

喀斯特洼地湿沉降氮形态及硝酸盐同位素组成的垂向分布特征

曾杰^{1,2,3} 王忠军² 岳甫均^{2,4*} 李思亮⁵ 吴起鑫^{1*} 刘涛泽² 司霞莉⁵

(¹贵州大学国土资源部喀斯特环境与地质灾害重点实验室, 贵阳 550025; ²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 550081; ³中国科学院普定喀斯特生态系统观测研究站, 贵州安顺 562100; ⁴University of Glasgow, Glasgow G12 8QQ, Scotland, UK; ⁵天津大学表层地球系统科学研究院, 天津 300072)

摘要 为探明喀斯特洼地湿沉降中氮形态及硝酸盐同位素组成的垂向分布特征, 于2015年雨季(5—8月)采集了贵州省普定县的典型喀斯特农业洼地湿沉降样品, 对样品中各形态氮的浓度和硝酸盐同位素组成进行了分析。结果表明, 湿沉降对洼地排放的铵态氮具有较强的捕获效应, 湿沉降中有机氮的来源与农业活动密切相关。湿沉降中硝态氮浓度垂向差异性不大, 但其同位素组成表明较多土壤释放氮氧化物的贡献。雨季喀斯特洼地湿沉降的氮主要形态为 NH_4^+-N , 各形态氮浓度的垂向差异表现为洼地的 NH_4^+-N 和DTN的浓度普遍高于山顶, 5—7月洼地的DON浓度高于山顶, 8月洼地的DON浓度低于山顶。山顶降雨中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值为 $-4.8\% \pm 2.3\%$, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 为 $58.1\% \pm 7.6\%$; 洼地降雨中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值为 $-7.3\% \pm 3.3\%$, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值为 $57.3\% \pm 6.6\%$ 。山顶的硝酸盐同位素组成较洼地偏正, 这与农田释放的 NO_x 贡献及其扩散过程中可能发生的分馏作用有关。 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值的月际变化特征表明, 在不同月份各 NO_x 源对雨水硝酸盐的贡献存在差异。

关键词 喀斯特; 洼地; 氮捕获; 硝酸盐同位素; 湿沉降

Vertical distribution of nitrogen species and nitrate isotopic composition in wet deposition in karst depression. ZENG Jie^{1,2,3}, WANG Zhong-jun², YUE Fu-jun^{2,4*}, LI Si-liang⁵, WU Qi-xin^{1*}, LIU Tao-ze², SI Xia-li⁵ (¹Key Laboratory of Karst Environment and Geohazard, Ministry of Land and Resources, Guizhou University, Guiyang 550025, China; ²State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; ³Puding Karst Ecosystem Research Station, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Anshun 562100, Guizhou, China; ⁴University of Glasgow, Glasgow G12 8QQ, Scotland, UK; ⁵Institute of Surface-Earth System Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China).

Abstract: To understand the vertical distribution of nitrogen species and nitrate isotopic composition in wet deposition in karst depression, we collected wet deposition samples within a typical karst agricultural depression in the rainy season (May to August 2015) in Puding County, Guizhou Province. The concentration of nitrogen species and nitrate isotopic composition were examined. The results showed that there was a stronger capture effect on the ammonium released from the depression in wet deposition. The source of dissolved organic nitrogen was closely related to agricultural activities. There was no obvious vertical variation of nitrate concentration, but its isotopic composition presented high contribution of NO_x released from soil. The main nitrogen species in wet deposition of karst depression was NH_4^+-N during the rainy season. There was vertical variation of nitrogen species, in that the NH_4^+-N and DTN in depression were generally higher

国家自然科学基金中英重大国际合作项目(41571130072)、贵州大学研究生创新基金项目(研理工2017050)和国家自然科学基金项目(41403105)资助。

收稿日期: 2018-03-03 接受日期: 2018-06-05

* 通讯作者 E-mail: yuefujun@vip.skleg.cn

than that in the mountain top. DON concentration of depression was higher than that from the mountain top from May to July, but lower than that from the mountain top in August. The $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ values were $-4.8\text{‰}\pm 2.3\text{‰}$ and $58.1\text{‰}\pm 7.6\text{‰}$ in the mountain top, respectively, and were $-7.3\text{‰}\pm 3.3\text{‰}$ and $57.3\text{‰}\pm 6.6\text{‰}$ in depression. Nitrate isotopic composition in mountain top was relatively higher than that in depression, which was related to both the contribution of NO_x released from cropland and the possible fractionation in the diffusion process. Monthly variation of $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ value indicated that the contribution of each NO_x source to the nitrate in rainwater was changed monthly.

Key words: karst; depression; nitrogen capture; nitrate isotope; wet deposition.

自从合成氨工艺问世以来,惰性 N_2 经化学工艺大量地转化为生物可利用的活性氮化合物 N_i (宋欢欢等 2014a)。加上化石燃料、生物燃烧、土壤释放以及家畜粪便挥发等过程,氮素在水、土、气和生物等圈层中的平衡被打破 (Galloway *et al.*, 1995), 人类活动对陆地生态系统氮循环的影响逐渐显现 (Erisman *et al.*, 2008)。大气氮沉降是氮的生物地球化学循环中的重要一环 (刘丛强, 2007), 大量活性氮素进入大气, 在气候条件的作用下进行一定距离的迁移输送 (Asman *et al.*, 1992), 受到重力、降雨等作用以干、湿沉降的形式沉降到地表 (Sirois *et al.*, 2010)。这些氮素一部分被地表植物吸收利用, 一部分被地表土壤生态系统所固持 (刘丛强, 2009; 黄昌勇等 2010), 还有部分氮素直接进入地表水体或随着降雨产生的壤中流而进入到地表和地下径流中, 进而引起一系列的潜在环境风险。

随着活性氮排放量的逐年升高 (Galloway *et al.*, 2008), 大气氮沉降也受到越来越多的关注。中国是全球氮沉降三大分布区之一, 学者对大气氮沉降展开了大量的研究, 从不同生态系统 (王体健等, 2008; 崔学明等 2009; 陈浩等 2012)、不同时间尺度 (陈能汪等 2008; 郑祥洲等 2012) 以及不同空间尺度 (宋欢欢等, 2014b; 郝卓等, 2015; 顾峰雪等, 2016) 研究了氮沉降的浓度、氮沉降量以及氮沉降的影响因素。

我国西南喀斯特地区由于其特殊的地质背景, 岩溶作用强烈, 地下与地表径流经喀斯特落水洞等相互连接, 使得地表物质在降水作用下于地下与地表径流间迅速运移, 从而造成水环境的污染, 生态环境极具脆弱性和敏感性 (刘丛强, 2007; 熊康宁等, 2015)。降水作为水土流失和物质运移的驱动力, 加速了喀斯特地表营养元素的流失, 同时又以湿沉降的形式补给地表生态系统。因此, 湿沉降过程对于喀斯特地区各圈层界面物质交换意义重大, 既改

变着系统功能, 又不断冲击着水、土、气、生等环境。氮作为重要的生命元素, 其在湿沉降中的含量及赋存形态直接影响着喀斯特地区生态系统的结构和功能。我国学者对喀斯特地区氮的湿沉降过程开展了广泛的研究, 探讨了湿沉降中氮的形态、含量, 分析了氮的来源及其贡献率等 (Xiao *et al.*, 2002; 吴起鑫等 2011; 肖红伟等 2012; Liu *et al.*, 2017)。但对于大气下垫面因素影响下的氮沉降还鲜有研究, 尤其是洼地、峰丛、丘陵等地貌因素影响下的氮湿沉降及其同位素组成的垂向分布特征还未见报道。因此, 本研究以贵州省普定县后寨河流域的典型喀斯特农业洼地为研究区, 通过对农业施肥活动集中的雨季氮湿沉降样品分析, 对洼地地貌所导致的氮湿沉降浓度及硝酸盐同位素组成的垂向差异进行对比。为西南喀斯特地区更大尺度的大气氮沉降及其估算提供一定参考, 进而对喀斯特地区氮的生物地球化学循环过程研究提供理论基础。

1 研究地区与研究方法

1.1 研究区概况

研究区所选的喀斯特水稻田洼地区域位于贵州省普定县以南的后寨河流域支流灯盏河上游下坝村农业区。该地区气候类型属亚热带季风湿润气候, 年平均气温 $15.1\text{ }^\circ\text{C}$, 历年均降雨量 1246.1 mm , 年均蒸发量 920 mm , 且全年降雨的 80% 以上集中在 5—10 月, 6—7 月的降雨量最高 (陈洪元等 2005; 吴起鑫等 2011; 曾杰等 2017; Yue *et al.*, 2018)。区域内土壤薄瘠, 地表出露有大量的二叠系和三叠系的灰岩、云岩等碳酸盐岩, 属典型的喀斯特岩溶区。下坝农业洼地位于流域东北处, 该洼地三面环山, 且流域内海拔最高的天龙山也坐落于此, 仅西南方向开阔, 灯盏河上游至此流出。洼地总面积约 1.5 km^2 , 洼地内全部是农田, 无居民住户, 农作区外有一小型畜禽养殖场, 主要农作物是水稻、油菜等, 间或有种植玉

米,其中洼地雨季(5—8月)主要种植水稻,山脚大多开垦种植玉米,5月为小面积的水稻育苗期,雨季的施肥活动由此开始,6月为大面积的水稻插秧期,施肥追肥活动最强,7、8月基本无施肥追肥活动。

1.2 样品采集

两个采样点分别位于环绕洼地海拔最高的天龙山顶(105°45′49″ E, 26°14′45″ N, 海拔1550 m)及下坝农业区洼地(105°45′29″ E, 26°15′06″ N, 海拔1290 m)。从2015年5—8月,共收集38个降雨样品,山顶和洼地各19个,每场降雨发生前将经过纯净水反复冲洗后的聚乙烯采样桶置于天龙山顶及洼地谷底水泵房顶处进行收集,采样桶附近相对空旷,上无覆盖物遮挡。雨水样品用0.45 μm的醋酸纤维素膜过滤,装于事先洗净烘干的聚乙烯瓶中冷藏保存待测。

1.3 样品的处理与测试

样品的分析测试在中国科学院地球化学研究所进行,测试指标包括硝态氮(NO_3^- -N)、亚硝态氮(NO_2^- -N)、铵态氮(NH_4^+ -N)、溶解性总氮(DTN)以及 $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- 、 $\delta^{18}\text{O}$ - NO_3^- 。使用荷兰Skalar SAN++连续流动分析仪测定各形态氮的浓度,其中, NO_3^- -N用铜镉柱还原法测定,检出限 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; NO_2^- -N用磺胺盐酸奈乙二胺法测定,检出限 $1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; NH_4^+ -N用次溴酸钠氧化法测定,检出限 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; DTN经紫外消解过硫酸钾氧化后,利用铜镉柱还原法测定,检出限 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。利用反硝化细菌法将样品中的 NO_3^- -N转化为 N_2O 后,使用连续流气体同位素质谱仪(Trace Gas Pre-concentrator-Isoprime)测试 N_2O 同位素组成,从而得到样品的 $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- 、 $\delta^{18}\text{O}$ - NO_3^- (岳甫均等2012)。

1.4 数据分析与处理

DON为DTN减去 NO_3^- -N和 NH_4^+ -N,其中由于 NO_2^- -N的绝对含量极低,最高浓度仅为 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,且占DTN的比重均值为0.65%,因此,本研究对氮湿沉降中的亚硝态氮不予讨论。雨水中 NO_3^- -N、 NH_4^+ -N、DTN和DON的月平均质量浓度用雨量加权平均值表示,降雨量数据来自于中国天气网-普定县的24 h降水数据,具体计算公式为:

$$C = \frac{\sum C_i P_i}{\sum P_i}$$

式中: C 为各形态氮的月平均质量浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); i 为各月第 i 次降雨; C_i 为第 i 次降雨样品中的各形态

氮的质量浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); P_i 为第 i 次降雨的降雨量(mm)。

采用Excel 2010及Origin 8.1软件对数据进行处理及作图。

2 结果与分析

2.1 雨季洼地湿沉降氮浓度特征及其月际变化

2.1.1 湿沉降氮形态特征 由图1可知,洼地与山顶的氮湿沉降形态均以 NH_4^+ -N为主。洼地样品,氮湿沉降形态以 NH_4^+ -N所占比例较高,也有部分点的DON所占比例较高, NO_3^- -N所占比例较低。山顶样品, NH_4^+ -N在DTN中的占比为 $51.0\% \pm 16.0\%$; DON占比为 $23.2\% \pm 18.8\%$; NO_3^- -N占比为 $25.8\% \pm 16.3\%$ 。洼地的样品较山顶样品略有不同, NH_4^+ -N在DTN中的占比为 $62.1\% \pm 19.6\%$,较山顶高; DON与 NO_3^- -N占比分别为 $14.8\% \pm 16.1\%$ 和 $23.0\% \pm 12.7\%$,较山顶略低。

2.1.2 山顶与洼地湿沉降氮浓度差异 山顶和洼地降雨样品中的各形态氮浓度存在不同的垂向差异,主要表现为洼地的 NH_4^+ -N和DTN的浓度普遍高于山顶, DON的差异表现为5—7月洼地浓度高,8月山顶浓度高, NO_3^- -N浓度的垂向差异未见明显规律(图2)。从各形态氮浓度的分布来看,山顶的 NO_3^- -N浓度主要在 $0.00 \sim 0.40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($0.22 \pm 0.16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Mean \pm STD)与洼地的 NO_3^- -N浓度范围类似,但均值低于洼地($0.32 \pm 0.26 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$);山顶的 NH_4^+ -N浓度主要在 $0.00 \sim 0.80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($0.45 \pm 0.27 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),洼地($0.79 \pm 0.39 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)高于山顶,主要分布在 $0.40 \sim 1.20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;山顶和洼地的DON

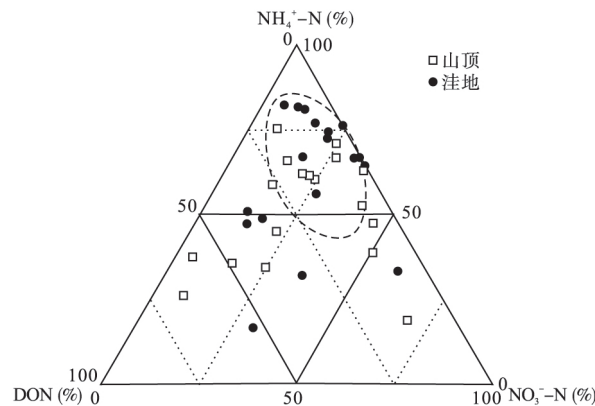


图1 山顶和洼地降雨氮素组成三角图

Fig.1 Ternary diagram of N compositions in rainwater at mountain top and depression

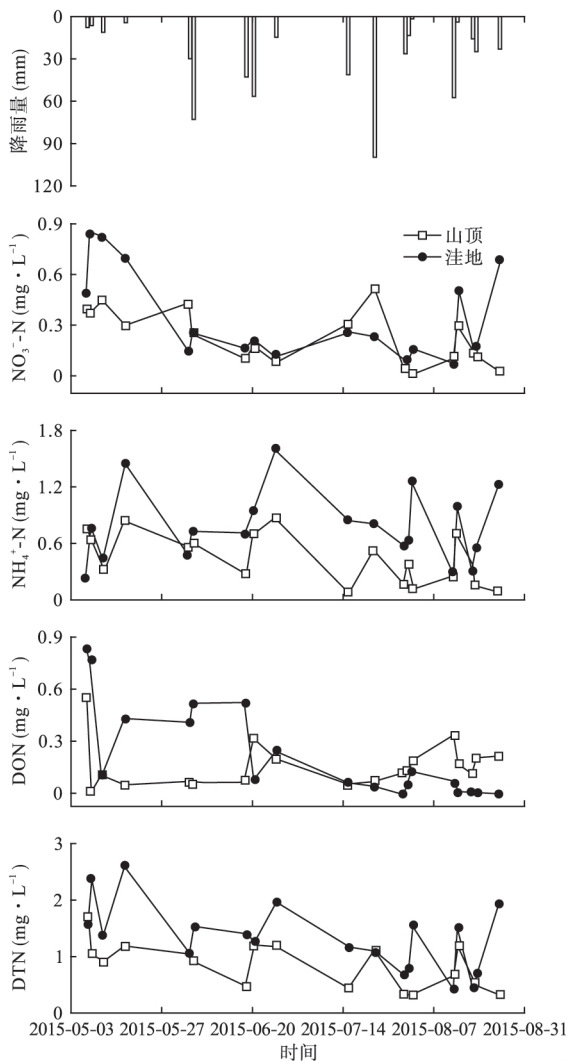


图2 山顶和洼地氮湿沉降浓度差异
Fig.2 Variation of nitrogen concentration in wet deposition at mountain top and depression

浓度主要分布在 0.00 ~ 0.40 mg · L⁻¹, 均值分别为 (0.16±0.13) 和 (0.23±0.27) mg · L⁻¹。

2.1.3 湿沉降氮浓度月际变化特征 由图 3 可知, 在不同月份的施肥活动强度差异、降雨量差异等的共同影响下, 山顶的降雨样品中 DTN、NH₄⁺-N 的月平均浓度均呈现出下降的趋势, 而 NO₃⁻-N 和 DON 的浓度则表现出不同程度的波动。其中 5 月, 各形态的氮浓度最高, DTN、NO₃⁻-N、NH₄⁺-N 和 DON 的浓度分别为 1.17、0.39、0.59 和 0.19 mg · L⁻¹; 在洼地的样品中, DTN 和 DON 的月平均浓度呈现出下降的趋势, NO₃⁻-N 和 NH₄⁺-N 浓度在月际变化上分别表现为先下降后上升和先上升后下降的趋势, DTN、NO₃⁻-N 和 DON 的浓度在 5 月最高, 分别为 1.81、0.72 和 0.48 mg · L⁻¹, NH₄⁺-N 浓度最大值则出现在 6 月, 为 0.61 mg · L⁻¹。

2.2 雨季洼地湿沉降硝酸盐同位素组成及其月际变化

2.2.1 硝酸盐 N、O 同位素组成 如表 1 所示, 山顶降雨中 δ¹⁵N-NO₃⁻ 值范围为 -8.2‰ ~ -0.2‰, 均值 -4.8‰±2.3‰ (n = 14), δ¹⁸O-NO₃⁻ 值范围为 47.6‰ ~ 72.9‰, 均值 58.1‰±7.6‰ (n = 14); 洼地降雨中 δ¹⁵N-NO₃⁻ 值范围为 -11.6‰ ~ -2.0‰, 均值 -7.3‰±3.3‰ (n = 13), δ¹⁸O-NO₃⁻ 值范围为 46.4‰ ~ 69.7‰, 均值 57.3‰±6.6‰ (n = 13)。总体上来看, 山顶样品的 δ¹⁵N-NO₃⁻ 值较贵阳等喀斯特城市地区雨水 (-8.3‰ ~ 3.0‰, 均值 -1.9‰±3.0‰, n = 44) 要偏负 (Liu et al., 2017), 但与九龙江流域等非城市地区的 δ¹⁵N-NO₃⁻ (-7.5‰ ~ -0.3‰, 均值 -3.6‰±2.2‰,

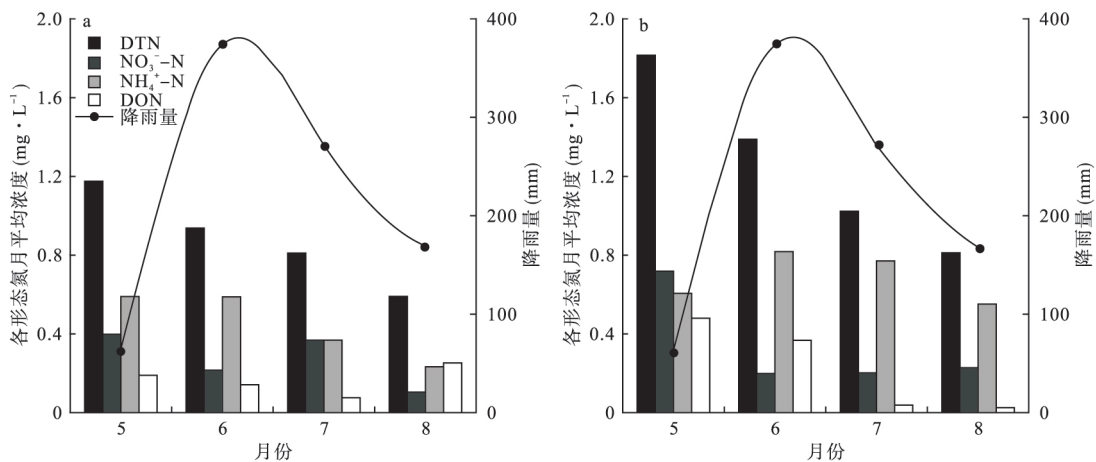


图3 山顶 (a) 和洼地 (b) 各形态氮加权平均浓度月际变化
Fig.3 Monthly variation of volume-weighted mean concentration of nitrogenous species at mountain top (a) and depression (b)

表1 山顶和洼地降雨 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值统计结果 (%)

Table 1 Statistical of dual nitrate isotopes in rainfall at mountain top and depression

	山顶		洼地	
	$\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$	$\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$	$\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$	$\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$
最小值	-8.2	47.6	-11.6	46.4
最大值	-0.2	72.9	-2.0	69.7
平均值	-4.8	58.1	-7.3	57.3
标准偏差	2.3	7.6	3.3	6.6

$n = 7$) 相近(陈能汪等, 2008); 洼地样品的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值较山顶更为偏负。

2.2.2 湿沉降 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值的月际变化特征 由图4可知, 山顶和洼地的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值在月际变化上仍表现为山顶比洼地偏正, 且二者呈现出相同的变化趋势, 即 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值由5—6月先表现为下降的趋势, 6月以后表现为上升趋势。这表明在不同月份, $\delta^{15}\text{N}$ 值偏负的微生物作用 NO_x 源对雨水中硝酸盐的贡献率发生了变化。在5—6月, 耕作期施肥活动的开始, 造成了农田 NO_x 的突然释放, 对雨水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值产生了一个较负的影响, 使得6月的雨水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值最低。6月以后, 随着施肥活动强度以及微生物作用的减弱, 农田释放的 NO_x 对雨水硝酸盐的贡献减小, 到6、7、8月 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值又有了上升的趋势。相关研究也表明, 不同来源的 NO_x 对降雨中硝酸盐的贡献率有明显的冷、暖季差异(Liu *et al.* 2017), 因此不同 NO_x 源对雨水中硝酸盐的贡献率及其月际变化的定量分析, 还有待开展更深入的研究。

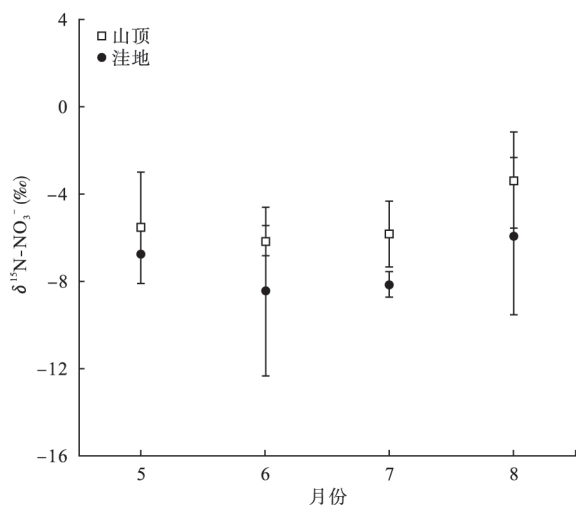


图4 山顶和洼地降雨 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值月际变化
Fig.4 Monthly variation of $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ value in rainfall at mountain top and depression

3 讨论

3.1 湿沉降氮浓度的垂向差异及其影响因素

通常雨水中铵态氮主要来源于大气 $\text{NH}_3(\text{g})$ 的溶解, 而大气 $\text{NH}_3(\text{g})$ 主要来源于畜禽养殖、农业活动与生物燃烧等的挥发。本研究的喀斯特洼地中无居民住户, 雨季也非秸秆燃烧频繁的季节, 不存在生物燃烧所产生的 NH_3 来源, 其主要来源于农业生产过程中的化肥施用过程及动物粪肥挥发释放。 NH_3 与 NH_4^+ 等水溶性氮主要在对流层进行扩散, 扩散距离较短(宋欢欢等, 2014a), 一般在较短时间内随雨水形成氮的湿沉降。前文已证实, NH_4^+-N 在洼地氮沉降中占据了主导地位, 山顶和洼地中 NH_4^+-N 浓度存在一个较为明显的垂向差异(图2, $P < 0.01$)。这可能是由于洼地底部至山顶的垂向区间内空气对流运动相对较弱, 尤其是洼地内空气的水平扩散比洼地外要弱。施入农田的氮肥通过挥发作用以氨气等形态进入空气后, 在较弱的水平扩散条件下, 在洼地底部形成了一个浓度高值区(何曦等, 2017), 使得氨气还未在对流层中充分扩散, 便被雨季频繁的降雨所捕获, 从空气中洗脱后以 NH_4^+-N 的形式重新进入到地表(图5), 被植物或农作物二次吸收掉一部分之后, 剩余部分被带负电的土壤胶体表面所吸附固持在土壤中(刘丛强, 2009; 黄昌勇等, 2010), 还有少量的 NH_4^+-N 被降雨淋滤形成的壤中流带入径流系统中。与 NH_4^+-N 相比, 湿沉降对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的捕获效应不明显, 使得 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度的垂向差异未见明显规律。

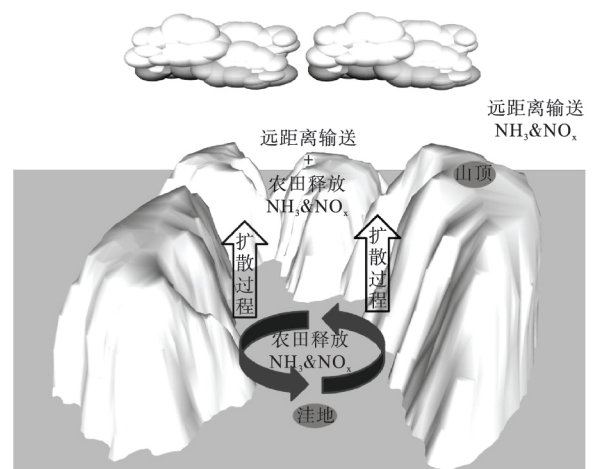


图5 洼地氮循环示意图
Fig.5 Conceptual chart of nitrogen cycle in karst depression

一般而言,大气湿沉降中的 DON 是各种化合物复杂反应的产物,可分为两个典型的反应模式(Lee *et al.* 2012):(1)由 NO_x 和 VOCs 的气相反应生成的有机硝酸盐和(2)生物燃烧和农业地区释放的氨基酸、尿素和胺等。本研究的洼地属农业区,缺乏 VOCs 生成有机硝酸盐的底物,主要的 DON 来源于尿素的挥发和植物释放的氨基酸。施肥活动最强的 5—6 月,尿素的挥发量较高,在洼地内扩散过程中被雨水所淋洗下来,7 月以后,施肥活动逐渐减弱,氮肥的挥发量也随之降低,使得洼地的 DON 浓度在 5—7 月较 8 月要高(图 2,图 3b)。此外,采样期间特别是 5—7 月植物生长最为旺盛,洼地内种植的水稻等作物也处于快速增长期,此时植物生长过程中挥发的氨基酸等有机物相对于 8 月要多(章炎麟等 2011),并在洼地内蓄积进而被降雨所淋洗下来,从而使得 5—7 月洼地的 DON 浓度较山顶要高;在 8 月,由于水稻进入结穗期,生长过程释放的有机物减少,其对洼地的 DON 贡献也随之降低,山顶则由于山上的灌木等仍处于一个生长活跃期而有相应的有机物来源,使得 8 月洼地的 DON 较山顶更低。因此有机化肥的直接挥发和植物生长过程中氨基酸等的释放可能是 DON 浓度垂向差异的主要原因。DTN 浓度由于主要氮素形态为 NH_4^+-N 也表现出洼地高于山顶的差异。

3.2 湿沉降氮浓度的月际变化影响因素

按研究区的农业活动习惯,5 月小面积的水稻育苗期的施肥活动强度远弱于 6 月大面积的水稻插秧期的施肥活动,而到了 7、8 月施肥活动又逐渐减弱,因此在 5、7 和 8 月由农业活动进入大气进而被降雨淋洗下来的氮素应较 6 月要低,但山顶和洼地的降雨样品中,各形态氮的浓度基本都表现为 5 月高于 6 月(图 3),这主要归因于 5、6 两月降雨量的巨大差异(5、6 月降雨量分别为 60.6 和 373.5 mm),6 月的单月降雨量约为全年降雨量的四分之一,使得雨水中氮素浓度有所降低。7、8 月份则受到施肥强度减弱和降雨量减小的共同作用使得雨水中的氮素进一步降低。不同月份的施肥活动强度差异对降雨中氮素的影响主要体现在了氮沉降量上。洼地样品中的 NH_4^+-N 浓度最大值仍出现在 6 月,表明雨水对强烈施肥活动后的化肥挥发作用及土壤氮化作用释放的氨/铵态氮洗脱作用明显。本研究的洼地湿沉降氮浓度的月际变化趋势相较于我国其他地区的研究有所差异,可能与不同地区的农业生产习惯、

土地覆盖类型和城镇化率有关,这也是影响雨水中氮素浓度绝对值大小的主要原因。

3.3 湿沉降硝酸盐 N、O 同位素的垂向差异

雨水中硝酸盐的同位素组成通常体现的是硝酸盐前体物,即 NO_x 的同位素特征。对比山顶和洼地的硝酸盐 N、O 同位素组成可以看到,山顶的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值整体上都要比洼地偏正(表 1),这与山顶和洼地雨水中的硝态氮前体物来源存在差异有一定关系,也可能与洼地内释放的 NO_x 在扩散过程中发生的分馏作用有关。 NO_x 的主要来源中,煤在燃烧过程产生的 NO_x 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 $19.8\text{‰} \pm 5.2\text{‰}$ (Felix *et al.* 2012);机动车尾气源 NO_x 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 $-2.5\text{‰} \pm 1.5\text{‰}$ (Walters *et al.* 2015);微生物硝化过程会发生 ^{15}N 的亏损,所产生的 NO_x 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值 ($-30.3\text{‰} \pm 9.4\text{‰}$) 较为偏负(Li *et al.* 2008; Felix *et al.* 2014)。在山顶高度以上的大气层中,由于山顶和洼地的水平距离很近,大气中存在的 NO_x 浓度及同位素组成相当。但山顶($-8.2\text{‰} \sim -0.2\text{‰}$)和洼地($-11.6\text{‰} \sim -2.0\text{‰}$)的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值均偏负(表 1),这表明在土壤干湿交替频繁的雨季,洼地农田微生物硝化/反硝化作用所释放的 $\delta^{15}\text{N}$ 值偏负的 NO_x 对雨水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值有显著贡献。洼地的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值较山顶偏负(表 1),表明在洼地至山顶的垂向区间内,土壤微生物作用释放的 NO_x 一方面由于相对较弱的空气对流条件在洼地内蓄积(图 5),另一方面气体分子的轻同位素在扩散过程中易于离开原体系,使体系中的分子富集重同位素,从而导致扩散过程中的同位素分馏(郑永飞等 2000)。在 NO_x 自下而上的扩散过程中也可能产生了一定程度的扩散分馏。扩散过程中的同位素分馏与前体物来源差异共同作用使得洼地的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值更为偏负。

此外,工业生产过程中产生的硝酸盐的 $\delta^{18}\text{O}$ 值 ($17.4\text{‰} \sim 22.7\text{‰}$)与大气中的 $\delta^{18}\text{O}-\text{O}_2$ 的值 (23.5‰)相近(李思亮等 2006),即工业活动产生的硝酸盐体现的是大气 O_2 同位素的特征;而燃煤过程和机动车尾气所排放的 NO_x 均是含氮化合物在一定温度和压力条件下与大气中的 O_2 反应生成,其 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_x$ 的值也接近于大气中的 $\delta^{18}\text{O}-\text{O}_2$ 值 (23.5‰);反硝化过程中,反应残余硝酸盐中的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 会同时升高,且二者呈线性关系(Heaton, 1986; Wassenaar, 2002; Wang *et al.*, 2017),进而使得反硝化产物 (NO_x) 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值较低或偏负。本研究中两个采样

点雨水的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值(山顶为 47.6‰~72.9‰; 洼地为 46.4‰~69.7‰) 间差异性较小, 与二者相似的光化学条件有关。但洼地的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值略低于山顶(表 1), 也说明硝酸盐前体物的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_x$ 存在差异。

3.4 洼地氮湿沉降垂向差异对沉降量估算的影响

在估算氮湿沉降通量的过程中, 通常采用雨水样品中各形态氮的浓度(或雨量加权平均浓度)与逐日或逐月降雨量的乘积再求和来对一定时间段内的氮沉降量来进行估算。在江西平原地区(郝卓等 2015), 由于土壤挥发的 NH_3 或硝化、反硝化作用形成的 NO 等氮氧化物释放到大气之后, 能较好地在大气下垫面与底层大气间扩散开来, 前述的估算方式能够较为准确地估算一定区域范围内的大气氮湿沉降量。但即便如此, 不同研究区域、不同时间尺度的氮湿沉降通量的研究结果仍存在较大差异。农田、森林、城市等不同生态系统中氮沉降量差异可达 1.4~12.4 倍(樊建凌等 2007; 陈能汪等 2008; 崔键等 2009; 郑祥洲等 2012)。总的来说, 农业流域氮的湿沉降通量受控于人类活动, 在受人类活动影响严重的地区, 氮沉降量远大于自然环境下的沉降量(房增国等 2013)。在我国, 经济发达的中东部和沿海地区的氮沉降量最高, 内陆地区次之, 而青藏高原、西南和西北等地区氮沉降量相对较弱, 但均表现为城市生态系统的氮湿沉降量远高于其他生态系统(郑祥洲等 2012)。结合前文对洼地氮湿沉降浓度差异的探讨, 如 5 月, 降雨量为 60.6 mm, 山顶和洼地的 DTN 加权平均浓度分别为 1.17 和 1.81 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 月沉降量估算结果分别为 0.71 和 1.10 $\text{kg} \cdot \text{hm}^{-2}$, 湿沉降氮浓度的垂向差异对该月沉降量估算的影响可达三成以上。因此在受人类活动主导的大背景下, 氮湿沉降量除与农田、森林、城市等不同生态系统以及季节、气候等因素有关, 还与研究区大气下垫面的地表地貌特征存在一定联系, 地形的起伏(如洼地)通过对下垫面的局部气候的影响, 特别是大气对流运动的影响, 进而影响到气态氮素扩散, 从而造成了本研究中洼地与山顶的氮浓度差异, 影响了沉降量的估算。已有的研究也表明不同类型下垫面对污染物扩散的影响程度有显著差异(何曦等, 2017)。因此, 在进行大尺度范围, 尤其是洼地、峰丛、盆地、丘陵等地貌类型众多的西南喀斯特地区的氮湿沉降的观测研究时, 除了考虑生态系统类型、季节、气候等因素外, 还需要对地形地貌可能影响到的

局部地区加以关注, 以便获得更为准确的估算结果。

4 结论

雨季喀斯特洼地氮湿沉降的主要形态为 NH_4^+-N , 山顶和洼地的平均占比为 51.0% 和 62.1%。山顶的 DTN、 NH_4^+-N 的月平均浓度均呈现出下降的趋势, NO_3^--N 和 DON 的浓度则表现出不同程度的波动, 洼地的 DTN 和 DON 的月平均浓度呈现出下降的趋势, NO_3^--N 和 NH_4^+-N 浓度分别呈现先下降后上升和先上升后下降的趋势。洼地内部气流运动和植物生长释放有机物过程的共同作用使得氮湿沉降浓度呈现出明显的垂向差异, 即洼地的 NH_4^+-N 和 DTN 的浓度普遍高于山顶, NO_3^--N 浓度无明显规律, 5—7 月洼地的 DON 浓度高, 8 月山顶的 DON 浓度高。这样的垂向差异对氮湿沉降量的估算有一定影响, 因此在进行大尺度范围的氮湿沉降的观测研究时, 还需对洼地等地形地貌可能产生的影响加以考虑。

山顶降雨中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值为 -8.2‰~-0.2‰, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值为 47.6‰~72.9‰, 洼地降雨中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值为 -11.6‰~-2.0‰, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值为 46.4‰~69.7‰。整体上表现为山顶的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 值和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值较洼地偏正, 这反映了山顶和洼地雨水中的硝态氮前体物来源存在差异, 特别是洼地内土壤释放的 NO_x 及其扩散过程中可能发生的分馏作用所造成的差异。

参考文献

- 陈浩, 莫江明, 张炜, 等. 2012. 氮沉降对森林生态系统碳吸存的影响. 生态学报, 32(21): 6864-6879.
- 陈洪元, 陈邦宇, 陈波. 2005. 贵州省普定后寨岩溶小流域水文特性研究. 贵州地质, 22(4): 284-288.
- 陈能汪, 洪华生, 张珞平. 2008. 九龙江流域大气氮湿沉降研究. 环境科学, 29(1): 38-46.
- 崔键, 周静, 杨浩. 2009. 农田生态系统大气氮、硫湿沉降通量的观测研究. 生态环境学报, 18(6): 2243-2248.
- 崔学明, 樊明寿, 韩鹏, 等. 2009. 城市与草地生态系统大气氮沉降变化与特征分析. 干旱区资源与环境, 23(3): 98-102.
- 樊建凌, 胡正义, 庄舜尧, 等. 2007. 林地大气氮沉降的观测研究. 中国环境科学, 27(1): 7-9.
- 房增国, 赵秀芬. 2013. 青岛大气氮湿沉降动态变化. 水土保持学报, 27(1): 263-266.
- 顾峰雪, 黄玫, 张远东, 等. 2016. 1961—2010 年中国区域氮沉降时空格局模拟研究. 生态学报, 36(12): 3591-

- 3600.
- 郝卓,高扬,张进忠,等. 2015. 南方红壤区氮湿沉降特征及其对流域氮输出的影响. *环境科学*, **36**(5): 1630-1638.
- 何曦,叶贤满,马万里,等. 2017. 杭州城市下垫面变化对污染物扩散影响的研究. *科学技术与工程*, **17**(11): 122-130.
- 黄昌勇,徐建明. 2010. *土壤学(第三版)*. 北京: 中国农业出版社.
- 李思亮,刘丛强. 2006. 贵阳地下水硝酸盐氧同位素特征及应用. *中国岩溶*, **25**(2): 108-111.
- 刘丛强. 2007. 生物地球化学过程与地表物质循环——西南喀斯特流域侵蚀与生源要素循环. 北京: 科学出版社.
- 刘丛强. 2009. 生物地球化学过程与地表物质循环——西南喀斯特土壤-植被系统生源要素循环. 北京: 科学出版社.
- 宋欢欢,姜春明,宇万太. 2014a. 大气氮沉降的基本特征与监测方法. *应用生态学报*, **25**(2): 599-610.
- 宋欢欢,姜春明,宇万太. 2014b. 沈阳市区降水中氮素的组成及季节变化. *生态学杂志*, **33**(3): 741-747.
- 王体健,刘倩,赵恒,等. 2008. 江西红壤地区农田生态系统大气氮沉降通量的研究. *土壤学报*, **45**(2): 280-287.
- 吴起鑫,韩贵琳,陶发祥,等. 2011. 西南喀斯特农村降水化学研究: 以贵州普定为例. *环境科学*, **32**(1): 26-32.
- 肖红伟,肖化云,龙爱民,等. 2012. 贵阳地区大气降水中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 组成及来源分析. *环境科学学报*, **32**(4): 940-945.
- 熊康宁,池永宽. 2015. 中国南方喀斯特生态系统面临的问题及对策. *生态经济*, **31**(1): 23-30.
- 岳甫均,李思亮,刘丛强,等. 2012. 利用反硝化细菌法测试水体硝酸盐氮氧同位素. *生态学杂志*, **31**(8): 2152-2157.
- 曾杰,吴起鑫,李思亮,等. 2017. 雨季喀斯特小流域氮输出特征及其受降雨的影响. *水土保持学报*, **31**(3): 73-78.
- 章炎麟,李心清,曹芳,等. 2011. 安顺大气降水中低分子有机酸的季节变化及其来源. *科学通报*, **56**(4): 327-332.
- 郑祥洲,张玉树,丁洪,等. 2012. 闽西北农田生态系统中大气氮湿沉降研究. *水土保持学报*, **26**(3): 127-130+204.
- 郑永飞,陈江峰. 2000. *稳定同位素地球化学*. 北京: 科学出版社.
- Asman WAH, Jaarsveld HAV. 1992. A variable-resolution transport model applied for NH_x in Europe. *Atmospheric Environment: Part A General Topics*, **26**: 445-464.
- Erisman JW, Sutton MA, Galloway J, et al. 2008. How a century of ammonia synthesis changed the world. *Nature Geoscience*, **1**: 636-639.
- Felix JD, Elliott EM, Shaw SL. 2012. Nitrogen isotopic composition of coal-fired power plant NO_x : Influence of emission controls and implications for global emission inventories. *Environmental Science & Technology*, **46**: 3528-3535.
- Felix JD, Elliott EM. 2014. Isotopic composition of passively collected nitrogen dioxide emissions: Vehicle, soil and livestock source signatures. *Atmospheric Environment*, **92**: 359-366.
- Galloway JN, Schlesinger WH, Levy H, et al. 1995. Nitrogen fixation: Anthropogenic enhancement-environmental response. *Global Biogeochemical Cycles*, **9**: 235-252.
- Galloway JN, Townsend AR, Erisman JW, et al. 2008. Transformation of the nitrogen cycle: Recent trends, questions, and potential solutions. *Science*, **320**: 889-892.
- Heaton THE. 1986. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: A review. *Chemical Geology Isotope Geoscience*, **59**: 87-102.
- Lee KS, Lee DS, Lim SS, et al. 2012. Nitrogen isotope ratios of dissolved organic nitrogen in wet precipitation in a metropolis surrounded by agricultural areas in southern Korea. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, **159**: 161-169.
- Li D, Wang X. 2008. Nitrogen isotopic signature of soil-released nitric oxide (NO) after fertilizer application. *Atmospheric Environment*, **42**: 4747-4754.
- Liu XY, Xiao HW, Xiao HY, et al. 2017. Stable isotope analyses of precipitation nitrogen sources in Guiyang, southwestern China. *Environmental Pollution*, **230**: 486-494.
- Sirois A, Barrie LA. 2010. An estimate of the importance of dry deposition as a pathway of acidic substances from the atmosphere to the biosphere in eastern Canada. *Tellus B*, **40**: 59-80.
- Walters WW, Goodwin SR, Michalski G. 2015. Nitrogen stable isotope composition ($\delta^{15}\text{N}$) of vehicle-emitted NO_x . *Environmental Science & Technology*, **49**: 2278-2285.
- Wang ZJ, Yue FJ, Zeng J, et al. 2017. The influence of urbanization on karst rivers based on nutrient concentration and nitrate dual isotopes: An example from southwestern China. *Acta Geochimica*, **3**: 446-451.
- Wassenaar LI. 2002. Evaluation of the origin and fate of nitrate in the Abbotsford Aquifer using the isotopes of ^{15}N and ^{18}O in NO_3^- . *Applied Geochemistry*, **10**: 391-405.
- Xiao HY, Liu CQ. 2002. Sources of nitrogen and sulfur in wet deposition at Guiyang, southwest China. *Atmospheric Environment*, **36**: 5121-5130.
- Yue FJ, Li SL, Zhong J, et al. 2018. Evaluation of factors driving seasonal nitrate variations in surface and underground systems of a karst catchment. *Vadose Zone Journal*, **17**, doi: 10.2136/vzj2017.04.0071.

作者简介 曾杰,男,1994年生,硕士研究生,主要从事水环境地球化学研究。E-mail: zengjie94@163.com
责任编辑 魏中青