

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.09.001

我国一些站点降雨和森林穿冠水中铵态氮的同位素丰度^{*}

余龙飞 李炳文 张 逸 王章玮^{**}

(中国科学院生态环境研究中心,北京,100085)

摘 要 在我国 7 个站点采集了降雨和森林穿冠水样品,分析了铵态氮的同位素丰度.结果表明,各站点降雨中铵态氮 $\delta^{15}\text{N}$ 的平均值为 -8.67‰ 至 -3.66‰ ,其中杭州近郊梅家坞降水样品中铵态氮 $\delta^{15}\text{N}$ 平均值最低,贵州雷公山降雨样品中铵态氮 $\delta^{15}\text{N}$ 平均值最高.城市穿冠水中铵态氮 $\delta^{15}\text{N}$ 值要明显高于降雨,而郊区和背景地区穿冠水中铵态氮 $\delta^{15}\text{N}$ 值略高于降雨,这可能是由于城市地区林冠层富集有更多的大气颗粒物并通过冲刷过程进入穿冠水所致,因为大气颗粒物中铵态氮通常富集 ^{15}N .

关键词 降雨,穿冠水,铵态氮, $\delta^{15}\text{N}$.

近年来由于农业和畜牧业的不断发展^[1],我国氮的排放量一直在持续增长^[2-3].氮是一种主要的大气污染物,对于水体富营养化、酸化以及植物营养都有重要影响^[4].大多数地表排放的活性氮都会随着氮沉降的作用回到地面,而由于大气中氮的短距离传输的特性,更多的铵态氮会在短时间内回到地面,这一过程会改变氮循环过程,并且引起氮饱和现象^[5].

随着大气氮沉降研究的深入,稳定氮同位素技术也越来越多地被人们认知和利用.稳定氮同位素能够用于大气系统中氮污染源的识别、植被-土壤-地下水系统中氮的形态和转化规律的研究以及环境污染物的示踪^[6].近年来,国际上已经有不少关于降雨氮同位素丰度研究的报道,如研究降雨中氮同位素丰度的季节性变化^[7]、降雨中不同氮污染源的追踪^[8]以及降雨和穿冠水中氮同位素丰度的比较^[9].但是,国内在大气中稳定氮同位素方面的观测还不多.

本文观测分析了我国 7 个站点的降雨和森林穿冠水中铵态氮的同位素丰度,初步探讨了铵态氮同位素丰度的分布和变化规律.

1 实验方法

1.1 采样站点和采样方法

本文包括 7 个采样站点,其中 5 个森林站点:杭州的梅家坞(MJW)、长沙的岳麓山(YLS)、重庆的铁山坪(TSP)、黔东南的雷公山(LGS)和吉林的长白山(CBS);2 个城市站点:北京(BJ)和贵阳(GY).站点的具体位置和分布见表 1. MJW、YLS 是靠近城市的森林站点,有较高的氮污染;CBS 和 LGS 相对远离大城市和工业污染源;BJ 和 GY 分别是北方和南方的城市站点,位于中国科学院生态环境研究中心和贵州省环境科学规划设计研究院内.

在所有站点,降雨和穿冠水样都按周采集,其中在 MJW、YLS 和 GY 采集了 2009 年全年的样品并进行了分析,在某些站点,仅采集了部分季节的降雨和穿冠水水样.在 LGS 和 TSP 分别采集了春季和秋季的样品,而在 CBS 采集了秋季和冬季的样品,在北京采集了夏季和冬季的样品.

降雨使用 SYC-1 型酸雨自动采样器(青岛崂山公司)在空旷地采集,采集器是一个有 Teflon 涂层的漏斗($\Phi=200\text{ mm}$),底部与一个塑料收集桶相连.每次采样前采集器都要用 Milli-Q 超纯水反复冲洗 3 遍.酸雨自动采样器的灵敏度为不低于 $0.2\text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$.穿冠水是用一种自主设计制作的采集器进行采

2012 年 5 月 25 日收稿.

^{*} 中国科学院知识创新方向性项目(K2CX2-YW-GJ01);中国科学院国际合作项目(GJHZ1205);国家重大基础研究(973 计划)项目(2005CB422206)资助.

^{**} 通讯联系人, E-mail: wangzhw@rcees.ac.cn; Tel: 010-62849573

集,由一个 10.6 cm 直径的 PET 漏斗和一个 3 L 的 PET 瓶相连接构成. 穿冠水采集器安装在距离地面 1 m 处. 所有样品都放在冰箱中保存,每 3 个月的样品通过体积加权平均合并成季节样进行分析.

表 1 采样站点分布

Table 1 Distribution of sampling sites

采样站点	位置	经纬度	平均年降雨量/mm
梅家坞 (MJW)	浙江省杭州市	30°16'N, 120°12'E	1599
岳麓山 (YLS)	湖南省长沙市	28°11'N, 112°55'E	1450
铁山坪 (TPS)	重庆市	29°38'N, 106°41'E	1100
雷公山 (LGS)	贵州省雷山县	26°22'N, 108°11'E	1337
贵阳 (GY)	贵州省贵阳市	27°11'N, 107°17'E	1175
长白山 (CBS)	吉林省安图县	41°35'N, 127°40'E	700
北京 (BJ)	北京市	39°54'N, 116°25'E	721

1.2 化学组分和同位素分析方法

所有水样在分析之前用孔径为 0.45 μm 的聚醚砜膜进行过滤. 样品的 pH 值由 PHB-4 型 pH 计测定, NH₄⁺ 的浓度由 DX-120 型离子色谱测定,其检出限为 0.15 mg·L⁻¹.

通过使用一种改进后水样预处理方法,并结合同位素质谱,对所有水样中铵态氮的同位素丰度进行了分析. 本方法主要分为 4 步,分别是铵态氮的富集、蒸馏纯化、转移和最终分析,其详细操作过程和步骤见文献[10]. 前处理后获得的阳离子树脂样品被送到中国林业科学研究院稳定同位素质谱实验室进行同位素比率分析. 样品用锡箔包好后送入元素分析仪中燃烧生成 N₂,并由与之串联的 Finnigan MAT Delta V advantage 型质谱仪分析其氮同位素丰度,铵态氮的同位素结果以 δ¹⁵N 表示,精确度为 ±0.2‰.

2 结果与讨论

2.1 铵态氮浓度

降雨和穿冠水的 pH 分布如图 1(a) 所示. BJ 站降雨 pH 值接近 7,而其余站点的 pH 值都在 3—6 之间,降雨和穿冠水的 pH 没有明显的差别.

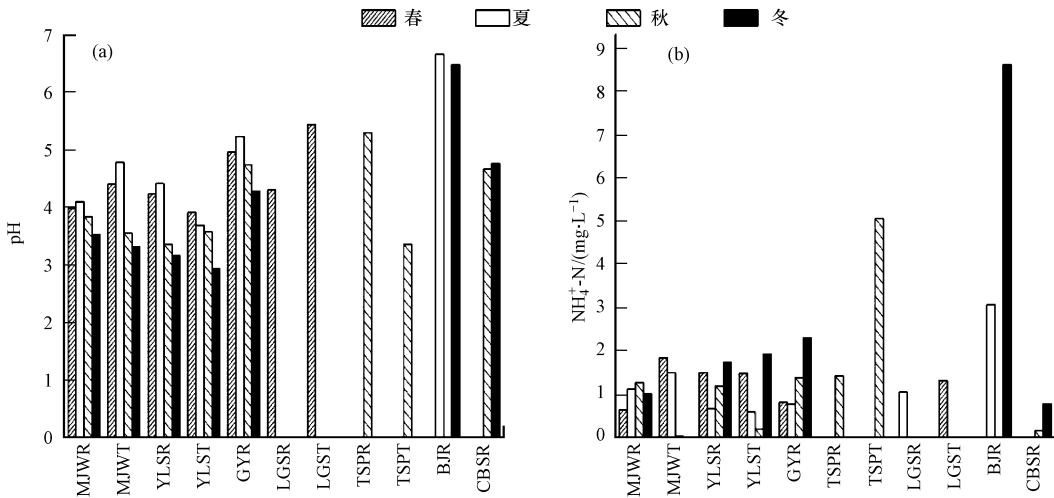


图 1 降雨和穿冠水 pH 和铵态氮浓度
 (“R”和“T”分别表示降雨和穿冠水)

Fig. 1 pH and concentrations of ammonium N in rainfall and throughfall
 (“R” and “T” stand for rainfall and throughfall respectively)

如图 1(b) 所示,降雨中铵态氮的浓度范围为 0.15 mg·L⁻¹至 8.62 mg·L⁻¹,其中 BJ 站降雨中的铵态氮浓度要明显高于其他站点. 由于北京地区土壤为碱性^[12],氨的排放量较大^[13],同时人口众多,因而

导致了较高的铵态氮沉降^[14]. CBS 和 LGS 站作为背景站点,相比其他站点降雨中的铵态氮浓度要更低,尤其是 CBS 站点,其秋季降雨中铵态氮浓度甚至接近于 0. 在穿冠水中,铵态氮浓度范围为 0. 19 mg·L⁻¹ 至 5. 06 mg·L⁻¹,其中 TSP 站的铵态氮浓度最高.

2.2 降雨中铵态氮的 δ¹⁵N 均值

7 个站点中,降雨中的铵态氮的 δ¹⁵N 值都低于 0,其年平均值范围为 -8. 67‰至 -3. 66‰(表 2). 本文中降雨铵态氮的观测结果与国内和国际上以往的观测结果基本一致,为 -12. 2‰至 -0. 5‰. 表 2 中, MJW 站降雨中的铵态氮的 δ¹⁵N 平均值为 -8. 67‰,要明显低于其余站点,同样地, Freyer^[7] 也报道过甚至更低的降雨中铵态氮的 δ¹⁵N 值(-12. 2‰),而这与 Hoering^[15] 等的观测结果却明显不同. 对比本文和 Xiao^[17] 在贵阳夏季降雨中铵态氮 δ¹⁵N 值的观测结果,可以看出本文中的结果明显较高.

表 2 不同地区降雨中铵态氮 δ¹⁵N 均值
Table 2 Mean δ¹⁵N values of ammonium in rainfall at different sites

站点	位置	采样时长	δ ¹⁵ N-NH ₄ ⁺ /‰	文献
MJW	杭州	全年	- 8. 67	本文
YLS	长沙	全年	- 7. 10	本文
GY	贵阳市	全年	- 6. 13	本文
TSP	重庆	秋季	- 5. 24	本文
LGS	雷公山	春季	- 3. 66	本文
BJ	北京	夏季和冬季	- 7. 41	本文
CBS	长白山	秋季和冬季	- 8. 17	本文
Arkansas	美国	全年	- 1. 3	[15]
Jülich	德国	全年	- 12. 1	[7]
Pretoria	南非	全年	- 3. 8	[16]
Lewes	美国	全年	- 0. 5	[8]
GY	贵阳	夏季	- 12. 2	[17]
GZ	广州	全年	- 7. 3	[18]

由于降雨中的铵态氮主要来自于大气中的氨的洗脱作用,因此不同站点降水中铵态氮 δ¹⁵N 值的差异性是由于不同的氨的排放源所导致的^[9]. Freyer 等发现^[7],由动物排泄物释放的氨的 δ¹⁵N 值范围为 -12‰到 -4‰,而来自于肥料的氨的 δ¹⁵N 值为 -5‰到 0‰. MJW 站位于杭州龙井茶产区,大量施用有机肥,因此该站点降雨中较低铵态氮 δ¹⁵N 值就很可能是受到动物排泄物释放氨的影响. LGS 站降雨中铵态氮的 δ¹⁵N 值在本文所有站点中最高,其原因可能是雷公山地区受农业和畜牧业的影响较小,而来自这些源的氨的 δ¹⁵N 值是较低的. 而本文 2009 年在贵阳观测到夏季降雨中铵态氮 δ¹⁵N 值高于 2002 年 Xiao^[17] 观测到的结果,主要可能是近年来贵阳地区工业污染加剧所致,因为工业源排放的氨的 δ¹⁵N 值被认为要高于自然源所释放的氨^[19].

2.3 穿冠水中铵态氮 δ¹⁵N 值

穿冠水中铵态氮的 δ¹⁵N 值变化如图 2 所示,其平均值范围分别为 -3. 92‰至 24. 4‰. 其中, MJW 站春季和夏季穿冠水中铵态氮的 δ¹⁵N 值要明显高于其余站点,分别为 24. 11‰和 24. 69‰;而 LGS 和 TSP 站穿冠水中铵态氮的 δ¹⁵N 值却较低,分别为 -1. 07‰和 -3. 92‰.

由图 2 中降雨和穿冠水中铵态氮 δ¹⁵N 的对比可以看出,位于城市和近郊的 YLS 和 MJW 站穿冠水中的铵态氮的 δ¹⁵N 值要明显高于降雨,而位于郊区和背景地区 TSP 和 LGS 站穿冠水中铵态氮的 δ¹⁵N 值只略高于降雨. 其可能原因是城市地区大气颗粒物浓度高,林冠层富集的大气颗粒物也较多,更多大气颗粒物通过降雨冲刷过程进入了穿冠水,而通常大气颗粒物中含有铵盐且¹⁵N 富集度高^[16]. Heaton^[19] 等的观测结果表明,大气中颗粒物中铵态氮的 δ¹⁵N 值范围为 0‰至 15‰,我们推测 MJW 和 YLS 站在较为严重的氮污染压力下,大气颗粒物中铵态氮很可能有更高的 δ¹⁵N 值,从而导致了穿冠水中铵态氮的 δ¹⁵N 值明显增加,甚至在部分季节达到非常高的值.

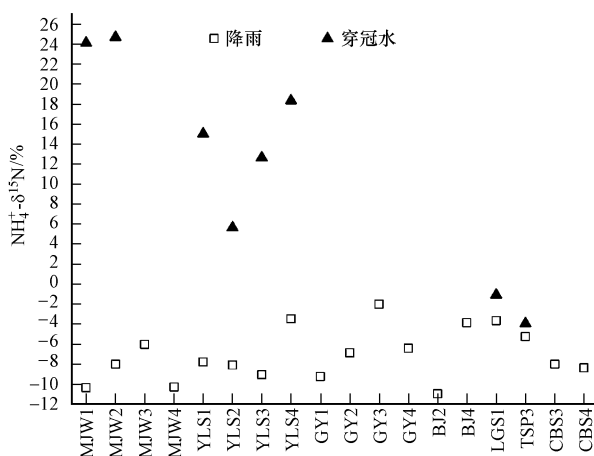


图2 降雨和穿冠水中铵态氮 $\delta^{15}\text{N}$ 值

(“1”、“2”、“3”、“4”分别指“春”、“夏”、“秋”、“冬”四季)

Fig.2 $\delta^{15}\text{N}$ values of ammonium in rainfall and throughfall

(“1”, “2”, “3” and “4” stand for “spring”, “summer”, “autumn” and “winter” respectively)

3 结论

本文观测分析了我国7个站点降雨和穿冠水中铵态氮 $\delta^{15}\text{N}$ 值. 结果表明, 降水中铵态氮 $\delta^{15}\text{N}$ 平均值为 -8.67‰ 至 -3.66‰ , 其中杭州近郊梅家坞降雨样品中铵态氮 $\delta^{15}\text{N}$ 平均值最低, 贵州雷公山降雨样品中铵态氮 $\delta^{15}\text{N}$ 平均值最高, 这可能是由于不同站点氨的排放源不一样所致. 城市穿冠水中铵态氮 $\delta^{15}\text{N}$ 值要明显高于降雨, 而郊区和背景地区穿冠水中铵态氮 $\delta^{15}\text{N}$ 值略高于降水, 可能是由于城市地区大气颗粒物浓度高, 林冠层富集的大气颗粒物也多, 更多大气颗粒物通过降雨冲刷过程进入了穿冠水, 而通常大气颗粒物中含有铵盐且 ^{15}N 富集度高.

参 考 文 献

- [1] Ding W, Cai Y, Cai Z, et al. Nitrous oxide emissions from an intensively cultivated maize-wheat rotation soil in the North China Plain[J]. Science of the Total Environment, 2007, 373: 501-511
- [2] Zhang Y, Liu J, Mu Y, et al. Emissions of nitrous oxide, nitrogen oxides and ammonia from a maize field in the North China Plain[J]. Atmospheric Environment, 2011, 45: 2956-2661
- [3] Galloway J, Dentenber F, Capone D, et al. Nitrogen cycles: Past, present, and future[J]. Biogeochemistry, 2004, 70: 153-226
- [4] 周薇, 王兵, 李钢铁. 大气氮沉降对森林生态系统影响的研究进展[J]. 中央民族大学学报, 2010, 19(1): 34-40
- [5] Zhang Y, Dore A, Ma L, et al. Agricultural ammonia emissions inventory and spatial distribution in the North China Plain[J]. Environmental Pollution, 2010, 158: 490-501
- [6] 罗绪强, 王世杰, 刘秀明. 稳定氮同位素在环境污染示踪中的应用进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2007, 26(3): 295-299
- [7] Freyer H. Seasonal trends of NH_4^+ and NO_3^- nitrogen isotope composition in rain collected at Jülich, Germany[J]. Tellus, 1978, 30: 83-92
- [8] Russell K, Galloway J, Macko S, et al. Sources of nitrogen in wet deposition to the Chesapeake Bay Region[J]. Atmospheric Environment, 1998, 32: 2453-2465
- [9] Garten J Jr. Nitrogen isotope composition of ammonium and nitrate in bulk precipitation and forest throughfall[J]. International Journal of Analytical Chemistry, 1992, 47: 33-45
- [10] 曾明, 余龙飞, 张逸, 等. 天然水体中铵态和硝态氮 $\delta^{15}\text{N}$ 的测定[J]. 环境化学, 2013, 32(8): 1486-1490
- [11] Silva S, Kendall C, Wilkison D, et al. A new method for collection of nitrate from fresh water and the analysis of nitrogen and oxygen isotope ratios[J]. Journal of Hydrology, 2000, 228 (1/2): 22-36
- [12] 蒲维维, 张小玲, 徐敬, 等. 北京地区酸雨特征及影响因素[J]. 应用气象学报, 2010, 21: 464-471
- [13] 彭应登, 杨明珍, 申立贤. 北京氨源排放及其对二次粒子生成的影响[J]. 环境科学, 2000, 21(1): 101-103
- [14] Mukhtar S, Mutlu A, Capareda C, et al. Seasonal and spatial variations of ammonia emissions from an open-lot dairy operation[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2008, 58 (3): 369-376

[15] Hoering T. The isotopic compositions of ammonia and nitrate ion in rain[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1957, 12: 97-102

[16] 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

[17] Xiao H, Liu C. Source of nitrogen and sulfur in wet deposition at Guiyang, southwest China[J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36: 5121-5130

[18] Jia G, Chen F. Monthly variation in nitrogen isotopes of ammonium and nitrate in wet deposition at Guangzhou, south China[J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44: 2309-2315

[19] Heaton T H E. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: A review[J]. *Chemical Geology*, 1986, 59: 87-102

Natural abundance of nitrogen isotopes for ammonium nitrogen
in rainfall and throughfall at some sites in China

YU Longfei LI Bingwen ZHANG Yi WANG Zhangwei*

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China)

ABSTRACT

In this paper, rainfall and throughfall samples were sampled at seven sites in China, and the $\delta^{15}\text{N}$ values of ammonium were analyzed. In rainfall, the mean $\delta^{15}\text{N}$ values of ammonium ranged from -8.67‰ to -3.66‰ . Among all the sites, the $\delta^{15}\text{N}$ values of ammonium were lowest at MJW, and highest at LGS. Compared to the rainfall, the $\delta^{15}\text{N}$ values of ammonium in throughfall were much higher at urban and suburb sites, but slightly higher at background and suburban sites. With more particulates accumulated in the canopy at urban areas, the scavenging of ammonium containing particulates from canopy by throughfall may be the cause for much higher $\delta^{15}\text{N}$ values of ammonium in throughfall, as the ammonium in particulates were believed to be enriched in ^{15}N .

Keywords: rainfall, throughfall, ammonium nitrogen, $\delta^{15}\text{N}$.