

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019072904

闫颖, 张晓文, 郭波莉. 铅-镉-锌-汞稳定同位素在重金属污染源解析中的研究进展[J]. 环境化学, 2020, 39(10): 2712-2721.

YAN Ying, ZHANG Xiaowen, GUO Boli. Applications of lead-cadmium-zinc-mercury stable isotopes in source identification of heavy metal pollutions[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(10): 2712-2721.

铅-镉-锌-汞稳定同位素在重金属污染源解析中的研究进展*

闫颖 张晓文 郭波莉**

(中国农业科学院农产品加工研究所/农业部农产品加工综合性重点实验室, 北京, 100193)

摘要 随着重金属稳定同位素指纹分析中样品前处理方法、测定方法的建立与完善, 以及质谱技术的飞速发展, 重金属稳定同位素溯源技术研究与应用进入高速发展阶段. 本文系统总结了铅-镉-锌-汞稳定同位素指纹分析在重金属污染源解析中的基本原理、优势, 以及国内外利用稳定同位素指纹技术在重金属污染源定性、定量解析方面的研究进展. 在此基础上, 提出了今后的研究重点和方向, 为农田和农作物重金属污染源解析理论、技术的研究与应用提供借鉴, 推进农产品重金属污染防控措施的建立与完善, 保障人体健康.

关键词 稳定同位素指纹, 重金属, 污染源解析.

Applications of lead-cadmium-zinc-mercury stable isotopes in source identification of heavy metal pollutions

YAN Ying ZHANG Xiaowen GUO Boli**

(Institute of Food Science and Technology CAAS/Key Laboratory of Agro-Products Processing, Ministry of Agriculture, Beijing, 100193, China)

Abstract: Heavy metal stable isotope traceability was increasingly applied based on the improvement of sample pretreatment and measuring technique of heavy metal stable isotopes. This review scientifically summaries the tracing principle and advantages of Pb, Cd, Zn and Hg stable isotopic fingerprinting and its applications in qualitative and quantitative analysis of heavy metal pollution sources. Besides, the focal point and direction was proposed to provide theoretical and technical reference for the pollution source identification of heavy metals in farmland and crops and promote the measurement of preventing and controlling the heavy metal pollution for ensuring human health.

Keywords: stable isotope fingerprinting, heavy metals, pollution source identification.

随着经济快速发展和人口不断增长, 大量的工农业活动导致重金属过量排放, 进而通过大气沉降、农业施肥、人类摄食等方式直接或间接危害环境和人体健康^[1]. 重金属污染物在被排放到河流湖泊水体过程中会快速累积到沉积物中, 随后二次释放至水体, 给鱼类等水生生物带来巨大危害^[2]; 使用含有重金属的污水灌溉农田会对土壤和农作物造成严重污染. 这些重金属污染均会在食物链的生物放大作用下成千上百倍富集, 最终进入人体器官累积, 对人体健康构成巨大威胁^[3]. 重金属污染问题在人类生产生活过程中日趋突出, 不仅是全球性环境污染问题, 也是影响农产品安全的重要因素. 利用科学的技术准确分析重金属污染来源及贡献率是重金属污染防控的前提和基础.

元素指纹法与多元统计分析结合是重金属污染源解析最常用的方法^[4-5]. 随着重金属稳定同位素指

2019年7月29日收稿(Received: July 29, 2019).

* 国家重点研发计划(2016YFD0800303)资助.

Supported by the National Key Research and Development Program(2016YFD0800303).

** 通讯联系人, Tel: 010-62895141, E-mail: guoboli2007@126.com

Corresponding author, Tel: 010-62895141, E-mail: guoboli2007@126.com

纹分析中样品前处理方法、测定方法的建立与完善,以及质谱分析技术手段的提高,利用稳定同位素指纹分析进行重金属污染源解析的研究与应用日益受到国内外专家学者的关注^[6]。目前稳定同位素指纹法在重金属污染源解析方面的研究主要集中在 Pb、Cd、Zn、Hg 等与工业活动密切相关的重金属元素上。本文重点分析了国内外学者利用稳定同位素指纹技术进行重金属污染源解析的基本原理、优势、研究进展、思路和方法等,旨在为土壤、沉积物、农作物等重金属污染防治提供指导。

1 稳定同位素指纹分析在重金属污染源解析中的基本原理 (Basic principles of stable isotope fingerprinting in source apportionment of heavy metals)

同位素是指质子数相同,中子数不同,在元素周期表中占据同一位置的一组核素。同位素中子数的不同使得每种同位素表现出不同的质量和物理性质,这种差异性可实现对同位素的分离和分析,也使同位素能够应用在多个研究领域。自然存在的同位素有 1000 多种,根据能否自发产生放射性衰变,可将其分为放射同位素和稳定同位素。稳定同位素组成表征的是一种元素不同稳定同位素的相对含量,其作为一种自然属性存在于每种物质中,每种物质有各自独特的稳定同位素组成“标签”,可以借助这一“标签”区分不同来源的物质。在自然界中,环境变化、生物化学反应等均会引起物质中绝大多数元素的稳定同位素组成发生变化,即发生同位素分馏效应。在同位素分馏效应下,每种物质独特的稳定同位素组成差异更加明显,更有利于用来辨别不同来源的物质。其实不管是否发生同位素分馏效应,受体中的同位素组成可看作是各种来源中同位素值物理上的混合。在稳定同位素组成具有显著差异的前提下,研究者通过一系列的方法、模型对受体的稳定同位素组成进行分析,实现了在食品安全、环境治理等多领域的广泛研究^[7-8]。

2 稳定同位素指纹分析在重金属污染源解析中的优势 (Advantages of stable isotope fingerprinting in source apportionment of heavy metals)

受体模型法是当前重金属源解析研究中最主要的技术手段,该技术通过测定各个端源和受体样品的指标,分析其中有指示意义的示踪物,从而识别污染物来源并得出污染源贡献率。常用的受体模型包括化学质量平衡法、主成分分析/因子分析、正定矩阵因子分解法、富集因子法、同位素指纹法等。孙境蔚等通过富集因子与因子分析实现了对林地剖面土壤中重金属进行自然源和人为源的初步划分^[9]。Zhang 等通过元素指纹分析和主成分分析、正定矩阵因子分解、GIS 地统计相结合的手段对工业区附近农业土壤中不同重金属进行了工业源、农业源和自然源的划分,并计算出相关源对土壤中重金属的贡献大小^[4]。目前,通过元素指纹法结合多元统计分析的受体模型被广泛应用,成功实现了对环境介质重金属源的定性定量解析。但是该方法对污染源的划分仍不够具体和准确,其所需要的样本和数据量较多,仅适合大、中区域尺度下的重金属源解析,在辨别复杂多源环境中重金属来源时存在一定的局限性。常见的元素指纹法结合多元统计分析的受体模型具体的对比分析见表 1。

稳定同位素指纹分析在污染源解析应用中具有如下优点:(1) 采样数量少,分析精确度高,对污染源具有较高的辨别能力,能够较好的表示重金属的迁移行为和污染贡献度,可弥补元素指纹分析在小区域定点重金属源解析中的不足^[21];(2) 无放射性,在实验期间对人体安全有保障;实验后不存在残留物的处理问题,不会对环境造成二次污染^[22];(3) 不受实验时间和实验样品测定时间的限制^[22]。稳定同位素指纹分析凭借自身优势已成为重金属污染源解析领域的重要研究方法。随着分析技术的不断提高,越来越多元素的同位素研究受到关注。当然,同位素指纹法同样存在一些局限,如样品前处理比较复杂,实验室清洁程度要求高,采集的污染端源物质要有代表性,且不同污染端源样品之间需呈现出显著的同位素指纹差异^[23]。

3 稳定同位素指纹分析在重金属污染源解析中的研究现状 (Recent development of stable isotope fingerprinting in source apportionment of heavy metals)

3.1 稳定同位素指纹分析常用元素

目前,同位素指纹分析在重金属污染源解析方面的研究主要集中在 Pb、Cd、Zn 和 Hg 等与工业活动

密切相关的重金属元素上.铅有 4 种稳定同位素²⁰⁴Pb、²⁰⁶Pb、²⁰⁷Pb、²⁰⁸Pb,其中²⁰⁶Pb、²⁰⁷Pb、²⁰⁸Pb 为²³⁸U、²³⁵U、²³²Th 衰变的最终产物,具有一定的放射性,而²⁰⁴Pb 为非衰变产物,被认为是非放射性成因稳定同位素^[24].²⁰⁴Pb 含量较低,其他 3 种稳定同位素与其比值很难全面反应样品中铅的变化情况,因而在进行污染源解析研究时多考虑用²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb 和²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb.由于铅同位素分子的质量数大,不同同位素分子之间相对质量差小,因而在次生环境中几乎不产生同位素分馏^[25].正是因为铅这种“指纹”特征,决定了其在多源体系示踪中有着无法比拟的优势.目前铅同位素指纹分析已成为重金属污染源解析强有力的手段.

表 1 元素指纹法结合多元统计分析的受体模型对比分析

Table 1 Comparative analysis of receptor models based on element fingerprinting and multivariate statistical

方法 Methods	适用性及优点 Applicability and advantages	局限性 Limitations	参考文献 References
污染空间分析法	适用于分析污染物含量异常空间分布与污染源的空间位置关系,分析结果直观且容易解读,对污染源具体位置有很好的指向性	源与受体间的成分谱关联性还需进一步分析,常作为源解析辅助手段	[10-11]
富集因子法	明确了排放源和受体待考察元素和参比元素的浓度比值下使用;样本量较少,辨别力强,方法简单	不适用解析大气降尘来源,标识元素的选择较困难	[12-13]
主成分分析/因子分析—多元线性回归法	大区域研究下,无准确源成分谱数据,只知道受体信息并大概了解排放源组成时使用	数据量多,估算的源成分谱和贡献值常常出现负值	[14]
正定矩阵因子分解法	不要求测量源成分谱,源头未知,得到的源成分谱和源贡献率不会出现负值,具有可解释性	数据量多,一般与地统计和多元统计分析联合应用	[4, 15]
化学质量平衡法	使用前提为从排放源到受体之间不发生消减反应,各类污染物互不发生反应,具备完整的污染源指纹图谱所需数据量少,可进行定量分析	主观性强,无法得到污染源对受体的长期贡献;对于共线源问题解析效果差	[16-17]
绝对因子得分—多元线性回归法	源头未知情况下使用弥补因子分析的不足	不能准确预测污染源的指纹谱图,对模型结果的解释准确性不够	[18-19]
UNMIX	适合于污染源个数、源成分谱未知的情况一定程度上克服了模型给出负值源贡献的缺点	需要大量的样本数据	[20]

镉具有 8 种稳定同位素:¹⁰⁶Cd、¹⁰⁸Cd、¹¹⁰Cd、¹¹¹Cd、¹¹²Cd、¹¹³Cd、¹¹⁴Cd 和¹¹⁶Cd,其丰度值分别为 1.25%、0.89%、12.49%、12.80%、24.13%、12.22%、28.73% 和 7.49%.目前国际上多采用¹¹⁰Cd 和¹¹⁴Cd 来表征镉同位素组成.镉广泛存在于闪锌矿、方铅矿等矿物化合物中,人类对其开采、冶炼等过程使得大量的镉被排放到环境中;充电电池、颜料、耐腐蚀涂层等产品中也含有微量镉^[26],这些镉污染带来的环境和人类健康问题引发社会的高度关注.随着镉同位素前处理方法的不断优化,以及质谱设备的发展,Cd 同位素作为新的环境污染源示踪剂,在不同介质镉污染来源解析方面成功应用,具有很好的研究价值.

锌有⁶⁴Zn(48.6%)、⁶⁶Zn(27.9%)、⁶⁷Zn(4.1%)、⁶⁸Zn(18.8%)、⁷⁰Zn(0.6%) 5 种稳定同位素,由于自然界中⁶⁴Zn 丰度最高,所以在进行 Zn 稳定同位素分析中通常采用其他 3 种同位素与⁶⁴Zn 的比值进行分析.铅锌冶炼厂、电池制造厂、发电厂的生产排放等人为活动都是环境锌排放的极大贡献者^[27].除此以外的农药化肥、汽车废气和轮胎磨损、污水废水等其他人为源更是加剧了重金属锌的外源输入^[28].自 1999 年首次报道了高精度锌同位素测试结果后,锌同位素作为非传统稳定同位素在环境锌示踪研究方面开始进入快速发展阶段^[29].

汞在自然界存在 7 种稳定同位素,其平均丰度分别为¹⁹⁶Hg(0.15%)、¹⁹⁸Hg(9.97%)、¹⁹⁹Hg(16.87%)、²⁰⁰Hg(23.10%)、²⁰¹Hg(13.18%)、²⁰²Hg(29.86%) 和²⁰⁴Hg(6.87%).燃煤电厂、金属冶炼制造、城市垃圾、污水灌溉等都是汞的重要人为源^[30].在自然界中,汞同位素存在质量依赖分馏(MDF),分馏效应用 $\delta^{xx}\text{Hg}$ 描述;除此之外,还存在质量独立分馏(MIF),分馏效应用 $\Delta^{xx}\text{Hg}$ 描述.21 世纪初 Klauke 等首次实现了汞同位素高精度测定^[31],随着多接收电感耦合等离子体质谱和相关样品处理方法的飞跃

发展,目前 Hg 同位素已成功实现了对环境中汞来源的追踪和辨别^[32]。

3.2 重金属污染源解析常用模型

稳定同位素指纹分析在污染源解析中的应用主要是基于同位素质量守恒原理,即利用不同来源物质和受体样品中特定的同位素组成作为标志来判定污染物来源,再结合稳定同位素混合模型定量各污染源对混合物的源贡献。同位素指纹法进行重金属污染源解析的模型按照系统是否确定可分为 n 同位素系统确定 $n+1$ 源和 n 同位素系统 $>n+1$ 源两大类。对于数学确定的系统,即当 n 同位素系统用于确定 $n+1$ 源对研究受体的比例贡献时,在保持所有 n 同位素质量平衡的前提下使用简单的线性混合模型可用于计算源头贡献率的唯一组合,常用的二元三元混合模型就属于数学确定系统的范畴^[33]。在一个同位素系统和两个来源的情况下,可以用以下质量平衡方程系统来确定不同来源物质对受体样品的贡献比例:

$$\delta_M = f_A \cdot \delta_A + f_B \cdot \delta_B \quad (1)$$

$$1 = f_A + f_B \quad (2)$$

在 2 个同位素系统和 3 个来源的情况下,类推上述系统仍然可以得到贡献率的唯一组合。二元和三元混合模型在重金属定量源解析方面得到广泛应用,但是由于上述模型未考虑到污染源头和受体同位素的变异性、同位素分馏效应对源头判断和定量解析的影响、同位素系统缺乏而污染源种类繁多的现实情况,因此也存在了一定的局限性。

在 1 个同位素系统和 3 个来源的情况下,方程为:

$$\delta_M = f_A \cdot \delta_A + f_B \cdot \delta_B + f_C \cdot \delta_C \quad (3)$$

$$1 = f_A + f_B + f_C \quad (4)$$

式中, f_A 、 f_B 、 f_C 指的是 3 种来源的贡献率, δ_A 、 δ_B 、 δ_C 指的是 3 种来源的同位素比值, δ_M 是混合物受体的同位素比值。此时,无法得到唯一的解,将这种情况划分到数学不确定的系统中。针对这类情况,研究者在 2001 年提出 IsoSource 模型,该模型以二元三元模型为基础,同样利用质量守恒原理,经过反复的运算规则,产生多种来源比例的组合,所有来源的可能组合按照式(5)进行计算^[34]。实际操作中,用户需要在 IsoSource 软件中输入源和混合物受体样品的同位素比率以及所需的源增量和质量平衡公差,输出可得到每个源的分布直方图和描述性统计信息,分析后可得到在允许误差内的源贡献率范围^[35]。该模型弥补了二元三元模型无法解决 n 同位素系统 $>n+1$ 源的不足,同时考虑到了同位素分馏效应对贡献率的影响。

$$Q = \frac{\left(\frac{100}{i}\right) + (s-1)}{s-1} = \frac{\left[\left(\frac{100}{i}\right) + (s-1)\right]!}{\left(\frac{100}{i}\right)! (s-1)!} \quad (5)$$

式中, Q 为组合数量; i 为源增量; s 为污染源数量。

2010 年有研究者在 IsoSource 模型的基础之上开发出了 SIAR 模型(Stable Isotope Analysis in R),该模型遵循狄利克雷分布,采用贝叶斯方法计算不同源头对受体的贡献率^[36]。实际操作中,通常借助 R 软件进行分析,该模型表达见式(6)。SIAR 模型相比于 IsoSource 模型,多考虑了源头和受体同位素的变异性,包含了多个可变化来源,可将源解析过程中的不确定性纳入其中,提高解析结果的确信性^[37]。

SIAR 模型表达如下:

$$X_{ij} = \frac{\sum_{k=1}^K p_k q_{jk} (s_{jk} + c_{jk})}{\sum_{k=1}^K p_k q_{jk}} + \varepsilon_{ij} \quad (6)$$

$$s_{jk} \sim N(\mu_{jk}, \omega_{jk}^2)$$

$$c_{jk} \sim N(\lambda_{jk}, \tau_{jk}^2)$$

$$\varepsilon_{jk} \sim N(0, \sigma_j^2)$$

式中, X_{ij} 是第 i 个样品中第 j 种同位素值; s_{jk} 是第 k 种源中第 j 种同位素值, μ_{jk} 和 ω_{jk}^2 分别是正态分布的

均值和方差; c_{jk} 是第 j 种同位素在第 k 种源上的分馏系数, λ_{jk} 和 τ_{jk}^2 分别是正态分布的均值和方差; ε_{jk} 是残差, 用来描述模型剩下的未量化的差异, 0 和 σ_j^2 分别是正态分布的均值和方差。

在上述同位素混合模型中, 二元和三元混合模型主要针对 1—2 个同位素系统且已知主要污染源小于等于 3 情况下重金属源解析, 该模型操作简便, 可以得到不同源对某种受体贡献率的唯一确切结果。当至少具备 1 个同位素系统且污染源种类超出 3 时, IsoSource 和 SIAR 模型成为首选, 该类模型最终得到不同源对某种受体最可能的贡献率范围和平均值。这些重金属污染源解析模型很好的发挥了利用稳定同位素进行重金属污染源解析的纽带作用, 架起了定性源解析到定量源解析的桥梁, 在利用稳定同位素指纹分析进行重金属污染源解析研究中得到了广泛应用。

3.3 单一同位素指纹分析在重金属污染源解析中的研究现状

3.3.1 定性解析

同位素指纹分析在重金属污染源解析中的应用分为定性和定量两个层面。在定性解析方面, 主要通过收集大量样本的同位素比值, 建立样本数据库, 而后通过在数据库里比对同位素比值进行源检索。该方法存在费时费力, 需要建立庞大数据库, 在发生同位素分馏作用时受到局限等一系列问题。有研究者将定性方法优化为利用同位素比值关系图并结合多元统计分析进行源头解析, 即将污染源和受体样品的同位素比值作图, 分析线性关系来初步判断出污染源以及影响程度, 随后借助多元统计分析进一步优化结果。同位素指纹法定性解析最大的特点是对污染源指向性进行了直观呈现, 该法在对环境介质重金属污染来源的辨别中得到了广泛应用。

在大气环境源解析方面, Simonetti 等将植物地衣和周边区域端源样本的铅同位素比值绘制同位素图谱实现对区域大气污染的定性源解析^[38]。Cloquet 等测定城市中大气、汽车尾气颗粒、地衣等介质的锌同位素组成, 进行受体和源头锌同位素值的比对, 定性判断大气锌主要来源是各种工业活动、交通排放和城市废弃物燃烧; 同时发现地衣的锌同位素组成具有明确的汽油指纹, 证实了植物地衣可作为中间介质来追踪汽车尾气排放这一人为活动^[39]。大量重金属会通过大气降尘、地表径流等多种方式汇集进入土壤, 从而造成严重的土壤污染。在土壤污染源解析方面, Cloquet 等采集了某 Pb—Zn 冶炼厂周围的土壤、气体排放物、锅炉中残余熔渣等可能污染源, 并测定这些样品的镉同位素值 $\delta^{114/110}\text{Cd}$, 通过镉同位素值和镉浓度倒数作图初步判断源头个数, 通过线性分析得出冶炼厂的排放物以及废弃的熔渣是该地区土壤镉污染的主要来源^[40]。Zhang 等利用 Hg 同位素特征值和惰性元素 Ti 共同解析土壤汞来源, 研究表明大气汞是土壤汞的主要来源, 且大气汞随海拔高度的增加而增加^[41]。

在沉积物和水体污染源解析方面, Luck 等对城市和乡村地区雨水中的锌同位素变化性进行调查, 研究发现其中的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 存在差异, 并由此推断是人为活动造成了锌污染的空间差异性^[42]。Thapalia 等利用锌同位素比值确定某湖泊沉积物的来源, 结果表明城市源是污染的主导源头, 轮胎磨损是可能的锌源^[43]。Gao 等测定了某水体沉积物的镉浓度和镉同位素组成来有效示踪可能镉源, 结果显示镉主要来源为金属精炼产生的灰尘、残渣和自然源, 证明了镉同位素组成是水环境源解析应用的有力工具^[44]。Yin 等利用 Hg 同位素组成, 估计工业、城市来源以及天然土壤中的 Hg 在河流中输送是 Hg 对珠江口的主要输入; 在中国南海区域存在自然同位素分馏效应, 因此 Hg 同位素作为示踪剂在源归属上的应用受到了一定限制^[45]。

在农作物污染源解析方面, Bi 等对中国西南地区某冶炼厂附近田地地进行试验, 对土壤和农作物玉米的铅同位素比值和铅镉浓度比进行分析, 判断出玉米籽粒和叶片铅主要来源是大气输入, 根和秆中的铅主要来源于根部从土壤的吸收^[46]。Wiggenhauser 等利用天然镉同位素组成的自然差异在盆栽试验下对土壤-磷肥-小麦系统中的镉源进行示踪, 不同于以往常用镉同位素组成进行磷肥中营养物质来源解析, 这是利用天然镉同位素在土壤-作物系统下进行重金属源解析的新尝试^[47]。随着稳定同位素测试技术的不断发展, 同位素指纹分析的应用领域也在拓宽, 如铅同位素指纹分析涉及到解析人体血液、头发等生物样本中重金属源^[48-49], 利用汞同位素组成追踪人为活动对食物网中浮游动物、食肉鱼类的汞污染情况^[50], 为未来追踪汞在土壤-农作物-人类系统污染源头提供了借鉴意义。

3.3.2 定量解析

为更好的实现污染源头治理, 研究者在直观定性分析基础之上开展了重金属污染源定量解析研究。

为实现定量解析,研究者引入了同位素混合模型,主要是将端源和受体的同位素比值关系与同位素质量守恒相结合,依据同位素质量守恒原理实现重金属污染的定量解析.目前,研究者已成功实现了不同同位素在多种环境介质下的定量源解析.

在土壤污染源解析方面,Li 等将上海 14 处公园表层土壤及可能来源物质的铅同位素比值作同位素图,线性相关分析得出铅主要来源是煤的燃烧和含铅汽油的排放,借助同位素混合二元模型解析出贡献率分别是 47% 和 12%^[51].Luo 等利用主成分分析法、APCS-MLR、铅同位素比值和三元模型一套综合的方法进行土壤源解析,结果表明自然源贡献率为 49%,燃煤贡献率为 45%,交通排放贡献率为 6%^[52].铅同位素源解析工作已经在土壤这一复杂介质的源解析应用中有较为明显的突破.Salmanzadeh 等调查了某农田在 1959—2015 年间的土壤施用化肥、土壤本身和端源的镉同位素组成,并利用贝叶斯模型对同位素有显著差异的混合端元进行了贡献率的研究,结果表明田块土壤中的镉约有 10% 来自当地土壤,约 80% 来自 2000 年前所使用的某种磷肥,约 17% 来自 2000 年后所使用的某种磷肥^[53],该研究是首次将同位素混合模型与镉稳定同位素系统相结合用于解析田块尺度下镉的污染源.Li 等利用 Cd 同位素比值分析了农田土壤中重金属污染来源,选取了不同形式的污染源(灌溉水、工业废弃物、大气降尘、农药、化肥)并利用 IsoSource 模型得出了各源头对土壤的贡献率范围,成功实现多种具体源头的定量源解析^[54].

在沉积物污染源解析方面,Han 等研究了中国三峡库区沉积物中铅同位素比值的变化,将同位素示意图和二元模型结合进行了定量解析,结果发现燃煤是沉积物铅污染的主要来源,贡献率为 61.1%^[55].Foucher 等测定了采自三条不同河流的沉积物样品中 Hg 同位素比值,与不同矿区汞同位素值进行对比,发现河流沉积物中的 Hg 主要来自于 Idrija 的 Hg 矿,利用简单的二元混合模型证明了来自 Idrija 地区的 Hg 在 Soča/Isonzo 河和里雅斯特湾北部的汞中占 90% 以上;在里雅斯特湾南部地区所占比例约为 40%—50%^[56],这些结果证明了利用汞稳定同位素比值和同位素混合模型结合定量自然系统中的汞来源是切实可行的.Chen 等研究了法国塞纳河悬浮颗粒物质的锌同位素变化,借助二元模型计算表明塞纳河锌污染来源约有 70% 是人为源,实现了从 20 世纪末首次利用锌同位素对水体重金属定性源解析到定量的突破^[57].

在农作物污染源解析方面,Zhao 等先通过直观分析法发现小麦籽粒铅同位素特征值与大气降尘铅同位素特征值十分接近,而与耕层土壤铅同位素存在较大的差异;借助二元混合模型解析出大气降尘和耕层土壤对小麦样品铅的贡献率分别为 90%—99% 和 1%—10%,表明大气降尘是小麦籽粒铅的最主要来源^[58],该研究实现了利用铅同位素比值在区域尺度下对农作物污染的定量源解析.Liu 等在土壤-水稻系统下采用田间监测、铅同位素比值分析以及 Isosource 软件结合的手段对土壤和水稻籽粒铅来源进行定性定量解析,结果表明,土壤中铅来源为背景源(20%—84%)、化肥(0%—42%)、大气沉降(16%—42%)、灌溉水(0%—28%);籽粒铅来源为大气沉降(76%—98%)、土壤(0%—26%)^[59],该研究评估了田间监测和同位素指纹法结合进行田块尺度下土壤和农作物铅污染源解析的可行性.

3.4 多同位素联合指纹分析在重金属污染源解析中的研究现状

Pb、Cd、Zn、Hg 同位素源解析技术以其判断精准、辨别能力高等优势已成功用于追踪重金属污染区域人为活动来源,不断为环境污染源解析提供新的途径.但从长期来看,工业 Pb 源的同位素比值差异逐渐减小、不同工业源排放物的 Pb 同位素组成存在相似的情况等问题^[60-61],给单一 Pb 同位素源解析带来了一定的局限.同时,在利用单一某种同位素进行源解析时,会倾向于指示一些重要的人为源,缩小或者忽略其他元素的潜在人为源;当某种同位素发生分馏作用时,还可能造成样品中该同位素值重叠,导致解析准确性下降.因此,仅靠单一同位素进行源解析在解决目前复杂多样的河流沉积物、土壤等受体中重金属来源时存在着一定的主观性和不确定性.为了更加准确的进行重金属源解析,防止源头控制的混乱以及重金属迁移对人体的进一步伤害,研究者将 Cd、Pb、Zn 等同位素联合应用于重金属污染源追踪,很好地解决了只考虑一个同位素系统会带来的示踪不确定的情况,使解析结果更为客观准确^[40],因此双同位素和多同位素联合解析的方法成为同位素指纹解析重金属污染源的最佳选择.

Chen 等利用 Pb、Sr 同位素比值对杭州市区土壤重金属污染来源进行示踪,主要采用将土壤的 Pb、Sr 同位素比值与本地燃煤、汽车尾气等污染端源的相应同位素比值进行直观比较,分析结果表明交通密集区道路两侧的土壤受汽车尾气排放影响严重^[62].可见在 2000 年左右就有研究者表明了 Pb、Sr 同位

素组成特征可以很好的定性指示环境污染. Shiel 等利用元素浓度和 Cd、Zn、Pb 同位素组成区别蚌类中重金属的自然源和人为源, 镉同位素特征值表明历史冶炼厂的排放是主要的镉源; 铅同位素特征值确定了工业过程的排放、无铅汽油和柴油的燃烧是蚌类中金属的源头^[63]. Wen 等测定了金顶铅锌矿周边污染表层土壤、氧化矿石和矿渣中 Cd、Pb 同位素比值的系统变化并结合二元模型来追踪污染来源, 结果表明, 土壤中镉、铅的污染主要是由人类活动(采矿和精炼)过程中排放的尘埃沉积造成的^[64]. Huang 等运用同位素比值分析(Hg 和 Pb 同位素)、GIS 和多元统计分析三种方法开展了城市边缘农业土壤重金属源解析工作, 初步利用同位素比值关系图定性判断铅和汞污染源, 而后利用 Isosource 软件定量解析六种可能源的贡献率, 首次证实了 3 种方法和模型联合解析的有效性^[65]. Lin 等利用 Pb、Sr 同位素比值对福建省九龙江表层沉积物中重金属来源进行示踪, 沉积物和潜在源头样品的铅同位素组成结果显示九龙江表层沉积物的铅累积来源于母质材料、煤燃烧和 Pb-Zn 矿沉积, 三元模型计算贡献率分别为 34.4%、34.0%和 31.6%; 镉同位素示踪结果表明样品中镉来源为外来和自然源, 二元模型计算贡献率分别为 48.1%和 51.9%; 铅镉同位素联合示踪后发现镉来源为母质材料、Pb-Zn 矿沉积和海洋源(如牡蛎壳)^[66], 成功实现了⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比值与铅同位素联用对污染源的定量具体示踪, 相比于 20 世纪末利用 Pb、Sr 同位素进行源解析研究有了关键性突破. Pb、Cd、Zn、Hg 单一和多种同位素指纹分析的应用对象和特点具体见表 2.

表 2 Pb、Cd、Zn、Hg 单一和多种同位素指纹分析应用

Table 2 Pb、Cd、Zn、Hg Single and multiple isotope fingerprinting applications

同位素种类 Isotope species	应用对象 Application objects	应用特点 Application characteristics
Pb 同位素	大气和城市灰尘, 城市和工业区周边土壤, 工业区附近玉米、小麦, 河流沉积物, 人体血液、头发	涉及的研究对象较广, 研究方法以定量解析为主, 在 Pb 同位素基础上运用一套综合方法成为当前研究热点
Cd 同位素	冶炼厂周边及农田自身土壤, 矿区矿渣残渣, 水体沉积物, 化肥	应用集中在受到工业活动影响的土壤和沉积物, 由于受到同位素分馏和检测方法的影响, 在植物中的应用较少
Zn 同位素	大气、水体、海洋生物、河流沉积物、地衣、树木、土壤, 汽车尾气	研究处于起步阶段, 相关数据较少. 对于农田土壤和农作物的研究较为缺乏, 制约了对土壤-植物系统污染研究的进一步认识
Hg 同位素	河流沉积物, 受矿区活动影响的土壤, 鱼类, 浮游动物, 水稻	研究对象多集中在土壤、沉积物, 起步晚, 研究历时较短
多同位素联用	矿区和市区土壤, 海洋生物, 表层沉积物	关于农作物系统的研究还未报道, 其他对象的研究也较为缺乏

4 今后研究重点与方向(Focal point and direction of future research)

稳定同位素指纹分析作为一种新技术已成功用于重金属污染源解析, 但仍然存在不同同位素指纹分析研究深度不一及源解析对象单一等问题. 具体可归纳为以下几方面:

(1) 从解析对象来看, 铅同位素解析技术已很好地用于大气、土壤、沉积物、植物等环境介质, 但在生物样品示踪方面研究较少; 镉同位素在土壤、沉积物等方面皆有应用, 下一步研究可向植物、大气、水体等介质转移; 锌和汞同位素在重金属污染源解析方面涉及对象种类更少, 但随着质谱等分析技术的不断提高, 其未来在环境科学研究领域还会有广阔的应用空间.

(2) 从解析模型来看, 稳定同位素指纹分析在重金属污染源定性解析方面的研究较为成熟, 在定量研究中主要结合二元、三元模型, 只有少数学者应用了 IsoSource 模型、SIAR 模型. 不断完善改进已有模型并尝试建立新模型, 实现对多种具体源头的准确解析将是未来的重点研究方向.

(3) 单一同位素源解析存在缩小或忽略其他元素潜在人为源的可能性, 不能很好解决样品同位素值相似或重叠造成解析准确性差的问题. 仅靠单一同位素解决环境介质重金属来源时, 往往存在主观性和不确定性. 可以考虑引入多种同位素联合解析重金属污染来源, 镉、汞、锌等同位素可相互补充. 多同位素联合技术将会为未来重金属污染源解析提供新思路.

(4) 农产品重金属污染源解析研究极为缺乏, 一方面是由于农产品中重金属含量相对较低, 且基质复杂, 现有一些元素的稳定同位素测定精度达不到, 另一方面是由于缺乏对同位素分馏系数的研究. 明确从污染介质到农产品的同位素分馏系数成为未来在农产品方面开展准确源解析的前提和基础.

参考文献 (References)

- [1] WEI B G, YANG L S. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China [J]. *Microchemical Journal*, 2010, 94(2):99-107.
- [2] WONG C S C, WU S C, DUZGOREN-AYDIN N S, et al. Trace metal contamination of sediments in an e-waste processing village in China [J]. *Environmental Pollution*, 2007, 145(2):434-442.
- [3] WANG Y R, WANG R M, FAN L Y, et al. Assessment of multiple exposure to chemical elements and health risks among residents near Huodehong lead-zinc mining area in Yunnan, Southwest China [J]. *Chemosphere*, 2017, 174:613-627.
- [4] ZHANG X W, WEI S, SUN Q Q, et al. Source identification and spatial distribution of arsenic and heavy metals in agricultural soil around Hunan industrial estate by positive matrix factorization model, principle components analysis and geo statistical analysis [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 159:354-362.
- [5] TAO C, LIU X M, ZHU M Z, et al. Identification of trace element sources and associated risk assessment in vegetable soils of the urban-rural transitional area of Hangzhou, China [J]. *Environmental Pollution*, 2008, 151(1):67-78.
- [6] CHEN J B, LOUVAT P, GAILLARDET J, et al. Direct separation of Zn from dilute aqueous solutions for isotope composition determination using multi-collector ICP-MS [J]. *Chemical Geology*, 2009, 259(3/4):120-130.
- [7] 郭波莉, 魏益民, SIMON K D, 等. 稳定性氢同位素分析在牛肉产地溯源中的应用 [J]. *分析化学*, 2009, 37(9):1333-1336.
GUO B L, WEI Y M, SIMON K D, et al. Application of stable hydrogen isotope analysis in beef origin traceability [J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 37(9):1333-1336 (in Chinese).
- [8] 王绍清, 武士奎, 穆同娜, 等. 扫描电镜和稳定碳同位素比质谱法鉴别马铃薯淀粉中的掺假玉米淀粉 [J]. *食品科学*, 2010, 31(22):332-335.
WANG S Q, WU S K, MU T N, et al. Identification of adulterated corn starch in potato starch by scanning electron microscopy and stable carbon isotope ratio mass spectrometry [J]. *Food Science*, 2010, 31(22):332-335 (in Chinese).
- [9] 孙境蔚, 于瑞莲, 胡恭任, 等. 应用铅锶同位素示踪研究泉州某林地垂直剖面土壤中重金属污染及来源解析 [J]. *环境科学*, 2017, 38(4):1566-1575.
SUN J W, YU R L, HU G R, et al. Using lead-strontium isotope tracer to study heavy metal pollution and source analysis in vertical profile soil of a forest land in Quanzhou [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(4):1566-1575 (in Chinese).
- [10] IMPERATO M, ADAMO P, NAIMO D, et al. Spatial distribution of heavy metals in urban soils of Naples City (Italy) [J]. *Environmental Pollution*, 2003, 124(2):247-256.
- [11] HU W Y, WANG H Y, DONG L R, et al. Source identification of heavy metals in peri-urban agricultural soils of southeast China: An integrated approach [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 237:650-661.
- [12] GOWD S S, REDDY M R, GOVIL P K. Assessment of heavy metal contamination in soils at Jajmau (Kanpur) and Unnao industrial areas of the Ganga Plain, Uttar Pradesh, India [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 174:113-121.
- [13] HERNANDEZ L, PROBST A, PROBST J L, et al. Heavy metal distribution in some French forest soils: Evidence for atmospheric contamination [J]. *Science of the Total Environment*, 2003, 312(1):195-219.
- [14] DAVIS H T, AELION C M, MCDERMOTT S, et al. Identifying natural and anthropogenic sources of metals in urban and rural soils using GIS-based data, PCA, and spatial interpolation [J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(8/9):2378-2385.
- [15] CHUEINTA W, HOPKE P K, PAATERO P. Investigation of sources of atmospheric aerosol at urban and suburban residential areas in Thailand by positive matrix factorization [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34(20):3319-3329.
- [16] 包贞, 冯银厂, 焦荔, 等. 杭州市大气 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 污染特征及来源解析 [J]. *中国环境监测*, 2010, 26(2):44-48.
BAO Z, FENG Y C, JIAO L, et al. Pollution characteristics and source analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ in Hangzhou [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2010, 26(2):44-48 (in Chinese).
- [17] ZHANG M, SALMON L G, SCHAUER J J, et al. Seasonal trends in PM_{2.5} source contributions in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(22):3967-3976.
- [18] 田福林, 陈景文, 敖江婷. 受体模型应用于典型持久性有毒物质的来源解析研究进展 [J]. *环境化学*, 2009, 28(3):319-327.
TIAN F L, CHEN J W, AO J T. Research progress of receptor model applied to source analysis of typical persistent toxic substances [J]. *Environmental Chemistry*, 2009, 28(3):319-327 (in Chinese).
- [19] PANDEY B, AGRAWAL M, SINGH S. Ecological risk assessment of soil contamination by trace elements around coal mining area [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2016, 16(1):159-168.
- [20] SONG Y, XIE S, ZHANG Y, et al. Source apportionment of PM_{2.5} in Beijing using principal component analysis/absolute principal component scores and UNMIX [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 372(1):278-286.
- [21] 蒲雅丽, 涂耀仁, 游镇烽, 等. Pb-Zn 同位素在沉积物重金属污染源解析方面的应用: 综述与展望 [J]. *环境化学*, 2017, 36(3):581-590.
PU Y L, TU Y R, YOU Z F, et al. Application of Pb-Zn isotopes in source analysis of heavy metals in sediments: Review and prospect [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(3):581-590 (in Chinese).

- [22] 曹亚澄,张金波,温腾,等.稳定同位素示踪技术与质谱分析:在土壤、生态、环境研究中的应用[M].北京:科学出版社,2018:6-10.
CAO Y C, ZHANG J B, WEN T, et al. Stable isotope tracer technology and mass spectrometry: Applications in soil, ecology and environmental studies [M]. Beijing: Science Press, 2018:6-10 (in Chinese).
- [23] 赵多勇,郭波莉,魏益民,等.重金属污染源解析研究进展[J].安全与环境学报,2011,11(4):98-103.
ZHAO D Y, GUO B L, WEI Y M, et al. Advances in heavy metal pollution source analysis [J]. Journal of Safety and Environment, 2011, 11(4): 98-103.
- [24] 何琼,李向阳.铅同位素地球化学示踪进展[J].地质找矿论丛,1998(3):79-82.
HE Q, LI X Y. Advances in lead isotope geochemical tracing [J]. Geological Prospecting Theory Cluster, 1998(3): 79-82 (in Chinese).
- [25] 朱赖民,张海生,陈立奇.铅稳定同位素在示踪环境污染中的应用[J].环境科学研究,2002,15(1):27-30.
ZHU L M, ZHANG H S, CHEN L Q. Application of lead stable isotopes in tracing environmental pollution [J]. Environmental Science Research, 2002, 15(1): 27-30 (in Chinese).
- [26] DE LAETER J R, HEUMANN K G, ROSMAN K J R, et al. Isotopic compositions of the elements, 2001 [J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1991, 20(6):1327-1337.
- [27] SHIEL A E, WEIS D, ORIANI K J. Evaluation of zinc, cadmium and lead isotope fractionation during smelting and refining [J]. Science of the Total Environment, 2010, 408(11):2357-2368.
- [28] ZHOU L L, YANG B, XUE N D, et al. Ecological risks and potential sources of heavy metals in agricultural soils from Huanghuai Plain, China [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2014, 21(2):1360-1369.
- [29] MARECHAL C N. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry [J]. Chemical Geology, 1999, 156:251-273.
- [30] 戴前进,冯新斌,唐桂萍.土壤汞的地球化学行为及其污染的防治对策[J].地球与环境,2002,30(4):75-79.
DAI Q J, FENG X B, TANG G P. Geochemical behavior of soil mercury and its pollution control strategies [J]. Earth and Environment, 2002, 30(4): 75-79 (in Chinese).
- [31] KLAUE B, KESLER S E, BLUM J D. Investigation of natural fractionation of stable mercury isotopes by multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry [C]//Proceedings of the Annual International Conference on Heavy Metals in the Environment 2000, University of Michigan: 1101.
- [32] SONKE J E, BLUM J D. Advances in mercury stable isotope biogeochemistry [J]. Chemical Geology, 2013, 336:1-4.
- [33] PHILLIPS D. Mixing models in analyses of diet using multiple stable isotopes: A critique [J]. Oecologia, 2001, 127(2):166-170.
- [34] PHILLIPS D L, GREGG J W. Source partitioning using stable isotopes: Coping with too many sources [J]. Oecologia (Berlin), 2003, 136(2):261-269.
- [35] PHILLIPS D L, NEWSOME S D, GREGG J W. Combining sources in stable isotope mixing models: alternative methods [J]. Oecologia, 2005, 144(4):520-527.
- [36] PARNELL A C, INGER R, BEARHOP S, et al. Source partitioning using stable isotopes: coping with too much variation [J]. Plos One, 2010, 5(3):e9672.
- [37] XUE D, BAETS B D, CLEEMPUT O V, et al. Use of a Bayesian isotope mixing model to estimate proportional contributions of multiple nitrate sources in surface water [J]. Environmental Pollution, 2012, 161:43-49.
- [38] SIMONETTI A, GARIEPY C, CARIGNAN J. Tracing sources of atmospheric pollution in Western Canada using the Pb isotopic composition and heavy metal abundances of epiphytic lichens [J]. Atmospheric Environment, 2003, 37(20):2853-2865.
- [39] CLOQUET C, CARIGNAN J, LIBOUREL G. Isotopic composition of Zn and Pb atmospheric depositions in an Urban/Periurban Area of Northeastern France [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(21):6594-6600.
- [40] CLOQUET C, CARIGNAN J, LIBOUREL G, et al. Tracing source pollution in soils using cadmium and lead isotopes [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(8):2525-2530.
- [41] ZHANG H, YIN R S, FENG X B, et al. Atmospheric mercury inputs in montane soils increase with elevation: Evidence from mercury isotope signatures [J]. Scientific Reports, 2013, 3(1): 809-822.
- [42] LUCK J M, OTHMAN D B, ALBAREDE F, et al. Pb, Zn and Cu isotopic variations and trace elements in rain [C]//Geochemistry of the Earths Surface International Symposium, 1999:199-203.
- [43] THAPALIA A, DAVID M B, PETER C V M, et al. Zn and Cu isotopes as tracers of anthropogenic contamination in a sediment core from an Urban Lake [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(5):1544-1550.
- [44] GAO B, ZHOU H, LIANG X, et al. Cd isotopes as a potential source tracer of metal pollution in river sediments [J]. Environmental Pollution, 2013, 181(Complete):340-343.
- [45] YIN R, FENG X, CHEN B, et al. Identifying the sources and processes of mercury in subtropical estuarine and ocean sediments using Hg isotopic composition [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(3):1347-1355.
- [46] BI X Y, FENG X B, YANG Y G, et al. Allocation and source attribution of lead and cadmium in maize (*Zea mays* L.) impacted by smelting emissions [J]. Environmental Pollution, 2009, 157(3):834-839.
- [47] WIGGENHAUSER M, BIGALKE M, IMSENG M, et al., Using isotopes to trace freshly applied cadmium through mineral phosphorus

- fertilization in soil-fertilizer-plant systems[J]. *Science of the Total Environment*,2019,648:779-786.
- [48] FENG L,ZHANG G L, TAN M G, et al. Lead in children's blood is mainly caused by coal-fired ash after phasing out of leaded gasoline in Shanghai[J]. *Environmental Science & Technology*,2010,44(12):4760-4765.
- [49] BREWER P A,BIRD G,MACKLIN M G, Isotopic provenancing of Pb in Mitrovica, northern Kosovo: Source identification of chronic Pb enrichment in soils, house dust and scalp hair[J]. *Applied Geochemistry*,2016,64:164-175.
- [50] VINCENT P,VLADIMIR N E,MIKHAIL V P, et al. Tracing sources and bioaccumulation of mercury in fish of Lake Baikal- Angara River using Hg isotopic composition[J]. *Environmental Science & Technology*,2010. 44(21):8030-8037.
- [51] LI H B,YU S,LI G L, et al. Contamination and source differentiation of Pb in park soils along an urban-rural gradient in Shanghai[J]. *Environmental Pollution*,2011,159(12):3536-3544.
- [52] LUO X S,XUE Y,WANG Y L, et al. Source identification and apportionment of heavy metals in urban soil profiles[J]. *Chemosphere*,2015,127:152-157.
- [53] SALMANZADEH M,HARTLAND A,STIRLING C H, et al. Isotope tracing of long-term cadmium fluxes in an agricultural soil[J]. *Environmental Science & Technology*,2017,51(3):7369-7377.
- [54] 李霞,张慧鸣,徐震,等. 农田 Cd 和 Hg 污染的来源解析与风险评估研究[J]. *农业环境科学学报*,2016,35(7):1314-1320.
LI X,ZHANG H M,XU Z, et al. Source analysis and risk assessment of Cd and Hg pollution in farmland [J]. *Journal of Agricultural Environmental Sciences*,2016,35(7):1314-1320 (in Chinese).
- [55] HAN L F,GAO B,WEI X, et al. The characteristic of Pb isotopic compositions in different chemical fractions in sediments from Three Gorges Reservoir, China[J]. *Environmental Pollution*,2015,206:627-635.
- [56] FOUCHER D,OGRINC N,HINTELMANN H. Tracing mercury contamination from the Idrija mining region (slovenia) to the gulf of trieste using hg isotope ratio measurements[J]. *Environmental Science & Technology*,2009,43(1):33-39.
- [57] CHEN J B,JEROME GAILLARDET,PASCAL L, et al. Zn isotopes in the suspended load of the Seine River, France: Isotopic variations and source determination[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*,2009,73(14):4060-4076.
- [58] 赵多勇,魏益民,魏帅,等. 小麦籽粒铅污染来源的同位素解析研究[J]. *农业工程学报*,2012,28(8):258-262.
ZHAO D Y,WEI Y M,WEI S, et al. Isotope analysis of lead pollution sources in wheat grain [J]. *Journal of Agricultural Engineering*,2012,28(8):258-262 (in Chinese).
- [59] LIU J,WANG D Q,SONG B, et al. Source apportionment of Pb in a rice-soil system using field monitoring and isotope composition analysis [J]. *Journal of Geochemical Exploration*,2019,204:83-89.
- [60] GEAGEA M L,STILLE P,GAUTHIER-LAFAYE F, et al. Tracing of industrial aerosol sources in an urban environment using Pb, Sr, and Nd Isotopes[J]. *Environmental Science & Technology*,2008,42(3):692-698.
- [61] CHENG H F,HU Y N. Lead (Pb) isotopic fingerprinting and its applications in lead pollution studies in China: A review [J]. *Environmental Pollution*,2010,158(5):1134-1146.
- [62] 陈好寿,裴辉东,张霄宇. 杭州市区土壤铅、镉同位素示踪研究[J]. *浙江国土资源*,1999(1):43-48.
CHEN H S,PEI H D,ZHANG X Y. Isotopic tracing of lead and strontium in soil of Hangzhou City[J]. *Land and Resources of Zhejiang Province*,1999(1):43-48 (in Chinese).
- [63] SHIEL A E,WEIS D,COSSA D, et al. Determining provenance of marine metal pollution in French bivalves using Cd,Zn and Pb isotopes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*,2013,121:155-167.
- [64] WEN H J,ZHANG Y X,CHRISTOPHE C, et al. Tracing sources of pollution in soils from the Jinding Pb-Zn mining district in China using cadmium and lead isotopes[J]. *Applied Geochemistry*,2015,52(3):147-154.
- [65] HUANG Y, LI T, WU C, et al. An integrated approach to assess heavy metal source apportionment in peri-urban agricultural soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*,2015,299:540-549.
- [66] LIN C Q,YU R L,HU G R, et al. Contamination and isotopic composition of Pb and Sr in offshore surface sediments from Jiulong River, Southeast China[J]. *Environmental Pollution*,2016,218:644-650.