

# 贵阳雨水无机氮沉降的氮、氧同位素特征

李思亮, 刘丛强, 胡 健, 李 军, 安 宁

中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002

**摘 要:** 雨水中氮沉降主要以铵盐( $\text{NH}_4^+$ )和硝酸盐( $\text{NO}_3^-$ )形式存在, 这与地表生态氮循环和酸雨等环境问题直接相连。我们测定了贵阳地区雨水中的  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NO}_3^-$  的氮氧同位素值, 讨论了氮素形态分布及其同位素组成特征, 探讨了雨水中溶解无机氮的成因。雨水中的  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NO}_3^-$  平均值分别为 0.81 和 0.51 mg N/L; 铵盐的  $\delta^{15}\text{N}$  平均值为  $-4.7\%$ , 较硝酸盐的  $\delta^{15}\text{N}$  平均值负, 雨水中硝酸盐  $\delta^{18}\text{O}$  值为  $25.2\% \sim 40.1\%$ , 平均值为  $34.2 \pm 4.3\%$ , 季节性差别不显著。

**关 键 词:** 雨水; 氮沉降; 氮同位素; 氧同位素

随大气污染物的增加, 大气输送的物质与陆地森林生态退化、淡水水质恶化和水体富营养化等环境问题直接相关。全球范围内高含量的氮沉降不但与酸雨相关, 而且也改变了地表环境氮循环, 这受到科学家们的广泛关注<sup>[1~4]</sup>。大气中自然态的气相或液相氮化合物有多种, 包括  $\text{NH}_3(\text{g})$  从土壤或动物排泄物中挥发( $\delta^{15}\text{N}$  可达  $-40\%$ )、土壤或地表水中的硝化与反硝化产物, 以及来源于大气氮的雷电产物。人为排放来源包括机动车和电厂等利用化石燃料的燃烧、污水处理厂或被污染的水域排放或其他化学过程所产生, 氮氧同位素值可以用来反映不同来源与反应过程<sup>[1~4]</sup>。

雨水中的溶解无机氮主要以铵盐( $\text{NH}_4^+$ )和硝酸盐( $\text{NO}_3^-$ )形式存在,  $\text{NH}_4^+$  来自于大气被雨水所溶解气态  $\text{NH}_3(\text{g})$  和气溶胶中被雨水捕获的  $\text{NH}_4^+$ , 释放进入大气的  $\text{NH}_3$  来源于土壤、海洋和动物排泄物、沼气池、污水处理厂等。 $\text{NO}_3^-$  来自于被雨水所溶解的气态  $\text{HNO}_3(\text{g})$ , 大气气态  $\text{HNO}_3(\text{g})$  则来源于大气  $\text{NO}_x$ , 进入大气中的  $\text{NO}_x$  主要来源于闪电固氮、生物排放(包括土壤硝化和反硝化)、工厂、机动车辆化石燃料和植物的燃烧等<sup>[1,3,4]</sup>。

本研究从 2002 年 9 月到 2003 年 10 月共收集样品 23 份, 测定了雨水中的  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NO}_3^-$  含量以及氮氧同位素值, 描述其特征并进行了进一步的讨论。

## 1 采样和分析

在中国科学院地球化学研究所环境地球化学楼楼顶设置采集雨水样装置, 较大雨时采集至 1~5 L

水样, 以满足实验分析要求。采集后过滤水样, 用 HPLC 测定  $\text{NO}_3^-$ , 用比色法测定  $\text{NH}_4^+$ 。将已通过醋酸纤维滤膜过滤的水样, 用树脂富集法吸附水样中的  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NO}_3^-$ , 洗脱, 转化为  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 冷冻干燥<sup>[2,5,6]</sup>, 按 Kendall 和 Grim 的方法<sup>[7]</sup> 制备纯  $\text{N}_2$ 。另将上述部分洗脱液纯化并转化为  $\text{AgNO}_3$  固体, 经与石墨在石英管中燃烧后萃取纯化生成的  $\text{CO}_2$ <sup>[5,6]</sup>。在本实验室用 MAT-252 质谱仪测定  $\delta^{15}\text{N}-\text{N}_2$  和  $\delta^{18}\text{O}-\text{CO}_2$ ,  $\delta^{15}\text{N}$  以大气  $\text{N}_2$  标准化, 而  $\delta^{18}\text{O}$  值以 SMOW 标准化:

$$\delta^{15}\text{N}(\delta^{18}\text{O}) = [(R_{\text{sample}} - R_{\text{std}}) / R_{\text{std}}] \times 1000, (1)$$

$\delta^{15}\text{N}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  分析误差分别为  $0.2\%$  与  $0.6\%$ , 并测定 N-1(IAEA) 和 N-3(IAEA) 等国际标准和国家标准较验仪器和实验流程。

## 2 结果与讨论

贵阳雨水中溶解无机氮含量和同位素特征如图 1 所示, 大部分雨水中  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NO}_3^-$  含量都比较低, 这可能与当时降雨量有关, 由于缺少降雨量的测定值, 难以说明氮沉降明显季节变化。总的  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NO}_3^-$  平均值分别为 0.81 和 0.51 mg N/L。与肖化云<sup>[8]</sup> 的测定值比较, 低于小雨中氮含量, 而高于暴雨中氮的含量。同时相对其他研究<sup>[9,10]</sup> 不同的是, 贵阳雨水中都含较高的  $\text{NH}_4^+$  和较低的  $\text{NO}_3^-$ , 这可能与研究区地质背景和气候条件有关。

少有对降雨中氮氧同位素进行全面系统分析的研究, 部分是因为雨水中低浓度氮分析处理的困难, 也因为在一场暴雨期间或前后, 由于氮化合物的选择性洗脱, 雨水中氮化合物同位素值可差到几个千

分比,这可能是由于大气中复杂的化学反应使氮化合物氮同位素有一较广的取值范围,不同相态(气相、汽相或液相)、季节、气象条件、降雨中  $\text{NH}_4^+$ / $\text{NO}_3^-$  值,以及不同人为污染物排放、污染源间的距离、研究区远离海洋距离等都是影响因素<sup>[1,4]</sup>。

贵阳地区雨中  $\text{NH}_4^+$  的  $\delta^{15}\text{N}$  值为  $-18.0\%$  ~  $7.8\%$ ,平均值为  $-4.7\%$ ,与已有的研究结果类似<sup>[4]</sup>,没有明显的季节性变化。由于雨水中的  $\text{NH}_4^+$  主要与大气  $\text{NH}_3(\text{g})$  有关,不同来源(释放)的  $\text{NH}_3$  的  $\delta^{15}\text{N}$  值对认识铵盐的来源至关重要。已有研究表明,由煤炭燃烧释放的  $\text{NH}_3$ ,其  $\delta^{15}\text{N}$  值为  $-7\%$  ~  $2\%$ ,平均值为  $4\%$ 。来源于动物废水和土壤的  $\text{NH}_3$ ,其  $\delta^{15}\text{N}$  值位于一个更大的范围内,为  $-15\%$  ~  $28\%$ <sup>[1]</sup>。所以,贵阳地区小雨中  $\text{NH}_4^+$  的低  $\delta^{15}\text{N}$  值可能与动物粪便肥料的广泛使用和碱性土壤  $\text{NH}_3$  的大量释放有关,这应当是贵阳地区雨水  $\text{NH}_4^+$  的主要来源。Xiao 和 Liu 的研究<sup>[11]</sup>表明,降雨只能洗脱颗粒物中一小部分铵盐,而雨水中  $\text{NH}_4^+$  是主要的氮组分,这说明降雨中的  $\text{NH}_4^+$  可能主要来源于气态  $\text{NH}_3$  的溶解。

贵阳雨水中  $\text{NO}_3^-$  的  $\delta^{15}\text{N}$  值为  $-12.7\%$  ~  $15.8\%$ ,平均为  $1.5\%$ 。相对  $\text{NH}_4^+$  富集重同位素,与其他研究<sup>[1,2,4,11]</sup>类似,这是因为它们有不同的氮源,雨水  $\text{NO}_3^-$  主要来源于化石燃料燃烧生成  $\text{NO}_x$ 。Heaton<sup>[12]</sup>认为,煤炭火力发电厂所释放的  $\text{NO}_x$  与机动车辆所释放的  $\text{NO}_x$  的  $\delta^{15}\text{N}$  值不同,分别为  $6\%$  ~  $13\%$ 、 $-13\%$  ~  $-2\%$ 。当然,这还与化石燃料燃烧程度有关。而贵阳雨水中夏季  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  相对其他季节略正,这可能与降雨气候有关,有待进一步研究。

研究发现, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  有较宽的范围( $18\%$  ~  $70\%$ )<sup>[4]</sup>,平均  $45 \pm 15\%$ 。根据双峰取值分布[低值区为( $22.28\%$ )和高值区为( $56.64\%$ )]特征,自然氧化的氮氧化物具有低的分布趋势,而人为污染产生的氮氧化物有较高的  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 。但这与臭氧和其他相关大气氧化物有高的氧同位素值相矛盾,因此他建议测定冰芯中工业革命前的  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 。雨水中  $\text{NO}_3^-$  富集 $^{18}\text{O}$ ,可能与雷电、化石燃料不完全燃烧、机动车尾气排放及光化学反应有关,但此类研究不多。贵阳雨水中硝酸盐  $\delta^{18}\text{O}$  为  $25.2\%$  ~  $40.1\%$ ,平均值为  $34.2 \pm 4.3\%$ ( $n=14$ ),是人为排放和光化学反应再改造的混合所致。从图 1 看,似乎春季硝酸盐  $\delta^{18}\text{O}$  值较低,由于贵阳居民冬季多以燃煤取暖,这可能表明燃煤生成氮氧化物富集轻氧同位素。雨季(4~10月)雨水中硝酸盐  $\delta^{18}\text{O}$  变化不

大,这可能主要是由于含氮化合物挥发及机动车尾气为主的贡献。

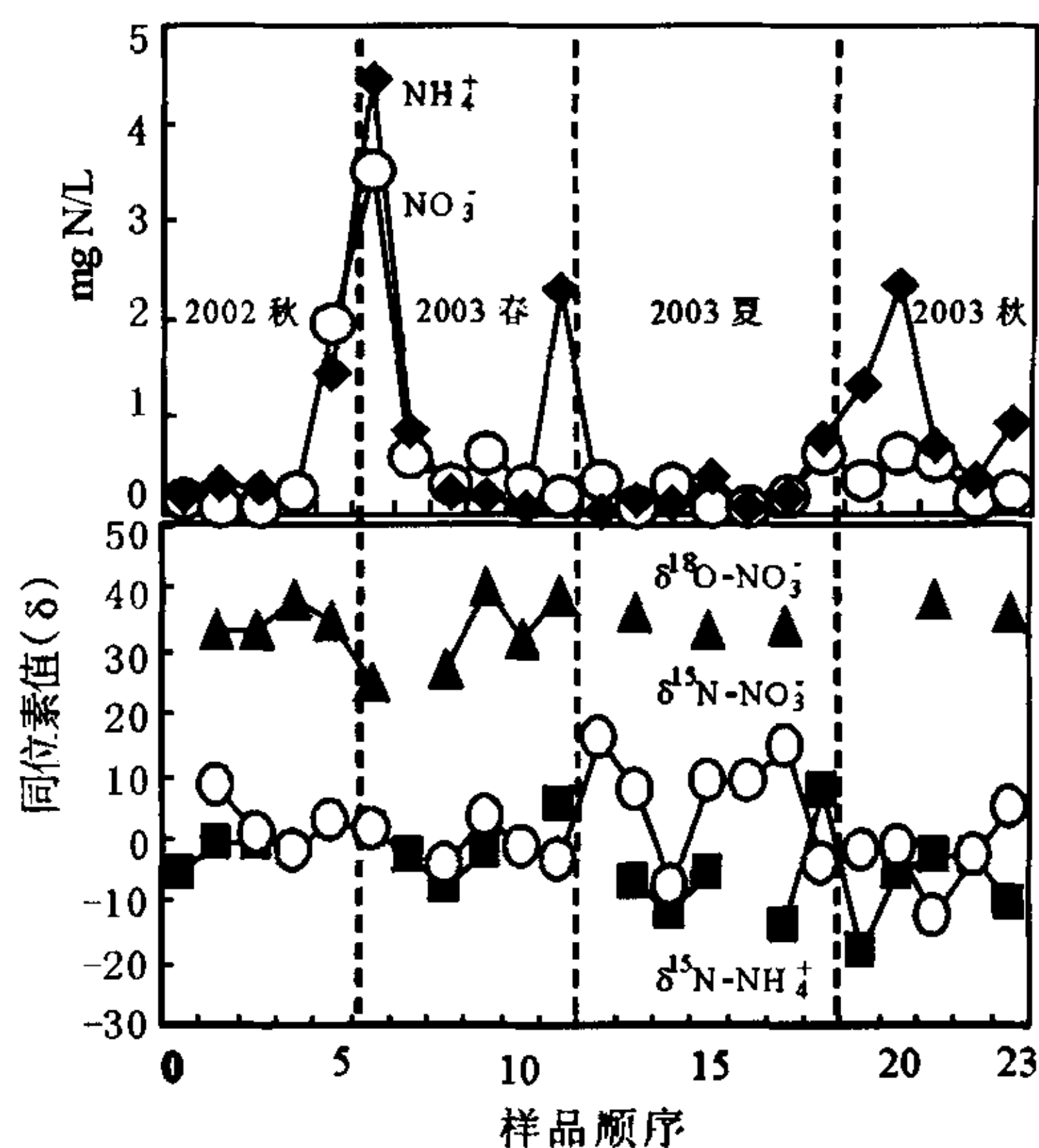


图 1 贵阳雨水中溶解无机氮沉降的地球化学季节特征

贵阳雨水沉降无机氮的氮、氧同位素值与已有的研究结果类似,但由于氮化合物主要来源于人为活动,且同位素特征具区域特点,难以用统一的模式利用氮氧同位素特征去解释氮化合物来源与大气化学反应过程,同时气候可能是影响同位素组成差异性的一个重要影响因素,有待进一步研究。

### 3 结 论

贵阳地区雨水中的  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NO}_3^-$ ,平均值分别为  $0.81$  和  $0.51$   $\text{mg N/L}$ ;铵盐的  $\delta^{15}\text{N}$  值为  $-18.0\%$  ~  $7.8\%$ ,平均值为  $-4.7\%$ 。硝酸盐的  $\delta^{15}\text{N}$  值为  $-12.7\%$  ~  $15.8\%$ ,平均为  $1.5\%$ ,雨水中硝酸盐  $\delta^{18}\text{O}$  为  $25.2$  ~  $40.1\%$ ,平均值为  $34.2\%$ 。结合研究区的具体地质地理环境特征, $\text{NH}_4^+$  主要来源于大气中  $\text{NH}_3$  溶解以及大气颗粒物中部分铵的洗脱,而硝酸盐主要来源于化石燃料燃烧和机动车的排放。

### 参考文献:

- [1] Heaton T H E. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: a review [J]. Chemical Geology (Isotope Geochemistry Section), 1986, 59: 87-102.
- [2] Garten Jr C T. Nitrogen isotope composition of ammonium and nitrate in bulk precipitation and forest throughfall [J]. International Journal of Analytical Chemistry, 1992, 47: 33-45.
- [3] Freyer H D, Kley D, Wolz-Thomas A, et al. On the interaction of isotopic exchange processes with photochemical reactions in atmospheric oxides of nitrogen [J]. J. Geophys. Res., 1993, 98: 14791-14796.

- [4] Kendall C. Tracing nitrogen sources and cycling in catchments [A]. Isotope tracers Catchment Hydrology [M]. Keidall C, McDonnell J J, eds. Amsterdam; Elsevier, 1998. 521—576.
- [5] Silva S R, Kendall C, Wilkinson D H, *et al.* A new method for collection of nitrate from fresh water and the analysis of nitrogen and oxygen ratios [J]. *J. Hydrology*, 2000, 228: 22—26.
- [6] 李思亮. 喀斯特城市地下水 C、N 同位素地球化学——污染物迁移和转化研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2005.
- [7] Kendall C, Grim E. Combustion tube method for measurement of nitrogen isotope ratios using calcium oxide for total removal of carbon dioxide and water [J]. *Anal. Chem.*, 1990, 62: 526—529.
- [8] 肖化云. 季节性缺氧湖泊氮的生物地球化学循环[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2002.
- [9] Gao Yuan. Atmospheric nitrogen deposition to Barnegat Bay [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36, 5783—5794.
- [10] Burns D A. Atmospheric nitrogen deposition in the Rocky Mountains of Colorado and southern Wyoming — A review and new analysis of past study results [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37, 921—932.
- [11] Xiao H Y, Liu C Q. Chemical characteristics of water-soluble components in TSP over Guiyang, SW China, 2003 [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38, 6297—6306.
- [12] Heaton T H E.  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  ratios of  $\text{NO}_x$  from vehicle engines and coal-fired power station [J]. *Tellus*, 1990, 42B: 304—307.