

杭州稻麦菜轮作地区大气氮湿沉降

陈 义, 唐 旭, 杨生茂, 吴春艳*, 王家玉

(浙江省农业科学院环境资源与土壤肥料研究所, 浙江杭州 310021)

摘要:通过雨水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}/\text{NO}_3^- - \text{N}$ 比率和铵态氮自然丰度值 ($\delta^{15}\text{NH}_4^+$) 的变化探讨大气氮湿沉降与农作施肥活动的关联性。2003 年 6 月至 2005 年 7 月, 采用自行设计定制的雨水收集器在浙江杭州稻-麦-蔬菜轮作地区进行了为期 2a 的全天候连续雨水采样分析。结果显示, 杭州稻-麦-蔬菜轮作地区雨水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}/\text{NO}_3^- - \text{N}$ 比率和 $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ 值呈现相似的季节性变化, 雨水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}/\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的峰值出现在 6 月底~9 月上旬, 而后逐渐下降, 秋冬季 (10~11 月份) 降到最低; 来春麦菜集中施肥期 (2~3 月份), 又呈现多个小高峰; 5~6 月份为单季稻和蔬菜基肥和追肥集中施用期, 故而峰值也达 4 以上; 入冬后仅在麦田施肥期出现一个小高峰而后明显下降, 大都降到 1 以下; 频繁施肥期雨水中的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}/\text{NO}_3^- - \text{N}$ 比率值是农闲期的 2~4 倍, 显示雨水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}/\text{NO}_3^- - \text{N}$ 比率与农田施肥活动有密切关联与同步性, 但与气温无直接关联 ($R^2 = 0.0129$)。雨水中 $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ 值的变化, 与雨水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}/\text{NO}_3^- - \text{N}$ 比率相似, 呈现明显的季节性变化: 稻麦生育后期与种前空闲期为正值, 麦稻蔬菜集中施肥期转为负值。雨水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}/\text{NO}_3^- - \text{N}$ 比率与 $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ 值对大气湿沉降中氮的来源、形态及地面 NH_3 排放源的强度有一定的表征意义。

关键词:大气氮湿沉降; $\text{NH}_4^+ - \text{N}/\text{NO}_3^- - \text{N}$ 比率; $\delta^{15}\text{NH}_4^+$; 氮排放源; 稻田

文章编号: 1000-0933(2009)11-6102-08 中图分类号: X131.1 文献标识码: A

Atmospheric N wet deposition in Hangzhou region under rice-wheat-vegetable cropping system

CHEN Yi, TANG Xu, YANG Sheng-Mao, WU Chun-Yan*, WANG Jia-Yu

Institute of Environmental Resource and Soil Fertilizer, Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310021, China

Acta Ecologica Sinica, 2009, 29(11): 6102~6109.

Abstract: The ratio of $\text{NH}_4^+ - \text{N}/\text{NO}_3^- - \text{N}$ and natural ^{15}N abundance of NH_4^+ ($\delta^{15}\text{NH}_4^+$) in rainfall in Hangzhou of Zhejiang province, China was determined between June 2003 and July 2005 using customized manual rainwater sampler. Our measurements indicated a similar seasonal variation in the $\text{NH}_4^+ - \text{N}/\text{NO}_3^- - \text{N}$ ratio and $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ value in rainfall; peaks of $\text{NH}_4^+ - \text{N}/\text{NO}_3^- - \text{N}$ ratio in rainfall occurred when the farmland received fertilizers, followed by gradual decline to a lower level when the crop was harvested or the fertilizer application was terminated. In contrary, the $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ value stayed negative when N-substances were applied to the crop, and then turned to positive when the crop was harvested or field was in fallow. Both $\text{NH}_4^+ - \text{N}/\text{NO}_3^- - \text{N}$ ratio and $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ value in rain precipitation were evidently correlated with the chemical nitrogen fertilizer application during various crop growth stages, the alternation of seasonal transitions, and NH_3 volatilization from other NH_3 emission sources. Therefore, they could be regarded as an indicator in determining the sources, forms and composition of N in atmospheric wet deposition as well as the intensity of various NH_3 emission sources from the land.

Key Words: atmospheric N wet deposition; $\text{NH}_4^+ - \text{N}/\text{NO}_3^- - \text{N}$ ratio; $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ value; NH_3 emission source; rice fields

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (30390080)

收稿日期: 2009-05-30; 修订日期: 2009-08-21

致谢: 本项研究的立项和样品分析得到中国科学院南京土壤研究所邢光熹研究员和熊正琴教授的大力支持与帮助, 特此致谢。

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: Chywu_1@163.com

进入新世纪,由于化石燃料的燃烧、农田中氮肥的超量施用以及畜禽排泄物与作物秸秆残茬的大量废弃等向大气排放的含氮化合物(NH_x 和 NO_x)激增,导致大气氮沉降量激增^[1]。全球每年沉降到各类生物群系的活性氮达 $43.47 \text{ TgN} \cdot \text{a}^{-1}$ ($1 \text{ Tg} = 10^{12} \text{ g}$),沉降到海洋表面的活性氮达 $27 \text{ TgN} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[2,3]。2002年,长江三角洲经济区输入的氮量达 $2.94 \text{ TgN} \cdot \text{a}^{-1}$,单位国土面积接收的氮量($291 \text{ kgN} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$)是全国平均水平的4.5倍,陆地氮输入通量($224 \text{ kgN} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$)不仅高于全国和长江流域,也远远高于北大西洋沿岸的欧美国家。大部分输入氮源与农业有关。2002年长三角经济区支出总氮量 $1.66 \sim 1.95 \text{ TgN} \cdot \text{a}^{-1}$,盈余总氮量 $0.99 \sim 1.28 \text{ TgN} \cdot \text{a}^{-1}$ 。可以预见,长三角经济区将面临氮过量引发的严重环境问题^[4]。

虽然大气氮的湿沉降补充了农作物可以利用的氮素,但也引起一系列的生态环境问题,如生物多样性消失^[5]、温室效应增强、加速生态系统氮素输出^[6]与水体富营养化、土壤酸化^[7]以及土壤净初级生产力下降等。

农业生产活动是大气氮氮污染的重要来源(年排放量达 $1.8 \sim 2.71 \text{ Tg}$)^[8],氨挥发是氮肥损失的主要途径,氮肥的氨挥发损失率为 $14\% \sim 23\%$ ^[9],农田中挥发出的氨在大气中滞留时间短,不可能与大气充分混合而远离排放源,从而易随大气沉降而返还排放源与周边地区(全球陆地大气氮年沉降量达 63.5 Tg)^[10,11],为此大气氮沉降与农田氨挥发有密切关系。苏成国等研究发现:稻田氨挥发与氮湿沉降中铵氮平均浓度与总量有密切相关^[12]。不过,由于研究方法和研究手段上的限制,相关研究不多,定量研究更少。

鉴于雨水中的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}/\text{NO}_3^- - \text{N}$ 比率和铵态氮自然丰度($\delta^{15}\text{NH}_4^+$)值的变化可以反映雨水中不同形态氮的变化规律和陆地 NH_3 排放强度的大小。为此,于2003年6月至2005年7月间对杭州雨水中的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}/\text{NO}_3^- - \text{N}$ 比率和 $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ 值进行了全天候连续跟踪观测,探讨了该地雨水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}/\text{NO}_3^- - \text{N}$ 比率和 $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ 值的季节性变化,并对这些变化作为雨水中 NH_4^+ 起源的表征意义进行了探讨。

1 材料与方法

1.1 观测点环境特征

观测点(东经 $120^\circ 25' 01''$,北纬 $30^\circ 26' 04''$)位于浙江省杭州市东北郊(该地区为水稻-小麦-蔬菜轮作地区),浙江省农业科学院农业试验场西侧,国家水稻土肥力与肥料效应监测站大型稻田原状土柱渗漏计设施内,四周为稻田和蔬菜地及农家牧场,极易受农田施肥和畜禽排泄物及农作废弃物(秸秆和蔬菜根茬) NH_3 挥发的影响(周围无大量石化燃料燃烧的工业污染源)。该区四季分明,年平均气温 $16 \sim 17^\circ\text{C}$ (历史最低气温 -7.2°C ,最高气温 41.2°C),2003~2005年降水量 $1201 \sim 1139 \text{ mm}$,属亚热带海洋性季风气候,降水主要集中在3~8月份,9~2月份为干季(图1)。

1.2 观测原理

雨水中的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 主要来自农田施用的化学氮肥及人和动物的排泄物等氮源排放到大气中的 NH_3 , $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 主要来自工业和交通运输业中化石燃料燃烧而形成并排放到大气中的 NO_x 。雨水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}/\text{NO}_3^- - \text{N}$ 比率变化主要与雨水中 NH_4^+ 含量(即陆地 NH_3 排放)关系密切,利用 $\text{NH}_4^+ - \text{N}/\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的变化规律对陆地不同形态氮的组成、 NH_3 来源以及排放强度进行探讨是可行的。

一般而言,生物活动会优先利用 ^{14}N ,从而导致 $\delta^{15}\text{N}$ 值在剩余基质中增高。化肥中 NH_4^+ 的 $\delta^{15}\text{N}$ 含量通常低于大气 N_2 而为负值(尿素 -1.12 ± 1.44 ;硝酸铵 -0.98 ± 1.42)^[13],而受生物活动影响的土壤、水体中 NH_4^+ 的 $\delta^{15}\text{N}$ 通常为正值(阳澄湖水 $19.31 \sim 28.28$,太湖地区河水 $6.52 \sim 21.86$)^[14]。Heaton^[15]综合多方资料:雨水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+ - \text{N}(\text{‰})$: $0 \sim -15$;雨水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^- - \text{N}(\text{‰})$: $+2 \sim -12$;土壤有机氮: $0 \sim +8$; $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 肥料: $-5 \sim +7$; $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 肥料: $-6 \sim +5$;畜粪尿与下水污泥: $+8 \sim +22$ 。

因此,在理论上利用不同氮源 $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ 值的规律性变化探讨雨水不同 NH_4^+ 源是可行的。

1.3 雨水样品采集与分析

2003年6月至2005年7月,在稻田大型原状土柱渗漏计的池间空地上架设雨水收集器(大气干湿沉降自动采样装置),其雨水收集表面积 0.5 m^2 ,高 1.2 m ,定时收集雨水。

雨水样品的采集与分析:在每次降水结束后,用雨量杯计量降水量,将所有雨水样品充分混匀后,从中取

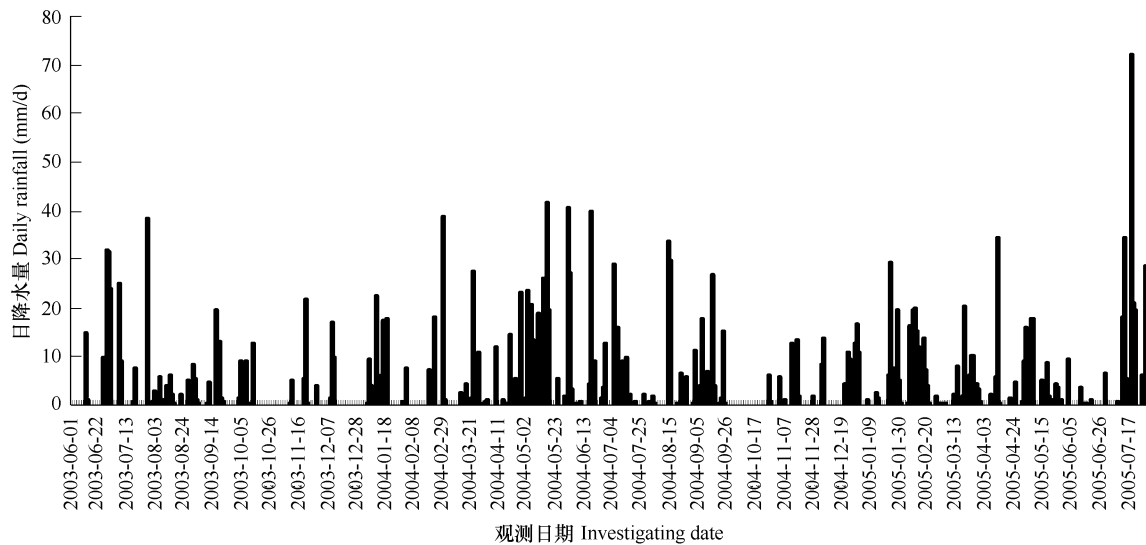


图1 杭州观测点2003年6月~2005年7月的日降水量分布

Fig. 1 Daily rainfall distribution during the period of June 2003 to July 2005 at Hangzhou

样 100 mL 左右,置于 -20°C 保存,以供 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 含量分析。分析 $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ 值的水样体积至少需要 2000 mL,因为质谱仪分析要求的最低 N 量为 $1 \sim 2 \text{ mg NH}_4^+-\text{N}$ 。为避免水样发生硝化、反硝化作用,采集的水样立即通过阳离子树脂浓缩吸附,再用 $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 洗脱, -4°C 保存,供 $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ 分析。

雨水样品中的 $\text{NH}_4^+-\text{N}/\text{NO}_3^--\text{N}$ 比率分析:采用日本岛津 UVmini-1240 型紫外分光光度计,测定雨水样品中 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 含量,双波长 220 nm 和 275 nm 比色测定 NO_3^- ,经靛酚蓝显色后比色(635 nm 波长)测定 NH_4^+-N ,仪器精度 $\pm 0.005 \text{ Abs}$ (吸光度)。降水无机氮总量分析:雨水样品中的 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 含量与降水量的加权乘积值;雨水样品中的 $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ 值分析:采用美国 Finnigan-MAT251 精密同位素质谱仪测定,分析误差为 $0.2 \text{ } \delta^{15}\text{N}$,精度在 0.005‰ 以内。

1.4 数据处理

采用常规 Microsoft Excel 2003 软件制作相关图件;采用加权平均法计算雨水中平均 NH_4^+-N 、 NO_3^--N 浓度和湿沉降无机 N 总量,数值以加权平均值 $\pm \text{SD}$ 表示。

2 结果与分析

2.1 雨水中 $\text{NH}_4^+-\text{N}/\text{NO}_3^--\text{N}$ 比率的变化

如图 2 所示,在农事活动频繁的时期内(特别是氮肥施用),雨水中的 $\text{NH}_4^+-\text{N}/\text{NO}_3^--\text{N}$ 比率较高, $\text{NH}_4^+-\text{N}/\text{NO}_3^--\text{N}$ 比值的动态变化与农田中水稻、麦作、蔬菜的化学氮肥施用时间基本吻合。

降水中的 $\text{NH}_4^+-\text{N}/\text{NO}_3^--\text{N}$ 比率与农事活动的关系可以从表 1 详析中得到答案。如表 1 所示,2003 年 6 月底~9 月上旬期间降水中的 $\text{NH}_4^+-\text{N}/\text{NO}_3^--\text{N}$ 比率呈现高峰达 2.03,此时间正值单季稻和夏季蔬菜的集中施肥期,也是农作废弃物及畜禽粪便的氨排放高峰期;而 2003 年 9 月下旬到 11 月初为水稻生长后期和麦播前空闲期,为此该时期内的平均比率仅为 0.94;2003 年 11 月中旬到 2004 年 4 月为麦作和蔬菜集中施肥期,雨水 $\text{NH}_4^+-\text{N}/\text{NO}_3^--\text{N}$ 比率高达 $1.57 \sim 2.26$;而 2004 年 5 月到 9 月为单季稻和蔬菜基肥和追肥集中施用期,故而比率也达 1.77;此后仅在 12 月下旬到 2005 年 1 月的麦作和蔬菜集中施肥期间比率超过 1,其余麦作期内均低于 1。由此显示:雨水 $\text{NH}_4^+-\text{N}/\text{NO}_3^--\text{N}$ 比率与农田施肥活动有密切关联与同步性,频繁施肥期的比率值达到农闲期的 2~4 倍,而与气温并无直接关联性($R^2 = 0.0129$)。

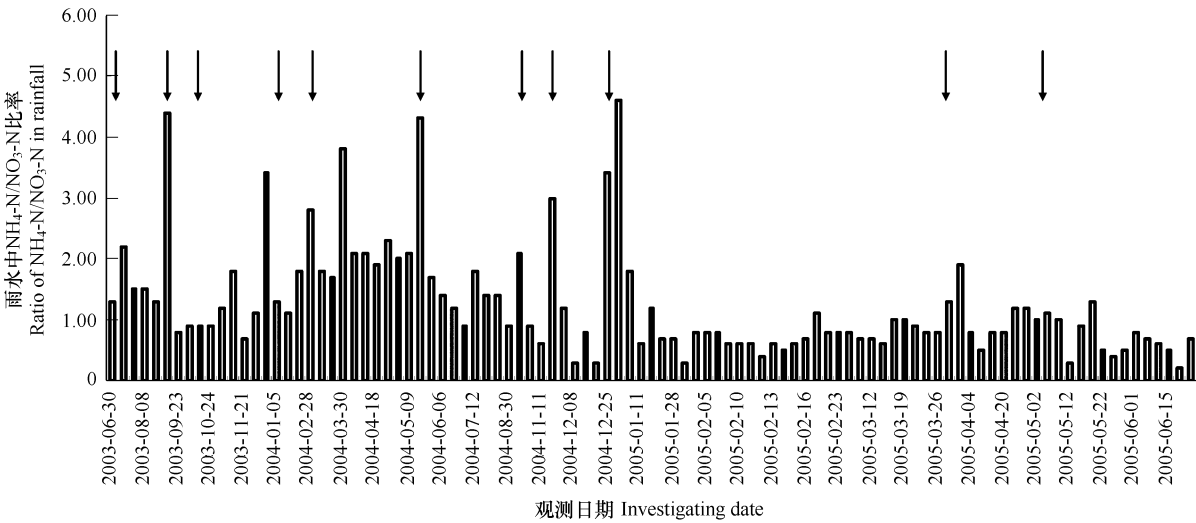


图2 杭州观测点雨水中 $\text{NH}_4^+ \text{-N}/\text{NO}_3^- \text{-N}$ 比率的经时变化 (2003-06 ~ 2005-07)

Fig.2 Seasonal dynamics of the ratio of $\text{NH}_4^+ \text{-N}/\text{NO}_3^- \text{-N}$ in rain falling at Hangzhou during the period of June 2003 to July 2005

图内箭头表示稻/麦/蔬菜等作物的施氮肥作业时间 The arrow head in the figure denotes the N fertilization date on crops

表1 杭州点雨水中 $\text{NH}_4^+ \text{-N}/\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的变化与农事活动的关联分析

Table 1 Relationship between the ratio of $\text{NH}_4^+ \text{-N}/\text{NO}_3^- \text{-N}$ in rain falling and farming activities at Hangzhou

起始日期 Beginning date	结束日期 End date	雨水中 $\text{NH}_4^+ \text{-N}/\text{NO}_3^- \text{-N} \pm \text{SD}$ 平均比率与相对比率(范围) * Ratio and relative ratio of $\text{NH}_4^+ \text{-N}/\text{NO}_3^- \text{-N} \pm \text{SD}$ in rain falling(range)		农事施肥活动特征 Farming activities	平均气温 Average air temperature ($^{\circ}\text{C}$)
2003-06-30	2003-09-28	2.03 ± 1.21 (1.3 ~ 4.4)	3.74	单季稻和蔬菜基肥和追肥(2003-06-30 晚稻基肥 50 $\text{kgN}\cdot\text{hm}^{-2}$; 2003-08-30 蔬菜基肥 100 $\text{kgN}\cdot\text{hm}^{-2}$; 2003-09-25 晚稻追肥 50 $\text{kgN}\cdot\text{hm}^{-2}$ 和蔬菜追肥 50 $\text{kgN}\cdot\text{hm}^{-2}$) Fertilization in rice and vegetables (applied 50, 100, 50, 50 $\text{kgN}\cdot\text{hm}^{-2}$ in rice and vegetables)	26.57
2003-09-28	2003-11-10	0.94 ± 0.15 (0.8 ~ 1.2)	1.73	水稻后期 和 蔬 菜 淡 季 Later stage of rice growing season	20.85
2003-11-10	2004-01-19	1.57 ± 0.97 (0.7 ~ 3.4)	2.88	麦作和蔬菜施肥集中期(2003-12-10 小麦基追肥和蔬菜追肥 150 $\text{kgN}\cdot\text{hm}^{-2}$) Abundant fertilization in wheat and vegetables (applied 150 $\text{kgN}\cdot\text{hm}^{-2}$ in rice and vegetables)	9.60
2004-01-19	2004-04-25	2.26 ± 0.67 (1.8 ~ 3.8)	4.15	麦作和蔬菜施肥集中期(2004-02-27 小麦追肥和蔬 菜 追 肥 150 $\text{kgN}\cdot\text{hm}^{-2}$) Abundant fertilization in wheat and vegetable (applied 150 $\text{kgN}\cdot\text{hm}^{-2}$ in wheat and vegetables)	12.65
2004-04-25	2004-09-24	1.77 ± 0.90 (0.90 ~ 4.30)	3.25	单季稻和蔬菜基肥和追肥(2004-05-28 晚稻基肥 50 $\text{kgN}\cdot\text{hm}^{-2}$; 2004-08-20 晚稻施肥 50 $\text{kgN}\cdot\text{hm}^{-2}$; 2004-09-15 晚稻追肥和蔬菜追肥 150 $\text{kgN}\cdot\text{hm}^{-2}$) Fertilization in rice and vegetables (applied 50, 50, 150 $\text{kgN}\cdot\text{hm}^{-2}$ in rice and vegetables)	26.03
2004-09-24	2004-11-20	1.01 ± 0.93 (0.3 ~ 1.2)	1.86	稻收种麦初期 End of rice growing season and fallow before wheat growing	12.5

续表

起始日期 Beginning date	结束日期 End date	雨水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}/\text{NO}_3^- - \text{N} \pm \text{SD}$ 平均比率与相对比率(范围)* Ratio and relative ratio of $\text{NH}_4^+ - \text{N}/$ $\text{NO}_3^- - \text{N} \pm \text{SD}$ in rain falling(range)		农事施肥活动特征 Farming activities	平均气温 Average air temperature ($^{\circ}\text{C}$)
2004-11-20	2005-01-28	1.86 ± 1.56 (0.6 ~ 4.6)	3.41	麦作和蔬菜施肥集中期(2004-11-22 小麦基肥 $50 \text{ kgN} \cdot \text{hm}^{-2}$; 2004-12-24 小麦追肥和蔬菜追肥 $150 \text{ kgN} \cdot \text{hm}^{-2}$) Abundant fertilization in wheat and vegetables (applied 50, 150 $\text{kgN} \cdot \text{hm}^{-2}$ in wheat and vegetables)	4.30
2005-01-28	2005-02-17	0.65 ± 0.20 (0.3 ~ 1.1)	1.19	麦作中期 middle in wheat growing season	4.95
2005-02-17	2005-05-18	0.92 ± 0.31 (0.3 ~ 1.9)	1.69	麦作后期 Later stage of wheat growing season	10.3
2005-05-18	2005-06-29	0.54 ± 0.18 (0.2 ~ 0.8)	1.00	麦收种稻前期 wheat harvesting and fallow before rice growing	22.55
加权平均值 Mean	1.29				

* 相对比率是以最低比率 0.54 为 1 计算而得 The relative ratio was estimated on the basis of the minimum ratio (0.54) as 1

由此表明:农田生态系统中雨水的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}/\text{NO}_3^- - \text{N}$ 比率与氨氮浓度对农田施肥活动的影响和农田氨挥发状况有一定的表征意义。

2.2 杭州雨水 N 的沉降强度

杭州观测点 2003 年 6 月 ~ 2005 年 7 月间雨水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}/\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的平均值为 1.29, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 显著高于 $\text{NO}_3^- - \text{N}$, 这主要是由于杭州观测点位于城乡结合部的稻麦菜混作地区, 菜地施 N 量(通过达 $400 \sim 500 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$) 高于稻麦农田 ($200 \sim 300 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$), 且施用次数也多于稻麦农田, 导致雨水中平均 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度较高。本观测点全天候收集雨水样品测得的大气降水年均无机 N 总量为 $30.9 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ (雨水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度为 $1.198 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度为 $0.928 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $n = 107$)。

2.3 雨水中 $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ 值的变化规律

由图 3 和表 2 可以看出, 杭州观测点雨水中 $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ 值有明显的季节性变化趋势: 2003 年 6 月下旬至 9 月上旬, 此时为单季稻和蔬菜的集中施肥期, 雨水中 $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ 值通常为负值, 平均为 1.54; 9 月中旬 ~ 11 月份为正值(平均为 +6.55), 因为此时正值稻作后期和麦前空闲期; 2003 年 12 月至 2004 年 4 月为麦作与冬季蔬菜的集中施肥期, 故为负值(平均为 -3.08); 4 月下旬至 5 月底为麦作后期和稻前空闲期, 故又出现正值(平均为 +3.74); 6 月中旬 ~ 9 月上旬又为单季稻与蔬菜施肥集中期, 故又转为负值(平均为 -1.53); 9 月下旬 ~ 12 月上旬为稻作后期和麦前期, 故为正值(平均为 +18.9); 此后又转入麦稻蔬菜集中施肥期, 再次转为负值 (-1.08 ~ -2.83)。显然, 雨水中 $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ 值为负值与农作施肥活动有良好相关性。

3 讨论

3.1 雨水中的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}/\text{NO}_3^- - \text{N}$ 比率

通常, 一个地区工业交通源的 NO_x 年排放量不会有大的变化, 而 NH_3 的排放量则会受农田氮肥和气候的影响而发生较大的波动, 且 NH_3 在大气中的滞留时间短, 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。而雨水中的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}/\text{NO}_3^- - \text{N}$ 比率可以预示雨水中的 NH_4^+ 含量高低。

本研究显示农田生态系统中雨水的氮素来源主要是氨态氮, 其全程平均 $\text{NH}_4^+ - \text{N}/\text{NO}_3^- - \text{N}$ 比率为 1.29 (表 1)。姜秀玲等^[16] 在大连典型农田生态系统中观测表明: 在作物生长季节(4 月 ~ 11 月份)内, 雨水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}/\text{NO}_3^- - \text{N}$ 比率呈两头低中间高的馒头形分布, 春季(4 ~ 5 月份)在 0.6 左右, 夏季(6 ~ 9 月份)在 1 上下, 秋冬(10 ~ 11 月份)又降到 0.3 以下。观测点周围农田的施肥量很高, 附近又无大量石化燃料的燃烧, 故

而雨水中铵氮比例的上升与农作施肥活动密切相关。

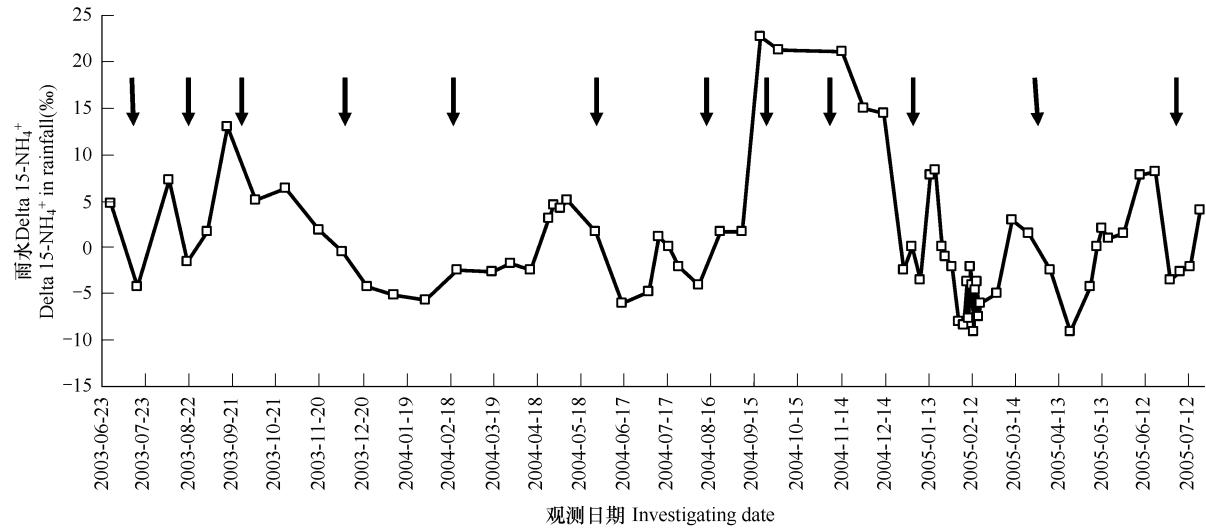


图3 杭州(2003-06~2005-07)观测点雨水中的 $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ 值(‰)

Fig. 3 Seasonal dynamics in the $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ value (‰) in rain falling at Hangzhou during the period of June 2003 to July 2005

图内箭头表示稻/麦/蔬菜等作物的施氮肥作业时间 The arrow head in the figure denotes the fertilization date on crops

表2 杭州点雨水中 $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ 值的变化与农事活动的关联分析

Table 2 Relationship between the $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ value in rain falling and farming activities at Hangzhou

起始日期 Beginning Date	终止日期 End date	雨水中平均 $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ 值 $\pm$ SD(范围) Average $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ value $\pm$ SD in rainfalling (range)	农事施肥活动特征 Farming activities
2003-06-29	2003-09-4	1.54 ± 4.64 (-4.3 ~ 7.2)	单季稻与蔬菜施肥集中期(2003-06-30 晚稻基肥 $50 \text{ kgN} \cdot \text{hm}^{-2}$; 2003-08-30 蔬菜基肥 $100 \text{ kgN} \cdot \text{hm}^{-2}$) Abundant fertilization in rice and vegetables (applied 50, $100 \text{ kgN} \cdot \text{hm}^{-2}$ in rice and vegetables as basal fertilizer)
2003-09-4	2003-11-19	6.55 ± 4.70 (1.8 ~ 13)	稻作后期与麦前空闲期 Later stage of rice growing season and fallow before wheat sowing
2003-11-19	2004-04-13	-3.08 ± 1.80 (-0.4 ~ -5.6)	麦作与蔬菜施肥集中期 2003-12-10 小麦基追肥和蔬菜追肥 $150 \text{ kgN} \cdot \text{hm}^{-2}$; 2004-02-27 小麦追肥和蔬菜追肥 $150 \text{ kgN} \cdot \text{hm}^{-2}$ Abundant fertilization in wheat and vegetables (applied 150, $150 \text{ kgN} \cdot \text{hm}^{-2}$ in wheat and vegetables)
2004-04-13	2004-05-28	3.74 ± 1.36 (1.7 ~ 5.1)	麦作后期与稻前空闲期 Later stage of wheat growing season and fallow before rice transplanting
2004-05-28	2004-09-6	-1.53 ± 3.08 (-6 ~ 1.7)	单季稻与蔬菜施肥集中期(2004-05-28 晚稻基肥 $50 \text{ kgN} \cdot \text{hm}^{-2}$; 2004-08-20 晚稻施肥 $50 \text{ kgN} \cdot \text{hm}^{-2}$) Abundant fertilization in rice and vegetables (applied 50, $50 \text{ kgN} \cdot \text{hm}^{-2}$ in late rice)
2004-09-06	2004-12-13	18.9 ± 3.85 (14.5 ~ 22.7)	稻作后期与麦前空闲期 Later stage of rice growing season and fallow before wheat sowing
2004-12-13	2005-05-09	-2.83 ± 4.55 (-9.1 ~ 8.3)	麦作与蔬菜施肥集中期 2004-12-24 小麦追肥和蔬菜追肥 $150 \text{ kgN} \cdot \text{hm}^{-2}$; 2005-04-13 小麦追肥和蔬菜追肥 $150 \text{ kgN} \cdot \text{hm}^{-2}$ Abundant fertilization in wheat and vegetables (applied 150, $150 \text{ kgN} \cdot \text{hm}^{-2}$ in wheat and vegetables)
2005-05-09	2005-06-19	4.1 ± 3.58 (1 ~ 8.2)	麦作后期与稻前空闲期 Later stage of wheat growing season and fallow before rice transplanting
2005-06-19	2005-07-20	-1.08 ± 3.45 (-3.6 ~ 4)	单季稻与蔬菜施肥集中期(2005-07-10 水稻追肥和蔬菜追肥 $150 \text{ kgN} \cdot \text{hm}^{-2}$) Abundant fertilization in rice and vegetables (applied $150 \text{ kgN} \cdot \text{hm}^{-2}$ in rice and vegetables)

张颖等^[17]利用量雨器和湿沉降自动收集仪在华北平原农田生态系统中观测结果显示:农田生态系统中雨水中的氮以铵态氮的沉降为主,铵态氮的沉降量是硝态氮的 2.0 倍;城市生态系统中以硝态氮的沉降为主,铵态氮的沉降量是硝态氮的 79%。

与上述研究结果适成对照的是:张修峰^[18]于 1998~2003 年间在上海市城区、郊区、郊县和浦东新区的 44 个观测点的观测表明,上海地区雨水中 N 浓度较高,6 a 雨水平均 NO_3^- -N 浓度为 $2.59 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, NH_4^+ -N 浓度为 $2.16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, NO_3^- -N 是 NH_4^+ -N 的 1.20 倍, NH_4^+ -N/ NO_3^- -N 比率仅为 0.834。显示工业交通排放源对大气氮湿沉降组成的突出影响。

3.2 雨水 N 的沉降强度

本观测点的大气降水年均无机 N 总量为 $30.9 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ 。而周国逸等研究表明^[19],位于珠江三角洲的鼎湖山森林生态系统大气降水中无机 N 浓度为 $1.92 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、总 N 沉降量为 $38.4 \text{ kgN} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$,表明当前杭嘉湖地区大气降水 N 沉降受人类生产活动的影响强度与珠江三角洲森林生态系统基本相当,而远低于工业交通与农业影响并重的上海地区(1998~2003 年上海市城区、郊区、郊县和浦东新区的 44 个观测点观测表明:6 a 大气湿沉降氮通量平均为 $58.1 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$,其中 NO_3^- -N 占 54%)^[18]。

3.3 雨水中 $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ 值的变化规律

目前,利用雨水中 NO_3^- 的自然丰度变化研究土壤和化石燃料释放的 NO_x 已有报道^[20],但利用雨水中 NH_4^+ 的自然丰度值进行 NH_3 源指示的相关研究则较少见。

Freyer^[20]发现,德国 Jülich 地区雨水中的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ -N 的季节性变化,即秋、冬较高($-4 \sim +7$),夏、春较低($0 \sim -10$)。秋冬较高预示较低比例的土壤源 NO_x 。在南非 Pretoria 地区也看到类似的结果:雨水中的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ -N 从夏秋季的 $-7 \sim +6$ 急剧下降到 10~11 月份的 $+2.5 \sim -17$,这可能是大气温度与湿度的上升促进了土壤 NO_x 的释放从而导致雨水 ^{15}N 丰度的下降所致。而在本研究中,雨水 NH_4^+ -N/ NO_3^- -N 比率与农田施肥活动有同步性,频繁施肥期的比率值达到农闲期的 2~4 倍,而与气温并无直接关联性($R^2=0.0129$),故而需要对此作进一步的研究。

4 结论

杭嘉湖地区是我国南方最重要的稻麦轮作地区,化学氮肥用量高,虽然对维持高产起重要作用,但同时也引发了氮素过剩的高环境代价问题。

通过对杭州雨水中 NH_4^+ -N/ NO_3^- -N 的分析表明, NH_4^+ -N/ NO_3^- -N 的变化主要由降水中 NH_4^+ -N 浓度的变化引起,其与农田施氮时间、稻麦生长季节、农作制(农田和菜地)以及气候的季节性变化紧密相关。雨水中 NH_4^+ -N/ NO_3^- -N 的规律性变化,可指示出不同季节大气湿沉降中氮素形态组成的变化和陆地不同 NH_3 排放源的强度变化。杭州观测点的年均 NH_4^+ -N/ NO_3^- -N 为 1.29, NH_4^+ -N 是雨水氮的主要组分。

降水中 NH_4^+ 的 ^{15}N 自然丰度值也存在规律性变化,这种变化主要与氮肥的施用时间、生长季节(稻、麦)及气候的季节性变化紧密关联。因此,可根据已知的氨基化学氮肥和人畜排泄物、氮污染水体及其他有机氮源中 $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ 值的变化规律,判断降雨或其他水体中 NH_4^+ 的来源。

References:

- [1] Crutzen P J, Andreae M O. Biomass burning in the tropics: impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles. *Science*, 1990, 250: 1669—1678.
- [2] Holland E A, Dentener F J, Braswell B H, Sulzmann J M. Contemporary and pre-industrial global reactive nitrogen budgets. *Biogeochemistry*, 1999, 46: 7—43.
- [3] Galloway J N, Cowling E B, Seitzinger S P, Socolow R H. Reactive nitrogen: Too much of a good thing? *Ambio*, 2002, 31: 60—63.
- [4] Deng M H, Xie Y X, Xiong Z Q, Xing G X, Yan X Y. Nitrogen budgets of the Yangtse delta region and their effect on the environment. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27(10): 1709—1716.
- [5] Neff J C, Townsend A R, Gleixner G, Lehman S J, Turnbull J and Bowman W D. Variable effects of nitrogen additions on the stability and

- turnover of soil carbon. *Nature*, 2002, 419: 915—917.
- [6] Tietema A, Boxman A W, Emmet B A, Moldan F, Gundersen P, Schleppi P and Wright R F. Nitrogen saturation experiments (NITREX) in coniferous forest ecosystems in Europe: A summary of results. *Environmental Pollution*, 1998, 102: 433—437.
- [7] Aber J D, McDowell W, Nadelhoffer K, Magill A, Berntson G, Kamakea M, McNulty S, Currie W, Rustad L and Fernandez I. Nitrogen saturation in temperate forest ecosystems: hypotheses revisited. *BioScience*, 1998, 48: 921—934.
- [8] Xing G X, Zhu Z L. An assessment of N loss from agricultural fields to the environment in China. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 2000, 57: 67—73.
- [9] Bouwman A F, Boumans L J M and Batjes N H. Estimation of global NH_3 volatilization loss from synthetic fertilizers and animal manure applied to arable lands and grasslands. *Global Biogeochem Cycles*, 2002, 16: 215—224.
- [10] Galloway J N, Dentener F J, Capone D G, Boyer E W, Howarth R W, Seitzinger S P, Asner G P, Cleveland C, Green P, Holland E, Karl D M, Michaels A F, Porter J H, Townsend A, and Vöörsmarty C. Nitrogen Cycles: Past, Present and Future. *Biogeochemistry*, 2004, 70: 153—226.
- [11] Skeffington R A. Accelerated nitrogen inputs: A new problem or a new perspective? *Plant and Soil*, 1990, 128: 1—11.
- [12] Su C G, Yin B, Zhu Z L, Shen Q R. Gaseous loss of nitrogen from fields and wet deposition of atmospheric nitrogen and environmental effects. *Soils*, 2005, 37 (2): 113—120.
- [13] Cao Y C, Sun G Q, Xing G X, Xu H. Natural abundance of ^{15}N in main N-containing chemical fertilizers of China. *Pedosphere*, 1991, 1(1): 377—382.
- [14] Xing G X, Cao Y C, Shi S L, Sun G Q, Du J J, and Zhu J G. N pollution sources and denitrification in water bodies in Taihu Lake region. *Science in China Series B*, 2001, 44: 304—314.
- [15] Heaton T H E. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: A review. *Chemical Geology*, 1986, 59: 87—102.
- [16] Jiang X L, Shi K, Sun Y H. Quantitative variation in nitrogen from atmosphere wet deposition during plant growing stage in Dalian region. *Environmental Chemistry*, 2008, 27(4): 531—532.
- [17] Zhang Y, Liu X J, Zhang F S, Ju X T, Zou G Y, Hu K L. Spatial and temporal variation of atmospheric nitrogen deposition in North China Plain. *Acta Ecologica Sinica*, 2006, 26(6): 1633—1639.
- [18] Zhang X F. Atmospheric nitrogen wet deposition and its effects on wetland water environment of Shanghai area. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2006, 17 (6): 1099—1102.
- [19] Zhou G Y, Yan J H. The influences of regional atmospheric precipitation characteristics and its element inputs on the existence and development of Dinghushan forest ecosystems. *Acta Ecologica Sinica*, 2001, 21(12): 2002—2012.
- [20] Freyer H D. Seasonal trends of NH_4 and NO_3 nitrogen isotope composition in rain collected at Jülich, Germany. *Tellus*, 1978, 30: 83—92.

参考文献:

- [4] 邓美华, 谢迎新, 熊正琴, 邢光熹, 颜晓元. 长江三角洲氮收支的估算及其环境影响. *环境科学学报*, 2007, 27(10): 1709~1716.
- [12] 苏成国, 尹斌, 朱兆良, 沈其荣. 农田氮素的气态损失与大气氮湿沉降及其环境效应. *土壤*, 2005, 37 (2): 113~120.
- [16] 姜秀玲, 史锟, 孙咏红. 大连地区植物生长期大气湿沉降中氮的质量份额. *环境化学*, 2008, 27(4): 531~532.
- [17] 张颖, 刘学军, 张福锁, 巨晓棠, 邹国元, 胡克林. 华北平原大气氮素沉降的时空变异. *生态学报*, 2006, 26(6): 1633~1639.
- [18] 张修峰. 上海地区大气氮湿沉降及其对湿地水环境的影响. *应用生态学报*, 2006, 17(6): 1099~1102.
- [19] 周国逸, 闫俊华. 鼎湖山区域大气降水特征和物质元素输入对森林生态系统存在和发育的影响. *生态学报*, 2001, 21(12): 2002~2012.