

# 硫稳定同位素对环境污染物的示踪

郭照冰<sup>1</sup> 董琼元<sup>1</sup> 陈天<sup>1</sup> 陈天蕾<sup>1</sup> 包春晓<sup>1</sup> 周飞<sup>1</sup>

## 摘要

硫作为大气和水体中污染物的主要成分,确定其来源对于含硫污染物的控制有着重要意义.利用硫稳定同位素组成( $\delta^{34}\text{S}$ )示踪污染物的来源作为一种较准确方便的方法成为研究的热点.论述了利用硫稳定同位素追溯水体及大气环境中含硫物质的来源研究,并对其研究前景进行展望.

## 关键词

$\delta^{34}\text{S}$  值;水体;大气;硫污染物

中图分类号 X13

文献标志码 A

## 0 引言

### Introduction

硫是环境中广泛存在的化学物质,几乎出现于所有自然环境.自然界中硫共有 $^{32}\text{S}$ 、 $^{33}\text{S}$ 、 $^{34}\text{S}$ 与 $^{36}\text{S}$ 4种稳定同位素,其相应的丰度分别为95.02%、0.75%、4.21%、0.02%<sup>[1]</sup>.虽然各种同位素在不同物质中的总量相对固定,但它们各自的含量却存在较大差异.国际上通常采用式(1)来衡量物质中不同硫稳定同位素含量组成:

$$\delta^x\text{S} = \left\{ \left[ \left( \frac{x\text{S}}{^{32}\text{S}} \right)_{\text{样品}} / \left( \frac{x\text{S}}{^{32}\text{S}} \right)_{\text{标准}} \right] - 1 \right\} \times 1000. \quad (1)$$

其中: $^{32}\text{S}$ 指凯尼昂迪布洛陨石的陨硫铁硫(CDT); $x\text{S}$ 代表硫稳定同位素种类( $^{33}\text{S}$ 、 $^{34}\text{S}$ 或 $^{36}\text{S}$ )<sup>[2]</sup>.目前,国内外对硫稳定同位素的应用研究主要集中在 $^{34}\text{S}$ 上.

稳定同位素的组成( $\delta^{34}\text{S}$ )代表各污染源的特征化学指纹,不同来源的 $\delta^{34}\text{S}$ 存在较大的差异,这使利用硫稳定同位素示踪污染源成为可能.例如,来自海洋生物的硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 值约为17‰,海盐中的硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 为20‰<sup>[3]</sup>,我国贵州地区燃煤所产生的二氧化硫和硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 分别为-15.1‰和-3.6‰<sup>[4]</sup>.如果没有硫同位素分馏效应及已知潜在硫源的 $\delta^{34}\text{S}$ ,则可以通过所测样品的 $\delta^{34}\text{S}$ 推测其中的硫源.当潜在硫源小于两种时, $\delta^{34}\text{S}$ 不仅可直接判断硫的污染源,还能定量各硫源对污染物的贡献率<sup>[5]</sup>.当潜在硫源大于两种时, $\delta^{34}\text{S}$ 可以对硫源进行指示,缩小其污染源范围<sup>[6]</sup>.硫同位素溯源技术因无二次污染、无放射性等优点,而被广泛应用于地球化学和环境科学等领域,成为当今的一个研究热点. $\delta^{34}\text{S}$ 不仅具有污染物溯源的作用,还可被用来揭示矿藏的形成过程及污染物形成机制等<sup>[7-9]</sup>.

本文主要介绍利用 $\delta^{34}\text{S}$ 追溯水体和大气环境中含硫污染物的来源,以期期为硫稳定同位素在环境领域中的应用提供一种借鉴.

## 1 $\delta^{34}\text{S}$ 示踪水体中污染物的来源

### Tracing the water pollution source by $\delta^{34}\text{S}$

随着工业文明的发展,地表水中的化学组分变得越发复杂,污染物种类越来越多,而硫酸盐是其主要部分.水体中的硫酸盐主要来自大气、岩石土壤与水体中的生物等. $\delta^{34}\text{S}$ 测定为理清地表水中硫酸盐污染源及其污染过程提供了一种方法.

收稿日期 2010-05-13

资助项目 江苏省自然科学基金(BK2009414);江苏省“青蓝工程”人才项目;国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07101-004-001);南京信息工程大学科研基金(20080316/09CX0008)

作者简介

郭照冰,男,博士,教授,主要从事大气化学、水体污染机制与控制技术及声化学方面的研究. guozbnuist@163.com

<sup>1</sup> 南京信息工程大学 环境科学与工程学院, 南京, 210044

## 1.1 大气源

大气中的硫酸盐可以通过大气直接或间接沉降进入水体. 直接沉降是指通过降水直接进入水体. 例如, 都江堰降水和地表水硫酸盐  $\delta^{34}\text{S}$  值分别为  $1\text{‰} \sim 5\text{‰}$  和  $1.9\text{‰} \sim 4\text{‰}$ , 而该地区燃煤中的  $\delta^{34}\text{S}$  是  $1.5\text{‰} \sim 4.7\text{‰}$ . 通过三者之间的相似性可以判断, 地表水中的硫酸盐主要来自于大气降水, 其主要污染源是燃煤排放<sup>[10]</sup>. 韩国部分地区大气降水  $\delta^{34}\text{S}$  值与地表水的  $\delta^{34}\text{S}$  相近, 说明大气降水也是当地地表水中硫酸盐的主要来源<sup>[11]</sup>.

间接沉降是指沉降到地表的硫酸盐通过土壤进入水体的过程. 文献[12]通过测定多种可能源的  $\delta^{34}\text{S}$ , 建立相关模型并进行物料衡算, 得出所研究区域大气中的硫酸盐主要通过间接沉降进入水体. 由于间接沉降过程慢于直接沉降, 因此当大气中硫酸盐  $\delta^{34}\text{S}$  突然发生剧烈变化时, 当地河流中硫酸盐的  $\delta^{34}\text{S}$  并不会出现大的波动. 这一现象可以用来解释大气中硫酸盐向水体中的传播路径(直接沉降或是间接沉降).

## 1.2 矿物岩石源

人为采矿、金属矿物表面硫的风化与河水的冲刷可产生大量的含硫酸性废水和环境有害物质. 因此, 人为采矿与矿体风化往往为矿区附近水体中硫的主要来源.

位于澳大利亚昆士兰州中部的摩根山(Mt Morgan)矿区从1882年就开始进行采矿生产, 伴随着采矿活动其附近的迪河(Dee River)水质显著恶化, 河流中的某些污染物浓度达到了本底值的数百倍. Edraki等<sup>[13]</sup>对不同断面河水中硫酸盐的  $\delta^{34}\text{S}$  进行了检测和对比, 发现  $\delta^{34}\text{S}$  与矿体硫化物的  $\delta^{34}\text{S}$  值具有较好的吻合度, 并断定矿体硫化物是河流中硫酸盐污染物的重要来源.

在研究矿山废水对河流的影响时, 仅通过常见的离子分析很难区分来自地下水、土壤及大气中的硫酸盐. Trettin等<sup>[14]</sup>研究显示, 利用不同源头  $\delta^{34}\text{S}$  的差异则可以很好地区分不同硫源对同一水体的影响, 同时还可揭示河水进入废矿后可能发生的后续反应.

## 1.3 农业源

造成水体硫污染的另一个重要污染源是农业生产所使用的化肥. 几乎所有的化肥中都含有硫酸盐<sup>[15]</sup>, 因此化肥在促进农作物生长的同时也会向环境中释放硫酸盐等污染物. 利用  $\delta^{34}\text{S}$  测定可以评估化肥对河流的污染. 法国东北部 Mandon 河穿过 Lor-

rain 平原的农业区, 由于当地土壤只含较少的有机碳类和铁、铝等元素<sup>[16-19]</sup>, 化肥难以被土壤长期吸附, 在短时间内会进入 Mandon 河, 成为河水恶化的主要原因之一. Brenot等<sup>[20]</sup>通过对比水体与化肥中的  $\delta^{34}\text{S}$ , 佐证了农业化肥是 Mandon 河的主要污染源, 并计算出化肥中质量分数为 70% ~ 100% 的硫酸盐直接流入 Mandon 河.

利用硫同位素组成还可以查明造成水体污染的物质种类. 日本 Usogawa 地区的河流富营养化现象比较严重, 通过测定当地家用洗涤剂 ( $>10\text{‰}$ )、化肥 ( $-5.9\text{‰} \sim 3.7\text{‰}$ ) 与河水中的  $\delta^{34}\text{S}$  值 ( $-2\text{‰} \sim 5.8\text{‰}$ ), 推测家庭洗涤剂和化肥是 Usogawa 地区河流的主要污染源<sup>[21]</sup>.

## 1.4 自然源

硫酸盐的自然源主要是大气、岩石、土壤以及火山爆发等. 这些污染源会随着当地气温、水文等自然条件的变化而改变. 因此, 常见的化学方法很难解释水中污染物的来源, 但通过对水体中硫酸盐浓度及  $\delta^{34}\text{S}$  的持续观测, 联系自然条件的变化, 可得到各时段水体中主要污染物的来源, 并区分各时段的主导污染源.

Sleepers 河位于美国东北部, 由当地自然条件判断这一河流中的污染源可能为大气、岩石、土壤、生物源. 通过对 Sleepers 河中  $\delta^{34}\text{S}$  进行一年多的跟踪测量, 发现河流中  $\delta^{34}\text{S}$  存在季节性变化. 对 4 种潜在污染源进行  $\delta^{34}\text{S}$  测定与分析后, 文献[6]指出 4 种源在不同时间内对 Sleepers 河的硫酸盐污染分别起着主导作用. 由于冬、春季气温较低, 土壤中硫细菌不活跃, 可排除土壤中生物源的可能. 通过对比这段时间内水体、大气、土壤的  $\delta^{34}\text{S}$ , 可推断出大气沉降和土壤的非生物影响硫是其主要的污染源. 进入夏季, 来自岩石风化的硫酸盐 ( $10.3\text{‰}$ ) 占据主导地位. 秋天, 由于硫细菌的频繁活动, 硫同位素峰值持续出现. 随着时间推移, 秋季洪水的到来使土壤中非生物影响的硫酸盐被大量冲刷进河流, 导致河流  $\delta^{34}\text{S}$  不断下降; 与此同时, 由于硫细菌形成的低  $\delta^{34}\text{S}$  硫化物的复氧化作用, 进一步加剧水体中  $\delta^{34}\text{S}$  ( $<6.5\text{‰}$ ) 的下降. 虽然一年里水体中硫酸盐的主导污染源会有变化, 但水中  $\delta^{34}\text{S}$  净变化值显示岩石风化是 Sleepers 河的主要硫酸盐污染源.

在运用  $\delta^{34}\text{S}$  进行污染物溯源时应该注意当地降水的变化, 应尽量避免在降水发生剧烈变化时采集数据. 因为降水的大幅变化会影响河流中  $\delta^{34}\text{S}$  数值,

给溯源研究造成不必要的麻烦. 例如, 在发生干旱时, 由于地下水位的下降, 原本处于缺氧环境的还原性硫暴露在氧气中被复氧化, 而发生硫同位素分馏效应, 此时若出现降水, 这些硫酸盐则会被冲刷进入河流中, 从而改变了河流的  $\delta^{34}\text{S}$  [22].

## 2 $\delta^{34}\text{S}$ 示踪大气污染物的来源

### Tracing atmospheric pollution source by $\delta^{34}\text{S}$

硫元素以多种形态存在于大气中, 包括气态硫(二氧化硫)、液态硫(溶解的硫酸盐)和固态硫(硫酸盐颗粒), 它们是现代大气的重要组成部分. 大气中的硫主要来自于: 1) 海洋产生的硫酸盐气溶胶; 2) 人类活动所产生的二氧化硫; 3) 生物作用所产生的硫化氢和二甲基硫; 4) 火山释放出的硫化氢和二氧化硫 [23-24]. 其中, 人类活动产生的二氧化硫及其二次硫酸盐是最主要的污染物. 在沿海地区, 海洋硫也是主要污染物. 目前, 含硫气溶胶污染物的来源解析多是利用其化学组成通过数学模式统计计算的化学-统计分析方法. 这些受体模型多数停留在源识别上, 对污染源的定量表达性较差, 更难以揭示含硫气溶胶污染物的形成和转化过程. 运用硫同位素则可以弥补通过化学组成分析溯源时的缺陷. 一般地, 来自不同硫源的  $\delta^{34}\text{S}$  差异较大, 如不同产地煤的  $\delta^{34}\text{S}$  可以从  $-30\text{‰}$  变化到  $30\text{‰}$  [25], 生物硫一般相对富集轻硫同位素 ( $\delta^{34}\text{S}$  一般小于 0) [26-27], 海洋  $\delta^{34}\text{S}$  约为  $20\text{‰}$  [28-29]. 因此, 通过对可能源及汇中含硫物质进行  $\delta^{34}\text{S}$  测定就可以确定所测地区大气中硫酸盐的来源 [30-31].

### 2.1 东亚地区大气中硫的污染源

东亚地区大气硫酸盐不仅存在浓度的季节性变化, 其  $\delta^{34}\text{S}$  也呈现夏季低, 冬季高的特点. 通过对 1996 及 1997 年冬夏两季硫酸盐  $\delta^{34}\text{S}$  的测量, Hitoshi 等 [32] 发现中国许多城市夏季  $\delta^{34}\text{S}$  要比冬季低  $1\text{‰} \sim 3\text{‰}$ . 日本一些城市冬夏两季大气硫酸盐的  $\delta^{34}\text{S}$  最大差值可达到  $11.4\text{‰}$  [24]. 中国以燃煤作为主要能源 [33], 这些煤的  $\delta^{34}\text{S}$  大多高于  $0\text{‰}$ , 全国的平均值为  $6.9\text{‰}$  [34]. 冬季是传统的采暖季节, 中国大部分地区尤其是北方普遍采用燃煤来取暖, 从而造成冬季北方地区大气中含硫物质  $\delta^{34}\text{S}$  偏大 [32]. 虽然石油在日本占到所有能源的 50%, 而燃煤只占有 20% [35], 但冬季盛行的西北风却将亚洲大陆上的污染物带到了日本 [36], 其中包括燃煤产生的高  $\delta^{34}\text{S}$  的硫酸盐. 据文献 [26] 的测算, 冬季日本大气中 20% 的硫酸盐都来自于亚洲大陆, 这些高  $\delta^{34}\text{S}$  的硫酸盐使日本冬季

的  $\delta^{34}\text{S}$  高于夏季. 夏季, 日本盛行东南季风, 不受亚洲大陆大气污染物的影响 [24], 低  $\delta^{34}\text{S}$  表明日本岛本国的污染源特征. 日本所使用石油的  $\delta^{34}\text{S}$  是  $-1\text{‰}$  [37]. Kazuhiro 等 [38] 通过与气溶胶  $\delta^{34}\text{S}$  比较, 认为石油燃烧是日本夏季的主要硫源. 韩国大气沉降的  $\delta^{34}\text{S}$  值, 也显示出韩国大气沉降的硫酸盐主要源于本国石油燃烧 [32]. 因此东亚地区大气中的硫同位素与本地区所使用的煤, 石油等化石能源有相关, 并表现出季节性差异.

### 2.2 欧洲地区大气中的主要硫源

与东亚地区相似, 欧洲地区大气气溶胶的  $\delta^{34}\text{S}$  也存在季节性变化, 但同东亚地区的夏低冬高相比, 欧洲部分区域夏季空气中硫的  $\delta^{34}\text{S}$  普遍要高于冬季 [39], 这一现象依然归结于化石能源的使用. 欧洲地区所使用的煤具有较低的  $\delta^{34}\text{S}$  [39-40]. 冬季, 人们大规模的燃煤采暖, 使得煤炭中低  $\delta^{34}\text{S}$  的硫进入空气, 降低了大气中硫的  $\delta^{34}\text{S}$  值水平. 夏季由于缺少大规模的燃煤采暖, 大气污染物显现出重硫同位素的特征.

通过对阿尔卑斯山上常年积雪的  $\delta^{34}\text{S}$  测定发现, 工业化之前欧洲大气沉降中  $\delta^{34}\text{S}$  高达  $11.5\text{‰}$  [41], 而现在西班牙夏季降水的  $\delta^{34}\text{S}$  本底值只有  $7.2\text{‰}$  [42], 说明即使在相对干净的地区, 人为活动对大气环境也已造成明显影响.

由于容易被氧化, 二氧化硫在大气中的停留时间只有几天 [43], 因此它反映的是小范围区域的硫污染情况. 通过测量大气中二氧化硫的  $\delta^{34}\text{S}$  就可以判断出当地硫的污染源, 而很少受邻近地区干扰物质的影响 [44]. 硫同位素溯源是建立在从源头到样品的过程中不发生硫同位素分馏的基础上, 而二氧化硫的氧化过程一般都会有硫同位素分馏效应(均相反应使  $\delta^{34}\text{S}$  下降, 异相反应使  $\delta^{34}\text{S}$  升高) [45]. 因此, 当经由二氧化硫氧化生成的硫酸盐占多数时,  $\delta^{34}\text{S}$  就不能直观指示出污染源. 相对于二氧化硫, 硫酸盐在大气中的停留时间较长, 它所体现的是相对广阔的区域污染源特征. 因此, 在研究硫酸盐的同位素组成时要考虑硫的远距离传输. 例如, 在意大利 Bologna 地区的大气中, 来自地中海远程输送的硫酸盐总会占有一定比例 [46].

从 20 世纪末, 欧洲各国的发电厂都陆续安装了除硫设备 [47], 这一举措对降低大气中硫酸盐浓度起到了立竿见影的效果 [48], 但气溶胶和河流中的  $\delta^{34}\text{S}$  并没有大的变化. Tichomirowa 等 [49] 认为气溶胶的  $\delta^{34}\text{S}$  相对稳定可能是多重硫源叠加的结果, 而文献

[50] 把河流中  $\delta^{34}\text{S}$  的相对稳定归结为土壤对硫酸盐的吸附性.

### 3 展望

#### Outlook

$^{34}\text{S}$  在环境中的应用十分广泛,在含硫化物溯源、硫酸盐的形成机理等方面具有重要示踪意义,但单独使用  $\delta^{34}\text{S}$  来溯源往往得不出理想的结果,这是因为环境中硫酸盐具有多种潜在的污染源,且污染源的  $\delta^{34}\text{S}$  多有重叠性.同时,大气中的硫酸盐既有一次污染物,也有二次污染物,硫酸盐的生成反应也会引起硫同位素组成变化.为准确追溯环境中含硫污染物来源,可采用  $\delta^{34}\text{S}$  与其他技术相结合的方法,如耦合地质化学、大气动力学、化学分析、水力学及生物学等.这些方法不仅可以佐证利用硫同位素进行溯源的研究结果,还能够弥补硫同位素溯源技术的不足.

最近 $^{33}\text{S}$ 和 $^{36}\text{S}$ 成为研究热点,随着对这两种稳定硫同位素研究的不断深入,早期地球的大气环境、大气硫循环以及地球大气组成演变情况正被逐步揭示,但 $^{33}\text{S}$ 和 $^{36}\text{S}$ 在现代环境领域的应用仍是个盲点,有待于以后进行系统研究.

### 参考文献

#### References

- [1] 霍夫斯. 稳定同位素地球化学[M]. 丁悌平,译. 北京: 科学出版社,1975  
Hoefs J. Stable isotope geochemistry [M]. Beijing: Science Press,1975
- [2] Romero A B. Mass-independent sulfur isotope compositions in atmospheric sulfates[D]. San Diego: University of California,2003
- [3] Norman A L, Belzer W, Barrie L. Insights into the biogenic contribution to total sulphate in aerosol and precipitation in the Fraser Valley afforded by isotopes of sulphur and oxygen[J]. Journal of Geophysical Research, 2004, 109: D05311
- [4] 刘广深, 洪业汤, 朴河春, 等. 用稳定同位素方法探讨大气颗粒物中硫的来源[J]. 中国环境科学, 1996, 16(6): 426-429  
LIU Guangshen, HONG Yetang, PIAO Hechun, et al. Study on sources of sulfur in atmospheric particulate matter with stable isotope method [J]. China Environmental Science, 1996, 16(6): 426-429
- [5] Moncaster S J, Bottrell S H, Tellam J H, et al. Migration and attenuation of agrochemical pollutant; insights from isotope analysis of groundwater sulphate [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2000, 43(2): 147-163
- [6] Shanley J B, Mayer B, Mitchell J M, et al. Seasonal and event variations in  $\delta^{34}\text{S}$  values of stream sulfate in a Vermont forested catchment; implications for sulfur sources and cycling[J]. Science of the Total Environment, 2008, 404(2/3): 262-268
- [7] 张欢, 高振敏, 马德云, 等. 个旧超大型锡多金属矿床成矿物质来源的铅和硫同位素示踪[J]. 地质与勘探, 2005, 41(2): 17-20  
ZHANG Huan, GAO Zhenmin, MA Deyun, et al. Lead and sulphur isotopic tracing for source of ore-forming materials in the Gejiu tin-polymetallic deposit [J]. Geology and Prospecting, 2005, 41(2): 17-20
- [8] 姚鹏, 汪名杰, 李建忠, 等. 里伍式富铜矿床同位素示踪及其成矿地质意义[J]. 地球学报, 2008, 29(6): 691-696  
YAO Peng, WANG Mingjie, LI Jianzhong, et al. Isotopic tracing of the Liwu-type Cu-rich deposits and its ore-forming geological significance [J]. Acta Geoscientia Sinica, 2008, 29(6): 691-696
- [9] 彭少梅, 丁式江. 海南戈枕金矿带同位素地质特征及其意义[J]. 黄金, 1993, 14(5): 6-12  
PENG Shaomei, DING Shijiang. Isotopic geological feature of the Ge-Zhen gold ore zone, Hainan province and its significance [J]. Gold, 1993, 14(5): 6-12
- [10] Li X D, Masuda H, Ono M, et al. Contribution of atmospheric pollutants into groundwater in the northern Sichuan Basin, China [J]. Geochemical Journal, 2006, 40(1): 103-119
- [11] Yu J Y, Park Y. Sulphur isotopic and chemical compositions of the natural waters in the Chuncheon area, Korea [J]. Applied Geochemistry, 2004, 19(6): 843-853
- [12] Shanley J B, Mayer B, Mitchell M J, et al. Tracing sources of streamwater sulfate during snowmelt using S and O isotope ratios of sulfate and  $^{35}\text{S}$  activity [J]. Biogeochemistry, 2005, 76(1): 161-185
- [13] Edraki M, Golding S D, Baublys K A, et al. Hydrochemistry, mineralogy and sulfur isotope geochemistry of acid mine drainage at the Mt Morgan mine environment, Queensland, Australia [J]. Applied Geochemistry, 2005, 20(4): 789-805
- [14] Trettin R, Gläser H R, Schultze M, et al. Sulfur isotope studies to quantify sulfate components in water of flooded lignite open pits-Lake Goltse, Germany [J]. Applied Geochemistry, 2007, 22(1): 69-89
- [15] Otero N, Vitória L, Soler A, et al. Fertiliser characterisation; Major, trace and rare earth elements [J]. Applied Geochemistry, 2005, 20(8): 1473-1488
- [16] Kirchmann H, Pichlmayer F, Gerzabek M H. Sulfur balances and sulfur-34 abundance in a long-term fertilizer experiment [J]. Soil Science Society of American Journal, 1996, 60: 174-178
- [17] Eriksen J. Sulphur cycling in Danish agricultural soils; Turnover in organic S fractions [J]. Soil Biology & Biochemistry, 1997, 29(9/10): 1371-1377
- [18] Eriksen J. Sulphur cycling in Danish agricultural soils; Inorganic sulphate dynamics and plant uptake [J]. Soil Biology & Biochemistry, 1997, 29(9/10): 1379-1385
- [19] Knights J S, Zhao F J, McGrath S P, et al. Long-term effects of land use and fertiliser treatments on sulphur transformations in soils from the Broadbalk experiment [J]. Soil Biology & Biochemistry, 2001, 33(12/13): 1797-1804
- [20] Brenot A, Carignan J, France-Lanord C, et al. Geological and land use control on  $\delta^{34}\text{S}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  of river dissolved sulfate: The Moselle river basin, France [J]. Chemical Geology, 2007, 244(1/2): 25-41
- [21] Hosono T, Nakano T, Igeta A, et al. Impact of fertilizer on a small watershed of Lake Biwa; use of sulfur and strontium isotopes in environmental diagnosis [J]. Science of the Total Environment, 2007, 384(1/2/3): 342-354
- [22] Schiff S L, Spoelstra J, Semkin R G, et al. Drought induced pulses of  $\text{SO}_4^{2-}$  from a Canadian shield wetland; use of  $\delta^{34}\text{S}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  in  $\text{SO}_4^{2-}$  to determine sources of sulfur [J]. Applied Geochemistry, 2005, 20(4): 691-700
- [23] Hatakeyama S. Emission of reduced-sulfur compounds into the atmosphere and oxidation of those compounds in the atmosphere, Japan [J]. J Japan Soc Air Pollution, 1985, 20: 1-11 (in Japanese)
- [24] Ohizumi T, Fukuzaki N, Kusakabe M. Sulfur isotopic view on the

- sources of sulfur in atmospheric fallout along the coast of the sea of Japan [J]. *Atmospheric Environment*, 1997, 31 (9) : 1339-1348
- [25] Smith J W. Stable isotopes: natural and anthropogenic sulphur in the environment [M]. New York: Wiley, 1991: 96-100
- [26] Cahoun J A, Bates T S, Charlson R J. Sulfur isotope measurement of submicrometer sulfate aerosol particles over the Pacific Ocean [J]. *Geophysical Research Letters*, 1991, 18 (10) : 1877-1880
- [27] 姚文辉, 陈佑蒲, 刘坚, 等. 衡阳大气硫同位素组成环境意义的研究 [J]. *环境科学研究*, 2003, 16 (3) : 3-5  
YAO Wenhui, CHEN Youpu, LIU Jian, et al. The research on the environmental significance of atmospheric sulfur isotopic composition in Hengyang [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2003, 16 (3) : 3-5
- [28] Pichlmayer F, Schöner W, Seibert P, et al. Stable isotope analysis for characterization of pollutions at high elevation Alpine sites [J]. *Atmospheric Environment*, 1998, 32 (23) : 4075-4085
- [29] Wadleigh M A, Schwarcz H P, Kramer J R. Sulfur isotope tests of seasalt correction factors in precipitation, Nova Scotia, Canada [J]. *Water Air & Soil Pollution*, 1994, 77 (1/2) : 1-16
- [30] Mast M A, Turk J T, Ingersoll G P, et al. Use of stable sulfur isotopes to identify sources of sulfate in Rocky Mountain snowpacks [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35 (19) : 3303-3313
- [31] Normana A L, Anlauf K, Hayden K, et al. Aerosol sulphate and its oxidation on the Pacific NW coast: S and O isotopes in PM<sub>2.5</sub> [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40 (15) : 2676-2689
- [32] Mukai H, Tanaka A, Fujii T, et al. Regional characteristics of sulfur and lead isotope ratios in the atmosphere at several Chinese urban sites [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35 (6) : 1064-1071
- [33] 中国国家统计局. 2004 年中国统计年鉴 [M]. 北京: 中国统计出版社, 2005  
National Bureau of Statistics of China. China statistical yearbooks 2004 [M]. Beijing: China Statistics Press, 2005
- [34] Ohizumi T, Fukuzaki N, Kusakabe M. Sulfur isotopic view on the sources of sulfur in atmospheric fallout along the coast of the Sea of Japan [J]. *Atmospheric Environment*, 1997, 31 (9) : 1339-1348
- [35] Statistics B. Japan statistical yearbook 2006 [M]. Tokyo: Japan Statistical Association, 2007
- [36] Satake H, Yamane T. Deposition of non-sea salt sulphate observed at Toyama facing the Sea of Japan for the period of 1981—1991 [J]. *Geochemistry Journal*, 1992, 26 (5) : 299-305
- [37] Maruyama T, Ohizumi T, Taneoka Y, et al. Sulfur isotope ratios of coals and oils used in China and Japan [J]. *Journal of the Chemical Society of Japan, Chemistry and Industrial Chemistry*, 2000 (1) : 45-51 (In Japanese)
- [38] Toyama K, Satake H, Takashima S, et al. Long-range transportation of contaminants from the Asian Continent to The Northern Japan Alps, recorded in snow cover on Mt Nishi-Hodaka-Dake [J]. *Bulletin of Glaciological Research*, 2007, 24 : 37-47
- [39] Novák M, Jacková I, Přečková E. Temporal trends in the isotope signature of air-borne sulfur in central Europe [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35 (2) : 255-260
- [40] Puig R, Àvila A, Soler A. Sulphur isotopes as tracers of the influence of a coal-fired power plant on a Scots pine forest in Catalonia (NE Spain) [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42 (4) : 733-745
- [41] Pichlmayer F, Schöner W, Seibert P, et al. Stable isotope analysis for characterization of pollutants at high elevation Alpine sites [J]. *Atmospheric Environment*, 1998, 32 (23) : 4075-4085
- [42] Otero N, Soler A. Sulphur isotopes as tracers of the influence of potash mining in groundwater salinisation in the Llobregat River Basin (NE Spain) [J]. *Water Research*, 2002, 36 (16) : 3989-4000
- [43] Wojcik G S, Chang J S. A re-evaluation of sulfur budgets, lifetimes, and scavenging ratios for eastern North America [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1997, 26 (2) : 109-145
- [44] Torfs K M, Van Grieken R E, Buzek F. Use of stable isotope measurements to evaluate the origin of sulfur in gypsum layers on limestone buildings [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31 : 2650-2655
- [45] Saltzman E S, Brass G W, Price D A. The mechanism of sulphate aerosol formation: Chemical and sulphur isotopic evidence [J]. *Geophysical Research Letter*, 1983, 10 (7) : 513-516
- [46] Panettiere P, Cortecchi G, Dinelli E, et al. Chemistry and sulfur isotopic composition of precipitation at Bologna, Italy [J]. *Applied Geochemistry*, 2000, 15 (10) : 1455-1467
- [47] Bridges K S, Jickells T D, Davies T D, et al. Aerosol, precipitation and cloud water chemistry observations on the Czech Krusne Hory plateau adjacent to a heavily industrialised valley [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36 (2) : 353-360
- [48] Zimmermann F, Matschullat J, Brüggemann E, et al. Temporal and elevation-related variability in precipitation chemistry from 1993 to 2002, Eastern Erzgebirge, Germany [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 2006, 170 (1/2/3/4) : 123-141
- [49] Tichomirowa M, Haubrich F, Klemmd W, et al. Regional and temporal (1992—2004) evolution of air-borne sulphur isotope composition in Saxony, southeastern Germany, central Europe [J]. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 2007, 43 (4) : 295-305
- [50] Moldan F, Skeffington R A, Mörth C M, et al. Results from the covered catchment experiment at Gårdsjön, Sweden, after ten years of clean precipitation treatment [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2004, 154 (1/2/3/4) : 371-384

## Identification of environmental pollutants using sulfur stable isotope

GUO Zhaobing<sup>1</sup> DONG Qiongyuan<sup>1</sup> CHEN Tian<sup>1</sup> CHEN Tianlei<sup>1</sup> BAO Chunxiao<sup>1</sup> ZHOU Fei<sup>1</sup>

<sup>1</sup> School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044

**Abstract** The damages of sulfur-containing compounds in the environment are increasingly serious. As an accurate and convenient method, the determination of sulfur stable isotope has been adopted to identify these pollutants' sources. Here we summarize the studies of tracing sulfur pollutants' sources mainly in water and atmosphere by measuring sulfur stable isotope. Furthermore, the prospects about the application of sulfur stable isotopes in the environment are also provided.

**Key words**  $\delta^{34}\text{S}$ ; water; atmosphere; sulfur-containing pollutant