#### DOI: 10.5846/stxb201811152472

何瑞亮,蒋勇军,张远瞩,段世辉,王正雄,王家楠,范佳鑫.重庆市近郊大气无机氮、硫沉降特征及其来源分析.生态学报,2019,39(16): - . He R L,Jiang Y J,Zhang Y Z,Duan S H,Wang Z X,Wang J N,Fan J X.Characteristics and sources of atmospheric inorganic nitrogen and sulfur deposition in the suburbs of Chongqing .Acta Ecologica Sinica,2019,39(16): - .

# 重庆市近郊大气无机氮、硫沉降特征及其来源分析

何瑞亮<sup>1,2</sup>,蒋勇军<sup>1,2,\*</sup>,张远瞩<sup>1,2</sup>,段世辉<sup>1,2</sup>,王正雄<sup>1,2</sup>,王家楠<sup>1,2</sup>,范佳鑫<sup>1,2</sup>

1 西南大学地理科学学院,重庆 400715

2 岩溶环境重庆市重点实验室,重庆 400715

**摘要**:本文以重庆市近郊中梁山槽谷为研究区,利用气象站和沉降仪获取 2017 年 5 月—2018 年 4 月的大气无机氮、硫沉降数据 和降水 δ<sup>15</sup>N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、δ<sup>18</sup>O-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 δ<sup>34</sup>S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> δ<sup>18</sup>O-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 数据,通过离子浓度比值、同位素值和气团后向轨迹探讨了研究区大气中 氮、硫沉降变化特征及其来源。结果表明:(1)大气 DIN 总沉降量为 19.99 kg/hm<sup>2</sup>,干、湿沉降量分别占 11%和 89%。大气 S 总 沉降量为 32.62 kg/hm<sup>2</sup>,干、湿沉降量分别占 13%和 87%。大气氮、硫湿沉降量与降水量均呈正相关(*n*=12,*P*<0.01),氮、硫干 湿沉降量具有明显的季节差异。(2)降水 NH<sub>4</sub><sup>4</sup>-N/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 比值介于 0.45—2.2 之间,雨季(5—10 月)NH<sub>4</sub><sup>4</sup>-N/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N>1,旱季 (11—次年 4 月)NH<sub>4</sub><sup>4</sup>-N/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N<1,表明雨季氮主要来源于农业源,旱季来源于工业和交通源;降水 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 比值介于 0.1—1. 25 之间,平均值为 0.63,表明硫来源以固定污染源(燃煤)为主。(3)大气降水 δ<sup>15</sup>N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、δ<sup>18</sup>O-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 值分别为–3.8—3.9% (平 均值为 0.4±2.6%)和 58.7—98.7% (平均值为 76.1±14.3%),夏季偏负,冬季偏正;降水 δ<sup>34</sup>S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 δ<sup>18</sup>O-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 变化范围分别为 1.3—3.2% (平均值为 2.3±1%)和 5.3—8.5% (平均值为 7.1±1.6%),大气降水中 NO<sub>3</sub> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 主要来源于当地的化石燃料燃 烧,同时受到周边污染物的远距离传输影响。(4)气团后向轨迹表明影响研究区氮、硫干湿沉降来源的主要因素是东亚季风, 北东—南西走向的川东平行岭谷大地貌格局加剧了季风的影响。

关键词:大气无机氮、硫;干、湿沉降;来源;中梁山槽谷

# Characteristics and sources of atmospheric inorganic nitrogen and sulfur deposition in the suburbs of Chongqing

HE Ruiliang<sup>1,2</sup>, JIANG Yongjun<sup>1,2</sup>\*, ZHANG Yuanzhu<sup>1,2</sup>, DUAN Shihui<sup>1,2</sup>, WANG Zhengxiong<sup>1,2</sup>, WANG Jianan<sup>1,2</sup>, FAN Jiaxin<sup>1,2</sup>

School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China
Chongqing Key Laboratory of Karst Environment, Chongqing 400715, China

Abstract: Atmospheric inorganic nitrogen and sulfur deposition samples were collected from May 2017 to April 2018 at the Zhongliangshan trough valley in the suburbs of Chongqing. The ratio of ionic concentrations, isotope value, and air mass backward trajectories model were used to trace the sources of atmospheric nitrogen and sulfur. Our analyses showed that: (1) During the monitoring period, total atmospheric DIN deposition flux was 19.99 kg/hm<sup>2</sup>, among it the dry and wet deposition flux accounted for 11% and 89%, respectively. The total atmospheric S deposition flux was 32.62 kg/hm<sup>2</sup>, among it the dry and wet deposition accounted for 13% and 87%, respectively. The atmospheric N and S dry and wet deposition flux exhibited clear seasonal changes, which were positively correlated with precipitation (n=12, P<0.01).(2)

收稿日期:2018-11-15; 网络出版日期:2019-00-00

**基金项目**:国家重点研发计划项目(2016YFC0502306);国家自然科学基金项目(41472321);重庆市自然科学基金项目(CSTC2016JCYJYS0003, CSTC2017JCYJ-YSZXX004);重庆市院士基金项目(No.cstc2018jcyj-yszx0013)

<sup>\*</sup> 通讯作者 Corresponding author.E-mail: jiangjyj@ swu.edu.cn

The ratio of  $NH_4^+$ - $N/NO_3^-$ -N was from 0.45 to 2.2, being greater than 1 in the rainy season (May to October) and less than 1 in the dry season (November to April of the following year), indicating that the sources of nitrogen were mainly from agricultural activities in the rainy season, and from industrial and traffic sources in the dry season. The ratio of  $NO_3^-/SO_4^{2-}$  was from 0.1 to 1.25, with a mean value of 0.63, indicating that the source of sulfur was mainly from coal burning. (3) The  $\delta^{15}$ N- $NO_3^-$  and  $\delta^{18}$ O- $NO_3^-$  values of rainwater were characterized by negative values in summer and positive values in winter, ranging from -3.8 to 3.9% (mean  $0.4\pm 2.6\%$ ) and 58.7 to 98.7% (mean  $76.1\pm 14.3\%$ ), respectively. The  $\delta^{34}$ S- $SO_4^{2-}$  and  $\delta^{18}$ O- $SO_4^{2-}$  values of rainwater ranged from 1.3 to 3.2% (mean  $2.3\pm 1\%$ ) and 5.3 to 8.5% (mean  $7.1\pm 1.6\%$ ), respectively. Dissolved  $NO_3^-$  and  $SO_4^{2-}$  in rainwater were derived mainly from local fossil fuel combustion, but were also affected by transmission of pollutants from surrounding areas. (4) Air mass backward trajectories indicated that East Asian monsoon was the main factor affecting the dry and wet deposition of nitrogen and sulfur in the study area, and the large geomorphic pattern running northeast to southwest of the eastern Sichuan parallel gorge has aggravated the influence of the East Asian monsoon.

Key Words: Atmospheric inorganic nitrogen and sulfur; dry and wet deposition; source; Zhongliangshan trough valley

工业革命后,随着人口增长和工业、农业的快速发展,人为活动(如化石燃料燃烧和化肥施用)排放的 SO<sub>2</sub>和活性氮(Nr)以及相应的沉降量远高于工业化之前<sup>[1]</sup>,造成严重的全球性环境问题,引起国内外学者的广泛 关注。全球人为 SO<sub>2</sub>排放量<sup>[2]</sup>由 1850 年的 1.2 Tg/a 增加到 1980 年的 65.7 Tg/a,全球人为 Nr 的排放量已由 1860 年<sup>[1]</sup>的 15 Tg/a 增加到 2010 年<sup>[3]</sup>的 210 Tg/a。已有研究发现,1980s 以来欧洲和北美人为排放的 SO<sub>2</sub>和 活性氮(Nr)已经减少或趋于稳定<sup>[2,4]</sup>。但我国由于工业、农业的快速发展消耗大量的化石燃料和化肥,如 1980—2010 年我国的煤炭使用量和汽车数量分别增加了 3.2 和 20.8 倍,化肥使用量由 12 Tg/a 增加到 35 Tg/a,增加了近 3 倍,导致人为排放的 SO<sub>2</sub>和活性氮(Nr)持续增加<sup>[5]</sup>。人为 SO<sub>2</sub>排放量<sup>[6]</sup>由 2000 年的 19.9 Tg/a 增加到 2010 年的 21.8 Tg/a,人为 Nr 排放量<sup>[5]</sup>由 1990 年的 2.9 Tg/a 增加到 2010 年的 15 Tg/a,导致酸沉降量 较大。我国单位面积硫沉降量<sup>[7]</sup>为 34.9 kg hm<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>,单位面积氮沉降量<sup>[8]</sup>为 39.9 kg hm<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>,酸沉降量已超 越北美和欧洲<sup>[2,7]</sup>。

西南地区是我国酸沉降较为严重的区域之一,西南地区<sup>[7]</sup>硫沉降量为 20.6 kg hm<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>。氮沉降量<sup>[8]</sup>为 37.8 kg hm<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>,仅次于华北 56.2 kg hm<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>和东南地区 41.7 kg hm<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>,单位面积氮沉降年均增长量<sup>[9]</sup>为0. 53 kg hm<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>,高于全国水平 0.41 kg hm<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>。大气酸沉降对陆地生态系统、人类健康、土壤和水体酸化影响 广泛,同时会影响岩溶生态环境和碳酸盐岩风化过程<sup>[10-11]</sup>。西南地区的研究工作多集中于大气氮沉降或硫 沉降单方面研究<sup>[12-15]</sup>,对于氮、硫沉降综合研究较少,这对于评估酸沉降现状和对岩溶生态环境的影响远远 不足。因此,本文选取重庆市近郊中梁山槽谷为研究区,于 2017 年 5 月—2018 年 4 月采集干、湿沉降和大气 降水 δ<sup>15</sup>N-NO<sub>3</sub>、δ<sup>18</sup>O-NO<sub>3</sub> 和 δ<sup>34</sup>S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、δ<sup>18</sup>O-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>数据,旨在定量评估大气无机氮、硫干湿沉降变化特征,通过 离子浓度比、同位素值和气团后向轨迹来探讨研究区大气氮和硫来源,以期为我国大气污染防治提供科学依 据,同时也为岩溶生态环境效应和碳-氮-硫耦合过程研究提供基础数据。

## 1 研究区概况

研究区位于重庆市近郊中梁山槽谷,地理位置 29°39′—29°49′N,106°22′—106°29′E。地质构造上属于川 东南拗褶带华蓥山观音峡复背斜,背斜核部为下三叠统飞仙关组(T<sub>1</sub>f)地层,向两翼地层逐渐过渡为下三叠统 嘉陵江组(T<sub>1</sub>j)、中三叠统雷口坡组(T<sub>2</sub>l)和上三叠统须家河组(T<sub>3</sub>xj),岩性以灰岩、页岩、砂岩和泥岩为主。 因长期溶蚀形成"一山三岭两槽"的"笔架"式地形,海拔高程 480—640 m。属于亚热带湿润季风气候,年均气 温为 16.5 ℃,多年降雨量为 1200—1300 mm,主要集中在 4—10 月份;地带性植被为亚热带常绿阔叶林,土壤 类型为黄壤,分布有少量的石灰土,土层厚度较薄,石漠化分布较广。中梁山槽谷面积 38.5 km<sup>2</sup>,其中林地和 耕地面积分别为 22.3 和 13.8 km<sup>2</sup>,土地利用方式以林地(58%)、耕地(36%)和建设用地(6%)为主。居民呈 点状分布,农业分布较为分散,槽谷内无大型污染工业。



图 1 研究区土地利用方式及监测站位置 Fig.1 Land-use type of the study area and location of station

## 2 样品采集与分析测试

#### 2.1 野外采样与处理

大气降水通过长沙湘蓝科学仪器有限公司生产的 APS-3A 型降水降尘自动采样器收集。该仪器拥有独立的干、湿沉降收集桶。当降雨发生时,采样器自动打开湿沉降采样桶挡板收集雨水,此时干沉降收集桶关闭,降雨停止5 min 后,挡板自动转回盖住湿沉降采样桶,防止大气降尘污染湿沉降样品,同时干沉降采样桶 开始收集样品。湿沉降样品按降水场次进行采集,自动保存于仪器冰箱中(4 ℃)。降水量通过天津气象仪器 厂有限公司生产的 DAVIS Vantage Pro2 型自动气象监测站进行监测,记录时间间隔为15 min,精度为0.1 mm。 仪器均安装在凤凰村村委楼顶,每月下旬进行取样。

现场使用德国生产的多参数水质分析仪(WTW3430)测定降水 pH 值、溶解氧(DO)和电导率(Ec),其精度分别为 0.001、0.01 mg/L 和 0.1  $\mu$ s cm<sup>-1</sup>。降水样品经 0.45  $\mu$ m 微孔滤膜过滤后,装入 50 mL 高密度聚乙烯 塑料瓶,用来测试 NO<sub>3</sub> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 质量浓度。大气干沉降样品采用湿法收集,用 500 mL 的超纯水反复冲洗干沉 降收集桶,待充分混合后置于预处理过的聚乙烯瓶中。由于 NH<sub>4</sub> 的化学稳定性较差,每次均现场使用美国 HACH 公司生产的 DR850 水质仪来检测,精度为 0.01 mg/L。 $\delta^{15}$ N-NO<sub>3</sub> 和  $\delta^{18}$ O-NO<sub>3</sub> 同位素样品用 0.22  $\mu$ m 微孔滤膜将微生物过滤后,装入 50 mL 聚乙烯瓶。 $\delta^{34}$ S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和  $\delta^{18}$ O-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 数据同位素取样时,先用 0.45  $\mu$ m 的微孔滤膜过滤水样,装入事先用 1:1 的 HNO<sub>3</sub>溶液清洗过的 1.5 L 聚乙烯样瓶中,加入超纯盐酸调至 pH<2

以防止 BaCO<sub>3</sub>沉淀,再滴入 5—7 滴 HgCl<sub>2</sub>溶液以抑制微生物活动。最后将所有样品瓶口用 Parafilm 封口膜密 封,然后 12 h 内运回实验室。δ<sup>15</sup>N-NO<sub>3</sub> 和δ<sup>18</sup>O-NO<sub>3</sub> 同位素样品放入-25 ℃的冰箱冷冻,其余样品置于 4 ℃ 冰箱冷藏。

# 2.2 室内分析测试

阴离子 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub> 用瑞士 Metrohm 公司生产的 761 型离子色谱仪测定,其精度可达 0.001 mg/L,绝对误差 <1%。测试分析在西南大学岩溶环境重庆市重点实验室完成。

 $\delta^{15}$ N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和  $\delta^{18}$ O-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 同位素采样反硝化法进行测试分析,测试分析在中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所农业环境稳定同位素实验室完成。 $\delta^{34}$ S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和  $\delta^{18}$ O-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 同位素样品加入过量 10% BaCl<sub>2</sub>,充分振荡并静置沉淀 24 h,然后用 0.45 μm 醋酸纤维滤膜过滤,并用 Millipore(电阻为 18.2 MΩ cm<sup>-1</sup>)超纯水反复清洗沉淀。将滤纸转移至干净的瓷坩埚(预先在 800 ℃烘烤 30 min),置于 800 ℃马弗炉中灼烧 2 h。待冷却后研磨获得纯净的 BaSO<sub>4</sub>粉末,转移至离心管中保存待测。 $\delta^{34}$ S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和  $\delta^{18}$ O-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 用连续流质谱仪 CF-IRMS(GV 公司 IsoPrime)测试,测试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进行。

测定的同位素组成用δ来表示,定义为:

$$\delta(\%) = (R_{\#\#}/R_{\bar{m}/2} - 1) \times 1000 \tag{1}$$

其中,R分别为<sup>15</sup>N/<sup>14</sup>N、<sup>34</sup>S/<sup>32</sup>S和<sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O。 $\delta^{15}$ N-NO<sub>3</sub>的国际标准为大气 N<sub>2</sub>,精度为±0.4‰, $\delta^{34}$ S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的国际标准为 V-CDT,精度为±0.2‰, $\delta^{18}$ O-NO<sub>3</sub>和 $\delta^{18}$ O-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的国际标准为 V-SMOW,精度分别为±1‰和±0.3‰。

# 2.3 数据处理

大气湿沉降通量计算公式:

$$D_{wp} = \sum_{i=1}^{n} c_i \times \frac{P_i}{100}$$
(2)

式中,  $D_{wp}$  是湿沉降的通量(kg/hm<sup>2</sup>);  $c_i$  为每次降水离子组分质量浓度(mg/L);  $P_i$  为每次的降水量(mm); 100 为单位转换系数。

大气干沉降通量计算公式:

$$D_{dp} = \frac{\sum_{i=1}^{n} c_i \times L}{S \times 100} \tag{3}$$

式中,  $D_{\phi}$  是干沉降的通量(kg/hm<sup>2</sup>);  $c_i$  为湿法收集大气干沉降样品离子组分质量浓度(mg/L); L 为超纯水的体积(500 mL); S 为干沉降收集桶的底面积(m<sup>2</sup>);100 为单位转换系数。

根据重庆市降水量和热量差异,按春(3—5月份)、夏(6—8月份)、秋(9—11月份)冬(12—翌年2月份) 划分四季。季节沉降量为该季节内各月沉降量之和,每月大气氮、硫湿沉降量为该月每场降水沉降量之和,其 中 DIN=NH<sub>4</sub><sup>4</sup>-N + NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N。

# 3 结果

#### 3.1 大气降水水化学特征

2017 年 5 月份—2018 年 4 月份共收集了 53 场大气降水和 12 次大气干沉降。研究期间总降水量为 1147 mm,大气降水月均 pH 值变化范围为 5.18—7.2,平均值为 6.06。月均电导率(Ec)为 16.4—60.7 μs cm<sup>-1</sup>,平均 为 29.6 μs cm<sup>-1</sup>。月均溶解氧(DO)介于 8.47—10.49 mg/L,平均值为 9.48 mg/L。大气降水中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-S 质量浓 度最高,其次是 NH<sub>4</sub><sup>4</sup>-N 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-S 质量浓度范围为 0.91—5.86 mg/L,平均值为 2.55 mg/L,NH<sub>4</sub><sup>4</sup>-N、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 质量浓度范围分别为 0.12—2.41 mg/L 和 0.06—3.49 mg/L,平均值为 0.95 和 0.93 mg/L。

1	Table 1     Average monthly chemical characteristics and isotope values of precipitation in the study area										
日期	11	E. ((	$DO((m_{T}/L))$	$\delta^{34}\mathrm{S}\text{-}\mathrm{SO}_4^{2\text{-}}$	$\delta^{18}\mathrm{O}\text{-}\mathrm{SO}_4^{2\text{-}}$	$\delta^{15} N\text{-}NO_3^-$	$\delta^{18} \text{O-NO}_3^-$				
Date	рп	$Lc/(\mu s/cm)$	DO/ ( mg/ L )								
2017-05	6.12	25.6	8.72	1.6	8.5	-3.8	81.2				
2017-06	5.66	26.1	8.47	1.3	8.3	_	_				
2017-07	5.98	18.1	9.16	_	_	-2.2	58.7				
2017-08	5.72	21.0	8.50	3.0	6.2	_	_				
2017-09	521	16.4	9.28	3.2	5.3	0.9	61.5				
2017-10	5.18	17.4	9.33	_	_	0.1	73.5				
2017-11	5.70	31.2	9.07	_	—	—	—				
2017-12	7.20	60.7	10.49	_	—	3.9	88.1				
2018-01	6.23	31.9	10.04	_	_	2.0	70.8				
2018-02	6.46	40.6	10.23	_	—	—	_				
2018-03	6.43	37.1	10.44	_	—	—	_				
2018-04	6.01	28.6	10.03	—	—	1.7	98.7				

表1 研究区大气降水月均水化学特征与同位素值

"一"表示无数据

# 3.2 大气干、湿沉降离子浓度特征

研究期间,研究区大气干沉降中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N、DIN 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-S 质量浓度变化范围分别是 0.01—0.53 mg/ L、0.16—0.76 mg/L、0.2—0.63 mg/L和0.53—2.59 mg/L,月均浓度分别为0.21 mg/L、0.42 mg/L、0.63 mg/L和 1.2 mg/L。总体来看,干沉降中的离子月均浓度:SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-S > NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N > NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N,其中无机氮组分以 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 为主, 月平均浓度 NO3-N 占 DIN 的 67%。图 2(a) 表明干沉降中不同形态氮、SO4-S 浓度存在时间变化,最低值均 出现在降水量较大的月份(4-6月份),最高值均出现在降水量最小的月份(12、1月份)。





Fig.2 Relationship between precipitation with atmospheric dry (a) and wet (b) deposition concentration

湿沉降中 NH<sup>4</sup><sub>4</sub>-N、NO<sup>-</sup><sub>3</sub>-N、DIN 和 SO<sup>2-</sup><sub>4</sub>-S 浓度分别为 0.43—2.28 mg/L、0.21—3.03 mg/L、0.65—5.34 mg/L 和 1.43—5.86 mg/L,月均浓度分别为 1.1 mg/L、1.39 mg/L、2.51 mg/L 和 3.13 mg/L。月均浓度大小为:SO<sup>2-</sup><sub>4</sub>-S > NO<sup>-</sup><sub>3</sub>-N > NH<sup>4</sup><sub>4</sub>-N,其中无机氮组分与干沉降组分特征一致,以 NO<sup>-</sup><sub>3</sub>-N 为主,月平均浓度 NO<sup>-</sup><sub>3</sub>-N 为 DIN 的 55%。







图 2(b) 表明大气湿沉降中不同形态氮和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-S 浓度具有一致的变化趋势,总体上表现为旱季(11—次 年 3 月份)高于雨季(4—10 月份)。NH<sub>4</sub><sup>4</sup>-N、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 和 DIN 月均浓度最大值出现在 11 月份,而最小值出现在 9 月份,而 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-S 浓度最大值是在 11 月份,最小值是在 5 月份。相关性分析发现 NH<sub>4</sub><sup>4</sup>-N、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N、DIN 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-S 浓度和降水量均存在着显著的负相关关系(*n*=12,*P*<0. 01)(图 3),说明降水对大气中水溶性的含氮、硫化合物 冲刷和洗脱作用强烈<sup>[16]</sup>,致使不同形态氮浓度和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-S 浓度呈现明显的季节变化趋势,表现出冬春季高于夏 秋季(图 4)。

# 3.3 大气氮、硫干湿沉降量及季节变化

表 2 为研究区大气氮、硫干湿沉降量。研究期间大 气 DIN 总沉降量为 19.99 kg/hm<sup>2</sup>,其中干沉降占 11%, 湿沉降占 89%,以湿沉降为主。DIN 干沉降量为 2.17





kg/hm<sup>2</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 沉降量为 0.71 kg/hm<sup>2</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 沉降量为 1.46 kg/hm<sup>2</sup>, 分别占 DIN 干沉降量的 33% 和 67%,

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>N 为主要的沉降形式,约为 NH<sup>+</sup><sub>4</sub>-N 的 2 倍。DIN 湿沉降量为 17.82 kg/hm<sup>2</sup>,其中 NH<sup>+</sup><sub>4</sub>-N 沉降量为 9.74 kg/hm<sup>2</sup>,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>N 为 8.08 kg/hm<sup>2</sup>,分别占 DIN 湿沉降量的 55%和 45%,NH<sup>+</sup><sub>4</sub>-N 为主要沉降形式,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>N 为次要 沉降形式。大气 S 总沉降量为 32.62 kg/hm<sup>2</sup>,其中干、湿沉降量为 4.08 和 28.54 kg/hm<sup>2</sup>,分别占总沉降量的 13%和 87%,以湿沉降为主。

Table 2 Fluxes of wet and dry deposition of introgen and sund in the study area from May 2017 to April 2018											
日期	干沉降量 Dry deposition flux/(kg/hm <sup>2</sup> )				降水量/mm	场次	湿沉降量 Wet deposition flux/(kg/hm <sup>2</sup> )				
Date	$NH_4^+-N$	$NO_3^N$	DIN	$SO_4^{2-}$ -S	Precipitation	Frequency	$NH_4^+$ -N	$NO_3^N$	DIN	$SO_4^{2-}$ -S	
2017-05	0.01	0.04	0.05	0.23	169	9	1.75	1.13	2.88	2.25	
2017-06	0.00	0.10	0.10	0.21	160	11	1.78	0.92	2.70	3.37	
2017-07	0.01	0.12	0.13	0.31	80	5	0.51	0.24	0.75	1.10	
2017-08	0.01	0.09	0.10	0.20	173	5	1.15	0.82	1.97	5.20	
2017-09	0.06	0.08	0.14	0.21	186	5	0.93	0.25	1.18	6.02	
2017-10	0.04	0.09	0.13	0.21	118	5	0.48	0.37	0.85	2.58	
2017-11	0.08	0.16	0.24	0.67	21	2	0.27	0.42	0.69	0.78	
2017-12	0.09	0.18	0.27	0.73	12	1	0.26	0.35	0.61	0.68	
2018-01	0.15	0.22	0.37	0.56	17	2	0.24	0.52	0.76	0.60	
2018-02	0.12	0.13	0.25	0.24	17	2	0.33	0.45	0.78	0.59	
2018-03	0.12	0.15	0.27	0.36	42	2	0.49	0.85	1.34	2.03	
2018-04	0.02	0.10	0.12	0.15	153	4	1.55	1.76	3.31	3.34	
总计 Total	0.71	1.46	2.17	4.08	1147	53	9.74	8.08	17.82	28.54	

表 2 2017 年 5 月份—2018 年 4 月份研究区大气氮、硫干湿沉降量 of wet and dry deposition of nitrogen and sulfur in the study area from May 2017 to April 2018

研究区大气氮、硫干湿沉降量季节变化明显(图5)。大气氮、硫干沉降量均表现出秋冬两季高于春夏两季,NH<sup>+</sup><sub>4</sub>-N、NO<sup>-</sup><sub>3</sub>-N、DIN和SO<sup>2-</sup><sub>4</sub>-S秋冬两季干沉降量分别占全年相应干沉降量的76%、58%、64%和64%。大气氮湿沉降量春夏两季明显高于秋冬两季,不同形态氮湿沉降量季节变化略有不同,NH<sup>+</sup><sub>4</sub>-N、NO<sup>-</sup><sub>3</sub>-N和DIN湿沉降量最大值均是在春季,分别是3.78 kg/hm<sup>2</sup>、3.74 kg/hm<sup>2</sup>和7.52 kg/hm<sup>2</sup>,占全年相应沉降量的39%、46%和42%。其最小值出现在冬季和秋季,湿沉降量分别为0.84 kg/hm<sup>2</sup>、1.04 kg/hm<sup>2</sup>和2.16 kg/hm<sup>2</sup>,仅占全年相应沉降量的8%、13%和12%。NH<sup>+</sup><sub>4</sub>-N、NO<sup>-</sup><sub>3</sub>-N和DIN春季湿沉降量几乎是冬季的3倍。而大气硫湿沉降量表现出夏秋两季远远高于冬春两季,约为冬春季的2倍。





Fig.5 Seasonal variation of dry and wet deposition of atmospheric nitrogen and sulfur

大气氮、硫干湿沉降量出现季节差异的原因可能与降水量变化和人为活动排放有关。图 6 表明不同形态 氮、硫湿沉降量与降水量均呈正相关(*n*=12,*P*<0.01),降水量与湿沉降量密切相关。研究区降水主要集中于 4—10月份,期间降水量占全年降水量的 91%,降水对大气中可溶性的含氮、硫化合物(如气态 SO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>和 HNO<sub>3</sub>,颗粒态 SO<sup>2-</sup><sub>4</sub>、NH<sup>4</sup>和 NO<sup>-</sup><sub>3</sub>)冲刷作用较强,同时在此时期主要为农作物播种、生长期,农业活动中化肥 和粪肥的施用量较大。随着气温逐渐升高,加快了氮肥的挥发速率,导致氮、硫湿沉降量较大,而干沉降量较 小。冬季降水量仅占全年降水量的 9%,降水的冲刷作用较弱,氮、硫湿沉降量较小。但是冬季大气层结比较 稳定,人为排放(如周边地区工业活动和机动车辆化石燃料燃烧)的污染物难以向外扩散,大多汇集在槽谷地 区,致使冬季氮、硫干沉降量较大。





## 4 氮、硫干湿沉降的来源分析

4.1 氮、硫湿沉降来源分析

已有研究表明,大气 NH<sup>4</sup><sub>4</sub>-N 主要来源于畜禽粪便和农田氮肥的氨挥发以及土壤微生物分解的含氮有机物<sup>[17-18]</sup>,NO<sup>3</sup><sub>3</sub>-N 主要来源于大气闪电、生物固氮、化石燃料及生物体的燃烧和汽车尾气排放<sup>[19]</sup>。因此 NH<sup>4</sup><sub>4</sub>-N/NO<sup>3</sup><sub>3</sub>-N 比值可以很好地区分大气湿沉降中的氮素来源。当 NH<sup>4</sup><sub>4</sub>-N/NO<sup>3</sup><sub>3</sub>-N>1 时,说明主要来自于农业源,反之则来自于工业和交通源<sup>[13,20]</sup>。

研究期间大气湿沉降中 NH<sup>4</sup><sub>4</sub>-N/NO<sup>3</sup><sub>3</sub>-N 比值如图 7 所示,NH<sup>4</sup><sub>4</sub>-N/NO<sup>3</sup><sub>3</sub>-N 比值介于 0.45—2.2 之间,平均值 为 1.13,表明农业源占主导地位。但在不同月份间存在明显差异,5—10 月份 NH<sup>4</sup><sub>4</sub>-N/NO<sup>3</sup><sub>3</sub>-N>1,表明大气氮 来源于农业源,11 月份—次年 4 月份 NH<sup>4</sup><sub>4</sub>-N/NO<sup>3</sup><sub>3</sub>-N<1,说明主要为工业和交通源。有研究发现<sup>[21]</sup>,NH<sup>3</sup>和 NH<sup>4</sup><sub>4</sub> 主要在对流层进行扩散,NH<sup>3</sup>的迁移距离较小,一般<100 km,50%的 NH<sup>3</sup>会在 50 km 内降落到地面。因 此,大气 NH<sup>4</sup><sub>4</sub>-N 沉降量受本地 NH<sup>3</sup>排放的影响较大。5—10 月份为农作物播种、生长期,期间施用大量的化



图 7 大气降水  $NH_4^+-N/NO_3^--N$  比、 $\delta^{15}N-NO_3^- \rightarrow NO_3^- \neq NO_3^-$  关系 Fig.7 Variation of  $NH_4^+-N/NO_3^-$ -N and relationship between  $\delta^{15}N-NO_3^-$  with  $NO_3^-$  in atmospheric precipitation

肥,同时高温会导致氮肥和畜禽粪便氨挥发量加大<sup>[22]</sup>。而11月份以后NH<sup>+</sup><sub>4</sub>-N/NO<sup>-</sup><sub>3</sub>-N<1,可能是进入冬季以后,一方面由于化石燃料和秸秆柴薪燃烧量增大,加大了NOx 排放,另一方面冬季较为稳定的气象条件使得NOx 更易积累并促进了它们的转化<sup>[12]</sup>,从而导致NO<sup>-</sup><sub>3</sub>-N 浓度较高。

研究区大气降水  $\delta^{15}$ N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、 $\delta^{18}$ O-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 值变化范围分别为-3.8—3.9% (平均值为 0.4±2.6%) 和 58.7—98. 7% (平均值为 76.1±14.3%)(表 1),降水  $\delta^{15}$ N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、 $\delta^{18}$ O-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 值具有夏季偏负、冬季偏正的特点。本研究大 气降水  $\delta^{15}$ N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 平均值略低于贵阳<sup>[23]</sup>雨水(2.3%)、广州<sup>[24]</sup>夏季雨水(4.8%) 和北京<sup>[25]</sup>地区雨水(4.2%)的  $\delta^{15}$ N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 值,但高于九龙江流域<sup>[26]</sup>夏季雨水(-3.61%)和成都地区<sup>[27]</sup>雨水(-7.6%)的  $\delta^{15}$ N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 值。如前文 所述,降水中的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 主要来源于闪电、生物固定、化石燃料及生物体的燃烧和汽车尾气排放的 NOx 氧化。研 究表明,闪电产生的 NOx 的  $\delta^{15}$ N 值约为 0% <sup>[28]</sup>。燃烧所产生的 NOx 的  $\delta^{15}$ N 值范围较宽,煤炭火力发电厂释 放的 NOx 的  $\delta^{15}$ N 介于 6% - 13% ,机动车辆释放的 NOx 的  $\delta^{15}$ N 介于 - 13% - - 2% <sup>[29]</sup>。由图 7 可以看出研究 区大气降水 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 可能来源于煤炭火力发电和机动车辆排放的共同影响,同时闪电固氮作用在夏季应是一个 潜在来源。

目前对大气降水 δ<sup>18</sup>O-NO<sub>3</sub> 研究的较少,对于可能的时间变化规律以及控制因素不是很清楚。美国<sup>[30]</sup>大 气降水(包括雨水、雪水以及穿透水)δ<sup>18</sup>O-NO<sub>3</sub> 值为 18% -70%,韩国<sup>[31]</sup>汉江流域降水 δ<sup>18</sup>O-NO<sub>3</sub> 值为 49. 3‰ -54.8‰,贵阳市<sup>[32]</sup>降水 δ<sup>18</sup>O-NO<sub>3</sub> 为 25.2‰ -40.1‰(平均值为 34.2‰)。本结果高于国内外众多研究结 果,高 δ<sup>18</sup>O-NO<sub>3</sub> 值可能是受到化石燃料燃烧和汽车尾气排放的控制<sup>[32-33]</sup>。因此,结合大气降水 δ<sup>15</sup>N-NO<sub>3</sub> 和 δ<sup>18</sup>O-NO<sub>3</sub> 认为研究区大气降水中的 NO<sub>3</sub> 主要来源于化石燃料的燃烧。

大气降水中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和 NO<sub>3</sub>有共同的来源,即化石燃料的燃烧,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和 NO<sub>3</sub>主要是由 SO<sub>2</sub>、NOx 经大气化学 反应而形成。因此 NO<sub>3</sub><sup>-/</sup>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>比值可以较好的反映大气硫的不同来源,当 NO<sub>3</sub><sup>-/</sup>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>1 时,说明移动污染源 (如汽车尾气排放)占主导,反之则说明固定污染源(燃煤)占主导<sup>[34]</sup>。研究区 NO<sub>3</sub><sup>-/</sup>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>比值介于 0.1—1.25 之间,平均值为 0.63,高于成都(0.45)<sup>[35]</sup>、北京(0.58)<sup>[36]</sup>和青岛(0.35)<sup>[37]</sup>等地,表明其来源以固定污染源(燃 煤)为主。重庆地区能源消费以煤炭、石油为主,且煤炭以高硫煤为主,2016 年煤炭和石油消费量占能源消费 总量的 69%,SO<sub>2</sub>排放量达 17.4 Tg<sup>[6]</sup>,能源消费中煤炭比重大并且呈逐年上升的趋势。因此燃煤过程中产生 大量的 SO<sub>2</sub>是降水中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的主要来源,同时石油、天然气的燃烧也是其来源之一。

研究区大气降水  $\delta^{34}$ S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和  $\delta^{18}$ O-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 变化范围分别为 1.3—3.2‰(平均值为 2.3±1‰)和 5.3—8.5‰ (平均值为 7.1±1.6‰)(表 1)。该结果与重庆市及周边地区降水研究结果相近<sup>[38-40]</sup>。已有研究表明,大气降



图 8 大气降水  $NO_3^-/SO_4^{2-}$  比、 $\delta^{34}S-SO_4^{2-}$  与  $SO_4^{2-}$  关系 Fig.8 Variation of  $NO_3^-/SO_4^{2-}$  and relationship between  $\delta^{34}S-SO_4^{2-}$  with  $SO_4^{2-}$  in atmospheric precipitation

水的硫同位素组成只与污染源有关,主要有人为成因硫、生物成因硫和远距离传输硫等。人为成因硫是指煤 与石油燃烧产生的大量硫氧化物 SO<sub>x</sub>(主要是 SO<sub>2</sub>),南京地区<sup>[41]</sup>燃煤及汽车尾气排放的  $\delta^{34}$ S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 值为 4.6— 6.6‰和 4.6—9.7‰,有研究发现燃煤过程中硫同位素分馏很小<sup>[42]</sup>。生物成因硫是指水体中细菌 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 还原产 生 H<sub>2</sub>S 和 DMS(二甲基硫化合物),其  $\delta^{34}$ S 值相对较低<sup>[43]</sup>;火山活动释放的 SO<sub>2</sub>和 H<sub>2</sub>S 也是来源之一<sup>[44]</sup>。研 究区位于重庆市北部,距海较远且境内无火山活动,同时 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度与  $\delta^{34}$ S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 值之间没有明显相关性,说明 大气降水中硫同位素组成只与污染源有关。

中国南方煤<sup>[42]</sup>具有高含硫量和低δ<sup>34</sup>S的特点,其δ<sup>34</sup>S平均值为-0.32‰,四川盆地煤<sup>[10]</sup>δ<sup>34</sup>S值介于-6. 1‰—7.4‰(平均值为3.2‰)之间。石油<sup>[45]</sup>δ<sup>34</sup>S值在-5—10‰之间,四川盆地天然气<sup>[46]</sup>δ<sup>34</sup>S值在11—14‰ 之间。研究区大气降水δ<sup>34</sup>S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>平均值为2.3‰,接近煤炭、石油的δ<sup>34</sup>S值(图8)。也有研究发现<sup>[47-48]</sup>大气 降水δ<sup>34</sup>S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>具有夏季偏负、冬季偏正的季节变化规律,可能是由于夏季生物作用强烈导致硫同位素负偏, 由于本研究大气降水硫同位素样品均在夏季采集,季节变化规律尚不确定,因此生物成因硫不做进一步讨论。 研究区大气降水中SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的主要来源是煤、石油等化石燃料燃烧。

4.2 气团后向轨迹分析

大气氮、硫来源除了受当地污染物排放影响外,还会受到周边污染物远距离传输的影响。通过 HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory)模型(https://www.arl.noaa.gov/)模拟了 500 m、1500 m 和 3000 m 三种高度的气团后向轨迹以区分污染物的跨区域传输,反映不同季节氮、硫沉降来源的主要传输途径。选取了 2017 年 5 月份—2018 年 4 月份每月最大降水量时期进行了 12 次气团轨迹模拟,时间为 72 h,每 6 h 绘制一条轨迹。

如图 9 所示,研究区气团后向轨迹存在着明显的季节差异,表明污染物的传输途径有所不同。春季主要 受来自西向、偏南向气流的影响,同时也有东向气流的影响。气团路径大致分为经四川、贵州和经湖北、湖南 到达槽谷区两条路径,污染源较近,污染物的输送稳定在中低空;夏季气流来自西南向、南向和东南向,高空气 流所占比重较大。受亚洲季风的影响,夏季东南季风和西南季风带来大量的水汽,同时沿途污染物随夏季风 到达研究区,使得夏季氮、硫湿沉降量较大;秋季来自北方的气团影响作用逐渐增强,西北向与北向气流在关 中平原堆积到一定强度后翻越秦岭山脉到达中梁山槽谷地区,污染物的输送以中低空为主,受来自北方干燥 气团的影响,槽谷氮、硫干沉降量逐渐增加;冬季气团来源复杂,主要的气团路径为东北向(途径山东、河南和 湖北等地)以及西北向(经甘肃、陕西和四川等地),同时受到四川盆地内部气团的影响显著。我国冬季气流 来自西伯利亚地区,气团性质干燥寒冷,冬季风由于青藏高原的阻挡作用,分为南北两支到达重庆地区。北支



图 9 研究区 2017 年 5 月份—2018 年 4 月份气团后向轨迹 Fig.9 Air mass backward trajectories in the study area from May 2017 to April 2018

气流由甘肃、陕西南下翻越秦岭、大巴山到达槽谷区,南支气流由云南、贵州北上影响研究区。冬季风带来大量的北方颗粒污染物致使氮、硫干沉降量出现最大值。气团后向轨迹表明影响研究区氮、硫干湿沉降来源的 主要因素是东亚季风,同时中梁山槽谷处于北东—南西走向的川东平行岭谷大地貌格局内,这加剧了季风的 影响。

# 5 结论

(1)研究期间,大气 DIN 总沉降量为 19.99 kg/hm<sup>2</sup>,干沉降量占 11%,湿沉降量占 89%,以湿沉降为主。 湿沉降中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 为主要沉降形式,沉降量为 9.74 kg/hm<sup>2</sup>。干沉降中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 为主要的沉降形式,沉降量为 1. 46 kg/hm<sup>2</sup>。大气 S 总沉降量为 32.62 kg/hm<sup>2</sup>,干、湿沉降量分别占 13%和 87%,以湿沉降为主。大气氮、硫干 湿沉降浓度和沉降量具有明显的季节性差异,降水量和大气氮、硫湿沉降浓度负相关,与湿沉降量正相关。

(2) 降水 NH<sup>4</sup><sub>4</sub>-N/NO<sup>5</sup><sub>3</sub>-N 比值介于 0.45—2.2 之间,雨季(5—10 月份)氮主要来源为农业源,旱季(11 月份—次年 4 月份)来源于工业和交通源。降水 NO<sup>5</sup><sub>3</sub>/SO<sup>2-</sup> 比值介于 0.1—1.25 之间,平均值为 0.63,硫来源以 固定污染源(燃煤)为主。

(3) 降水 δ<sup>15</sup>N-NO<sub>3</sub> 、δ<sup>18</sup>O-NO<sub>3</sub> 值和 δ<sup>34</sup>S-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 δ<sup>18</sup>O-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 值表明降水中的 NO<sub>3</sub> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 主要来源于当地 化石燃料(煤、石油等)的燃烧。

(4) 气团后向轨迹表明影响研究区氮、硫干湿沉降来源的主要因素是东亚季风,同时中梁山槽谷处于北

#### 东--南西走向川东平行岭谷大地貌格局内,这加剧了季风的影响。

#### 参考文献(References):

- [1] Galloway J N, Townsend A R, Erisman J W, Bekunda M, Cai Z C, Freney J R, Martinelli L A, Seitzinger S P, Sutton M A. Transformation of the nitrogen cycle: recent trends, questions, and potential solutions. Science, 2008, 320(5878): 889-892.
- [2] Stern D I. Reversal of the trend in global anthropogenic sulfur emissions. Global Environmental Change, 2006, 16(2): 207-220.
- [3] Fowler D, Coyle M, Skiba U, Sutton M A, Cape J N, Reis S, Sheppard L J, Jenkins A, Grizzetti B, Galloway J N, Vitousek P, Leach A, Bouwman A F, Butterbach-Bahl K, Dentener F, Stevenson D, Amann M, Voss M. The global nitrogen cycle in the twenty-first century. Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences, 2013, 368(1621): 20130164.
- [4] Hettelingh J P, Posch M, Velders G J M, Ruyssenaars P, Adams M, De Leeuw F, Lükewille A, Maas R, Sliggers J, Slootweg J. Assessing interim objectives for acidification, eutrophication and ground-level ozone of the EU National Emission Ceilings Directive with 2001 and 2012 knowledge. Atmospheric Environment, 2013, 75: 129-140.
- [5] Qu Y, An J L, He Y J, Zheng J. An overview of emissions of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> and the long-range transport of oxidized sulfur and nitrogen pollutants in East Asia. Journal of Environmental Sciences, 2016, 44: 13-25.
- [6] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴. 北京: 中国统计出版社, 2017.
- [7] Yu H L, He N P, Wang Q F, Zhu J X, Gao Y, Zhang Y H, Jia Y L, Yu G R. Development of atmospheric acid deposition in China from the 1990s to the 2010s. Environmental Pollution, 2017, 231: 182-190.
- [8] Xu W, Luo X S, Pan Y P, Zhang L, Tang A H, Shen J L, Zhang Y, Li K H, Wu Q H, Yang D W, Zhang Y Y, Xue J, Li W Q, Li Q Q, Tang L, Lu S H, Liang T, Tong Y A, Liu P, Zhang Q, Xiong Z Q, Shi X J, Wu L H, Shi W Q, Tian K, Zhong X H, Shi K, Tang Q Y, Zhang L J, Huang J L, He C E, Kuang F H, Zhu B, Liu H, Jin X, Xin Y J, Shi X K, Du E Z, Dore A J, Tang S, Collett Jr J L, Goulding K, Sun Y X, Ren J, Zhang F S, Liu X J. Quantifying atmospheric nitrogen deposition through a nationwide monitoring network across China. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015, 15(21): 12345-12360.
- [9] Liu X J, Zhang Y, Han W X, Tang A H, Shen J L, Cui Z L, Vitousek P, Erisman J W, Goulding K, Christie P, Fangmeier A, Zhang F S. Enhanced nitrogen deposition over China. Nature, 2013, 494(7438): 459-462.
- [10] Li X D, Masuda H, Kusakabe M, Yanagisawa F, Zeng H A. Degradation of groundwater quality due to anthropogenic sulfur and nitrogen contamination in the Sichuan Basin, China. Geochemical Journal, 2006, 40(4): 309-332.
- [11] 刘丛强,蒋颖魁,陶发祥,郎赟超,李思亮.西南喀斯特流域碳酸盐岩的硫酸侵蚀与碳循环.地球化学,2008,37(4):404-414.
- [12] Wang H B, Shi G M, Tian M, Chen Y, Qiao B Q, Zhang L Y, Yang F M, Zhang L M, Luo Q. Wet deposition and sources of inorganic nitrogen in the Three Gorges Reservoir Region, China. Environmental Pollution, 2018, 233: 520-528.
- [13] 段世辉,蒋勇军,张远瞩,胡刘婵,曾泽,吕现福.重庆远郊丰都雪玉洞流域大气无机氮湿沉降变化特征与来源分析.环境科学,2018, 39(10):4479-4489.
- [14] 余德祥,马萧萧,谭炳全,赵大为,张冬保,段雷.重庆市铁山坪 2001—2010 年酸沉降变化.环境科学, 2014, 35(1): 60-65.
- [15] 袁玲,周鑫斌,辜夕容,黄建国.重庆典型地区大气湿沉降氮的时空变化.生态学报,2009,29(11):6095-6101.
- [16] 许稳,金鑫,罗少辉,冯兆忠,张霖,潘月鹏,刘学军.西宁近郊大气氮干湿沉降研究.环境科学,2017,38(4):1279-1288.
- [17] Jenkinson D S. An introduction to the global nitrogen cycle. Soil Use and Management, 1990, 6(2): 56-61.
- [18] Kang Y, Liu M, Song Y, Huang X, Yao H, Cai X, Zhang H, Kang L, Liu X, Yan X, He H, Shao M, Zhu T. High-resolution ammonia emissions inventories in China from 1980-2012. Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, 2015, 15(19): 26959-26995.
- [19] Boyer E W, Goodale C L, Jaworski N A, Howarth R W. Anthropogenic nitrogen sources and relationships to riverine nitrogen export in the northeastern U.S.A. Biogeochemistry, 2002, 57(1): 137-169.
- [20] Kuang F H, Liu X J, Zhu B, Shen J L, Pan Y P, Su M M, Goulding K. Wet and dry nitrogen deposition in the central Sichuan Basin of China. Atmospheric Environment, 2016, 143: 39-50.
- [21] Ferm M. Atmospheric ammonia and ammonium transport in Europe and critical loads: a review. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 1998, 51(1): 5-17.
- [22] 陈能汪,洪华生,肖健,张珞平,王吉苹.九龙江流域大气氮干沉降.生态学报,2006,26(8):2602-2607.
- [23] 肖红伟,肖化云,龙爱民,王燕丽.贵阳地区大气降水中δ<sup>15</sup>N-NO<sub>3</sub>组成及来源分析.环境科学学报,2012,32(4):940-945.
- [24] 陈法锦, 贾国东, 陈建芳, 张海生. 广州夏季雨水硝酸盐 δ<sup>15</sup>N 变化特征. 地球化学, 2010, 39(2): 154-158.
- [25] Zhang Y, Liu X J, Fangmeier A, Goulding K T W, Zhang S F. Nitrogen inputs and isotopes in precipitation in the North China Plain. Atmospheric Environment, 2008, 42(7): 1436-1448.

16 期

- [26] 陈能汪,洪华生,张珞平.九龙江流域大气氮湿沉降研究.环境科学,2008,29(1):38-46.
- [27] Li X D, Masuda H, Koba K, Zeng H A. Nitrogen isotope study on nitrate-contaminated groundwater in the Sichuan Basin, China. Water, Air, and Soil Pollution, 2007, 178(1/4): 145-156.
- [28] Hastings M G, Sigman D M, Lipschultz F. Isotopic evidence for source changes of nitrate in rain at Bermuda. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2003, 108(D24): 4790, doi: 10.1029/2003JD003789.
- [29] Heaton T H E. <sup>15</sup>N/<sup>14</sup>N ratios of NO, from vehicle engines and coal-fired power stations. Tellus, 1990, 42(3): 304-307.
- [30] Kendall C. Tracing nitrogen sources and cycling in catchments//Kendall C, McDonnell J J, eds. Isotope Tracers in Catchment Hydrology. Amsterdam: Elsevier, 1998.
- [31] Lee K S, Bong Y S, Lee D, Kim Y, Kim K. Tracing the sources of nitrate in the Han River watershed in Korea, using  $\delta^{15}$  N-NO<sub>3</sub> and  $\delta^{18}$  O-NO<sub>3</sub> values. Science of the Total Environment, 2008, 395(2/3): 117-124.
- [32] 李思亮,刘丛强,胡健,李军,安宁.贵阳雨水无机氮沉降的氮、氧同位素特征.矿物岩石地球化学通报,2006,25(S1):57-59.
- [33] 徐志伟, 张心昱, 于贵瑞, 孙晓敏, 温学发. 中国水体硝酸盐氮氧双稳定同位素溯源研究进展. 环境科学, 2014, 35(8): 3230-3238.
- [34] Yao X H, Chan C K, Fang M, Cadle S, Chan T, Mulawa P, He K B, Ye B M. The water-soluble ionic composition of PM<sub>2.5</sub> in Shanghai and Beijing, China. Atmospheric Environment, 2002, 36(26): 4223-4234.
- [35] 杨周,李晓东,于静,石友香,杜锋.成都市冬季不同粒径大气颗粒物水溶性无机离子的变化特征.生态学杂志,2013,32(3):682-688.
- [36] Wang Y, Zhuang G S, Tang A H, Yuan H, Sun Y L, Chen S, Zheng A H. The ion chemistry and the source of PM<sub>2.5</sub> aerosol in Beijing. Atmospheric Environment, 2005, 39(21): 3771-3784.
- [37] Hu M, He L Y, Zhang Y H, Wang M, Pyo Kim Y, Moon K C. Seasonal variation of ionic species in fine particles at Qingdao, China. Atmospheric Environment, 2002, 36(38): 5853-5859.
- [38] 张远瞩. 外源酸(硫酸、硝酸)对岩溶碳循环的影响——以重庆南山老龙洞地下河流域为例[D]. 重庆;西南大学, 2017.
- [39] 杜锋.成都市大气降水中无机硫、氮同位素的变化特征[D].成都:成都理工大学, 2012.
- [40] Li X Q, Bao H M, Gan Y Q, Zhou A G, Liu Y D. Multiple oxygen and sulfur isotope compositions of secondary atmospheric sulfate in a mega-city in central China. Atmospheric Environment, 2013, 81: 591-599.
- [41] 石磊,郭照冰,姜文娟,芮茂凌,曾钢.南京地区大气 PM2.5潜在污染源硫碳同位素组成特征.环境科学,2016,37(1):22-27.
- [42] 洪业汤,张鸿斌,朱咏煊,朴河春,姜洪波,曾毅强,刘广深.中国煤的硫同位素组成特征及燃煤过程硫同位素分馏.中国科学 B 辑, 1992, (8): 868-873.
- [43] 储雪蕾.北京地区地表水的硫同位素组成与环境地球化学.第四纪研究, 2000, 20(1): 87-97.
- [44] 张丽芬,张树明,潘家永.酸雨的硫源及其硫同位素示踪综述.地球与环境,2006,34(1):65-69.
- [45] 邱述兰. 利用多同位素(δ<sup>34</sup>S, δ<sup>15</sup>N, <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr 和 δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub>)方法示踪岩溶农业区地下水中硝酸盐和硫酸盐的污染——以重庆市青木关地 下河系统为例[D]. 重庆: 西南大学, 2012.
- [46] 朱光有,张水昌,梁英波,戴金星.四川盆地 H<sub>2</sub>S的硫同位素组成及其成因探讨.地球化学,2006,35(4):432-442.
- [47] 张鸿斌, 胡霭琴, 卢承祖, 张国新. 华南地区酸沉降的硫同位素组成及其环境意义. 中国环境科学, 2002, 22(2): 165-169.
- [48] 姚文辉, 陈佑蒲, 刘坚, 姚伟新, 陈翰, 尹小凤, 文秀凤. 衡阳大气硫同位素组成环境意义的研究. 环境科学研究, 2003, 16(3): 3-5.