

九龙江流域大气氮湿沉降研究

陈能汪^{1,2}, 洪华生^{1*}, 张珞平¹

(1. 厦门大学环境科学研究中心 近海海洋环境科学国家重点实验室, 厦门 361005; 2. 浙江大学环境科学系, 杭州 310028)

摘要: 通过 2004~2005 年对位于我国东南沿海的九龙江流域及周边共 17 个站点的实地观测, 运用 GIS 技术定量揭示了大气氮湿沉降强度和时空分布特征, 并利用氮稳定同位素分析雨水硝态氮的主要来源. 结果表明, ① 17 个站点雨水总氮平均浓度为 $(2.20 \pm 1.69) \sim (3.26 \pm 1.37) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (以 N 计, 下同), 铵态氮、硝态氮和有机氮分别占 39%、25% 和 36%; ② 雨水氮浓度随降雨强度的增大呈降低趋势, 旱季浓度明显大于雨季, 降水对大气具有清洗作用; ③ 低 $\delta^{15}\text{N}$ 值表明雨水硝态氮主要来源于汽车尾气排放、化石燃料燃烧和化肥施用; ④ 九龙江流域大气氮湿沉降量平均 $9.9 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$, 春夏 2 季约占全年的 91%, 大气氮湿沉降占沉降总量的 66%, 揭示了该地区 1:2 的大气氮干湿沉降结构. 大气氮湿沉降时空差异与降雨量和氮的排放直接相关.

关键词: 大气氮; 湿沉降; 时空分布; 九龙江流域

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)01-0038-09

Wet Deposition of Atmospheric Nitrogen in Jiulong River Watershed

CHEN Neng-wang^{1,2}, HONG Hua-sheng¹, ZHANG Luo-ping¹

(1. State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Environmental Science Research Center, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. Department of Environmental Science, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China)

Abstract: Spatio-temporal distributions and sources of atmospheric nitrogen (N) in precipitation were examined for Jiulong River Watershed (JRW), an agricultural-dominated watershed located in southeastern China with a drainage area of $1.47 \times 10^4 \text{ km}^2$. During 2004~2005, 847 rain samples were collected in seventeen sites and analyzed for ammonium N, nitrate N and dissolved total N (DTN) followed by filtration through $0.45 \mu\text{m}$ nucleopore membranes. Atmospheric N deposition flux was calculated using GIS interpolation technique (Universal Kriging method for precipitation, Inverse distance weighted technique for N) based on measured N value and precipitation data from eight weather stations located in the JRW. ArcView GIS 3.2 was used for surface analysis, interpolation and statistical work. It was found that mean DTN concentration in all sites ranged between 2.20 ± 1.69 and $3.26 \pm 1.37 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Ammonium, nitrate and dissolved organic N formed 39%, 25% and 36% of DTN, respectively. N concentration decreased with precipitation intensity as a result of dilution, and showed a significant difference between dry season and wet season. The low isotope value of nitrate $\delta^{15}\text{N}$ ranging between -7.48‰ and -0.27‰ (mean: -3.61‰) indicated that the increasing agricultural and soil emissions together with fossil combustions contributed to atmospheric nitrate sources. The annual wet deposition of atmospheric N flux amounted to $9.9 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$, which accounts for 66% of total atmospheric N deposition flux ($14.9 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$). About 91% of wet atmospheric deposition occurred in spring and summer. The spatio-temporal variation of atmospheric N deposition indicated that intensive precipitation, higher ammonia volatilization from fertilizer application in the growing season, and livestock productions together provided the larger N source.

Key words: atmospheric nitrogen; wet deposition; spatio-temporal distributions; Jiulong River Watershed

大气氮湿沉降是指在重力作用下, 水溶性或颗粒态氮被雨雪溶解或冲刷降至地面的过程. 湿沉降中的氮一般可分为铵态氮、硝态氮与有机氮^[1]. 人类活动过程中排放了大量的氮化合物, 大气氮含量日益增加. 大气氮沉降为陆地、河口、海湾生态系统输入过量的营养元素氮, 从而引发土壤酸化、水体富营养化、生物群落结构改变等一系列生态环境问题. 大气氮沉降及其生态环境效应引起了广泛关注^[2].

目前, 大气氮湿沉降研究主要集中于欧美等发达国家和地区, 研究内容主要包括大气氮来源、化学形态特征、沉降过程及机制、模型模拟等. 我国氮排放量较大, 成为大气氮模拟研究中的焦点地区^[3,4]. 然而, 大气氮沉降研究在我国尚未引起足够的重视,

基础数据非常不足, 在雨水氮含量方面仅有零散观测^[5~9], 对我国大气氮湿沉降状况及其可能产生的生态环境影响知之甚少. 九龙江流域地处东南沿海经济发达地区, 人类开发活动强度大, 化肥施用量大, 畜禽养殖业发展迅猛, 全面了解该地区大气氮湿沉降状况意义重大.

本研究目标是: ① 通过 2004~2005 年对九龙江流域及周边共 17 个站点的大气氮湿沉降的实地观测, 揭示大气氮湿沉降强度和时空分布特征; ② 结合

收稿日期: 2007-01-15; 修订日期: 2007-03-05

基金项目: 福建省“十五”重大科技项目(2002H009)

作者简介: 陈能汪(1976~), 男, 博士, 主要研究方向为流域水环境和环境政策, E-mail: nwchen@zju.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: hshong@xmu.edu.cn

氮稳定同位素分析方法, 初步识别雨水硝态氮的主要来源; ③运用 GIS 空间插值技术, 定量估算九龙江流域大气氮湿沉降通量。

1 材料与方法

在福建省九龙江流域上下游及河口地区布置大气氮湿沉降观测站点 17 个(图 1)。站点的设置综合考虑了空间分布、地域类型及采样便利等因素。雨水采样参照大气降水采样和分析方法总则(GB 13580.1-92)中规定的方法进行。用聚乙烯塑料桶(上口口径 40 cm, 高 20 cm)收集雨水。塑料桶放置相对地面高度为 1.2 m 以上, 且周边无大树、高大房屋影响。取每次降雨的全过程混合样(降水开始至结束), 并记录降雨起止时间。1 d 中有几次降水过程的, 则合并为一个样品。若遇连续几天降雨, 每 24 h 采集 1 个样品。样品收集时首先量取雨水体积(用于计算降雨强度), 再分取 300 mL 装入聚乙烯样品瓶。雨水样品委托当地环境监测部门采集, 经 0.45 μm 有机微孔滤膜过滤后冰冻保存, 1 个月内送回厦门大学实验室完成组分测定。大气氮湿沉降监测时间除 WC(五川)和 XM(厦门)站点为 2004 ~ 2005 年, 其余站点均为 2004 年。分析项目包括总氮(DTN)、铵态氮(NH₄⁺-N)和硝态氮(NO₃⁻-N), 无机氮(DIN)为铵态氮与硝态氮之和, 溶解有机氮(DON)为 DTN 与 DIN 之差。所有项目均采用标准方法进行分析。

此外, 对 WC、XM 和 TB(天宝)(位于漳州北部, 仅 1 次采样) 3 个站点雨水中硝态氮同位素 δ¹⁵N 进行分析。降雨时收集约 6 L 雨水直接装瓶, 放于冷藏箱, 迅速带回实验室, 采用改进后的离子交换-扩散法^[10]富集浓缩, 样品交由中国科学院南京土壤研究所进行质谱测试(质谱仪型号为 MAT251)。

采用式(1)计算大气氮湿沉降通量。①用 ArcView 3.2a 软件优选出空间插值方法, 降雨量用泛克里金法, 氮浓度用反距离平方法^[11]; ②分别对流域内 8 个雨量站雨量和 13 个氮沉降站点雨水氮月均浓度进行插值计算, 分别生成各月份雨量和氮浓度栅格数据图层; ③通过栅格数据运算程序(map calculator), 得到各月份沉降量, 再将相应月份相加, 得到春、夏、秋、冬 4 季和全年的大气氮沉降量(kg·hm⁻²); ④利用 ArcView 软件 Zonal Statistics 模块, 统计全流域和各县区大气氮湿沉降负荷。

氮沉降量(kg·hm⁻²) = ∑ {逐月降雨量(mm)

× 氮浓度(mg·L⁻¹)]/100}

(1)

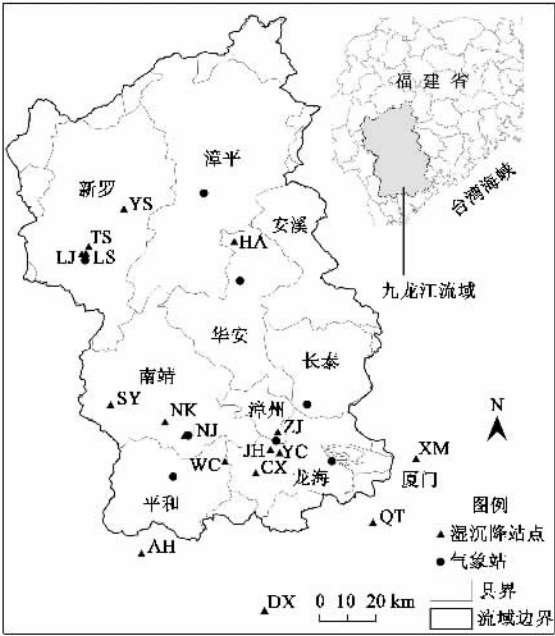
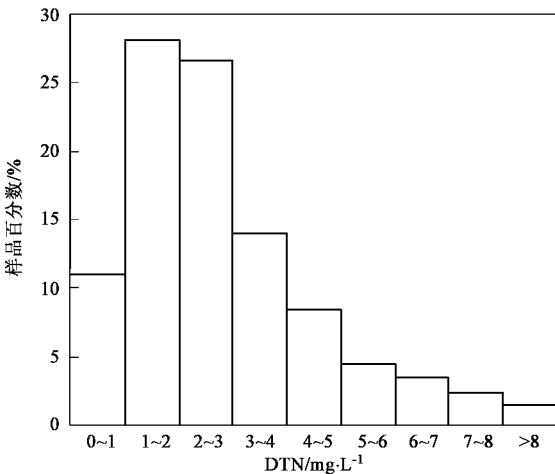


图 1 大气氮湿沉降监测站点分布
Fig.1 Site map for wet deposition of atmospheric nitrogen

2 结果与讨论

2.1 雨水氮浓度

2004 年 17 个站点各月份雨水 DTN 监测结果汇总于表 1。各站点 DTN 浓度范围为(2.20 ± 1.69) ~ (3.26 ± 1.37) mg·L⁻¹, 平均(2.79 ± 1.79) mg·L⁻¹。DTN 浓度呈右偏正态分布(图 2), 69% 的样品浓度在 1.00 ~ 4.00 mg·L⁻¹ 之间, 20% 的样品浓度 ≥ 4.00 mg·L⁻¹, 7% 的样品浓度 ≥ 6.00 mg·L⁻¹。各站点 DTN



样本数 n = 847, Mean = 2.79 mg·L⁻¹, Std. Dev = 1.79 mg·L⁻¹
图 2 雨水总氮浓度频率分布
Fig.2 Frequency graph of DTN concentration in precipitation

浓度中位数大多在 2~3 mg•L⁻¹ 之间,但呈现出明显的时空差异特征(图 3).

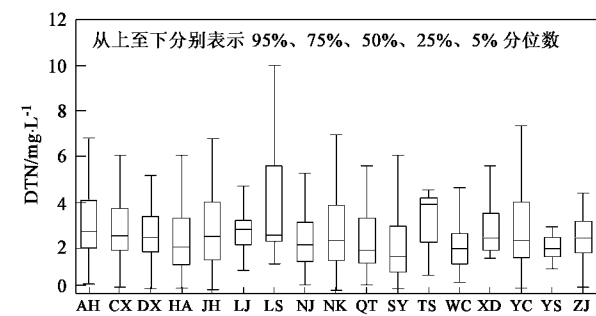


图 3 各站点雨水 DTN 浓度箱形图
Fig.3 Box plot of DTN concentration by site

2.2 化学形态特征

按所占 DTN 比例大小计算,流域平均铵态氮占 39.3%、硝态氮占 24.9%、有机氮占 35.8%(表 2). 对比各站点氮形态组成,铵态氮所占比例均较高,上游、下游及河口平均分别为 39.2%、39.6% 和 37.7%,这说明大气氮湿沉降以铵态氮为主.在流域上游的 TS(铁山)、YS(雁石),下游的 NJ(南靖)、SY(书洋)、YC(颜厝)、WC(五川)等站点铵态氮比例均高达 40% 以上(表 2).

硝态氮在雨水中的浓度较低,所占 DTN 比例按大小依次为:河口(26.4%)>下游(25.6%)>上游(21.2%).雨水中有有机氮含量较高,17 个站点有机氮所占比例为 7%~67%(按每个样品统计),上游、下

表 1 雨水 DTN 浓度监测结果汇总¹⁾/mg•L⁻¹
Table 1 Summary on DTN concentration of rain samples/mg•L⁻¹

站点	1 月	2 月	3 月	4 月	5 月	6 月
AH	4.71 ± 1.20(2)	4.39 ± 2.72(7)	4.23 ± 1.32(11)	2.84 ± 1.49(9)	3.59 ± 1.87(14)	2.62 ± 0.95(12)
CX	5.29 ± 1.74(4)	2.77 ± 1.46(9)	4.19 ± 1.55(5)	3.45 ± 2.43(5)	2.50 ± 2.03(12)	1.97 ± 0.73(5)
DX	3.54(1)		5.50 ± 2.57(4)	2.56 ± 1.14(7)	1.00 ± 0.54(2)	1.22 ± 0.76(2)
HA		2.03 ± 0.14(6)	3.34 ± 0.62(9)	6.96 ± 0.64(8)	2.97 ± 2.56(9)	1.79 ± 0.46(6)
JH		2.69 ± 0.48(4)	4.12 ± 1.10(4)	3.79 ± 0.47(3)	4.46 ± 2.70(6)	5.18 ± 2.39(2)
LJ			3.21 ± 1.10(8)	2.94 ± 0.86(4)	1.68 ± 0.57(3)	
LS			3.54 ± 1.63(7)	5.34 ± 2.95(4)	5.08 ± 2.47(3)	
NJ	7.89(1)	2.92 ± 2.47(6)	3.75 ± 2.44(5)	4.21 ± 1.90(9)	1.56 ± 1.02(6)	3.92 ± 1.46(5)
NK	3.41 ± 0.45(5)	2.94(1)	3.93 ± 1.32(4)	2.35 ± 1.27(5)	2.26 ± 1.68(10)	3.45 ± 1.55(6)
QT	1.8(1)	2.93 ± 1.98(10)	2.61 ± 1.12(11)	2.69 ± 1.53(7)	2.04 ± 1.26(6)	4.80 ± 0.73(3)
SY	2.99 ± 0.19(3)	2.21 ± 1.31(6)	3.35 ± 2.20(10)	3.97 ± 2.51(8)	1.98 ± 1.80(9)	1.72 ± 0.87(8)
TS			3.66(1)	3.60 ± 0.75(2)	3.93(1)	4.29(1)
WC		2.66 ± 0.08(2)	4.5 ± 0.79(2)	3.57 ± 1.17(4)	2.9 ± 2.80(4)	2.94 ± 0.63(2)
XM	3.58(1)	1.81 ± 0.29(3)	4.26 ± 1.27(7)	3.56 ± 1.75(4)	1.74 ± 0.16(2)	2.24(1)
YC	5.61 ± 1.67(9)	1.96 ± 0.73(2)	3.59 ± 1.72(8)	3.24 ± 2.26(14)	1.69 ± 1.98(10)	2.90 ± 1.61(8)
YS	2.20 ± 0.36(2)	1.44 ± 0.30(4)	2.62 ± 0.81(4)	2.17 ± 0.81(7)	1.64(1)	1.92 ± 0.62(3)
ZJ		2.29 ± 0.00(2)	3.39 ± 0.70(4)	5.09 ± 2.74(4)	2.36 ± 1.36(6)	3.25 ± 0.84(3)
平均	4.42 ± 1.79(29)	2.69 ± 1.68(62)	3.64 ± 1.53(104)	3.63 ± 2.12(104)	2.59 ± 2.07(104)	2.75 ± 1.47(67)

站点	7 月	8 月	9 月	10 月	11 月	12 月	全年平均
AH	1.94 ± 1.24(14)	2.67 ± 1.69(7)					3.15 ± 1.75(76)
CX	2.26 ± 0.98(12)	2.98 ± 0.89(14)	3.07 ± 1.40(14)	1.81(1)	4.23(1)	0.49(1)	2.92 ± 1.59(83)
DX	1.77 ± 0.81(13)	3.35 ± 0.70(11)	3.58 ± 2.26(7)				2.83 ± 1.71(47)
HA	1.02 ± 0.74(15)	1.72 ± 1.08(10)	2.35 ± 0.37(8)				2.63 ± 2.03(71)
JH	3.27 ± 1.94(8)	1.93 ± 0.61(5)	1.14 ± 1.26(9)				2.97 ± 2.05(41)
LJ	3.01 ± 1.29(5)						2.87 ± 1.10(20)
LS	2.72 ± 2.47(4)						4.01 ± 2.87(18)
NJ	2.18 ± 0.37(10)	2.07 ± 1.26(12)	1.62 ± 0.70(11)		6.92(1)	1.02(1)	2.74 ± 1.87(67)
NK	2.24 ± 1.69(13)	3.47 ± 2.60(13)	2.24 ± 1.22(6)				2.83 ± 1.79(63)
QT	1.36 ± 0.62(4)	2.01 ± 2.08(6)	2.04 ± 1.61(6)				2.50 ± 1.59(54)
SY	1.16 ± 0.54(12)	1.35 ± 1.06(13)	2.46 ± 0.35(5)				2.20 ± 1.69(74)
TS		3.34 ± 1.63(3)	2.26 ± 1.99(3)				3.26 ± 1.37(11)
WC	1.54 ± 1.31(8)	1.95 ± 0.46(7)	1.51 ± 0.51(5)			1.08(1)	2.31 ± 1.45(35)
XM	2.06 ± 0.37(4)	2.34 ± 0.77(4)	2.67 ± 0.29(2)				2.92 ± 1.32(28)
YC	2.21 ± 1.28(10)	2.42 ± 0.87(6)	2.41 ± 0.87(11)		8.8(1)	2.95(1)	3.04 ± 2.01(80)
YS	3.39 ± 1.46(3)	3.21 ± 2.97(2)	4.85 ± 3.64(2)		1.49 ± 0.20(2)		2.42 ± 1.40(30)
ZJ	1.79 ± 1.01(12)	2.06 ± 1.02(5)	2.52 ± 0.71(10)		6.95 ± 0.06(2)	1.46(1)	2.75 ± 1.65(49)
平均	1.97 ± 1.27(147)	2.44 ± 1.49(118)	2.36 ± 1.37(99)	1.81(1)	5.26 ± 2.90(7)	1.4 ± 0.93(5)	2.79 ± 1.79(847)

1) 数值表示为平均值 ± 标准偏差(样品数)

表 2 雨水氮浓度及形态组成

Table 2 Concentration and species composition of nitrogen in precipitation

序号	站点	DTN/mg•L ⁻¹	NH ₄ ⁺ -N/mg•L ⁻¹	NO ₃ ⁻ -N/mg•L ⁻¹	DON/mg•L ⁻¹	NH ₄ ⁺ -N/%	NO ₃ ⁻ -N/%	DON/%
1	HA	2.63 ± 2.03	1.01 ± 0.79	0.65 ± 0.53	0.98 ± 0.72	38.3	24.6	37.1
2	LJ	2.88 ± 1.10	1.05 ± 0.48	0.56 ± 0.38	1.27 ± 0.50	36.5	19.4	44.1
3	LS	4.01 ± 2.87	1.71 ± 1.31	0.70 ± 0.62	1.61 ± 1.10	42.5	17.5	40.0
4	TS	3.26 ± 1.37	1.31 ± 0.63	0.66 ± 0.28	1.29 ± 0.82	40.2	20.3	39.5
5	YS	2.42 ± 1.40	0.97 ± 0.59	0.43 ± 0.28	1.02 ± 0.81	40.0	17.8	42.1
	上游平均	2.83 ± 1.94	1.11 ± 0.82	0.60 ± 0.47	1.12 ± 0.79	39.2	21.2	39.6
6	AH	3.15 ± 1.75	1.18 ± 0.81	0.85 ± 0.50	1.12 ± 0.56	37.4	27.0	35.6
7	CX	2.92 ± 1.59	1.15 ± 0.66	0.81 ± 0.56	0.96 ± 0.51	39.4	27.9	32.7
8	JH	2.98 ± 2.04	1.11 ± 0.78	0.75 ± 0.55	1.12 ± 0.77	37.3	25.0	37.8
9	NJ	2.74 ± 1.87	1.11 ± 0.85	0.67 ± 0.65	0.96 ± 0.66	40.4	24.6	35.0
10	NK	2.83 ± 1.79	1.09 ± 0.69	0.69 ± 0.52	1.06 ± 0.70	38.4	24.4	37.3
11	SY	2.20 ± 1.69	0.92 ± 0.71	0.54 ± 0.47	0.74 ± 0.59	41.9	24.4	33.7
12	WC	2.31 ± 1.45	0.94 ± 0.64	0.48 ± 0.29	0.89 ± 0.70	40.8	20.8	38.4
13	YC	3.05 ± 2.00	1.28 ± 0.93	0.80 ± 0.66	0.96 ± 0.60	42.1	26.4	31.4
14	ZJ	2.75 ± 1.65	1.05 ± 0.64	0.70 ± 0.50	1.00 ± 0.59	38.2	25.5	36.3
	下游平均	2.80 ± 1.79	1.11 ± 0.76	0.72 ± 0.55	0.97 ± 0.63	39.6	25.6	34.8
15	DX	2.83 ± 1.71	1.05 ± 0.56	0.77 ± 0.63	1.01 ± 0.64	37.3	27.2	35.6
16	QT	2.50 ± 1.59	0.95 ± 0.61	0.67 ± 0.47	0.88 ± 0.66	38.0	26.7	35.3
17	XM	2.92 ± 1.32	1.11 ± 0.73	0.72 ± 0.45	1.09 ± 0.53	38.0	24.6	37.4
	河口平均	2.71 ± 1.58	1.02 ± 0.62	0.72 ± 0.53	0.97 ± 0.63	37.7	26.4	35.9
	总体平均	2.79 ± 1.79	1.10 ± 0.75	0.70 ± 0.54	1.00 ± 0.66	39.3	24.9	35.8

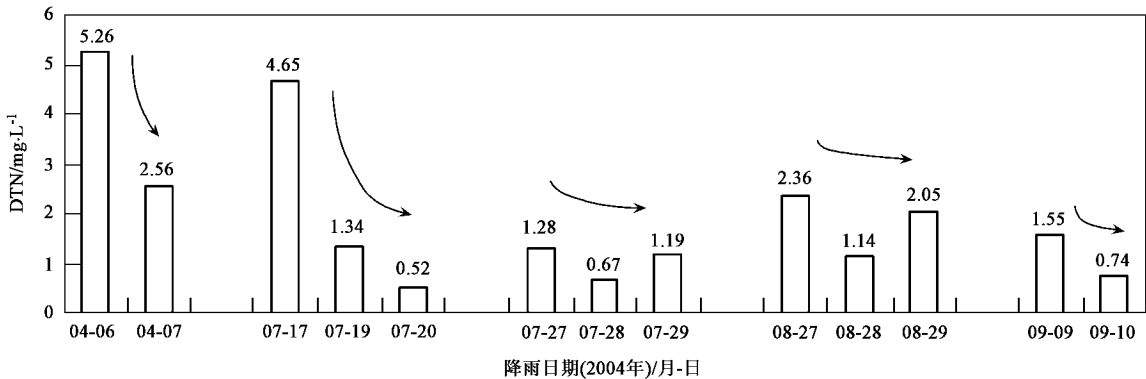
游及河口平均分别为 39.6%、34.8%、35.9%(表 2)。如此高比例的有机氮通过大气湿沉降,必将对九龙江及河口地区的生态系统产生影响,因为部分浮游植物能够直接以有机氮作为营养源^[12]。

2.3 时空分布特征

2.3.1 时间分布

(1)连续降雨天气时,初期雨水氮的浓度比后期雨水高 春雨或夏季台风雨天气往往连续数日降

雨,随着降雨的进行,氮浓度总体上呈现降低趋势。以 WC(五川)站点为例(图 4),降雨初期(第 1d)雨水氮的浓度大多比后期(第 2、3d)高。雨水 DTN 浓度的这种递减现象在雨强较大时更为明显(图 4)。对浓度递减量(mg•L⁻¹)与平均降雨强度(mm•h⁻¹)进行相关分析,结果表明两者显著相关,Pearson 相关系数为 0.858($p < 0.05$),由此表明了降雨对大气的清洗作用。



5 场降雨的平均雨强分别为 1.3、3.0、1.3、1.3、1.0 mm•h⁻¹

图 4 WC(五川)连续降雨时氮浓度的递减现象

Fig.4 Decrease of DTN concentration in continuous rainfall

(2)旱季(11~3月)雨量较小,雨水氮浓度较高 表 1 显示,YC(颜厝)、NJ(南靖)、CX(程溪)站点在

1 月和 11 月,以及 ZJ(漳州监测站)站点在 11 月时 DTN 浓度均为全年最高。而其他月份,尤其是雨季(5

~10月)较低。

(3) 雨水中氮的浓度随着降雨强度的增大而呈降低趋势(图5)。雨水 DTN 浓度与降雨强度呈显著负相关($p < 0.01$), Pearson 相关系数为 -0.181 。

(4) 距前一场降雨时间越长, 雨水中氮的浓度越高。对雨水 DTN 浓度与距离前一场降雨天数进行回归分析, 结果表明两者具有显著相关性(图6)。这个现象再次反映了降雨对大气的清洗作用。同时表明, 长时间无降雨, 随着氮的排放, 大气氮浓度逐渐增高, 在降雨前达到最大, 而后在降雨的溶解、冲刷及稀释作用下, 大气重新变得清洁。

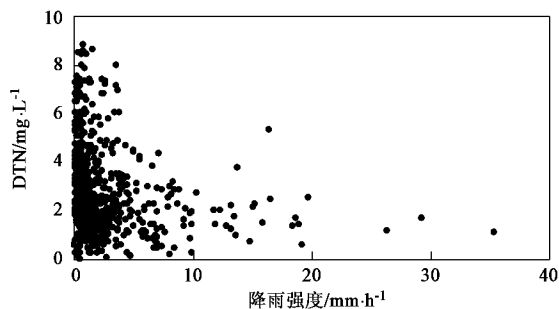


图5 雨水 DTN 浓度与降雨强度的相关关系

Fig.5 Relationship between DTN concentration and precipitation intensity

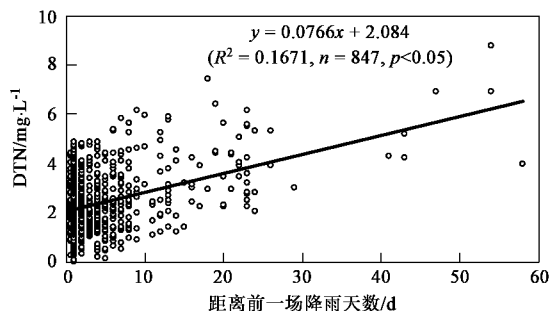


图6 雨水 DTN 浓度与降雨间隔时间的相关关系

Fig.6 Relationship between DTN concentration and rainfall interval

(5) 雨水氮浓度呈现明显的季节性差异。根据九龙江流域降水季节分布特点, 按春(3~6月)、夏(7~9月)、秋(10~11月)、冬(12~2月)分组, 雨水总氮、铵态氮、硝态氮及有机氮浓度均是秋季最高, 夏季最低, 春季与冬季浓度相当, 无机氮(铵态氮、硝态氮)冬季略高于春季。方差分析表明, 总氮、铵态氮、硝态氮与有机氮平均浓度在春夏秋冬4季间均存在显著差异($p < 0.05$)。总体而言, 雨水氮浓度表现出秋冬2季(非雨季)高于春夏2季(雨季)的特点。

(6) 雨水氮浓度存在年际间变化。分别对 WC

(五川)、XM(厦门)站点 2004 年与 2005 年浓度进行对比。2 站点 2004 年各形态氮浓度总体上略比 2005 年高(数据略)。WC 站点 2004 年、2005 年降雨量分别为 1 408、1 899 mm, 基本反映了降雨量与雨水氮浓度的负相关关系。

2.3.2 空间分布

流域上游、下游及河口地区 DTN 平均浓度分别为 2.83、2.80、2.71 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 平均浓度分别为 1.11、1.11、1.02 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 而 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 平均浓度略低, 分别为 0.60、0.72、0.72 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (表2)。DTN、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 与 DON 的浓度中位数在流域上游、下游及河口间没有明显差别, 但 95% 分位数有所不同, 反映出 DTN、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 与 DON 浓度较高值出现在上游, 而 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 较高值出现在下游及河口地区。方差分析表明, 仅 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 与 DON 浓度在上游与下游间的差异具有统计学意义($p < 0.05$)。九龙江流域属于中小尺度流域(面积 $1.47 \times 10^4 \text{ km}^2$), 与大气环境的宏观特征相比, 流域上下游之间的空间跨度较小, 对雨水氮浓度的影响不大, 氮浓度的空间差异不如时间差异显著。

2.4 雨水硝态氮同位素组成特征及来源初探

2005 年 5~8 月(雨季)硝态氮同位素测定结果列于表3。不同采样日期不同站点的硝态氮 $\delta^{15}\text{N}$ 值范围为: $-7.48\text{‰} \sim -0.27\text{‰}$, 平均 -3.61‰ 。因为大气中的硝酸盐主要形成于气态 HNO_3 的溶解, 而 HNO_3 主要由 NO 、 NO_2 (统称为 NO_x) 发生反应生成, NO_x 的自然来源主要包括闪电和生物固定, 而工厂、汽车使用化石燃料, 以及生物燃烧等人为活动过程中也向大气释放 NO_x 。因此, NO_x 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值直接影响雨水硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 值。研究表明, 雨水中的硝态氮来源多样(图7), 不同来源的硝态氮 $\delta^{15}\text{N}$ 值会有所重叠。在此, 根据 $\delta^{15}\text{N}$ 值范围大致判别其最可能的或主要的来源。

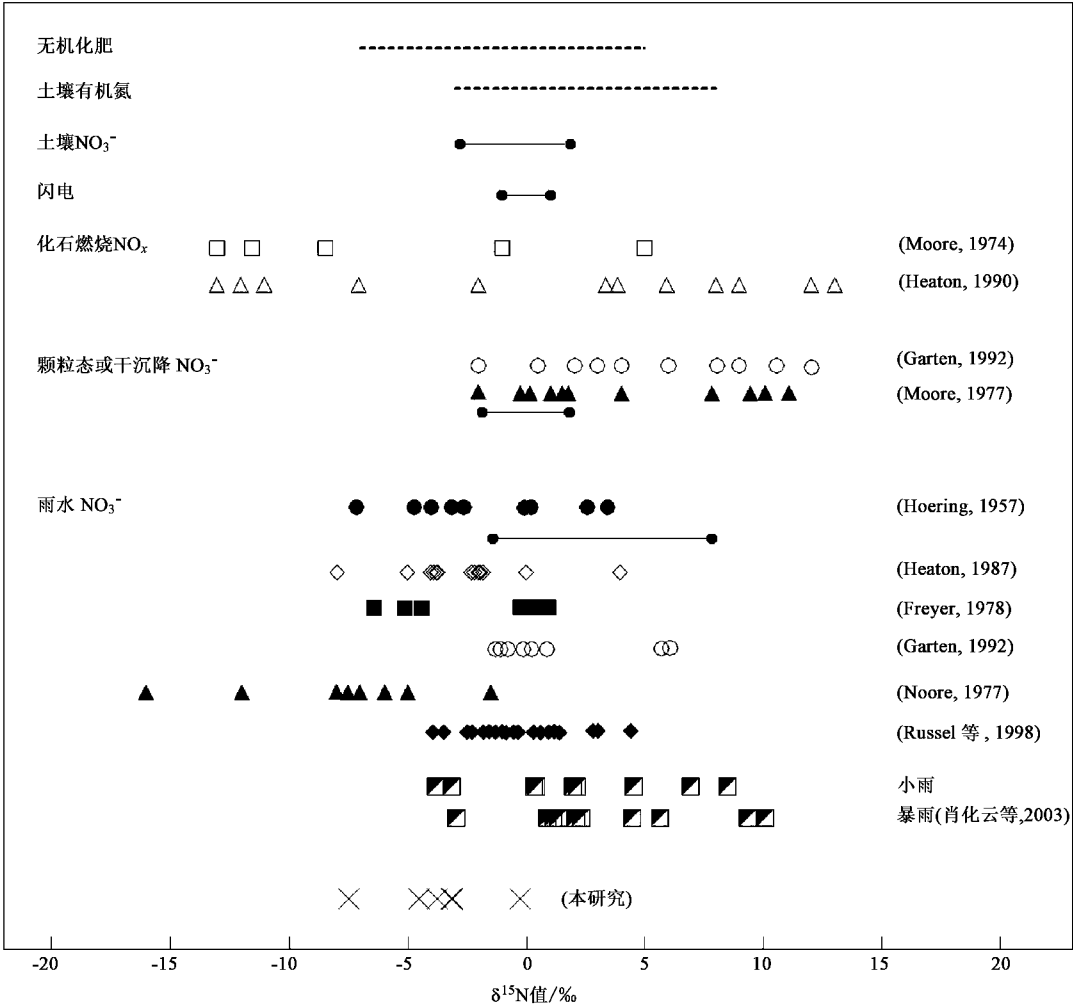
研究表明, 燃烧所释放的 NO_x 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值范围较宽。例如, 煤炭火力发电厂所释放的 NO_x 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 $+6\text{‰} \sim +13\text{‰}$ ^[18], 机动车辆所释放的 NO_x 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 $-13\text{‰} \sim -2\text{‰}$ ^[19]。显然, 九龙江流域雨水负 $\delta^{15}\text{N}$ 值的硝酸盐不是煤炭火力发电厂释放 NO_x 的结果。相反, 机动车辆 NO_x 的释放可能是其来源之一, 因为近年来厦门等沿海城市机动车辆的数量明显增加。从图7也可以看出, 化石燃料燃烧释放的 $\delta^{15}\text{N}$ 值完全涵盖了本研究样品测定结果。此外, 对比位于九龙江流域下游的 WC(五川)和 TB(天宝)站

表 3 九龙江流域雨水硝态氮同位素及化学分析结果¹⁾

Table 3 Isotope value of nitrate in rain from Jiulong River Watershed

采样日期	站点	流域位置	DTN/mg•L ⁻¹	NO ₃ ⁻ -N/mg•L ⁻¹	NH ₄ ⁺ -N/mg•L ⁻¹	δ ¹⁵ N/‰
2005-05-09	XM(厦门)	河口	1.15	0.37	0.45	-3.14
2005-06-02	XM(厦门)	河口	1.08	0.55	0.27	-4.50
2005-06-22	XM(厦门)	河口	—	0.51	0.67	-3.09
2005-07-29	XM(厦门)	河口	1.55	0.25	0.14	-3.05
2005-08-13	XM(厦门)	河口	0.66	0.21	0.45	-7.48
2005-05-29	WC(五川)	下游	2.72	0.88	1.31	-0.27
2005-06-02	TB(天宝)	中游	1.36	0.66	0.61	-3.74
平均			1.42	0.49	0.56	-3.61

1) —表示未测定



线段表示报道的 δ¹⁵N 值范围,实线见文献[1],虚线见文献[13].图中涉及到的研究区包括科罗拉多州^[14~15],德国^[16],美国田纳西州和弗吉尼亚州^[17],南非比勒陀利亚^[18~19],美国阿肯色州^[20],中国贵州^[21]

图 7 各种来源硝态氮的 δ¹⁵N 值

Fig.7 Isotope value of nitrate from various sources

点,河口地区 XM(厦门)站点的δ¹⁵N值更低,这可能与沿海地区机动车辆的数量和工厂使用化石燃料较多有关.

Kendall^[13]报道了无机化肥氮的δ¹⁵N值为-7‰~5‰,土壤有机氮的δ¹⁵N值为-3‰~8‰.若对应此标准,九龙江流域雨水δ¹⁵N值-7.48‰~

-0.27‰还反映了农业来源,特别是无机化肥的施用应占主要贡献,无机氮肥施用后,促进土壤反硝化释放 NO_x 进入大气.

本研究中雨水硝态氮 $\delta^{15}\text{N}$ 值与美国、南非、德国等地相近(图 7). 贵阳地区夏季暴雨硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 值较高(平均 4.1‰),反映了海源^[21],与本研究结论差异较大.考虑到采样时间不同,加上样品数有限,对此差异应进一步研究证实.

综上,可以初步作出如下判断:九龙江流域雨水硝态氮主要来源于汽车尾气排放、化石燃料燃烧和农业活动.沿海城市大量增加的机动车辆尾气与工厂化石燃烧排放的 NO_x ,以及流域内无机化肥的大量施用及其土壤反硝化作用,对雨水硝态氮均有相当重要的贡献.

2.5 大气氮湿沉降通量

2.5.1 空间分布

利用 GIS 空间插值技术,生成九龙江流域大气氮湿沉降量曲面(图 8). 大气氮湿沉降通量总体上呈现由西南向东北递减的趋势. 按各县区湿沉降负荷统计值来看,最高值出现在新罗、南靖、平和和龙海. 这 4 个县区的平均沉降负荷也较高(均 > 10 $\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$),而漳平、漳州和华安次之(9 ~ 10 $\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$),长泰最低(8.5 $\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$). 总体反映出畜禽养殖密集、化肥施用强度大的地区,氮挥发强烈,从而氮沉降量较大的规律. 然而,大气氮湿沉降最高值并非出现在化肥使用量与生猪养殖量最大的地方,如图 8 显示,大气氮湿沉降最大值出现在南靖附近,这主要与大气输送有关.

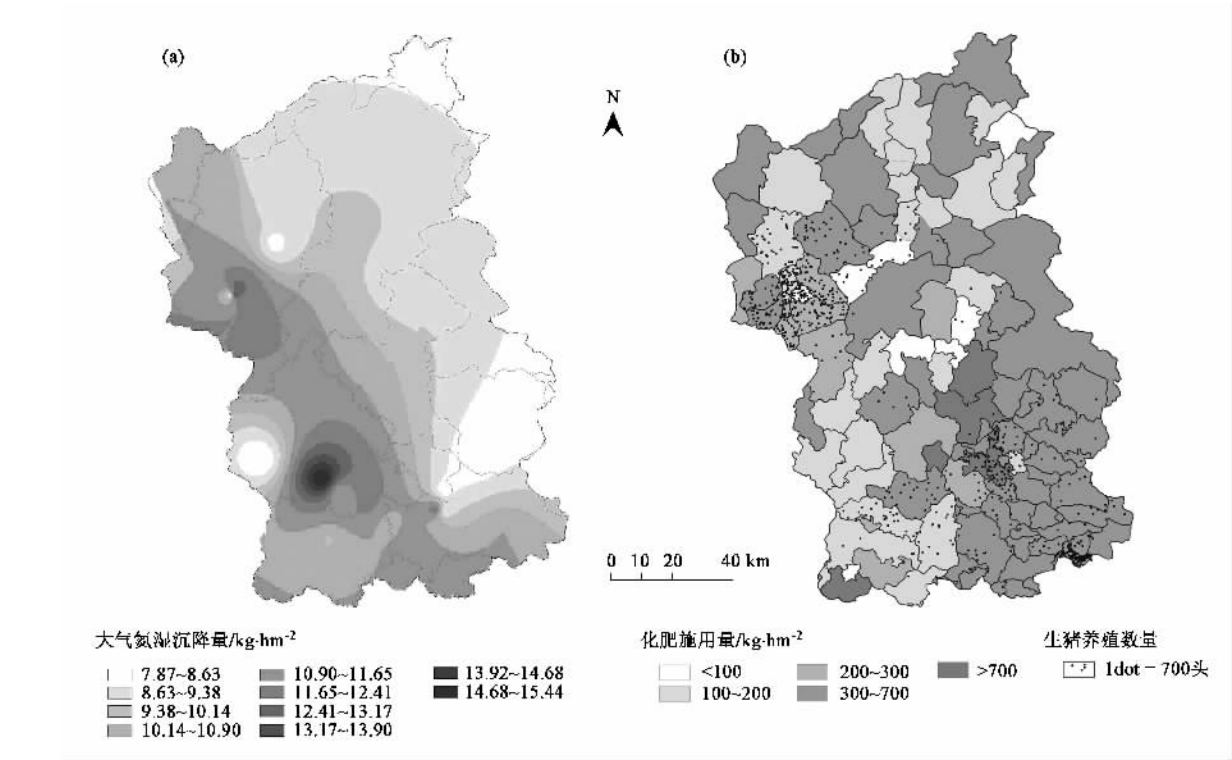


图 8 九龙江流域大气氮湿沉降量曲面(2004 年)

Fig.8 Spatial distribution of deposition flux of atmospheric nitrogen in Jiulong River Watershed

2.5.2 季节性变化

大气氮湿沉降量季节性差异显著(表 4),总体上春夏 2 季较高,秋冬 2 季较低.春夏 2 季是大气氮湿沉降的主要发生季节,2 季沉降量占全年的 88% ~ 94%,流域平均 91%.对比各县区数据,大气氮湿沉降在夏季波动较大,春季次之,秋冬 2 季波动较小.夏季局地性气候造成降雨量的空间差异很大,加

上春夏作物生长季节化肥施用与畜禽养殖造成的氮挥发量地区差异,导致氮沉降量在春夏 2 季空间差异较为显著.与 DTN 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 相比, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 沉降负荷与降雨量的回归系数相对较低,在 XM (厦门)站点,三者 R^2 分别为 0.936、0.816、0.549.研究表明,雨水中铵态氮主要来源于大气 NH_3 的溶解,而大气 NH_3 主要来源于畜禽养殖、化肥施用与生物燃

烧^[22]. NH_3 与 NH_4^+ 等水溶性氮主要在对流层进行扩散, 一般在较短时间内随雨水形成氮的湿沉降^[23]. 九龙江流域 NH_4^+ -N 沉降负荷与降雨量之间较低的回归系数, 反映了 NH_4^+ -N 的湿沉降不但受降雨量影响, 还与氮的排放状况有关.

将大气氮湿沉降量与大气氮干沉降量^[24]进行汇总(表 5). 大气氮湿沉降占总沉降量的 66%, 干沉降占 1/3 左右, 大气氮干湿沉降比例为 1:2.

表 4 九龙江流域大气氮湿沉降负荷季节性对比(2004 年)

Table 4 Comparison of wet deposition flux of atmospheric nitrogen by season (2004)

县市区	DTN 沉降负荷/ $\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$					百分比/%				
	春	夏	秋	冬	全年	春	夏	秋	冬	
新罗	4.6	5.2	0.3	0.3	10.5	44.0	49.9	3.3	2.9	
漳平	5.0	3.4	0.5	0.5	9.4	53.5	36.5	4.9	5.0	
漳州	5.0	3.5	0.8	0.4	9.6	51.9	36.2	7.8	4.1	
长泰	4.6	3.2	0.2	0.5	8.5	54.1	37.6	2.2	6.1	
华安	5.1	3.8	0.5	0.4	9.8	51.8	38.6	5.2	4.4	
南靖	4.9	5.3	0.4	0.5	11.2	44.0	47.6	3.9	4.4	
平和	4.4	5.3	0.8	0.4	10.9	40.1	48.7	7.2	4.0	
龙海	4.7	4.7	0.5	0.5	10.3	45.6	45.4	4.7	4.4	
安溪	5.0	3.1	0.3	0.5	8.9	55.9	34.8	3.4	5.9	
其他	4.7	4.3	0.4	0.4	9.8	47.7	44.4	3.6	4.3	
平均	4.8	4.2	0.5	0.4	9.9	48.5	42.3	4.7	4.5	

表 5 九龙江流域大气氮沉降量汇总

Table 5 Summary of total deposition flux of atmospheric nitrogen in Jiulong River Watershed

县市区	湿沉降负荷 $\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$	干沉降负荷 $\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$	沉降总负荷 $\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$	湿沉降 /%	干沉降 /%
新罗	10.5	4.1	14.6	71.9	28.1
漳平	9.4	4.5	13.8	67.8	32.2
漳州	9.6	5.6	15.3	63.0	37.0
长泰	8.5	5.5	14.0	60.5	39.5
华安	9.8	5.0	14.9	66.2	33.8
南靖	11.2	5.0	16.1	69.3	30.7
平和	10.9	5.2	16.1	67.5	32.5
龙海	10.3	5.7	16.0	64.6	35.4
安溪	8.9	5.0	13.9	63.8	36.2
其它	9.8	4.8	14.5	67.3	32.7
流域平均	9.9	5.0	14.9	66.2	33.8

与世界其他地区相比, 九龙江流域大气氮湿沉降强度处于较高水平, 以无机氮(铵态氮 + 硝态氮)沉降量为例, 美国切萨皮克湾流域为 $6.23 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ ^[25], 特拉华 Inland 湾流域为 $3.9 \sim 5.2 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ ^[26], 法国 Arcachon 湾流域为 $5.2 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ ^[27]. 尽管不同的测定方案与研究方法对数据的可比性会有一定影响, 但本研究结果足以说明我国东南沿海地区的大气氮沉降量相当可观, 由此

引起的生态环境效应问题不容忽视.

大气氮沉降研究在我国尚未引起足够的重视, 与欧美发达国家相比, 存在基础数据不足, 研究方法与技术手段落后等主要问题. 通过对九龙江流域 17 个站点 847 个雨水样品的分析, 初步探明了氮的大气沉降强度及时空分布特征, 揭示了我国东南沿海地区 1:2 的大气氮干湿沉降结构. 然而, 对于大气氮沉降机制及其生态环境效应尚需进一步深入研究.

3 结论

(1) 17 个站点雨水总氮浓度范围为 $(2.20 \pm 1.69) \sim (3.26 \pm 1.37) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均 $(2.79 \pm 1.79) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 铵态氮、硝态氮和有机氮占总氮比例分别为 39.3%、24.9% 和 35.8%.

(2) 在时间尺度上, 雨水氮浓度呈现明显的季节性差异. 雨水氮浓度随着降雨强度的增大呈降低趋势. 非雨季(11 ~ 3 月)雨量较小, 雨水氮的浓度较高. 连续降雨天气时, 初期雨水中氮的浓度比后期的高; 距前一场降雨时间越长, 雨水中氮的浓度也越高. 反映了降水对大气具有清洗作用; 在空间分布上, 流域上游、下游及河口 DTN 平均浓度分别为 2.83、2.80、2.71 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 空间上的差异对雨水氮浓度的影响不如时间尺度上的明显.

(3) 较低的硝态氮 $\delta^{15}\text{N}$ 值表明, 九龙江流域雨水硝态氮主要来源于交通运输、工业企业和农业活动. 沿海城市机动车辆尾气和工厂排放的 NO_x , 以及流域内无机化肥的大量施用及其土壤反硝化作用, 对雨水硝态氮均有相当重要的贡献.

(4) 九龙江流域各县区大气氮湿沉降通量为 $8.5 \sim 11.2 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$, 平均 $9.9 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$, 占沉降总量的 66%, 揭示了该地区 1:2 的大气氮干湿沉降结构. 大气氮湿沉降季节性差异显著, 春夏 2 季约占全年沉降量的 91%, 这主要与降雨量和氮的排放状况有关.

致谢: 感谢龙岩市环境监测站、漳州市环境监测站在采样上的大力支持, 中国科学院南京土壤研究所同位素测试上提供帮助, 杨德敏、曾悦、徐玉裕、李大朋、黄一山等协助实验分析.

参考文献:

[1] Russell K M, Galloway J N, Macko S A, *et al.* Sources of nitrogen in wet deposition to the Chesapeake Bay region [J]. *Atmospheric Environment*, 1998, **32**(14/15): 2453-2465.

[2] Vitousek P M, Aber J D, Howarth R W, *et al.* Human alteration of the global nitrogen cycle: sources and consequences [J]. *Ecological Applications*, 1997, **7**(3): 737-750.

- [3] Holloway T, Levy II H, Carmichael G. Transfer of reactive nitrogen in Asia: development and evaluation of a source-receptor model [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**(26): 4251-4264.
- [4] An J, Ueda H, Wang Z, *et al.* Simulations of monthly mean nitrate concentrations in precipitation over East Asia [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**(26): 4159-4171.
- [5] 李世清, 李生秀. 陕西关中湿沉降输入农田生态系统中的氮素[J]. *农业环境保护*, 1999, **18**(3): 97-101.
- [6] 樊后保, 苏兵强, 林德喜, 等. 杉木人工林生态系统的生物地球化学循环 II: 氮素沉降动态[J]. *应用与环境生物学报*, 2000, **6**(2): 133-137.
- [7] 李玉中, 祝廷成, 姜世成. 羊草草地生态系统干湿沉降氮输入量的动态变化[J]. *中国草地*, 2000, **2**: 24-27.
- [8] 周国逸, 闰俊华. 鼎湖山区域大气降水特征和物质元素输入对森林生态系统存在和发育的影响[J]. *生态学报*, 2001, **21**(12): 2002-2012.
- [9] 王小治, 朱建国, 高人, 等. 太湖地区氮素湿沉降动态及生态学意义: 以常熟生态站为例[J]. *应用生态学报*, 2004, **15**(9): 1616-1620.
- [10] 陈惟财. 流域水体硝态氮¹⁵N示踪方法研究及其应用初探[D]. 厦门: 厦门大学, 2005.
- [11] 刘万利. 九龙江流域降水的插值分析[D]. 厦门: 厦门大学, 2004.
- [12] Antia N J, Harrison P J, Oliveira L. The role of dissolved organic nitrogen in phytoplankton nutrition, cell biology, and ecology [J]. *Phycologia*, 1991, **30**: 1-89.
- [13] Kendall C. Tracing nitrogen sources and cycling in catchments [A]. In: Kendall C, McDonnell J J (Eds), *Isotopetracers in catchments hydrology* [C]. Amsterdam: Elsevier, 1998. 534-569.
- [14] Moore H. Isotopic measurement of atmospheric nitrogen compounds [J]. *Tellus*, 1974, **26**: 169-174.
- [15] Moore H. The isotopic composition of ammonia, nitrogen dioxide, and nitrate in the atmosphere [J]. *Atmospheric Environment*, 1977, **11**: 1239-1243.
- [16] Freyer H D. Seasonal trends of NH_4^+ and NO_3^- nitrogen isotope composition in rain collected at Jülich, Germany [J]. *Tellus*, 1978, **30**: 83-92.
- [17] Garten J C T. Nitrogen isotope composition of ammonium and nitrate in bulk precipitation and forest throughfall [J]. *International Journal of Analytical Chemistry*, 1992, **47**: 33-45.
- [18] Heaton T H E. $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ratios of nitrate and ammonium in rain at Pretoria, South Africa [J]. *Atmospheric Environment*, 1987, **21**: 843-852.
- [19] Heaton T H E. $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ratios of NO_x from vehicle engines and coal-fired power stations [J]. *Tellus*, 1990, **42B**: 304-307.
- [20] Hoering T. The isotopic composition of the ammonia and the nitrate ion in rain [J]. *Geochim Cosmochim ACTA*, 1957, **12**: 97-102.
- [21] 肖化云, 刘丛强, 李思亮. 贵阳地区夏季雨水硫和氮同位素地球化学特征[J]. *地球化学*, 2003, **23**(3): 248-254.
- [22] Prospero J M, Barrett K, Church T, *et al.* Atmospheric deposition of nutrients to the North Atlantic Basin [J]. *Biogeochemistry*, 1996, **35**(1): 27-73.
- [23] Aneja V P, Roelle P A, Murray G C, *et al.* Atmospheric nitrogen compounds II: emissions, transport, transformation, deposition and assessment [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**(11): 1903-1911.
- [24] 陈能汪, 洪华生, 张珞平, 等. 九龙江流域大气氮干沉降[J]. *生态学报*, 2006, **26**(8): 2602-2607.
- [25] Sheeder S A, Lynch J A, Grimm J. Modeling atmospheric nitrogen deposition and transport in the Chesapeake Bay watershed [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2002, **31**(4): 1194-1206.
- [26] Scudlark J R, Jennings J A, Roadman M J, *et al.* Atmospheric nitrogen inputs to the Delaware Inland Bays: the role of ammonia [J]. *Environmental Pollution*, 2005, **135**(3): 433-443.
- [27] Rimmelin P, Dumon J C, Burdloff D, *et al.* Atmospheric deposits of dissolved inorganic nitrogen in the southwest of France [J]. *Science of the Total Environment*, 1999, **226**: 213-225.