

贵阳地区主要大气氮源的沉降机制与分布： 基于石生苔藓氮含量和氮同位素的证据

刘学炎^{1,2*}, 肖化云¹, 刘丛强¹, 肖红伟^{1,2}

(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, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:对贵阳市区到农村地区 4 个方向的 175 个石生苔藓样品氮含量和氮同位素($\delta^{15}\text{N}$)进行了分析。苔藓 $\delta^{15}\text{N}$ 表明贵阳地区大气氮沉降以铵沉降为主, 主要来源为城市废水氨释放以及农村地区的农业氨挥发。苔藓氮含量从市区往外随距离呈指数降低, 而 $\delta^{15}\text{N}$ 随距离对数升高, 揭示了城市来源的铵沉降随距离指数降低, 该变化模式与其他点源氨的沉降分布以及点源氨附近苔藓氮含量的变化规律相同。因此, 贵阳市区可以看成整个研究区的一个点状氨源。不同方向苔藓氮含量和 $\delta^{15}\text{N}$ 随距离的变化梯度存在差异, 表明城市铵向周边不同方向的扩散迁移具有非均一性, 其原因可能与地形条件、植被状况、风向、城市化程度等有关。苔藓 $\delta^{15}\text{N}$ 平均值在 15 km 以外没有明显差异, 反映了农业面源氨的影响。此外, 运用极限法计算, 苔藓氮含量随距离的变化关系($y = 1.5e^{-0.13x} + 1.26$)表明城市铵的影响范围总体小于 41 km, 而苔藓 $\delta^{15}\text{N}$ 的变化($y = 2.54 \ln x - 12.23$)反映了在 17.2 km 以内的地区, 大气氮沉降以城市铵为主, 17.2 km 以外的地区主要受农业铵沉降的控制。本研究为城市氮沉降的变化提供了新的证据, 促进了苔藓氮含量和 $\delta^{15}\text{N}$ 方法研究大气氮沉降从定性向定量发展。

关键词:石生苔藓; 氮同位素; 大气氮沉降; 氨; 贵阳地区

中图分类号: P575; P597 **文献标识码:** A **文章编号:** 0379-1726(2008)05-0455-07

Deposition mechanism and distribution of the dominating atmospheric N sources in Guiyang area: Evidences from tissue N and $\delta^{15}\text{N}$ in epilithic mosses

LIU Xue-yan^{1,2*}, XIAO Hua-yun¹, LIU Cong-qiang¹ and XIAO Hong-wei^{1,2}

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

Abstract: The study investigated the N concentrations and $\delta^{15}\text{N}$ values in 175 epilithic mosses collected along four directions from urban sites to rural sites in Guiyang. Mosses $\delta^{15}\text{N}$ showed that atmospheric N deposition was dominated by ammonium (NH_4^+), which was mainly derived from city sewage NH_3 release and agricultural NH_3 in rural area. Away from city center, mosses N concentrations decreased exponentially with distance, while $\delta^{15}\text{N}$ values showed a significant logarithmic increase with distance. These evidences revealed that the deposition of city NH_4^+ declined exponentially with distance, which was consistent with the pattern of NH_4^+ deposition and the variation of mosses N concentrations around point NH_3 sources, thus the urban area could be seen as a point NH_3 source within the whole studying area. Different varying gradients of mosses N concentrations and $\delta^{15}\text{N}$ were observed for different directions, indicating the diffusion and transport of city NH_4^+ was not equipotent around the urban area, which was mainly related to local factors such as geographic conditions, vegetation coverage, wind direction and urbanization etc. However, no significant difference was seen for mosses $\delta^{15}\text{N}$ at sites beyond 15 km from city center, showing the predominance of non-point agricultural NH_3 sources. Moreover, according to limiting calculation, the equation between mosses N concentrations and distance ($y = 1.5e^{-0.13x} + 1.26$) indicated that the influence of

收稿日期(Received): 2007-12-27; **改回日期(Revised):** 2008-03-22; **接受日期(Accepted):** 2008-04-08

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

作者简介: 刘学炎(1982-), 男, 博士研究生, 主要研究方向为环境地球化学和同位素生态学。

* **通讯作者(Corresponding author):** LIU Xue-yan, E-mail: liuxueyan@vip.skleg.cn; Tel: +86-851-5891411

city NH_x was generally less than 41 km, and the equation between $\delta^{15}\text{N}$ and distance ($y = 2.54 \ln x - 12.23$) showed atmospheric N deposition was dominated by city NH_x within 17.2 km, but was controlled by agricultural NH_x beyond 17.2 km. This study has provided new evidences for city N deposition and was helpful for the development of mosses N concentration and $\delta^{15}\text{N}$ from a qualitative technique to a quantitative one in N deposition study.

Key words: epilithic mosses; $\delta^{15}\text{N}$; atmospheric N deposition; ammonia; Guiyang area

0 引言

由于城市是全球人口高度密集的区域,也是经济生产和能源消耗的核心地区,因此,城市大量生活和工业来源的活性氮排放不可避免地成为区域大气氮污染和氮沉降的主要来源^[1],同时也使城市成为影响周边环境质量和生态系统健康状况的大型污染源^[2]。过去有关大气氮沉降空间变化的研究集中在沉降通量的对比和大气沉降(如雨水和气溶胶等)中氮污染物的浓度分析^[3]。但是,由于大气中氮的形态复杂、沉降形式多样,要想获得特定地区高分辨率的大气氮沉降仪器监测数据非常困难,这也是目前很多城市地区仍然缺乏详细和准确的氮沉降资料的主要原因,而有关城市氮污染物的存留、弥散、迁移等问题还不十分清楚。

20世纪50年代以来,苔藓生物监测技术因其经济、实用和灵敏的特点而被广泛应用于大气污染物的研究。80年代之后,全球大气氮沉降问题日益突出,越来越多的研究者开始应用苔藓氮含量来反映大气氮污染的程度和指示大气氮沉降的空间变化^[4],Pitcairn *et al.* 认为2%的苔藓氮含量可以作为20 kg/(ha·a)大气氮沉降量的衡量尺度^[5]。最近,Liu *et al.* 还根据现有的研究归纳了苔藓氮含量和大气氮沉降的定量关系,用于估算一些仪器监测数据难以获得的地区的氮沉降值^[6]。近年来,苔藓和氮同位素($\delta^{15}\text{N}$)示踪技术相结合的方法使该类植物的指示功能在大气氮沉降研究中得到了进一步发展^[7],刘学炎等^[8]通过对比发现石生苔藓 $\delta^{15}\text{N}$ 是指示大气氮沉降比较可靠的工具,而最近的一些研究^[9-11]还将苔藓 $\delta^{15}\text{N}$ 对大气氮沉降的指示深入到来源以及主要氮形态等层面,这些研究的根本原理在于不同的大气氮源具有明显不同的 $\delta^{15}\text{N}$ 值。

本研究对贵阳市区往外到农村地区4个方向的石生苔藓氮含量和 $\delta^{15}\text{N}$ 进行了系统分析。苔藓 $\delta^{15}\text{N}$ 指示贵阳地区大气氮沉降以铵沉降为主^[8, 11],其变化反映了该地区存在城市氨和农业氨两个主要氮源,因为它们具有明显不同的氮同位素组成,城市氨

主要源于市区人畜排泄物氨($\delta^{15}\text{NH}_3 = -15.2\% \sim -8.9\%$)和废水氨($\delta^{15}\text{NH}_3 = -15\% \sim -4\%$)的释放,而农业氨的 $\delta^{15}\text{N}$ 值($\delta^{15}\text{NH}_3 = -5\% \sim 0\%$)明显偏正^[12-13]。在此基础上,本文将围绕苔藓氮含量和 $\delta^{15}\text{N}$ 从市区到农村随距离的变化关系,重点探讨城市铵向周边地区扩散迁移的机制和规律,目的在于揭示以铵为主要大气氮源的城市地区,其大气铵的沉降分布模式。

1 材料与方法

1.1 研究区描述

贵阳是我国西南喀斯特地区的一个省会城市,平均海拔1250 m,年降雨量为900~1500 mm(平均1174.7 mm),年平均温度为15.3℃,相对湿度(RH)高达86%。该地区气候具有明显的高原性季风气候特点,系亚热带湿润温和型气候。全年主导风向北偏东,年均风速2.2 m/s。贵阳市区面积较小,半径约为3~10 km(平均5 km),但贵阳市是世界上人口最密集的城市之一,据2000年统计,中心城区(约40 km²)集聚了市区65%以上的人口,人口密度高达3万人/km²,比同期其他国际大都市人口密度高2~7倍。

贵阳大气氮沉降的主要特征之一是铵浓度高、氮氧化物的浓度较低^[3, 6],2004年市区空气 $\text{NO}_2\text{-N}$ 平均浓度为0.31 $\mu\text{eq}/\text{m}^3$ ^[14],仅相当于英国伦敦等城市地区的背景浓度值(平均含氮量为0.27 $\mu\text{eq}/\text{m}^3$)^[15]。而市区污水排放量和其中氨氮含量均较高是大气铵沉降较高的主要原因^[3, 16],2003年市区一污水口大气 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的平均浓度为0.42 $\mu\text{eq}/\text{m}^3$,2005年贵阳市区铵态氮($\text{NH}_4\text{-N}$)沉降平均值约为31 kg/(ha·a),大气氮沉降中铵态氮($\text{NH}_4\text{-N}$)和硝态氮($\text{NO}_3\text{-N}$)的比值约为5:1(肖化云未发表数据)。

1.2 样品采集和处理

于2006年3月从贵阳市中心往外到农村地区

大致分西北、东北、西南、东南 4 个方向收集了 175 个石生苔藓样品(图 1)。样品经鉴定并分选出 4 个主要种类: 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*), 两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, 曾被用于我国西南地区大气沉降的同位素指示研究^[6, 8, 11]。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他人为污染(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, 然后用去离子水反复冲洗以彻底去除表面吸附的尘土和颗粒物。在 70 °C 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 $\delta^{15}\text{N}$ 分析。

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 II USA)测定, 测定误差为 $\pm 0.1\%$ 。 $\delta^{15}\text{N}$ 分析先称取足量样品(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($< 6 \times 10^{-3}$ mPa)然后焊封, 于 850 °C 下燃烧在真空系统上纯化, 然后上质谱(型号为 Finnigan MAT 252)测定。 $\delta^{15}\text{N}$ 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 结果

从市区往外苔藓氮含量随距离逐渐降低, 并在 30 km 内呈较好的负指数关系(总变化为 $y = 1.5e^{-0.13x} + 1.26$), 但在 30 km 以外较远的农村地区, 苔藓氮含量没有延续降低趋势或保持平稳, 而是略有回升, 但变化趋于平直并与距离不存在相关性($y = 0.012x + 1.16$)(图 2a)。与氮含量不同, 苔藓 $\delta^{15}\text{N}$ 值从市区到农村逐渐升高, 并与距离呈明显的对数关系($y = 2.54 \ln x - 12.23$)(图 2b)。

此外, 不同方向苔藓氮含量和 $\delta^{15}\text{N}$ 随距离变化的梯度存在一定的差异, 其中, 西北和东南方向苔藓氮含量变化梯度较小, 而东北方向苔藓氮含量和 $\delta^{15}\text{N}$ 变化梯度(分别为 0.5 和 3.15)明显高于西南方向(分别为 0.25 和 2.02)(图 3、图 4)。

3 讨论

3.1 城市铵的沉降模式

市区苔藓氮含量最高反映

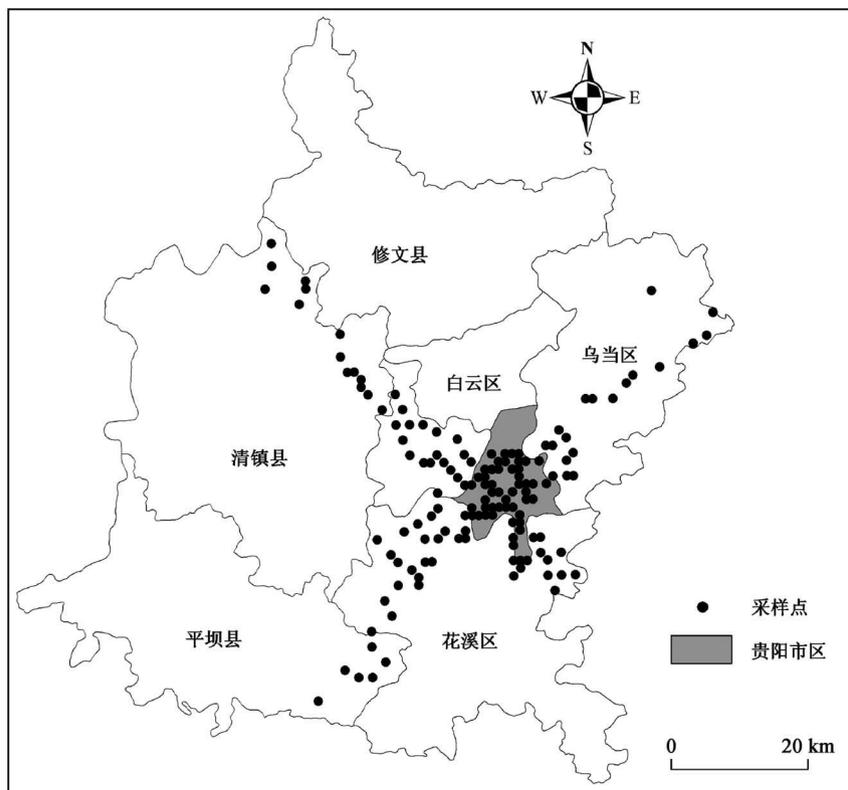


图 1 贵阳地区采样点分布示意图

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

了市区氮沉降最高,而 $\delta^{15}\text{N}$ 最负表明市区大气氮沉降以铵(NH_4^+ ,主要为气态 NH_3 和离子态 NH_4^+)沉降为主^[6,11]。根据大气铵的 $\delta^{15}\text{N}$ 信息,贵阳城市铵沉降(苔藓平均 $\delta^{15}\text{N}$ 为 -8.87‰)主要来源于市区人畜排泄物氨($\delta^{15}\text{NH}_3 = -15.2\text{‰} \sim -8.9\text{‰}$ ^[12-13])和生活废水氨($\delta^{15}\text{NH}_3 = -15\text{‰} \sim -4\text{‰}$ ^[12-13])的释放^[6,11]。因此,从市区往外苔藓氮含量逐渐降低、 $\delta^{15}\text{N}$ 逐渐升高的变化特征实际上反映了市区来源的铵沉降随距离逐渐减少。

图2a所示,从市区往外不同方向的苔藓氮含量随采样点离市中心的距离(30 km内)呈负指数降低,总体变化关系为 $y = 1.5e^{-0.13x} + 1.26$,而苔藓 $\delta^{15}\text{N}$ 随距离对数升高,总体变化为 $y = 2.54 \ln x - 12.23$ (图2b),这些变化规律与目前针对点源氨周围苔藓氮含量和 $\delta^{15}\text{N}$ 随铵沉降变化的规律相同。Pitcairn *et al.*^[17]发现不同养殖场周围苔藓氮含量($N, \%$)与大气氨浓度变化($A, \mu\text{g}/\text{m}^3$)呈指数关系($N = 2.97(1 - e^{-0.29A}) + 0.5$),反映了养殖场周边的铵沉降从源区向外呈负指数降低。Harrison *et al.*^[18]最早利用苔藓 $\delta^{15}\text{N}$ 指示了点源氨扩散随距离减弱,在距氨源276 m处苔藓 $\delta^{15}\text{N}$ ($-6.8\text{‰} \sim -8.8\text{‰}$)要

比源区附近的苔藓 $\delta^{15}\text{N}$ ($-9.3\text{‰} \sim -11.5\text{‰}$)高,而在这一距离范围内实测的大气氨浓度随距离呈指数降低^[19]。Skinner *et al.*^[20]通过实验研究也发现苔藓氮含量随与气态 NH_3 源的距离呈指数降低的趋势,而苔藓 $\delta^{15}\text{N}$ 与大气氨浓度呈对数关系,反映了点源氨的扩散迁移随距离指数降低。

因此,本研究中从市区往外苔藓氮含量随距离指数降低,而氮同位素随距离对数升高的变化规律反映了城市铵沉降随距离的变化是非线性的,而是从市区往外呈指数降低的变化模式。这同时表明以铵沉降为主的城市地区,城市铵和其他点源氨具有相似的沉降分布规律,贵阳市区可以看作整个研究区内的一个点状氨源。

3.2 城市铵的扩散迁移

苔藓氮含量和 $\delta^{15}\text{N}$ 随距离的变化是由于城市铵向周边地区的传输受到距离的限制而形成的,这与铵在大气中的扩散迁移机制密切相关。由于氨在大气中的寿命和滞留时间非常短^[21-22],严重影响气态氨由源区向周边的扩散和迁移。据Erisman *et al.*^[22]报道,点源释放的氨在水平距离600 m处其浓度可降低50%。后来Asman *et al.*^[23]发现4 km处会降低70%。最近Pitcairn *et al.*^[24]的研究显示在养殖场下风向650 m处大气氨浓度甚至降低了95%(氨浓度从 $3.33 \text{ meq}/\text{m}^3$ 降至 $0.17 \text{ meq}/\text{m}^3$)。而且大气氨在迁移的过程中容易较快地转化为颗粒态铵($30\% \text{ h}^{-1}$)^[25]或被酸雨捕获或直接吸附到附近的植物叶片表面。因此,本研究中从市区往外苔藓氮含量和氮同位素随距离的变化不是呈线性(较缓)的趋势,而是呈指数和对数(较陡)变化的关系(图2),这反映了市区释放进入大气的氨主要在城市附近迅速沉降,远距离传输的程度非常低。

另一方面,从市区往外不同方向的苔藓氮含量和 $\delta^{15}\text{N}$ 随距离的变化梯度存在明显差异(图3、图4),这反映了城市铵向周边不同方向的传输是非均一的。其中,西北和东南方向的苔藓氮含量变化梯度较小(分别为0.06和0.01),而 $\delta^{15}\text{N}$ 的变化梯度(2.786和2.757)相当,但东北方向苔藓氮含量和 $\delta^{15}\text{N}$ 值随距离的变化梯度(0.50和3.15)明显高于西南方向(0.25和2.02),其原因可能与贵阳地区不同方向的地形差异、植被状况、风向、城市化程度等因素有关。地形较平坦、植被少、常年多为下风向、城市化程度高的方向,将有利于城市铵向较远距离传输,导致苔藓氮含量和 $\delta^{15}\text{N}$ 的变化较为平缓;相

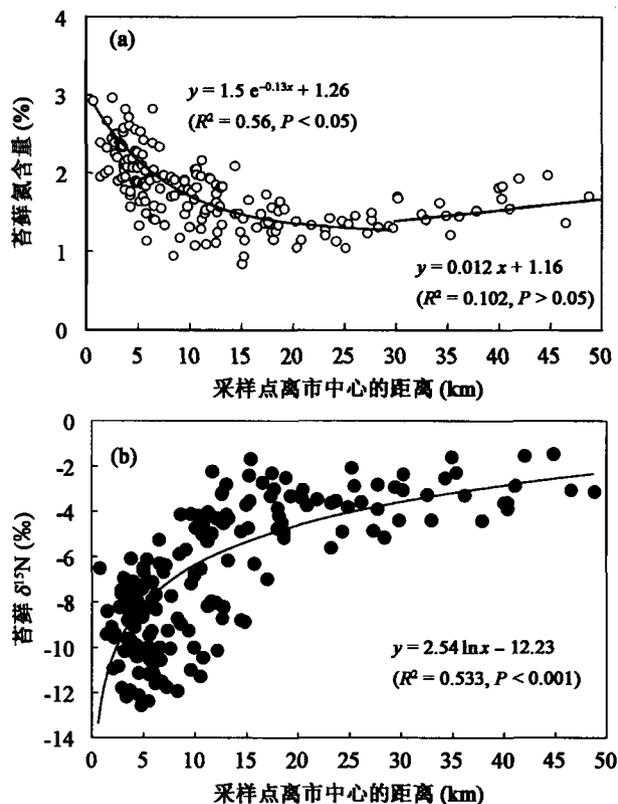


图2 贵阳市区到农村地区石生苔藓氮含量(a)和氮同位素组成(b)随距离的总体变化规律

Fig. 2 General variations of tissue N (a) and $\delta^{15}\text{N}$ (b) in epilithic mosses with distance from urban to rural areas in Guiyang

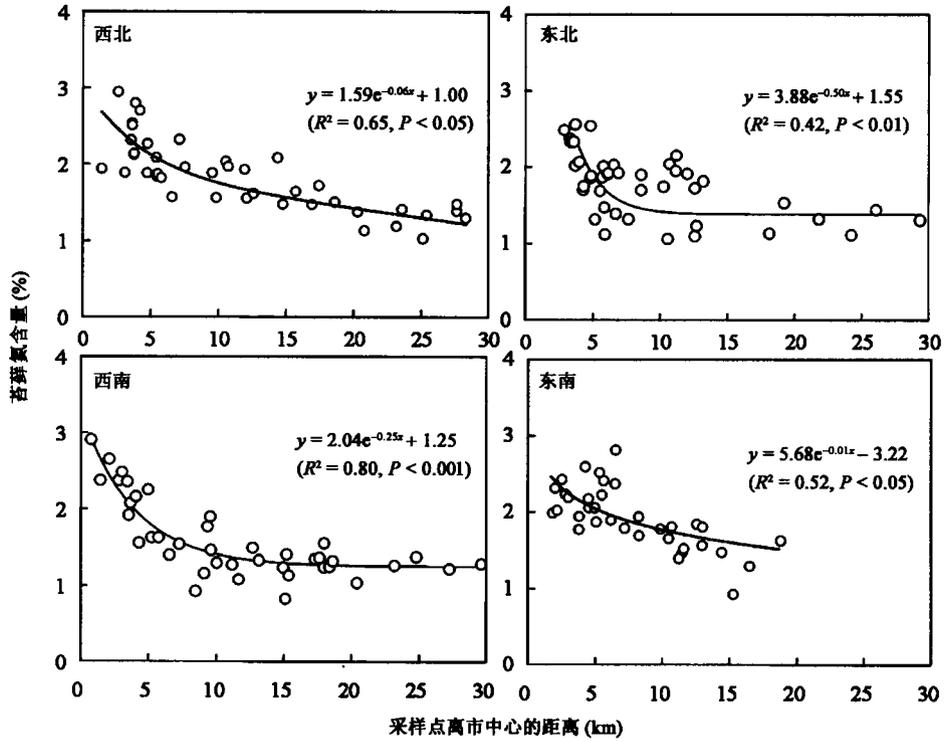


图 3 贵阳市区往外(30 km)不同方向的石生苔藓氮含量的空间变化

Fig. 3 Spatial variations of tissue N in epilithic mosses at different directions away from Guiyang urban (30km)

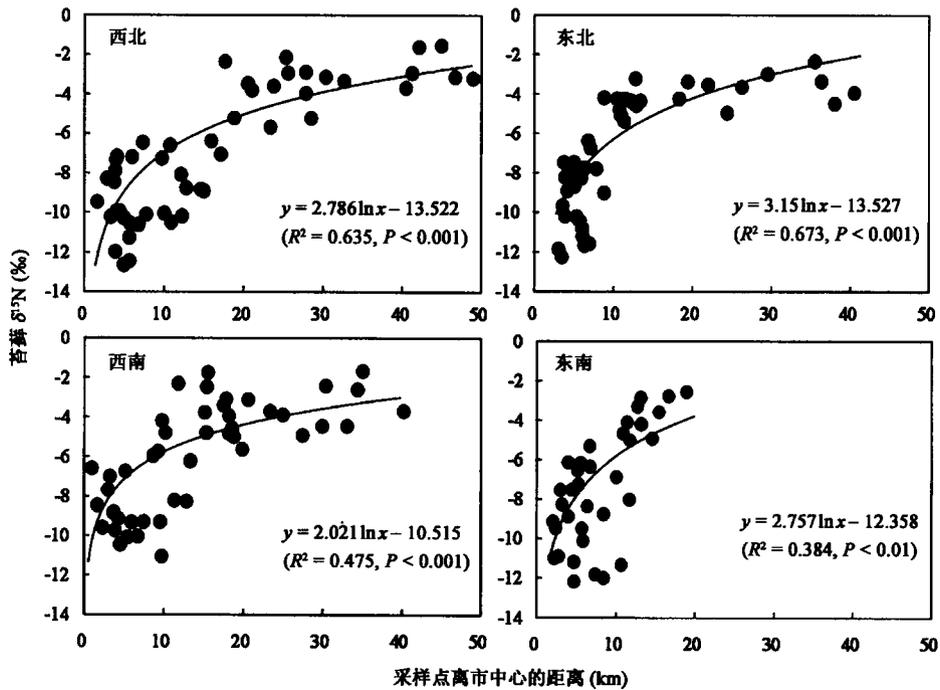


图 4 贵阳市区到农村地区不同方向的石生苔藓氮同位素的空间变化

Fig. 4 Spatial variations of $\delta^{15}N$ in epilithic mosses at different directions from urban to rural areas in Guiyang

反,地形阻隔严重、植被覆盖较好(对城市铵的吸收增强)、城市化程度低而农业活动较高的上风向,苔藓氮含量和 $\delta^{15}N$ 的变化梯度较大。贵阳地区全年较多风向为北偏东,导致较多的城市铵($\delta^{15}N$ 较负)向

西南方向迁移,这可能是西南方向苔藓氮含量和 $\delta^{15}N$ 变化相对平缓的主要原因,相反,东北方向苔藓氮含量和 $\delta^{15}N$ 的变化梯度较大可能主要因为城市铵往上风向的扩散迁移相对较少。Harrison *et al.* [18]

曾对比了养殖场上风向和下风向的苔藓 $\delta^{15}\text{N}$ 来反映点源氨在风向作用下的迁移尺度,发现疣拟垂枝藓 (*Rhytididelpus triquetrus*) 和灰藓 (*Hypnum cupressiforme*) $\delta^{15}\text{N}$ 值从上风向(分别为 -6.8% 和 -8.8%) 沿风向靠近养殖场而降低(分别降至 -9.3% 和 -11.5%),到下风向 276 m 处苔藓 $\delta^{15}\text{N}$ 升高到上风向背景值。

3.3 农业铵的沉降模式

苔藓 $\delta^{15}\text{N}$ 从市区(半径约为 5 km)往外随距离明显升高,在 15 km 以外,每 5 km 平均值变化为 $-3.83\% \sim -2.60\%$,其 $\delta^{15}\text{N}$ 比值主要反映了农业氨源($\delta^{15}\text{NH}_3 = -5\% \sim 0\%$ ^[12-13])的影响^[11]。由于农业氨源是面源^[26],因此,离开市区之后苔藓 $\delta^{15}\text{N}$ 基本保持平稳(图 2b)。在 25 km 以外的地区,可能由于农业活动增强^[26],苔藓氮含量略有升高,但与距离没有相关性($y = 0.012x + 1.16$),反映农业铵沉降的变化较小。

3.4 城市铵和农业铵的分布

基于上述关于贵阳地区两种主要大气氮源沉降分布的详细分析,可以根据苔藓氮含量和 $\delta^{15}\text{N}$ 随距离的变化关系,建立贵阳地区总铵沉降(主要包括城市铵和农业铵)的定性模式。

从市区往外,苔藓氮含量随距离递减的函数为 $y = 1.5e^{-0.13x} + 1.26$,公式中,变量 $1.5e^{-0.13x}$ 反映了城市铵随距离的变化,而常量 1.26 代表了不受市区铵沉降影响的苔藓氮含量(图 2a)。运用极限法,当距离 x 趋近于 41 km 时,变量 $1.5e^{-0.13x}$ 趋近于 0,苔藓氮含量 y 趋近于不受城市铵影响的苔藓氮含量 1.26%。因此,可以判断,贵阳城市铵的影响范围小于 41 km,在 41 km 以外的地区,大气氮沉降中已经没有城市来源的铵。

目前已经有少量研究建立了苔藓 $\delta^{15}\text{N}$ 与大气沉降中 NH_4/NO_x 比值的变化关系,表明苔藓氮同位素能够响应不同氮源在大气氮沉降中所占的比例^[9-11]。本研究中,从市区到农村地区,苔藓从主要受市区铵沉降影响逐渐变为受农业铵沉降的影响,据苔藓氮同位素随距离的变化函数 $y = 2.54 \ln x - 12.23$ (图 2b),当距离 x 趋近于 17.2 km 时,苔藓 $\delta^{15}\text{N}$ 趋近于农业氨源的 $\delta^{15}\text{N}$ 值范围($> -5\%$),并随距离增大完全进入农业铵的 $\delta^{15}\text{N}$ 范畴($-5\% \sim 0\%$ ^[12-13]),脱离城市铵的 $\delta^{15}\text{N}$ 范畴。因此,可以判断,在 17.2 km 以外的地区,城市铵对苔藓的贡献低

于农业铵,苔藓主要受农业铵的影响,这一结果表明 $\delta^{15}\text{N}$ 方法不仅可以识别苔藓生长地大气氮沉降的主要来源,而且可以判断主要大气氮源的空间变化及其对大气氮沉降的贡献程度。

4 结论

本研究基于苔藓氮含量和 $\delta^{15}\text{N}$ 随距离变化的证据,探讨了贵阳地区两种主要大气氮源(城市铵和农业铵)的沉降机制与分布,主要结论如下。

(1) 从贵阳城市往外苔藓氮含量随距离指数降低,而 $\delta^{15}\text{N}$ 随距离对数升高,揭示了城市来源的大气铵向周边地区的扩散迁移呈指数降低的变化规律,该规律与其他点状氨源的扩散迁移机制和水平传输规律相同,表明贵阳城市氨释放可以视为贵阳地区的一个点源,该结论也深化了贵阳城市大气氮沉降以铵沉降为主的认识。

(2) 氨的大气寿命和滞留时间非常短是导致城市铵的沉降呈现指数降低的主要原因。而从市区往外不同方向苔藓氮含量和 $\delta^{15}\text{N}$ 随距离的变化梯度存在差异,反映了城市铵向周边地区不同方向的传输具有非均一性,其原因可能与贵阳地区不同方向的地形条件差异、地表植被状况、风向、城市化程度不同等因素有关。

(3) 根据苔藓 $\delta^{15}\text{N}$ 随距离变化的函数关系判断,在 17.2 km 以内的地区,苔藓 $\delta^{15}\text{N}$ 主要受城市铵的控制,大气氮沉降以城市铵为主,而在 17.2 km 以外,城市铵沉降低于农业铵沉降,苔藓主要受农业铵的影响。此外,苔藓氮含量随距离变化的函数关系反映了城市铵的影响范围总体不超过 41 km,41 km 以外的农村地区基本不受城市铵的影响。

感谢河北师范大学生命科学学院李琳博士对本研究样品收集和鉴定等方面的建议和帮助。

参考文献(References):

- [1] Galloway J N, Cowling E B. 活性氮和世界: 200 年的变化[J]. *Ambio - 人类环境杂志*, 2002, 31(2): 64 - 71.
Galloway J N, Cowling E B. Reactive nitrogen and the world: 200 years of change[J]. *Ambio - A J Human Environ*, 2002, 31(2): 64 - 71 (in Chinese with English abstract).
- [2] Zhu Wei-xing, Dillard N D, Grimm N B. Urban nitrogen biogeochemistry: Status and processes in green retention basins [J]. *Biogeochemistry*, 2005, 71(2): 177 - 196.
- [3] Xiao Hua-yun, Liu Cong-qiang. Chemical characteristics of water-soluble components in TSP over Guiyang, SW China, 2003 [J].

- Atmos Environ, 2004, 38(37): 6297 - 6306.
- [4] 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]. Environ Pollut, 1995, 88(2): 193 - 205.
- [5] Pitcairn C E R, Fowler D, Leith I D, Sheppard L J, Sutton M A, Kennedy V, Okello E. Bioindicators of enhanced nitrogen deposition [J]. Environ Pollut, 2003, 126(3): 353 - 361.
- [6] Liu Xue-yan, Xiao Hua-yun, Liu Cong-qiang, Li You-yi, Xiao Hong-wei. Stable carbon and nitrogen isotopes of the moss *Haplocladium microphyllum* in an urban and a background area (SW China): The role of environmental conditions and atmospheric nitrogen deposition [J]. Atmos Environ, 2008, 42(21): 5413 - 5423. doi: 10.1016/j.atmosenv.2008.02.038
- [7] Pearson J, Wells D M, Sellar K J, Bennett A, Soares A, Woodall J, Ingrouille M J. Traffic exposure increases natural ^{15}N and heavy metal concentrations in mosses [J]. New Phytologist, 2000, 147(2): 317 - 326. DOI: 10.1046/j.1469-8137.2000.00702.x
- [8] 刘学炎, 肖化云, 刘丛强, 李友谊. 碳氮稳定同位素指示苔藓生境特征以及树冠对大气氮沉降的吸收 [J]. 地球化学, 2007, 36(3): 286 - 294.
- Liu Xue-yan, Xiao Hua-yun, Liu Cong-qiang, Li You-yi. $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ of moss (*Haplocladium microphyllum* (Hedw.) Broth) for indicating habitats difference and canopy retention on atmospheric nitrogen deposition [J]. Geochimica, 2007, 36(3): 286 - 294 (in Chinese with English abstract).
- [9] Solga A, Burkhardt J, Zechmeister H G, Frahm J P. 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]. Environ Pollut, 2005, 134(3): 465 - 473.
- [10] Bragazza L, Limpens J, Gerdol R, Grosvernier P, Hájek M, Hájek T, Hajkova P, Hansen I, Iacumin P, Kutnar L, Rydin H, Tahvanainen T. Nitrogen concentration and $\delta^{15}\text{N}$ signature of ombrotrophic *Sphagnum* mosses at different N deposition levels in Europe [J]. Global Change Biol, 2005, 11(1): 106 - 114.
- [11] 刘学炎, 肖化云, 刘丛强, 李友谊, 李琳. 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 [J]. 环境科学, 2008, 29(7): 1785 - 1790.
- Liu Xue-yan, Xiao Hua-yun, Liu Cong-qiang, Li You-yi, Li Lin. Nitrogen concentration and nitrogen isotope in epilithic mosses for indicating the spatial variation and sources of atmospheric nitrogen deposition at Guiyang area [J]. Environ Sci, 2008, 29(7): 1785 - 1790 (in Chinese with English abstract).
- [12] Heaton T H E. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: A review [J]. Chem Geol, 1986, 59(1): 87 - 102.
- [13] 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.
- [14] 贵阳市环境保护局. 2005 年贵阳市环境状况公报 [R]. 贵阳: 贵阳市环境保护局, 2006.
- Guiyang Municipal Environmental Protection Bureau. Bulletin of environmental conditions of 2005 in Guiyang [R]. Guiyang: Guiyang Municipal Environmental Protection Bureau, 2006 (in Chinese).
- [15] Carslaw D C, Carslaw N. Detecting and characterising small changes in urban nitrogen dioxide concentrations [J]. Atmos Environ, 2007, 41(22): 4723 - 4733.
- [16] 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, 32(3): 248 - 254.
- Xiao Hua-yun, Liu Cong-qiang, Li Si-liang. Geochemical characteristics of sulfur and nitrogen isotopic compositions in rains of Guiyang in summer [J]. Geochimica, 2003, 32(3): 248 - 254 (in Chinese with English abstract).
- [17] Pitcairn C E R, Leith I D, Sheppard L J, Sutton M A, Fowler D, Munro R C, Tang S, Wilson D. The relationship between nitrogen deposition, species composition and foliar nitrogen concentrations in woodland flora in the vicinity of livestock farms [J]. Environ Pollut, 1998, 102(1, suppl 1): 41 - 48.
- [18] Harrison A F, Sleep D, Pearson J, Woodall J. Trends in ^{15}N signatures of nitrogen depositions a long woodland transects from a chicken farm and a motorway as indicated by vegetation and soil analyses [R]. Progress Report to the Department of the Environment, DETR Contract No EPG1/3/52, London, UK, 1999.
- [19] Pitcairn C E R, Leith I D, Sheppard L J, van Dijk N, Tang Y S, Wolseley P, James P, Sutton M A. Appendix I. Field inter-comparison of different bio-indicator methods to assess the impacts of atmospheric nitrogen deposition [R] // Sutton M A, Pitcairn C E R, Whitfield C P. Bioindicator and biomonitoring methods for assessing the effects of atmospheric nitrogen on statutory nature conservation sites. JNCC: JNCC Report Series: Report 356 (Report for contract F90-01-535), 2004, 141 - 181.
- [20] Skinner R A, Ineson P, Jones H, Sleep D, Leith I D, Sheppard L J. Heathland vegetation as a bio-monitor for nitrogen deposition and source attribution using $\delta^{15}\text{N}$ values [J]. Atmos Environ, 2006, 40(3): 498 - 507.
- [21] Warneck P. Chemistry of the Natural Atmosphere [M]. New York: Academic Press, 1988: 757p.
- [22] Erisman J W, Vermetten A W M, Pinksterboer E F, Asman W A M, Wajjers-Ypelaan A, Slanina J. Atmospheric ammonia: Distribution, equilibrium with aerosols and conversion rate to ammonium [C] // Asman W A M, Diederens S. Ammonia and Acidification. Proc Conf Bilthoven, RIVM, Bilthoven, The Netherlands, 1987: 59 - 71.
- [23] Asman W A H, Pinksterboer E F, Maas H F M, Erisman J W, Wajjers-Ypelaan A, Slanina J, Horst T W. Gradients of the ammonia concentration in a nature reserve: Model results and measurements [J]. Atmos Environ, 1989, 23(10): 2259 - 2265.
- [24] Pitcairn C E R, Skiba U M, Sutton M A, Fowler D, Munro R, Kennedy V. Defining the spatial impacts of poultry farm ammonia emissions on species composition of adjacent woodland groundflora using Ellenberg Nitrogen Index, nitrous oxide and nitric oxide emissions and foliar nitrogen as marker variables [J]. Environ Pollut, 2002, 119(1): 9 - 21.
- [25] Asman W A H, van Jaarsveld J A. A variable-resolution transport model applied for NH_3 in Europe [J]. Atmos Environ, 1992, 26A(3): 445 - 464.
- [26] McGinn S M, Janzen H H. Ammonia sources in agriculture and their measurement [J]. Can J Soil Sci, 1998, 78(1): 139 - 148.