

肖红伟,肖化云,龙爱民,等. 2012. 贵阳地区大气降水中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 组成及来源分析[J]. 环境科学学报 32(4):940-945

Xiao H W, Xiao H Y, Long A M, et al. 2012. Nitrogen isotopic composition and source of nitrate in precipitation at Guiyang [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 32(4):940-945

贵阳地区大气降水中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 组成及来源分析

肖红伟¹,肖化云^{2,*},龙爱民¹,王燕丽²

1. 中国科学院南海海洋研究所 热带海洋环境国家重点实验室 广州 510301

2. 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

收稿日期: 2011-06-01

修回日期: 2011-07-29

录用日期: 2011-08-12

摘要: 对贵阳地区 2008 年 10 月 1 日至 2009 年 9 月 30 日大气降水样品中的 NO_3^- 浓度和 $\delta^{15}\text{N}$ 组成进行了测定. 结果表明, 这一年大气降水中 NO_3^- 浓度加权平均值为 $0.45 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\delta^{15}\text{N}$ 组成的变化范围为 $-8.0\text{‰} \sim 28.7\text{‰}$, 年均值为 2.3‰ , 且主要来源于燃煤释放的含氮物质. NO_3^- 浓度呈现冬高夏低的变化趋势, 这可能是受降水量等因素的影响. 但 $\delta^{15}\text{N}$ 组成的季节变化与 NO_3^- 浓度有所不同, 呈现秋冬季偏正, 而春夏季偏负的特征, 推测可能是由生物释放氮、大气雷电固氮及 NO_x 本身的大气行为等引起 $\delta^{15}\text{N}$ 组成的季节差异.

关键词: 贵阳; 降水; 硝酸盐; 氮同位素; 季节变化

文章编号: 0253-2468(2012)04-940-06

中图分类号: X51

文献标识码: A

Nitrogen isotopic composition and source of nitrate in precipitation at Guiyang

XIAO Hongwei¹, XIAO Huayun^{2,*}, LONG Aimin¹, WANG Yanli²

1. State Key Laboratory of Tropical Oceanography, South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301

2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002

Received 1 June 2011;

received in revised form 29 July 2011;

accepted 12 August 2011

Abstract: This study analyzed the concentrations of NO_3^- and values of $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ in precipitation taken at Guiyang throughout one year from October 1, 2008 to September 30, 2009. The results indicated that the volume-weighted average concentration of NO_3^- was $0.45 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, and the value of $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ ranges from -8.0‰ to 28.7‰ with the annual average of 2.3‰ . This implied that the source of NO_3^- was mainly from coal combustion. Significantly higher NO_3^- concentration in winter than summer suggested that NO_3^- concentration was mainly affected by precipitation. Seasonal variation of nitrogen isotopic composition was a bit different, with positive in autumn and winter and negative in spring and summer. This suggested that $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ was mainly affected by biologically-released N, atmospheric nitrogen fixation and NO_x behavior in the atmosphere.

Keywords: Guiyang; precipitation; NO_3^- ; nitrogen isotope; seasonal variation

1 引言(Introduction)

硝酸盐(NO_3^-)是大气中氮化合物的主要存在形式之一,也是酸雨的主要成分之一. 随着人类活动过程中向大气排放的含氮化合物日益增加,通过大气氮沉降(干沉降和湿沉降)途径向生态系统输入的营养元素氮也日渐增多,从而引发了一系列的生态环境问题,因此,有关大气氮沉降及其生态环境效应的研究已引起人们的广泛关注(康德梦等, 1991; 陈能汪等, 2008; 2009; 陈法锦等, 2010). 由

于降水中硝酸盐的来源具有多样性和行为复杂性,因此,氮同位素示踪方法被认为是解决这两方面问题的一种有效手段(Heaton, 1986; 陈法锦等, 2010). 针对大气降水中硝酸盐氮同位素的研究工作开展较早,但目前多数研究集中在示踪硝酸盐的来源方面(Heaton, 1987; Xiao et al., 2002; Li et al., 2007),有关其前体物 NO_x 等在大气中的行为及利用氮同位素的研究相对较少(Silva et al., 2000; 陈法锦等, 2010).

NO_3^- 的主要来源有人为源和自然源,其中,人

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 40573006, 40721002, 40373039)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 40573006, 40721002, 40373039)

作者简介: 肖红伟(1984—),男,助理研究员(博士),E-mail: xiaohw@scsio.ac.cn; * 通讯作者(责任作者),E-mail: xiaohuayun@vip.skleg.cn

Biography: XIAO Hongwei (1984—), male, assistant professor (Ph. D.), E-mail: xiaohw@scsio.ac.cn; * **Corresponding author**, E-mail: xiaohuayun@vip.skleg.cn

为源主要是煤燃烧释放的 NO_x , 占大气 NO_x 排放总量的 70% 以上(田贺忠等 2001; 张楚莹等 2008), 但目前我国一些大城市的大气污染正在由煤烟型向汽车尾气型转变(平措 2006). 尽管如此, 由于氮同素前处理比较复杂, 国内对大气降水中 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 组成研究还相对较少, 并主要集中在来源上(Xiao *et al.*, 2002), 对 $\delta^{15}\text{N}$ 组成的季节变化及原因研究几乎未见报道. 因此, 本文通过对典型酸雨区——贵阳地区大气降水进行采样, 测定 NO_3^- 浓度及 $\delta^{15}\text{N}$ 值, 研究 NO_3^- 的主要来源及 $\delta^{15}\text{N}$ 组成的季节变化, 探讨引发其季节变化的原因, 以期为大气污染防治提供科学依据.

2 样品采集与分析方法(Sampling and analysis)

2.1 研究区概况

贵阳市(26.35°N, 106.43°E) 平均海拔 1250 m, 年降水量为 900 ~ 1500 mm(平均 1175 mm), 并且降水主要集中在夏季. 2008 年 10 月 1 日至 2009 年 9 月 30 日的降雨量约为 894 mm. 该地区气候具有明显的高原性季风气候特点, 系亚热带湿润温和型气候, 全年主导风向为北偏东, 年均风速 2.2 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. 贵阳市是世界上人口最密集的城市之一, 据 2000 年统计, 中心城区(约 40 km^2) 集聚了市区 65% 以上的人口, 人口密度高达 3×10^4 人 $\cdot\text{km}^{-2}$ (刘学炎等, 2008).

2.2 采样与分析方法

采样时间为 2008 年 10 月 1 日——2009 年 9 月 30 日, 雨水采集点设在中国科学院地球化学研究所一楼顶, 周围没有明显的高楼及厂矿污染源, 能够代表贵阳市区的一般情况. 采样器为自制的屋檐状铝板架(4.2 m \times 1.7 m, 长 \times 宽), 铝板最低边缘高出楼顶 1.5 m. 使用前, 铝板用 milli-Q 水反复冲洗. 该装置在不下雨时用塑料薄膜盖住, 以防止干沉降和其他污染物. 下雨时, 雨水收集在 1.5 L 或 5 L 洗净的纯净水瓶内. 本实验以 1.5 L(雨强较小) 或 5 L(雨强较大) 体积分割进行连续采样, 共收集 1235 个雨水样品.

样品采集后现场测定雨水的 pH、温度(T) 及电导率(EC). 样品用 0.45 μm 、稀盐酸泡过的尼龙微孔滤膜过滤后, 取 30 mL 分别装在两支 15 mL 离心管中. 用于测定阳离子含量的样品, 立即加入 2 滴二次蒸馏稀盐酸酸化至 $\text{pH} < 2$. 待测阴阳离子含量的样品均于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱保存. 用 ICS-90 型离子色谱仪

(美国 Dionex 公司) 测定水样中阴离子(SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^-) 含量, 用 MPX 型电感耦合等离子体-发射光谱仪(美国 VISTA 公司) 测定阳离子(Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) 含量, 用纳氏试剂分光光度法测定 NH_4^+ 含量. 各种离子的检测限均好于 0.1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 阴、阳离子和 NH_4^+ 测定重现性误差范围分别为 $\pm 2\%$ 、 $\pm 3\%$ 、 $\pm 4\%$.

样品用 0.45 μm 、稀盐酸泡过的尼龙微孔滤膜过滤后, 取走部分样品用于测试阴阳离子, 剩余样品滴加 2 滴饱和氯化汞, 以防止发生微生物转化. 水样中阴、阳离子的富集使用离子交换色层法(Xiao *et al.*, 2002), 选用 Dowex[®] 1-X8(OH 型) 阴离子交换树脂富集水样中的 NO_3^- , 过完样的树脂用 KCl 溶液进行洗脱, 洗脱液直接流进扩散瓶中(60 mL, NALGENE[®]). 在 1 个酸洗干净的 10 mL 的离心管(接收瓶) 中加入 1 mL KHSO_4 溶液, 并依次序往聚乙烯扩散瓶中加入约 1 g 达氏合金和 5 mL NaOH 溶液, 然后迅速将接收瓶小心地放入扩散瓶中并盖紧瓶盖进行扩散. 扩散后将接收瓶中的吸收液进行冷冻干燥, 获得无水含 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的固体. NO_3^- 的氮同位素测定在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的 IsoPrime 连续流质谱仪上进行, 测试精度为 $\pm 0.2\%$ ($n = 4$).

3 结果与讨论(Results and discussion)

3.1 来源初探

大气中的硝酸盐主要由 NO_x 在大气中发生物理化学反应生成, NO_x 的主要来源有自然源和人为源, 其中, 自然源包括大气固氮和生物固氮, 人为源主要为化石燃料和生物质燃烧释放的 NO_x . 不同源释放的 NO_x 具有不同的 $\delta^{15}\text{N}$ 组成范围, 例如, 燃煤释放 NO_x 的 $\delta^{15}\text{N}$ 组成范围为 6‰ ~ 13‰, 机动车辆释放尾气中 NO_x 的 $\delta^{15}\text{N}$ 组成范围为 -13‰ ~ -2‰, 农业土壤释放 NO_x 的 $\delta^{15}\text{N}$ 组成范围为 -15‰ ~ -5‰, 大气固氮的 $\delta^{15}\text{N}$ 组成范围为 -0.5‰ ~ 1.4‰(表 1), 因此, 可根据 $\delta^{15}\text{N}$ 的组成范围大致判断其最可能的或主要的来源.

表 1 不同来源的 $\delta^{15}\text{N}$ 范围
Table 1 $\delta^{15}\text{N}$ rang of different sources

来源	$\delta^{15}\text{N}$ 范围	文献来源
燃煤释放	6‰ ~ 13‰	Heaton, 1986; 1987
机动车辆尾气	-13‰ ~ -2‰	Heaton, 1986; 1987
农业土壤释放	-15‰ ~ -5‰	Freyer, 1978
大气雷电固氮	-0.5‰ ~ 1.4‰	Hoering, 1957

由表 2 可知,本研究中 $\delta^{15}\text{N}$ 平均值为 2.3‰ ($n=31$),范围为 -8.0‰ ~ 28.7‰,其中,范围在 -5‰ ~ 5‰ 之间的样品占了 66% 以上. 与 2001 年贵阳夏季小雨中 $\delta^{15}\text{N}$ 平均值(2.0‰)和暴雨 $\delta^{15}\text{N}$ 平均值(4.1‰) (Xiao *et al.*, 2002),以及 2006 年贵阳全年大气降水中 $\delta^{15}\text{N}$ 平均值(1.5‰)相近(李思亮等 2006),反映了近几年贵阳大气降水中 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 组成变化不大,因而其主要来源也变化不大,可能主要来源于燃煤释放的 NO_x . Xiao 等(2002) 研究认为,贵阳地区小雨中的硝酸盐不是机动车辆释放 NO_x 的结果,可能与干沉降或燃煤火力发电厂产生的废气有关,同时李思亮等(2006) 认为 NO_3^- 主要来源于化石燃料燃烧生成的 NO_x . 研究发现,贵阳大气中降水中 NO_3^- 与 SO_4^{2-} 的相关系数为 0.841(肖红伟等 2010),表现出显著的相关性,反映它们可能是由同一源释放, SO_4^{2-} 主要由煤燃烧释放的 SO_2 氧化生成,因此,可以推测 NO_3^- 也主要由煤燃烧释放的 NO_x 氧化生成. 除煤燃烧释放的 NO_x 外,还有可能部分来源于其它来源,如海源(Xiao *et al.*, 2002)、土壤源(Zhang *et al.*, 2008)、大气固氮(陈法锦等 2010).

表 2 贵阳不同时间及其他地区大气降水 $\delta^{15}\text{N}$ 值

地区	$\delta^{15}\text{N}$ 范围	$\delta^{15}\text{N}$ 平均值	文献来源
贵阳	-8.0‰ ~ 28.7‰	2.3‰	本研究
贵阳夏季降水(小雨)	-3.8‰ ~ 8.5‰	2.0‰	Xiao <i>et al.</i> , 2002
贵阳夏季降水(大雨)	-2.9‰ ~ 10.1‰	4.1‰	Xiao <i>et al.</i> , 2002
贵阳地区(2006 年)	-12.7‰ ~ 15.8‰	1.5‰	李思亮等 2006
成都地区	-10.2‰ ~ -4.4‰	-7.6‰	Li <i>et al.</i> , 2007
九龙江流域	-7.5‰ ~ 0.3‰	-3.6‰	陈能汪等 2008

根据 NO_x 不同排放源的排放因子可以对其释放量进行估算,工业燃煤排放因子为 $4.00 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,机动车油燃烧排放因子约为 $10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (孙庆瑞等, 1997). 根据贵阳统计年鉴(贵阳统计局, 2006) 数据,可以估算出贵阳煤燃烧释放 NO_x 量为 $3.7 \times 10^4 \text{ t}$, 机动车油燃烧释放 NO_x 量为 $3.3 \times 10^2 \text{ t}$. 由于土壤释放的 NO_x 约占人为释放量的 7% (谢旻等 2005), 所以土壤释放 NO_x 量为 $2.6 \times 10^3 \text{ t}$. 工业燃煤释放 NO_x 量占总释放量的 90% 以上,这与用氮同位素推测结果一致.

本次研究的 $\delta^{15}\text{N}$ 组成比九龙江流域及成都地

区偏正(Li *et al.*, 2007; 陈能汪等 2008),反映了它们可能具有不同的来源. 九龙江流域大气降水中 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 组成范围为 -7.5‰ ~ 0.3‰,成都地区大气降水中 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 组成范围为 -10.2‰ ~ -4.4‰(表 2),推测它们可能主要是受机动车辆尾气的影响(Li *et al.*, 2007; 陈能汪等 2008; 陈法锦等 2010).

3.2 季节变化及原因

3.2.1 NO_2 、 NO_3^- 、 $\delta^{15}\text{N}$ 组成的季节变化特征 大气中硝酸盐主要是由 NO_x (NO 和 NO_2) 通过氧化反应转换生成,大气中 NO_2 含量也能在一定程度上反映大气污染状况. 如图 1 所示,不同季节大气中 NO_2 浓度总体表现为冬季高夏季低的趋势,在冬季,其浓度最高值达 $44 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,平均值为 $21 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$;夏季最高值仅为 $22 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,仅为冬季最高值的 1/2. NO_2 浓度变化可能主要受大气降水量的影响,一般情况下,雨天的 NO_2 浓度要比非雨天低,这是因为降水对 NO_2 具有较好的冲刷效果,夏季降水量大,而冬季降水量小. 贵阳地区全年降水中 NO_3^- 浓度加权平均值为 $0.45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (范围: $0 \sim 17.12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),比 20 世纪 80 年代减少了近 2/3(Zhao *et al.*, 1988; 肖红伟等 2010). 与大气中 NO_2 浓度季节变化趋势一致,大气降水中 NO_3^- 浓度也呈现冬季高夏季低的现象(肖红伟等 2010),这主要是受到降水量的影响. NO_3^- 浓度与降水量存在较好的负自然对数关系($y = -0.43 \ln x + 2.42$, $R^2 = 0.77$, $p < 0.01$),说明

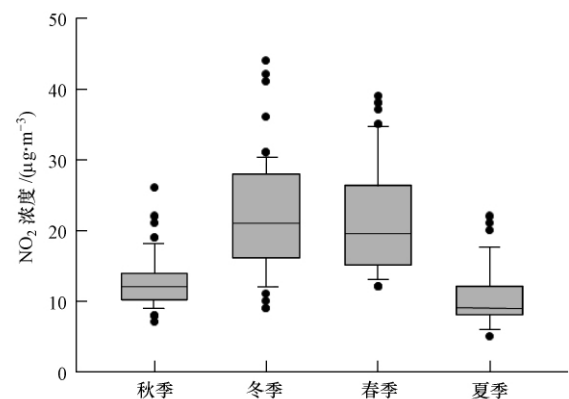


图 1 贵阳地区大气 NO_2 浓度季节变化(数据来源于贵阳空气质量公报,箱线图箱体边线为 25% 和 75% 数据范围,中线为平均值,箱上下须线为 90% 和 10% 数据范围)

Fig. 1 Seasonal variations of NO_2 in Guiyang (The boundary of the box indicates the 25th and 75th percentile, the lines within the box mark the mean, Whiskers above and below the box indicate the 90th and 10th percentiles)

大气降水对大气中含 NO_3^- 的颗粒物及 HNO_3 具有很好的冲刷效果. 研究表明, 降水是 HNO_3 、硝酸盐和有机硝酸盐的一个重要清除机制(王明星, 1999).

与 NO_2 及 NO_3^- 的季节变化规律不同, 贵阳地区大气降水中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 的组成呈现秋冬季偏正, 而春夏季偏负的特点, 秋季和冬季的 $\delta^{15}\text{N}$ 平均值为 4.5‰ , 春季和夏季的 $\delta^{15}\text{N}$ 平均值为 0.1‰ , 秋季和冬季的 $\delta^{15}\text{N}$ 平均值比春季和夏季高出 4.4‰ (图 2). 这与 Freyer(1978) 所测的德国 Julich 地区降水中 $\delta^{15}\text{N}$ 的组成变化趋势类似. 这种变化趋势可能主要受到来源变化及氮同位素分馏机制的影响.

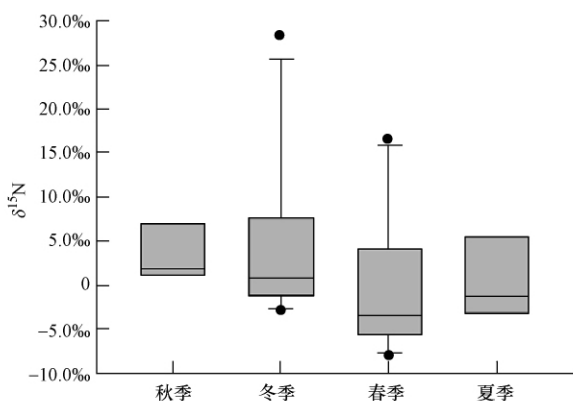


图 2 贵阳地区大气降水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 季节变化

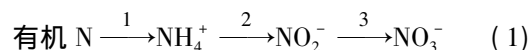
Fig. 2 Seasonal variations of $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ in precipitation in Guiyang

3.2.2 来源的季节变化 煤燃烧释放 NO_x 的 $\delta^{15}\text{N}$ 组成比其它源要偏正, 并且是贵阳大气降水中 NO_3^- 的主要来源之一, 因此, 煤燃烧量的季节变化能直接影响 $\delta^{15}\text{N}$ 组成的季节变化. 但是, 贵阳地区不存在工业或居民用煤随季节而规律改变的情况(洪业汤等, 1994; 贵阳统计局, 2006), 因此, 贵阳地区大气降水中 $\text{NO}_3^- - \delta^{15}\text{N}$ 组成的季节变化规律并不是由煤燃烧控制的, 可能是由其它来源的季节变化引起的.

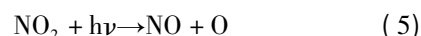
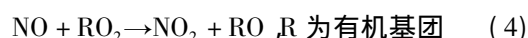
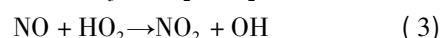
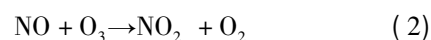
大气雷电固氮的 $\delta^{15}\text{N}$ 组成范围为 $-0.5\text{‰} \sim 1.4\text{‰}$, 比燃煤释放偏负, 而比机动车辆释放偏正. 全球每年雷电固氮约 $3 \times 10^8 \text{ t}$ (陈文新, 2001), 而强对流天气多发生在春夏两季, 因而雷电也多发生在春夏两季. 在一定程度上, 雷电固氮也影响了 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 组成的季节变化.

生物能发生硝化反硝化作用, 这一过程将要亏损 ^{15}N , 具体的硝化过程如式(1)所示. 第 1 个步骤中同位素分馏作用不明显, 第 2、3 个步骤存在较明显

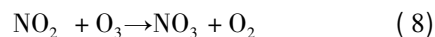
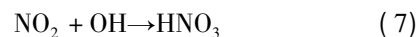
的同位素动力学分馏, 形成的硝酸盐中 $\delta^{15}\text{N}$ 组成将亏损 $20\text{‰} \sim 30\text{‰}$ (Mariotti *et al.*, 1981). 谢旻等(2005)研究发现, 土壤释放 NO_x 量存在明显的季节变化, 春季释放量占总 NO_x 释放量的 21.2% , 夏季占 72.4% , 秋季占 5.2% , 冬季占 1.2% , 春夏季释放量占总释放量的 93.6% , 从而使大气降水中 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 组成呈春夏季偏负, 秋冬季偏正的特点.



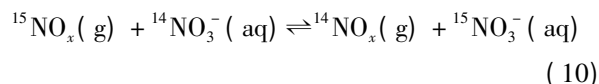
3.2.3 NO_x 分馏 在有阳光和 O_3 存在的条件下, NO 和 NO_2 之间依反应式(2)~(6)进行着快速循环.



而 NO_2 将通过光解产物 OH 自由基和 O_3 氧化生成 HNO_3 , 具体如式(7)~(9)所示.



但研究发现, 上述反应过程主要受有关反应速率和化合物间的热力学交换平衡控制(式(9)), 而动力学分馏可以忽略不计(Silva *et al.*, 2000), 因此, NO_x 氧化成 HNO_3 的过程将会使同位素值偏正. 夏季 OH 和 O_3 浓度高, 能够较完全地氧化 NO_x , 分馏较小, HNO_3 的同位素值接近于 NO_x 的同位素值(Hastings *et al.*, 2003). 相反在冬季, NO_x 浓度较高, OH 和 O_3 无法将其全部氧化成 NO_3^- , 由于受热力学平衡分馏控制, 产物富集 ^{15}N , 从而使冬季降水中 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 组成偏正, 如德国 Julich 地区(Freyer *et al.*, 1993). 另外, 大气 NO_x 与液态 NO_3^- 等会发生平衡交换分馏:



因为冬季降水量小且降雨强度较小, NO_x 能与雨滴较为充分地接触, 从而产生较大的分馏. 在 25°C 时, 其分馏系数 a 分别为 1.096 和 1.053 ($a = \frac{^{15}\text{NO}_3^- / ^{14}\text{NO}_3^-}{^{15}\text{NO} / ^{14}\text{NO}} = 1.096, a = \frac{^{15}\text{NO}_2 / ^{14}\text{NO}_2}{^{15}\text{NO}_3^- / ^{14}\text{NO}_3^-} = 1.053$) (Spindel, 1954). 分馏系数的大小取决于温度的高低, 温度越高, 分馏系数越低(Hoefs, 1973), 导致秋冬季产物富集 ^{15}N , 而春夏季亏损 ^{15}N .

4 结论(Conclusions)

2008年10月1日—2009年9月30日贵阳市大气降水中 NO_3^- 浓度加权平均值为 $0.45 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 2.3‰ ,主要来源于燃煤释放的 NO_x .不同季节大气中 NO_2 浓度总体表现为冬季高夏季低的趋势,可能主要受不同季节降水量不同的影响.降水中 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 组成存在明显的季节变化规律,即春夏季偏负,秋冬季偏正,大气雷电固氮、生物释放氮及 NO_x 分馏可能是引起降水中 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 组成季节变化的主要原因.

致谢(Acknowledgement):感谢中国科学院地球化学研究所李晓东老师在论文写作过程中的指导与帮助!

责任作者简介:肖化云(1970—),男,博士,研究员,博士生导师,主要从事环境地球化学研究,发表论文90余篇. E-mail: xiaohuayun@vip.skleg.cn.

参考文献(References):

- 陈法锦,贾国东,陈建芳,等. 2010. 广州夏季雨水硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 变化特征[J]. 地球化学, 39(2): 154-158
- Chen F J, Jia G D, Chen J F, et al. 2010. The variation of nitrate $\delta^{15}\text{N}$ in summertime rainwater in Guangzhou [J]. Geochimica, 39(2): 154-158 (in Chinese)
- 陈能汪,洪华生,张珺平. 2008. 九龙江流域大气氮湿沉降研究[J]. 环境科学, 29(1): 38-46
- Chen N W, Hong H S, Zhang L P. 2008. Wet deposition of atmospheric nitrogen in Jiulong River Watershed [J]. Environment Science, 29(1): 38-46 (in Chinese)
- 陈能汪,洪华生,张珺平. 2009. 九龙江流域氮的源汇时空模式与机理初探[J]. 环境科学学报, 29(4): 830-839
- Chen N W, Hong H S, Zhang L P. 2009. Preliminary results concerning the spatio-temporal pattern and mechanism of nitrogen sources and exports in the Jiulong River watershed [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 29(4): 830-839 (in Chinese)
- 陈文新. 2001. 生物固氮[A]//中国土壤学会. 氮素循环与农业和环境学术研讨会论文集(摘要)集[C]. 厦门:厦门大学出版社. 4-5
- Chen W X. 2001. Biological nitrogen fixation[A]// Soil Science Society of China. Nitrogen cycling and Symposium on agriculture and the environment (Abstract) set [C]. Xiamen: Xiamen University Press. 4-5 (in Chinese)
- Freyer H D. 1978. Preliminary ^{15}N studies on atmospheric nitrogenous trace gases[J]. Pure and Applied Geophysics, 116(2): 393-404
- Freyer H D, Kley D, Volz-Thomas A, et al. 1993. On the interaction of isotopic exchange processes with photochemical reactions in atmospheric oxides of nitrogen [J]. Journal of Geophysical Research, 98(D8): 14791-14796
- 贵阳市统计局. 2006. 贵阳统计年鉴(2006) [M]. 北京:中国统计出版社
- Statistics Bureau of Guiyang City. 2006. Guiyang Statistical Yearbook (2006) [M]. Beijing: China Statistics Press (in Chinese)
- Hastings M G, Sigman D M, Lipschultz F. 2003. Isotopic evidence for source changes of nitrate in rain at Bermuda [J]. Journal of Geophysical Research, 108: 4790-4801
- Heaton T. 1986. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: a review [J]. Chemical Geology, 59(1): 87-102
- Heaton T. 1987. $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ratios of nitrate and ammonium in rain at Pretoria, South Africa [J]. Atmospheric Environment, 21(4): 843-852
- Hoefs J. 1973. Stable Isotope Geochemistry [M]. Berlin Heidelberg: Springer
- 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
- 洪业汤,张鸿斌,朱永焯,等. 1994. 中国大气降水的硫同位素组成特征[J]. 自然科学进展: 国家重点实验室通讯, 4(6): 741-745
- Hong Y T, Zhang H B, Zhu Y X, et al. 1994. Characteristics of sulphur isotopic composition of meteoric water in China [J]. Progress in Natural Science, 4(6): 741-745 (in Chinese)
- 康德梦,陈利顶. 1991. 中国环境中氮循环的动态模式[J]. 环境科学学报, 11(2): 142-156
- Kang D M, Chen L D. 1991. Dynamic modeling of nitrogen cycling in environment of China [J]. Acta Science Circumstantiae, 11(2): 142-156 (in Chinese)
- Li X, Masuda H, Koba K, et al. 2007. Nitrogen isotope study on nitrate-contaminated groundwater in the Sichuan Basin, China [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 178(1): 145-156
- 李思亮,刘丛强,胡健,等. 2006. 贵阳雨水无机氮沉降的氮、氧同位素特征[J]. 矿物岩石地球化学通报, 25(z1): 57-59
- Li S L, Liu C Q, Hu J, et al. 2006. Inorganic nitrogen and oxygen isotopic characteristics in rainwater at Guiyang [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 25(z1): 57-59 (in Chinese)
- 刘学炎,肖化云,刘丛强,等. 2008. 石生苔藓氮含量和氮同位素指示贵阳地区大气氮沉降的空间变化和来源[J]. 环境科学, 29(7): 1785-1790
- Liu X Y, Xiao H Y, Liu C Q, et al. 2008. Nitrogen concentration and nitrogen isotope in Epilithic Mosses for indicating the spatial variation and sources of atmospheric nitrogen deposition at Guiyang Area [J]. Environment Science, 29(7): 1785-1790 (in Chinese)
- Mariotti A, Germon J C, Hubert P, et al. 1981. Experimental determination of nitrogen kinetic isotope fractionation: some principles illustration for the denitrification and nitrification processes [J]. Plant and Soil, 62(3): 413-430
- 平措. 2006. 我国城市大气污染现状及综合防治对策[J]. 环境科学与管理, 31(1): 18-21
- Ping C. 2006. Status and comprehensive control countermeasures of urban air pollution in China [J]. Environmental Science and

- Management, 31(1): 18-21 (in Chinese)
- Silva S R, Kendall C, Wilkison D H, *et al.* 2000. A new method for collection of nitrate from fresh water and the analysis of nitrogen and oxygen isotope ratios [J]. *Journal of Hydrology*, 228(1/2): 22-36
- Spindel W. 1954. The calculation of equilibrium constants for several exchange reactions of nitrogen-15 between oxygen compounds of nitrogen [J]. *Journal of Chemical Physics*, 22: 1271-1272
- 孙庆瑞, 王美容. 1997. 我国氮的排放量和时空分布 [J]. *大气科学*, 21(5): 590-598
- Sun Q R, Wang M R. 1997. Ammonia emission and concentration in the atmosphere over China [J], *Scientia Atmospherica Sinica*, 21(5): 590-598 (in Chinese)
- 田贺忠, 郝吉明, 陆永琪, 等. 2001. 中国氮氧化物排放清单及分布特征 [J]. *中国环境科学*, 21(6): 493-497
- Tian H Z, Hao J M, Lu Y Q, *et al.* 2001. Inventories and distribution characteristics of NO_x emissions in China [J]. *China Environmental Science*, 21(6): 493-497 (in Chinese)
- 王明星. 1999. 大气化学 [M]. 北京: 气象出版社
- Wang M X. 1999. *Atmospheric Chemistry* [M]. Beijing: China Meteorological Press (in Chinese)
- 肖红伟, 肖化云, 王燕丽. 2010. 贵阳大气降水化学特征及来源分析 [J]. *中国环境科学*, 30(12): 1590-1596
- Xiao H W, Xiao H Y, Wang Y L. 2010. Chemical characteristics and source apportionment of precipitation in Guiyang [J]. *China Environmental Science*, 30(12): 1590-1596 (in Chinese)
- Xiao H Y, Liu C Q. 2002. Sources of nitrogen and sulfur in wet deposition at Guiyang, southwest China [J]. *Atmospheric Environment*, 36(33): 5121-5130
- 谢旻, 王体健, 张美根, 等. 2005. 土壤氮氧化物排放及其对中国地区对流层光化学特性影响的数值模拟研究 [J]. *土壤学报*, 42(6): 948-956
- Xie M, Wang T J, Zhang M G, *et al.* 2005. Modeling of NO_x emissions from soil and their effect on troposphere photochemistry in China [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 42(6): 948-956 (in Chinese)
- 张楚莹, 王书肖, 邢佳, 等. 2008. 中国能源相关的氮氧化物排放现状与发展趋势分析 [J]. *环境科学学报*, 28(12): 2470-2479
- Zhang C Y, Wang S X, Xing J, *et al.* 2008. Current status and future projections of NO_x emissions from energy related industries in China [J]. *Acta Science Circumstantiae*, 28(12): 2470-2479 (in Chinese)
- Zhang Y, Liu X J, Fangmeier A, *et al.* 2008. Nitrogen inputs and isotopes in precipitation in the North China Plain [J]. *Atmospheric Environment*, 42(7): 1436-1448
- Zhao D, Xiong J, Yu Y, *et al.* 1988. Acid rain in southwestern China [J]. *Atmospheric Chemistry ATENBP*, 22(2): 349-358