

曹芳,章炎麟. 碳质气溶胶的放射性碳同位素(^{14}C)源解析:原理、方法和研究进展[J]. 地球科学进展,2015,30(4):425-432,doi:10.11867/j.issn.1001-8166.2015.04.0425. [Cao Fang, Zhang Yanlin. Principle, method development and application of radiocarbon (^{14}C)—Based source apportionment of carbonaceous aerosols: A review[J]. Advances in Earth Science,2015,30(4):425-432,doi:10.11867/j.issn.1001-8166.2015.04.0425.]

碳质气溶胶的放射性碳同位素(^{14}C)源解析:原理、方法和研究进展*

曹芳,章炎麟*

(南京信息工程大学大气环境中心,江苏 南京 210044)

摘要:碳质气溶胶(或颗粒物)作为大气气溶胶的重要组成,对环境、气候和人类健康造成了巨大的危害。其主要组成成分有机碳和元素碳具有不同的来源特征,且对人类健康和气候系统的影响也具有明显的差异。放射性碳同位素(^{14}C)不仅能定性区分生物源和化石源,还能定量分析不同来源对有机碳和元素碳的贡献比率。重点评述了放射性碳同位素法对气溶胶源解析的技术原理、分离测试方法以及在我国应用的研究进展;最后提出了国内研究应加强的领域和利用放射性碳同位素法研究大气气溶胶的发展趋势。

关键词:气溶胶;有机碳;元素碳;源解析;放射性碳(^{14}C)

中图分类号:P402;X513

文献标志码:A

文章编号:1001-8166(2015)04-0425-08

1 引言

碳质气溶胶(或称含碳气溶胶,碳气溶胶)是大气气溶胶的重要组成部分,其对全球气候变化、大气能见度、空气质量、人类健康等能产生重要影响^[1,2]。碳质气溶胶按其化学组成主要包括有机碳(Organic Carbon, OC)和元素碳(Elemental Carbon, EC,或称黑碳:Black Carbon, BC),两者总和对全球大气细颗粒物(空气动力学直径小于 $2.5\ \mu\text{m}$,即 $\text{PM}_{2.5}$)总质量的平均贡献大小为20%~60%^[3]。另外大气细颗粒物中还包含少量碳酸盐碳,其对大气中碳质气溶胶的贡献甚微(<5%),在大气细颗粒物研究中一般不予考虑^[4]。碳质气溶胶中有机碳和元素碳由于物理化学性质不同,表现出不同的气候效应。例如有机碳对气候的影响与大多数无机气

溶胶如硫酸盐和硝酸盐类似,总体表现为变冷作用^[5,6]。而元素碳是大气颗粒物中重要的光吸收物质,它可以强烈吸收红外和部分可见光波段的太阳辐射,会使周围的大气增温,在地球气候系统中表现为变暖作用^[5,6]。另外,元素碳还可以通过大气干湿沉降到达冰雪表面,从而改变地表辐射返照率影响局地 and 全球气候系统^[6]。单就直接驱动因子而言,黑碳已成为全球大气系统中仅次于 CO_2 的增温组分^[6]。此外颗粒物中元素碳极易吸附多环芳烃等有机污染物和重金属,使致癌、致畸、致突变的机率明显升高^[7]。而有机碳包含碳氢化合物、芳香族聚合物及其他成分,如多环芳烃、二噁英、碳酸酯等,这些化合物本身就具有造成有机体基因突变及致癌的可能性^[7,8]。近年来,我国的大气灰霾现象日趋严重,尤其是京津冀、长三角、珠三角等大城市群地

* 收稿日期:2014-12-19;修回日期:2015-03-25.

* 基金项目:江苏高校优势学科建设工程项目(PAPD);教育部长江学者和创新团队发展计划项目“陆地碳水循环与气候变化”(编号:PCSIRT-1147)资助.

作者简介:曹芳(1984-),女,湖北潜江人,特聘教授,主要从事环境化学和气候变化研究. E-mail: caofangle@163.com

* 通讯作者:章炎麟(1983-),男,浙江杭州人,特聘教授,主要从事大气化学和气候变化研究. E-mail: zhangyanlin@nuist.edu.cn

区,环境空气中细颗粒物浓度的日益增加是灰霾天气出现的主要原因^[9~11]。而碳质气溶胶尤其是二次有机气溶胶被认为是灰霾天气条件下细颗粒物的重要组成部分^[9~11],因此碳质气溶胶的源解析研究可以为我国开展气溶胶减排、制定相关法规提供必要的科学依据,这也是目前国内外全球气候变化和大气环境科学的前沿和热点之一。近年来,加速器质谱仪(Accelerator Mass Spectrometry, AMS)技术得到了快速发展,检出限和灵敏度有了很大的改善,环境介质的微量样品的¹⁴C测定已经成为可能,这极大地推动了 AMS-¹⁴C 技术在环境科学领域(例如大气污染物示踪、海洋环境和土壤碳循环等)的应用。目前,AMS-¹⁴C 测定技术开始应用于含碳气溶胶的源解析中,本文将重点概述碳质气溶胶(有机碳和元素碳)的放射性碳同位素(¹⁴C)源解析的技术原理、测定方法的研究进展,并综述目前为止该方法在我国的实际应用,最后提出了未来¹⁴C 源解析方法在我国大气气溶胶研究领域的发展趋势。

2 碳质气溶胶¹⁴C 源解析的基本原理

自然界中的碳包括¹²C 和¹³C 2 种稳定同位素和¹⁴C 放射性同位素,丰度分别为 98.892%, 1.108% 和 $1.2 \times 10^{-10}\%$ 。¹⁴C 半衰期为 5 730 年。天然成因¹⁴C 主要源于高层大气层中的宇宙射线产生的中子与稳定氮同位素(¹⁴N)的反应,即 $^{14}\text{N} + \text{n}(\text{中子}) \rightarrow ^{14}\text{C} + \text{p}$ 。同时¹⁴C 因其放射性,也进行着¹⁴C 衰变: $^{14}\text{C} \xrightarrow{\text{衰变}} ^{14}\text{C} + \beta$ 。产生的¹⁴C 在大气中迅速经¹⁴CO 被氧化成¹⁴CO₂。¹⁴CO₂ 在对流层中快速混合,在较短的时间内扩散至整个地球大气圈,通过植物光合作用、食物链以及生物地球化学循环和作用,不断扩散到整个生物圈以及其他与大气圈发生交换的圈层中,如水圈和土壤圈等。生物体(如人体、动植物、微生物)中¹⁴C 在生命活动阶段与大气中¹⁴C 处于一定的平衡状态。当生物体生命活动停止,其体内的¹⁴C 与外界隔离,其所含的¹⁴C 将得不到补充,¹⁴C 含量会按一级动力学随时间衰变。由于化石燃料(煤、石油等)的形成时间长达千万年甚至更久,远远大于¹⁴C 的半衰期,所以化石燃料中的¹⁴C 已经衰变完全,也就是说,化石燃料燃烧所产生的含碳气溶胶中不存在¹⁴C^[12]。相反,由于生物体的¹⁴C 与大气中的¹⁴C 含量非常接近,因此生物来源的含碳气溶胶中的¹⁴C 含量接近于大气的¹⁴C 含量^[12]。通过测定碳质气溶胶中¹⁴C 相对含量可以定量估算化石

源和非化石源对气溶胶的相对贡献大小^[12~18]。通过测定碳质气溶胶的有机碳和元素碳中¹⁴C 的相对含量可以进一步区分碳质气溶胶的生物源和人为源^[18~20]。

AMS-¹⁴C 的加速器质谱测定是通过测定样品中¹⁴C 与¹²C 的比值(¹⁴C/¹²C),并与现代碳中¹⁴C/¹²C 的比值进行比较所得。现代碳的¹⁴C 含量被定义为 1950 年生产的天然草酸中 95% 的¹⁴C 浓度(¹⁴C/¹²C),并将其稳定同位素¹³C 校正到 -19‰,测定结果可以表示为:

$$f_M(\text{fraction of modern, 现代碳比率}) = \frac{(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{样品}}}{(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{1950}}$$

然而考虑到 20 世纪 50~60 年代的核试验带来的影响,气溶胶的非化石源比率(fraction of non-fossil, f_{NF})不等同于其现代碳比率(f_M),非化石来源比率可用以下方程式计算:

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

式中: $f_{NF}(\text{ref})$ 为采样期间生物源的现代碳比率,由于受到核爆炸影响,1950s 之后,其值大于 1,并与采样时间和生物源(如木材年龄等因素)有关。如采样时间为 2006 年,假定生物质燃烧(木材、树木等)的平均年龄为 20 年,其值约为 1.08;如采样时间为 2010 年,假定生物质燃烧的平均年龄为 40 年,其值为 1.11^[21]。

3 碳质气溶胶¹⁴C 测定分析方法

气溶胶样品¹⁴C 测定的实验流程主要包括野外气溶胶样品(如 PM₁₀, PM_{2.5} 和 TSP 等)的采样、样品燃烧和分离、CO₂ 收集和纯化、石墨制靶和 AMS 测定。目前,国际上多个¹⁴C 实验室以及中国科学院广州地球化学研究所、北京大学核物理与核技术国家重点实验室和中国科学院地球环境研究所等单位已具备石墨制样和¹⁴C AMS 测定的技术条件,且该技术较为成熟。然而,对于有机碳和元素碳的¹⁴C 测定的技术难点是如何实现大气气溶胶的不同含碳成分的在线燃烧、分离及制样。因此,本文将重点概述用于¹⁴C 分析的有机碳与元素碳的分离测定方法。

3.1 热学法

在 21 世纪初,Szidat 等^[20] 在瑞士伯尔尼大学环境放射性化学实验室首次建立了气溶胶¹⁴C 在线制样系统。该方法原理的原型是“二步加热法”,该方法最早用于有机碳和元素碳的含量测定^[22];即利用碳质气溶胶中有机碳和元素碳的热化学稳定性差

异,不同含碳组分在不同温度条件下热解或者氧化生成 CO_2 , 然后被收集纯化,密封于玻璃样品管中。此后,Zhang 等^[23]也利用这一原理在我国首次建立类似系统。由图1所示,该制样系统由3部分组成,第一部分是气体纯化部分,在样品燃烧之前,载气需通过一个装有氧化铜(CuO)的石英管燃烧炉(温度为 $850\text{ }^\circ\text{C}$),此步骤中所有含碳的杂质气体在高温下都可被转化为 CO_2 ,然后 CO_2 及少部分 H_2O 被置有碱石灰的玻璃管吸收,经过净化的载气,空白值低于检出限。第二部分是样品燃烧和分离部分。3个管状炉呈同轴排成一行,石英管从中穿过。自右向左,管状炉分别设定为 $340, 650$ 和 $850\text{ }^\circ\text{C}$,其中前2

个炉子为燃烧反应炉;而第三个炉子为氧化炉(石英管内放有 CuO 颗粒),主要功能是将不完全燃烧产生的 CO 氧化为 CO_2 。另外,样品舟可以在前2个反应炉内自由移动,以获得不同的加热温度。气溶胶石英膜样品中的有机碳和元素碳可以分步被转化为 CO_2 。第三部分是气体纯化、测定、收集部分。分步燃烧释放的 CO_2 经过干冰和液氮冷阱进一步被纯化,并通过压力传感器测定其体积以计算含碳量。最终 CO_2 被封存在玻璃样品管中。值得注意的是第三部分由并联的2套同等装置组成,这样1个样品可以经1次分析在不同时间段分别测定和分离2种含碳成分。

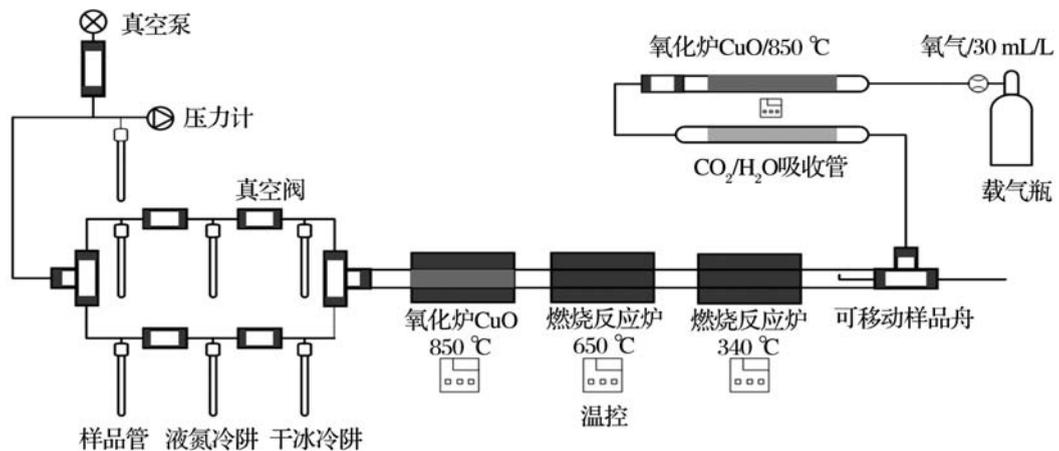


图1 碳质气溶胶 ^{14}C 测定在线制样系统示意图^[23]

Fig. 1 Two-step heating system for radiocarbon (^{14}C) determination of carbonaceous aerosols^[23]

3.2 热光法

上述提到的热学法的缺点是气溶胶样品加热的过程中,有机碳会发生炭化现象(charring),这样部分有机碳会形成与元素碳物理化学性质相当的化合物,在热学法中一般无法区别这部分碳与真正的元素碳。一般而言,由于大气中的有机碳和元素碳的 ^{14}C 组成差异很大^[24~27],被炭化的有机碳会导致元素碳 ^{14}C 测定过程中产生明显的误差。事实上,为了修正因有机碳炭化产生的分析误差,1997年美国劳伦斯伯克利国家实验室 Novakov 等^[28]提出了热光法测定有机碳和元素碳的设想。该方法是将热学法与光学法结合起来,可以更准确地测定颗粒物中含碳物质的方法。热光法的基本原理是在分析过程中引入一束激光(laser)用来监测滤膜对激光的投射或者反射信号(transmittance or reflectance),确定有机碳与元素碳的分割点,以校正炭化所引起的误差^[29,30]。具体步骤为:①从采集样品的滤膜上裁

下一块已知面积(1或者 1.5 cm^2)的石英纤维滤膜放入分析仪;②样品先在纯 He 的非氧化环境下根据温度设定程序进行逐级升温,期间挥发出来的碳被认为是有机碳,此时一部分的有机碳会发生炭化生成焦炭(或称裂解碳);③然后,样品再在 He/O_2 载气下逐级升温,此间认为生成的焦炭和元素碳被分阶段氧化分解并逸出^[31]。在整个热分析过程都有一束激光(如 632 nm 或者 660 nm)射在石英膜上,由于炭化过程中,生成了同样具有吸光属性的含碳物质,其透射光(或反射光)会因此减弱。当生成的炭化物质被氧化分解时,激光束的透射光(或反射光)的光强就会逐渐增强;当恢复到最初的透射(或反射)光强时,这一时刻就认为是有机碳与元素碳的分割点,即此刻之前检出的碳都认为是有机碳,之后检出的碳都认为是元素碳^[32]。因此,此分割点对于有机碳与元素碳的测定至关重要^[33]。然而,这里分割点的确定是建立在一定前提下的,即假设炭化

碳比元素碳先被氧化,或者炭化碳与元素碳具有相同的吸光系数。这种方法是基于光学原理对有机碳和元素碳的含量测定的校正,而非对它们的物理化学分离,因此不能被应用于 ^{14}C 分析中。Zhang等^[34]优化了热光法的分析条件(包括载气、温度程序和前处理方法),首次建立了用于有机碳和元素碳的 ^{14}C 测定的热光法,被称为Swiss_4S;此外该方法将OC/EC分析仪与制样系统进行了对接,实现了气溶胶样品中有机碳与元素碳在线测定、分离和收集(图2)。表1显示了该方法的分析条件。其主要分析步骤为:气溶胶样品中的有机碳首先在步骤1(S1)下被分离出来。对于元素碳,样品首先要被超纯水萃取,以除去水溶性有机碳(Water-Soluble Organic Carbon, WSOC)。这部分水溶性有机碳被认为是有机碳发生炭化的主要成分^[35]。因此去除WSOC可以减小有机碳因发生炭化而可能引起的误差。将经过处理过的样品石英膜再次置入有机碳/元素碳分析仪中执行Swiss_4S方法,此时S1分离

出来的含碳物质为非水溶性有机碳(Water-insoluble Organic Carbon, WINSOC),还未分离的有机碳会在温度更高的S2和S3中被分离出来,最后在S4分离出来的含碳物质被认为是元素碳。另外如果将未经萃取和萃取过的样品进行分析,并将步骤S1~S4所有含碳物质都收集起来,即可用于总碳或者非水溶性总碳(Water-insoluble Total Carbon, WINSTC)的 ^{14}C 分析;通过同位素质量守恒定律可以计算WSOC的含碳量和其 ^{14}C 组成。图3为某典型气溶胶样品在该方法下的热光法分析图谱。镭射信号(Transmittance or laser)在步骤S1中未发生明显变化,表明有机碳的分离过程中并无发生明显炭化的现象。Zhang等^[25]发现使用纯氧和对样品进行超纯水萃取后,气溶胶样品的炭化程度一般低于5%,要明显低于其他测试方法(NIOSH和EUSAAR2)。镭射信号在S2和S3有所上升,表明某些化学稳定性低的元素碳可在相对较低的温度下提前释放。然而,最终从S4分离出来的元素碳回收率为75%~95%^[25],

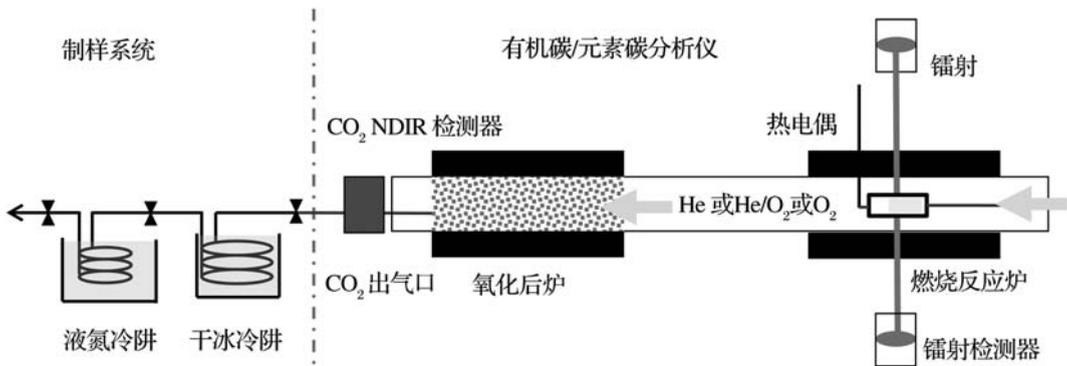


图2 有机碳和元素碳分析仪与 ^{14}C 制样系统对接示意图^[25]

Fig. 2 Set-up of coupling the OC/EC analyser to the ^{14}C sample preparation line^[25]

表1 ^{14}C 制样用的有机碳/元素碳分离及测定方法(Swiss_4S)的分析参数及其与EUSAAR2, NIOSH和IMPROVE方法的对比^[25]

Table 1 The Swiss_4S protocol for determination and isolation of OC/EC for ^{14}C analysis and its comparison with the EUSAAR_2, modified NIOSH and IMPROVE protocols^[25]

	Swiss_4S	EUSAAR_2	Modified NIOSH	IMPROVE
步骤	Gas, $T/^\circ\text{C}$, t/s			
S1	O_2 , 180, 50	He, 200, 120	He, 310, 60	He, 120, 150 ~ 580
	O_2 , 375, 150	He, 300, 150	He, 475, 60	He, 250, 150 ~ 580
S2	O_2 , 475, 120	—	—	—
S3	He, 450, 180	He, 450, 180	He, 615, 60	He, 450, 150 ~ 580
	He, 650, 180	He, 650, 180	He, 840, 90	He, 550, 150 ~ 580
S4	O_2 , 500, 120	He/ O_2 , 500, 120	He/ O_2 , 550, 35	O_2 , 550, 150 ~ 580
	O_2 , 760, 150	He/ O_2 , 550, 120	He/ O_2 , 850, 105	O_2 , 700, 150 ~ 580
		He/ O_2 , 700, 70		O_2 , 800, 150 ~ 580
		He/ O_2 , 850, 80		

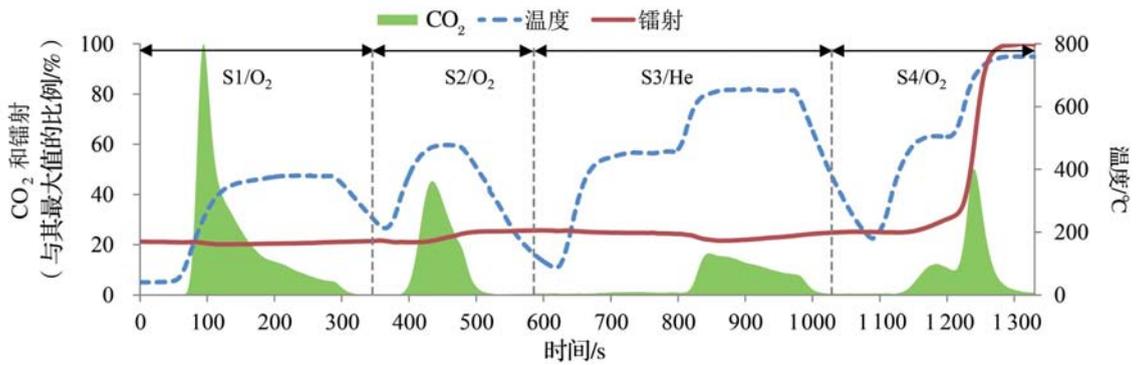


图3 典型气溶胶样品(如北京冬季 $\text{PM}_{2.5}$)的热光法Swiss_4S分析谱图

Fig. 3 Thermograms of a typical aerosol sample (Beijing, $\text{PM}_{2.5}$) using thermal-optical Swiss_4S protocol

远远高于普通的热学方法。一般认为,热化学方法如二步加热法只能提取出热化学稳定性最强的元素碳,且很难以对其热化学过程中的损失进行定量。生物质燃烧或者低温环境下产生的元素碳很可能在 $340\text{ }^{\circ}\text{C}$ (或者 $375\text{ }^{\circ}\text{C}$)与有机碳一同燃烧分解,这样最后用于 ^{14}C 分析的元素碳可能仅代表稳定性最强的那部分元素碳,这样生物质燃烧对元素碳的贡献可能会被低估^[25]。因此,基于热光法的有机碳和元素碳的分离方法(Swiss_4S)一方面基本消除了炭化作用对元素碳产生的正误差;另一方面也减少了化学稳定性较弱的那部分元素碳的损失,因此该方法同时降低了低估和高估元素碳的化石源贡献率的风险,优化了基于 ^{14}C 测定的气溶胶源解析结果。

4 国内研究现状和展望

我国在20世纪90年代后期开始了AMS- ^{14}C 测定方法在大气气溶胶来源研究中的应用。例如,邵敏等^[36]测定了北京、衡阳和青岛等地气溶胶总有机碳的 ^{14}C 组成,发现其化石源的贡献可以达到70%以上。而Yang等^[37]通过对北京大气 $\text{PM}_{2.5}$ 的 ^{14}C 分析,表明生物源的贡献率为33%~48%,其中秋收季节较高。近年来,由于新技术的出现,我国的气溶胶 ^{14}C 测定开始从总碳发展到有机碳和元素碳的测定。Liu等^[38]结合生物质燃烧分子标志物以及 ^{14}C 测定结果,报道了我国东部背景点(宁波) $\text{PM}_{2.5}$ 样品中生物源对有机碳和元素碳的贡献率分别为59%和22%。另外,Zhang等^[25]在南方背景点(海南尖峰岭)对 $\text{PM}_{2.5}$ 中含碳气溶胶进行了1年的观测,其 ^{14}C -气溶胶源解析结果显示,生物源和化石源对元素碳的贡献率分别为60%和40%,而对有机碳则为77%和23%。最近,Liu等^[39]测定了广州冬季

$\text{PM}_{2.5}$ 中不同含碳成分的 ^{14}C 组成,发现化石源对元素碳、非水溶性有机碳和水溶性有机碳的贡献率分别为 $(71\pm 9.8)\%$ 、 $(42\pm 5.6)\%$ 和 $(35\pm 3.1)\%$ 。此外,Song等^[40]利用固相萃取(solid phase extraction)技术将腐植酸类物质(或称棕色碳)从大气颗粒物中提取出来并进行了 ^{14}C 测定,该项研究显示生物源是广州大气棕色碳的重要来源。为了确定二次有机碳的来源,Zhang等^[41]对广州和北京冬季气溶胶中的WSOC进行了 ^{14}C 源解析,研究表明,化石源对北京气溶胶中的水溶性有机碳的贡献率(55%)要明显高于广州(28%);化石源的水溶性有机碳气溶胶很可能来自机动车和燃煤释放的挥发性有机物和一次颗粒物在大气中的气体-颗粒物转化和老化。这些研究表明,我国城市大气气溶胶中的元素碳的主要来源为化石燃烧源,而有机碳的来源比较复杂,其化石源贡献率要明显低于元素碳。因此,生物源对我国有机气溶胶的贡献不容忽视。

我国关于放射性碳(^{14}C)气溶胶示踪的研究则刚刚起步,其应用仍局限在相对较小的范围内,今后仍需进一步加强气溶胶中不同含碳组分(主要是有机碳和元素碳) ^{14}C 测定方法的建立和应用。除此之外,相关研究单位应加强与国外 ^{14}C 实验室合作,积极参加气溶胶 ^{14}C 测定国际间比对工作^[42],以进一步优化现有的样品制备和测定技术。为了确立我国不同碳源气溶胶的 ^{14}C 本底值,还应开展对土壤、扬尘、生物源、机动车、燃煤等排放源样品的 ^{14}C 测定工作,这些研究可以为 ^{14}C -气溶胶示踪提供参考数据。同时,随着大气气溶胶组分离技术^[14,43-46]和加速器质谱测定技术的进步^[47-51], ^{14}C 在有机化合物组分及单一化合物的测定将成为可能。例如,大气中多环芳烃(PAHs)的 ^{14}C 测定可以用以直接判

别此类毒性有机化合物的来源^[52];而大气样品中有机酸(如草酸)的¹⁴C测定可以用来揭示二次气溶胶的来源^[46]。将¹⁴C测定技术与其他分子标志物的测定以及源解析模型(如正矩阵因数分解和化学质量平衡法等)相结合对大气气溶胶来源定量解析,势必能提供更准确和更完善的来源信息并进一步减小源解析的不确定性。此外,气溶胶¹⁴C源解析技术的应用可以尝试从点源观测(如城市和背景点)向观测群延伸,如全国或者一定区域(如珠三角和长三角等)的气溶胶观测网络中,这样可以建立基于野外观测的“自上而下”的有机碳和元素碳的来源排放清单解析,从而可以从一定程度上检验、印证和修正基于排放因子的“自下而上”的研究结果,最终减小我国含碳气溶胶排放清单的不确定性。

参考文献(References):

- [1] Duan Fengkui, He Kebin, Liu Xiande, *et al.* Review of carbonaceous aerosols studies: Organic carbon and elemental carbon[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2007, 1(8): 1-8. [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.]
- [2] 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), doi: 10.1029/2006JD008205.
- [3] Pöschl U. Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(46): 7 520-7 540.
- [4] Chow J C, Watson J G. PM_{2.5} carbonate concentrations at regionally representative interagency monitoring of protected visual environment sites[J]. *Journal of Geophysical Research—Atmospheres*, 2002, 107(D21), doi:10.1029/2001JD000574.
- [5] Jacobson M Z. Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols [J]. *Nature*, 2001, 409(6 821): 695-697.
- [6] 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: 5 380-5 552.
- [7] Nel A. Air pollution-related illness: Effects of particles[J]. *Science*, 2005, 308(5 723): 804-806.
- [8] Vineis P, Forastiere F, Hoek G, *et al.* Outdoor air pollution and lung cancer: Recent epidemiologic evidence [J]. *International Journal of Cancer*, 2004, 111(5): 647-652.
- [9] 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(7 521): 218-22.
- [10] Wang Yuesi, Zhang Junke, Wang Lili, *et al.* Researching significance, status and expectation of haze in Beijing-Tianjin-Hebei region[J]. *Advances in Earth Science*, 2014, 29(3): 388-396. [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.]
- [11] He Hong, Wang Xinming, Wang Yuesi, *et al.* Formation mechanism and control strategies of haze in China[J]. *Bulletin of Chinese Academy of Sciences*, 2013, 28: 344-352. [贺泓, 王新明, 王跃思, 等. 大气灰霾追因与控制[J]. 中国科学院院刊, 2013, 28: 344-352.]
- [12] Currie L A. Evolution and multidisciplinary frontiers of ¹⁴C aerosol science[J]. *Radiocarbon*, 2000, 42(1): 115-126.
- [13] Zhang Shichun, Wang Yiyong, Tong Quansong. The use of carbon isotope analysis in source apportionment of carbonaceous aerosols: A review [J]. *Advances in Earth Science*, 2013, 28(1): 62-70. [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.]
- [14] Reddy C M, Xu L. Using radiocarbon to apportion sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in household soot [J]. *Environmental Forensics*, 2003, 4: 191-197.
- [15] Lewis C W, Klouda G A, Ellenson W D. Radiocarbon measurement of the biogenic contribution to summertime PM-2.5 ambient aerosol in Nashville, TN [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38(35): 6 053-6 061.
- [16] Szidat S, Jenk T M, Gäggeler H W, *et al.* Radiocarbon (¹⁴C)-deduced biogenic and anthropogenic contributions to Organic Carbon (OC) of urban aerosols from Zürich, Switzerland [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38(24): 4 035-4 044.
- [17] Gustafsson O, Krusa M, Zencak Z, *et al.* Brown clouds over South Asia: Biomass or fossil fuel combustion? [J]. *Science*, 2009, 323(5 913): 495-498.
- [18] Szidat S. Sources of Asian haze [J]. *Science*, 2009, 323(5 913): 470-471.
- [19] Szidat S, Jenk T M, Gäggeler H W, *et al.* Source apportionment of aerosols by ¹⁴C measurements in different carbonaceous particle fractions [J]. *Radiocarbon*, 2004, 46(1): 475-484.
- [20] Szidat S, Jenk T M, Gäggeler H W, *et al.* THEODORE, a two-step heating system for the EC/OC determination of radiocarbon (¹⁴C) in the environment [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B—Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2004, 223/224: 829-836.
- [21] Mohn J, Szidat S, Fellner J, *et al.* Determination of biogenic and fossil CO₂ emitted by waste incineration based on ¹⁴C and mass balances [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(14): 6 471-6 479.
- [22] Cachier H, Bremond M P, Buat-Menard P. Determination of atmospheric soot carbon with a simple thermal method [J]. *Tellus Series B—Chemical and Physical Meteorology*, 1989, 41(3): 379-390.
- [23] 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 Meth-*

- ods in *Physics Research Section B—Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2010, 268(17/18): 2 831-2 834.
- [24] Szidat S, Ruff M, Perron N, *et al.* Fossil and non-fossil sources of Organic Carbon (OC) and Elemental Carbon (EC) in Goeteborg[J]. *Sweden Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, 9: 1 521-1 535.
- [25] 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: 10 841-10 856.
- [26] 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): 1 510-1 520.
- [27] Zhang Y L, Li J, Zhang G, *et al.* Radiocarbon-based source apportionment of carbonaceous aerosols at a regional background site on hainan Island, South China[J]. *Environmental Science and Technology*, 2014, 48(5): 2 651-2 659.
- [28] Novakov T, Hegg D A, Hobbs P V. Airborne measurements of carbonaceous aerosols on the east coast of the United States[J]. *Journal of Geophysical Research—Atmospheres*, 1997, 102(30): 23-30.
- [29] Cavalli F, Viana M, Yttri K E, *et al.* Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: The EUSAAR protocol[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2010, 3(1): 79-89.
- [30] Birch M E, Cary R A. Elemental carbon—based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust[J]. *Aerosol Science and Technology*, 1996, 25(3): 21-241.
- [31] Chow J C, Watson J G, Chen L W A, *et al.* Equivalence of elemental carbon by thermal/optical reflectance and transmittance with different temperature protocols[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38(16): 4 414-4 422.
- [32] Watson J G, Chow J C. Summary of organic and elemental carbon/black carbon analysis methods and intercomparisons[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2005, 5(1): 65-102.
- [33] Yang H, Yu J Z. Uncertainties in charring correction in the analysis of elemental and organic carbon in atmospheric particles by thermal/optical methods[J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36(23): 5 199-5 204.
- [34] 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 Discussions*, 2012, 12: 17 657-17 702.
- [35] Yu J Z, Xu J, Yang H. Charring characteristics of atmospheric organic particulate matter in thermal analysis[J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36(4): 754-761.
- [36] Shao Min, Li Jinlong, Tang Xiaoyan. Source apportionment of atmospheric carbonaceous aerosols using AMS[J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 1996, 18(4): 234-238. [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.]
- [37] 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: 1 449-1 457.
- [38] Liu D, Li J, Zhang Y, *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): 10 454-10 461.
- [39] Liu J, Li J, Zhang Y, *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): 12 002-12 011.
- [40] Song J, He 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*, 2012, 46(5): 533-546.
- [41] Zhang Y, Liu J, Salazar G A, *et al.* Micro-scale (μ g) radiocarbon analysis of water-soluble organic carbon in aerosol samples[J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 97: 1-5.
- [42] Szidat S, Bench G, Bernardoni V, *et al.* Intercomparison of ¹⁴C analysis of carbonaceous aerosols: Exercise 2009[J]. *Radiocarbon*, 2013, 55(3/4): 1 496-1 509.
- [43] 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): 1 774-1 782.
- [44] Mollenhauer G, Rethemeyer J. Compound-specific radiocarbon analysis-Analytical challenges and applications[C]//IOP Conference Series: Earth and Environmental Science Program 5, 2009.
- [45] Mandalakis M, Gustafsson O, Alsberg T, *et al.* Contribution of biomass burning to atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons at three European background sites[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(9): 2 976-2 982.
- [46] 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.
- [47] 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.
- [48] Wacker L, Bonani G, Friedrich M, *et al.* Micadas: Routine and high-precision radiocarbon dating[J]. *Radiocarbon*, 2010, 52(2): 252-262.
- [49] Uhl T, Luppold W, Rottenbach A, *et al.* Development of an automatic gas handling system for microscale AMS ¹⁴C measurements[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B—Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2007, 259: 303-307.
- [50] Szidat S, Salazar G A, Vogel E, *et al.* ¹⁴C analysis and sample preparation at the new bern Laboratory for the Analysis of Radiocarbon with AMS (LARA)[J]. *Radiocarbon*, 2014, 56(2):

561-566.

- [51] Sinal H A, Dobeli M, Jacob S, *et al.* Radiocarbon AMS towards its low-energy limits [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B—Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2004, 223: 339-345.

- [52] 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): 3 347-3 356.

Principle, Method Development and Application of Radiocarbon (^{14}C) —Based Source Apportionment of Carbonaceous Aerosols: A Review

Cao Fang, Zhang Yanlin

(Yale-NUIST Center on Atmospheric Environmental, Nanjing University of Information
Science and Technology, Nanjing 210044, China)

Abstracts: Carbonaceous aerosols (or particles), which constitute one of most significant contribution of the atmospheric aerosols, are of worldwide concern due to their effects on environment, climate and human health. Two sub-fractions of total carbonaceous content of aerosols, Organic Carbon (OC) and Elemental Carbon (EC), not only differ in their origins but also in their effects on climate and human health. Radiocarbon (^{14}C), as a radioactive isotope of carbon, has been proven to be a powerful tool of qualification and quantification of fossil and non-fossil contributions to OC and EC. This review introduces the principal and recent progress in the development of isolation method of different carbonaceous fraction for ^{14}C measurement and compiles the results from ^{14}C -based source apportionment in China. Finally, the review concludes with some comments on current issues and future prospects using ^{14}C as a source apportionment tool of atmospheric aerosols.

Key words: Aerosols; Organic Carbon; Elemental Carbon; Source apportionment; Radiocarbon (^{14}C).

2015年第5期要目

- 中国近海海洋锋和锋面预报研究进展 任诗鹤,王辉,刘娜
冰冻圈及其变化的脆弱性与适应研究体系 杨建平,丁永建,方一平,秦大河
中国特别重大自然灾害损失统计的最新进展——《特别重大自然灾害损失统计制度》解析
..... 周洪建,王丹丹,袁艺,郝明月
CPL7 及其在中国地球系统模式中的应用前景 唐彦丽,董文杰,李立娟,薛巍,王斌