

大气氮湿沉降对青山湖富营养化的影响^{*}

倪婉敏^{1,2} 朱蕊^{1,2} 张建英^{1,2**}

(1. 浙江大学环境与资源学院环境科学研究所, 杭州, 310058; 2. 浙江省有机污染过程与控制重点实验室, 杭州, 310058)

摘 要 针对大气湿沉降氮的区域通量问题,通过2008年春、夏季对临安青山湖区湿沉降中氮素化学形态的分析,揭示了大气氮湿沉降的时间分布特征,通过估算大气氮湿沉降的输入通量,研究湿沉降对湖区水体富营养化的贡献。结果表明,春季青山湖降水总氮浓度范围为 $(1.30 \pm 0.02) \sim (9.80 \pm 0.85) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,其中铵态氮占总氮比例最高,为40.7%,硝态氮和有机氮的比例分别为33.5%和25.8%;雨水氮浓度随着降雨强度的增大呈显著下降趋势,铵态氮和硝态氮所占的比例随着降雨的进行会逐渐升高,而有机氮的比例却有不断降低的趋势;青山湖春季大气氮沉降负荷为 $6.64 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$,雨水中平均的氮浓度为 $(4.86 \pm 0.65) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,严重超过了水体富营养化 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的阈值,对青山湖水生生态系统造成潜在的威胁。

关键词 湿沉降, 富营养化, 湿沉降通量.

大气氮沉降已经从发达地区迅速扩展到全球范围^[1-3]. 中北美、西欧和亚洲的中国、印度已经成为全球氮沉降的三大集中分布区^[4]. 大气氮沉降及其生态环境效应引起了广泛关注. 大气氮沉降为河口、海湾等生态系统输入过量的营养元素氮,从而引发水体富营养化、生物群落结构改变等一系列生态环境问题^[5-7].

然而,大气氮沉降研究在我国尚未引起足够的重视,虽然从20世纪70年代末及80年代初以来陆续开展了氮素湿沉降的收集与定量工作^[8-10],但整体而言比较零散,对我国大气氮湿沉降状况及其对水体富营养化的环境影响知之甚少. 青山湖是杭州临安饮用水源地之一,2007年湖区局部已暴发严重水华,因此全面了解该地区大气湿沉降状况,研究大气氮湿沉降对湖区富营养化的影响,具有重大的现实意义.

本文针对大气湿沉降N、P营养盐的区域通量问题,通过分析临安青山湖区湿沉降中氮的化学组成形态,探索大气氮湿沉降的时间分布特征,通过估算大气氮湿沉降的输入通量,同时测定青山湖水体的营养盐背景值,研究湿沉降对湖区水体富营养化的贡献.

1 实验部分

1.1 研究区域概况

临安青山湖位于东经 $119^{\circ}45'42.06''$ — $119^{\circ}48'00.32''$,北纬 $30^{\circ}13'32.56''$ — $30^{\circ}15'18.64''$,水域面积 10 km^2 . 青山湖距临安城东 9 km ,地处南苕溪下游的宽谷盆地,属于低山丘陵-河谷型地貌,由低山丘陵、水面形成自然山水环境. 季节特征明显,年平均气温 15.9°C ,极端最高气温 41.2°C ,最低气温达 -13.1°C ,全年降水量 1427 mm ,全年日照时数 1920 h .

青山湖水库位于辖区上端,拥有苕溪及斜阳、研里和朱村3条分支水系,总蓄水量预计达到 9334 万立方米 ,为区域带来丰富水资源. 目前水面主要用于渔业养殖,还有部分湖上观赏游览项目和水上运动(如跳伞)等项目. 青山湖最主要的分支水系为西苕溪. 西苕溪流域位于湖州市境内与杭州临安,介于东经 $119^{\circ}14' \sim 120^{\circ}29'$,北纬 $30^{\circ}23' \sim 31^{\circ}11'$ 之间,西苕溪干流总长 157 km ,流域面积约 2200 km^2 ,是太湖上游的重要来水支流. 流域降雨量时空差异较大,降雨集中于4—9月,以梅雨和台风雨为主,占全年雨量的70%. 由于流域产流较快汇流时间短,干流河水在暴雨期间暴涨暴落,水文过程线表现为尖而瘦的

2011年9月21日收稿.

^{*} 浙江省科技攻关项目(2007C23G2010234),国家自然科学基金项目(21177106)资助.

^{**} 通讯联系人, Tel:0571-88982056, E-mail:zjy@zju.edu.cn

特点,峰值大,历时短.径流的季节分配主要决定于降水的多少,其年内变化与降水基本一致,呈双峰型,峰值出现在5—6月和9月.

1.2 研究方法

湿沉降的研究时间选择在2008年3—6月(降水比较丰富,且藻类易暴发时段),在青山湖中设定10个采样点,采用GPS定位,经纬度如表1所示.2008年1—9月采样一次,采集0.5 m表层水样作为湖区营养盐背景值的研究,同时在S1、S7两点附近设定大气氮湿沉降观测点,观测点的设定综合考虑到空间分布、采样便利等因素.雨水的采样参照大气降水采样和分析方法总则(GB13580.1—92)和大气降水样品的采集(GB13580.2—92)中规定的方法进行.用聚乙烯塑料桶(上口径40 cm,高20 cm)收集雨水,塑料桶放置相对高度为1.2 m以上,且周边无大树,高大房屋影响.在降水前不得打开盖子采样,以防干沉降的影响.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500 mL装入聚乙烯样品瓶,经0.45 μm有机微孔滤膜过滤后冰冻保存,2 d内完成组分测定,同时用多参数水质测量仪(YSI 556MPS)测定雨水的pH和电导率.分析项目包括总氮(DTN)、铵态氮(NH₄⁺-N)、硝态氮(NO₃⁻-N)、无机氮(DIN)为铵态氮和硝态氮之和,溶解有机氮(DON)为DTN和DIN之差.总氮采用标准方法(GB11894—89)进行分析,铵态氮和硝态氮采用DR890分析仪(购自美国HACH公司)测定.大气氮湿沉降通量采用式(1)计算:

$$\text{氮沉降量}(\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2})=\Sigma\{[\text{逐月降雨量}(\text{mm})\times\text{氮浓度}(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})]/100\}$$

(1)

表1 各采样点经纬度

Table 1 Sample stations and their locations in Qingshan Lake			
采样点	经纬度	采样点	经纬度
Site 1	30°14.36N,119°46.33E	Site 6	30°14.55N,119°47.03E
Site 2	30°14.99N,119°45.99E	Site 7	30°14.72N,119°47.56E
Site 3	30°15.24N,119°45.69E	Site 8	30°14.19N,119°47.46E
Site 4	30°14.84N,119°46.85E	Site 9	30°14.10N,119°46.94E
Site 5	30°15.22N,119°46.34E	Site 10	30°14.20N,119°46.09E

2 结果与讨论

2.1 降水中氮的化学形态组成

青山湖春季降水总氮浓度范围为(1.30±0.02)—(9.80±0.85) mg·L⁻¹,按所占DTN比例大小计算,本研究期间青山湖湿沉降平均铵态氮占40.7%、硝态氮占33.5%、有机氮占25.8%(表2),对比3—6月间各次降雨,铵态氮所占的比例相对较高,为13.8%—57.7%,说明大气氮湿沉降以铵态氮为主.有机氮所占的比例相对较低,个别比例较高,最高达67.3%(4月14日).由于部分浮游植物能够直接以有机氮为营养源^[11],如此高比例的有机氮通过大气湿沉降,会对青山湖水生生态系统产生不容忽视的影响.

研究表明,雨水中的铵态氮主要来源于大气中NH₃的溶解^[12],而大气中的NH₃主要来自农业活动(施肥和家禽养殖等).林地和耕地是青山湖流域最主要的土地利用类型,青山湖森林覆盖率达53.9%,其余的土地利用类型还包括居民点及工矿用地、草地、园地和交通用地等.已有研究表明,从农田挥发出来的氨,在大气中滞留时间短,不可能与大气层充分混合而远离排放源,易于以干湿沉降的形式重返排放源及周边地区^[13],这可能是青山湖流域湿沉降中铵态氮比例较高的根本原因.

2.2 大气氮湿沉降的时间分布特征

连续降雨天气时,初期雨水中氮浓度比后期明显要高.随着降雨的进行,氮浓度呈显著下降的趋势,其中DTN浓度的下降趋势更为明显,反映了降水对大气的清洁作用.以4月14日—4月16日的连续降雨为例(表2),初期雨水中DTN浓度为9.80 mg·L⁻¹,后期降至2.14 mg·L⁻¹.同时,雨水中DIN和DON的组成也会发生显著变化.随着降雨的进行,初期铵态氮和硝态氮所占的比例较低,到降雨后期会逐渐

升高,而有机氮的比例却随着降雨的进行而不断降低(图 1).

表 2 雨水氮浓度及形态组成

Table 2 Concentration and species composition of nitrogen in the precipitations								
日期	日降雨量 /mm	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 /%
08-03-11	6.5	7.54 ± 0.23	4.12 ± 0.05	2.17 ± 0.03	1.25 ± 0.04	54.7	28.8	16.5
08-03-13	3.2	7.59 ± 0.46	2.22 ± 0.03	2.56 ± 0.01	2.81 ± 0.02	29.2	33.7	37.1
08-04-08	24.1	2.29 ± 0.12	1.00 ± 0.01	0.44 ± 0.01	0.85 ± 0.01	43.8	19.2	37.0
08-04-14	1.0	9.80 ± 0.85	2.30 ± 0.02	0.90 ± 0.02	6.60 ± 0.02	23.5	9.2	67.3
08-04-15	22.6	5.23 ± 0.23	2.30 ± 0.05	1.00 ± 0.00	1.93 ± 0.04	44.0	19.1	36.9
08-04-16	0.7	2.14 ± 0.15	1.14 ± 0.02	0.71 ± 0.03	0.29 ± 0.03	53.3	33.3	13.4
08-05-04	4.8	6.98 ± 0.56	2.21 ± 0.01	3.40 ± 0.05	1.38 ± 0.03	31.6	48.7	19.7
08-05-08	43	4.46 ± 0.18	2.05 ± 0.03	1.80 ± 0.02	0.60 ± 0.02	46.0	40.4	13.6
08-05-18	15.3	5.20 ± 0.20	3.00 ± 0.02	1.97 ± 0.05	0.23 ± 0.04	57.7	37.9	4.4
08-05-23	20.6	2.79 ± 0.08	1.23 ± 0.03	0.52 ± 0.01	1.03 ± 0.02	44.1	18.8	37.1
08-05-27	34.0	1.30 ± 0.02	0.18 ± 0.01	0.95 ± 0.06	0.17 ± 0.01	13.8	73.1	13.1
08-06-17	50.2	3.02 ± 0.40	1.39 ± 0.02	1.22 ± 0.02	0.41 ± 0.02	46.0	40.4	13.6

气象学上规定 24 h 内降雨量 < 10 mm 为小雨,降雨量 10—25 mm 为中雨,降雨量 25—50 mm 为大雨,而降雨量 > 50 mm 则为暴雨. 把本研究时间内的几次降雨按此分类,并计算各类型降雨的 DTN 浓度,可发现小雨的平均 DTN 浓度最高,为 6.81mg·L⁻¹,同时随着降雨强度的增大,DTN 浓度逐渐降低(图 2),暴雨的 DTN 最低,为 3.02 mg·L⁻¹. 春季普遍的降雨都是日降雨量 < 10 mm 的小雨,对青山湖的污染尤其不容忽视.

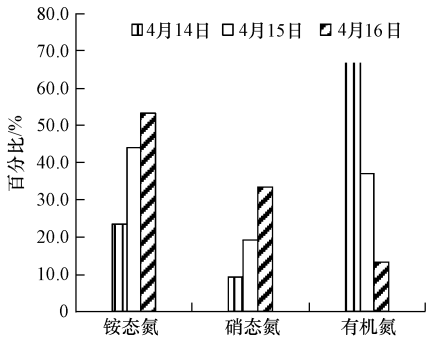


图 1 连续降雨时雨水中氮的化学组成变化
Fig. 1 Change of species composition of nitrogen during continuous rainfall

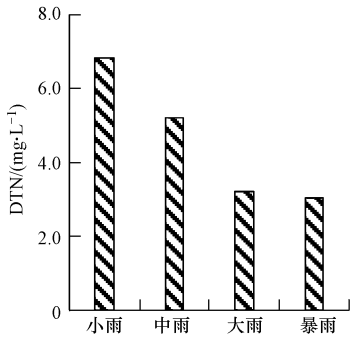


图 2 不同强度的降雨 DTN 浓度的变化
Fig. 2 Chang of DTN concentration under different rainfall intensity

2.3 大气氮湿沉降负荷的估算

由表 2 数据经式(1)计算可得,青山湖春季(3—5 月)大气氮沉降负荷为 6.64 kg·hm⁻². 根据青山湖地区年内雨量分布的历史资料,春季降水约为青山湖全年降水的 30% 左右,和已有的研究数据相比,由此估算的青山湖区大气氮沉降年负荷已经非常高. 近 10 年来,我国大气湿沉降氮量有很大变幅,平均每年为 3.0—35.0 kg·hm⁻²[14],部分地区高达 94.13 kg·hm⁻²[15]. 和世界其它地区相比,青山湖的湿沉降负荷也处于比较高的水平. 在欧洲,挪威北部年沉降量不足 1 kg·hm⁻²,斯堪的纳维亚半岛为 2—4 kg·hm⁻²,西班牙和地中海东部国家为 5—6 kg·hm⁻²,英国为 7.5 kg·hm⁻²[16]. 据估计,到 2020 年亚洲国家所排放的氮氧化物和 NH₄⁺-N 数量将达到或超过欧洲和北美国家[17]. 如此强度的大气氮湿沉降所引起的生态效应不容忽视.

降水在年内的分布具有季节性,春夏两季是湿沉降的主要季节[18],而湿沉降在夏季波动比较大,春季次之,因此必须对湿沉降进行全年的长期监测,从而获得更加具有代表性的资料,更精确地反映青山

湖的湿沉降负荷情况.

2.4 大气氮湿沉降对青山湖富营养化的影响

在本研究期间,青山湖降水中 DTN 平均浓度为 $(4.86 \pm 0.65) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,远远超过水体富营养化阈值 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[19],春季大气氮沉降负荷为 $6.64 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$,大气湿沉降中的 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 等营养盐是湖泊水体氮素的重要输入源^[20],湿沉降向水体输入过量的氮,会使水体富营养化加重,进而整个湖泊生态系统的物质循环和能量流动被打破,严重影响湖泊生态系统的稳定性^[19]. 国外对于大气氮湿沉降对水体富营养化的影响也有相关研究. 美国塔霍湖是受人类活动影响较小的湖泊,过去 50 年其水质恶化,透明度下降 30%,被认为是大气氮沉降所致;大气氮沉降对塔霍湖氮年输入量为 $2.9\text{—}11.5 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 不等^[21].

尽管大气氮沉降与其它导致水体富营养化的因素比相对较弱,但大气氮沉降对湖泊水体氮含量还是有相当贡献的^[22]. 3 月 10 日测定的青山湖表层水 TN 浓度为 $(4.90 \pm 1.54) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (表 3),经过 3 月 11 日—3 月 13 日的两次降水,3 月 28 日测定的表层水中 TN 浓度高达 $(8.12 \pm 1.27) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (表 3), $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 浓度也从 $(0.19 \pm 0.17) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $(0.61 \pm 0.09) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,测定的时间和降雨结束相隔近两周,干沉降的贡献也不可忽略. 4 月 14 日—4 月 16 日连续降雨后,青山湖表层水 TN 浓度高达 $(13.84 \pm 1.48) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,湿沉降对于青山湖水生生态系统,尤其是对水体富营养化存在潜在的威胁. 降水会改变表层湖水中的营养盐结构,进而会影响到浮游植物的群落变化,还会使水域表面盐度及 pH 均发生变化,从而影响到水域生物生长及种群变化^[23]. 今后的研究将更加关注青山湖湿沉降中氮的来源问题,进一步为青山湖富营养化的治理提供科学依据.

表 3 青山湖 3—5 月表层水监测数据
Table 3 Surface water monitoring data of Qingshan Lake from March to May in 2008

日期	TN /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\text{NH}_4^+ \text{-N}$ /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\text{NO}_3^- \text{-N}$ /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	pH
08-03-10	$4.90 \pm 1.54(10)$	$0.19 \pm 0.17(10)$	$3.60 \pm 0.35(10)$	6.7 ± 0.6
08-03-28	$8.12 \pm 1.27(10)$	$0.61 \pm 0.09(10)$	$3.30 \pm 1.22(10)$	6.7 ± 0.5
08-04-17	$13.84 \pm 1.48(10)$	$0.16 \pm 0.02(10)$	$3.20 \pm 1.14(10)$	6.8 ± 0.5
08-05-20	$4.09 \pm 0.42(10)$	$0.81 \pm 0.52(10)$	$3.25 \pm 0.22(10)$	7.2 ± 0.5

注:数值表示为平均值 ± 标准偏差(样品数).

3 结论

青山湖春季降水总氮浓度范围为 $(1.30 \pm 0.02)\text{—}(9.80 \pm 0.85) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,平均 $(4.86 \pm 0.65) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,其中,无机氮所占比例高达 74.2%,对湖区水体富营养化的贡献不容忽视. 连续降雨天气时,初期雨水中氮浓度比后期明显要高. 随着降雨的进行,氮浓度呈显著下降的趋势,其中 DTN 浓度的下降趋势更为明显,反映了降水对大气的清洁作用. 铵态氮和硝态氮所占的比例随着降雨的进行会逐渐升高,而有机氮的比例却有不断降低的趋势.

青山湖春季(3—5 月)大气氮沉降负荷为 $6.64 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$,和世界其它地区相比处于较高水平. 雨水中平均的氮浓度 $(4.86 \pm 0.65) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,严重超过了水体富营养化 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的阈值,对青山湖水生生态系统造成潜在的威胁.

参 考 文 献

[1] Kaiser J. The other global pollutant: nitrogen proves tough to curb [J]. Science, 2001, 294: 1268-1269
[2] Galloway J N. Acid deposition perspectives in time and space [J]. War Air Soil Pollut, 1995, 85: 15-24
[3] Zhu Z, Xiong Z, Xing G. Impacts of population growth and economic development on the nitrogen cycle in Asia [J]. Science in China (Series C, Life Sciences), 2005, 48: 729-737
[4] Twonsend A R, Braswell B H, Holand E A, et al. Spatial and temporal patterns in terrestrial carbon storage due to deposition of fossil fuel nitrogen [J]. Ecological Applications, 1996, 6: 804-814

- [5] Matson P A, McDowell W H, Townsend A R, et al. The globalization of N deposition; ecosystem consequences in tropical environments [J]. Biogeochemistry, 1999, 46:67-83
- [6] Matson P A, Lohse K A, Hall S J. The globalization of nitrogen deposition; consequences for terrestrial ecosystems [J]. Ambio, 2002, 31 (2):113-119
- [7] Park S U, Lee Y H. Spatial distribution of wet deposition of nitrogen in South Korea [J]. Atmospheric Environment, 2002, 36 (4):619-628
- [8] Li S X, Cun D G, Guo Y J, et al. Mineral nitrogen introduced into soil by precipitation on Loess dryland [J]. Agricultural Research in the Arid Areas, 1993, 11 (Supplement):83-91
- [9] Liu X J, Margaret W, Ju X T, et al. NO and N₂O fluxes from agricultural soils in Beijing area [J]. Progress in Natural Science, 2004, 14: 489-494
- [10] Liu X J, Ju X T, Zhang Y, et al. Nitrogen deposition in agroecosystems in Beijing area [J]. Agriculture, Ecosystems and Environment, 2006, 113: 370-377
- [11] 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.
- [12] Jenkinson D S. An introduction to the global nitrogen cycles [J]. Soil Use Manage, 1990, 6:56-61
- [13] Skeffington R A. Accelerated nitrogen inputs: A new problem or a new perspective [J]. Plant and Soil, 1990, 128:1-11
- [14] Cai G X, Zhu Z L. An assessment of N loss from agricultural fields to the environment in China [J]. Nutrition Cycle in Agro-ecosystem, 2000, 57:67-73
- [15] Cai G X, Peng H, Wu Y W, et al. Fate of urea nitrogen applied to rape grown an aired soil and efficiency of urea in raising rape yield [J]. Pedosphere, 1995, 5 (2):107-114
- [16] MacDonald J A, Dise N B, Matzner E, et al. Nitrogen input together with ecosystem nitrogen enrichment predict nitrate leaching from European forests [J]. Global Change Biol, 2002, 8:1028-1033
- [17] Cornella S E, Jickells T D, Cape J N, et al. Organic nitrogen deposition on land and coastal environments: A review of methods and data [J]. Atmos Environ, 2003, 37:2173-191
- [18] 陈能汪, 洪华生, 张路平. 九龙江流域大气氮湿沉降研究 [J]. 环境科学, 2008, 29 (1):38-46
- [19] Schindler D W. Effects of acid rain on freshwater ecosystems [J]. Science, 1988, 239:149-151
- [20] Krusche A V, Camargo P B, Cerri C E, et al. Acid rain and nitrogen deposition in a subtropical watershed (Piracicaba): ecosystem consequences [J]. Environmental Pollution, 2003, 121:389-399
- [21] Tarnay L, Gertler A W, Blank R R, et al. Preliminary measurements of summer nitric acid and ammonia concentrations in the Lake Tahoe Basin air-shed; implications for dry deposition of atmospheric nitrogen [J]. Environmental Pollution, 2001, 113:145-153
- [22] Gorham E. Acid deposition and its ecological effects; a brief history of research [J]. Environmental Science & Policy, 1998, 1 (3):153-166
- [23] 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

Wet deposition of atmospheric nitrogen and its eutrophic effect on Qingshan Lake

NI Wanmin^{1, 2} ZHU Rui^{1, 2} ZHANG Jianying^{1, 2 *}

(1. Environmental Science Institute, Zhejiang University, Hangzhou, 310058, China;

2. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Organic Pollution Process and Control, Hangzhou, 310058, China)

ABSTRACT

This paper focused on the contribution of atmospheric nitrogen wet deposition to the eutrophication of regional lakes. The nitrogen species composition of rainfall in Qingshan Lake was analyzed to explore the seasonal pattern and spatial distribution of various nitrogen species. The results indicated that mean DTN concentration at all sites ranged between $(1.30 \pm 0.02) - (9.80 \pm 0.85) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ in the spring. Ammonium accounted for 40.7% of DTN, being the highest ratio. Nitrate and dissolved organic N accounted for 33.5% and 25.8% of DTN, respectively. N concentration decreased with precipitation intensity as a result of dilution, and the species composition changed significantly during continuous rainfall. The spring wet deposition of atmospheric nitrogen flux amounted to $6.64 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$, and the average DTN concentration was $(4.86 \pm 0.65) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, which far outweighed the threshold value of eutrophication $(0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1})$, and may cause potential threat to the ecosystem of Qingshan Lake.

Keywords: wet deposition, eutrophication, wet deposition flux.