院刊*, 2013, 28(3): 344-352.
HE Hong, WANG Xin-ming, WANG Yue-si, et al. Formation Mechanism and Control Strategies of Haze in China[J]. *Bulletin of Chinese Academy of Sciences*, 2013, 28(3): 344-352.
- [17] SZIDAT S. ^{14}C Research at the Laboratory for the

- Analysis of Radiocarbon with AMS(LARA), University of Bern[J]. CHIMA International Journal for Chemistry, 2020, 74(12): 1010-1014.
- [18] STUIVER M, POLACH H A. Discussion Reporting of ^{14}C Data[J]. Radiocarbon, 1977, 19(3): 355-363.
- [19] UCHIDA M, KUMATA H, KOIKE Y, et al. Radiocarbon-based Source Apportionment of Black Carbon (BC) in PM_{10} Aerosols from Residential Area of Suburban Tokyo[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2010, 268(7/8): 1120-1124.
- [20] SZIDAT S, JENK T M, GAGGELER H W, et al. Radiocarbon(^{14}C)-deduced Biogenic and Anthropogenic Contributions to Organic Carbon(OC) of Urban Aerosols from Zurich, Swizerland[J]. Atmospheric Environment, 2004, 38(24): 4035-4044.
- [21] SZIDAT S, JENK T M, GAGGELER H W, et al. Source Apportionment of Aerosols by ^{14}C Measurements in Different Carbonaceous Particle Fractions[J]. Radiocarbon, 2004, 46(1): 475-484.
- [22] SZIDAT S, JENK T M, SYNAL H, et al. Contributions of Fossil Fuel, Biomass Burning, and Biogenic Emissions to Carbonaceous Aerosols in Zurich as Traced by ^{14}C [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2006, 111(D7): D07206.
- [23] RYBICKI M, MARYNOWSKI L, SIMONEIT B R T. Composition of Organic Compounds from Low-temperature Burning of Lignite and Their Application as Tracers in Ambient Air[J]. Chemosphere, 2020, 249: 126087.
- [24] RYBICKI M, MARYNOWSKI L, BECHTEL A, et al. Variations in $\delta^{13}\text{C}$ Values of Levoglucosan from Low-temperature Burning of Lignite and Biomass[J]. Science of the Total Environment, 2020, 733: 138991.
- [25] REDDY C M, PEARSON A, XU L, et al. Radiocarbon as a Tool to Apportion the Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Black Carbon in Environmental Samples[J]. Environmental Science and Technology, 2002, 36(8): 1774-1782.
- [26] MOLLENHAUER G, RETHEMEYER J. Compound-specific Radiocarbon Analysis: Analytical Challenges and Applications [C]// IOP. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science Progam. Faro: IOP, 2009: 012006.
- [27] MANDALAKIS M, GUSTAFSSON O, ALSBERG T, et al. Contribution of Biomass Burning to Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at Three European Background Site[J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39(9): 2976-2982.
- [28] FAHRNI S M, RUFF M, WACKER L, et al. A Preparative 2D-chromatography Method for Compound-specific Radiocarbon Analysis of Dicarboxylic Acids in Aerosols[J]. Radiocarbon, 2010, 52(2): 752-760.
- [29] WACKER L, FAHRNI S M, HAJDAS I, et al. A Versatile Gas Interface for Routine Radiocarbon Analysis with a Gas Ion Source[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2013, 294: 315-319.
- [30] WACKER L, BONANI G, FRIEDRICH M, et al. MICADAS: Rutine and High-precision Radiocarbon Dating[J]. Radiocarbon, 2010, 52(2): 252-262.
- [31] UHL T, LUPPOLD W, ROTTENBACH A, et al. Development of an Automatic Gas Handling System for Microscale AMS ^{14}C Measurements[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2007, 259(1): 303-307.
- [32] SZIDAT S, SALAZAR G A, VOGEL E, et al. ^{14}C Analysis and Sample Preparation at the New Bern Laboratory for the Analysis of Radiocarbon with AMS (LARA)[J]. Radiocarbon, 2014, 56(2): 561-566.
- [32] EGLINTON T I, ALUWIHARE L I, BAUER J E, et al. Gas Chromatographic Isolation of Individual Compounds from Complex Matrices for Radiocarbon Dating[J]. Analytical Chemistry, 1996, 68(5): 904-912.
- [33] CURRIE L A. Evolution and Multidisciplinary Frontiers of ^{14}C Aerosol Science[J]. Radiocarbon, 2000, 42(1): 115-126.
- [34] 张世春, 王毅勇, 童全松. 碳同位素技术在碳质气溶胶源解析中应用的研究进展[J]. 地球科学进展, 2013, 28(1): 62-70.
ZHANG Shi-chun, WANG Yi-yong, TONG Quan-song. The Use of Carbon Isotope Analysis in Source Apportionment of Carbonaceous Aerosols: A Review[J]. Advances in Earth Science, 2013, 28(1): 62-70.
- [35] GRAVEN H D. Impact of Fossil Fuel Emissions on Atmospheric Radiocarbon and Various Applications of Radiocarbon over This Century[J]. PNAS, 2015, 112(31): 9542-9545.
- [36] REDDY C M, XU L. Using Radiocarbon to Apportion Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Household Soot[J]. Environmental Forensics, 2003, 4(3): 191-197.
- [37] MOHN J, SZIDAT S, FELLNER J, et al. Determina-

- tion of Biogenic and Fossil CO₂ Emitted by Waste Incineration Based on ¹⁴CO₂ and Mass Balances [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(14): 6471-6479.
- [38] GUSTAFSSON O, KRUSA M, ZENCAK Z, et al. Brown Clouds over South Asia; Biomass or Fossil Fuel Combustion? [J]. *Science*, 2009, 323: 495-498.
- [39] KIRILLOVA E N, SHEESLEY R J, ANDERSSON A, et al. Natural Abundance ¹³C and ¹⁴C Analysis of Water-soluble Organic Carbon in Atmospheric Aerosols [J]. *Analytical Chemistry*, 2010, 82(19): 7973-7978.
- [40] HANDA D, NAKAJIMA H, ARAKAKI T, et al. Radiocarbon Analysis of BC and OC in PM₁₃ Aerosols at Cape Hedo, Okinawa, Japan, During Long-range Transport Events from East Asian Countries [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2010, 268(7/8): 1125-1128.
- [41] 曹芳, 章炎麟. 碳质气溶胶的放射性碳同位素(¹⁴C)源解析: 原理、方法和研究进展 [J]. *地球科学进展*, 2015, 30(4): 425-432.
CAO Fan, ZHANG Yan-lin. Principle, Method Development and Application of Radiocarbon(¹⁴C)—Based Source Apportionment of Carbonaceous Aerosols: A Review [J]. *Advances in Earth Science*, 2015, 30(4): 425-432.
- [42] FUSHIMI A, WAGAI R, UCHIDA M, et al. Radiocarbon(¹⁴C) Diurnal Variations in Fine Particles at Sites Downwind from Tokyo, Japan in Summer [J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, 45(16): 6784-6792.
- [43] KE L, DING X, TANNER R L, et al. Source Contributions to Carbonaceous Aerosols in the Tennessee Valley Region [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(39): 8898-8923.
- [44] SCHICHTEL B A, MALM W C, BENCH G, et al. Fossil and Contemporary Fine Particulate Carbon Fractions at 12 Rural and Urban Sites in the United States [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2007, 113(D2): D02311.
- [45] 邵敏, 李金龙, 唐孝炎. 大气气溶胶含碳组分的来源研究: 加速器质谱法 [J]. *核化学与放射化学*, 1996, 18(4): 234-238.
SHAO Min, LI Jin-long, TANG Xiao-yan. Study on Source Identification for Carbonaceous Aerosols: The Application of Accelerator Mass Spectrometry [J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 1996, 18(4): 234-238.
- [46] YANG F, HE K, YE B, et al. One-year Record of Organic and Elemental Carbon in Fine Particles in Downtown Beijing and Shanghai [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005, 5(6): 1449-1457.
- [47] SONG J Z, HE L L, PENG P A, et al. Chemical and Isotopic Composition of Humic-like Substances (HULIS) in Ambient Aerosols in Guangzhou, South China [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2011, 46(5): 533-546.
- [48] CLAYTON G D, ARNOLD J R, PATTY F A. Determination of Sources of Particulate Atmospheric Carbon [J]. *Science*, 1955, 122: 751-753.
- [49] ZOTTER P, CIOBANU V G, ZHANG Y L, et al. Radiocarbon Analysis of Elemental and Organic Carbon in Switzerland During Winter-smog Episodes from 2008 to 2012, Part 1: Source Apportionment and Spatial Variability [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, 14(24): 13551-13570.
- [50] DING X, ZHENG M, EDGERTON E S, et al. Contemporary or Fossil Origin: Split of Estimated Secondary Organic Carbon in the Southeastern United States [J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42(24): 9122-9128.
- [51] ULEVICIUS V, BYCENKIENE S, BOZZETTI C, et al. Fossil and Non-fossil Source Contributions to Atmospheric Carbonaceous Aerosols During Extreme Spring Grassland Fires in Eastern Europe [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, 16(9): 5513-5529.
- [52] LI T T, LI J, JIANG H, et al. Source Apportionment of PM_{2.5} in Guangzhou Based on an Approach of Combining Positive Matrix Factorization with the Bayesian Mixing Model and Radiocarbon [J]. *Atmosphere*, 2020, 11(5): 512.
- [53] LIU J W, LI J, ZHANG Y L, et al. Source Apportionment Using Radiocarbon and Organic Tracers for PM_{2.5} Carbonaceous Aerosols in Guangzhou, South China: Contrasting Local- and Regional-scale Haze Events [J]. *Environmental Science and Technology*, 2014, 48(20): 12002-12011.
- [54] LIU J W, LI J, DING P, et al. Optimizing Isolation Protocol of Organic Carbon and Elemental Carbon for ¹⁴C Analysis Using Fine Particulate Samples [J]. *Atmospheric Environment*, 2017, 154: 9-19.
- [55] LIU J W, LI J, LIU D, et al. Source Apportionment and Dynamic Changes of Carbonaceous Aerosols During the Haze Bloom-decay Process in China Based on Radiocarbon and Organic Molecular Tracers [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, 16(5): 2985-2996.

- [56] ZHANG Y L, PERRON N, CIOBANU V G, et al. On the Isolation of OC and EC and the Optimal Strategy of Radiocarbon-Based Source Apportionment of Carbonaceous Aerosols[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, 12(22): 10841-10856.
- [57] ZHANG Y L, LIU D, SHEN C D, et al. Development of a Preparation System for the Radiocarbon Analysis of Organic Carbon in Carbonaceous Aerosols in China [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2010, 268(17/18): 2831-2834.
- [58] LIU D, LI J, ZHANG Y L, et al. The Use of Levoglucosan and Radiocarbon for Source Apportionment of PM_{2.5} Carbonaceous Aerosols at a Background Site in East China[J]. *Environmental Science and Technology*, 2013, 47(18): 10454-10461.
- [59] ZHANG Y L, SCHNELLE-KREIS J, ABBASZADE G, et al. Source Apportionment of Elemental Carbon in Beijing, China: Insights from Radiocarbon and Organic Marker Measurements[J]. *Environmental Science and Technology*, 2015, 49(14): 8408-8415.
- [60] CAO F, ZHANG Y L, REN L J, et al. New Insights into the Sources and Formation of Carbonaceous Aerosols in China; Potential Applications of Dual-carbon Isotopes[J]. *National Science Review*, 2017, 4(6): 804-806.
- [61] DUSEK U, HITZENBERGER R, KASPER-GIEBL A, et al. Sources and Formation Mechanisms of Carbonaceous Aerosol at a Regional Background Site in the Netherlands: Insights from a Year-long Radiocarbon Study[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, 17(5): 3233-3251.
- [62] SALMA I, VASANITS-ZSIGRAI A, MACHON A, et al. Fossil Fuel Combustion, Biomass Burning and Biogenic Sources of Fine Carbonaceous Aerosol in the Carpathian Basin [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020, 20(7): 4295-4312.
- [63] LIU D, VONWILLER M, LI J, et al. Fossil and Non-fossil Fuel Sources of Organic and Elemental Carbon Aerosols in Beijing, Shanghai and Guangzhou: Seasonal Carbon-source Variation[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2020, 20(11): 2495-2506.
- [64] NI H Y, HUANG R J, CAO J J, et al. Sources and Formation of Carbonaceous Aerosols in Xi'an, China: Primary Emissions and Secondary Formation Constrained by Radiocarbon[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, 19(24): 15609-15628.
- [65] HOU S Q, LIU D, XU J S, et al. Source Apportionment of Carbonaceous Aerosols in Beijing with Radiocarbon and Organic Tracers: Insight into the Differences Between Urban and Rural Sites[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020, 21(10): 8273-8292.
- [66] XU L, ZHENG M, DING X, et al. Modern and Fossil Contributions to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in PM_{2.5} from North Birmingham, Alabama in the Southeastern U. S. [J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, 46(3): 1422-1429.
- [67] ZENCAK Z, KLANOVA J, HOLOUBEK I, et al. Source Apportionment of Atmospheric PAHs in the Western Balkans by Natural Abundance Radiocarbon Analysis[J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41(11): 3850-3855.
- [68] ZHU C, KAWAMURA K, KUNWAR B, et al. Effect of Biomass Burning over the Western North Pacific Rim: Wintertime Maxima of Anhydrosugars in Ambient Aerosols from Okinawa[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, 15(4): 1959-1973.
- [69] SZIDAT S, FAHRNI S, PERRON N, et al. Fossil and Non-fossil Sources of Carbonaceous Aerosols from ¹⁴C[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(13): A1301-A1301.
- [70] ZHANG Y L, HUANG R J, ELHADDAD I, et al. Fossil vs. Non-fossil Sources of Fine Carbonaceous Aerosols in Four Chinese Cities During the Extreme Winter Haze Episode of 2013[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, 15(3): 1299-1312.
- [71] ANDERSON A, SHEESLEY R J, KRUS M, et al. ¹⁴C-based Source Assessment of Soot Aerosols in Stockholm and the Swedish EMEP-Aspvreten Regional Background Site[J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(1): 215-222.
- [72] CHENG Y, ENGLING G, HE K B, et al. Biomass Burning Contribution to Beijing Aerosol[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, 13(15): 7765-7781.
- [73] WOZNIAK A S, BAUER J E, DICKHUT R M, et al. Correction to "Isotopic Characterization of Aerosol Organic Carbon Components over the Eastern United States"[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2012, 117(D15): D15399.
- [74] BOSCH C, ANDERSSON A, KIRILLOVA E N, et al. Source-diagnostic Dual-isotope Composition and Optical Properties of Water-soluble Organic Carbon and Elemental Carbon in the South Asian Outflow Intercepted over the Indian Ocean[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2015, 119(20): 11743-11759.

- [75] MIYAKAWA T, KOMAZAKI Y, ZHU C, et al. Characterization of Carbonaceous Aerosols in Asian Outflow in the Spring of 2015; Importance of Non-fossil Fuel Sources [J]. *Atmospheric Environment*, 2019, 214:116858.
- [76] KONTUL I, KAIZER J, JESKOVSKY M, et al. Radiocarbon Analysis of Carbonaceous Aerosols in Bratislava, Slovakia [J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2020, 218:106221.
- [77] WOZNIAK A S, BAUER J E, DICKHUT R M. Characteristics of Water-soluble Organic Carbon Associated with Aerosol Particles in the Eastern United States [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 46:181-188.
- [78] BHATTARAI H, SAIKAWA E, WAN X, et al. Levoglucosan as a Tracer of Biomass Burning: Recent Progress and Perspectives [J]. *Atmospheric Research*, 2019, 220:20-33.
- [79] ZHANG Y L, ZOTTER P, PERRON N, et al. Fossil and Non-fossil Sources of Different Carbonaceous Fractions in Fine and Coarse Particles by Radiocarbon Measurement [J]. *Radiocarbon*, 2013, 55 (2/3): 1510-1520.
- [80] BOSCH C, ANDERSSON A, KIRILLOVA E N, et al. Source-diagnostic Dual-isotope Composition and Optical Properties of Water-soluble Organic Carbon and Elemental Carbon in the South Asian Outflow Intercepted over the Indian Ocean [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2014, 119 (20): 11743-11759.
- [81] LIU J W, MO Y Z, DING P, et al. Dual Carbon Isotopes (^{14}C and ^{13}C) and Optical Properties of WSOC and HULIS-C During Winter in Guangzhou, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 633: 1571-1578.
- [82] HENNIGAN C J, SULLIVAN A P, COLLETT JR J L, et al. Levoglucosan Stability in Biomass Burning Particles Exposed to Hydroxyl Radicals [J]. *Geophysical Research Letters*, 2010, 37(9): L09806.
- [83] PRATAP V, BIAN Q, KIRAN S A, et al. Investigation of Levoglucosan Decay in Wood Smoke Smog-chamber Experiments: The Importance of Aerosol Loading, Temperature, and Vapor Wall Losses in Interpreting Results [J]. *Atmospheric Environment*, 2019, 199:224-232.
- [84] 姜帆, 刘俊文, 黄志炯, 等. 黑碳气溶胶的稳定和放射性碳同位素研究进展 [J]. *科学通报*, 2020, 65(35): 4095-4106.
- JIANG Fan, LIU Jun-wen, HUANG Zhi-jiong, et al. Progress of the Stable Carbon and Radiocarbon Isotopes of Black Carbon Aerosol [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2020, 65(35): 4095-4106.
- [85] MARTINSSON J, AZEEM H A, SPORRE M, et al. Carbonaceous Aerosol Source Apportionment Using the Aethalometer Model-evaluation by Radiocarbon and Levoglucosan Analysis at a Rural Background Site in Southern Sweden [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, 17(6): 4265-4281.
- [86] SHEESLEY R J, KRUSÅ M, KRECL P, et al. Source Apportionment of Elevated Wintertime PAHs by Compound-specific Radiocarbon Analysis [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, 9 (10): 3347-3356.
- [87] KAWAMURA K, MATSUMOTO K, UCHIDA M, et al. Contributions of Modern and Dead Organic Carbon to Individual Fatty Acid Homologues in Spring Aerosols Collected from Northern Japan [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2010, 115 (D22): D22310.
- [88] MATSUMOTO K, KAWAMURA K, UCHIDA M, et al. Compound Specific Radiocarbon and $\delta^{13}\text{C}$ Measurements of Fatty Acids in a Continental Aerosol Sample [J]. *Geophysical Research Letters*, 2001, 28 (24): 4587-4590.
- [89] REN L J, WANG Y Y, KAWAMURA K, et al. Source Forensics of *n*-alkanes and *n*-fatty Acids in Urban Aerosols Using Compound Specific Radiocarbon/Stable Carbon Isotopic Composition [J]. *Environmental Research Letters*, 2020, 15(7): 074007.
- [90] LIU J W, DING P, ZONG Z, et al. Evidence of Rural and Suburban Sources of Urban Haze Formation in China: A Case Study from the Pearl River Delta Region [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2018, 123(9): 4712-4726.
- [91] PANDIS S N, DONAHUE N M, MURPHY B N, et al. Introductory Lecture: Atmospheric Organic Aerosols, Insights from the Combination of Measurements and Chemical Transport Models [J]. *Faraday Discussions*, 2013, 165:9-24.
- [92] XU B Q, CHENG Z N, GOSTAFSSON O, et al. Compound-specific Radiocarbon Analysis of Low Molecular Weight Dicarboxylic Acids in Ambient Aerosols Using Preparative Gas Chromatography: Method Development [J]. *Environmental Science and Technology Letters*, 2021, 8(2): 135-141.