

春季南海东沙岛硝酸盐干沉降通量、形成机制及其 来源

杨舒迪¹,罗 笠^{2,5*},李宇笑¹,王 晨²,卢玢宇¹,许世杰³,高树基^{2,4,5} 1.东华理工大学 水资源与环境工程学院,南昌 330013 2.海南大学 南海海洋资源利用国家重点实验室,海口 570228 3.台湾"中研院"环境变迁研究中心,台北 4.厦门大学 近海海洋环境国家重点实验室,福建 361102 5.海南大学海洋科技协同创新中心,海口 570228

摘 要:硝酸盐是大气中主要的酸性离子,也是大气活性氮沉降主要的组成部分。中国目前对大气硝酸盐形成机制及其来源的研究主要集中在陆地区域,对海洋气溶胶的硝酸盐的形成机制及其来源的研究较少。本研究于 2013 年春季(3—5月),在中国南海东沙岛共计采集了 86 个总悬浮颗粒(TSP)气溶胶样本,分析了 TSP 样品中 NO₃⁻浓度、 δ^{15} N-NO₃⁻和 δ^{18} O-NO₃⁻值。结果表明:东沙岛春季 TSP 中 NO₃⁻浓度呈现逐月下降的趋势。基于 NO₃⁻浓度估算东沙岛春季 NO₃⁻-N 干沉降通量范围为(1.0±0.5)—(3.4±1.7) mg·d⁻¹·m⁻²(以N计,余同)。 δ^{18} O-NO₃⁻值在 3 月和 4 月(76.1‰±3.8‰和 79.1‰±5.6‰) 明显高于 5 月(67.0‰±7.5‰),表明东沙岛 3 月和 4 月硝酸盐的形成路径不同于 5 月。贝叶斯同位素混合模型计算结果显示:N₂O₅参与的路径(N₂O₅+H₂O/Cl⁻和 NO₃+VOCs)在 3 月和 4 月生成了 37.2%和 43.3%的硝酸盐,5月 NO₂+·OH 路径是硝酸盐的主要形成路径,形成了 80.2%的硝酸盐。 δ^{15} N-NO₃⁻值和气团后向轨迹表明,东沙岛春季不同月份 TSP 中 NO₃⁻的来源不同,3月和 4 月以陆地源为主,5月主要受海洋源影响。

关键词:东沙岛;TSP;硝酸盐;干沉降通量;氮氧同位素

Dry deposition fluxes, formation mechanisms and sources of nitrate in total suspended particles in springtime on Dongsha Island, South China Sea

YANG Shudi¹, LUO Li^{2, 5*}, LI Yuxiao¹, WANG Chen², LU Binyu¹, XU Shijie³, GAO Shuji^{2, 4, 5}

- 1. School of Water Resources and Environmental Engineering, East China University of Technology, Nanchang 330013, China
- 2. State Key Laboratory of Marine Resources Utilization in South China Sea, Hainan University, Haikou 570228, China
- 3. Research Center for Environmental Changes, Academia Sinica, Taibei, China
- 4. State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361102, China
- 5. Center for Collaborative Innovation in Marine Science and Technology, Hainan University, Haikou 570228

收稿日期:2022-09-12;录用日期:2022-12-30;网络出版:2023-01-13

Received Date: 2022-09-12; Accepted Date: 2022-12-30; Online first: 2023-01-13

基金项目:海南省重点研发项目(ZDYF2022SHFZ095);国家自然科学基金项目(41763001)

Foundation Item: Hainan Province Science and Technology Special Foundation (ZDYF2022SHFZ0950); National Natural Science Foundation of China (41763001)

通信作者:罗 笠, E-mail:L.Luo@hainanu.edu.cn

Corresponding Author: LUO Li, E-mail: L.Luo@hainanu.edu.cn

引用格式:杨舒迪,罗 笠,李宇笑,等.2023. 春季南海东沙岛硝酸盐干沉降通量、形成机制及其来源 [J]. 地球环境学报, 14(2): 193-206.
 Citation: Yang S D, Luo L, Li S X, et al. 2023. Dry deposition fluxes, formation mechanisms and sources of nitrate in total suspended particles in springtime on Dongsha Island, South China Sea [J]. Journal of Earth Environment, 14(2): 193-206.

地球环境学报

Abstract: Background, aim, and scope Nitrate, the primary acidic ion in the atmosphere, is the main component of deposited atmospheric reactive nitrogen. The concentrations of nitrate and its precursors have shown increasing trends, causing a number of climatic effects and altering ecological circumstances, including a reduction in surface radiation and influences on the regional climate. The sources and formation mechanisms of atmospheric nitrate have been widely studied inland, but marine aerosols have rarely been focused on. No studies on dry deposition fluxes of the aerosol nitrate, nitrogen or oxygen isotope composition of nitrate in spring near Dongsha Island have been reported. The aims of this study were to quantify the dry deposition nitrate fluxes, the associated formation mechanisms and the aerosol nitrate sources near Dongsha Island, South China Sea. Materials and methods A total of 86 total suspended particulate (TSP) aerosols were collected at Dongsha Island in the South China Sea in spring 2013 (Mar. — May), and the NO₃, δ^{15} N-NO₃ and δ^{18} O-NO₃ concentrations in the TSP were analyzed. To analyze the possible origin of spring aerosol air masses at Dongsha Island, the backward trajectories of the air masses were analyzed over 3 d (72 h) using the HYSPLIT (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory) model for retracing. This study calculated the relative contributions of different pathways to NO_{1} in the TSP by a Bayesian isotope mixing model. *Results* The NO_3^- concentrations were significantly lower near the island than those in urban mainland China and coastal regions (Mar., 4.0 µg · m⁻³; Apr., 2.9 µg · m⁻³; and May, 1.2 μ g·m⁻³). The NO₃ concentration in the TSP of Dongsha Island showed a monthly decreasing trend from Mar. to May, which was related to the air mass and rainfall sources at Dongsha Island during springtime. The dry deposition flux of NO₁-N on Dongsha Island was $1.0-3.5 \text{ mg} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$, as estimated by the concentrations of NO₃. The δ^{18} O-NO₃ values in Mar. and Apr. (76.1‰±3.8‰ and 79.1‰±5.6‰) were higher than those in May (67.0%±7.5%), indicating that the nitrate formation pathways in Mar. and Apr. were different from those in May. The contribution of the $NO_2 + OH$ pathway to NO_3 in the TSP of Dongsha Island, China, in Mar. and Apr. (56.7% - 62.8%) was significantly lower than that of the NO₂+·OH pathway in May (80.2\%). In contrast, the pathways of NO₃+VOCs and N₂O₅+H₂O/Cl⁻ contributed more to the TSP NO₃⁻ at Dongsha Island in Mar. and Apr. (37.2%-43.3%) than in May (19.8%). We further estimated the ¹⁵N fractionation factors between NO₂ and particulate nitrate. The ¹⁵N fractionation factors formed by the NO₂+ \cdot OH, N₂O₅+H₂O, and NO₃+VOCs pathways were -2.0% - 0%, 24.6% -26.6%, and -18.4% - 17.8%, respectively. The δ^{15} N-NO₃ values in Mar., Apr. and May were $-2.1\% \pm 0.9\%$, $-1.4\% \pm 1.4\%$ and $-1.1\% \pm 1.1\%$, respectively, at Dongsha Island during springtime. **Discussion** The Bayesian isotope mixing model results showed that the pathways of $N_2O_4 + H_2O$ and $N_2O_4 + Cl^-$ contributed 10.8% and 14.8% of the nitrate formation in Mar. and Apr., respectively. The NO₂+·OH pathway contributed 80.2% of the TSP nitrate formation pathways in May. The contribution of the NO₂+·OH pathway to NO_3 was influenced by the temperature and sunshine hours. The monthly differences in marine aerosol nitrate formation pathways indicated the influences of meteorological parameters, such as solar irradiation and temperature, on nitrate formation. Although the concentrations of NO_3 in Mar. and Apr. were obviously higher than those in May, the δ^{15} N-NO₃ values in Mar. and Apr. were close to those in May, indicating that both NO_x sources and ¹⁵N fractionation mediated the aerosol δ^{15} N-NO₃ values. The δ^{15} N-NO₃ values in the TSP of Dongsha Island in spring showed a monthly increasing trend; this trend was related to its sources and fractionation behaviors during the formation process. Conclusions Spring is the transition season in the study area; as the months change, the sources and formation pathways of NO_3^- vary. During spring, the $NO_2^+ \cdot OH$ pathway dominated nitrate production on Dongsha Island (56.7%-80.2%). In Mar. and Apr., the N₂O₅+H₂O and NO₃+VOCs pathways were nonnegligible pathways for aerosol nitrate formation at Dongsha Island. Terrestrial and anthropogenic emissions were the main sources of aerosol nitrate on Dongsha Island in Mar. and Apr., while natural sources dominated aerosol nitrate production in May. *Recommendations and perspectives* This study, for the first time, quantified aerosol nitrate formation pathways and explored nitrate sources at Dongsha Island, South China Sea, during springtime. The understanding of the dry deposition fluxes of nitrate in marine aerosols was also enhanced in this study.

Key words: Dongsha Island; TSP; nitrate; dry deposition flux; δ^{15} N-NO₃ and δ^{18} O-NO₃

随着中国"煤改气"工程的实施和煤脱硫技术 的推广(张海龙, 2014), NO_x(NO_x=NO+NO₂) 已逐渐取代二氧化硫 (SO₂) (Song et al., 2019) 成为大气中主要的酸性气体(Zong et al., 2020), 导致近年来大气中硝酸盐(NO₂+HNO₂)浓度和硝 酸盐占气溶胶的质量百分比呈现逐渐增加的趋势 (Pan et al., 2016; Yang et al., 2017)。大气中 硝酸盐及其前体物浓度的增加加剧了大气污染, 例如二次 NO₃ (TSP 中颗粒态 NO₃) 气溶胶能直 接诱导灰霾的形成(Zou et al., 2018), 大气中 二氧化氮(NO₂)能促进硫酸盐的生成(Pathak et al., 2009), 加剧灰霾污染(Pan et al., 2016; Li et al., 2018)。此外, 大气中硝酸盐及其前 体物浓度的增加引起了一系列的气候效应和改变 生态环境。例如,降低地面辐射和影响区域气候 (Zheng et al., 2015; Tie et al., 2017), 引起呼 吸系统疾病(Xu et al., 2013),导致水体氮磷 比例失衡,以及水体富营养化等(张修峰和李传 红,2008)。

大气中 NO, 的来源可分为自然源(闪电和微 生物活动释放等)和人为源(化石燃料燃烧和生 物质燃烧等)两种,不同来源的 δ^{15} N-NO_x(δ^{15} N 表示为: [(¹⁵N/¹⁴N)_{#品}/(¹⁵N/¹⁴N)_{标准}-1]×1000‰) 存在明显的差异。例如,煤燃烧释放的 δ^{15} N-NO, 值(6‰—25‰) (Heaton, 1990; Felix et al., 2012)明显高于汽车尾气(-23‰-9.8‰)(Felix and Elliott, 2014; Walters et al., 2015a; Miller et al., 2017)和天然气燃烧(-17.7‰--14.7%) (Walters et al, 2015b) 释放的 δ^{15} N-NO, 值。闪电固氮释放的 δ^{15} N-NO, 值(-0.5‰— 1.4‰) (Hoering, 1957) 明显高于土壤微生物活 动释放 (-48‰—-8‰) (Felix and Elliott, 2013; 2014)。因此,大气中 δ^{15} N-NO₃值已被用于追溯大 气中 NO, 的来源(Elliott et al., 2007; Elliott et al., 2009; Altieri et al., 2013)。但是由于大气中 NO₃ 形成过程中存在明显的¹⁵N 分馏(Walters and Michalski, 2016), 导致 δ^{15} N-NO₃ 值在定量 NO₂ 排放源的贡献量时存在较大的不确定性。

NO_x在大气中通过复杂的大气化学过程, 氧化成硝酸盐。白天,NO在大气中被过氧自 由基(RO₂)或臭氧(O₃)氧化成NO₂,NO₂ 光解生成NO和氧自由基(O)(反应式为: NO+RO₂/O₃→NO₂+O₂;NO₂+hv→NO+O;O+ O_{2(g)}→O_{3(g)})。

NO 释放到大气中后被 O₃和 RO_x氧化成 NO₂,此时 NO₂包含了 NO,O₃和 RO_x中的氧原 子。在光照条件下,NO₂会迅速光解生成 NO 和 O 自由基,O 自由基与 O₂生成了 O₃,NO 则再次 被 O₃和 RO_x氧化成 NO₂。根据前人的报道,RO_x 贡献给 NO₂的氧原子少于 5% (Michalski et al., 2012)。因此 δ^{18} O-NO₂ (δ^{18} O 表示为: [(18 O/ 16 O)_{样晶}/ (18 O/ 16 O)_{标准}-1]×1000‰)值与 O₃的 δ^{18} O-O₃值 (90‰—120‰, Thiemens and Jackson, 1990) 接近。NO₂ 被羟基自由基(·OH)进一步氧化成 HNO₃(NO₂+·OH → HNO₃)。

由于该路径引入了·OH 中的氧原子(δ^{18} O-OH 值为-89.5‰—-45.0‰, Michalski et al., 2012),因此 NO₂+·OH 路径生成的 δ^{18} O-HNO₃值 (52.8‰—67.8‰, Walters and Michalski, 2016) 明显低于 O₃的 δ^{18} O-O₃值。

晚上, NO₂ 被 O₃ 氧化成三氧化氮(NO₃), NO₂ 与 NO₃ 进一步生成 N₂O₅ (反应式为 NO₂+O₃ \rightarrow NO₃+O₂; NO_{3(g)}+NO_{2(g)} \rightarrow N₂O_{5(g)})。

NO₃ 与挥发性有机物(VOCs)反应生成 HNO₃, N₂O₅在颗粒表面水解生成HNO₃(NO₃+ VOCs \rightarrow HNO₃; N₂O₅+H₂O \rightarrow 2HNO_{3(aq)})。

在海洋大气中,卤素参与的二次硝酸盐的形成也不能忽略($N_2O_3+Cl^- \rightarrow NO_3^-+ClNO_2$)。

由于NO₃和五氧化二氮(N₂O₅)的氧原子 主要来源于NO₂和O₃,理论上 δ^{18} O-NO₃和 δ^{18} O-N₂O₅的值由 δ^{18} O-NO²值和 δ^{18} O-O₃值决定。依据前人的研究(Walters and Michalski, 2016), NO₃+VOCs路径生成的 δ^{18} O-HNO₃值与 δ^{18} O-NO₃ 相同。而N₂O₅+H₂O路径生成HNO₃过程中引入了 H₂O(δ^{18} O-H₂O=-36‰-4‰)的氧原子,N₂O₅+H₂O路径生成 δ^{18} O-HNO₃值要低于 δ^{18} O-N₂O₅值。 基于不同路径生成的 δ^{18} O-HNO₃值不同,大气 中 δ^{18} O-NO₃值也被广泛用于示踪大气中硝酸盐的 形成路径(Michalski et al., 2012; Altieri et al, 2013; Walters and Michalski, 2016)。

东沙岛位于中国南海东北部,岛屿面积约 1.74 km², 属热带季风气候, 年均温度 25℃。东沙 岛人为活动较少,大气污染物主要是外源输入。 对东沙岛珊瑚研究发现,大气长距离传输和沉降 到东沙岛海域的活性氮已直接影响了珊瑚中的氮 含量和氮同位素组成(Ren et al., 2017)。对东 沙岛雨水中硝酸盐浓度和氮氧同位素分析认为秋 冬季的煤燃烧是东沙岛降雨中硝酸盐的主要来源 (Yang et al., 2014)。然而, 对东沙岛春季气 溶胶硝酸盐沉降通量和硝酸盐氮氧同位素组成的 研究还未有报道。通过对南海周边地区大气氮沉 降通量和气团后向轨迹以及南海初级生产力的分 析, Kim et al. (2014)认为大气氮沉降是南海上 层海洋氮的主要来源之一。本研究采集了东沙岛 春季 TSP 样本,分析了硝酸盐的浓度及其氮氧同 位素组成,以期量化硝酸盐的干沉降通量,硝酸 盐的形成路径及其来源,为东沙岛的生态环境保 护提供数据支持。

1 材料与方法

1.1 样品采集和数据分析

2013 年 3 月 5 日至 2013 年 5 月 31 日, 用大 流量 TSP 采样器(采样流速为 1.05 m³·min⁻¹)和 Whatman 41 纤维滤膜在中国南海东沙岛采集了 86 个 TSP 样品,每个样本的采样时长为 24 h。剪取 1/8 张滤膜,置于 50 mL 干净的离心管中,加入 15 mL Milli-Q 水(18.2 Ω),超声震荡 30 min, 静置 5 min,用 0.22 μ m 滤膜过滤。重复过滤 3 次 后,用 5 mL Milli-Q 水清洗过滤器,将所有过滤 后的溶液混合至 50 mL 干净的离心管,于-20℃冰 箱保存至化学分析。

硝酸盐浓度采用化学发光法测定,参考 Braman and Hendrix (1989)和王燕等(2011)。 硝酸盐氮氧同位素用"反硝化细菌法"测定 (Sigman et al., 2001; Casciotti et al., 2002)。 硝酸盐氮氧同位素值校准用国际同位素标 准 USGS34 (δ^{15} N=-1.8‰, δ^{18} O=-28‰), USGS32 (δ^{15} N=180‰, δ^{18} O=25.7‰), USGS35 (δ^{18} O=57‰)和 IAEA-N3 (δ^{15} N=4.7‰, δ^{18} O= 25.6‰) 来校准。分析仪器型号为 Gasbench-IRMS (Delta V advantage, ThermoFisher), δ^{15} N-NO₃和 δ^{18} O-NO₃的分析精度分别为 δ^{15} N=±0.2‰和 δ^{18} O= ±0.5‰。详细分析步骤, 参考 Luo et al. (2019)和 Luo et al. (2021)。

1.2 不同路径生成 δ¹⁸O-HNO₃ 值

根据前人的研究,假设 NO_x-O₃ 之间的氧同位 素平衡分馏已实现,则 δ^{18} O-NO₂ 可以通过下式计 算(Walters and Michalski, 2016):

 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_2(\infty) = 1000 \times [({}^{18}\alpha_{\text{NO}_2/\text{NO}} - 1) \times (1 - f_{\text{NO}_2})] \div [(1 - f_{\text{NO}_2}) + ({}^{18}\alpha_{\text{NO}_2/\text{NO}} \times f_{\text{NO}_2})] + \delta^{18}\text{O}-\text{NO}_x$ (1) 式中: f_{NO_2} 是 NO₂ 与 NO_x 的比值, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_x$ 的值 被假设为 117‰±5‰, ${}^{18}\alpha_{XY}$ 是温度的函数。 ${}^{18}\alpha_{XY}$ 可依据下式计算:

 $1000 \times ({}^{18}\alpha_{XY} - 1) = (A \div T^4) \times 10^{10} + (B \div T^3) \times 10^8 + (C \div T^2) \times 10^6 + (D \div T) \times 10^4$ (2) 式中: X和Y分别为NO和NO₂。T为环境温度,

A、B、C和D分别对应取值为-0.04129、1.1605、-1.8829和0.74723。

根据质量守恒, NO₂+·OH(P_{.OH})路径生成的 HNO₃的 δ^{18} O-HNO₃的值可根据下式计算:

$$\delta^{18}\text{O-HNO}_{3} = \frac{2}{3} \times \delta^{18}\text{O-NO}_{2} + \frac{1}{3} \times \delta^{18}\text{O-OH}$$
(3)
$$\delta^{18}\text{O-OH} = \delta^{18}\text{O-H}_{2}\text{O}_{(g)} + 1000 \times ({}^{18}\alpha_{X/Y} - 1)$$
(4)

式中: δ^{18} O-H₂O_(g)是东沙岛大气中水蒸气的氧同位 素值,是大气降雨雨水中 δ^{18} O-H₂O_(l)值(-6‰— 0‰)的函数(Michalski et al., 2012);

 δ^{18} O-H₂O₍₁₎- δ^{18} O-H₂O_(g)=-7.685+6.7123×1000÷ T-1.6664×10⁶÷T²+0.35041×10⁹÷T³ (5) ¹⁸α_{XY}中, X和Y分别为·OH和H₂O_(g), 对应的计 算公式 (2)中A=2.1137, B=-3.8026, C=2.5653, D=0.5941。

 $N_2O_5+H_2O(P_{N_2O_5})$ 路径生成的HNO₃的 $\delta^{18}O-HNO_3$ 的值可根据下式计算:

 δ^{18} O-HNO₃= $\frac{5}{6}$ × δ^{18} O-N₂O₅+ $\frac{1}{6}$ × δ^{18} O-H₂O₍₁₎= $\frac{5}{6}$ × (δ^{18} O-NO₂+1000×($^{18}\alpha_{XY}$ -1))+ $\frac{1}{6}$ × δ^{18} O-H₂O₍₁₎ (6) 式中: *X*和 *Y*分别为N₂O₅和 NO₂,对应的*A*= -0.54163,*B*=0.13073,*C*=1.2377和*D*=-0.1272。 δ^{18} O-H₂O₍₁₎为降雨中氧同位素值(-6‰-0‰)。

NO₃+VOCs(P_{NO3})路径生成的HNO₃的 δ^{18} O-HNO₃的值可根据下式计算:

$$\delta^{18}\text{O-HNO}_3 = \delta^{18}\text{O-NO}_3 = \delta^{18}\text{O-NO}_2 + 1000 \times (^{18}\alpha_{XY} - 1)$$
(7)

式中: *X*和 *Y*分别为 NO₂和 NO₃,对应的*A*= 1.03163,*B*=-1.38703,*C*=0.24875和*D*=0.3082。

 $N_2O_5+Cl^{-}(P_{N_2O_5+Cl^{-}})$ 路径生成的HNO₃的 $\delta^{18}O-$ HNO₃的值可根据下式计算:

 δ^{18} O-HNO₃= δ^{18} O-N₂O₅= δ^{18} O-NO₂+1000×($^{18}\alpha_{XY}$ -1) (8) 式中: X和Y分别为N₂O₅和NO₂,对应的A=

-0.54136, B=0.13073, C=1.2477和D=-0.1272。

1.3 气团后向轨迹模型

为了分析东沙岛气溶胶硝酸盐的潜在来源, 利用美国国家海洋与大气管理局空气资源实验 站(NOAA ARL)开发的混合单粒子拉格朗日 积分轨道模型(Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory, HYSPLIT)模拟了到达 东沙岛初始海拔高度 200 m, 回追轨迹时间 3 d (72 h)的气团后向轨迹。详细的 HYSPLIT 模型 分析参考 NOAA 大气资源实验室(http://www.arl. noaa.Gov/index.php)。

1.4 贝叶斯混合模型

贝叶斯混合模型(SIAR)可以用于明确不同 来源 NO₃的贡献比例,并可明确纳入与多个来源 和测量同位素特征相关的不确定性。详细的 SIAR 模型方法参考(https://rdrr.io/cran/siar/)的描述。 具有 *k* 源贡献的 *J* 同位素贝叶斯 *N* 混合物的模型 公式如下:

 $Y_i \sim N\left(\rho_i^T \left(S_i + C_i\right), \Sigma\right) \tag{9}$

$$S_{ik} \sim N\left(\mu_k^s, \sum_k^s\right) \tag{10}$$

$$C_{ik} \sim N\left(\mu_{k}^{c}, \sum_{k}^{c}\right) \tag{11}$$

$$\varepsilon_i \sim N(0, \Sigma)$$
 (12)

式中: Y_i 是混合物 *i* 同位素值的 *J* 矢量,混合物 *i* 中同位素 *J* 的同位素测量值,*S_{ik}* 是源 *k* 上混合物 *i* 同位素源值的 *J* 矢量,*C_{ik}* 是源 *k* 上混合物 *i* 的营养富集因子值的 *J* 矢量,*c_i* 是具有协方差矩阵的混合物 *i* 的残差项的 *J* 向量。

根据前人的研究(Luo et al., 2020; Luo et al., 2021), 不同路径生成的 HNO₃ 对 TSP 中 NO₃ 的 相对贡献计算公式如下:

 $\delta^{18}\text{O-NO}_{3(1\text{SP})} = f_{(1)} \times \delta^{18}\text{O-HNO}_{3(1)} + f_{(2)} \times \delta^{18}\text{O-}$ HNO₃₍₂₎+ $f_{(3)} \times \delta^{18}\text{O-HNO}_{3(3)} + f_{(4)} \times \delta^{18}\text{O-HNO}_{3(4)}$ (13)

$$f_{(1)} + f_{(2)} + f_{(3)} + f_{(4)} = 1$$
(14)

式中: δ^{18} O-HNO₃₍₁₎、 δ^{18} O-HNO₃₍₂₎、 δ^{18} O-HNO₃₍₃₎ 和 δ^{18} O-HNO₃₍₄₎分别代表NO₂+·OH、NO₃+VOCs、 N₂O₅+H₂O和N₂O₅+Cl⁻途径生成的 δ^{18} O-HNO₃值。 $f_{(1)}$ 、 $f_{(2)}$ 、 $f_{(3)}$ 和 $f_{(4)}$ 分别是上述四种途径对TSP中 NO₃⁻的相对贡献,通过SIAR模型计算。

1.5 干沉降通量

硝酸盐干沉降通量(F)计算公式如下:

$$F = C \times V \tag{15}$$

式中: *C*是 TSP 中硝酸盐的浓度, *V*是气溶胶干 沉降速率。由于 *V*是气溶胶粒径(粒径大小)、 气象参数(风速)和下垫面的函数(Duce et al., 1991)。因此 *V*的变化范围高达3个数量级 (Hoppel, 2002)。根据前人的研究,海洋气溶胶 中硝酸盐主要分布在粗颗粒中(2.5—10 μ m, Hsu et al., 2014)。基于前人的研究,本研究中将硝 酸盐的沉降速率假设为 1.0 cm·s⁻¹ (Duce et al., 1991; Hoppel, 2002)。

2 结果与讨论

2.1 东沙岛春季NO,浓度变化特征

东沙岛春季 TSP 中 NO₃ 平均浓度为(2.6± 1.9)μg·m⁻³(0.1—9.6μg·m⁻³),该浓度与南海永 兴岛和台湾省山区春季 TSP 中 NO₃ 相近,明显低 于中国东部海域及其沿海城市气溶胶中 NO₃ 浓度 (表1),但是高于春季西北太平洋开阔海域 TSP 中硝酸盐的浓度(1.6μg·m⁻³,罗笠,2016)。硝 酸盐浓度从中国近岸到开阔大洋逐渐下降的趋势 表明人为源释放到大气中的硝酸盐及其前体经大 气向海洋传输过程通过干湿沉降逐渐从大气中移 除(Doney,2010)。

东沙岛春季 TSP 中 NO₃ 浓度在 3 月、4 月和 5 月分别为 (4.0±2.0) μ g·m⁻³ (0.2—9.6 μ g·m⁻³), (2.9±1.7) μ g·m⁻³ (0.2—6.8 μ g·m⁻³) 和 (1.2± 0.6) μ g·m⁻³ (0.1—3.2 μ g·m⁻³), 呈现逐渐下降的 趋势(图1)。东沙岛春季 TSP 中 NO₃ 浓度的 月间变化与以下因素有关。一方面,东沙岛的降 雨量从 3 月的 17.5 mm 增至 5 月的 141.2 mm (表 2),随着降雨量逐月增加,TSP 中 NO₃ 浓度逐月 下降(图1)。东沙岛 3 月、4 月和 5 月的降雨量 与 TSP 中 NO₃ 浓度呈明显的负相关性(R^2 =0.99) 表明降雨对颗粒硝酸盐的有明显的移除作用。此 198

地球环境学报

外,徐敏(2015)对比分析降雨期气溶胶硝酸盐 浓度和非降雨期气溶胶硝酸盐浓度发现,降雨期间 气溶胶硝酸盐的浓度明显低于非降雨期。另一方 面,气团后向轨迹显示(图2),3月和4月东沙 岛大气气团主要受到东北季风的影响,传输了中国 (不含港澳台地区)或者东部海域受人为活动影响强的气团至东沙岛,导致了东沙岛3月和4月 TSP中高的NO₃浓度。在5月,气团后向轨迹来 自于中国南海和西太平洋开阔海域,受人为源排放 影响小,TSP中NO₃浓度较低。

表 1 中国部分城市以及东部海域和南海春季气溶胶中 NO3 浓度 Tab. 1 Aerosol NO3 concentrations in some Chinese cities, eastern sea region and South China Sea during spring							
地点	经纬度	NO ₃ 浓度	采样类型	参考文献			
Location	Latitude and longitude	NO ₃ concentration/($\mu g \cdot m^{-3}$)	Sampling types	References			
东沙岛 Dongsha Island	20°42'N, 116°43'E	2.6 ± 1.9	TSP	本研究 (This study)			
上海 Shanghai	31°26'N, 121°57'E	11.50	TSP	Tao et al., 2014			
杭州 Hangzhou	30°29'N, 120°17'E	20.80 ± 11.12	TSP	Jin et al., 2021			
连云港 Lianyungang	34°60′N, 119°17′E	11.4	PM _{2.5}	陈程等, 2019 (Chen C et al., 2019)			
烟台 Yantai	37°45′N, 121°43′E	14	PM _{2.5}	刘童等, 2019 (Liu T et al., 2019)			
济州岛 Jeju Island	33°29′N, 126°16′E	5.3±2.9	TSP	Kundu et al., 2010			
北隍城岛 Beihuangcheng Island	38°24′N, 120°55′E	6.92±6.77	PM _{2.5}	Zong et al., 2017			
厦门 Xiamen	24°40′N, 118°00′E	5.45	PM _{2.5}	Zhang et al., 2012			
舟山 Zhoushan	29°57′N, 122°02′E	7.3	PM _{2.5}	尹璐等, 2019 (Yin L et al., 2019)			
福州 Fuzhou	26°08'N, 119°03'E	19.25	PM _{2.5}	陈小霞等, 2021 (Chen X X et al., 2021)			
青岛 Qingdao	36°60′N, 120°19′E	12.66	PM _{2.5}	刘臻等, 2012 (Liu Z et al., 2012)			
天津 Tianjin	38°59'N, 117°20'E	12.58	PM _{2.5}	肖致美等, 2019 (Xiao Z M et al., 2019)			
彭佳屿岛 Pengjia Islet	25°63'N, 122°08'E	4.24 ± 3.07	TSP	罗笠等, 2017 (Luo L et al., 2017)			
东海 East China Sea	-	4.44	TSP	石金辉等, 2011 (Shi J H et al., 2011)			
黄海 Yellow Sea	-	5.3 ± 1.3	TSP	薛磊等, 2011 (Xue L et al., 2011)			
渤海 Bohai Sea	-	14.9±3.6	TSP	薛磊等, 2011 (Xue L et al., 2011)			
鹿林山(台湾) Mt. Lulin (Taiwan)	23°28'N, 120°52'E	2.31±1.75	TSP	Guha et al., 2017			
永兴岛(南海) Yongxing Island (South China Sea)	16°83′N, 12°33′E	2.19 ± 0.72	TSP	Xiao et al., 2015			

东沙岛春季的 NO₃⁻ 干沉降通量在 3 月、4 月 和 5 月 分 别 为 (55.7±27.9) μ mol·d⁻¹·m⁻², (40.4± 23.7) μ mol·d⁻¹·m⁻² 和 (16.7±8.4) μ mol·d⁻¹·m⁻²。假 设沉降到东沙岛海域的 NO₃⁻ 能全部转化为生物可 利用氮且全部用于生物固碳,根据 Redfield 比值 (C:N为106:16),春季东沙岛海域生物固碳速 率为(110.6±55.7)—(369.0±184.8) μmol·d⁻¹·m⁻²(以 C计,余同)。对于海域而言,大气沉降输入的 活性氮是外源活性氮,那么转化代表了海洋新生 产力。前人研究显示,南海春季的新生产力的固 碳速率为 70—260 mg·d⁻¹·m⁻² (Chen, 2005)。 春季 NO₃⁻ 干沉降贡献了东沙岛海域春季新生产力 的 0.1%—15.1%,直接影响了表层海洋生态系统 的氮循环过程 (Ren et al., 2017)。假设南海北部 海域面积为 1.2×10^6 km²,则春季 NO₃⁻ 干沉降引起 的南海北部每天约吸收 CO₂ 的量为 1.3×10^5 — $1.3 \times$ 10^7 kg。从海洋碳排放的角度分析,大气沉降到海 洋的活性氮是海洋吸收大气 CO₂的驱动因素之一, 有助于海洋 CO₂ 增汇。



图 1 东沙岛 2013 年春季 NO₃ 平均浓度(橙色)与 降雨量(深青)

Fig. 1 The average concentrations of NO_3^- (orange) and rainfall (deep green) in spring, 2013 on Dongsha Island

表 2 东沙岛春季各月份气象数据 Tab. 2 Spring meteorological data by months for Dongsha Island China					
E //	2日	A E	<u>ج</u> H		
月饭	5月	4 月	5月		
Months	Mar.	Apr.	May		
气温	23.9	26.2	27.9		
Temperature / °C			27.9		
降雨量	17.5	56.1	141.2		
Precipitation/mm					
日照时数(海南省) Day length (Hainan Province)/(h·d ⁻¹)	12.0	12.6	13.1		

2.2 硝酸盐氧同位素示踪硝酸盐形成路径

NO_x在大气中被不同的路径氧化成硝酸 盐。由于不同氧化路径所参与的氧化剂不同, 导致不同路径生成的 NO₃ 的氧同位素组成不同 (Michalski et al., 2012)。因此, 硝酸盐氧同位 素广泛用于研究大气中 NO₃ 的形成路径 (Altieri et al., 2013; Luo et al., 2020; Luo et al., 2021)。本研究估算东沙岛春季 NO₂+·OH 路径生 成的 δ^{18} O-HNO₃值为51.6‰—64.3‰, N₂O₅+H₂O 和NO₃+VOCs路径生成的 δ^{18} O-HNO₃值分别为 95.0‰—108.9‰和96.7‰—111.9‰(图3a)。 由于东沙岛属于典型海洋环境,卤素参与的NO₃ 形成不能忽略(Stark et al., 2007),本研究估算 的东沙岛N₂O₅+Cl⁻路径生成的 δ^{18} O-HNO₃值最 高,为115.2‰—130.7‰。

东沙岛春季 TSP 中 δ^{18} O-NO, 值的变化范围 为53.7‰-86.2‰,平均值为74.2‰±7.8‰(图 3b), 与永兴岛(Xiao et al., 2015)和台湾(Guha et al., 2017)相近,低于大多数中国北方城市如石 家庄(79.7‰±8.2‰)和北京(84.8‰±12.4‰) 等地春季 TSP 中 δ^{18} O-NO, 值 (Luo et al., 2020; Luo et al., 2021), 接近于广州(72.7‰±7.0‰) 和武汉(74.4‰±10.7‰)等部分南方城市春季 TSP 中 δ^{18} O-NO₃ 值(Zong et al., 2020)。东沙 岛春季 TSP 中 δ^{18} O-NO₃在3月(76.1‰±3.8‰) 和4月(79.1‰±5.6‰)明显高于5月(67.0‰± 7.5‰)的值。这表明东沙岛3月和4月 NO3的 主要形成路径与5月不同。基于观测的 TSP 中 δ^{18} O-NO⁻ 值和估算的不同 NO⁻ 形成路径的 δ^{18} O-HNO₃值,利用贝叶斯同位素混合模型计算了 不同 NO 形成路径对 TSP 硝酸盐的贡献。模型 结果显示(图4):NO₂+·OH 路径是东沙岛春 季 NO₃ 的主要形成路径, 贡献了 56.7% — 80.2% 的 NO₃,该贡献远高于春季中国北方城市石家庄 (40%—60%, Luo et al., 2021) 和北京(45%— 62%, Luo et al., 2020) NO₂+·OH 路径对 NO₃ 的 贡献量。NO₂+·OH 路径对 NO₃ 的贡献量与日照时 数和太阳辐射强度有关。东沙岛靠近赤道,光照强 且日照时数较长(东沙岛日照时数尚未有报道, 选用与其纬度相近的海南省同年数据作为参考, 表2),北京和石家庄位于40°N 左右,春季光照 强度和日照时数比东沙岛短。·OH 是光解产物, 大气中·OH 的生成速率与光照强度和时长存在 明显的正相关性(Heard and Pilling, 2003)。春 季东沙岛光照强度高,日照时数长,有利于 NO₂+ ·OH 路径生成 HNO₃。此外, 5月 NO₂+·OH 路径 对 NO₃ 的贡献量(80.2%)高于3月(62.8%) 和4月(56.7%),这也与温度和日照时长有关 (表1)。



图 2 采样点位(a)以及 2013 年 3 月(b)、4 月(c)和 5 月(d) 气团后向轨迹图 Fig. 2 Sampling location(a), air mass backward trajectories in Mar. (b), Apr. (c) and May(d) in 2013 on Dongsha Island



图 3 估算 4 条 NO₃ 生成途径的 δ^{18} O- δ^{15} N 分布图(黑色矩形)(a) 与东沙岛 2013 年春季各月 TSP 中 δ^{18} O-NO₃ 平均值(b) Fig. 3 Calculated distributions of δ^{18} O- δ^{15} N compositions(black rectangle) for four NO₃ production pathways (a) and the average values of δ^{18} O-NO₃ in TSP in spring, 2013 on Dongsha Island (b)

NO₃+VOCs 路径贡献了春季 TSP 中 NO₃ 的 14.0%—26.4%,贡献量明显低于石家庄(30%— 43%,Luo et al., 2021)和北京(32%—40%, Luo et al., 2020)。O₃自由基易光解,长时间的 日照不利于 NO₃+VOCs 路径生成 NO₃。春季北 京和石家庄的日照时数短于东沙岛,这解释了东 沙岛 NO₃+VOCs 路径生成 NO₃ 低于北京和石家 庄。Alexander et al. (2009)模型结果显示东沙岛 二甲基硫化物 (DMS) 或碳氢化合物 (HC)路 径 (NO₃+DMS/HC) 对大气 NO₃ 的年均贡献范围 约 20%,这与本研究估算的 NO₃+VOCs 的贡献量 (23.0%±0.7%) 接近 (图 4)。N₂O₅+H₂O 路径对 东沙岛 TSP 中 NO₃ 的相对贡献为 3.2%—8.3%, 明显低于中国 (不含港澳台地区) (22%—65%, Alexander et al., 2009)。在海洋大气中,卤素参 与的硝酸盐形成路径也是海洋大气中硝酸盐的形成 路径之一(Savarino et al., 2013)。估算的结果显 示 N_2O_5+Cl 路径贡献了东沙岛春季 TSP 中 2.7%— 6.5% 的 NO_3 生成,远低于极地地区卤素相关路 径对硝酸盐生成的贡献(Morin et al., 2008)。 一方面, N_2O_5 的前体物 NO_3 易光解,另一方面 N_2O_5 热不稳定,易热分解(葛忠学等, 1998)。 东沙岛春季温度高和日照时数长(表1),不利于 N_2O_5 有关的路径生成 NO_3 。



2.3 硝酸盐氮同位素组成

由于不同排放源释放的 δ^{15} N-NO_x值不同(图 5a),大气中 δ^{15} N-NO₃⁻值在早期的研究中用于 定性描述大气中的NO₃⁻来源(Jickells et al., 2013)。尽管NO_x在大气中被氧化成NO₃⁻的过 程中会产生¹⁵N分馏,但直到2015年才从理论 上计算了不同路径生成NO₃⁻所对应的¹⁵N分馏 系数(Walters et al., 2015a)。依据Walters et al. (2015a)的研究,N₂O₅和NO₃路径生成HNO₃ 过程中的¹⁵N分馏系数 ϵ N_{N₂O₅和 ϵ N_{NO3}计算公式 如下:}

$$\varepsilon N_{N_2 \Omega_c} = 1000 \times ({}^{15} \alpha_{N_2 \Omega_c / N \Omega_2} - 1)$$
(16)

$$eN_{NO_3} = 1000 \times ({}^{15}\alpha_{NO_3/NO_2} - 1)$$
 (17)

式中: ${}^{15}\alpha_{N_2O_5/NO_2}$ 和 ${}^{15}\alpha_{NO_3/NO_2}$ 分别代表 N_2O_5 和 NO_2 以及 NO_3 和 NO_5 之间的分馏因子,是温度的函数。

$$1000 \times ({}^{15}\alpha_{X/Y} - 1) = (A \div T^4) \times 10^{10} + (B \div T^3) \times 10^8 +$$

$$(C \div T^2) \times 10^6 + (D \div T) \times 10^4$$
 (18)

式中:当计算 $\epsilon N_{N_2O_5}$ 时, $A \ B \ C 和 D 分别为:$ 0.69398、-1.9859、2.3876 和 0.16308;当计算 ϵN_{NO_5} 时, $A \ B \ C 和 D 分别为: -2.7193 \ 3.6759 \ -0.92418 和 0.54189 (Walters et al., 2015a)。$



图 5 不同 NO_x 来源的氮同位素值(a)和 2013 年东沙岛春季 TSP 中 δ^{15} N-NO₃ 平均值(b) Fig. 5 Values of δ^{15} N-NO_x from different NO_x emission sources (a) and the average values of δ^{15} N-NO₃ in TSP in spring 2013 on Dongsha Island (b)

本研究估算的 $N_2O_5+H_2O/Cl^{-}$ 和 NO_3+VOCs 路径生成 NO_3^{-} 过程中的¹⁵N分馏系数在3月为25.2‰—26.6‰和-18.0‰—-17.8‰,4月为24.9‰—26.3‰和-18.3‰—-17.9‰,5月为24.6‰—25.9‰和-18.2‰—-17.8‰。该估算值与前人在北京和杭州等地估算的春季 $N_2O_5+H_2O/Cl^{-}$ 和 NO_3+VOCs 路径引起的¹⁵N分馏值相似(Wang et al., 2016; Jin et al., 2021)。结合4种不同路径生成的硝酸盐的相对贡献(图4),估算东沙岛 NO_x 形成颗粒 NO_3^{-} 过程中总的¹⁵N分馏系数为-2.0‰—0‰。

东沙岛 δ¹⁵N-NO₃ 的春季变化范围为 -6.7‰-0.7‰,平均值为-1.5‰±1.2‰(图 5b)。其中 3月、4月和5月分别为-2.1‰±0.9‰, -1.4‰± 1.4‰和-1.1‰±1.1‰,呈逐月升高趋势。其中, $3 月 \delta^{15}$ N-NO₃值与5月存在显著差异。东沙岛 春季 TSP 中 δ^{15} N-NO₃ 值远低于渤海北隍城岛 (6.8‰±4.2‰, Zong et al., 2017)、韩国济州岛 (9.4‰±2.8‰, Kundu et al., 2010) 以及中国台 湾(-0.3‰±3.3‰, Guha et al., 2017)等地区的3 月和4月气溶胶中 δ^{15} N-NO₃值。尽管3月和4 月,气团后向轨迹显示东沙岛的气团经过了渤海 (北隍城岛)和黄海(济州岛)以及东海(台湾 省),逐渐降低的 δ^{15} N-NO₃值表明NO,在大气 传输过程中产生了¹⁵N分馏,富¹⁵N的NO₃优先 沉降(罗笠, 2016)。5月东沙岛 δ^{15} N-NO₃值 (-1.1‰±1.1‰) 与南海永兴岛(-0.6‰±1.5‰) (Xiao et al., 2015) 5月的 δ^{15} N-NO₃值接近,表 明南海5月大气中NO,受陆地人为源的影响较 小。此外, Joyce et al. (2022)研究发现硝酸烷基 酯 (RONO₂)是开阔大洋中大气硝酸盐的来源, 但对于受陆地源影响的海域, RONO₂则对大气硝 酸盐贡献很少。在东沙岛 5 月气团后向轨迹表示 该月主要来源于海洋源,但 δ^{15} N-NO₃值在 5 月略 高于 3 月和 4 月,且明显高于 δ^{15} N-RONO₂,表明 RONO₂在东沙岛大气中硝酸盐的贡献小。

联合不同排放源释放的¹⁵N-NO_x值(图 5a)、 不同月份 TSP 中 δ^{15} N-NO₃值(图 5b)和估算的 不同月份 NO_x形成颗粒 NO₃ 过程中总的¹⁵N 分馏 系数,利用贝叶斯混合模型估算得到的不同排放 源对东沙岛 TSP 中 NO₃ 的相对如图 6 所示。人为 源(化石燃料燃烧和生物质燃烧)贡献了东沙岛 春季 TSP 中 52%—66% 的 NO₃,是最主要的来 源。自然源(闪电和土壤微生物活动释放)贡献 了 TSP 中 34%—48% 的 NO₃。



图 6 不同排放源对东沙岛 TSP 中气溶胶 NO₃ 的相对贡献 Fig. 6 The fractional contributions of different NO_x emission sources to NO₃ in TSP

3 结论

(1) 东沙岛春季 TSP 中 NO₃ 浓度在 3—5 月 呈逐月下降趋势,这与春季东沙岛气团来源和降 雨量有关。

(2) 东沙岛春季 TSP 中 δ¹⁸O-NO₃⁻ 值在 3 和
4月明显高于 5月,表明 3月和 4月 NO₃⁻ 的主要形成路径不同于 5月。3月和 4月 NO₂+·OH路径对中国东沙岛春季 TSP 中 NO₃⁻ 的贡献
(56.7% — 62.8%)明显低于 5月 NO₂+·OH路径的贡献(80.2%)。NO₃+VOCs 和 N₂O₅+H₂O/Cl⁻路径在 3月和 4月对中国东沙岛春季 TSP 中 NO₃⁻
的贡献(37.2% — 43.3%)高于 5月(19.8%)。

(3)东沙岛春季 N₂O₅+H₂O/Cl⁻和 NO₃+VOCs
路径生成 NO₃⁻过程中的¹⁵N分馏系数分别为
24.6‰ — 26.6‰ 和 -18.4‰ — -17.8‰。春季东沙岛 TSP 中 δ¹⁵N-NO₃⁻值呈逐月递增趋势,这与其来源和形成过程中的¹⁵N 分馏有关。

参考文献

- 陈 程,张 丽,姚 瑶,等.2019. 连云港春季 PM_{2.5} 中 主要水溶性无机离子污染特征及来源解析 [J]. 环境监 控与预警, 11(6): 41–46. [Chen C, Zhang L, Yao Y, et al. 2019. Pollution characteristics and source apportionment of water soluble inorganic ions in PM_{2.5} in Lianyungang City during spring [J]. *Environmental Monitoring and Forewarning*, 11(6): 41–46.]
- 陈小霞, 卢登峰, 金致凡. 2021. 离子色谱法同时测定福 州大气 PM_{2.5} 中无机阴离子和有机酸的研究 [J]. *福 建分析测试*, 30(2): 1–5. [Chen X X, Lu D F, Jin Z F. 2021. Simultaneous determination of inorganic anions and organic acids in atmospheric PM_{2.5} in Fuzhou by ion chromatography [J]. *Fujian Analysis & Testing*, 30(2): 1–5.]
- 葛忠学,杜渭松,宁斌科,等.1998. 电化学生产五氧化
 二氮的研究进展 [J]. 火炸药学报,21(2):55-57. [Ge Z X, Du W S, Ning B K, et al. 1998. Advance in the electrochemical production of dinitrogen pentoxide [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 21(2): 55-57.]
- 刘 童, 王晓军, 陈 倩, 等. 2019. 烟台市环境受体
 PM_{2.5} 四季污染特征与来源解析 [J]. *环境科学*, 40(3):
 1082-1090. [Liu T, Wang X J, Chen Q, et al. 2019.
 Pollution characteristics and source apportionment of

ambient PM_{2.5} during four seasons in Yantai City [J]. Environmental Science, 40(3): 1082-1090.]

- 刘 臻,祁建华,王 琳,等.2012. 青岛大气气溶胶水 溶性无机离子的粒径分布特征 [J]. *中国环境科学*, 32(8): 1422–1432. [Liu Z, Qi J H, Wang L, et al. 2012. Particle size distribution of water-soluble inorganic ions of atmospheric aerosol in Qingdao [J]. *China Environmental Science*, 32(8): 1422–1432.]
- 罗 笠,高树基,肖化云,等. 2017. 台湾彭佳屿岛春季
 TSP 中水溶性离子源解析 [J]. 中国环境科学, 37(12):
 4452-4459. [Luo L, Gao S J, Xiao H Y, et al. 2017.
 Source apportionment of water-soluble ions in spring TSP of Pengjia Islet, Taiwan [J]. *China Environmental Science*, 37(12): 4452-4459.]
- 罗 笠. 2016. 中国东部陆架海与西北太平洋春季气溶胶中 不同形态氮的空间分布及氮氧同位素应用 [D]. 厦门: 厦门大学. [Luo L. 2016. Nitrogen speciation and stable nitrogen and oxygen isotopic compositions of maritime aerosol in spring over the continental shelf sea in eastern China and the Northwest Pacific Ocean [D]. Xiamen: Xiamen University.]
- 石金辉,张 云,高会旺,等. 2011. 东海大气气溶胶的化 学特征及来源 [J]. *环境科学学报*, 31(8): 1750–1756, 1758, 1757. [Shi J H, Zhang Y, Gao H W, et al. 2011. Characteristics and sources of atmospheric aerosols over the East China Sea [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 31(8): 1750–1756, 1758, 1757.]
- 王 燕,刘素美,任景玲,等. 2011. 化学发光法测定天然 水体中低浓度硝酸盐和亚硝酸盐的含量 [J]. 海洋科 学,35(5): 95-99. [Wang Y, Liu S M, Ren J L, et al. 2011. Chemiluminescent measurement of low concentrations of nitrate and nitrite [J]. *Marine Sciences*, 35(5): 95-99.]
- 肖致美,徐 虹,李 鹏,等. 2019. 天津市典型区域 PM_{2.5}中水溶性离子污染特征 [J]. *环境科学研究*, 32(8): 1324–1332. [Xiao Z M, Xu H, Li P, et al. 2019. Characterization of water-soluble ions in typical regional PM_{2.5} in Tianjin City [J]. *Research of Environmental Sciences*, 32(8): 1324–1332.]
- 徐敏. 2015. 南昌市 PM_{2.5} 中硫酸盐和硝酸盐的分布特 征与形成机制 [D]. 南昌:南昌大学. [Xu M. 2015. The sulfate and nitrate distribution characteristics and formation mechanism of PM_{2.5} in Nanchang [D]. Nanchang: Nanchang University.]

地球环境学报

- 薛 磊,张洪海,杨桂朋. 2011. 春季黄渤海大气气溶胶 的离子特征与来源分析 [J]. *环境科学学报*, 31(11): 2329-2335. [Xue L, Zhang H H, Yang G P. 2011. Characteristics and source analysis of atmospheric aerosol ions over the Yellow Sea and the Bohai Sea in spring [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 31(11): 2329-2335.]
- 尹 璐, 董敏丽, 任芮芮, 等. 2019. 舟山市环境空气 PM_{2.5} 及水溶性离子污染特征分析 [J]. *环境化学*, 38(3): 556-564. [Yin L, Dong M L, Ren R R, et al. 2019. Characteristics of PM_{2.5} and water-soluble ions in ambient air in Zhoushan [J]. *Environmental Chemistry*, 38(3): 556-564.]
- 张海龙. 2014. 中国新能源发展研究 [D]. 长春: 吉林大学. [Zhang H L. 2014. Research on new energy development in China [D]. Changchun: Jilin University.]
- 张修峰,李传红. 2008. 大气氮湿沉降及其对惠州西湖水体 富营养化的影响 [J]. *中国生态农业学报*, 16(1): 16–19. [Zhang X F, Li C H. 2008. Wet deposition of atmospheric nitrogen and its eutrophication effect on Xihu Lake, Huizhou City [J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 16(1): 16–19.]
- Alexander B, Hastings M G, Allman D J, et al. 2009. 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*, 9(14): 5043–5056.
- Altieri K E, Hastings M G, Gobel A R, et al. 2013. Isotopic composition of rainwater nitrate at Bermuda: the influence of air mass source and chemistry in the marine boundary layer [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118(19): 11304–11316.
- Braman R S, Hendrix S A. 1989. Nanogram nitrite and nitrate determination in environmental and biological materials by vanadium () reduction with chemiluminescence detection [J]. *Analytical Chemistry*, 61(24): 2715–2718.
- Casciotti K L, Sigman D M, Hastings M G, et al. 2002. Measurement of the oxygen isotopic composition of nitrate in seawater and freshwater using the denitrifier method [J]. *Analytical Chemistry*, 74(19): 4905–4912.
- Chen Y L L. 2005. Spatial and seasonal variations of nitratebased new production and primary production in the South China Sea [J]. *Deep Sea Research Part I : Oceanographic*

Research Papers, 52(2): 319-340.

- Doney S C. 2010. The growing human footprint on coastal and open-ocean biogeochemistry [J]. *Science*, 328(5985): 1512–1516.
- Duce R A, Liss P S, Merrill J T, et al. 1991. The atmospheric input of trace species to the world ocean [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 5(3): 193–259.
- Elliott E M, Kendall C, Boyer E W, et al. 2009. Dual nitrate isotopes in dry deposition: utility for partitioning NO_x source contributions to landscape nitrogen deposition [J]. *Journal of Geophysical Research*, 114(G4): G04020. DOI: 10.1029/2008JG000889.
- Elliott E M, Kendall C, Wankel S D, et al. 2007. Nitrogen isotopes as indicators of NO_(x) source contributions to atmospheric nitrate deposition across the midwestern and northeastern United States [J]. *Environmental Science & Technology*, 41(22): 7661–7667.
- Felix J D, Elliott E M, Shaw S L. 2012. Nitrogen isotopic composition of coal-fired power plant NO_x : influence of emission controls and implications for global emission inventories [J]. *Environmental Science & Technology*, 46(6): 3528–3535.
- Felix J D, Elliott E M. 2013. The agricultural history of humannitrogen interactions as recorded in ice core δ^{15} N-NO₃⁻ [J]. *Geophysical Research Letters*, 40(8): 1642–1646.
- Felix J D, Elliott E M. 2014. Isotopic composition of passively collected nitrogen dioxide emissions: vehicle, soil and livestock source signatures [J]. *Atmospheric Environment*, 92: 359–366.
- Guha T, Lin C T, Bhattacharya S K, et al. 2017. Isotopic ratios of nitrate in aerosol samples from Mt. Lulin, a high-altitude station in central Taiwan [J]. Atmospheric Environment, 154: 53-69.
- Heard D E, Pilling M J. 2003. Measurement of OH and HO₂ in the troposphere [J]. *Chemical Reviews*, 103(12): 5163-5198.
- Heaton T H E. 1990. ¹⁵N/¹⁴N ratios of NO_x from vehicle engines and coal-fired power stations [J]. *Tellus B*, 42(3): 304-307.
- Hoering T. 1957. The isotopic composition of the ammonia and the nitrate ion in rain [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 12(1/2): 97–102.

Hoppel W A, Frick G M, Fitzgerald J W. 2002. Surface source

function for sea-salt aerosol and aerosol dry deposition to the ocean surface [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107(D19): AAC 7-1–AAC 7-17.

- Hsu S C, Lee C S L, Huh C A, et al. 2014. Ammonium deficiency caused by heterogeneous reactions during a super Asian dust episode [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 119(11): 6803–6817.
- Jickells T, Baker A R, Cape J N, et al. 2013. The cycling of organic nitrogen through the atmosphere [J]. *Philosophical* transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological sciences, 368(1621): 91–97
- Jin Z F, Qian L J, Shi Y S, et al. 2021. Quantifying major NO_x sources of aerosol nitrate in Hangzhou, China, by using stable isotopes and a Bayesian isotope mixing model [J]. *Atmospheric Environment*, 244: 117979. DOI: 10.1016/ j.atmosenv.2020.117979.
- Joyce E E, Balint S J, Hastings M G. 2022. Isotopic evidence that alkyl nitrates are important to aerosol nitrate formation in the equatorial Pacific [J]. *Geophysical Research Letters*, 49(16): e2022GL099960. DOI: 10.1029/2022GL099960.
- Kim T W, Lee K, Duce R, et al. 2014. Impact of atmospheric nitrogen deposition on phytoplankton productivity in the South China Sea [J]. *Geophysical Research Letters*, 41(9): 3156–3162.
- Kundu S, Kawamura K, Lee M. 2010. Seasonal variation of the concentrations of nitrogenous species and their nitrogen isotopic ratios in aerosols at Gosan, Jeju Island: implications for atmospheric processing and source changes of aerosols [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 115(D20): D20305. DOI: 10.1029/2009JD013323.
- Li H Y, Zhang Q, Zheng B, et al. 2018. Nitrate-driven urban haze pollution during summertime over the North China Plain [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(8): 5293–5306.
- Luo L, Kao S, Wu Y F, et al. 2020. Stable oxygen isotope constraints on nitrate formation in Beijing in springtime [J]. *Environmental Pollution*, 263: 114515. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.114515.
- Luo L, Wu Y F, Xiao H Y, et al. 2019. Origins of aerosol nitrate in Beijing during late winter through spring [J]. Science of the Total Environment, 653: 776–782.

Luo L, Zhu R G, Song C B, et al. 2021. 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*, 263: 127915. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127915.

- Michalski G, Bhattacharya S K, Mase D F. 2012. Oxygen isotope dynamics of atmospheric nitrate and its precursor molecules [M]// Baskaran M. 2012. Handbook of environmental isotope geochemistry. Heidelberg: Springer: 613–635.
- Miller D J, Wojtal P K, Clark S C, et al. 2017. Vehicle NO_x emission plume isotopic signatures: spatial variability across the eastern United States [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 122(8): 4698–4717.
- Morin S, Savarino J, Frey M M, et al. 2008. Tracing the origin and fate of NO_x in the Arctic atmosphere using stable isotopes in nitrate [J]. *Science*, 322(5902): 730–732.
- Pan Y P, Wang Y S, Zhang J K, et al. 2016. Redefining the importance of nitrate during haze pollution to help optimize an emission control strategy [J]. *Atmospheric Environment*, 141: 197–202.
- Pathak R K, Wu W S, Wang T. 2009. Summertime PM_{2.5} ionic species in four major cities of China: nitrate formation in an ammonia-deficient atmosphere [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(5): 1711–1722.
- Ren H J, Chen Y C, Wang X T, et al. 2017. 21st-century rise in anthropogenic nitrogen deposition on a remote coral reef [J]. *Science*, 356(6339): 749–752.
- Savarino J, Morin S, Erbland J, et al. 2013. 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, 110(44): 17668-17673.
- Sigman D M, Casciotti K L, Andreani M, et al. 2001. A bacterial method for the nitrogen isotopic analysis of nitrate in seawater and freshwater [J]. *Analytical Chemistry*, 73(17): 4145-4153.
- Song W, Wang Y L, Yang W, et al. 2019. Isotopic evaluation on relative contributions of major NO_x sources to nitrate of PM_{2.5} in Beijing [J]. *Environmental Pollution*, 248: 183–190.
- Stark H, Brown S S, Goldan P D, et al. 2007. Influence of nitrate radical on the oxidation of dimethyl sulfide in a polluted marine environment [J]. *Journal of Geophysical*

Research: Atmospheres, 112(D10): D10S10. DOI: 10.1029/2006JD007669.

- Tao Y, Yin Z, Ye X N, et al. 2014. Size distribution of watersoluble inorganic ions in urban aerosols in Shanghai [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 5(4): 639–647.
- Thiemens M H, Jackson T. 1990. Pressure dependency for heavy isotope enhancement in ozone formation [J]. *Geophysical Research Letters*, 17(6): 717–719.
- Tie X X, Huang R J, Cao J J, et al. 2017. Severe pollution in China amplified by atmospheric moisture [J]. Scientific Reports, 7(1): 1–8.
- Walters W W, Michalski G. 2015a. Theoretical calculation of nitrogen isotope equilibrium exchange fractionation factors for various NO_y molecules [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 164: 284–297.
- Walters W W, Michalski G. 2016. 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*, 191: 89–101.
- Walters W W, Tharp B D, Fang H, et al. 2015b. Nitrogen isotope composition of thermally produced NO_x from various fossil-fuel combustion sources [J]. *Environmental Science & Technology*, 49(19): 11363–11371.
- Wang Y L, Liu X Y, Song W, et al. 2016. Isotopic partitioning of nitrogen in PM_{2.5} at Beijing and a background site of China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 1–33.
- Xiao H W, Xie L H, Long A M, et al. 2015. Use of isotopic compositions of nitrate in TSP to identify sources and chemistry in South China Sea [J]. Atmospheric Environment, 109: 70-78.
- Xu P, Chen Y F, Ye X J. 2013. Haze, air pollution, and health

in China [J]. *Lancet (London, England)*, 382(9910): 2067. DOI: 10.1016/S0140-6736(13)62693-8.

- Yang J Y T, Hsu S C, Dai M H, et al. 2014. Isotopic composition of water-soluble nitrate in bulk atmospheric deposition at Dongsha Island: sources and implications of external N supply to the northern South China Sea [J]. *Biogeosciences*, 11(7): 1833–1846.
- Yang T, Sun Y L, Zhang W, et al. 2017. Evolutionary processes and sources of high-nitrate haze episodes over Beijing, spring [J]. Journal of Environmental Sciences, 54: 142–151.
- Zhang F W, Xu L L, Chen J S, et al. 2012. Chemical compositions and extinction coefficients of PM_{2.5} in periurban of Xiamen, China, during June 2009—May 2010 [J]. *Atmospheric Research*, 106: 150–158.
- Zheng G J, Duan F K, Su H, et al. 2015. Exploring the severe winter haze in Beijing: the impact of synoptic weather, regional transport and heterogeneous reactions [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(6): 2969–2983.
- Zong Z, Tan Y, Wang X, et al. 2020. Dual-modelling-based source apportionment of NO_x in five Chinese megacities: providing the isotopic footprint from 2013 to 2014 [J]. *Environment International*, 137: 105592. DOI: 10.1016/j.envint.2020.105592.
- Zong Z, Wang X P, Tian C G, et al. 2017. First assessment of NO_x sources at a regional background site in North China using isotopic analysis linked with modeling [J]. *Environmental Science & Technology*, 51(11): 5923–5931.
- Zou J N, Liu Z R, Hu B, et al. 2018. Aerosol chemical compositions in the North China Plain and the impact on the visibility in Beijing and Tianjin [J]. Atmospheric Research, 201: 235–246.