

石生苔藓氮含量和氮同位素指示贵阳地区大气氮沉降的空间变化和来源

刘学炎^{1, 2}, 肖化云^{1*}, 刘丛强¹, 李友谊^{1, 2}, 李琳³

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 3. 河北师范大学生命科学学院, 石家庄 050016)

摘要:对贵阳市区到农村地区 4 个方向的石生苔藓氮含量和氮同位素组成进行了对比分析. 苔藓氮含量变化范围为 0.85% ~ 2.97%, 并从市区(2.24% ± 0.32%)往外明显降低(1.27% ± 0.13%), 表明贵阳市区氮沉降最高、往外逐渐降低, 但在较远的农村地区(> 25 km)苔藓氮含量出现回升(平均 1.33% ~ 1.75%), 反映了农村地区大气氮输入有所增加. 苔藓氮同位素均为负值(−12.50‰ ~ −1.39‰), 并从市区到农村地区明显升高. 市区苔藓较负的氮同位素比值(平均 −8.87‰ ~ −8.59‰)主要指示了城市排泄物和污水所释放的氮源贡献, 而郊区和农村地区苔藓较高的氮同位素信号(平均 −3.83‰ ~ −2.48‰)主要反映了农业氮源的影响, 苔藓氮含量回升可能与农业活动增强有关. 此外, 贵阳地区苔藓氮同位素的分布特征与受氧化态氮源控制的地区苔藓氮同位素变化相反, 因而, 贵阳地区大气氮沉降以铵(NH₄⁺)沉降为主, 该结论有助于更加准确地认识城市地区大气氮沉降的来源和变化.

关键词:大气氮沉降; 苔藓; 氮同位素; 氮; 来源

中图分类号: X131.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)07-1785-06

Nitrogen Concentration and Nitrogen Isotope in Epilithic Mosses for Indicating the Spatial Variation and Sources of Atmospheric Nitrogen Deposition at Guiyang Area

LIU Xue-yan^{1, 2}, XIAO Hua-yun¹, LIU Cong-qiang¹, LI You-yi^{1, 2}, LI Lin³

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. College of Life Science, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016, China)

Abstract: Tissue N concentration and $\delta^{15}\text{N}$ signature in epilithic mosses were investigated along 4 directions from urban area to rural area at Guiyang city. Mosses N concentration ranged from 0.85% to 2.97% and showed significant decrease from urban area (2.24% ± 0.32%) to suburb (1.27% ± 0.13%), reflecting the level of atmospheric N deposition decreased away from urban. While slightly higher tissue N re-emerged at rural area beyond 25km (mean = 1.33%-1.75%), suggesting increased N deposition occurred in the rural area. Mosses $\delta^{15}\text{N}$ values varied from −12.50‰ to −1.39‰ characterized with getting less negative from urban to rural area. More negative $\delta^{15}\text{N}$ signatures of urban mosses (mean = −8.87‰ ~ −8.59‰) mainly indicated the extensive NH₃ sources released from excretory wastes and sewage, while mosses growing at farther suburb or rural area had less depleted $\delta^{15}\text{N}$ values (mean = −3.83‰ ~ −2.48‰), indicating the large sources of agricultural NH₃ emission connected with fertilizer application. Moreover, the pattern of mosses $\delta^{15}\text{N}$ variation in this study was opposite to areas where N deposition was dominated by oxidized form N (NO_x) with generally positive mosses $\delta^{15}\text{N}$. Accordingly, we concluded that reduced NH₄⁺ was the dominant N form in atmospheric deposition at Guiyang area, which would be of great value for understanding the spatial variation and sources of atmospheric N deposition.

Key words: atmospheric nitrogen deposition; mosses; nitrogen isotope; ammonia; source

20 世纪 50 年代以来, 为满足日益增长的食物和能源需求, 大气中人为成因的活性氮成倍增加, 导致全球大气氮沉降的持续性上升^[1]. 因此, 大气氮沉降的来源分布以及生态环境效应越来越受到相关研究领域的重视, 而针对大气氮沉降的多学科和交叉学科研究也正逐步发展.

苔藓植物由于具有特殊的形态结构和生物学特性, 已经被广泛应用于大气沉降物质的指示和大气污染的评价^[2,3]. 过去的研究手段主要凭借调查苔藓

的种群组成、分布、个体生长状况、生产力以及分析苔藓体内污染物的含量来反映大气污染的状况和沉降量, 研究内容主要集中在重金属、微量元素和放射性核素方面, 而且这些研究手段不能很好地解决大

收稿日期: 2007-07-06; 修订日期: 2007-10-26

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2006CB403200); 国家自然科学基金项目(40573006)

作者简介: 刘学炎(1982~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为大气环境和同位素地球化学, E-mail: liuxueyan@vip.skleg.cn

* 通讯联系人, E-mail: liuxueyan@vip.skleg.cn

气污染物的来源等问题^[4].近年来,常规稳定同位素由于具有追踪物源和记录环境变化的功能,使其成为研究植物和环境之间关系的有力工具^[5],尤其是苔藓氮同位素被认为是指示大气氮沉降来源、变化以及生态环境效应的可靠方法^[6,7],但研究程度还远远不够,国内基本没有开展相关的工作.

因此,本研究通过对贵阳市区到农村地区的苔藓氮含量和氮同位素进行系统的对比分析,主要目的在于反映城市地区大气氮沉降的空间变化,辨识大气氮沉降的来源和主要形态,其意义在于深化苔藓氮同位素技术在大气氮沉降研究中的应用,以期在城市地区环境的保护以及氮排放的控制提供地球化学依据.

1 材料与方法

1.1 研究区描述

贵阳地处我国生态环境较脆弱的喀斯特地区,同时也是西南地区酸沉降较严重的城市之一,平均海拔 1 250 m,年降雨量为 900 ~ 1 500 mm (平均 1 174.7 mm),年平均温度为 15.3℃,相对湿度(RH)高达 86%.适宜的温度、充沛的降水和较高的湿度使该地区苔藓植物较为丰富、分布广泛,具有开展苔藓监测大气沉降的良好条件.贵阳市区人口密度 2000 年高达 30 000 人/km²,面积约 220.31 km²,直径约为 12 ~ 20 km.

1.2 样品采集和处理

于 2006 年 3 月从贵阳市区往外到农村地区分西北(NW)、东北(NE)、西南(SW)、东南(SE)4 个方向共收集 175 个石生苔藓样品(图 1).每个样品的种类组成为细叶小羽藓 *Haplocladium microphyllum* (Hedw.) Broth、狭叶小羽藓 *Haplocladium angustifolium* (Hampe et C. Muell.) Broth、褶叶青藓 *Brachythecium salebrosum* (Web. et Mohr.) B. S. G 和美灰藓 *Eurohypnum leptothallum* (C. Muell.) Ando.其中的细叶小羽藓和狭叶小羽藓属于小羽藓属(*Haplocladium*),二者只在叶形态上有细微差别,该属苔藓植物体较大、呈羽状分支、交织状匍匐延伸,曾被用于指示城市大气重金属污染物和城市生态环境的评价^[8].2007 年, Liu 等^[9]还报道了细叶小羽藓氮同位素对大气氮沉降变化的响应,认为该种对大气氮输入变化具有较好的指示功能.褶叶青藓和美灰藓虽然属于不同的属,但它们都是侧蒴生长的苔藓,具有很多相似的生理特征(如耐干旱和阳光照射),而且是贵阳地区分布较广的石生苔藓类群.

所有采样点开阔并充分考虑不受地表水的冲刷、树冠和建筑物等遮挡以及其它人为污染(如农村粪堆、城市宠物排泄、踩踏等)的影响.苔藓要求生长于没有薄土的裸岩(主要为石灰岩)表面,没有其他草本植物混生.所有样品用干净塑料自封袋保存,处理过程先用稀盐酸淋洗,然后用去离子水(Milli-Q)反复冲洗以彻底去除表面吸附的尘土和颗粒物.在 70℃ 真空干燥箱中烘干后用液氮冷冻研磨均匀,并重新干燥用于元素和同位素分析.

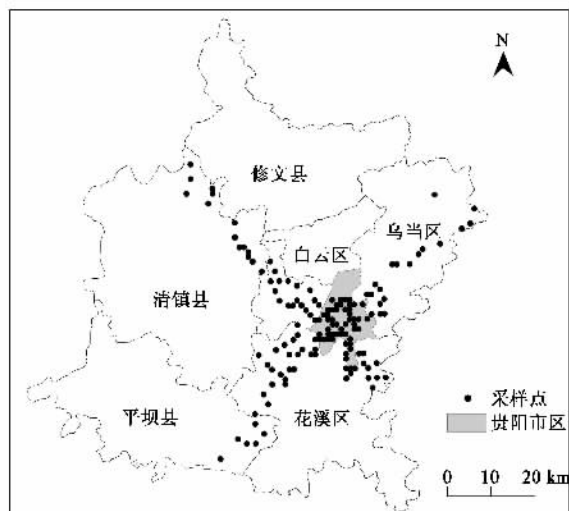


图 1 贵阳地区采样点分布示意

Fig. 1 Location of studying area and mosses collection sites in Guiyang area

1.3 元素分析和同位素测定

苔藓氮含量采用元素分析仪(型号为 PE2400 USA)测定,测量误差为 $\pm 0.1\%$.氮同位素先称取足量样品(20 ~ 30 mg)、2 ~ 3 g CuO 丝和 1 ~ 2 g 线状精 Cu 于石英管中,抽高真空然后焊封,于 850℃ 下燃烧在真空系统上纯化,然后上质谱(型号为 Finnigan MAT 252)测定.氮同位素测定数据采用日本硝酸钾(MOR2386-01, $\delta^{15}\text{N} = 1.92\text{‰}$)标准校正,分析误差为 $\pm 0.2\text{‰}$ ($n = 5$).

$\delta^{15}\text{N}$ 采用大气氮为标准,其比值定义为:

$$\delta^{15}\text{N} (\text{‰ vs at-air}) = [(R_{\text{样品}}/R_{\text{标准}}) - 1] \times 1000$$

式中, R 为 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 自然丰度比.所有分析测定在中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室完成.

2 研究结果

研究区苔藓总体氮含量变化范围为 0.85% ~ 2.97%,从市区往外每 5 km 范围的苔藓平均氮含量逐渐降低,在 0 ~ 5 km 范围最高为 $2.24\% \pm 0.32\%$,

最低值 $1.27\% \pm 0.13\%$ 出现在离市中心 20 ~ 25 km 的距离范围,但是,在离市中心较远的农村地区(超过 30 km)苔藓氮含量出现轻微回升(平均值为 $1.33\% \sim 1.75\%$)(表 1). 苔藓 $\delta^{15}\text{N}$ 值变化范围为 $-12.50\text{‰} \sim -1.39\text{‰}$, 变化特征为市区贫 ^{15}N , 往外逐渐富集 ^{15}N (表 1).

表 1 贵阳地区从市中心往外每 5 km 范围内石生苔藓氮含量和氮同位素数据
Table 1 Data of tissue N concentration and $\delta^{15}\text{N}$ in epilithic mosses within every 5 km from city center at Guiyang area

距离/km	样品数(<i>n</i>)	氮含量(DW)/%		氮同位素/‰	
		平均值	中间值和范围	平均值	中间值和范围
0 ~ 5	48	2.24 ± 0.32	2.23(1.58 ~ 2.97)	- 8.87 ± 1.65	- 8.70(- 12.50 ~ - 6.01)
5 ~ 10	43	1.80 ± 0.38	1.84(0.95 ~ 2.83)	- 8.59 ± 2.28	- 9.17(- 12.30 ~ - 4.04)
10 ~ 15	32	1.62 ± 0.34	1.61(0.85 ~ 2.17)	- 5.76 ± 2.43	- 4.73(- 11.20 ~ - 2.16)
15 ~ 20	17	1.40 ± 0.21	1.38(0.95 ~ 1.74)	- 3.78 ± 1.45	- 3.46(- 6.91 ~ - 1.61)
20 ~ 25	9	1.27 ± 0.13	1.28(1.06 ~ 1.43)	- 3.83 ± 0.82	- 3.56(- 5.54 ~ - 2.97)
25 ~ 30	9	1.33 ± 0.13	1.33(1.05 ~ 1.50)	- 3.55 ± 1.04	- 3.52(- 5.08 ~ - 2.00)
30 ~ 35	6	1.56 ± 0.12	1.55(1.41 ~ 1.71)	- 2.80 ± 0.95	- 2.73(- 4.32 ~ - 1.54)
35 ~ 40	4	1.50 ± 0.25	1.49(1.22 ~ 1.82)	- 3.33 ± 0.89	- 3.39(- 4.35 ~ - 2.21)
40 ~ 45	4	1.75 ± 0.17	1.76(1.55 ~ 1.93)	- 2.60 ± 1.05	- 3.17(- 3.82 ~ - 1.47)
45 ~ 50	3	1.68 ± 0.31	1.71(1.37 ~ 1.98)	- 2.48 ± 0.95	- 3.00(- 3.06 ~ - 1.39)

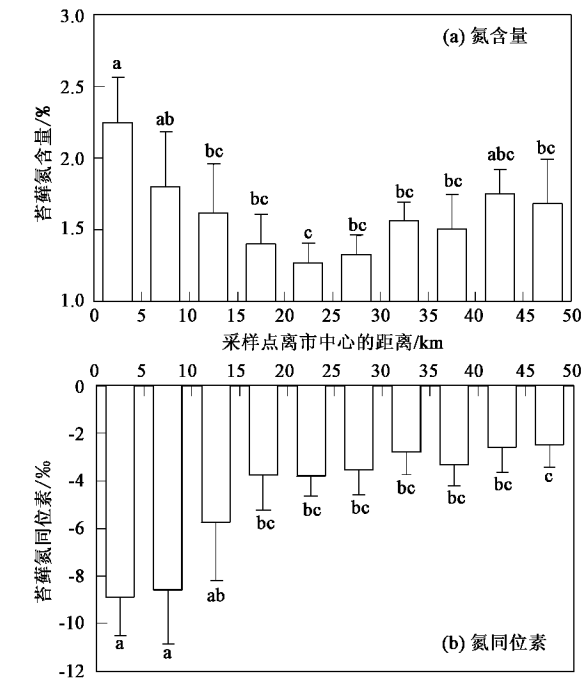
3 讨论

3.1 苔藓氮含量反映贵阳地区大气氮沉降的空间变化特征

贵阳地区苔藓氮含量变化范围为 0.85% ~ 2.97%, 最高值(2.97%)出现在市区 0 ~ 5 km 范围(表 1), 该值高于大气氮沉降水平为 $18.5 \text{ kg} \cdot (\text{hm}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ 的德国 Velmerstot 地区测得的苔藓氮含量最高值(2.31%), 而最低值(0.85%)与氮沉降水平为 $11.51 \sim 12.54 \text{ kg} \cdot (\text{hm}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ 的德国 Elberndorf 和 Haard 地区苔藓氮含量最低值(0.71% ~ 0.84%)相当^[6], 但高于苏格兰西北部非污染区苔藓最低氮含量(0.6%)^[2], 这可能反映贵阳大部分地区已经受到人为因素氮源输入的影响.

苔藓氮含量是评价大气氮沉降水平和变化的重要指标, 较高的苔藓氮含量反映其生长地具有较高的大气氮沉降. 贵阳市区 0 ~ 5 km 范围苔藓平均氮含量最高值($2.24\% \pm 0.32\%$)指示了市区具有最高的大气氮沉降, 并且沉降量从市区往外逐渐降低, 最低值出现在离市中心 20 ~ 25km 的距离范围[图 2 (a)], 这与城市市区氮沉降高、郊区低的普遍情况一致. 另外, 2006 年 10 月贵阳市区雨水总氮(NH_4^+ 和 NO_3^-) 浓度($4.72 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)也明显高于郊区($\approx 30 \text{ km}$) 雨水氮浓度 $2.23 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (数据未发表), 这从一定程度证明本研究选取的苔藓种类能够反映该地区氮沉降的变化. 在离市中心较远的农村地区(超过 30 km), 苔藓氮含量并没有持续降低或保持平稳, 而是出现轻微的回升, 这可能反映较远的农村地区由于

农业活动增强, 大气氮释放增加.



误差线上方或下方不同字母表示组间平均值有显著差异, $p < 0.05$

图 2 贵阳地区从市中心往外每 5 km 范围
石生苔藓氮含量和氮同位素组成变化特征

Fig.2 Characteristics of average tissue N and $\delta^{15}\text{N}$ signature
in epilithic mosses within every 5 km from city center at Guiyang area

因此, 贵阳地区石生苔藓氮含量变化很好地反映了该地区大气氮沉降的高低状况, 这与前人认为苔藓氮含量能够指示大气氮沉降的空间变化结论吻合. Pitcairn 等^[10]报道了苏格兰养殖场周围多种苔藓氮含量随大气氮浓度和大气氮沉降呈线性增加关

系,在大气氮浓度年平均为 $29 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,氮沉降约 $49 \text{ kg}\cdot(\text{hm}^2\cdot\text{a})^{-1}$ 的养殖场周围苔藓氮含量高达 3% ~ 5%,而在距离养殖场 300 m 大气氮浓度降低至 $1.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,氮沉降约 $11 \text{ kg}\cdot(\text{hm}^2\cdot\text{a})^{-1}$ 的地方,苔藓氮含量仅 1.3%, 50 km 以外甚至降为 0.8%. Jauhainen 等^[11] 通过实验研究也发现锈色泥炭藓 (*Sphagnum fuscum*) 氮含量随总氮沉降增加[0 ~ $100 \text{ kg}\cdot(\text{hm}^2\cdot\text{a})^{-1}$]而升高(从小于 1% 到大于 3%).

此外,欧洲研究者通过大量的研究认为 2% 的苔藓氮含量可以作为 $20 \text{ kg}\cdot(\text{hm}^2\cdot\text{a})^{-1}$ 大气氮沉降量的衡量尺度^[10]. 据此粗略判断,贵阳大部分地区氮沉降水平已经超过 $10 \text{ kg}\cdot(\text{hm}^2\cdot\text{a})^{-1}$,而最易受影响的陆地生态系统(如石南灌丛、沼泽、隐花植物)氮沉降负荷标准为 5 ~ $10 \text{ kg}\cdot(\text{hm}^2\cdot\text{a})^{-1}$,市区部分采样点氮沉降水平[$> 20 \text{ kg}\cdot(\text{hm}^2\cdot\text{a})^{-1}$]已经超过森林保护的氮沉降负荷值[10 ~ $20 \text{ kg}\cdot(\text{hm}^2\cdot\text{a})^{-1}$]和酸性针叶林/落叶林的氮沉降负荷标准[15 ~ $20 \text{ kg}\cdot(\text{hm}^2\cdot\text{a})^{-1}$]^[12]. 因此,探讨贵阳地区氮沉降的变化和来源对保护该地区脆弱的喀斯特生态系统而言具有重要意义.

3.2 苔藓氮同位素指示贵阳地区大气氮沉降的主要来源

氮同位素可以用于辨识不同的大气氮源主要由于不同来源氮的同位素组成存在显著差异. 因此,近年来越来越多研究应用苔藓氮同位素指示大气氮沉降或人为成因的氮污染^[3,6,9,13]. 根据图 2(b),贵阳市区 0 ~ 5 km 范围内苔藓 $\delta^{15}\text{N}$ 平均值 ($-8.87\text{‰} \pm 1.65\text{‰}$) 与 5 ~ 10 km 范围的苔藓 $\delta^{15}\text{N}$ 平均值 ($-8.59\text{‰} \pm 2.28\text{‰}$) 没有显著差异 ($p < 0.05$). 这些地区较负的苔藓氮同位素组成反映了市区苔藓主要受大气铵 (NH_x) 输入的控制,而受到大气沉降中氧化态氮 (NO_x) 的影响较小,这与 Xiao 等^[14] 测得贵阳市区雨水 $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ ($-12.2\text{‰} \pm 6.7\text{‰}$) 比 $\delta^{15}\text{NO}_3^-$ ($2.0\text{‰} \pm 4.4\text{‰}$) 贫 ^{15}N 的结果吻合. 而这些地区铵 (NH_x) 的来源主要是市区人畜排泄物氮 ($\delta^{15}\text{NH}_3$ 为 $-15.2\text{‰} \sim 8.9\text{‰}$) 和城市污水氮 ($\delta^{15}\text{NH}_3$ 为 $-15\text{‰} \sim -4\text{‰}$ ^[15,16]) 的大量释放,主要原因在于贵阳城市污水排放量和其中氨氮含量较高,而污水的处理程度非常低 (17.2% ^[17]). 2003 年贵阳市区大气氮浓度高达 $7 \sim 8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (平均 $7.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 未发表数据),接近 Pitcairn 等^[18] 报道的生态系统大气氮浓度负荷值 $8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

离市中心 10 ~ 15 km 的地区苔藓 $\delta^{15}\text{N}$ 平均值

($-5.76\text{‰} \pm 2.43\text{‰}$) 较市区明显富集 ^{15}N , 苔藓平均氮含量 ($1.62\% \pm 0.34\%$) 也开始降低(表 1), 主要反映了这些地区受到市区大量氮释放的影响逐渐减弱,其机制可能在于氮的扩散迁移受距离限制. 根据图 2(b),在 15 km 以外的郊区和农村地区,苔藓 $\delta^{15}\text{N}$ 平均值 ($-3.83\text{‰} \sim -2.60\text{‰}$) 没有显著差异 ($p < 0.05$),其组成特征主要反映了农业氮源 ($\delta^{15}\text{NH}_3$ 为 $-5\text{‰} \sim 0\text{‰}$ ^[16]) 的贡献. 尤其在 25 km 以外的地区,苔藓氮含量出现略微升高也表明这些地区农业 NH_3 释放增加[图 2(a)].

贵阳地区市区苔藓氮同位素贫 ^{15}N 、郊区和农村地区富 ^{15}N 的变化特征与已有的城市地区苔藓氮同位素研究结果明显相反. Pearson 等^[13] 在英国伦敦地区测得市区石生苔藓氮同位素为 3.66‰ ($2.07\text{‰} \sim 7.3\text{‰}$),主要氮源为市区交通排放的 NO_x ,农村地区 and 养殖场附近为 $-12\text{‰} \sim -2\text{‰}$,主要为农业 NH_3 释放和养殖场动物排泄物 NH_3 挥发的贡献. Gerdol 等^[3] 对意大利 Ferrara 城市泛生墙藓 (*Tortula muralis*) 的研究结果(城市为 $-3\text{‰} \sim 2\text{‰}$,农村地区为 $-2\text{‰} \sim -7\text{‰}$) 也解释为城市以交通和工业源的氮 (NO_x) 排放为主,农村以农业氮释放为主. 因此,与硝态氮 (NO_x) 沉降为主的农村相反,本研究中苔藓氮同位素的组成特征反映了贵阳市区大气氮沉降以铵沉降 (NH_x) 为主,主要来源为人畜排泄物和城市污水,而交通和工业排放的氧化态氮 (NO_x) 贡献较小.

3.3 苔藓氮同位素指示大气氮沉降的主要氮形态及其变化

利用苔藓氮同位素可以判断大气氮沉降是以铵沉降 (NH_x) 还是以硝态氮 (NO_x) 沉降为主,其原因在于铵态氮和硝态氮具有明显不同的同位素组成,一般而言后者较前者明显富集 ^{15}N ^[15] (表 2). 表 1 所示,贵阳市区和农村的苔藓氮同位素组成均为负值 ($-12.50\text{‰} \sim -1.39\text{‰}$),这与以 NO_x 沉降为主的农村明显不同,例如:伦敦地区雨水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}/\text{NO}_3^- - \text{N}$ 比值为 0.27,大气氮沉降以 NO_x 为主^[23],城市苔藓氮同位素均为正值^[13] (表 3). 因此,大气铵 (NH_x) 输入是控制贵阳地区苔藓氮含量和氮同位素变化的主要因素, NH_x 是该地区大气氮沉降中的主要氮形态. 该结论与 Xiao 等^[14,24] 报道的贵阳市区雨水和气溶胶中铵态氮(分别为 $1.25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $3.81 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3} \pm 1.64 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 高于硝态氮(分别为 $0.86 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $3.03 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3} \pm 2.48 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 相吻合,而本研究中市

区苔藓氮同位素组成(表 1)也与雨水 $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ 值 ($-12.2\text{‰} \pm 6.7\text{‰}$)一致(表 2).事实上,我国很多地区仍以铵沉降为主,主要来自农业施肥和城市生活废水的氨释放,1990 年我国这两项氨排放量分别高达 $1.9 \sim 3.8\text{Tg}$ 和 $2.3 \sim 5.7\text{Tg}$ ^[25],占亚洲总氨排放量的 55%^[26],肖化云等^[27]报道的中国其它部分城市苔藓氮同位素组成也明显贫¹⁵N(平均 -7.3‰).另一方

面,贵阳地区以铵沉降为主还与城市大气中较低的 NO_2 含量直接相关,2005 年贵阳市区空气 NO_2 平均含量为 $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[28],仅略高于英国伦敦等城市地区的背景值(平均 $17.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)^[29],其原因可能在于贵阳城区相对较小,交通强度低,加上部分重污染工厂在 1997 年已被迫关闭,49%的城市居民使用管道煤气取代了燃煤作为生活燃料,减小了 NO_x 的排放.

表 2 不同研究区大气氮沉降铵态氮和硝态氮平均 $\delta^{15}\text{N}$ 值/‰

Table 2 $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ and $\delta^{15}\text{NO}_3^-$ in atmospheric N deposition at different studying areas/‰

研究区	$\delta^{15}\text{NH}_x$	$\delta^{15}\text{NO}_x$	文献
贵阳市区	-12.2 ± 6.7 (雨水)	2.0 ± 4.4 (雨水)	[14]
德国 Jülich	-12.0 ± 1.9 (雨水)	2.5 ± 3.0 (雨水)	[16]
美国田纳西	-3.4 ± 2.1 (雨水)	2.3 ± 2.4 (雨水)	[19]
英国	-9 ± 8 (气溶胶)	-1 ± 3 (气溶胶)	[20]
美国佛罗里达	$-12.5 \sim -6$ (平均 -10)(气态 NH_3)	—	[21]
德国 Jülich	$-5.8 \sim -3.3$ (平均 -4.8)(气态 NH_3)	—	[16]
瑞士	—	$2 \sim 10$ (平均 5.7)(气态 NO_2)	[22]

此外,苔藓氮同位素的变化还可以反映大气氮沉降中某种氮源所占比例的变化.2006 年 10 月笔者测得市区雨水 $\text{NH}_4^+ \text{-N}/\text{NO}_3^- \text{-N}$ 比值为 4.72,而同一时期离市区 30 km 处采集到的雨水 $\text{NH}_4^+ \text{-N}/\text{NO}_3^- \text{-N}$ 比值为 3.67,相应的苔藓氮同位素从 -8.87‰ 升高到 -3.55‰ (表 3),表明离市区越远,市区来源的铵(贫¹⁵N)对大气氮沉降的贡献逐渐减少,而农业氨(相对富¹⁵N)的贡献逐渐增加.该机制与国外研究得

出的大气铵沉降比例升高导致苔藓氮同位素偏负的机理相同(表 3).Solga 等^[6]对德国莱茵河和威斯特伐利亚北部地区赤茎藓(*Pleurozium schreberi*)和疣柄藓(*Scleropodium purum*)的研究表明,随着大气氮沉降中 $\text{NH}_4^+ \text{-N}/\text{NO}_3^- \text{-N}$ 比值升高,苔藓氮同位素值越负.Bragazza 等^[7]也发现欧洲 11 个国家的泥炭藓(*Sphagnum*)氮同位素随大气沉降中铵态氮比例升高而线性降低.

表 3 不同地区大气总氮沉降或雨水中铵态氮和硝态氮比值和苔藓 $\delta^{15}\text{N}$ 对比

Table 3 Mean ratio of $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ in rain or total N deposition and moss $\delta^{15}\text{N}$ at different sites

研究区	年份	$\text{NH}_4^+ \text{-N}/\text{NO}_3^- \text{-N}$	苔藓 $\delta^{15}\text{N}/\text{‰}$	文献
伦敦地区	1992 ~ 1994	0.27(雨水)	3.66(2.07 ~ 7.3)	[13, 23]
莱茵河和威斯特伐利亚北部地区(西德)	1999 ~ 2001	0.87 ~ 1.90(总沉降)	$-2.86 \sim -7.89$	[6]
欧洲 11 个国家	2001 ~ 2003	0.5 ~ 2.5(总沉降)	$-3.5 \sim -8$	[7]
贵阳市区	2006	4.72(雨水) ¹⁾	-8.87 ± 1.65 ($-12.50 \sim -6.01$)	本研究
贵阳郊区($\approx 30 \text{ km}$)	2006	3.67(雨水) ¹⁾	-3.55 ± 1.04 ($-5.08 \sim -2.00$)	本研究

1) 该数据未发表

4 结论

(1)贵阳地区苔藓氮含量的分布特征较好地反映了该地区大气氮沉降的空间变化:市区最高,往外逐渐降低,最低值出现在离市中心 20 ~ 25 km 的距离范围,而在 25 km 以外的郊区和农村地区由于农业氮源的增加导致大气氮沉降出现轻微回升.据估计,贵阳大部分地区氮沉降水平已经超过 $10 \text{ kg}\cdot(\text{hm}^2\cdot\text{a})^{-1}$,而部分市区已经超过 $20 \text{ kg}\cdot(\text{hm}^2\cdot\text{a})^{-1}$.

(2)贵阳地区苔藓氮同位素均为负值

($-12.50\text{‰} \sim -1.39\text{‰}$),但市区与郊区或农村地区差异明显,说明城市和农村具有不同的大气氮源.市区苔藓氮同位素(平均 $-8.87\text{‰} \sim -8.59\text{‰}$)主要指示大量城市排泄物和污水释放的氮源,而郊区和农村地区苔藓氮同位素(平均 $-3.83\text{‰} \sim -2.48\text{‰}$)主要指示农业氮源的贡献.

(3)贵阳市区苔藓氮同位素低、郊区和农村地区高的分布特征与国外以硝态氮(NO_x)沉降为主的城市(市区高、农村地区低)相反,反映了铵沉降(NH_x)是贵阳地区大气氮沉降中的主要氮形态,氧化态氮(NO_x)的贡献较小.

(4)贵阳地区苔藓氮同位素的变化反映了大气氮沉降中 2 种氮源所占比例的空间变化. 苔藓氮同位素从市区往外逐渐升高(平均 -8.87‰ ~ -2.48‰)反映了氮沉降中市区来源的铵比例逐渐下降,而农业来源的铵贡献增加.

参考文献:

- [1] Galloway J N, Cowling E B. Reactive nitrogen and the world: 200 years of change [J]. *AMBIO*, 2002, **31**: 64-71.
- [2] Pitcairn C E R, Fowler D, Grace J. Deposition of fixed atmospheric nitrogen and foliar nitrogen content of bryophytes and *Calluna vulgaris* (L.) Hull [J]. *Environmental Pollution*, 1995, **88**: 193-205.
- [3] Gerdol R, Bragazza L, Marchesini R, *et al.* Use of moss (*Tortula muralis* Hedw.) for monitoring organic and inorganic air pollution in urban and rural sites in Northern Italy [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**: 4069-4075.
- [4] Ceburnis D, Rühling Å, Kvietkus K. Extended study of atmospheric heavy metal deposition in Lithuania based on moss analysis [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 1997, **47**: 135-152.
- [5] Dawson T E, Mambelli S, Plamboeck A H, *et al.* Stable isotopes in plant ecology [J]. *Annual Review of Ecology and Systematics*, 2002, **33**: 507-519.
- [6] Solga A, Burkhardt J, Zechmeister H G, *et al.* Nitrogen content, ^{15}N natural abundance and biomass of the two pleurocarpous mosses *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt and *Scleropodium purum* (Hedw.) Limpr. in relation to atmospheric nitrogen deposition [J]. *Environmental Pollution*, 2005, **134**: 465-473.
- [7] Bragazza L, Limpens J, Gerdol R, *et al.* Nitrogen concentration and $\delta^{15}\text{N}$ signature of ombrotrophic Sphagnum mosses at different N deposition levels in Europe [J]. *Global Change Biology*, 2005, **11**: 106-114.
- [8] 安丽, 曹同, 俞鹰浩. 上海市小羽藓属植物重金属含量及其与环境的关系[J]. *应用生态学报*, 2006, **17**(8): 61-71.
- [9] Liu X Y, Xiao H Y, Liu C Q, *et al.* $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ of moss (*Haplocladium microphyllum* (Hedw.) Broth) for indicating environment variations and canopy retention on atmospheric nitrogen deposition [J]. *Atmospheric environment*, 2007, **41**(23): 4897-4907.
- [10] Pitcairn C E R, Fowler D, Leith I D, *et al.* Bioindicators of enhanced nitrogen deposition [J]. *Environmental Pollution*, 2003, **26**: 353-361.
- [11] Jauhainen J, Vasander H, Silvola J. Nutrient concentration in *Sphagnum* at increased N-deposition rates and raised atmospheric CO_2 concentrations [J]. *Plant Ecology*, 1998, **138**(2): 149-160.
- [12] Krupa S V. Effects of atmospheric ammonia (NH_3) on terrestrial vegetation: a review [J]. *Environmental Pollution*, 2003, **124**: 179-221.
- [13] Pearson J, Wells D, Sella K J, *et al.* Traffic exposure increases natural ^{15}N and heavy metal concentrations in mosses [J]. *New Phytologist*, 2000, **147**: 317-326.
- [14] Xiao H Y, Liu C Q. Sources of nitrogen and sulfur in wet deposition at Guiyang, Southwest China [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**: 5121-5130.
- [15] Heaton T H E. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: a review [J]. *Chemical Geology*, 1986, **59**: 87-102.
- [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] 中国公众与环境研究中心-水污染数据中心. 2004 年中国环境统计公报[R]. 2004.
- [18] Pitcairn C E R, Leith I D, Sutton M A, *et al.* Foliar nitrogen as an indicator of nitrogen deposition and critical loads exceedence on a European scale [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 2001, **130**: 1037-1042.
- [19] Garten Jr C T. Nitrogen isotope composition of ammonium and nitrate in bulk precipitation and forest throughfall [J]. *International Journal of Analytical Chemistry*, 1992, **47**: 33-45.
- [20] Yeatman S G, Spokes L J, Dennis P F, *et al.* Comparisons of aerosol nitrogen isotopic composition at two polluted coastal sites [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**: 1307-1320.
- [21] Moore H. The isotopic composition of ammonia, nitrogen dioxide, and nitrate in the atmosphere [J]. *Atmospheric Environment*, 1977, **11**: 1239-1243.
- [22] Ammann M, Siegwolf R, Pichlmayer F, *et al.* Estimating the uptake of traffic-derived NO_2 from ^{15}N abundance in Norway spruce needles [J]. *Oecologia*, 1999, **118**: 124-131.
- [23] Heaton T H E, Spiro B, Madeline S, *et al.* Potential canopy influences on the isotopic composition of nitrogen and sulphur in atmospheric deposition [J]. *Oecologia*, 1997, **109**: 600-607.
- [24] Xiao H Y, Liu C Q. Chemical characteristics of water-soluble components in TSP over Guiyang, SW China, 2003 [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**: 6297-6306.
- [25] Galloway J N, Zhao D, Thomson V E, *et al.* Nitrogen mobilization in the United States of America and the People's Republic of China [J]. *Atmospheric Environment*, 1996, **30**: 1551-1561.
- [26] Zhao D, Wang A. Estimation of anthropogenic ammonia emissions in Asia [J]. *Atmospheric Environment*, 1994, **28A**: 689-694.
- [27] 肖化云, 刘学炎, 刘丛强, 等. 中国煤炭和城市苔藓的氮同位素组成特征[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2007, **26**(增刊): 427.
- [28] 贵阳市环境保护局. 2005 年贵阳市环境状况公报[R]. 2006.
- [29] Carslaw D C, Carslaw N. Detecting and characterizing small changes in urban nitrogen dioxide concentrations [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(22): 4723-4733.