

DOI: 10.3724/EE.1672-9250.2024.52.065

CSTR: 32253.14.EE.1672-9250.2024.52.065

大气硝酸根来源的稳定氮同位素示踪的研究进展

段超凡, 宋 韦*, 刘学炎

(天津大学 地球系统科学学院, 天津 300072)

摘 要: 硝酸根是大气二次无机气溶胶和氮沉降的重要组成部分,对人类健康和生态系统的结构和功能都有重要影响。准确量化大气硝酸根的来源贡献对大气活性氮减排和空气质量改善至关重要。稳定氮同位素技术是大气氮污染物来源和环境过程的有效示踪手段之一。研究者已初步构建了大气硝酸根来源贡献的同位素定量示踪方案,实现了大气硝酸根来源贡献的量化;但该方案中一些关键参数的研究仍存在不足,进而影响到主要氮氧化物排放源贡献的准确性。本文系统地介绍了不同下垫面大气干湿沉降硝酸根的氮同位素观测值、氮氧化物主要排放源氮同位素值和大气硝酸根形成过程的氮同位素效应方面的主要研究进展,并总结了以上3个方面研究的不足,展望了未来可以进一步开展的工作,从而降低大气氮氧化物主要排放源贡献的不确定性。

关键词: 大气氮沉降;硝酸根;氮同位素;同位素效应;来源贡献

中图分类号: X51 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9250(2025)04-0577-15

工业革命以来,人为活动导致了大气活性氮排放快速持续增长,造成了严重的大气活性氮污染和沉降问题,进而诱发了一系列生态环境问题(灰霾、酸雨、土壤酸化、温室气体释放增加、生物多样性降低、植被结构和功能变化、水质下降、富营养化等)^[1-3]。硝酸根(NO_3^-)是二次无机气溶胶和大气氮沉降的重要组成部分^[4],其污染也是全球面临的主要城市环境问题之一^[5-6]。 NO_3^- 沉降也是生态系统氮饱和或富营养化、土壤和水体酸化、生物多样性降低等负面效应的主要诱因之一^[7-9]。因此,研究 NO_3^- 的来源对控制环境污染和改善大气环境质量至关重要。

大气 NO_3^- 是由自然源(包括微生物活动、闪电作用等)和人为源(包括机动车尾气、燃煤和生物质燃烧等)^[10-11]排放的氮氧化物[NO_x ,包括一氧化氮(NO)和二氧化氮(NO_2)]经过3种主要的氧化途径生成的^[12]。这3种氧化途径是指羟基($\text{OH}\cdot$)氧化 NO_2 生成气态 HNO_3 ;臭氧(O_3)氧化 NO_2 生成硝基自由基($\text{NO}_3\cdot$), $\text{NO}_3\cdot$ 与碳氢化合物或二甲基硫(HC/DMS)反应,生成气态 HNO_3 ; $\text{NO}_3\cdot$ 在与 NO_2 反应生成五氧化二氮(N_2O_5), N_2O_5 在颗粒物表面水解生成颗粒物 NO_3^- (p-NO_3^-)^[13-17]。

目前,大气 NO_3^- 源解析方法主要包括:源排放清

单、扩散模型(源模型)、空气质量模型(气象模式与化学模式耦合的区域空气质量模型WRF-Chem、社区多尺度空气质量模型CMAQ等)、受体模型(正定矩阵因子分析PMF模型、化学质量平衡CMB模型等),以及现场观测与遥感卫星观测。然而这些方法要么难以准确地对 NO_3^- 进行溯源,要么存在观测要求高、数据量大和模型复杂等问题^[18-19]。稳定同位素(δ)是示踪环境污染来源和环境过程机制的有效方法^[20]。同位素是质子和电子数相同但中子数不同的原子,而天然稳定同位素是指自核成以来就保持稳定的同位素,如 ^{14}N 和 ^{15}N (丰度为99.632%和0.368%); ^{16}O 、 ^{17}O 和 ^{18}O (丰度为99.757%、0.038%和0.205%)。常用 R 表示重轻同位素的比值,如: $R=^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 。但由于同位素比值 R 很难测准,因此在实验室中采用相对测量法。即将待测样品的同位素比值 R_{sample} 与标准物质的同位素比值 R_{standard} 进行比较,比较结果称为样品的 δ 值: $\delta(\text{‰})=(R_{\text{sample}}/R_{\text{standard}}-1)\times 1000$ 。

自20世纪50年代以来,氮同位素($\delta^{15}\text{N}$)被用于示踪大气氮污染物的主要来源^[21-22]。然而,由于技术方法和分析仪器相对落后,大气 $\delta^{15}\text{N}$ 分析数据较零星、多相态的氮同位素分析一直难以实现^[22]。自2000年以来,新的前处理技术和质谱仪灵敏度的提高推动了大气氮

收稿日期: 2024-07-31;改回日期: 2024-09-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(42322301)。

第一作者简介: 段超凡(2001—),男,硕士研究生,研究方向为大气硝酸根同位素示踪。email: 2223559244@qq.com。

*通信作者: 宋 韦(1985—),男,博士,研究方向为氮同位素地球化学。email: songwei2015@tju.edu.cn。

© Editorial office of Earth and Environment. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license.

污染物来源和地表过程的同位素研究能力^[23]。目前,已有研究者初步构建了大气NO₃来源贡献的同位素定量示踪方案^[24-26],实现了大气NO₃来源贡献的量化。这套量化方案主要包括3个模块:大气沉降NO₃的氮同位素值、NO_x主要排放源的氮同位素值和大气NO₃生成过程的氮同位素效应。

本文的第1部分介绍大气干湿沉降NO₃氮同位素值的时空分布,第2部分介绍NO_x主要排放源的氮同位素值,第3部分介绍大气NO_x转化为NO₃过程的氮同位素效应,最后一部分总结氮同位素示踪大气NO₃来源存在的问题,并展望该方向上未来可开展的工作。

1 大气沉降NO₃氮同位素值的空间分布特征

1.1 降水NO₃同位素值($\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$)

20世纪50年代,Hoering^[21]最早在南非开始观测城市 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 值(平均值约-1.7‰)。20年后,Moore^[27]测量了美国科罗拉多州博尔德城市 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 值(平均值为-6.6‰±3.9‰),随后的几十年内,国外城市 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 的研究越来越多。Freyer^[28]测量了1973—1974年德国北莱茵-威斯特法伦州于利希城镇(Jülich)的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 值(平均值为-3.1‰),并且发现 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 值具有冬季高夏季低的季节变化特征;十几年后,Freyer^[29]再次测量了Jülich城镇(1975—1978年)的降水,其 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 值略有上升,均值达到-2.3‰;而同一时期德国的农村(Deuselbach)和沿海地区(Le Conquet)的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 值分别为-2.5‰和-4.3‰,略低于城市 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 值。Elliott等^[30]测量了2000年美国中西部和东北部地区33个地点的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 值(范围在-8.1‰~3.2‰),并指出 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 值的空间变化与固定源NO_x排放密切相关,以往的排放清单方法低估了土壤等固定源的贡献。Beyn等^[31]测量了2012年和2013年德国沿海和陆地/城市站点的湿沉降,结果显示沿海站点 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 数值高于城市站点(分别为-0.1‰和-1.0‰),并且发现船舶排放源是造成这一差异的主要原因。Beyn等^[32]也测量了2011—2012年德国某中度污染场地的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ (0.1‰),该数值较欧洲20世纪80年代有所增加,研究者指出这一变化是由工业和交通中催化器使用导致的。然而,这一时期欧洲NO_x的人为排放量总体是减少的,因此Beyn等^[32]认为此期间欧洲 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 应当呈现下降趋势。Song等^[33]的研究证实了这一点,即在2002—2017年期间,欧洲的炭消费量减少了20%, $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 有所下降。因此自有观测以来,欧洲的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 总体上呈现先上升后下降的趋势;而北美受到

能源结构调整、发电厂减排技术的改善,其 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 在2000年以后基本保持稳定^[33]。

相比于国外,我国城市 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 研究起步较晚。Xiao和Liu^[34]于2001年首次测量了贵阳市 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 值,发现小雨中 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 值为2.0‰±4.4‰,显著地高于国外城市 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 值,这可能与贵阳具有较高的干沉降量以及燃煤电厂排放有关;此外,贵阳暴雨中 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 数值比小雨中更高(4.1‰±4.0‰),反映了不同降雨中NO₃可能具有不同来源。相较于Xiao和Liu^[34]的研究,Liu等^[22]测得贵阳市2008—2009年的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 值更低(数值为-1.9‰±3.0‰),表明了该地区的煤炭燃烧量有所减少。Jia和Chen^[35]于2008年测量了广州市 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 值,结果显示2008年广州 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 季节变化与以往规律不同:春末夏初最低(-4.2‰~-0.8‰),夏季最高(2.5‰~4.4‰)。作者解释这一现象的原因是:5、6月份北方锋面降水增加、农业活动加剧,导致 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 值偏低;7~9月份以热带对流降水为主,电厂等固定源排放量增加导致了夏季 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 值偏高。Fang等^[36]同样测量了广州2008年的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 值(年均3.9‰)并观测到了夏季 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 数值偏高的异常性季节变化,与Jia和Chen^[35]不同的是,Fang等^[36]将这一现象解释为2008年金融危机和第16届亚运会筹备等不同人类活动的影响。此外,余龙飞等^[37]测得北京2009年城市 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 值为9.71‰,Xing等^[38]测西安2010年4~7月 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 值为1.4‰±2.4‰,二者 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 值较高,表明中国北方煤炭燃烧较多。2017年以来,随着NO₃同位素源解析方法的进步,国内 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 的研究逐渐增多。Chen等^[39]研究表明,2015—2017年广东湛江的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 值存在季节差异,热雨季平均值(0.2‰)低于冷旱季平均值(2.2‰),并且自然源(61%)是该地区的主要氮源。Jin等^[40]测得2015—2017年杭州和湖州的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 数值(分别为-0.1‰±1.9‰和0.5‰±1.3‰),并且解析出这两个地区的大气湿沉降NO₃(w-NO₃)的主要来源(煤炭燃烧、交通排放和土壤排放)的贡献。Li等^[41]测得沈阳 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 值为0.9‰±4.0‰,并指出沈阳主要NO_x排放源的贡献为:煤炭燃烧>生物质燃烧=车辆排放>土壤排放。Chen等^[42]测得南京绥远与扬州荷花池城市站点 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 值分别为-9.0‰和-1.4‰,二者较大的同位素差异主要是受来源的影响,即南京非化石燃料NO_x排放(生物质燃烧和微生物氮循环)占比超过一半,导致其 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 数值较低。Shi等^[43]测得宁波2018—2020年的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 数值偏负(为-0.7‰±1.8‰),与2016—2017年南昌、2018—2019年湛江的测量结果较为接近^[44-45]。综上可知,受燃煤和船舶排放等影响,中国北

方城市 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 高于南方,沿海港口城市高于内陆。结合Song等^[33]的研究可以发现,整体上国内2000年以来 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 也呈现先上升后下降的趋势,与欧洲1973年至今的变化规律类似。

相较于城市 NO_3 湿沉降,森林 NO_3 湿沉降受人类影响更小,但也能在一定程度上反映森林周围人类活动水平。20世纪末,欧美国家化石燃料消耗较多,降雨中硝酸根更富集 $\delta^{15}\text{N}$,因此森林 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 数值偏正。Garten^[46]于1989—1990年测量了美国田纳西州海拔340 m的森林、维吉尼亚州海拔1 680 m的森林湿沉降,其 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 数值分别为 $2.3\text{‰}\pm 2.4\text{‰}$ 和 $1.4\text{‰}\pm 4.8\text{‰}$,表明高海拔森林 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 同位素数值较低。此外,1992年德国的巴伐利亚州森林、2003—2004年日本的戈马丹山实验林、2012—2013年韩国的蒙岭山森林均具有较高的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 数值,分别为 $4.3\text{‰}\pm 1.1\text{‰}$ 、 $3.3\text{‰}\pm 3.5\text{‰}$ 和 $1.3\text{‰}\sim 12.2\text{‰}$,反映了这一时期3个研究区周围化石燃料燃烧贡献较大^[47-49]。而在受人类活动影响较小的地区,森林 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 数值较低,例如,Koopmans等^[50]测得苏格兰森林 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 值为 -3.9‰ ;Anisfeld等^[51]与Barnes等^[52]分别测得了美国康涅狄格州中部的昆尼皮亚克河和诺格塔克河、美国康涅狄格河流域的森林 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 值,二者数值较为接近,分别为 $-2.4\text{‰}\pm 2.5\text{‰}$ 和 $-2.3\text{‰}\pm 2.9\text{‰}$ 。此外,Spiegelstra等^[53-54]测量了1995—1996年和2000—2002年土耳其湖流域的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 数值从 $-4\text{‰}\sim 0.8\text{‰}$ 下降到 -6.2‰ 左右,同一时期土耳其制造业产值略有下降,表明工业化发展显著地影响着森林 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 值。2010年以后,国内森林 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 数逐渐增多,例如,Yue等^[55]测量了2010年7月和11月松花江森林湿沉降 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ (均值为 -4.2‰);Fang等^[56]测得2008年广东鼎湖山 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 数据在 $0\sim 12\text{‰}$ 之间;Huang等^[57]测得2014—2017年中国北方农村森林 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 在 -3.5‰ 左右。

从来源上看,农田与农村站点的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 除了受到化石燃料燃烧的影响,还更多地受到生物质燃烧、氮肥释放和粪便挥发等多种因素的影响,因此不同农村或农田站点的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 可能差别较大。以欧洲的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 为例,1975—1978年德国多伊瑟尔巴赫农村站点(-2.5‰)、2002—2003年德国耶拿农田($3.3\text{‰}\pm 0.8\text{‰}$)、2005—2008年法国巴黎奥格瓦尔集水区农田($2.5\text{‰}\sim 5.2\text{‰}$)、2012年法国西南部农业区(1.6‰)、这4个研究区域的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 受多种因素控制,具有不同的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 值^[29,58-60]。而国内农田下垫面的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 在近10年呈现下降的趋势。Ding等^[61]测量了2013年3—10月太湖盆地农田下垫面的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 数值偏正($-2\text{‰}\sim 6\text{‰}$);Yue等^[62]测得

2007年4月和7月贵州后寨流域农田湿沉降数据, $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 值为 $3.1\text{‰}\pm 1.5\text{‰}$;Zhang等^[63]测得2011—2012年秦淮河流域农田数据结果为 $2.34\text{‰}\pm 0.51\text{‰}$;Li等^[64]测得2014年淮河流域农田 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 的数值更高,达到了 7.85‰ ;同年5月份黄河流域盘庄灌溉区的同位素数值为 $3.2\text{‰}\pm 2.4\text{‰}$,仍然是正值。而2015年5~8月西南喀斯特农业区洼地水田区 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 数值与上述研究结果差别较大,为 $-8.5\text{‰}\sim -6.0\text{‰}$ ^[65];2018年8月至2019年8月江汉平原泉水河农田下垫面 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 数据均值约为 -2‰ ,也小于国内2015年以前的农业区测量结果^[66]。然而,农村站点缺乏长期观测,不能确定这一变化是否是氮肥利用、化石燃料燃烧还是禁止秸秆焚烧政策的影响,因此需要进一步观测。

河流、水库或湖泊等水体面积一般较小,此类下垫面上 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 值的大小多受到周围土地利用类型的影响,因此陆地水域 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 的数值往往与森林或农田的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 值接近。德国梅克伦堡前波莫瑞河流域主要以农业和林业为主,该地区2002年10月至2003年3月水域 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 值偏高,数值为 1.3‰ ^[67];韩国汉江流域 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 值为 $-1.54\text{‰}\sim 0.21\text{‰}$,受到河流周围农田和自然绿化区的影响;而美国康涅狄格州中部的昆尼皮亚克河和诺格塔克河流经森林地区,2005年夏季测得其 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 值为 $-2.4\text{‰}\pm 2.5\text{‰}$ ^[51];同样地,落基山脉国家公园河流2004年夏末测得 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 值也偏负($-5.5\text{‰}\sim -2.0\text{‰}$)^[68]。国内Chen等^[69]测得太湖2007年12月 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 值为 $5.6\text{‰}\pm 1.7\text{‰}$,Liu等^[70]同样测得太湖2011年 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 值(1.3‰),均在该地区农田 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 范围内。而Kang等^[71]测得2020年11月太湖 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 值降低至 $-1.18\text{‰}\pm 1.85\text{‰}$,表明这10年间太湖 NO_x 排放源发生了改变。Jin等^[72]测得2015年7月和2016年1月中国浙江东苕溪河水系 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 值为 $0.6\text{‰}\pm 1.5\text{‰}$,这与农田下垫面 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 值比较接近。Ding等^[73]测得2018—2019年期间流经城市的皮河水域的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 值较大($2.1\text{‰}\pm 6.9\text{‰}$),表明了城市对水域 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 值的影响。

极地和雪山下垫面 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 的历史研究相对较少,Freyer等^[74]研究了1986—1989年格陵兰岛冰芯,其 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 数值为 0.38‰ ;Pichlmayer等^[75]研究了1991—1994年阿尔卑斯山脉积雪 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 数值较小($-5.5\text{‰}\sim -1.9\text{‰}$)。不同于城市 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 的规律性季节变化,雪山 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 季节变化并不固定。Hastings等^[76]测量了2000年格陵兰顶峰地区积雪的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$,结果显示夏季(0.1‰)>春季(-5.9‰)>秋季(-9.2‰)>冬季(-10.0‰);Morin等^[77]研究了美国阿拉斯加州北极积雪,表明

$\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 秋季 ($-2\text{‰}\sim 0$) > 冬季 (-10‰) > 春季 ($-25\text{‰}\sim -15\text{‰}$)。此外, Curtis等^[78]研究表明2011年格陵兰岛积雪 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 从沿海 (-11.3‰) 到内陆 (-5.7‰) 显著升高, 并且这一空间差异的主要原因并非来源不同, 而是受到沉降、光解和升华等沉降后过程同位素分馏的影响。

相较于陆地上不同下垫面而言, 海洋面积更大, 但 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 研究相对较少。整体上来说, 海洋 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 数值偏负, 而岛屿的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 数值会受陆源 NO_x 排放的影响, 会相对较高。Carrillo等^[79]测量了夏威夷岛和考艾岛1999年 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 数值为 0.03‰ , 与Korth等^[80]于2009年12月至2010年2月测得波罗的海数值 ($0.3\text{‰}\pm 1.4\text{‰}$) 类似。而Mara等^[81]于2006年4月至2007年9月测量的地中海东部克里特岛的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 值较低 ($-5.7\text{‰}\sim -3.4\text{‰}$); 我国南海大亚湾海域的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 数值也为负值, 为 $-4.2\text{‰}\sim -0.3\text{‰}$ ^[82]。此外, 百慕大岛屿的湿沉降的研究较多, 该地区2000年、2006—2007年, 以及2010年期间测得的冷季 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 数据分别为 -5.9‰ 、 -2.7‰ 和 -4.3‰ , 其数值整体在上升^[83-85]。

1.2 大气颗粒物 NO_3 同位素值 ($\delta^{15}\text{N}_{\text{p-NO}_3}$)

一般而言, 因为降水 NO_3^- (w-NO_3^-) 整合了大气 NO_2 、 p-NO_3 和气态 HNO_3 的信息, 而 NO_2 和 HNO_3 的氮同位素值相对较低, 因此城市 $\delta^{15}\text{N}_{\text{p-NO}_3}$ 值会高于城市 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 值^[86]。例如, Moore^[87]测量了美国科罗拉多州博尔德城市 $\delta^{15}\text{N}_{\text{p-NO}_3}$ 和 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$, 其值分别为 $5.0\text{‰}\pm 5.7\text{‰}$ 和 $-6.6\text{‰}\pm 3.9\text{‰}$; Heaton^[88]测得了南非比勒陀利亚中心附近郊区的沉降数据, 结果也显示 $\delta^{15}\text{N}_{\text{p-NO}_3}$ 值 (6.15‰) 显著高于 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 值 (-3.5‰)。此后, Elliott等^[89]测量了2004年4月至2005年3月美国宾夕法尼亚州、纽约州和俄亥俄州 $\delta^{15}\text{N}_{\text{p-NO}_3}$ 值, 其数值较高 ($9.5\text{‰}\sim 14.1\text{‰}$); Kawashima和Kurahashi^[90]测量了日本秋田县 $\delta^{15}\text{N}_{\text{p-NO}_3}$ 数值更高 (16.1‰)。此外, Lim等^[91]测得韩国首尔2018年夏季和2018—2019年冬季 $\delta^{15}\text{N}_{\text{p-NO}_3}$, 结果显示大气 $\delta^{15}\text{N}_{\text{p-NO}_3}$ 具有明显的季节变化, 即夏季较低 ($-0.7\text{‰}\pm 3.3\text{‰}$), 冬季较高 ($3.8\text{‰}\pm 3.7\text{‰}$)。这一季节差异主要受到排放源的影响, 夏季微生物氮循环 NO_x 排放量更高, 但其 $\delta^{15}\text{N}$ 数值更低, 而冬季燃煤等化石燃料燃烧会更富集 $\delta^{15}\text{N}$ 。国内大气 $\delta^{15}\text{N}_{\text{p-NO}_3}$ 的测量与 p-NO_3 源解析研究于2017年后逐渐增多。Zong等^[24]测得了北隍城岛的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{p-NO}_3}$ 值 ($-1.7\text{‰}\sim 24.0\text{‰}$), 并且利用改进后的贝叶斯同位素混合模型解析了其 NO_x 来源, 量化了生物质燃烧、煤炭燃烧、移动源和土壤排放4类 NO_x 排放源的占比。Song等^[26]测得北京2014年的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{p-NO}_3}$ 值 ($7.3\text{‰}\pm 5.4\text{‰}$), 同样较高, 研究中利用 $\Delta^{17}\text{O}$ 约束了 NO_x 转化为 p-NO_3 过程的

氮同位素效应, 进而解析了煤炭燃烧、汽车尾气、生物质燃烧和微生物氮循环的相对贡献, 结果表明这4种 NO_x 排放源对北京 $\text{PM}_{2.5}$ 中 NO_3^- 的贡献基本相当。Zhang等^[92]分析了北京—天津—石家庄2017年灰霾天气的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{p-NO}_3}$ 值 ($-3.1\text{‰}\sim 11.4\text{‰}$), 结果显示灰霾期间 $\delta^{15}\text{N}_{\text{p-NO}_3}$ 与 p-NO_3 浓度成负相关, 表明富集 $\delta^{15}\text{N}$ 的 NO_3^- 优先生成细颗粒气溶胶。Lin等^[93]测量了珠穆朗玛峰站的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{p-NO}_3}$ 值为 $0.4\text{‰}\pm 4.9\text{‰}$, 并解析了该站点 NO_3^- 的主要形成途径与来源贡献。此外, Zhang等^[94]总结了2013—2017年冬季中国大城市 $\delta^{15}\text{N}_{\text{p-NO}_3}$ 数据, 指出从华北到华南, 城市 $\delta^{15}\text{N}_{\text{p-NO}_3}$ 值呈下降趋势, 但是各城市的年际变化不大。

陆地和海洋大气中 $\delta^{15}\text{N}_{\text{p-NO}_3}$ 存在显著差异, 陆地观测的平均 $\delta^{15}\text{N}_{\text{p-NO}_3}$ ($4.7\text{‰}\pm 3.6\text{‰}$) 显著高于海洋观测点 ($-3.5\text{‰}\pm 3.9\text{‰}$)^[33]。这主要是因为陆地源中化石燃料燃烧 (特别是燃煤) 排放的 NO_x 更富集 $\delta^{15}\text{N}$, 因此转化为 p-NO_3 的同位素值也更高, 而海洋及沿海地区受人为影响较少, $\delta^{15}\text{N}_{\text{p-NO}_3}$ 数值较低^[33]。例如, Morin等^[95]测量了2006年9月5日至2006年10月28日大西洋 65°S (威德尔海) 到 79°N (斯瓦尔巴群岛) 巡航数据, 结果显示该航道上海洋 $\delta^{15}\text{N}_{\text{p-NO}_3}$ 数值 ($-4\text{‰}\pm 2\text{‰}$) 低于陆地 $\delta^{15}\text{N}_{\text{p-NO}_3}$ 值。Wankel等^[96]测得以色列埃拉特沿海 $\delta^{15}\text{N}_{\text{p-NO}_3}$ 值为 $-6.9\text{‰}\sim 1.9\text{‰}$; Gobel等^[85]测得2010年期间百慕大岛的Tudor Hill海洋大气采样观测站冷季 $\delta^{15}\text{N}_{\text{p-NO}_3}$ 数值为 $4.3\text{‰}\pm 3.0\text{‰}$, 暖季 $\delta^{15}\text{N}_{\text{p-NO}_3}$ 数值为 $-1.4\text{‰}\pm 3.1\text{‰}$, 表明该海域冷季受人为影响更大。Xiao等^[97]测量了南海永兴岛及南海北部两次巡航期间 (2013年2月至2014年1月) $\delta^{15}\text{N}_{\text{p-NO}_3}$ 值, 其范围是 $-2.5\text{‰}\sim 4.9\text{‰}$; Carter等^[98]测得了2013年10—12月东热带太平洋样带的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{p-NO}_3}$ 数值更低, 为 $-13.1\text{‰}\sim -3.2\text{‰}$ 。此外, Zong等^[99]对2014—2019年华北典型北京区渤海进行10次巡航观测数据进行同位素测量, 结果显示 $\delta^{15}\text{N}_{\text{p-NO}_3}$ 数值 ($-4.1\text{‰}\sim 20.5\text{‰}$) 年际显著降低, 并且冬季降幅最大, 表明中国北方大气污染控制的显著结果, 但是大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中 NO_3^- 的平均比例从0.08上升到0.16, 成为进一步降低细颗粒浓度的障碍。除了城市和海洋以外, 其他区域颗粒物硝酸根同位素数据较少。然而, 不同区域的排放源及沉降数据对大气硝酸根的研究极为重要, 因此需要进一步研究。

1.3 大气沉降 NO_3 氮同位素值研究存在的问题

在空间尺度上, 对 $\delta^{15}\text{N}_{\text{p-NO}_3}$ 和 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 的观测数据多集中于陆地大气, 而海洋大气的观测数据稀少。而陆地上, 不同下垫面的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{p-NO}_3}$ 和 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 的观测数也集中于城市大气, 森林和农田的观测数据较少 (特别是 $\delta^{15}\text{N}_{\text{p-NO}_3}$)

数据), 草地、水域和山地的研究则更少。在时间尺度上, 目前 $\delta^{15}\text{N}_{\text{p-NO}_3}$ 和 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 的观测数据多为短时间尺度(多为几个月到1年的观测数据), 缺乏长时间尺度的连续性观测数据。因此, 为了更加准确深入地理解大气 $\delta^{15}\text{N}_{\text{p-NO}_3}$ 和 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 的时空变异以及主要 NO_x 排放源对大气硝态氮的贡献, 有必要加强对陆地不同下垫面(城市、农田、森林、草地、水域、山地等)和海洋大气 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 长时间尺度的观测。

2 NO_x 主要排放源的氮同位素特征值($\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$)

大气 NO_3 的前体物 NO_x 具有多种来源, 目前已知的主要来源包括燃煤、机动车尾气、轮船尾气、天然气燃烧、生物质燃烧、微生物氮循环、闪电等^[11,21,27,100-101]。近年来, 许多研究将 NO_x 的主要来源划分为汽车尾气、燃煤排放、生物质燃烧和微生物氮循环这4类^[24,26,101-106], 测量这4种排放源 NO_x 的氮同位素值, 并以此作为端元

来量化大气 NO_3 的主要来源贡献。目前研究结果表明, 这4类排放源的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 数值范围分别为: $-22\text{‰} \sim 9\text{‰}$ 、 $4\text{‰} \sim 25\text{‰}$ 、 $-8\text{‰} \sim 16\text{‰}$ 和 $-61\text{‰} \sim 9\text{‰}$ (见图1)。

2.1 汽车尾气 NO_x 的氮同位素值

由于城市大气 NO_3 污染主要是由化石燃料燃烧产生的 NO_x 引起, 因此汽车尾气和燃煤作为主要的化石燃料燃烧源, 其 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 值已被研究者所关注。早在1977年, Moore^[27]报道了美国装有三元催化转化器的汽车尾气的 NO_2 氮同位素值($\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_2}$), 数值在 $3.4\text{‰} \sim 3.9\text{‰}$ 之间, 远高于大气的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 同位素值($-9.3\text{‰} \pm 3.5\text{‰}$)。1990年, Heaton^[100]报道了南非普列托利亚公路汽车排气管 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 同位素值为 $-13\text{‰} \sim 2\text{‰}$, 远低于Moore^[27]测量的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_2}$ 值, 这表明机动车排放的 NO_2 和 NO_x 的氮同位素值存在显著差异。到了1999年, Ammann等^[107]测量了高速公路两旁约10 m处的大气 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 值, 结果表明高负荷车辆 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 值为 $3.7\text{‰} \sim 9\text{‰}$, 并且夏季具有下降趋势, 这很可能是由于汽车尾气 NO_x 参与了大气 NO_x 循

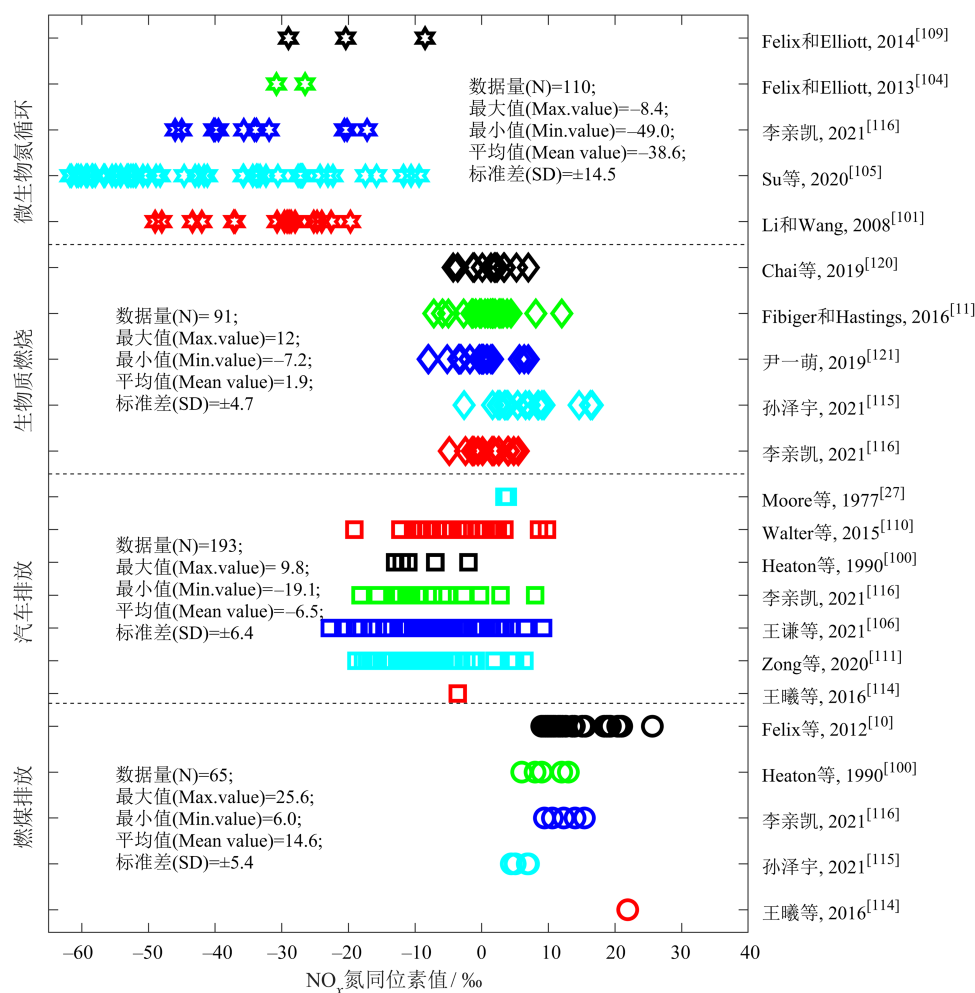


图1 NO_x 主要排放源的氮同位素特征值

Fig.1 Typical values of nitrogen isotopes of NO_x from the main emission sources

环;2013年,Redling等^[108]也得到了类似的结论。除了直接测量汽车尾气、道路两侧的汽车尾气的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 外,Felix和Elliott^[109]也测量过美国隧道内、外的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_2}$ 值,分别为:14.4‰~17.0‰和10.2‰~16.9‰。结合以往的研究,能发现汽车 NO_2 的同位素值偏正(并不能代表 NO_x)。并且,由于 NO_x 在空气中会快速与其他物质反应,因此相对于测量道路两侧和隧道的 NO_x 同位素值,直接测量汽车尾气的 NO_x 同位素值更具说服力。之后,多数研究者也采用了直接测量汽车尾气 NO_x 的方法,如Walters等^[110]测得汽油车 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 值为-12.2‰~9.8‰,柴油车 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 值为-23.3‰~-2‰。Zong等^[111]在中国广东测得汽车尾气 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 值在-18.8‰~6.4‰之间。上述研究表明,整体上汽车尾气排放的 NO_x 氮同位素值是偏负的(图1),但不同地区、不同类型及不同行驶状态的车辆尾气 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 值存在一定差异。因此应当根据国家、地区或城市等不同研究尺度确定当地 NO_x 同位素源谱。

2.2 燃煤排放 NO_x 的氮同位素值

不同煤炭的 $\delta^{15}\text{N}$ 值在1‰~4‰的范围内^[112-113],而燃煤排放的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 数值更高一些(图1)。Heaton^[88]研究了南非燃煤电厂的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$,其数值在6‰~13‰之间。Felix等^[10]测量得配备了选择性催化还原装置的燃煤电厂的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ (19.3‰~19.8‰),高于未配备该装置的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 值(9.8‰~12.2‰)。国内王曦等^[114]、孙泽宇^[115]和李亲凯^[116]也测量了燃煤电厂或民用燃煤的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$,数值分别为 $21.9\text{‰}\pm 5.3\text{‰}$ 、 $12.3\text{‰}\pm 1.7\text{‰}$ 和 $5.46\text{‰}\pm 1.8\text{‰}$ 。目前,不同的煤炭种类和不同的燃烧方式都会造成燃煤产生的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 值不同,从而导致了燃煤的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 值变异性大,变异机制不清楚。

2.3 土壤排放 NO 的氮同位素值

除了化石燃料外,土壤也是全球 NO_x 的重要排放源。然而,因为土壤只能产生 NO 而不能产生 NO_2 ,因此通常直接测量土壤 NO 的氮同位素值($\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}}$)作为大气 NO_x 的端元值。而由于氮肥施用量、氮肥种类、土壤类型、温度、降水等因素的不同,不同地区土壤 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}}$ 值存在一定的差异,但整体上较为偏负($< -15\text{‰}$),较其他排放源有着显著差别。Li和Wang^[101]在广东首次测量了施用尿素和碳酸氢铵肥料的农田土壤排放的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}}$ (分别为-35.5‰和-29.1‰),结果很好地证实了对土壤释放 NO 的 ^{15}N 亏损的预测。随后Felix和Elliott^[104]测量了美国西部马里兰州玉米地土壤施肥后的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}}$ 数值($-28.7\text{‰}\pm 3.0\text{‰}$),Miller等^[117]测得施用肥料土壤的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}}$ 值($-32.2\text{‰}\pm 12.1\text{‰}$)与未施用肥料土壤的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}}$ 值($-23.4\text{‰}\pm 2.1\text{‰}$),这些观测结果都显著地高于Li和

Wang^[101]的观测结果。除了施肥以外,Yu和Elliott^[118]研究了土壤润湿后的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}}$ 值,其结果在-59.8‰~23.4‰之间。Su等^[119]发现土壤在好氧条件下的同位素值(-62‰~-50‰)远低于厌氧条件下排放的 NO 中 $\delta^{15}\text{N}$ 值(-45‰~-23‰),这是由于好氧和厌氧条件下土壤分别以硝化作用和反硝化作用为主。总体来说,由于微生物硝化和反硝化过程优先利用 ^{14}N ,这就导致了土壤源排放 NO 亏损 ^{15}N ,因此,土壤源 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}}$ 值普遍较低。

2.4 生物质燃烧排放 NO_x 的氮同位素值

生物质燃烧 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 值的研究虽然较晚,但也取得了诸多进展。最早Fibiger和Hastings^[11]于受控环境中系统地研究了来自世界各地不同类型生物质燃烧后的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$,其数值范围为-7‰~12‰。随后,Chai等^[120]测量了来自美国西部的各种生物质材料燃烧排放的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 值(-4.3‰~7‰)。在国内,尹一萌^[121]测量了华北主要生物质燃烧排放的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 值(-8.0‰~6.3‰);Shi等^[122]研究表明中国露天燃烧和农村炉灶的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 值分别为-3.7‰~3.1‰和-11.9‰~1.5‰。上述研究发现生物质的 $\delta^{15}\text{N}$ 值影响着燃烧排放的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 值。由于气候和生态系统类型的多样性,生物质的 $\delta^{15}\text{N}$ 值随着年平均降水量的减少和年平均气温的升高而增加^[123],因此,生物质燃烧 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 值在不同区域、不同生物质之间可能存在显著差异。

2.5 其他来源 NO_x 的氮同位素值

除了上述主要排放源以外,闪电、船舶运输、天然气燃烧和垃圾焚烧等也是 NO_x 的排放源,然而,这些排放源 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 值的数量相对较少。Hoering^[21]模拟了闪电放电过程,测得 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 值为-0.5‰~1.4‰,而Barth等^[124]模拟了闪电过程后 N_2 转化所得的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}}$ 结果更低($-17\text{‰}\pm 1\text{‰}$)。孙泽宇^[115]在山东北隍城岛测得船舶运输排放的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 值(-35.5‰~6.5‰,均值为-18.4‰ $\pm 12.0\text{‰}$)介于土壤排放和汽车尾气排放之间。庄志^[125]测得的厨余废气 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 值(-0.5‰~8.9‰)与生物质燃烧排放 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 值($1.9\text{‰}\pm 4.7\text{‰}$)接近。此外,根据Walters等^[126]的研究,天然气燃烧(发电厂和住宅燃烧炉)所产生的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 平均值为 $-16.5\text{‰}\pm 1.7\text{‰}$,与船舶运输排放的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 数值较为接近。关于垃圾焚烧排放源,目前并没有 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 的实测数据。

2.6 主要排放源 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 研究存在的问题

目前针对主要 NO_x 排放源的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 值已开展了一系列研究,甚至建立了简单的估算模型,但是不同来源 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 的观测仍然存在许多问题。首先,由于土壤在硝化和反硝化过程中只能排放 NO ,而不排放 NO_x ,因此研

究中直接测量了NO的 $\delta^{15}\text{N}$ 作为微生物氮循环的端元值,而在基于氮同位素进行大气沉降 NO_3 来源解析时,则是将 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}}$ 值当成 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 值来使用。其次,由于主要排放源(燃煤、机动车尾气、生物质燃烧和微生物氮循环) $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 数据稀少、同种排放源 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 值的变化范围大,导致了主要排放源 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 值的变化机制不清楚。同时,正是由于主要排放源 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 数据的缺乏,造成了以往研究以全球平均 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 值作为不同排放源的端元值,来对不同区域的大气 NO_3 进行来源解析,这导致了来源解析的结果存在很大的不确定性。因此,需要加强本土化主要排放源 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 的观测。此外,以往研究主要关注燃煤、机动车尾气、生物质燃烧和微生物氮循环这4种排放源 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 值,而许多其他排放源的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 未得到很好的重视,例如垃圾焚烧源、生活垃圾堆放源、船舶运输尾气、天然气燃烧等,因而需要对这些排放源的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 值加强观测。

3 大气 NO_3 生成过程的氮同位素效应

3.1 未考虑 NO_3 形成过程的氮同位素效应

自20世纪50年代以来, $\delta^{15}\text{N}$ 被用于示踪大气 NO_x 的主要来源,但因为 NO_x 生成 NO_3 过程的氮同位素效应并不清楚,多数研究只能通过对比主要排放源 NO_x 和 NO_3 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值,来源判断存在很多不确定性且停留在定性层面。早在1991年,Freyer^[29]便揭示了干湿沉降中 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 的季节变化,并表明 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 可以反映大气中 NO_x 的来源信息,但同时作者也指出 NO_3 生成过程中 $\delta^{15}\text{N}$ 的分馏机制需要进一步研究。Xiao和Liu^[34]测量了贵阳降水中的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$,结果显示小雨中 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 数值范围较大(-3.8‰ ~ 10.7‰),其中较高 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 值($>6.0\text{‰}$)可能是受到燃煤电厂的影响。Hastings等^[83]通过分析百慕大降水的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 值,得出凉爽季的w- NO_3 来源与北美人为排放的 NO_x 有关,而温暖季闪电产生的 NO_x 是w- NO_3 的重要来源。随后,Hastings等^[76]又分析了格陵兰顶峰积雪和冰芯的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$,指出相对于其他来源 NO_x ,化石燃料源 NO_x 在秋冬季节的贡献更大。2007年,Savarino等^[127]利用 NO_3 氧同位素值($\delta^{18}\text{O}$)、氧同位素异常($\Delta^{17}\text{O}$, $\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0.52 \times \delta^{18}\text{O}$)和 $\delta^{15}\text{N}$ 数据,揭示了极地大气边界层的p- NO_3 形成机制,并分析了不同采样期间对流层p- NO_3 的主要来源,但受限于同位素分馏知识的不足,仍然难以精确地定量 NO_3 的来源。Morin等^[95,128]则通过分析p- NO_3 的 $\Delta^{17}\text{O}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 值,强调了卤素对极地海洋p- NO_3 形成的重要贡献,并指出自然来源 $\delta^{15}\text{N}_{\text{p-NO}_3}$ 值(-4‰ ~ 2‰)与人为来源 $\delta^{15}\text{N}_{\text{p-NO}_3}$ 值(0 ~ 6‰)存在显著差

异。同一时期,Elliott等^[30]对美国中西部和东北部大气湿沉降进行研究,发现 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 值的变化与周围固定源 NO_x 的排放相关性较高,因此强调 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 值可以指示固定源 NO_x 的排放。

2010年后,国内硝酸根源解析研究逐渐增多,并进行许多量化的尝试。Fang等^[36]假设研究区w- NO_3 只来自人为源(主要是化石燃烧,特别是煤炭燃烧)和自然源(闪电或生物源排放等)排放的 NO_x ,并尝试利用简单的两端元混合模型量化 NO_3 的来源贡献,结果表明2008年广州人为 NO_x 源贡献率高达59%。Xiao等^[97]测量了南海大气总悬浮颗粒物中 $\delta^{15}\text{N}_{\text{p-NO}_3}$ 值,结果表明冷季大气p- NO_3 主要来自人为源 NO_x 排放,暖季则主要来自自然源的贡献。Liu等^[22]对贵阳地区降水 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 进行测量,并利用贝叶斯同位素混合模型(SIAR)解析了w- NO_3 的主要来源,结果显示汽车尾气、生物质燃烧、微生物氮循环和燃煤的贡献分别为 $31\% \pm 19\%$ 、 $24\% \pm 12\%$ 、 $26\% \pm 5\%$ 和 $19\% \pm 9\%$;虽然利用 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 已经可以量化 NO_3 的来源,但是仍然没能考虑由 NO_x 生成 NO_3 过程的氮同位素分馏,其解析结果可能存在一定的不确定性。

3.2 利用 $\delta^{18}\text{O}$ 值计算 NO_x 生成p- NO_3 过程的氮同位素效应

以往对 $\delta^{18}\text{O}_{\text{p-NO}_3}$ 研究揭示了大气 NO_3 的形成机制,并得到了OH·和 O_3 氧化途径的相对贡献^[83,89,96,129]。此外,前人对 NO_3 生成过程分馏值的研究,如 NO_x 循环、 NO_2 氧化为 HNO_3 ,以及 HNO_3 转化为 NO_3 等过程分馏值^[29,130-132],为利用 $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 约束 NO_x 生成p- NO_3 过程的氮同位素效应奠定了基础。因此,Zong等^[24]利用 $\delta^{18}\text{O}_{\text{p-NO}_3}$ 作为约束条件,首次定量了 NO_x 转化为p- NO_3 过程的氮同位素效应(ε)。其计算的具体步骤如下:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{OH}\cdot} \times f_{\text{OH}\cdot} + \varepsilon_{\text{N}_2\text{O}_5} \times f_{\text{N}_2\text{O}_5} \quad (1)$$

式中, $\varepsilon_{\text{OH}\cdot}$ 为 NO_2 被OH·氧化生成 HNO_3 (P1途径)(图2)过程的氮同位素效应; $\varepsilon_{\text{N}_2\text{O}_5}$ 为 NO_2 被 O_3 氧化生成 $\text{NO}_3\cdot$, $\text{NO}_3\cdot$ 再与 NO_2 结合生成五氧化二氮(N_2O_5), N_2O_5 水解生成p- NO_3 过程(P3途径)(图2)的氮同位素效应; $f_{\text{OH}\cdot}$ 和 $f_{\text{N}_2\text{O}_5}$ 分别为P1和P3途径的相对贡献; $\varepsilon_{\text{OH}\cdot}$ 、 $\varepsilon_{\text{N}_2\text{O}_5}$ 、 $f_{\text{OH}\cdot}$ 和 $f_{\text{N}_2\text{O}_5}$ 的详细计算见Zong等^[24]。获得 ε 值后,再结合实测的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{p-NO}_3}$ 值和主要排放源 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 值,运用贝叶斯同位素混合模型(SIAR),进而可以得到主要 NO_x 排放源对大气p- NO_3 的相对贡献。

利用上述方法,Zong等^[24]量化了中国北隍城岛大气p- NO_3 的主要来源:生物质燃烧、燃煤、汽车尾气和土壤排放的贡献分别为 $28\% \pm 9\%$ 、 $37\% \pm 7\%$ 、 $22\% \pm 7\%$ 和 $13\% \pm 3\%$ 。Chang等^[133]在南京的研究表明2014—2015年冬季煤炭燃烧和道路交通对城市 NO_x 的相对贡献分

别为 $32\% \pm 11\%$ 和 $68\% \pm 11\%$,与源排放清单结果相近。随后的3年内,该方法在北京和天津大气 $p\text{-NO}_3$ 来源解析中得到广泛应用,结果表明2013年大气污染治理以来燃煤对 NO_x 的贡献显著降低,从季节上来看,冬季燃煤排放源依然是主导来源,春季生物质燃烧的贡献突出,而在灰霾污染期间交通排放的贡献会增大^[12,26,102-103,134]。2020年以来,该方法在北京、上海、广州、武汉、成都、南昌、哈尔滨、贵阳、南昌、石家庄、赣州和昆明等城市的 NO_3 源解析研究中也取得了许多成功的应用^[105,111,135-140]。

然而,尽管使用 $\delta^{18}\text{O}_{p\text{-NO}_3}$ 来约束大气 $p\text{-NO}_3$ 生成过程的氮同位素效应的方法在大气 $p\text{-NO}_3$ 来源解析中得到广泛应用,但是该方法还存在一定的局限性。首先,大气 NO_x 生成 $p\text{-NO}_3$ 主要有3种途径(图2): NO_2 被 $\text{OH}\cdot$ 氧化生成 HNO_3 (P1途径); NO_2 被 O_3 氧化生成 $\text{NO}_3\cdot$, $\text{NO}_3\cdot$ 与碳氢化合物(HC)/二甲基硫化物(DMS)反应生成 HNO_3 (P2途径); NO_2 被 O_3 氧化生成 $\text{NO}_3\cdot$, $\text{NO}_3\cdot$ 再与 NO_2 结合生成 N_2O_5 , N_2O_5 水解生成 $p\text{-NO}_3$ (P3途径)。目前在用 $\delta^{18}\text{O}_{p\text{-NO}_3}$ 来约束大气 $p\text{-NO}_3$ 生成过程的氮同位素效应过程中多数只考虑了P1和P3途径,没有考虑P2途径的氮同位素效应。其次,P1途径直接生成的气态 HNO_3 转化为 $p\text{-NO}_3$ 的过程也存在氮同位素效应,这个氮同位素效应在目前用 $\delta^{18}\text{O}_{p\text{-NO}_3}$ 来约束大气 NO_3 生成过程的氮同位素效应过程也是没有考虑的。另外,不同 NO_x 排放源排放的 NO_x 既包括 NO 又包括 NO_2 ,从 NO 生成 NO_3 和从 NO_2 生成 $p\text{-NO}_3$ 过程的氮同位素效应是不一样的,这部分同位素效应在目前用 $\delta^{18}\text{O}_{p\text{-NO}_3}$ 来约束大气 $p\text{-NO}_3$ 生成过程的氮同位素效应时也是无法考虑的。

3.3 利用 $\Delta^{17}\text{O}$ 值计算 NO_x 生成 $p\text{-NO}_3$ 过程的氮同位素效应

2003年,Michalski等^[141]首次测量和模拟了大气 NO_3 的氧同位素异常($\Delta^{17}\text{O}\text{-NO}_3$)。随后,Alexander等^[12]利用WRF-Chem模型和 $\Delta^{17}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 完成了对全球大气 NO_3 形成途径的定量化模拟,为硝酸根源解析工作奠定了基础。到了2018年,He等^[13]通过对北京 $\Delta^{17}\text{O}_{p\text{-NO}_3}$ 的观测,揭示P2和P3途径主导了灰霾期间夜间 NO_3 的生成。

Wang等^[25]测量了2014年北京 $\text{PM}_{2.5}$ 中的 $\Delta^{17}\text{O}_{p\text{-NO}_3}$ 值,并利用同位素混合模型求解出3种生成途径(P1、P2和P3)的贡献分别为 $32\% \pm 10\%$ 、 $34\% \pm 10\%$ 和 $34\% \pm 20\%$ 。

在前人研究的基础上,Song等^[33,142]利用 $\Delta^{17}\text{O}_{p\text{-NO}_3}$ 值计算了 NO_x 转化为 $p\text{-NO}_3$ 过程的氮同位素效应($\varepsilon_{\text{NO}_x \rightarrow p\text{-NO}_3}$)。其计算的具体步骤如下:

$$\varepsilon_{\text{NO}_x \rightarrow p\text{-NO}_3} = f_{\text{NO}} \times \{ (F_{\text{NO}} - f_{\text{NO}}) \times 1000 \times (^{15}\alpha_{\text{NO}_2/\text{NO}} - 1) + f_{\text{P1}} \times [\varepsilon_{\text{P1}(\text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3)} + \varepsilon_{\text{P1}(\text{HNO}_3 \leftrightarrow p\text{-NO}_3)}] + f_{\text{P2}} \times [\varepsilon_{\text{P2}(\text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3)} + \varepsilon_{\text{P2}(\text{HNO}_3 \leftrightarrow p\text{-NO}_3)}] + f_{\text{P3}} \times \varepsilon_{\text{P3}} \} + f_{\text{NO}_2} \times \{ f_{\text{P1}} \times [\varepsilon_{\text{P1}(\text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3)} + \varepsilon_{\text{P1}(\text{HNO}_3 \leftrightarrow p\text{-NO}_3)}] + f_{\text{P2}} \times [\varepsilon_{\text{P2}(\text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3)} + \varepsilon_{\text{P2}(\text{HNO}_3 \leftrightarrow p\text{-NO}_3)}] + f_{\text{P3}} \times \varepsilon_{\text{P3}} \} \quad (2)$$

式中, f_{NO} 和 f_{NO_2} 分别为大气中 NO 和 NO_2 占 NO_x 的比例; F_{NO} 为排放源中 NO 占 NO_x 的比例; $^{15}\alpha_{\text{NO}_2/\text{NO}}$ 为 NO 和 NO_2 之间的氮同位素分馏因子; $\varepsilon_{\text{P1}(\text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3)}$ 为P1途径 NO_2 生成气态 HNO_3 过程的氮同位素效应; $\varepsilon_{\text{P1}(\text{HNO}_3 \leftrightarrow p\text{-NO}_3)}$ 为P1途径气态 HNO_3 生成 NO_3 过程的氮同位素效应; $\varepsilon_{\text{P2}(\text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3)}$ 为P2途径 NO_2 生成气态 HNO_3 过程的氮同位素效应; $\varepsilon_{\text{P2}(\text{HNO}_3 \leftrightarrow p\text{-NO}_3)}$ 为P2途径气态 HNO_3 生成 NO_3 过程的氮同位素效应; ε_{P3} 为P3途径气态 NO_2 生成 $p\text{-NO}_3$ 过程的氮同位素效应; f_{P1} 、 f_{P2} 和 f_{P3} 分别为P1、P2和P3途径的相对贡献,且3者之和为1。详细计算过程见Song等^[33,142]。

运用上述方法,Wang等^[143]计算了珠峰大气 $p\text{-NO}_3$ 生成过程的氮同位素效应,并量化了燃煤、燃油、生物质燃烧和微生物氮循环排放的 NO_x 对珠峰大气 $p\text{-NO}_3$ 的相对贡献。Fan等^[144]用 $\Delta^{17}\text{O}_{p\text{-NO}_3}$ 值计算了北京大气边界层 NO_3 生成过程的氮同位素效应,进而明确了不同高度大气 $p\text{-NO}_3$ 来源贡献,结果表明冬天燃煤对大气 $p\text{-NO}_3$ 的贡献比例在260 m的高空($54\% \pm 9\%$)要高于地面($31\% \pm 10\%$),因而传统的地面观测可能低估了燃煤的贡献。利用 $\Delta^{17}\text{O}_{p\text{-NO}_3}$ 值计算 NO_x 生成 $p\text{-NO}_3$ 过程的氮同位素效应的方法目前已被国内外众多研究者采用^[91,145-148]。

在利用 $\Delta^{17}\text{O}$ 值计算 NO_x 生成 $p\text{-NO}_3$ 过程的氮同位素效应时, f_{NO} 、 f_{NO_2} 、 F_{NO} 、 $\varepsilon_{\text{P1}(\text{HNO}_3 \leftrightarrow p\text{-NO}_3)}$ 和 $\varepsilon_{\text{P2}(\text{HNO}_3 \leftrightarrow p\text{-NO}_3)}$ 用的都是全球平均值,而不是对应点位上的数值,这可能会影响氮同位素效应的准确性。此外,在计算 f_{P1} 、 f_{P2}

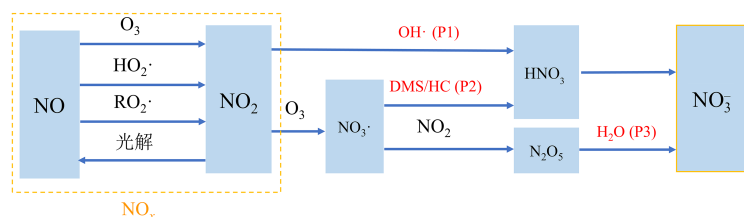


图2 大气中 NO_x 的光化学循环及 NO_3 的主要生成途径

Fig.2 The photochemical cycle of NO_x in the atmosphere and the main formation pathways of NO_3

和 f_{p3} 时,使用到的参数,也并非全部是对应点位上的数据,很大一部分都是使用全球平均值来计算的。

3.4 利用不同形态硝态氮浓度和氮同位素约束大气 $w\text{-NO}_3^-$ 形成过程的氮同位素效应

NO 是不同 NO_x 排放源排放的最初始形式,由于 NO 通常不溶于水,排放到大气中的 NO 会迅速氧化为 NO_2 ,进而形成 NO_x 光化学循环^[149]。不同排放源排放的 NO_x 混合后形成了大气中的初始 NO_x ($i\text{-NO}_x$)(图3)。事实上,由于瞬时排放和氧化,直接测量 $i\text{-NO}_x$ 是极其困难的。然而, $i\text{-NO}_x$ 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值(即 $\delta^{15}\text{N}_{i\text{-NO}_x}$)是一个可以直接用于整合初始 NO_x 排放,从而区分不同排放源 NO_x 的相对贡献的重要参数^[24,26]。在大气中, $i\text{-NO}_x$ 被部分氧化为 HNO_3 和 $p\text{-NO}_3^-$ (图3),在此过程中,N同位素分馏^[128]导致环境 NO_x 、 HNO_3 和 $p\text{-NO}_3^-$ 之间存在显著的 $\delta^{15}\text{N}$ 差异。由于难以约束这些物种之间的 $\delta^{15}\text{N}$ 差异,因此基于大气 NO_x 、 HNO_3 和 $p\text{-NO}_3^-$ 的 $\delta^{15}\text{N}$ 特征来评估 $i\text{-NO}_x$ 源仍然是一个很大的挑战。然而,降水可以清除环境中的 NO_2 和氧化的 NO_2 (即 HNO_3 和 $p\text{-NO}_3^-$)(图3)^[86]。因此,我们可以重建观测到的 $\delta^{15}\text{N}_{w\text{-NO}_3^-}$ 值的相应 $\delta^{15}\text{N}_{i\text{-NO}_x}$ 值(图3)。假设估算的 $\delta^{15}\text{N}_{i\text{-NO}_x}$ 值代表并整合了排放的 $\delta^{15}\text{N}_{i\text{-NO}_x}$ 值,我们就可以区分不同排放源 NO_x 的相对贡献。

基于上述同位素理论, $\delta^{15}\text{N}_{i\text{-NO}_x}$ 值可以通过以下方程式计算。

$$\delta^{15}\text{N}_{i\text{-NO}_x} = (\delta^{15}\text{N}_{\text{atm-NO}_x} \times C_{\text{NO}_2}/f_{\text{NO}_2} + \delta^{15}\text{N}_{\text{HNO}_3} \times C_{\text{HNO}_3} + \delta^{15}\text{N}_{p\text{-NO}_3^-} \times C_{p\text{-NO}_3^-}) / (C_{\text{NO}_2}/f_{\text{NO}_2} + C_{\text{HNO}_3} + C_{p\text{-NO}_3^-}) \quad (3)$$

式中, f_{NO_2} 表示 NO_2 在 NO_x 中的占比, $\delta^{15}\text{N}_{\text{atm-NO}_x}$ 、 $\delta^{15}\text{N}_{\text{HNO}_3}$ 和 $\delta^{15}\text{N}_{p\text{-NO}_3^-}$ 分别表示大气 NO_x 、 HNO_3 和 $p\text{-NO}_3^-$ 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值, C_{NO_2} 、 C_{HNO_3} 和 $C_{p\text{-NO}_3^-}$ 分别表示 NO_2 、 HNO_3 和 $p\text{-NO}_3^-$ 浓度。具体推导过程与详细计算见Song等^[33]。

由于 NO 通常不溶于水, $w\text{-NO}_3^-$ 仅清除大气 NO_2 和被氧化的 NO_x (即 HNO_3 和 $p\text{-NO}_3^-$)(图3)。此外, NO_x 循环

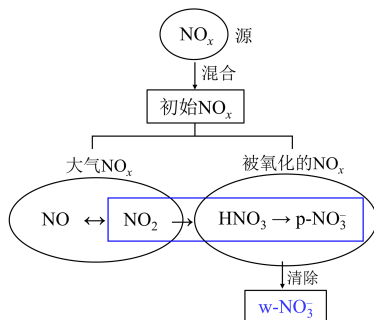


图3 大气中 NO_x 、 HNO_3 、 $p\text{-NO}_3^-$ 和 $w\text{-NO}_3^-$ 之间关系的示意图

(据文献[33]修改)

Fig.3 Schematic diagram of the relationship between NO_x , HNO_3 , $p\text{-NO}_3^-$ and $w\text{-NO}_3^-$ in the atmosphere (modified after ref.[33])

过程中的同位素效应导致 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 和 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_2}$ 之间的差异。因此,大气中 $\delta^{15}\text{N}_{w\text{-NO}_3^-}$ 和 $\delta^{15}\text{N}_{i\text{-NO}_x}$ 之间存在实质性差异($^{15}\Delta_{i\text{-NO}_x \rightarrow w\text{-NO}_3^-}$)。这个差异可用以下方程式计算获得。

$$^{15}\Delta_{i\text{-NO}_x \rightarrow w\text{-NO}_3^-} = \delta^{15}\text{N}_{w\text{-NO}_3^-} - \delta^{15}\text{N}_{i\text{-NO}_x} \quad (4)$$

具体推导过程与详细计算见Song等^[33]。

利用上述方法,Song等^[33]计算了东亚、北美和欧洲三大氮沉降区域主要化石燃料和非化石燃料 NO_x 源的相对贡献,并估算了非化石燃料源 NO_x 的排放总量。结果显示3个研究区域中,非化石燃料 NO_x 排放的相对贡献在城市站点平均为 $49\% \pm 11\%$,在非城市站点平均为 $69\% \pm 13\%$,表明非化石燃料 NO_x 排放与化石燃料 NO_x 排放同样重要,而且长期以来一直被低估。此外,校正了被低估的非化石源 NO_x 排放后,可以估算出2000—2016年东亚的 NO_x 年平均排放量为 $37.9 \pm 16.4 \text{ Mt/a}$,欧洲为 $13.7 \pm 5.6 \text{ Mt/a}$ (2000—2017年),北美为 $41.1 \pm 18.8 \text{ Mt/a}$ (2000—2015年)。

目前,全球范围内大气中同步实测 $\delta^{15}\text{N}_{\text{atm-NO}_x}$ 、 $\delta^{15}\text{N}_{\text{HNO}_3}$ 、 $\delta^{15}\text{N}_{p\text{-NO}_3^-}$ 、 C_{NO_2} 、 C_{HNO_3} 和 $C_{p\text{-NO}_3^-}$ 数据稀少,不同下垫面(城市、农村、森林、草原、农田等)、不同季节(春、夏、秋和冬)的这些数据更是稀缺。Song等^[33]只是用了全球 $\delta^{15}\text{N}_{\text{atm-NO}_x}$ 、 $\delta^{15}\text{N}_{\text{HNO}_3}$ 、 $\delta^{15}\text{N}_{p\text{-NO}_3^-}$ 、 C_{NO_2} 、 C_{HNO_3} 和 $C_{p\text{-NO}_3^-}$ 的平均值来约束 $w\text{-NO}_3^-$ 形成过程的氮同位素效应,没有考虑不同下垫面和不同季节的差异,这可能会对约束的氮同位素效应的准确性产生一定的影响。

4 研究展望

NO_3^- 是二次无机气溶胶和大气氮沉降的重要组成部分,准确量化大气 NO_3^- 的来源贡献对大气活性氮减排和空气质量改善至关重要。 $\delta^{15}\text{N}$ 是大气氮污染物来源和环境过程的有效示踪手段之一。目前,尽管研究者已初步构建了大气 NO_3^- 来源贡献的同位素定量示踪方案,实现了大气 NO_3^- 来源贡献的量化;但在 $\delta^{15}\text{N}_{w\text{-NO}_3^-}$ 、 $\delta^{15}\text{N}_{p\text{-NO}_3^-}$ 和主要排放源 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 的观测,以及大气 NO_3^- 生成过程的氮同位素效应方面仍存在许多不足。首先,全球范围内 $\delta^{15}\text{N}_{p\text{-NO}_3^-}$ 和 $\delta^{15}\text{N}_{w\text{-NO}_3^-}$ 观测数据仍然非常稀少,空间上的观测数据分布不均匀,主要多集中于陆地城市区域,而对陆地森林、农田、草地和水域等以及海洋大气的观测数据较少;时间上的观测数据主要以短时间尺度为主,缺乏长时间的连续观测数据。其次,对于不同排放源 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 观测值,以往研究主要关注燃煤、机动车尾气、生物质燃烧和微生物氮循环这4种排放源,而许多其他排放源(如垃圾焚烧源、生活垃圾堆放源、船舶运输尾气、

天然气燃烧等)未得到很好的重视。由于主要排放源(燃煤、机动车尾气、生物质燃烧和微生物氮循环) $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 数据稀少、同种排放源 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 值的变化范围大,导致了主要排放源 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 值的变化机制不清楚。第三,在计算大气 NO_3 形成过程的氮同位素效应值时,所用的一些参数(比如 f_{NO} 、 f_{NO_2} 、 F_{NO} 、 $\varepsilon_{\text{P1}}(\text{HNO}_3 \leftrightarrow \text{p-NO}_3)$ 、 $\varepsilon_{\text{P2}}(\text{HNO}_3 \leftrightarrow \text{p-NO}_3)$ 、 $\delta^{15}\text{N}_{\text{atm-NO}_x}$ 、 $\delta^{15}\text{N}_{\text{HNO}_3}$ 、 $\delta^{15}\text{N}_{\text{p-NO}_3}$ 、 C_{NO_2} 、 C_{HNO_3} 和 $C_{\text{p-NO}_3}$ 等)都是全球平均值,而不是对应点位上的数值;同时也缺乏不同下垫面(城市、农村、森林、草原、农田等)、不同季节(春、夏、秋和冬)的对比分析。

因此,为了更加系统和准确量化不同排放源 NO_x 对

大气 NO_3 的贡献,深化对氮循环的认识,未来的研究需要从以下方面进一步开展工作:1)开展陆地不同下垫面(城市、农田、森林、草地、水域、山地等)和海洋大气 $\delta^{15}\text{N}_{\text{p-NO}_3}$ 和 $\delta^{15}\text{N}_{\text{w-NO}_3}$ 长时间尺度的观测;2)加强对燃煤、机动车尾气、生物质燃烧、微生物氮循环、垃圾焚烧源、生活垃圾堆放源、船舶运输尾气、天然气燃烧等排放源 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 值的观测,并阐明这些排放源 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_x}$ 值的变化机制;3)在不同下垫面和不同季节对 f_{NO} 、 f_{NO_2} 、 F_{NO} 、 $\varepsilon_{\text{P1}}(\text{HNO}_3 \leftrightarrow \text{p-NO}_3)$ 、 $\varepsilon_{\text{P2}}(\text{HNO}_3 \leftrightarrow \text{p-NO}_3)$ 、 $\delta^{15}\text{N}_{\text{atm-NO}_x}$ 、 $\delta^{15}\text{N}_{\text{HNO}_3}$ 、 $\delta^{15}\text{N}_{\text{p-NO}_3}$ 、 C_{NO_2} 、 C_{HNO_3} 和 $C_{\text{p-NO}_3}$ 等参数开展详细观测,进而提高大气 NO_3 形成过程的氮同位素效应值约束的准确性。

参 考 文 献

- [1] Galloway J N, Dentener F J, Capone D G, et al. Nitrogen cycles: past, present, and future[J]. *Biogeochemistry*, 2004, 70(2): 153-226.
- [2] Galloway J N, Townsend A R, Erisman J W, et al. Transformation of the nitrogen cycle: recent trends, questions, and potential solutions[J]. *Science*, 2008, 320(5878): 889-892.
- [3] Liu X J, Zhang Y, Han W X, et al. Enhanced nitrogen deposition over China[J]. *Nature*, 2013, 494(7438): 459-462.
- [4] Yu G R, Jia Y L, He N P, et al. Stabilization of atmospheric nitrogen deposition in China over the past decade[J]. *Nature Geoscience*, 2019, 12: 424-429.
- [5] Huang R J, Zhang Y L, Bozzetti C, et al. High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China[J]. *Nature*, 2014, 514(7521): 218-222.
- [6] Wang X, Ti C P, Luo Y X, Sun X L. Determination of ^{15}N natural abundance in nitrogen oxides from major anthropogenic emission sources[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2016, 53(6): 1552-1562.
- [7] 林岩, 段雷, 杨永森, 等. 模拟氮沉降对高硫沉降地区森林土壤酸化的贡献[J]. *环境科学*, 2007, 28(3): 640-646.
- [8] 鲁显楷, 莫江明, 董少峰. 氮沉降对森林生物多样性的影响[J]. *生态学报*, 2008, 28(11): 5532-5548.
- [9] Duce R A, LaRoche J, Altieri K, et al. Impacts of atmospheric anthropogenic nitrogen on the open ocean[J]. *Science*, 2008, 320(5878): 893-897.
- [10] Felix J D, Elliott E M, Shaw S L. Nitrogen isotopic composition of coal-fired power plant NO_x : influence of emission controls and implications for global emission inventories[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(6): 3528-3535.
- [11] Fibiger D L, Hastings M G. First measurements of the nitrogen isotopic composition of NO_x from biomass burning[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(21): 11569-11574.
- [12] Alexander B, Hastings M G, Allman D J, et al. Quantifying atmospheric nitrate formation pathways based on a global model of the oxygen isotopic composition ($\Delta^{17}\text{O}$) of atmospheric nitrate[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, 9(14): 5043-5056.
- [13] He P Z, Xie Z Q, Chi X Y, et al. Atmospheric $\Delta^{17}\text{O}_{\text{NO}_3}$ reveals nocturnal chemistry dominates nitrate production in Beijing haze[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, 18(19): 14465-14476.
- [14] 董鑫媛, 郭庆军, 魏荣菲, 等. 大气硝酸盐氧同位素异常及应用进展[J]. *生态学杂志*, 2020, 39(3): 1022-1032.
- [15] 史贵涛, 秦瑞, 马红梅, 等. 南极雪冰中硝酸根稳定同位素研究进展[J]. *极地研究*, 2019, 31(2): 117-127.
- [16] 张雯淇, 章炎麟. 大气硝酸盐中氧同位素异常研究进展[J]. *科学通报*, 2019, 64(7): 649-662.
- [17] Alexander B, Sherwen T, Holmes C D, et al. Global inorganic nitrate production mechanisms: comparison of a global model with nitrate isotope observations[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020, 20(6): 3859-3877.
- [18] 张雯淇. 长三角大气颗粒物中硝酸盐的氮氧稳定同位素($\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\Delta^{17}\text{O}$)示踪研究[D]. 南京: 南京信息工程大学, 2020.
- [19] 邢建伟, 宋金明. 中国近海大气颗粒物来源解析研究进展[J]. *环境化学*, 2023, 42(3): 942-962.
- [20] Zhang W Q, Zhang Y L, Cao F, et al. High time-resolved measurement of stable carbon isotope composition in water-soluble organic aerosols: method optimization and a case study during winter haze in Eastern China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, 19(17): 11071-11087.
- [21] Hoering T. The isotopic composition of the ammonia and the nitrate ion in rain[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1957, 12(1/2): 97-102.
- [22] Liu X Y, Xiao H W, Xiao H Y, et al. Stable isotope analyses of precipitation nitrogen sources in Guiyang, south Western China[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 230: 486-494.
- [23] Sigman D M, Casciotti K L, Andreani M, et al. A bacterial method for the nitrogen isotopic analysis of nitrate in seawater and freshwater[J]. *Analytical Chemistry*, 2001, 73(17): 4145-4153.
- [24] Zong Z, Wang X P, Tian C G, et al. First assessment of NO_x sources at a regional background site in North China using isotopic analysis linked with modeling[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(11): 5923-5931.

- [25] Wang Y L, Song W, Yang W, et al. Influences of atmospheric pollution on the contributions of major oxidation pathways to PM_{2.5} nitrate formation in Beijing [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2019, 124(7): 4174-4185.
- [26] Song W, Wang Y L, Yang W, et al. Isotopic evaluation on relative contributions of major NO_x sources to nitrate of PM_{2.5} in Beijing[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 248: 183-190.
- [27] Moore H. The isotopic composition of ammonia, nitrogen dioxide and nitrate in the atmosphere[J]. *Atmospheric Environment*, 1977, 11(12): 1239-1243.
- [28] Freyer H D. Seasonal trends of NH₄⁺ and NO₃⁻ nitrogen isotope composition in rain collected at Jülich, Germany[J]. *Tellus*, 1978, 30(1): 83-92.
- [29] Freyer H D. Seasonal variation of ¹⁵N/¹⁴N ratios in atmospheric nitrate species[J]. *Tellus B*, 1991, 43(1): 30-44.
- [30] Elliott E M, Kendall C, Wankel S D, et al. Nitrogen isotopes as indicators of NO_x source contributions to atmospheric nitrate deposition across the Midwestern and northeastern United States[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(22): 7661-7667.
- [31] Beyn F, Matthias V, Aulinger A, et al. Do N-isotopes in atmospheric nitrate deposition reflect air pollution levels?[J]. *Atmospheric Environment*, 2015, 107: 281-288.
- [32] Beyn F, Matthias V, Dähnke K. Changes in atmospheric nitrate deposition in Germany: an isotopic perspective[J]. *Environmental Pollution*, 2014, 194: 1-10.
- [33] Song W, Liu X Y, Hu C C, et al. Important contributions of non-fossil fuel nitrogen oxides emissions[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 243.
- [34] Xiao H Y, Liu C Q. Sources of nitrogen and sulfur in wet deposition at Guiyang, Southwest China[J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36(33): 5121-5130.
- [35] Jia G D, Chen F J. Monthly variations in nitrogen isotopes of ammonium and nitrate in wet deposition at Guangzhou, South China[J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(19): 2309-2315.
- [36] Fang Y T, Koba K, Wang X M, et al. Anthropogenic imprints on nitrogen and oxygen isotopic composition of precipitation nitrate in a nitrogen-polluted city in Southern China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, 11(3): 1313-1325.
- [37] 余龙飞, 李炳文, 张逸, 等. 我国七个站点降雨和森林冠层水中硝态氮同位素丰度[J]. *环境化学*, 2013, 32(8): 1481-1485.
- [38] Xing M, Liu W G, Wang Z F, et al. Relationship of nitrate isotopic character to population density in the Loess Plateau of Northwest China[J]. *Applied Geochemistry*, 2013, 35: 110-119.
- [39] Chen F J, Lao Q B, Jia G D, et al. Seasonal variations of nitrate dual isotopes in wet deposition in a tropical city in China[J]. *Atmospheric Environment*, 2019, 196: 1-9.
- [40] Jin Z F, Wang Y, Qian L J, et al. Combining chemical components with stable isotopes to determine nitrate sources of precipitation in Hangzhou and Huzhou, SE China[J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2019, 10(2): 386-394.
- [41] Li Z J, Walters W W, Hastings M G, et al. Nitrate isotopic composition in precipitation at a Chinese megacity: seasonal variations, atmospheric processes, and implications for sources[J]. *Earth and Space Science*, 2019, 6(11): 2200-2213.
- [42] Chen Z L, Huang X H, Huang C C, et al. High atmospheric wet nitrogen deposition and major sources in two cities of Yangtze River Delta: combustion-related NH₃ and non-fossil fuel NO_x[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 806: 150502.
- [43] Shi Y S, Li C, Jin Z F, et al. Combining dual isotopes and a Bayesian isotope mixing model to quantify the nitrate sources of precipitation in Ningbo, East China[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 778: 146297.
- [44] 艾文强, 肖红伟, 孙启斌, 等. 氮氧同位素示踪南昌秋冬季降水NO₃来源及其贡献[J]. *中国环境科学*, 2021, 41(9): 4043-4050.
- [45] Luo H J, Lao Q B, Chen F J, et al. Nitrate sources and formation in aerosol and precipitation in a tropical city in South China: insight from nitrate dual isotopes[J]. *Atmospheric Environment*, 2022, 278: 119087.
- [46] Garten C T Jr. Nitrogen isotope composition of ammonium and nitrate in bulk precipitation and forest throughfall[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1992, 47(1): 33-45.
- [47] Durka W, Schulze E D, Gebauer G, et al. Effects of forest decline on uptake and leaching of deposited nitrate determined from ¹⁵N and ¹⁸O measurements[J]. *Nature*, 1994, 372: 765-767.
- [48] Tsunogai U, Komatsu D D, Daita S, et al. Tracing the fate of atmospheric nitrate deposited onto a forest ecosystem in Eastern Asia using Δ¹⁷O[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, 10(4): 1809-1820.
- [49] Yeon J, Gautam M K, Kim I, et al. Isotopic composition of throughfall nitrates in suburban forests with different vegetations[J]. *Geosciences Journal*, 2015, 19(1): 167-175.
- [50] Koopmans C J, Dam D V, Tietema A, et al. Natural ¹⁵N abundance in two nitrogen saturated forest ecosystems[J]. *Oecologia*, 1997, 111(4): 470-480.
- [51] Anisfeld S C, Barnes R T, Altabet M A, et al. Isotopic apportionment of atmospheric and sewage nitrogen sources in two Connecticut rivers[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(18): 6363-6369.
- [52] Barnes R T, Raymond P A, Casciotti K L. Dual isotope analyses indicate efficient processing of atmospheric nitrate by forested watersheds in the northeastern U.S.[J]. *Biogeochemistry*, 2008, 90(1): 15-27.
- [53] Spoelstra J, Schiff S L, Elgood R J, et al. Tracing the sources of exported nitrate in the Turkey Lakes Watershed Using ¹⁵N/¹⁴N and ¹⁸O/¹⁶O isotopic ratios[J]. *Ecosystems*, 2001, 4(6): 536-544.
- [54] Spoelstra J, Schiff S L, Jeffries D S, et al. Effect of storage on the isotopic composition of nitrate in bulk precipitation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(18): 4723-4727.
- [55] Yue F J, Liu C Q, Li S L, et al. Analysis of δ¹⁵N and δ¹⁸O to identify nitrate sources and transformations in Songhua River, Northeast China[J]. *Journal of Hydrology*, 2014, 519: 329-339.
- [56] Fang Y T, Koba K, Makabe A, et al. Microbial denitrification dominates nitrate losses from forest ecosystems[J]. *Proceedings of the National Academy of*

- Sciences of the United States of America, 2015, 112(5): 1470-1474.
- [57] Huang S N, Fang Y T, Zhu F F, et al. Multiyear measurements on ^{15}N natural abundance of precipitation nitrate at a rural forested site[J]. *Atmospheric Environment*, 2021, 253: 118353.
- [58] Oelmann Y, Kreutziger Y, Bol R, et al. Nitrate leaching in soil: tracing the NO_3^- sources with the help of stable N and O isotopes[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2007, 39(12): 3024-3033.
- [59] Billy C, Billen G, Sebilo M, et al. Nitrogen isotopic composition of leached nitrate and soil organic matter as an indicator of denitrification in a sloping drained agricultural plot and adjacent uncultivated riparian buffer strips[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2010, 42(1): 108-117.
- [60] Briand C, Sebilo M, Louvat P, et al. Legacy of contaminant N sources to the NO_3^- signature in rivers: a combined isotopic ($\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3^-}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3^-}$, $\delta^{11}\text{B}$) and microbiological investigation[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 41703.
- [61] Ding J T, Xi B D, Gao R T, et al. Identifying diffused nitrate sources in a stream in an agricultural field using a dual isotopic approach[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 484: 10-18.
- [62] Yue F J, Li S L, Liu C Q, et al. Sources and transport of nitrate constrained by the isotopic technique in a Karst Catchment: an example from Southwest China [J]. *Hydrological Processes*, 2015, 29(8): 1883-1893.
- [63] Zhang Y, Shi P, Li F D, et al. Quantification of nitrate sources and fates in rivers in an irrigated agricultural area using environmental isotopes and a Bayesian isotope mixing model[J]. *Chemosphere*, 2018, 208: 493-501.
- [64] Li R F, Ruan X H, Bai Y, et al. Effect of wheat-maize straw return on the fate of nitrate in groundwater in the Huaihe River Basin, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 592: 78-85.
- [65] Zeng J, Yue F J, Wang Z J, et al. Quantifying depression trapping effect on rainwater chemical composition during the rainy season in Karst agricultural area, southwestern China[J]. *Atmospheric Environment*, 2019, 218: 116998.
- [66] Cao M D, Yin X J, Zhang J, et al. Sources and transformations of nitrogen in an agricultural watershed on the Jiangnan Plain, China: an integration of $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4^+}$, $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3^-}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3^-}$ and a Bayesian isotope mixing model[J]. *Applied Geochemistry*, 2022, 142: 105329.
- [67] Deutsch B, Mewes M, Liskow I, et al. Quantification of diffuse nitrate inputs into a small river system using stable isotopes of oxygen and nitrogen in nitrate [J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37(10): 1333-1342.
- [68] Nanus L, Williams M W, Campbell D H, et al. Evaluating regional patterns in nitrate sources to watersheds in National Parks of the rocky mountains using nitrate isotopes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(17): 6487-6493.
- [69] Chen Z X, Yu L, Liu W G, et al. Nitrogen and oxygen isotopic compositions of water-soluble nitrate in Taihu Lake water system, China: implication for nitrate sources and biogeochemical process[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2014, 71(1): 217-223.
- [70] Liu S S, Wu F C, Feng W Y, et al. Using dual isotopes and a Bayesian isotope mixing model to evaluate sources of nitrate of Tai Lake, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(32): 32631-32639.
- [71] Kang X Q, Niu Y, Yu H, et al. Effect of rainfall-runoff process on sources and transformations of nitrate using a combined approach of dual isotopes, hydrochemical and Bayesian model in the Dagang River basin[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 837: 155674.
- [72] Jin Z F, Zheng Q, Zhu C Y, et al. Contribution of nitrate sources in surface water in multiple land use areas by combining isotopes and a Bayesian isotope mixing model[J]. *Applied Geochemistry*, 2018, 93: 10-19.
- [73] Ding Y, Shi Q, OuYang L L, et al. Isotopic source identification of nitrogen pollution in the Pi River in Chengdu[J]. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 2022, 18(6): 1609-1620.
- [74] Freyer H D, Kobel K, Delmas R J, et al. First results of $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ratios in nitrate from alpine and polar ice cores[J]. *Tellus B*, 1996, 48(1): 93-105.
- [75] 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.
- [76] Hastings M G, Steig E J, Sigman D M. Seasonal variations in N and O isotopes of nitrate in snow at summit, Greenland: implications for the study of nitrate in snow and ice cores[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2004, 109(D20): D20306.
- [77] Morin S, Erbland J, Savarino J, et al. An isotopic view on the connection between photolytic emissions of NO_x from the Arctic snowpack and its oxidation by reactive halogens[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2012, 117(D14): D00R08.
- [78] Curtis C J, Kaiser J, Marca A, et al. Spatial variations in snowpack chemistry, isotopic composition of NO_3^- and nitrogen deposition from the ice sheet margin to the coast of western Greenland[J]. *Biogeosciences*, 2018, 15(2): 529-550.
- [79] Carrillo J H, Hastings M G, Sigman D M, et al. Atmospheric deposition of inorganic and organic nitrogen and base cations in Hawaii[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2002, 16(4): 24-1-24-16.
- [80] Korth F, Deutsch B, Frey C, et al. Nitrate source identification in the Baltic Sea using its isotopic ratios in combination with a Bayesian isotope mixing model [J]. *Biogeosciences*, 2014, 11(17): 4913-4924.
- [81] Mara P, Mihalopoulos N, Gogou A, et al. Isotopic composition of nitrate in wet and dry atmospheric deposition on Crete in the eastern Mediterranean Sea [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2009, 23(4): GB4002.
- [82] Wu Y C, Zhang J P, Liu S L, et al. Nitrogen deposition in precipitation to a monsoon-affected eutrophic embayment: fluxes, sources, and processes[J]. *Atmospheric Environment*, 2018, 182: 75-86.

- [83] Hastings M G, Sigman D M, Lipschultz F. Isotopic evidence for source changes of nitrate in rain at Bermuda[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2003, 108(D24): 4790.
- [84] Knapp A N, Hastings M G, Sigman D M, et al. The flux and isotopic composition of reduced and total nitrogen in Bermuda rain[J]. *Marine Chemistry*, 2010, 120(1/2/3/4): 83-89.
- [85] Gobel A R, Altieri K E, Peters A J, et al. Insights into anthropogenic nitrogen deposition to the North Atlantic investigated using the isotopic composition of aerosol and rainwater nitrate[J]. *Geophysical Research Letters*, 2013, 40(22): 5977-5982.
- [86] Liu X Y, Yin Y M, Song W. Nitrogen isotope differences between major atmospheric NO_x species: implications for transformation and deposition processes [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2020, 7(4): 227-233.
- [87] Moore H. Isotopic measurement of atmospheric nitrogen compounds[J]. *Tellus*, 1974, 26(1/2): 169-174.
- [88] Heaton T H E. ¹⁵N/¹⁴N ratios of nitrate and ammonium in rain at Pretoria, South Africa[J]. *Atmospheric Environment*, 1987, 21(4): 843-852.
- [89] Elliott E M, Kendall C, Boyer E W, et al. Dual nitrate isotopes in dry deposition: utility for partitioning NO_x source contributions to landscape nitrogen deposition[J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2009, 114(G4): G04020.
- [90] Kawashima H, Kurahashi T. Inorganic ion and nitrogen isotopic compositions of atmospheric aerosols at yurihonjo, Japan: implications for nitrogen sources [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(35): 6309-6316.
- [91] Lim S, Lee M, Savarino J, et al. Oxidation pathways and emission sources of atmospheric particulate nitrate in Seoul: based on $\delta^{15}\text{N}$ and $\Delta^{17}\text{O}$ measurements [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2022, 22(8): 5099-5115.
- [92] Zhang Z Y, Zheng N J, Zhang D, et al. Rayleigh based concept to track NO_x emission sources in urban areas of China[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 704: 135362.
- [93] Lin Y C, Zhang Y L, Yu M Y, et al. Formation mechanisms and source apportionments of airborne nitrate aerosols at a Himalayan-Tibetan Plateau site: insights from nitrogen and oxygen isotopic compositions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(18): 12261-12271.
- [94] Zhang Z Y, Tian C, Liang Y, et al. Recent isotopic evidence for elevated vehicular NO_x emission to atmospheric nitrate formation in Chinese megacities[J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2021, 5(9): 2372-2379.
- [95] Morin S, Savarino J, Frey M M, et al. Comprehensive isotopic composition of atmospheric nitrate in the Atlantic Ocean boundary layer from 65°S to 79°N [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2009, 114(D5): D05303.
- [96] Wankel S D, Chen Y, Kendall C, et al. Sources of aerosol nitrate to the gulf of Aqaba: evidence from $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of nitrate and trace metal chemistry[J]. *Marine Chemistry*, 2010, 120(1/2/3/4): 90-99.
- [97] Xiao H W, Xie L H, Long A M, et al. Use of isotopic compositions of nitrate in TSP to identify sources and chemistry in South China Sea[J]. *Atmospheric Environment*, 2015, 109: 70-78.
- [98] Carter T S, Joyce E E, Hastings M G. Quantifying nitrate formation pathways in the equatorial Pacific atmosphere from the GEOTRACES Peru-Tahiti transect[J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2021, 5(10): 2638-2651.
- [99] Zong Z, Tian C G, Sun Z Y, et al. Long-term evolution of particulate nitrate pollution in North China: isotopic evidence from 10 offshore cruises in the Bohai Sea from 2014 to 2019[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2022, 127(11): e2022JD036567.
- [100] Heaton T H E. ¹⁵N/¹⁴N ratios of NO_x from vehicle engines and coal-fired power stations[J]. *Tellus B*, 1990, 42(3): 304-307.
- [101] Li D J, Wang X M. Nitrogen isotopic signature of soil-released nitric oxide (NO) after fertilizer application[J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(19): 4747-4754.
- [102] Luo L, Wu Y F, Xiao H Y, et al. Origins of aerosol nitrate in Beijing during late winter through spring[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 653: 776-782.
- [103] Fan M Y, Zhang Y L, Lin Y C, et al. Changes of emission sources to nitrate aerosols in Beijing after the clean air actions: evidence from dual isotope compositions[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2020, 125(12): e2019JD031998.
- [104] Felix J D, Elliott E M. The agricultural history of human-nitrogen interactions as recorded in ice core $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ [J]. *Geophysical Research Letters*, 2013, 40(8): 1642-1646.
- [105] Sun X Z, Zong Z, Wang K, et al. The importance of coal combustion and heterogeneous reaction for atmospheric nitrate pollution in a cold metropolis in China: insights from isotope fractionation and Bayesian mixing model[J]. *Atmospheric Environment*, 2020, 243: 117730.
- [106] 王谦. 基于台架试验机动车尾气主要污染物排放及硝态氮同位素特征研究[D]. 南京: 南京信息工程大学, 2021.
- [107] Ammann M, Siegwolf R, Pichlmayer F, et al. Estimating the uptake of traffic-derived NO₂ from ¹⁵N abundance in Norway spruce needles[J]. *Oecologia*, 1999, 118(2): 124-131.
- [108] Redling K, Elliott E, Bain D, et al. Highway contributions to reactive nitrogen deposition: tracing the fate of vehicular NO_x using stable isotopes and plant biomonitors[J]. *Biogeochemistry*, 2013, 116(1): 261-274.
- [109] Felix J D, Elliott E M. Isotopic composition of passively collected nitrogen dioxide emissions: vehicle, soil and livestock source signatures[J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 92: 359-366.
- [110] Walters W W, Tharp B D, Fang H, et al. Nitrogen isotope composition of thermally produced NO_x from various fossil-fuel combustion sources[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(19): 11363-11371.
- [111] Zong Z, Sun Z Y, Xiao L L, et al. Insight into the variability of the nitrogen isotope composition of vehicular NO_x in China[J]. *Environmental Science &*

- Technology, 2020, 54(22): 14246-14253.
- [112] Whiticar M J. Stable isotope geochemistry of coals, humic kerogens and related natural gases[J]. International Journal of Coal Geology, 1996, 32(1/2/3/4): 191-215.
- [113] Snape C E, Sun C G, Fallick A E, et al. Potential of stable nitrogen isotope ratio measurements to resolve fuel and thermal NO_x in coal combustion[J]. Papers of the American Chemical Society, 2003, 225: U843-U843.
- [114] 王曦, 遆超普, 罗永霞, 等. 主要人为排放源中氮氧化物¹⁵N自然丰度的测定[J]. 土壤学报, 2016, 53(6): 1552-1562.
- [115] 孙泽宇. 典型源排放NO_x的氮同位素组成及其在渤海PM_{2.5}溯源中的应用[D]. 烟台: 中国科学院大学(中国科学院烟台海岸带研究所), 2021.
- [116] 李亲凯. 基于氮氧同位素组成的城市大气PM_{2.5}硝酸盐形成机制与精细化溯源研究:以天津市为例[D]. 天津: 天津大学, 2021.
- [117] Miller D J, Chai J J, Guo F, et al. Isotopic composition of in situ soil NO_x emissions in manure-fertilized cropland[J]. Geophysical Research Letters, 2018, 45(21): 12058-12066.
- [118] Yu Z J, Elliott E M. Novel method for nitrogen isotopic analysis of soil-emitted nitric oxide[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(11): 6268-6278.
- [119] Su C X, Kang R H, Zhu W X, et al. $\delta^{15}\text{N}$ of nitric oxide produced under aerobic or anaerobic conditions from seven soils and their associated N isotope fractionations[J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 2020, 125(9): e2020JG005705.
- [120] Chai J, Miller D J, Scheuer E, et al. Isotopic characterization of nitrogen oxides (NO_x), nitrous acid (HONO), and nitrate (p-NO₃) from laboratory biomass burning during FIREX[J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2019, 12(12): 6303-6317.
- [121] 尹一萌. 华北生物质燃烧源颗粒物和氮氧化物的排放和同位素特征[D]. 天津: 天津大学, 2019.
- [122] Shi Y S, Tian P, Jin Z F, et al. Stable nitrogen isotope composition of NO_x of biomass burning in China[J]. Science of the Total Environment, 2022, 803: 149857.
- [123] Amundson R, Austin A T, Schuur E A G, et al. Global patterns of the isotopic composition of soil and plant nitrogen[J]. Global Biogeochemical Cycles, 2003, 17(1): 1031.
- [124] Barth P, Stüeken E E, Helling C, et al. Isotopic constraints on lightning as a source of fixed nitrogen in Earth's early biosphere[J]. Nature Geoscience, 2023, 16: 478-484.
- [125] 庄志. 厨余废气NO_x氮同位素来源分析[D]. 西安: 长安大学, 2022.
- [126] Walters W W, Goodwin S R, Michalski G. Nitrogen stable isotope composition ($\delta^{15}\text{N}$) of vehicle-emitted NO_x[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(4): 2278-2285.
- [127] Savarino J, Kaiser J, Morin S, et al. Nitrogen and oxygen isotopic constraints on the origin of atmospheric nitrate in coastal Antarctica[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2007, 7(8): 1925-1945.
- [128] Morin S, Savarino J, Frey M M, et al. Tracing the origin and fate of NO_x in the Arctic atmosphere using stable isotopes in nitrate[J]. Science, 2008, 322(5902): 730-732.
- [129] Savarino J, Morin S, Erbland J, et al. Isotopic composition of atmospheric nitrate in a tropical marine boundary layer[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2013, 110(44): 17668-17673.
- [130] Heaton T H E, Spiro B. Potential canopy influences on the isotopic composition of nitrogen and sulphur in atmospheric deposition[J]. Oecologia, 1997, 109(4): 600-607.
- [131] Walters W W, Michalski G. Theoretical calculation of nitrogen isotope equilibrium exchange fractionation factors for various NO_y molecules[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2015, 164: 284-297.
- [132] Walters W W, Michalski G. Theoretical calculation of oxygen equilibrium isotope fractionation factors involving various NO_y molecules, OH•, and H₂O and its implications for isotope variations in atmospheric nitrate[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2016, 191: 89-101.
- [133] Chang Y, Zhang Y, Tian C, et al. Nitrogen isotope fractionation during gas-to-particle conversion of NO_x to NO₃ in the atmosphere-implications for isotope-based NO_x source apportionment[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2018, 18(16): 11647-11661.
- [134] Zhang Z Y, Guan H, Luo L, et al. Sources and transformation of nitrate aerosol in winter 2017–2018 of megacity Beijing: insights from an alternative approach[J]. Atmospheric Environment, 2020, 241: 117842.
- [135] Xiao H W, Zhu R G, Pan Y Y, et al. Differentiation between nitrate aerosol formation pathways in a southeast Chinese City by dual isotope and modeling studies[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2020, 125(13): e2020JD032604.
- [136] Li Q K, Li X D, Yang Z, et al. Diurnal and seasonal variations in water-soluble inorganic ions and nitrate dual isotopes of PM_{2.5}: implications for source apportionment and formation processes of urban aerosol nitrate[J]. Atmospheric Research, 2021, 248: 105197.
- [137] Zhang Z Y, Cao L, Liang Y, et al. Importance of NO₃ radical in particulate nitrate formation in a southeast Chinese urban city: new constraints by $\delta^{15}\text{N}$ - $\delta^{18}\text{O}$ space of NO₃[J]. Atmospheric Environment, 2021, 253: 118387.
- [138] Luo L, Zhu R G, Song C B, et al. Changes in nitrate accumulation mechanisms as PM_{2.5} levels increase on the North China Plain: a perspective from the dual isotopic compositions of nitrate[J]. Chemosphere, 2021, 263: 127915.
- [139] Cheng C, Yu R L, Chen Y T, et al. Quantifying the source and formation of nitrate in PM_{2.5} using dual isotopes combined with Bayesian mixing model: a case study in an inland city of Southeast China[J]. Chemosphere, 2022, 308: 136097.
- [140] Guo W, Luo L, Zhang Z Y, et al. The use of stable oxygen and nitrogen isotopic signatures to reveal variations in the nitrate formation pathways and sources in different seasons and regions in China[J]. Environmental Research, 2021, 201: 111537.

- [141] Michalski G, Scott Z, Kabling M, et al. First measurements and modeling of $\Delta^{17}\text{O}$ in atmospheric nitrate[J]. *Geophysical Research Letters*, 2003, 30(16): 1870.
- [142] Song W, Liu X Y, Wang Y L, et al. Nitrogen isotope differences between atmospheric nitrate and corresponding nitrogen oxides: a new constraint using oxygen isotopes[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 701: 134515.
- [143] Wang K, Hattori S, Kang S C, et al. Isotopic constraints on the formation pathways and sources of atmospheric nitrate in the Mt. Everest region[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 267: 115274.
- [144] Fan M Y, Zhang Y L, Hong Y H, et al. Vertical differences of nitrate sources in urban boundary layer based on tower measurements[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2022, 9(11): 906-912.
- [145] Zhang Y L, Zhang W Q, Fan M Y, et al. A diurnal story of $\Delta^{17}\text{O}_{\text{NO}_3}$ in urban Nanjing and its implication for nitrate aerosol formation[J]. *NPJ Climate and Atmospheric Science*, 2022, 5: 50.
- [146] Fan M Y, Zhang W Q, Zhang Y L, et al. Formation mechanisms and source apportionments of nitrate aerosols in a megacity of Eastern China based on multiple isotope observations[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2023, 128(6): e2022JD038129.
- [147] Wang Y J, Liu J W, Jiang F, et al. Vertical measurements of stable nitrogen and oxygen isotope composition of fine particulate nitrate aerosol in Guangzhou City: source apportionment and oxidation pathway[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 865: 161239.
- [148] Yan X, Hu B B, Li Y L, et al. Investigating atmospheric nitrate sources and formation pathways between heating and non-heating seasons in urban North China[J]. *Environmental Research Letters*, 2023, 18(3): 034006.
- [149] Ye C X, Zhou X L, Pu D, et al. Rapid cycling of reactive nitrogen in the marine boundary layer[J]. *Nature*, 2016, 532: 489-491.

Research Progress on Stable Nitrogen Isotope Tracing of Atmospheric Nitrate Sources

DUAN Chaofan, SONG Wei*, LIU Xueyan

(School of Earth System Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Nitrate is an important component of atmospheric secondary inorganic aerosols and nitrogen deposition. Atmospheric nitrate pollution and deposition have significant impacts on human health and structures and functions of ecosystems. Therefore, accurately quantifying the contribution of atmospheric nitrate sources is crucial for reducing atmospheric reactive nitrogen emissions and improving air quality. Nitrogen isotope technology is one of the effective tracing methods for the sources and environmental processes of atmospheric nitrogen pollutants. Researchers have preliminarily constructed an isotope quantitative tracing scheme for the contribution of atmospheric nitrate sources, achieving the quantification of atmospheric nitrate source contributions. However, there are still shortcomings in the study of some key parameters in this scheme, which affects the accuracy of the contribution of major nitrogen oxide emission sources. In this paper, we systematically introduce the main research progress on the observation values of nitrate nitrogen isotopes in atmospheric dry and wet deposition at different underlying surfaces, the nitrogen isotope values of major emission sources of nitrogen oxides, and the nitrogen isotope effects of atmospheric nitrate formation processes. Meanwhile, we summarize the shortcomings of the research in the above three aspects and look forward to further work in the future to reduce the uncertainty of the contribution of the major emission sources of atmospheric nitrogen oxides.

Keywords: atmospheric nitrogen deposition; nitrate; nitrogen isotope; isotope effect; source contribution