

大气硝酸盐中氧同位素异常研究进展

张雯淇^{1,2}, 章炎麟^{1,2*}

1. 南京信息工程大学气候与环境变化国际联合实验室, 耶鲁-南京信息工程大学大气环境中心, 南京 210044;

2. 南京信息工程大学应用气象学院, 江苏省农业气象重点实验室, 南京 210044

* 联系人, E-mail: dryanlinzhang@outlook.com; zhangyanlin@nuist.edu.cn

2018-10-17 收稿, 2018-12-03 修回, 2018-12-06 接受, 2019-01-30 网络版发表

国家重点研发计划(2017YFC0212704, 2017YFC0210101)、国家自然科学基金(91644103, 41761144056, 41603104)和江苏省自然科学杰出青年基金(BK20180040)资助

摘要 硝酸盐是大气中的主要污染物, 其前体物 $\text{NO}_x(\text{NO}+\text{NO}_2)$ 参与大气中多种光化学反应, 可以改变大气氧化特性, 有利于细颗粒物的形成, 影响气候系统与人类健康. 硝酸盐氧同位素异常($\Delta^{17}\text{NO}_3$)是解析大气硝酸盐生成途径的有力手段. 本文对大气硝酸盐氧同位素异常的研究进展进行了综述. 首先列举了测试大气硝酸盐三氧同位素(^{16}O , ^{17}O 和 ^{18}O)的前处理方法(热解法、细菌法和化学法), 并对比了全球范围内大气硝酸盐氧同位素异常的时空分布特征. 其次总结了大气中硝酸盐生成的主要途径及其氧同位素质量守恒, 讨论了大气硝酸盐中氧原子的可能来源及其氧同位素异常值, 评估了全球及典型区域尺度上氧同位素异常的模式. 最后对大气硝酸盐氧同位素异常的未来研究方向进行了展望.

关键词 大气硝酸盐, 氧同位素异常($\Delta^{17}\text{O}$), 硝酸盐生成途径, 非质量同位素分馏, 大气化学模型

硝酸盐是气溶胶和大气干、湿沉降中最重要的组成成分之一, 与 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的比值可超过20%^[1,2]. 大气中硝酸盐的前体物 $\text{NO}_x(\text{NO}_x=\text{NO}+\text{NO}_2)$ 是一种主要的大气污染物, 全球每年约有数百万吨 NO_x 被排放到大气中^[3]. 自然界的硝化作用和反硝化作用都会产生 NO_x ^[4]. 人类活动也会排放大量的 NO_x , 自工业革命以来, 燃煤、热电厂、机动车、生物质燃烧^[5]等排放的 NO_x 日益增加, 使得 NO_x 成为世界上最重要的污染气体之一. 我国近年来的减排政策有效控制了 SO_2 的排放及硫酸根的形成, 但是由于脱硝技术发展的限制^[6,7], NO_x 过量排放的问题仍难以控制. 这使得大气中硝酸盐对气溶胶的贡献更加重要, 尤其是在严重污染时, 硝酸盐占 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的比值会增加^[1]. 大气中大部分的 NO_x 会以不同的方式被氧化为 HNO_3 , 这一过程可以改变大气的酸碱环境, 有利于酸雨的

形成. 生成的 HNO_3 可以与 NH_3 反应形成颗粒物, 或吸附在碱性颗粒物上, 改变其理化特性并使其粒径增长.

NO_x 的循环及氧化是大气化学过程中重要的反应机制, NO_2 的光解产物与 O_2 作用会产生 O_3 , HNO_3 光解会产生氢氧自由基 $\cdot\text{OH}$ ^[8]. O_3 和 $\cdot\text{OH}$ 是大气中主要的氧化剂, 与大气中的污染气体如 NO_x , SO_2 , CO , CH_4 和挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)等都有着密切的关系. 因此厘清硝酸盐在大气中的生成途径及其相对贡献对大气化学领域的研究具有重要的意义. 硝酸盐中的N是重要的生命元素, NO_x 循环以及硝酸盐生成途径的研究对了解生态系统氮循环以及人类活动对氮循环的影响都具有重要意义.

硝酸盐氧同位素是研究大气硝酸盐生成机制的

引用格式: 张雯淇, 章炎麟. 大气硝酸盐中氧同位素异常研究进展. 科学通报, 2019, 64: 649–662

Zhang W Q, Zhang Y L. Oxygen isotope anomaly ($\Delta^{17}\text{O}$) in atmospheric nitrate: A review (in Chinese). Chin Sci Bull, 2019, 64: 649–662, doi: 10.1360/N972018-01028

强有力手段. 氧原子有3种稳定同位素: ^{16}O , ^{17}O 和 ^{18}O , 自然丰度分别为0.9976, 0.0004和0.0020. 由于较重同位素的自然丰度较低, 因此用 δ 值来代表某种同位素的相对含量, 以 ^{18}O 为例:

$$\delta^{18}\text{O} = \frac{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{样品}} - ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{标准}}}{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{标准}}} \times 1000. \quad (1)$$

其中“标准”指的是氧同位素的国际标准品, 维也纳标准平均大洋水(Vienna standard mean ocean water, V-SMOW), $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 和 $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比值分别为 2.0052×10^{-3} 和 3.827×10^{-4} . 某元素的同位素在物理、化学、生物等反应过程中以不同比例分配于不同物质或物相之中的现象称为同位素分馏(isotope fractionation). 这一分馏过程一般与同位素的质量有关, 称为同位素质量分馏(mass dependent fractionation, MDF). 氧同位素发生质量分馏的过程中, $\delta^{17}\text{O}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 之间保持着一种线性关系^[9-11]:

$$\delta^{17}\text{O} = 0.52 \times \delta^{18}\text{O}. \quad (2)$$

这种线性关系广泛存在于岩石、水、氧气等物质中^[11], 并被称为陆地分馏线(terrestrial fractionation line), 大气对流层中水和 O_2 都遵循同位素质量分馏的规律, 如图1.

与质量同位素分馏不同的是, 在 O_3 的形成过程当中 ^{18}O 和 ^{17}O 均匀分配, 与其原子质量无关, 上述线

性关系不存在, 因此这一过程被称为非质量同位素分馏(mass independent fractionation, MIF)^[9,11]. 以氧同位素异常($\Delta^{17}\text{O}$)来衡量非质量同位素分馏的程度(图1):

$$\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0.52 \times \delta^{18}\text{O}. \quad (3)$$

当非质量同位素分馏发生, 或某反应过程当中有 $\Delta^{17}\text{O} \neq 0$ 的反应物为反应产物提供了氧原子时, 反应产物也会存在氧同位素异常. 例如, 大气中的硝酸盐是由 O_3 参与 NO_x 的氧化而产生, O_3 中的部分氧原子转移到生成的硝酸盐当中, 根据同位素质量守恒的原理, 硝酸盐的 $\Delta^{17}\text{O} > 0$. 图1展示了中纬度地区大气硝酸盐氧同位素异常($\Delta^{17}\text{NO}_3^-$, 以下讨论中以 $\Delta^{17}\text{A}$ 表示物质A中的氧同位素异常)的分布. 因此, $\Delta^{17}\text{NO}_3^-$ 取决于为其提供氧原子的物质(例如: 大气中的 O_3 、水和 O_2 等)的相对贡献. 对流层 O_3 氧化产生的硝酸盐中 $\Delta^{17}\text{NO}_3^-$ 较高(39.9‰~47.9‰), 而 $\cdot\text{OH}$ 氧化产生的硝酸盐中 $\Delta^{17}\text{NO}_3^-$ 则较低(0‰). 因此可以根据 $\Delta^{17}\text{O}$ 的值来解析大气中硝酸盐氧原子的来源, 进而判断硝酸盐的生成途径.

本文从大气中硝酸盐氧同位素异常的分析测试方法、观测结果、应用原理及模型模拟等角度对其主要研究成果进行了总结, 并对未来硝酸盐氧同位素异常在大气化学研究领域的应用及发展趋势进行了探讨.

1 硝酸盐三氧同位素(^{16}O , ^{17}O 和 ^{18}O)的测试

硝酸盐中三氧同位素(^{16}O , ^{17}O 和 ^{18}O)测试的前处理方法主要分为三类(表1): 热解法、细菌法和化学法(也称为两步还原法). 热解法^[19]是指, 将环境样品中提纯得到的 HNO_3 通过离子交换柱和 Ag_2SO_4 转化为 AgNO_3 溶液, 干燥后的 AgNO_3 粉末在高温(520°C)的石英反应管中裂解生成 O_2 , NO_2 , Ag 和极少量(远小于1%)的 N_2 和 NO . 生成的气体经过液氮冷阱的富集、纯化和分离, 得到的 O_2 进入到连续流稳定同位素质谱仪(continuous flow-isotopic ratio mass spectrometer, CF-IRMS)系统中进行测试, 得到氧同位素($\delta^{17}\text{O}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$), 进而可以计算得到 $\Delta^{17}\text{O}$ (公式(3)). 热解法是氧同位素异常现象和非质量同位素分馏现象被发现后建立的第一种测试方法^[19]. 热解温度远低于前人建立的硝酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 的测试方法^[23,24], 避免了温度过高条件下可能产生的氧原子的交换, 测试精度高达 $\pm 0.3\%$. 但是由于该方法检出限较高($>50 \mu\text{mol NO}_3^-$),

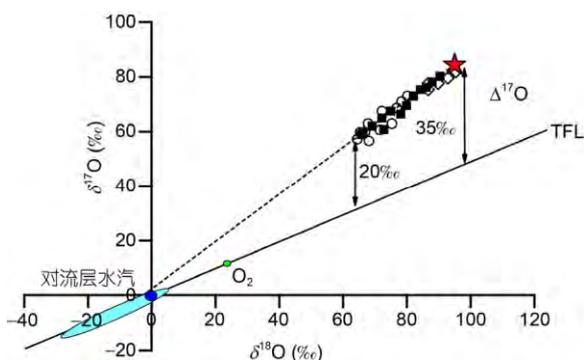


图1 (网络版彩色)氧同位素非质量分馏示意图及中纬度地区大气硝酸盐氧同位素的分布. 修改自文献[12]. 图中 \circ , \blacksquare , \diamond 等表示中纬度地区大气硝酸盐氧同位素的观测值^[13-16], \star 表示对流层臭氧的同位素值^[17,18], 浅蓝色椭圆形表示对流层水汽氧同位素的变化范围, \bullet 和 \bullet 分别表示V-SMOW和大气中 O_2 的氧同位素

Figure 1 (Color online) Mass independent fractionation of oxygen and isotopes of atmospheric nitrate from mid-latitude. Modified from Ref. [12]. \circ , \blacksquare , \diamond represent the observed $\Delta^{17}\text{O}$ of atmospheric nitrate in mid-latitudes^[13-16]; \star is the approximate oxygen isotope composition of tropospheric ozone^[17,18], the blue oval is the range of tropospheric water; \bullet and \bullet are V-SMOW and O_2 respectively

表1 硝酸盐三氧同位素测试中主要的前处理方法

Table 1 The pretreatment of triple oxygen isotopes measurement in nitrate

前处理方法	测试气体	优点	缺点	测试精度(‰)	文献
热解法	O ₂	避免了样品与反应管氧同位素的交换	检出限较高, 需提纯大量环境样品	±0.3	[19]
细菌法	O ₂	检出限较低, 前处理方法简单	需要专人长期维护反硝化细菌	±0.6	[20,21]
化学法	O ₂	反应速度快, 检出限低	使用剧毒试剂, 还原过程中存在氧同位素交换	±0.2	[22]

因此只适用于硝酸盐含量较高的环境样品, 如降水等, 对于某些硝酸盐含量较低的气溶胶样品并不适合。

细菌法是通过一种特殊的反硝化细菌(致金色假单胞菌, *pseudomonas aureofaciens* bacteria)将硝酸盐还原为N₂O气体。该细菌与其他反硝化细菌不同, 缺乏N₂O的分解酶, 因此反硝化作用产生的气体为N₂O, 而不会进一步将N₂O还原为N₂。反硝化产生的N₂O气体被通入高温(800~960℃)下的金管, 裂解为N₂和O₂。产生的O₂通过色谱柱(GC column)被分离出来后进入CF-IRMS系统, 测得 $\delta^{17}\text{O}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$, 进而通过计算可以得到 $\Delta^{17}\text{O}$ (公式(3))。该方法操作简便, 并且很大程度上降低了检出限(10² nmol NO₃⁻), 测试精度为±0.6‰, 也是近10年来硝酸盐稳定同位素测试中应用最为广泛的一种方法。但该方法需要专人对细菌进行长期维护、传代和繁殖, 确保细菌不被污染。

化学法又称为两步还原法, 第一步利用金属镉, 将NO₃⁻还原为NO₂⁻; 第二步是将产生的NO₂⁻在叠氮钠和弱酸缓冲体系的作用下还原为N₂O。产生的N₂O气体同样通过金管高温裂解为N₂和O₂, 并进入质谱测定氧同位素。化学法中还原剂的选取、反应体系中pH的确定都经过了很多讨论: McIlvin和Altabet^[25]最早提出该方法, 采用海绵镉实现了硝酸盐的还原; 郑瑞芝等人^[26]提出铍锌镉的还原效率更高; 镉粉^[27]很大程度上简化了前处理方法; 镀铜镉粒的还原效率也比较高^[28]。该方法检出限低(4.5 μg NO₃⁻-N), 还原速度快(2 h左右), 测试精度较高(±0.2‰)。但是镉作为重金属, 不仅对人体有较高危害, 处理不当也会对自然环境造成严重污染。第二步还原的缓冲体系中也存在剧毒的叠氮酸, 且NO₂⁻与水可能发生氧原子交换, 影响最终的测试结果。

比较以上3种前处理方法可以发现: 热解法测试精度较高, 前处理时间较长, 检出限较高; 细菌法测试精度相对偏低, 前处理过程简单易操作, 检出限较

低; 化学法测试精度高, 前处理时间短, 对反应条件要求较高, 需使用剧毒危险品参与反应。对于气溶胶样品而言, 一般情况下, 某一套样品中 $\Delta^{17}\text{NO}_3^-$ 的变化可高达10‰(表2), 因此3种方法均可满足测试精度的要求。但是由于热解法前处理较为复杂, 化学法需要使用剧毒危险品, 这两种方法的使用逐渐减少, 细菌法将会成为硝酸盐三氧同位素测试的主要前处理方法。

2 大气中硝酸盐 $\Delta^{17}\text{O}$ 的观测

硝酸盐三氧同位素的测试方法逐渐成熟后, 很多学者对环境气溶胶样品进行了硝酸盐氧同位素异常的观测及分析。Michalski等人^[13]首次观测并模拟了大气中硝酸盐的 $\Delta^{17}\text{O}$, 分析了美国加利福尼亚圣地亚哥地区为期一年的气溶胶样品, 观测到的 $\Delta^{17}\text{O}$ 范围为23‰~31‰, 且呈现出冬季较高、春夏季节较低的季节性变化。这是由于冬季大气中NO₃⁻的生成过程当中O₃的贡献更高导致的。由于冰芯中的硝酸盐氧同位素可以反映古代大气化学条件及气候的演变, 很多学者对于高纬度地区雪被覆盖下的硝酸盐氧同位素也进行了研究^[29,30]。Shi等人^[30]对南极东部的表层雪、气溶胶中的硝酸盐及气态HNO₃的 $\Delta^{17}\text{O}$ 同时进行了分析, 发现南极沿海地区雪中的硝酸盐有35%来自南极大陆表层雪排放的NO_x, 65%来自中低纬地区对流层的硝酸盐的传输作用。

表1展示了部分大气硝酸盐氧同位素异常的研究结果。不论以何种形式存在的大气硝酸盐, 其 $\Delta^{17}\text{O}$ 的值都存在相似的冷季偏高、暖季偏低的季节变化, 这与大气中的氧化剂O₃与·OH浓度的季节变化特征有关。高纬度地区(如极地)的 $\Delta^{17}\text{NO}_3^-$ 一般要大于中纬度地区, 如南极大陆的 $\Delta^{17}\text{NO}_3^-$ 要高于北海道、圣地亚哥和热带地区(表2)。这与不同纬度大气中大气硝酸盐的生成过程有关, 低纬地区日照时间较长, 大气中·OH等自由基的作用时间也较长, 对NO_x的氧化作

表2 大气硝酸盐氧同位素异常观测结果对比

Table 2 Comparison of $\Delta^{17}\text{O}$ in atmospheric nitrate in some researches

采样年份	采样地点	采样点类型	样品类型	$\Delta^{17}\text{O}$ 范围(‰)	文献
颗粒物中硝酸盐					
1997~1998	美国圣地亚哥	污染海洋边界层	颗粒物	20.0~30.8	[13]
2001	南极	极地沿海地区	颗粒物	19~43	[31]
2002(春)	美国北加州	沿海地区	细颗粒物	20.1~27.1	[16]
			粗颗粒物	21.9~27.5	
2004	加拿大北部	极地	颗粒物	29.8~35.0	[32]
2006	65°S~79°N	海洋边界层	颗粒物	24~33	[15]
		(非极地)			
		海洋边界层(极地)		35±2	
2007~2008	佛得角大气观测站	热带海洋边界层	颗粒物	27~31	[33]
2009	日本北海道	乡村	干沉降	22.3~30.1	[34]
		城市	干沉降	18.8~25.0	
2010	南投县鹿林山	高山	颗粒物	冬: 23±5 夏: 12±4	[35]
2010	美国加州	沿海地区(船载采样)	颗粒物	19~27	[36]
2010~2014	加拿大阿尔伯塔	污染源区及周边	颗粒物	13.8~30.5	[37]
2011	加拿大阿尔伯塔	工业矿堆	颗粒物	-0.2~1.8	[38]
2012~2013	南极	极地冰盖	颗粒物	夏: 27.3~32.4	[29]
2014~2015	法国中部阿尔卑斯山	山谷	颗粒物	冬: 28.9±1.7	[39]
				夏: 23.1±2.4	
未知	北极	极地	颗粒物	22.5~35.5	[40]
降水中的硝酸盐					
2000	美国	全国范围	降水	20~30	[41]
2000~2001	美国弗吉尼亚州	雪兰多国家公园	降水	20.2~36.0	[42]
2007~2009	日本北部利尻岛	沿海地区	降水	20.8~34.5	[43]
2007~2009	加拿大阿尔伯塔	工业源区	降水	15.7~32.0	[44]
2009	日本北海道	乡村	湿沉降	22.7~30.3	[31]
		城市	湿沉降	23.0~30.8	
2010~2014	加拿大阿尔伯塔	污染源区及周边	降水	19.2~30.1	[37]
2010	加拿大多伦多	交通排放	降水	18.9~28.1	[45]
其他大气硝酸盐					
2001~2002	美国洛杉矶	污染严重的森林	水汽、雾及降水等	21~29	[46]
2005~2006	北极	极地海洋边界层	颗粒物和气态 HNO_3	22~32	[47]
2010~2014	加拿大阿尔伯塔	污染源区及周边	气态 HNO_3	16.7~30.2	[48]

用与高纬度和极地地区相比更为重要。而 O_3 对 NO_2 的氧化作用主要发生在夜间，因此日照较短的高纬度地区大气中， O_3 对硝酸盐的生成作用更加重要(详见3.1节)。城市湿沉降中的 $\Delta^{17}\text{NO}_3^-$ 要低于城市干沉降和乡村干/湿沉降中 $\Delta^{17}\text{NO}_3^-$ 。这是由于城市地区干沉降

中的硝酸盐主要是由局地排放的 NO_x 经大气中的自由基(如 $\cdot\text{OH}$ ， HO_2 ， RO_2 等)氧化形成的，而降水中的硝酸盐则更多来自于远距离传输作用^[31]。气溶胶中细颗粒物与粗颗粒物的 $\Delta^{17}\text{NO}_3^-$ 变化范围相似，也有基本一致的季节变化^[16]。

3 大气中硝酸盐的生成途径及其对应 $\Delta^{17}\text{NO}_3^-$

大气中 $\Delta^{17}\text{NO}_3^-$ 的观测主要应用于区域或全球范围内硝酸盐生成途径的判断及解析, 其基本原理为: 根据质量守恒定律, $\Delta^{17}\text{NO}_3^-$ 可以反映大气硝酸盐生成过程中的大气化学过程. 这需要研究者对于大气中 HNO_3 的生成途径、其前体物 NO_x 的光化学循环及其过程中氧同位素的变化具有相对全面的了解.

3.1 大气中硝酸盐的主要生成途径

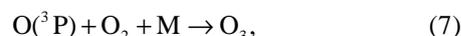
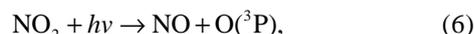
大气中的 NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) 是硝酸盐的前体物, 在不同氧化剂的作用下会生成 HNO_3 . 图2为大气中 NO_x 的光化学循环及 HNO_3 主要生成途径的简图. NO_x 被氧化生成硝酸盐的化学过程可以分为两个部分: NO_x 的光化学循环及 HNO_3 的生成阶段.

大气中的 NO 氧化为 NO_2 主要有2种途径: O_3 氧化(反应式(4))或 HO_2/RO_2 氧化(反应式(5)). 其中 HO_2/RO_2 表示过氧自由基, 通常指氢原子或某些有机基团(R)与大气中 O_2 结合后产生的一类物质. 白天时 NO_2 光解产生 NO (反应式(6)和(7)), 与 NO 的氧化过程一起, 构成了 NO_x 的光化学循环.

大气中硝酸盐的主要生成途径可以概括为 NO_2 的两个均相反应和一个非均相反应. NO 被氧化为 NO_2 后, 白天可能被 $\cdot\text{OH}$ 直接氧化为气态 HNO_3 (反应式(8)). 同时 NO_2 也可能被 O_3 氧化为 NO_3 , 但是由于 NO_3 在白天极易被光解, 因此有 NO_3 参与的反应几乎仅发生在夜晚. 夜晚 NO_3 可以与气态烃类物质(hydrocarbon, HC)或二甲基硫(dimethyl sulfate, DMS)反应生成气态 HNO_3 (反应式(9)和(10)). 另外, 夜间 NO_3 还可以与 NO_2 结合形成 N_2O_5 , 并在气溶胶表面水解形成液态 HNO_3 (反应式(11)和(12)). 其中均相反应产生的气态 HNO_3 也会在气溶胶表面发生一系列的反

应形成颗粒态的硝酸盐, 或吸附在已有颗粒物的表面, 使其粒径增长.

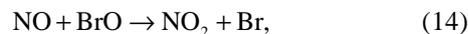
根据以上描述, 大气中硝酸盐的生成途径可以归纳为如下反应(反应式(4)~(12)):



反应式(4)~(7)为 NO_x 的光化学循环过程, 反应式(8)~(12)为大气硝酸盐生成的主要途径, M表示大气中的 O_2 和/或 N_2 .

3.2 大气中硝酸盐的其他生成途径

除了3.1节中主要的生成途径之外, 某些卤素化学过程在极地地区也会参与 NO_x 的光化学循环并氧化 NO_x 生成 HNO_3 ^[48,49]. Nelson等人^[34]发现, 活性卤素成分 XO (X代表Cl, Br 或I等卤族元素)在低纬度地区的海洋边界层也可能在大气硝酸盐的生成过程中发挥重要作用. 以 BrO 为例, 卤素成分通常按以下几种方式参与反应:



其中 BrONO_2 的水解过程(反应(16))发生在颗粒物的表面, 与液态水反应. BrO 是由 O_3 氧化生成的, 因此通过 BrO 生成的硝酸盐也具有较高的 $\Delta^{17}\text{O}$. 但这与大气中活性卤素成分 XO 的浓度有着密切的关系, 当 XO 的混合比过低时 ($< 3 \text{ pmol mol}^{-1}$), 对生成的总体硝酸盐 $\Delta^{17}\text{O}$ 的影响几乎可以忽略 ($\Delta^{17}\text{NO}_3^-$ 最大偏正 +0.5‰); 但当 XO 的混合比超过 5 pmol mol^{-1} 时, $\Delta^{17}\text{NO}_3^-$ 会增加2‰. XO 氧化途径在全球尺度上的贡献还有待研究, 但是它在某些特定区域范围内对对流层 NO_x 的浓度及硝酸盐的生成都有重要影响^[50].

除此之外, HNO_3 的非均相化学反应也是极地地区硝酸的生成途径之一. 这是由于极地地区低温环

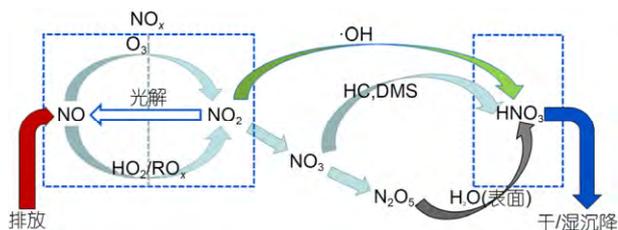
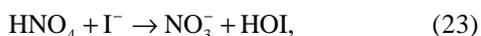
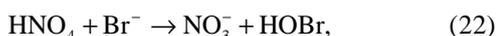
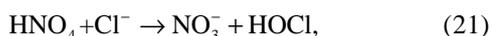
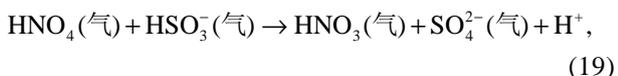


图2 (网络版彩色) 大气中 NO_x 的光化学循环及 HNO_3 的主要生成途径
Figure 2 (Color online) The photochemical cycling of atmospheric NO_x and dominant formation pathways of HNO_3

境下NO₂和HO₂反应生成的液态HNO₄相对稳定^[51,52]. 液态HNO₄可以在低温下与大气中多种物质(如HSO₃⁻, HNO₂, Cl⁻, Br⁻和I⁻)反应生成硝酸盐^[48], 其反应过程如下^[53-55]:



其中, 反应式(18)在常温常压(25℃, 1 atm)条件下反应速度极快, HNO₄在10 s内即可分解, 但在低温(-20~0℃)条件下HNO₄可在大气中保留几分钟到几小时. 因此, 这两种特殊途径主要作用于两极地区, 对两极地区Δ¹⁷NO₃的模拟十分重要, 但对于全球尺度和其他地区大气硝酸盐氧同位素的研究中几乎可以被忽略.

3.3 不同生成途径对应的Δ¹⁷NO₃⁻

在一个化学反应过程中, 反应产物的同位素组成应该由反应物的同位素和反应过程中的动力学分馏(kinetic fractionation)和平衡分馏(equilibrium fractionation)共同决定. 对于氧同位素异常, 可以表示为

$$\Delta^{17}\text{O}_{\text{pro}} = \sum a_i \Delta^{17}\text{O}_{\text{react}i} + \sum \Delta \epsilon_{\text{rxni}}, \quad (24)$$

其中Δ¹⁷O_{pro}代表反应产物中的氧同位素异常, a_i代表反应产物中来自反应物*i*的氧原子摩尔分数, Δ¹⁷O_{reacti}代表反应物*i*中Δ¹⁷O的值, ε_{rxni}代表反应物*i*参与的反应中与温度相关的动力学同位素效应(kinetic isotope effect, KIE)或平衡分馏效应的因子. 只有发生非质量同位素分馏的反应过程中存在Δε_{rxni}≠0, 除了O₃的生成过程以外, 目前为止还未发现其他反应过程中存在重要的非质量同位素分馏. 因此硝酸盐的形成过程中, Δε_{rxni}=0, 即产生的硝酸盐中Δ¹⁷O只与反应物的Δ¹⁷O有关, 即:

$$\Delta^{17}\text{O}_{\text{nitrate}} = \sum a_i \Delta^{17}\text{O}_{\text{react}i}. \quad (25)$$

根据同位素质量守恒定律, 大气中硝酸盐的Δ¹⁷O取决于硝酸盐每一种生成途径的贡献及该途径生成硝酸盐的Δ¹⁷O值. 即:

$$\Delta^{17}\text{HNO}_3 = \sum \Delta^{17}\text{HNO}_3(j) \times f(j). \quad (26)$$

其中Δ¹⁷HNO₃(*j*)表示反应*j*产生HNO₃的氧同位素异常, *f*(*j*)表示反应*j*产生的硝酸盐占产生的总硝酸盐的比例.

根据以上原理, 并结合大气中O₃, HO₂/RO₂等氧化物的氧同位素异常值, 其中取Δ¹⁷HO₂=Δ¹⁷RO₂=Δ¹⁷OH=0‰(详见4.2节), 大气中Δ¹⁷O₃=35‰^[13], 且O₃氧化过程中可利用的氧原子的氧同位素异常表示为Δ¹⁷O₃^{*}(Δ¹⁷O₃^{*}=1.18±0.07×Δ¹⁷O_{3atm}+6.6±1.15, 详见4.1节), 其中Δ¹⁷O_{3atm}表示对流层大气中O₃的氧同位素异常, 所以有Δ¹⁷O₃^{*}=47.9‰. 因此, 我们可以得到各反应途径生成的硝酸盐氧同位素异常值的变化范围, 如表3.

4 大气中硝酸盐Δ¹⁷O的决定性因子

大气中硝酸盐的氧原子来自大气中重要的氧化剂, 如O₃, ·OH及HO₂(RO₂)等, O₂和H₂O也可能为硝酸盐提供氧原子(详见3.1节). 因此这些氧化剂及反应物的Δ¹⁷O对于大气中Δ¹⁷HNO₃的计算和模拟非常重要.

4.1 对流层O₃的Δ¹⁷O

O₃是对流层中最重要的大气氧化剂之一. O₃的生成过程是目前为止人们发现的唯一发生非质量同位素分馏(MIF)的反应. Hathorn和Marcus^[56]及Gao和Marcus^[57]在Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus(RRKM)理论的基础上解释了这一现象的可能原因. O₃分子中存在对称结构(symmetric molecular)如¹⁶O ¹⁶O ¹⁶O, 和非对称结构(asymmetric molecular)如¹⁶O ¹⁶O ¹⁷O或¹⁶O ¹⁶O ¹⁸O. 在O₃形成过程中, 非对称分子的边缘氧原子无论是¹⁷O或是¹⁸O, 其生成速率都要高于对称分子. 这就导致了¹⁷O和¹⁸O在生成的O₃中具有相同的丰度, 与其原子质量无关, 即发生了非质量同位素分馏.

实验室研究、模型模拟和大气中O₃实际采样分析结果表明, 对流层大气中的Δ¹⁷O₃值在25‰~37‰不等^[13,58-60]. Lyons^[61]利用光化学平衡模型, 结合实验室模拟数据^[62,63]计算得到地表O₃的Δ¹⁷O=35‰. Michalski和Bhattacharya^[64]根据Morin等人^[15]的实验室数据进行了二次拟合, 根据中纬度地区的温度和气压计算出了Δ¹⁷O₃在33‰~37‰的范围内. Johnston和Thiemens^[17]及Krankowsky等人^[18]对对流层O₃进行采样, 并测得其氧同位素异常的值分别为24.7‰±11.4‰和26.2‰±5‰. Vicars与Savarino^[58]在50°N~50°S范围内采集的O₃环境样品分析结果显示Δ¹⁷O₃=25.9‰±1.1‰.

表3 不同途径生成硝酸盐的氧同位素值的范围

Table 3 Isotope assumptions of different nitrate formation pathways

	氧化途径	产物 $\Delta^{17}\text{O}$ 表达式	产物 $\Delta^{17}\text{O}$ (‰)
NO _x 光化学循环	公式(4) NO + O ₃ → NO ₂ + O ₂	$\Delta^{17}\text{NO}_2 = \Delta^{17}\text{O}_3^*$	47.9
	公式(5) NO + HO ₂ (RO _x) → NO ₂ + OH(RO)	$\Delta^{17}\text{NO}_2 = 0$	0
硝酸盐主要途径	公式(4)/公式(5)→公式(8) NO ₂ + ·OH + M → HNO ₃ + M	$\Delta^{17}\text{HNO}_3 = 2/3\Delta^{17}\text{NO}_2 = 2/3\alpha\Delta^{17}\text{O}_3^*$	31.9 α
	公式(4)/公式(5)→公式(9)→公式(10) NO ₂ + O ₃ → NO ₃ + O ₂	$\Delta^{17}\text{HNO}_3 = \Delta^{17}\text{NO}_2 + 1/3\Delta^{17}\text{O}_3^*$ $= 2/3\alpha\Delta^{17}\text{O}_3^* + 1/3\Delta^{17}\text{O}_3^*$	31.9 α +16
	NO ₃ + HC, DMS → HNO ₃ + 其他产物		
	公式(4)/公式(5)→公式(9)→公式(11)→公式(12) NO ₂ + O ₃ → NO ₃ + O ₂	$\Delta^{17}\text{HNO}_3 = \Delta^{17}\text{N}_2\text{O}_5$ $= 1/3\Delta^{17}\text{NO}_2 + 1/6\Delta^{17}\text{O}_3^* + 1/3\Delta^{17}\text{NO}_2$ $= 2/3\alpha\Delta^{17}\text{O}_3^* + 1/6\Delta^{17}\text{O}_3^*$	31.9 α +8
	NO ₂ + NO ₃ ↔ N ₂ O ₅		
	N ₂ O ₅ + H ₂ O(表面) → 2HNO ₃ (液)		
硝酸盐其他途径	公式(13)→公式(14)→公式(15)→公式(16) Br + O ₃ → BrO + O ₂		
	NO + BrO → NO ₂ + Br		
	NO ₂ + BrO + M → BrONO ₂ + M		$\Delta^{17}\text{NO}_3^*$ 较大, 但不确定
	BrONO ₂ + H ₂ O(液) → HOBr + HNO ₃		
	公式(17)→公式(19)/公式(20)/公式(21)/公式(22)/公式(23) HO ₂ + NO ₂ + M → HNO ₄ + M		
	HNO ₄ (气) + HSO ₃ ⁻ (气) → HNO ₃ (气) + SO ₄ ²⁻ (气) + H ⁺		
	HNO ₄ + HNO ₂ → 2NO ₃ ⁻ + 2H ⁺		未知
	HNO ₄ + Cl ⁻ → NO ₃ ⁻ + HOCl		
	HNO ₄ + Br ⁻ → NO ₃ ⁻ + HOBr		
HNO ₄ + I ⁻ → NO ₃ ⁻ + HOI			

实验证明, 在O₃参与氧化时, 只有边缘位置的氧原子参与反应、并为反应产物提供氧原子. 由于受非对称分子的影响, O₃中参与反应的边缘氧原子的 $\Delta^{17}\text{O}$ 值(以 $\Delta^{17}\text{O}^*$ 表示)不等于大气中臭氧整体的 $\Delta^{17}\text{O}$ ($\Delta^{17}\text{O}_{3\text{atm}}$). 因此 $\Delta^{17}\text{O}_3^*$ 不能直接用于计算或模拟大气中的 $\Delta^{17}\text{NO}_3^-$. 这对于大气中硝酸盐同位素质量平衡模型和 $\Delta^{17}\text{O}$ 的模拟都非常重要.

实验室研究表明:

$$\Delta^{17}\text{O}_3^* = (1.18 \pm 0.07) \times \Delta^{17}\text{O}_{3\text{atm}} + (6.6 \pm 1.15), \quad (27)$$

其中, $\Delta^{17}\text{O}_3^*$ 代表O₃中边缘氧原子的 $\Delta^{17}\text{O}$, 可用于硝酸盐 $\Delta^{17}\text{O}$ 的计算和模拟, $\Delta^{17}\text{O}_{3\text{atm}}$ 代表对流层大气中O₃整体的 $\Delta^{17}\text{O}$.

在模拟O₃生成过程的实验中, Guenther等人^[65], Thiemens和Jackson^[66]及Morton等人^[67]发现, $\Delta^{17}\text{O}_3^*$ 与O₃生成过程中的压力与温度存在着一定的关系, 且

这种关系在实际大气中同样适用. 根据这一原理, Michalski和Xu^[12]建立了P/T模型模拟对流层的 $\Delta^{17}\text{O}_3$. 其模拟结果的变化范围在31‰~35‰之间, 并且与气温有相似的季节性变化. 该模拟结果与White Mountain Research Station^[17]对流层O₃采样分析的结果(27‰~35.8‰)相似, 但高于50°N~50°S沿大西洋采样分析的结果(25.9‰±1.1‰)^[58]. 这可能是由于O₃的采集分析并不成熟, 仍有待完善, 导致采集分析过程中可能存在同位素分馏、同位素交换或者样品污染等现象. 关于对流层大气中O₃的 $\Delta^{17}\text{O}$ 的分析和模拟仍有待进一步的研究.

4.2 对流层水、·OH和O₂的 $\Delta^{17}\text{O}$

在NO_x氧化为HNO₃的过程中, 除了主要的氧化剂O₃和·OH, 对流层的水也可以为HNO₃提供氧原子.

大气中 N_2O_5 与液态水(气溶胶表面反应)和气态水都可以结合生成 HNO_3 。由于 N_2O_5 是极易潮解的硝酸酐,因此其在气溶胶表面与液态水的反应速率远大于气态水^[68,69]。在模拟大气中 $\Delta^{17}\text{NO}_3^-$ 时,普遍认为 N_2O_5 水解过程中不存在氧同位素的交换^[13,60]。由于对流层中气态水与 N_2O_5 的反应速率过低,因此这一反应过程并不是大气 HNO_3 中氧原子的主要来源^[70-72]。除了直接为 HNO_3 提供氧原子,对流层中的气态水会与大气中的 $\cdot\text{OH}$ 快速的交换氧原子^[65],从而间接地为 HNO_3 提供氧原子。因此对流层中 $\Delta^{17}\text{H}_2\text{O}$ 对于计算及模拟区域和全球范围内的 $\Delta^{17}\text{HNO}_3$ 十分重要。有研究表明,对流层大气中水的 $\Delta^{17}\text{O}$ 值约为 0‰ ^[10]。

$\cdot\text{OH}$ 是大气中十分重要的氧化剂,在 NO_2 的氧化过程中发挥着关键性的作用(图2)。 $\cdot\text{OH}$ 是由臭氧光解产物 $\text{O}(^1\text{D})$ 与水汽结合产生的。 $\cdot\text{OH}$ 活性过强且其稳态的浓度较低,因此无法对其同位素进行直接测试。根据其形成机制, $\cdot\text{OH}$ 的 $\Delta^{17}\text{O}$ 应该取决于 O_3 和对流层水汽的 $\Delta^{17}\text{O}$ 。由于 $\cdot\text{OH}$ 中的氧原子与水汽中的氧原子的交换速率是 $\cdot\text{OH}$ 氧化 NO_2 反应速率的10~1000倍。因此一般情况下,可以认为 $\cdot\text{OH}$ 与对流层水汽的氧同位素达到平衡,即 $\Delta^{17}\text{OH}\sim 0\text{‰}$ 。但这并不适用于水汽浓度很低的情况,如平流层或极地地区^[61]。

对流层中的 O_2 无法直接为大气中的 HNO_3 提供氧原子,但 O_2 与氢原子或其他有机基团反应产生的过氧自由基可以氧化 NO (图2)。过氧自由基中的氧原子全部来自于 O_2 ,因此对流层 O_2 间接地为公式(5)中生成的 NO_2 提供氧原子,并最终影响 $\Delta^{17}\text{NO}_3^-$ 。对流层 O_2 的同位素测试结果表明 $\Delta^{17}\text{O}$ 约为 0‰ ^[11,73]。

5 大气硝酸盐 $\Delta^{17}\text{O}$ 的数值模拟

根据 $\Delta^{17}\text{NO}_3^-$ 的实测值可以判断 NO_x 的光化学循环及氧化过程中的主要氧化剂(O_3 或 $\cdot\text{OH}$)。但是由于大气硝酸盐生成过程的复杂性,以及不同光照条件下生成途径的差异性,仅根据观测值很难对不同的氧化途径进行定量的分析。因此,现有的研究中通常与不同的大气化学模型相结合,既可以实现对大气硝酸盐生成途径的定量分析,也可以对区域/全球范围内的 $\Delta^{17}\text{NO}_3^-$ 进行模拟,从而进一步了解不同区域、不同季节的大气氧化特性及原因。

5.1 箱式模型

光化学箱式模型是在一个封闭空间中模拟大气

中的光化学反应,不考虑大气中的传输作用,可以用来模拟大气中硝酸盐的 $\Delta^{17}\text{O}$ 。该模型可以计算大气中每一种反应途径产生硝酸盐的量。由于所有反应途径中,硝酸盐都是由 NO_2 或者由 NO_2 氧化产生的氮氧化物氧化生成的。因此,模拟 $\Delta^{17}\text{NO}_3^-$ 之前首先要了解 $\Delta^{17}\text{NO}_2$ 。

在 NO_x 的光化学循环过程中, NO 可以被 O_3 或者过氧自由基(HO_2 , RO_2)氧化为 NO_2 (图2)。在白天, NO_x 的光化学循环反应速度极快, NO_x 中的氧原子会与 O_3 或 HO_2 (RO_2)中的氧原子之间形成同位素平衡。而 HO_2 / RO_2 的 $\Delta^{17}\text{O}\sim 0\text{‰}$,因此 HO_2 / RO_2 对于 $\Delta^{17}\text{NO}_2$ 几乎没有影响。以 α 表示 O_3 氧化产生 NO_2 的比例,则大气中 NO_2 的 $\Delta^{17}\text{O}$ 可以表示为 $\alpha\Delta^{17}\text{O}_3^*$ 。

实验室研究^[74]和模型模拟^[61]的结果都表明,在 NO_x 光化学循环和 HNO_3 的生成过程中为反应产物提供氧原子的反应物(如 HO_2 , RO_2 , $\cdot\text{OH}$, H_2O 等)中,除了 O_3 以外, $\Delta^{17}\text{O}$ 的值均等于或约等于0。考虑到硝酸盐中氧原子的来源,每一种生成途径中 $\Delta^{17}\text{HNO}_3$ 都可以按如下形式表示:

$$\Delta^{17}\text{HNO}_3(\beta) = 2/3\alpha\Delta^{17}\text{O}_3^*, \quad (28)$$

$$\Delta^{17}\text{HNO}_3(\gamma) = 2/3\alpha\Delta^{17}\text{O}_3^* + 1/3\Delta^{17}\text{O}_3^*, \quad (29)$$

$$\Delta^{17}\text{HNO}_3(\varepsilon) = 2/3\alpha\Delta^{17}\text{O}_3^* + 1/6\Delta^{17}\text{O}_3^*, \quad (30)$$

其中 β , γ 和 ε 分别代表 $\text{NO}_2+\cdot\text{OH}$, $\text{NO}_3+\text{HC/DMS}$ 和 N_2O_5 水解这3种途径产生的 HNO_3 的摩尔分数。通过箱式模型可以计算 α , β , γ 和 ε ,进而计算得到大气中硝酸盐的 $\Delta^{17}\text{O}$:

$$\Delta^{17}\text{HNO}_3 = \beta \times \Delta^{17}\text{HNO}_3(\beta) + \gamma \times \Delta^{17}\text{HNO}_3(\gamma) + \varepsilon \times \Delta^{17}\text{HNO}_3(\varepsilon). \quad (31)$$

Michalski等人^[13]第一次实现了利用箱式模型对美国加利福尼亚州污染海洋边界层的大气硝酸盐 $\Delta^{17}\text{O}$ 的模拟。整体来说,模拟结果与气溶胶样品中硝酸盐的测试结果可以较好的吻合。但春季的模拟结果与测试结果相差较大(0~5%),这是由于箱式模型忽略了硝酸盐的区域传输作用而导致的。 $\text{NO}_2+\cdot\text{OH}$ 和 N_2O_5 水解是氧化 NO_2 的主要途径,且其相对贡献都存在一定的季节变化。 $\text{NO}_2+\cdot\text{OH}$ 途径在夏季占主导作用,冬季贡献较少, N_2O_5 途径反之。而 $\text{NO}_3+\text{HC/DMS}$ 途径只在夏季有低于10%的贡献。Guha等人^[35]利用MCM(master chemical mechanism)模型模拟台湾鹿林山海拔2862 m处大气硝酸盐的 $\Delta^{17}\text{O}$ 。结果显示,在 NO_x 的光化学循环中, O_3 氧化在春季较为活跃,而夏季则是 HO_2 / RO_2

起到主要的氧化作用. 对于 NO_2 氧化为 HNO_3 这一过程, $\text{NO}_2+\cdot\text{OH}$ 途径的贡献在夏季要大于春季.

模拟的结果均显示, 当 $\Delta^{17}\text{NO}_3$ 值较低时, 一般表示大气中的过氧自由基(HO_2/RO_2)或 $\cdot\text{OH}$ 氧化的途径贡献更大, 一般出现在夏季或赤道附近等VOCs排放较多和日照较为充足的地区; 当 $\Delta^{17}\text{NO}_3$ 值较高时, 一般表示大气中 O_3 氧化和 N_2O_5 反应途径占主导, 一般出现在冬季或高纬度等气温低且光照少的地区.

5.2 其他模型

Erbland等人^[75]建立了TRANSITS模型(Transfer of Atmospheric Nitrate Stable Isotopes To the Snow), 来模拟南极高原边界层和雪表层硝酸盐及同位素的相互作用. TRANSITS是一个多层的一维同位素概念模型, 对 $\Delta^{17}\text{NO}_3$ 的模拟也是基于同位素质量守恒的原理. 该模型对 $\Delta^{17}\text{NO}_3$ 的模拟结果低于观测值, 可能是由于人们对南极地区 NO_x 的循环及氧化机制的了解有限所导致的.

Alexander等人^[60]利用3D化学传输模型GEOS-Chem对全球大气硝酸盐 $\Delta^{17}\text{O}$ 进行了模拟. 这里的3D模型也是基于同位素的质量守恒原理对 $\Delta^{17}\text{NO}_3$ 进行模拟. 与箱式模型相比的一大进步是, 3D模型不仅加入了大气在水平和垂直方向上的传输作用, 还考虑到了 NO_x 和VOCs等重要污染物的空间分布. GEOS-Chem模型计算得到大气硝酸盐 $\Delta^{17}\text{O}$ 的年平均变化范围(7‰~41‰)与前人观测的结果基本一致(表2), 且有着相似的季节性变化: $\Delta^{17}\text{O}$ 冷季高于暖季. 空间分布上, 赤道附近的 $\Delta^{17}\text{NO}_3$ 较低, 极地地区较高. 该模型对极地地区春夏两季的 $\Delta^{17}\text{O}$ 有一定程度上的低估(0‰~5‰), 对中高纬度地区冬季的 $\Delta^{17}\text{O}$ 有一定程度的低估(1‰~7‰). 该研究认为大气中 $\Delta^{17}\text{NO}_3$ 的模拟过程中最大的不确定性就是对流层 $\Delta^{17}\text{O}_3$ 的选择. 该模型对对流层 $\Delta^{17}\text{NO}_3$ 全球年平均的模拟结果显示, $\text{NO}_2+\cdot\text{OH}$ 途径(76%) and N_2O_5 (18%)途径为硝酸盐生成的两大主要途径, $\text{NO}_3+\text{HC}/\text{DMS}$ 途径的贡献较少(4%).

Nelson等人^[34]对比了光化学模型SSM(steady-state model)^[76]和3D化学传输模型(GEOS-Chem)对热带海洋边界层硝酸盐 $\Delta^{17}\text{O}$ 的模拟结果. 发现SSM可以更准确地模拟 $\Delta^{17}\text{O}$ 的变化, 而GEOS-Chem的结果有一定程度上的低估(0~5‰), 夏季尤为明显. 这主要是由于3D模型过高估计了 N_2O_5 水解途径的贡献,

且忽略了活性卤族元素(XNO_3 , X代表卤族元素如Cl, Br, I)水解反应生成硝酸盐的重要性. SSM模拟结果显示, N_2O_5 途径的贡献几乎可以忽略(<0.05%), 冬季的主要生成途径为 $\text{NO}_3+\text{HC}/\text{DMS}$, 春夏两季的主要生成途径为 $\text{NO}_2+\cdot\text{OH}$, 其中 XNO_3 途径也有重要贡献(10%~30%).

6 展望

自2002年实现大气硝酸盐氧同位素异常的研究以来, 大气硝酸盐的氧同位素异常主要用于分析大气中硝酸盐的氧化途径, 对于世界范围内不同地区、不同环境的大气氧化活性的正确认识和大气污染的治理有重要意义. 我国作为灰霾较为严重的地区, 城市气溶胶硝酸盐的比例不断增加, 大气硝酸盐氧同位素异常的研究却寥寥可数. $\delta^{17}\text{O}$ 测试难度较高是我国硝酸盐氧同位素异常数据缺失的主要原因, 这使得我们对环境中硝酸盐的形成机制及其时空变化的认识远远不足. 根据目前的研究状况, 未来的研究应当主要从以下几个方面展开.

(i) 扩大大气硝酸盐氧同位素异常的对比观测. 世界上, 尤其是我国对于硝酸盐氧同位素异常的报道仍然十分缺乏. 现有的观测主要集中在沿海或极地等地区, 缺乏大量的对比观测, 如城市/乡村、清洁期/灰霾期、海洋/陆地、高原/平原等. 另外, 高时间分辨率样品的硝酸盐同位素的研究也十分必要, 这有助于理解大气中硝酸盐成分的动态变化. 我国城市灰霾中硝酸盐的比例近年来不断增加, 分析硝酸盐中的 $\Delta^{17}\text{O}$ 有助于理解硝酸盐的增长机制和迁移转化过程进而对其进行控制.

(ii) 降低大气硝酸盐氧同位素异常模拟中的不确定性. $\Delta^{17}\text{NO}_2$ 是模拟大气中 $\Delta^{17}\text{NO}_3$ 的重要步骤, 实现 $\Delta^{17}\text{NO}_2$ 的实际测试, 可大幅度降低 $\Delta^{17}\text{NO}_3$ 模拟结果的不确定性. $\Delta^{17}\text{O}_3$ 的选取也是模拟 $\Delta^{17}\text{NO}_3$ 中的重要环节, 现有的研究表明对流层中的 $\Delta^{17}\text{O}_3$ 值在25‰~37‰, 仍存在较大的不确定性, 因此有必要进一步开展对流层中不同区域、季节下 $\Delta^{17}\text{O}_3$ 的研究. 是否需要根据季节、区域的不同而区别选取 $\Delta^{17}\text{O}_3$, 也是未来的研究中需要考虑的重要问题. 大气中VOCs的浓度及其排放速率对大气化学模型中 O_3 的模拟和硝酸盐生成过程的模拟都有重要影响, 因此大气中VOCs的组成、浓度和排放也是亟需关注的科学问题. 同时, 大气化学模型本身也需要使用者根据不同气候背景、气

象条件、污染状况等角度进行因地制宜的优化, 才能实现硝酸盐氧同位素异常更精准的模拟.

(iii) 进一步明确大气中硝酸盐在不同地区大气环境中的形成机制. 某些 NO_x 的非主要氧化途径在特定地区的贡献仍有待评估, 如DMS, Cl^- 等物质在海洋边界层排放较多, 而内陆城市大气硝酸盐形成过程的分析中是否考虑DMS, Cl^- 的贡献尚不确定. 卤素活性物质如 BrO 等, 在生成氮氧化物的过程中氧原子的交换和转移的一些细节问题对极地地区 $\Delta^{17}\text{NO}_3^-$ 的研究有着重要的帮助. 大气中硝酸盐生成途径的贡献与大气理化特性、天气/气候条件的关系及硝酸盐不同生成机制对于气候变化的作用和反馈机制也亟待挖掘.

(iv) 硝酸盐氧同位素异常的观测与其他研究方法相结合. 由于 $\Delta^{17}\text{NO}_3^-$ 仅与硝酸盐的生成途径有关, 因此, 硝酸盐氧同位素异常可以与 $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$ 同位素分析相结合. 排除硝酸盐生成过程中可能带来的分馏, 可以更好地区分和揭晓硝酸盐的来源及其形成过程. 结合空气质量预报模型, 可以更为精准地模拟不同天气条件下硝酸盐的生成过程, 有助于更加详尽地分析 $\Delta^{17}\text{NO}_3^-$ 实测值与气象因子、污染物传输和扩散等的关系. 另外, 实现 $\Delta^{17}\text{NO}_3^-$ 的在线观测, 有利于捕捉到大气中硝酸盐的快速生成过程、其同位素变化. 同时结合大气污染物及化学组分的在线观测, 可以更为全面地追踪大气化学性质的改变及其可能原因.

参考文献

- 1 Wang N F, Chen Y, Hao Q J, et al. Seasonal variation and source analysis of the water-soluble inorganic ions in fine particulate matter in Suzhou (in Chinese). *Environ Sci*, 2016, 37: 4482–4489 [王念飞, 陈阳, 郝庆菊, 等. 苏州市 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子的季节变化及来源分析. *环境科学*, 2016, 37: 4482–4489]
- 2 Fan M Y, Cao F, Zhang Y Y, et al. Characteristics and source of water soluble inorganic ions in fine particulate matter during winter in Xuzhou (in Chinese). *Environ Sci*, 2017, 38: 4478–4485 [范美益, 曹芳, 张园园, 等. 徐州市冬季大气细颗粒物水溶性无机离子污染特征及来源解析. *环境科学*, 2017, 38: 4478–4485]
- 3 Lamsal L N, Martin R V, Padmanabhan A, et al. Application of satellite observations for timely updates to global anthropogenic NO_x emission inventories. *Geophys Res Lett*, 2011, 38: 185–193
- 4 Williams E J, Hutchinson G L, Fehsenfeld F C. NO_x and N_2O emissions from soil. *Glob Biogeochem Cy*, 1992, 6: 351–388
- 5 Kato N, Akimoto H. Anthropogenic emissions of SO_2 and NO_x in Asia: Emission inventories. *Atmos Environ Part A General Topics*, 1992, 26: 2997–3017
- 6 Han H, Bai M D, Bai X Y. Prospect of SO_2 and NO_x removal technology (in Chinese). *Res Environ Sci*, 2002, 15: 55–57 [韩慧, 白敏冬, 白希尧. 脱硫脱硝技术展望. *环境科学研究*, 2002, 15: 55–57]
- 7 Xu H, Zhang X Y, Bi X H, et al. Spatial and seasonal distribution characteristics of sulfate and nitrate in $\text{PM}_{2.5}$ of China (in Chinese). *Acta Sci Nat Univ Nank*, 2013, 6: 32–40 [徐虹, 张晓勇, 毕晓辉, 等. 中国 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性硫酸盐和硝酸盐的时空变化特征. *南开大学学报(自然科学版)*, 2013, 6: 32–40]
- 8 Pathak R K, Wang T, Wu W S. Nighttime enhancement of $\text{PM}_{2.5}$ nitrate in ammonia-poor atmospheric conditions in Beijing and Shanghai: Plausible contributions of heterogeneous hydrolysis of N_2O_5 and HNO_3 partitioning. *Atmos Environ*, 2011, 45: 1183–1191
- 9 Miller M F. Isotopic fractionation and the quantification of ^{17}O anomalies in the oxygen three-isotope system: An appraisal and geochemical significance. *Geochim Cosmochim Acta*, 2002, 66: 1881–1889
- 10 Meijer H A J, Li W J. The use of electrolysis for accurate $\Delta^{17}\text{O}$ and $\delta^{18}\text{O}$ isotope measurements in water. *Isot Environ Healt Stud*, 1998, 34: 349–369
- 11 Luz B, Barkan E. The isotopic ratios $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ in molecular oxygen and their significance in biogeochemistry. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69: 1099–1110
- 12 Michalski G, Xu F. Isotope modeling of nitric acid formation in the atmosphere using ISO-RACM: Testing the importance of NO oxidation, heterogeneous reactions, and trace gas chemistry. *Atmos Chem Phys Discuss*, 2010, 10: 6829–6869
- 13 Michalski G, Scott Z, Kabling M, et al. First measurements and modeling of $\Delta^{17}\text{O}$ in atmospheric nitrate. *Geophys Res Lett*, 2003, 30: 3–6
- 14 Kaiser J, Hastings M G, Houlton B Z, et al. Triple oxygen isotope analysis of nitrate using the denitrifier method and thermal decomposition of N_2O . *Anal Chem*, 2007, 79: 599–607
- 15 Morin S, Savarino J, Frey M M, et al. Comprehensive isotopic composition of atmospheric nitrate in the Atlantic ocean boundary layer from 65°S to 79°N . *J Geophys Res-Atmos*, 2009, 114: D05303

- 16 Patris N, Cliff S S, Quinn P K, et al. Isotopic analysis of aerosol sulfate and nitrate during ITCT-2k2: Determination of different formation pathways as a function of particle size. *J Geophys Res-Atmos*, 2007, 112: D23301
- 17 Johnston J C, Thiemens M H. The isotopic composition of tropospheric ozone in three environments. *J Geophys Res-Atmos*, 1997, 102: 25395–25404
- 18 Krankowsky D, Bartecki F, Klees G G, et al. Measurement of heavy isotope enrichment in tropospheric ozone. *Geophys Res Lett*, 1995, 22: 1713–1716
- 19 Michalski G, Savarino J, Böhlke J K, et al. Determination of the total oxygen isotopic composition of nitrate and the calibration of a $\Delta^{17}\text{O}$ nitrate reference material. *Anal Chem*, 2002, 74: 4989–4993
- 20 Casciotti K L, Sigman D M, Hastings M G, et al. Measurement of the oxygen isotopic composition of nitrate in seawater and freshwater using the denitrifier method. *Anal Chem*, 2002, 74: 4905–4912
- 21 Cliff S S, Thiemens M H. High-precision isotopic determination of the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in nitrous oxide. *Anal Chem*, 1994, 66: 2791–2793
- 22 Kunasek S A, Alexander B, Steig E J, et al. Measurements and modeling of $\Delta^{17}\text{O}$ of nitrate in snowpits from Summit, Greenland. *J Geophys Res-Atmos*, 2008, 113: D24302
- 23 Amberger A, Schmidt H L. Natürliche Isotopengehalte von Nitrat als Indikatoren für dessen Herkunft. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, 51: 2699–2705
- 24 Wassenaar L I. Evaluation of the origin and fate of nitrate in the Abbotsford aquifer using the isotopes of ^{15}N and ^{18}O in NO_3^- . *Appl Geochem*, 1995, 10: 391–405
- 25 McIlvin M R, Altabet M A. Chemical conversion of nitrate and nitrite to nitrous oxide for nitrogen and oxygen isotopic analysis in freshwater and seawater. *Anal Chem*, 2005, 77: 5589–5595
- 26 Zheng R Z, Chen L, Wang J, et al. Improvement of zinc-cadmium reduction method for determination of nitrate in seawater (in Chinese). *Adv Marine Sci*, 2011, 29: 229–234 [郑瑞芝, 陈岚, 王键, 等. 锌镉还原法测定海水硝酸盐的改进. *海洋科学进展*, 2011, 29: 229–234]
- 27 Tu Y, Fang Y T, Liu D W, et al. Modifications to the azide method for nitrate isotope analysis. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2016, 30: 1213–1222
- 28 Wang X, Cao Y C, Han Y, et al. Determination of nitrogen and oxygen isotope ratio of nitrate in water with a chemical conversion method (in Chinese). *Acta Pedol Sin*, 2015, 52: 558–566 [王曦, 曹亚澄, 韩勇, 等. 化学转化法测定水体中硝酸盐的氮氧同位素比值. *土壤学报*, 2015, 52: 558–566]
- 29 Savarino J, Vicars W C, Legrand M, et al. Oxygen isotope mass balance of atmospheric nitrate at Dome C, East Antarctica, during the OPALE campaign 2. *Atmos Chem Phys*, 2016, 16: 2659–2673
- 30 Shi G A, Buffen A M, Ma H, et al. Distinguishing summertime atmospheric production of nitrate across the East Antarctic ice sheet. *Geochim Cosmochim Acta*, 2018, 231: 1–14
- 31 Savarino J, Kaiser J, Morin S, et al. Nitrogen and oxygen isotopic constraints on the origin of atmospheric nitrate in coastal Antarctica. *Atmos Chem Phys*, 2007, 7: 1925–1945
- 32 Morin S, Savarino J, Bekki S, et al. Signature of Arctic surface ozone depletion events in the isotope anomaly ($\Delta^{17}\text{O}$) of atmospheric nitrate. *Atmos Chem Phys*, 2007, 7: 1451–1469
- 33 Savarino J, Morin S, Erbland J, et al. Isotopic composition of atmospheric nitrate in a tropical marine boundary layer. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2013, 110: 17668–17673
- 34 Nelson D M, Tsunogai U, Ding D, et al. Triple oxygen isotopes indicate urbanization affects sources of nitrate in wet and dry atmospheric deposition. *Atmos Chem Phys*, 2018, 18: 6381–6392
- 35 Guha T, Lin C T, Bhattacharya S K, et al. Isotopic ratios of nitrate in aerosol samples from Mt. Lulin, a high-altitude station in central Taiwan. *Atmos Environ*, 2017, 154: 53–69
- 36 Vicars W C, Morin S, Savarino J, et al. Spatial and diurnal variability in reactive nitrogen oxide chemistry as reflected in the isotopic composition of atmospheric nitrate: Results from the CalNex 2010 field study. *J Geophys Res-Atmos*, 2013, 118: 10567–10588
- 37 Savard M M, Cole A, Vet R, et al. The $\Delta^{17}\text{O}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of simultaneously collected atmospheric nitrates from anthropogenic sources—Implications for polluted air masses. *Atmos Chem Phys*, 2018, 3: 1–25
- 38 Proemse B C, Mayer B, Chow J C, et al. Isotopic characterization of nitrate, ammonium and sulfate in stack $\text{PM}_{2.5}$ emissions in the Athabasca oil sands region, Alberta, Canada. *Atmos Environ*, 2012, 60: 555–563
- 39 Bourgeois I, Savarino J, Caillon N, et al. Tracing the fate of atmospheric nitrate in a subalpine watershed using $\Delta^{17}\text{O}$. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 5561–5570
- 40 Savarino J, Bhattacharya S K, Morin S, et al. The $\text{NO}+\text{O}_3$ reaction: A triple oxygen isotope perspective on the reaction dynamics and atmospheric implications for the transfer of the ozone isotope anomaly. *J Chem Phys*, 2008, 128: 194303

- 41 Kendall C, Elliott E M, Wankel S D. Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems. In: *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*. Oxford: Blackwell Publishing Ltd, 2007. 375–449
- 42 Coplen T B, Böhlke J K, Casciotti K L. Using dual-bacterial denitrification to improve $\delta^{15}\text{N}$ determinations of nitrates containing mass-independent ^{17}O . *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2004, 18: 245–250
- 43 Tsunogai U, Komatsu D D, Daita S, et al. Tracing the fate of atmospheric nitrate deposited onto a forest ecosystem in eastern Asia using ^{17}O . *Atmos Chem Phys*, 2010, 1: 1809–1020
- 44 Proemse B C, Mayer B, Fenn M E, et al. A multi-isotope approach for estimating industrial contributions to atmospheric nitrogen deposition in the Athabasca oil sands region in Alberta, Canada. *Environ Pollut*, 2013, 182: 80–91
- 45 Smirnov A, Martine M S, Vet R, et al. Nitrogen and triple oxygen isotopes in near-road air samples using chemical conversion and thermal decomposition. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2012, 26: 2791–2804
- 46 Michalski G, Meixner T, Fenn M, et al. Tracing atmospheric nitrate deposition in a complex semiarid ecosystem using $\Delta^{17}\text{O}$. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 2175–2181
- 47 Morin S, Savarino J, Frey M M, et al. Tracing the origin and fate of NO_x in the Arctic atmosphere using stable isotopes in nitrate. *Science*, 2008, 322: 730–732
- 48 Evans M J. Coupled evolution of BrO_x - ClO_x - HO_x - NO_x chemistry during bromine-catalyzed ozone depletion events in the Arctic boundary layer. *J Geophys Res*, 2003, 108: 8368
- 49 Saiz-Lopez A, Plane J M C, Mahajan A S, et al. On the vertical distribution of boundary layer halogens over coastal Antarctica: Implications for O_3 , HO_x , NO_x and the Hg lifetime. *Atmos Chem Phys*, 2008, 8: 887–900
- 50 Yang X, Cox R A, Warwick N J, et al. Tropospheric bromine chemistry and its impacts on ozone: A model study. *J Geophys Res-Atmos*, 2005, 110: D23311
- 51 Legrand M, Preunkert S, Frey M, et al. Large mixing ratios of atmospheric nitrous acid (HONO) at Concordia (east Antarctic plateau) in summer: A strong source from surface snow? *Atmos Chem Phys*, 2014, 14: 9963–9976
- 52 Dentener F, Williams J, Metzger S. Aqueous phase reaction of HNO_4 : The impact on tropospheric chemistry. *J Geophys Res-Atmos*, 2002, 41: 109–133
- 53 Régimbal J M, Mozurkewich M. Peroxynitric acid decay mechanisms and kinetics at low pH. *J Phys Chem A*, 1997, 101: 8822–8829
- 54 Løgager T, Sehested K. Formation and decay of peroxynitrous acid: A pulse radiolysis study. *J Phys Chem*, 1993, 97: 6664–6669
- 55 Amel D F. Trends in the structure of federally insured depository institutions. *Fed Res Bull*, 1996, 82: 1984–1994
- 56 Hathorn B C, Marcus R A. An intramolecular theory of the mass-independent isotope effect for ozone I. *J Chem Phys*, 1999, 111: 4087–4100
- 57 Gao Y Q, Marcus R A. Strange and unconventional isotope effects in ozone formation. *Science*, 2011, 293: 259–263
- 58 Vicars W C, Savarino J. Quantitative constraints on the ^{17}O -excess ($\Delta^{17}\text{O}$) signature of surface ozone: Ambient measurements from 50°N to 50°S using the nitrite-coated filter technique. *Geochim Cosmochim Acta*, 2014, 135: 270–287
- 59 Ishino S, Hattori S, Savarino J, et al. Seasonal variations of triple oxygen isotopic compositions of atmospheric sulfate, nitrate, and ozone at Dumont d'Urville, coastal Antarctica. *Atmos Chem Phys*, 2017, 17: 3713–3727
- 60 Alexander B, Hastings M G, Allman D J, et al. Quantifying atmospheric nitrate formation pathways based on a global model of the oxygen isotopic composition ($\Delta^{17}\text{O}$) of atmospheric nitrate. *Atmos Chem Phys*, 2009, 9: 5043–5056
- 61 Lyons J R. Transfer of mass-independent fractionation in ozone to other oxygen-containing radicals in the atmosphere. *Geophys Res Lett*, 2001, 28: 3231–3234
- 62 Janssen C, Guenther J, Krankowsky D, et al. Relative formation rates of $^{50}\text{O}_3$ and $^{52}\text{O}_3$ in ^{16}O - ^{18}O mixtures. *J Chem Phys*, 1999, 111: 7179–7182
- 63 Mauersberger K, Erbacher B, Krankowsky D, et al. Ozone isotope enrichment: Isotopomer-specific rate coefficients. *Science*, 1999, 283: 370–372
- 64 Michalski G, Bhattacharya S K. The role of symmetry in the mass independent isotope effect in ozone. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2009, 106: 5493–5496
- 65 Guenther J, Krankowsky D, Mauersberger K. Third-body dependence of rate coefficients for ozone formation in ^{16}O - ^{18}O mixtures. *Chem Phys Lett*, 2000, 324: 31–36
- 66 Thiemens M H, Jackson T. Pressure dependency for heavy isotope enhancement in ozone formation. *Geophys Res Lett*, 1990, 17: 717–719
- 67 Morton J, Barnes J, Schueler B, et al. Laboratory studies of heavy ozone. *J Geophys Res-Atmos*, 1990, 95: 901–907
- 68 Hallquist M, Stewart D J, Baker J, et al. Hydrolysis of N_2O_5 on submicron sulfuric acid aerosols. *J Phys Chem A*, 2000, 104: 3984–3990
- 69 Mentel T F, Sohn M, Wahner A. Nitrate effect in the heterogeneous hydrolysis of dinitrogen pentoxide on aqueous aerosols. *Phys Chem Chem Phys*, 1999, 1: 5451–5457

- 70 Tuazon E C, Atkinson R, Plum C N, et al. The reaction of gas phase N_2O_5 with water vapor. *Geophys Res Lett*, 1983, 10: 953–956
- 71 Wahner A, Mentel T F, Sohn M. Gas-phase reaction of N_2O_5 with water vapor: Importance of heterogeneous hydrolysis of N_2O_5 and surface desorption of HNO_3 in a large teflon chamber. *Geophys Res Lett*, 1998, 25: 2169–2172
- 72 Dubey M K, Mohrschladt R, Donahue N M, et al. Isotope specific kinetics of hydroxyl radical (OH) with water (H_2O): Testing models of reactivity and atmospheric fractionation. *J Phys Chem A*, 1997, 101: 1494–1500
- 73 Barkan E, Luz B. High precision measurements of $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in H_2O . *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2005, 19: 3737–3742
- 74 Savarino J, Lee C C, Thiemens M H. Laboratory oxygen isotopic study of sulfur (IV) oxidation: Origin of the mass-independent oxygen isotopic anomaly in atmospheric sulfates and sulfate mineral deposits on earth. *J Geophys Res-Atmos*, 2000, 105: 29079–29088
- 75 Erbland J, Savarino J, Morin S, et al. Air-snow transfer of nitrate on the east Antarctic plateau—part 2: An isotopic model for the interpretation of deep ice-core records. *Atmos Chem Phys*, 2015, 15: 12079–12113
- 76 Morin S, Sander R, Savarino J. Simulation of the diurnal variations of the oxygen isotope anomaly ($\Delta^{17}\text{O}$) of reactive atmospheric species. *Atmos Chem Phys*, 2011, 11: 3653–3671

Summary for “大气硝酸盐中氧同位素异常研究进展”

Oxygen isotope anomaly ($\Delta^{17}\text{O}$) in atmospheric nitrate: A review

Wenqi Zhang^{1,2} & Yanlin Zhang^{1,2*}¹Yale-NUIST Center on Atmospheric Environment, International Joint Laboratory on Climate and Environment Change (ILCEC), Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China;²Jiangsu Provincial Key Laboratory of Agricultural Meteorology, College of Applied Meteorology, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China

* Corresponding author, E-mail: dryanlinzhang@outlook.com; zhangyanlin@nuist.edu.cn

The nitrate is a significant component in atmospheric aerosol and has a great impact on the atmospheric chemistry, fine particulate formation, radiative balance and human health. The oxygen isotope anomaly ($\Delta^{17}\text{O}$) is quantified as $\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0.52 \times \delta^{18}\text{O}$ and it represents the enrichment in ^{17}O relative to ^{18}O over the expected relationship ($\delta^{17}\text{O} \sim 0.5 \times \delta^{18}\text{O}$) in mass dependent fractionation processes. The $\Delta^{17}\text{O}$ values in atmospheric nitrate ($\Delta^{17}\text{NO}_3^-$) depend on the mixing of oxygen sources (e.g. O_3 , H_2O and O_2) when NO_x is photochemically converted into nitrate. In that case, the observation of $\Delta^{17}\text{NO}_3^-$ coupled with photochemical modeling can be used to quantify the relative contribution of each pathway. Here, the recent research progresses of oxygen isotope anomaly of atmospheric nitrate are reviewed. Firstly, the preparation of the triple oxygen isotope (^{16}O , ^{17}O , ^{18}O) measurement of atmospheric nitrate are compared: (1) The precision of the pyrolysis technique is high ($\pm 0.3\%$), but this method requires relatively large amount of nitrate ($>50 \mu\text{mol NO}_3^-$) and complicated preparations. (2) The size and purification limitations are largely overcome by the denitrification method conducted with *Pseudomonas aureofaciens* bacteria. It is suitable for isotopic analysis of nanomolar amounts of nitrate with a precision in $\Delta^{17}\text{O}$ of $\pm 0.6\%$. (3) The reduction-azide technique also has the advantage of high precision ($\pm 0.2\%$), low detection limit and sample preparation. But the utility of toxic substances (cadmium and azide) are unavoidable in the reduction. Secondly, the global characterization of $\Delta^{17}\text{NO}_3^-$ are compared. $\Delta^{17}\text{NO}_3^-$ tends to be higher in high latitudes than in mid-latitudes, whereas $\Delta^{17}\text{NO}_3^-$ in cold seasons are higher than that in warm seasons. Thirdly, the possible formation pathways of atmospheric nitrate are summarized. NO can be converted to NO_2 by O_3 or HO_2/RO_2 in NO_x cycle, and then oxidized into nitrate via $\text{NO}_2 + \cdot\text{OH}$, $\text{NO}_3 + \text{HC/DMS}$ or N_2O_5 hydrolysis. Reactive halogen (e.g. BrO) and HNO_4 photolysis can also play an important role in nitrate formation in polar regions. Nitrate oxidized by $\cdot\text{OH}$ have lower $\Delta^{17}\text{O}$ values, and higher $\Delta^{17}\text{NO}_3^-$ normally suggests more O_3 oxidation. Fourthly, the $\Delta^{17}\text{O}$ values of oxygen sources that contribute to nitrate are introduced. Among all the oxygen sources (O_3 , $\cdot\text{OH}$, HO_2/RO_2 , O_2 and tropospheric water), only the $\Delta^{17}\text{O}$ of ozone is exhibited with high value (25%–37%), other compounds are considered to have $\Delta^{17}\text{O} \sim 0\%$. Therefore, the $\Delta^{17}\text{NO}_3^-$ from each pathway can be presented based on these values. Next, the photochemical box model and other atmospheric chemical models simulating the $\Delta^{17}\text{NO}_3^-$ on regional and global scale are summarized. The photochemical box model is limited for not considering the transport of atmospheric nitrate from neighboring regions. The 3-D model is more advanced than the box model for including vertical and horizontal transport, and incorporating spatial variations in surface fluxes of important primary pollutants such as NO_x and VOCs. Finally, the future directions and the application of the researches on $\Delta^{17}\text{NO}_3^-$ in the field of atmospheric chemistry are proposed: (1) The target areas of $\Delta^{17}\text{NO}_3^-$ observation should be expanded to cover more different regions such as polluted urban and rural areas. (2) More studies are in need for decreasing the uncertainties in the simulation of $\Delta^{17}\text{NO}_3^-$. (3) The nitrate formation mechanism under different atmospheric conditions in various regions still needs to be better understood. (4) The study of oxygen isotope anomaly should be coupled with other approaches in atmospheric research (e.g. air quality modeling and online observation of chemical composition in atmospheric aerosols).

atmospheric nitrate, oxygen isotope anomaly ($\Delta^{17}\text{O}$), nitrate formation pathways, mass independent fractionation, atmospheric chemistry model

doi: 10.1360/N972018-01028