DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.08.009

# 我国七个站点降雨和森林穿冠水中硝态氮同位素丰度\*

#### 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** 采集了我国 7 个站点的降雨和森林穿冠水样品,分析测定了水样中硝态氮和总氮的同位素丰度.降雨中硝态氮 δ<sup>15</sup>N 值范围为 –9.00‰至 9.71‰,其中北方站点冬季降雨中硝态氮 δ<sup>15</sup>N 值要远高于其他站点,可能是由于北方冬季燃煤供暖所致.穿冠水中硝态氮 δ<sup>15</sup>N 值范围为 –16.59‰至 –0.32‰,比降雨中的硝态 氮 δ<sup>15</sup>N 值要低,其可能原因是林冠层中存在硝态氮的交换过程,从而产生了分馏作用.降雨和穿冠水中 TN 的 δ<sup>15</sup>N 值范围分别为 –7.94‰至 –3.07‰和 –4.55‰至 –1.73‰,其中穿冠水中 TN 的 δ<sup>15</sup>N 值要略高于降雨中的值.

关键词 降雨,穿冠水,硝态氮,δ<sup>15</sup>N.

自从工业革命以来,人类活动已经对全球氮循环产生了巨大影响<sup>[1]</sup>.随着工业化进程的不断加快, 化石燃料的燃烧导致地表向大气排放的氮氧化物量迅速增加;同时,活性氮又通过大气干湿沉降过程重 新输入陆地生态系统<sup>[2-3]</sup>,引起土壤酸化、水体富营养化等诸多环境问题<sup>[4-5]</sup>.中国从 80 年代开始,交通 网络建设迅速,机动车数量快速增加<sup>[6]</sup>,导致氮氧化物的排放量日益升高<sup>[7]</sup>,这些氮氧化物中大多数将 最终随着湿沉降和干沉降过程回到地表<sup>[8]</sup>.

近年来,氮的稳定同位素被认为是一种可以用于有效分辨大气中不同氮成分的源的新方法<sup>[9]</sup>.大气中的硝酸盐主要来自于气态氮氧化物的转化,这些氮氧化物主要来自自然源(闪电,生物质燃烧以及土壤排放)和人为源(燃料燃烧和化工合成)<sup>[10]</sup>.因此,有必要研究不同氮源对大气污染物的贡献.

本文采集了我国7个站点的降雨和森林穿冠水水样,分析测定了水样中硝态氮和总氮的同位素丰度,讨论了不同氮源对降雨和穿冠水中氮组分的贡献.

## 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.MWJ、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,降雨和穿冠水样按周采集,其中在 MJW、YLS 和 GY 都采集了 2009 年全年的样品并进行了分析,在某些站点,只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(Φ=200 mm),底部与一个塑料收集桶相连.每次采样前采集器都要用 Mili-Q 超纯水反复冲洗几

<sup>2012</sup>年5月25日收稿.

<sup>\*</sup>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.

<sup>\*\*</sup>通讯联系人, E-mail: wangzhw@rcees.ac.cn; Tel: 010-62849573

32 卷

遍.酸雨自动采样器的采样头灵敏度为不低于 0.2 mm·h<sup>-1</sup>.穿冠水是用一种自主设计制作的采集器进 行采集,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.

	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

表1 采样站点分布

#### 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 是由 PHB-4 型 pH 计测 定, NO<sub>3</sub> 的浓度是由 DX-120 型离子色谱测定, 其检出限为 0.15 mg·L<sup>-1</sup>. 总氮的浓度测定是先利用碱性 过硫酸钾对水样进行消解, 而后用紫外分光光度法分析测定.

本文中,通过使用离子交换树脂的预处理方法,结合同位素质谱,对所有水样中硝态氮的同位素丰度进行了分析,其详细操作过程和步骤见文献[11].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 N<sub>2</sub>,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,硝态氮的同位素 结果以 δ<sup>15</sup>N 表示,精确度为 ±0.2‰.

总氮的同位素丰度测定方法和硝态氮类似.约100 mL的水样通过碱性过硫酸钾消解法消解后,总氮以 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的形式存在于消解液中.然后向消解液中加入 0.5 g 戴氏合金(Merck,分析纯),立刻用凯氏定氮仪(KDY-9820 型)进行蒸馏 2.5 min,蒸馏出的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 用 10 mL 2% 的硼酸溶液吸收,之后的过程同 硝态氮同位素丰度的分析测定完全一致.

## 2 结果与讨论

#### 2.1 硝态氮和总氮浓度

降雨和穿冠水中的硝态氮的浓度如图 1 (a) 所示. 降雨中硝态氮浓度为 0. 10 mg·L<sup>-1</sup>至 2.67 mg·L<sup>-1</sup>,穿冠水中的浓度为 1.16 mg·L<sup>-1</sup>至 7.01 mg·L<sup>-1</sup>.本文中森林穿冠水都采自南方森林,因此南方森林中大部分的硝态氮可能都随干沉降到达地面. 对比南方和北方站点降雨中的硝态氮浓度,发现南方站点降雨中硝态氮浓度更多,一定程度上说明我国南方部分地区(YLS)大气中氮氧化物污染物浓度较高,相反北方城市北京降雨中硝态氮浓度却较低,可能原因是近年市区大型工厂及污染性企业数量大幅减少,氮氧化物排放降低所致.季节变化上,冬季降雨和穿冠水中的硝态氮浓度明显要高于其他季节,这可能是冬季燃煤供暖以及冬季大气中污染物扩散较慢所致. 但是 MJW 降雨中硝态氮的浓度却是在夏季达到最高,可能由于夏季微生物硝化和反硝化作用较强,土壤氮氧化物的排放增加,也有可能是采样期间外源性的污染物的引入所致.

如图 1(b)所示,降雨中的 TN 浓度范围为 0.19 mg·L<sup>-1</sup>至 7.59 mg·L<sup>-1</sup>,其明显低于穿冠水的 TN 浓度(2.76 mg·L<sup>-1</sup>至 11.01 mg·L<sup>-1</sup>). TSP 的穿冠水 TN 浓度在所有站点中最高,主要是由于 TSP 地区较严重工业污染和交通污染所致.冬季降雨和穿冠水中的 TN 浓度相对其他季节都要高,其具体变化趋势和硝态氮浓度保持一致.



## 2.2 降雨和穿冠水中硝态氮的 $\delta^{15}N$ 值

降雨中,硝态氮的δ<sup>15</sup>N值范围为-9.00% 至9.71%,其中,BJ和CBS冬季降雨中的硝态氮的δ<sup>15</sup>N 值要远高于其他站点,分别为9.71% 和7.69% (图2).由于氮沉降中的硝态氮主要来自于大气中的氮 氧化物,所以大气中氮氧化物的氮稳定同位素丰度能够一定程度上反映氮沉降中硝态氮的氮稳定同位 素组成<sup>[12]</sup>.Heaton<sup>[13]</sup>等发现燃煤排放的氮氧化物的δ<sup>15</sup>N值范围为6% 至13%,而汽车尾气排放的氮氧 化物的δ<sup>15</sup>N值范围为-13% 至-2%.我国北方冬季供暖需要消耗大量的煤炭,因此,BJ和CBS站点冬 季降雨中较高的硝态氮的δ<sup>15</sup>N值主要是由燃煤所致.在春季,LCS站点的降雨中的硝态氮的δ<sup>15</sup>N值为 -2.16%,而其他3个南方站点春季的值都为正值,分别为MJW(2.01%),YLS(0.27%)和GY (2.73%).有研究表明,通常工业污染源排放的氮氧化物的δ<sup>15</sup>N值范围为0% 至15%,而LCS为背景站 点,受工业污染源的影响较小,这也是LCS站点降雨中的硝态氮的δ<sup>15</sup>N值较低的原因.

穿冠水中,硝态氮的δ<sup>15</sup>N值全部都低于0,其范围为-16.59‰至-0.32‰(图2).由图2可知,在 大多数的站点中,穿冠水中硝态氮的δ<sup>15</sup>N值要低于降雨中的值.Moore<sup>[15]</sup>等在USA的观测结果表明,大 气干沉降中的硝态氮的δ<sup>15</sup>N值在5‰左右,而本文中穿冠水中的δ<sup>15</sup>N值要明显低于这个范围.因此,推 测穿冠水中δ<sup>15</sup>N值较降雨中偏低的原因可能是由于林冠层的滤过作用.降雨过程通过林冠层而形成穿 冠水,因此有可能降雨中的硝态氮被截留在林冠层的叶片上,而原来附着在叶片上的硝态氮被冲刷下 来,也就是一个在林冠层硝态氮交换的过程.Lovett等发现叶片会释放出硝酸根<sup>[16]</sup>,因此有可能δ<sup>15</sup>N值 较高的硝态氮被林冠层叶片吸收,而较低δ<sup>15</sup>N值的硝态氮被释放以及被雨水冲刷下来.然而,要证实这 样的分馏过程还需要更多的实验和研究加以验证.

目前国内外关于穿冠水中氮组分同位素丰度的观测还不是太多,导致对于穿冠水中不同组分氮同 位素丰度的分布及变化现象的解释时难以找到足够的依据和支持.另外,国际上对于氮同位素分馏的研 究已经有较长时间,但是针对于大气中氮污染物的迁移和转化过程中氮同位素分馏的机理研究还相当 缺乏,尤其是不同相之间的转化(比如颗粒物上污染物的附着和洗脱),在未来有必要开展此方面的深 入研究.

2.3 降雨和穿冠水中 TN 的 δ<sup>15</sup>N 值

如图 3 所示,降雨和穿冠水中 TN 的 δ<sup>15</sup> N 值范围分别为 - 7.94‰至 - 3.07‰和 - 4.55‰至 - 1.73‰,全部都低于 0,说明降雨和穿冠水中的 TN 相对于空气中氮气而言是缺乏<sup>15</sup> N 的.在 MJW 和

GY,降雨中 TN 的  $\delta^{15}$  N 值呈现出暖季(夏季和秋季)比冷季(春季和冬季)要高的趋势,而这个也同 Knapp 等<sup>[17]</sup>观测的结果一致.但是,YLS 站点的降雨中的硝态氮  $\delta^{15}$  N 值却是在秋冬季节表现出较高的 趋势,说明降雨中 TN 的  $\delta^{15}$  N 值季节性变化存在很大的不确定性,铵态氮和硝态氮对 TN 中<sup>15</sup> N 的贡献 比例也不易确定.

通过对比可以看出,穿冠水中 TN 的δ<sup>15</sup>N 值要略高于降雨中的值.由于"2.2节"中讨论了穿冠水中 的硝态氮的δ<sup>15</sup>N 值要低于降雨中的值,因此硝态氮不可能是穿冠水中 TN 的δ<sup>15</sup>N 值高于降雨的原因. 推测可能是穿冠水中铵态氮δ<sup>15</sup>N 值较高,所以导致穿冠水中 TN 的δ<sup>15</sup>N 值也要略高.有观测报道大气 颗粒物中的铵态氮较气态氨组分是要明显富集<sup>15</sup>N 的<sup>[13]</sup>,所以随干沉降附着在树木林冠层的叶片上的 颗粒物中铵态氮的δ<sup>15</sup>N 值偏高,经过降雨过程被洗刷下来,从而导致了穿冠水中 TN 较高的δ<sup>15</sup>N 值.



# 3 结论

本文分析了我国 7 个站点降雨和穿冠水中硝态氮和总氮 δ<sup>15</sup>N 值的分布和变化规律,结果表明,降 雨中硝态氮 δ<sup>15</sup>N 值范围为 – 9.00‰至 9.71‰.由于我国北方冬季供暖燃烧大量的煤炭,导致降雨中硝 态氮 δ<sup>15</sup>N 值明显偏高.穿冠水中硝态氮 δ<sup>15</sup>N 值要低于降雨中的值,可能是由于林冠层叶片中硝态氮的 交换过程所致.穿冠水中硝态氮 δ<sup>15</sup>N 值范围为 – 16.59‰至 – 0.32‰,比降雨中硝态氮 δ<sup>15</sup>N 值要低,其 可能原因是林冠层中存在硝态氮的交换过程,并产生了分馏作用.降雨和穿冠水中总氮 δ<sup>15</sup>N 值范围分 别为 – 7.94‰至 – 3.07‰和 – 4.55‰至 – 1.73‰,穿冠水中总氮 δ<sup>15</sup>N 值要略高于降雨中的值.

#### 参考文献

- [1] Vitousek P, Aber J, Howarth R, et al. Human alteration of the global nitrogen cycle[J]. Ecological Applications, 1997, 7(3): 737-750
- [2] Galloway J, Aber J, Erisman J, et al. The nitrogen cascade [J]. BioScience, 2003, 53: 341-356
- [3] Klimont Z, Cofala F, Schöpp W, et al. Projections of SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub> and VOC emissions in east Asia up to 2030[J]. Water, Air and Soil Pollution, 2001, 130: 193-198
- [4] Lovett G. Atmospheric deposition of nutrient and pollutants in North America: An ecological perspective [J]. Ecological Applications, 1994, 4: 629-650
- [5] Aber J, Nadelhoffer K, Steudler P, et al. Nitrogen saturation in northern forest ecosystems[J]. Bioscience, 1989, 39: 378-386
- [6] Liu J, Diamond J. China's environment in a globalizing world[J]. Nature, 2005, 435: 1179-1186
- [7] Street D, Waldhoff S. Present and future emissions of air pollutants in China: SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> and CO[J]. Atmospheric Environment, 2000, 34: 363-374

- [8] Goulding K, Bailey N, Bradbury N, et al. Nitrogen deposition and its contribution to nitrogen cycling and associated soil processes [J]. New Phytologist, 1998, 139: 49-58
- [9] Kendall C, Elliott E, Wankel S. Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems//Lajtha K, Michener R. (Eds.). Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science (Second ed). [M]. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 2007; 375-449
- [10] Jia G, Chen F. Monthly variations in nitrogen isotopes of ammonium and nitrate in wet deposition at Guangzhou, south China [J]. Atmospheric Environment, 2010, 44: 2309-2315
- [11] 曾明,余龙飞,张逸,等. 天然水体中铵态和硝态氮 δ<sup>15</sup>N 的测定[J]. 环境化学,2013,32(8):1486-1490
- [12] Freyer H, Kley D, Volz-Thomas A, et al. On the interaction of isotopic exchange processes with photochemical reactions in atmospheric oxides of nitrogen[J]. Journal of Geophysical Research, 1993, 98: 14791-14796
- [13] Heaton T H E. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: A review [J]. Chemical Geology, 1986, 59: 87-102
- [14] 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
- [15] Moore H. The isotopic composition of ammonia, nitrogen dioxide and nitrate in the atmosphere [J]. Atmospheric Environment, 1977, 11: 1239-1243
- [16] Lovett G, Lindberg S. Atmospheric deposition and canopy interactions of nitrogen in forests [J]. Canadian Journal of Forest Research, 1993,23: 1603-1616
- [17] Knapp A, Hastings M, Sigman D, et al. The flux and isotopic composition of reduced and total nitrogen in Bermuda rain [J]. Marine Chemistry, 2010, 120: 83-89

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

YU Longfei LI Bingwen ZHANG Yi WANG Zhangwei<sup>\*</sup> (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China)

#### ABSTRACT

In this paper, we collected rainfall and throughfall samples from seven sites in China, and measured the  $\delta^{15}$ N values of nitrate and total nitrogen. In rainfall, the  $\delta^{15}$ N values of nitrate ranged from -9.00% to 9.71%, showing higher values at BJ (9.71‰) and CBS (7.69‰) than at the other sites. This could be attributed to coal combustion for heating in winter season in northern China, as the  $\delta^{15}$ N values of nitrate are in a range from -16.59% to -0.32%, lower than in rainfall, which is probably due to the fractionation during the exchanging process of nitrate in canopy. The  $\delta^{15}$ N values of TN in rainfall and throughfall are from -7.94% to -3.07% and -4.55% to -1.73% respectively, and the values in throughfall are comparatively higher.

**Keywords**: rainfall, throughfall, nitrate nitrogen,  $\delta^{15}$ N.