

DOI: 10.5846/stxb202006261654

郭晓明, 金超, 孟红旗, 肖春艳, 张春霞, 赵同谦. 丹江口水库淅川库区大气氮湿沉降特征. 生态学报, 2021, 41(10): 3901-3909.

Guo X M, Jin C, Meng H Q, Xiao C Y, Zhang C X, Zhao T Q. Atmospheric wet deposition characteristics of nitrogen in the Xichuan area of Danjiangkou reservoir. Acta Ecologica Sinica, 2021, 41(10): 3901-3909.

丹江口水库淅川库区大气氮湿沉降特征

郭晓明, 金超, 孟红旗, 肖春艳, 张春霞, 赵同谦*

河南理工大学资源环境学院, 焦作 454000

摘要: 大气氮沉降是除河流输入外水库水体重要的外源氮输入途径。以丹江口水库淅川库区为研究区, 于 2018 年 11 月至 2019 年 10 月在库区周边设置了 6 个采样点, 采集并分析了库区大气氮湿沉降样品, 探讨氮湿沉降的时空分布特征以及对水库水体外源氮输入的贡献。研究结果表明, 研究区大气氮湿沉降量为 $24.21 \text{ kg hm}^{-2} \text{ a}^{-1}$, 其中氨氮占比 (47.45%) 为最大, 有机氮占比 (36.34%) 次之, 硝氮占比 (16.21%) 最小。硝氮湿沉降量在空间上表现出显著差异性。氨氮、有机氮湿沉降量的季节差异显著, 氨氮是以夏季最高, 秋季次之, 冬季最低, 而有机氮是以秋季最高, 夏季次之, 冬季最低。氨氮、硝氮、有机氮湿沉降量之间存在显著相关性, 氨氮、有机氮湿沉降量与降水量之间存在显著相关性。总氮、氨氮湿沉降量分别为 1321.98 t/a 和 627.34 t/a , 分别占河流总氮、氨氮入库量的 10.82%、34.85%。研究结果可为探索有针对性的库区水体氮污染控制途径提供重要理论基础。

关键词: 大气氮; 湿沉降; 时空分布; 入库贡献率; 丹江口水库

Atmospheric wet deposition characteristics of nitrogen in the Xichuan area of Danjiangkou reservoir

GUO Xiaoming, JIN Chao, MENG Hongqi, XIAO Chunyan, ZHANG Chunxia, ZHAO Tongqian*

College of Resource and Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China

Abstract: Globally, large increases in anthropogenic emissions of reactive nitrogen because of energy and agricultural development and rapid urban growth have led to the terrestrial and aquatic ecosystem nitrogen deposition. Approximately 55% of the artificially fixed nitrogen is redistributed back to the atmosphere as NO_x and NH_3 . Excessive nitrogen deposition has caused negative impacts on ecosystem health and services, such as water body deterioration, biodiversity loss, soil degradation, stratospheric ozone reduction and increased susceptibility to secondary stresses. Danjiangkou reservoir is a gorge-type reservoir and forms a total 1050 km^2 reservoir area. The reservoir plays a central role in the drinking water source of the South-North Water Transfer Project, which is designed to relieve the water shortage and support sustainable social and economic development in northern China. Hence, both government and public have been increasingly concerned of the water quality of the reservoir. Atmospheric nitrogen deposition is an important pathway for the exogenous nitrogen input to reservoir, except for the loading of rivers into reservoir. However, until now, less attention has been paid on the fluxes of nitrogen deposition in the large scale reservoir. This study aimed to discuss the spatiotemporal distribution characteristics of nitrogen wet deposition and quantify its contribution to total nitrogen loads for Danjiangkou reservoir. The Xichuan area of Danjiangkou reservoir was selected as the study area, and the wet deposition samples of atmospheric nitrogen were collected and analyzed at the six sites around the reservoir from November 2018 to October 2019. The results showed that the fluxes of nitrogen wet deposition was $24.21 \text{ kg hm}^{-2} \text{ a}^{-1}$ in the study area, and the fluxes were in the following order: ammonia nitrogen (47.45%) > organic nitrogen (36.34%) > nitrate nitrogen (16.21%). Nitrate wet deposition fluxes showed significant difference in the space. The wet deposition fluxes of ammonia nitrogen and organic nitrogen exhibited significant

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (U1704241, 41502241); 国家重点实验室开放基金 (SKLURE2018-2-4); 中原科技创新领军人才项目 (194200510010)

收稿日期: 2020-06-26; 修订日期: 2021-02-02

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: zhaotq@hpu.edu.cn

difference among four seasons. The wet deposition fluxes of ammonia nitrogen were in the following order: summer > autumn > spring > winter, while the order of organic nitrogen fluxes was autumn > summer > spring > winter. There were significant positive correlations among the wet deposition fluxes of ammonia nitrogen, nitrate nitrogen and organic nitrogen, and so were the correlations between the wet deposition fluxes of ammonia nitrogen and organic nitrogen and precipitation. The wet deposition fluxes of total nitrogen and ammonia nitrogen were 1321.98 t/a and 627.34 t/a, respectively, which accounted for 10.82% and 34.85% of the loading of rivers into the reservoir. The results of this study can provide the important theoretical basis of controlling pathway for nitrogen pollution in the reservoir.

Key Words: atmospheric nitrogen; wet deposition; spatial and temporal distribution; contributions to the reservoir; Danjiangkou reservoir

化石燃料燃烧、化肥施用和畜牧业发展等向大气中排放的氮化合物会以氮沉降(包括干沉降和湿沉降)的形式重新进入陆地或水域^[1-2]。已有研究表明,大气氮沉降是除河流输入外地表水体重要的外源氮输入途径^[3],过量的氮沉降会对生态系统健康和服务功能造成显著影响,如水体富营养化、生物多样性丧失和土壤酸化等^[4-6]。大气氮沉降对水生生态系统污染造成的溶解氧减少、赤潮爆发和生物多样性降低的影响已经普遍得到国内外学者的认同^[7-9]。顾峰雪等^[10]研究表明,1961—2010年我国的氮沉降量和总沉降量呈显著增加趋势,过去的50年中国陆地氮平均沉降量和总沉降量分别增加了近6倍和8倍,并且中国已成为继欧洲和美国之后的第三大氮沉降区。Chen等^[11]通过对长江三角洲不同土地利用类型的氮湿沉降量研究发现,农业、城市和湖泊的氮湿沉降量分别为26.6、20.6、16.9 kg hm⁻² a⁻¹,指出氮沉降已成为该区外源氮营养元素输入的重要来源。Zhan等^[2]研究发现滇池的大气氮湿沉降量为14.67 kg hm⁻² a⁻¹。余辉等^[12]通过对太湖流域研究发现,太湖大气氮湿沉降量为10868 t/a,占河流氮入湖量的18.6%。Xing等^[13]通过对胶州湾研究发现,该地大气氮湿沉降量为1011 t/a占外源水体氮输入量的10%。卢俊平等^[14]研究发现,京蒙沙源区大河口水库大气氮湿沉降量为1.85 t/a,占河流氮入库量的5.16%。日渐凸显的氮沉降问题越来越成为当前生态学领域和环境科学领域研究的焦点之一。

丹江口水库是我国南水北调中线工程的水源地,水库横跨河南、湖北两省,其中,河南省南部的淅川库区面积为546 km²,占库区总面积的52%,取水口位于淅川县的陶岔。根据近五年《河南省生态环境质量年报》提供的数据^[15],丹江口水库取水口水质总体良好,水质符合Ⅱ类标准,但是总氮参与评价则其水质符合Ⅲ或Ⅳ类标准,潜在威胁不容忽视。有关丹江口水库氮沉降的研究相对较少,尤其是氮沉降对库区水体外源氮输入的贡献研究更是鲜见报道。以南水北调中线工程水源地—丹江口水库淅川库区为研究对象,研究大气氮湿沉降的时空特征以及对水库水体外源氮输入的贡献,旨在为探索有针对性的库区水体氮污染控制途径提供重要理论基础和数据支撑。

1 材料和方法

1.1 研究区概况

丹江口水库(32°36'N—33°48'N, 110°59' E—111°49' E)分布于河南省南阳市淅川县和湖北省丹江口市之间,地处汉江干流及其支流丹江交汇处下游0.8 km处,水域面积1050 km²,蓄水量达290.5 × 10⁸ m³^[16]。库区地处北亚热带向暖温带过渡地带,属于典型的季风型大陆性半湿润气候,冬季严寒且雨雪稀少,夏季炎热且雨量充沛,春季温暖,秋季凉爽,四季分明^[17]。多年平均气温15.4℃,多年均降水量800—1000 mm。植被以针叶林、针阔叶混交林、落叶阔叶林、常绿落叶阔叶林、常绿阔叶林和灌木林为主,整体森林覆盖率达75%^[18]。土壤以黄棕壤、水稻土、砂姜黑土为主,其次为灰潮土。区域内经济以农业为主,农牧业和牲畜养殖业所占的比重较大^[18]。丹江口水库的淅川库区面积为546 km²,占库区总面积的52%。淅川县的土地利用类型主要为耕地和林地,分别占总面积的32%和31%,水域面积占总面积的14%,居民用地面积较小^[19]。库区周边是以农田为主的区域,化肥施用量较大,而库区周边工业活动极少,存在一定的交通污染,因此农业活动和汽车尾

气是库区活性氮的主要来源^[20]。

1.2 水样的采集与分析

1.2.1 采样点的布设

在丹江口水库淅川库区周边布设了 6 个采样点,湿沉降采样点的具体位置见图 1 所示,采样点介绍见表 1 所示。

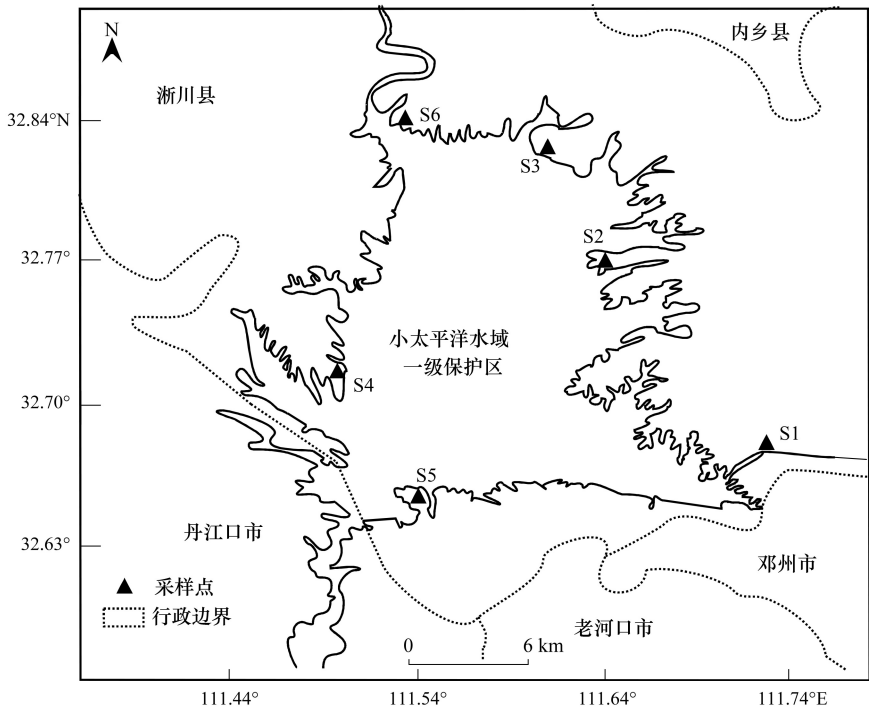


图 1 湿沉降采样点位置图

Fig.1 The location of sampling sites for atmospheric wet deposition
S1:采样点 1 Sampling site 1;S2:采样点 2 Sampling site 2;S3:采样点 3 Sampling site 3;S4:采样点 4 Sampling site 4;S5:采样点 5 Sampling site 5;S6:采样点 6 Sampling site 6

表 1 采样点情况

Table 1 Sampling site situation				
采样点 Sampling site	经纬度坐标 Latitude and longitude coordinates	土地利用类型 Type of land use	海拔高度 Altitude/m	周边污染源 Surrounding pollution sources
S1	32°40′51.86″N,111°42′43.88″E	住宅用地	173	采样点位于生活区,其周边污染源主要为交通污染
S2	32°45′59.28″N,111°38′07.80″E	住宅用地	172	采样点位于码头,其周边污染源主要为交通污染
S3	32°49′13.92″N,111°36′24.28″E	农业用地	175	采样点紧邻耕地,其周边污染源主要为农业污染
S4	32°42′28.78″N,111°30′28.75″E	农业用地	186	采样点紧邻耕地和园地,其周边污染源主要为农业污染
S5	32°39′27.36″N,111°32′23.75″E	林地	175	采样点紧邻林地
S6	32°49′37.80″N,111°32′18.01″E	林地	176	采样点位于景区,其周边污染源主要为交通污染

S1:采样点 1 Sampling site 1;S2:采样点 2 Sampling site 2;S3:采样点 3 Sampling site 3;S4:采样点 4 Sampling site 4;S5:采样点 5 Sampling site 5;S6:采样点 6 Sampling site 6

1.2.2 样品的收集与测样方法

于 2018 年 11 月—2019 年 10 月,用青岛崂山电子仪器总厂生产的 SYC-2 型降水降尘自动采样器进行氮湿沉降样品的采集。采样器的布置严格按照《酸沉降监测技术规范》(HJ/T165—2004) 进行。采样器侧面装有感应装置,每次降水开始时机器会自动打开盖子来收集湿沉降,降水结束后盖子自动关闭。每次降水收集一个样品,一天若有多次降水则合并为一个样品。用 0.45 μm 的微孔滤膜过滤,过滤后的水样统一保存在聚乙烯瓶中,并在 -16°C 条件下保存,运回实验室分析,测试的氮素指标为溶解性全氮、硝氮和氨氮。

采用酚二磺酸分光光度法测量硝氮(检测限为 0.02—2.00 mg/L),采用纳氏试剂分光光度法测量氨氮(检测限为 0.025—2.00 mg/L),采用过硫酸钾消解紫外光度法测量总氮(检测限为 0.05—4.00 mg/L)^[21],有机氮是通过总氮减去无机氮(氨氮与硝氮之和)而得。分析方法及其检测限可见《水和废水监测分析方法》(第四版)^[21]。

1.2.3 大气氮湿沉降量计算方法

氮湿沉降量的计算公式如下:

$$N = 0.01 \times \sum_{i=1}^n C_i H_i$$

式中, N 为降水中氮湿沉降量 (kg/hm^2), C_i 为第 i 次降水中氮的质量浓度 (mg/L), H_i 为第 i 次的降水量 (mm), 0.01 为单位之间的换算系数。

1.3 数据处理

描述性统计(Descriptive statistics)用来分析研究区氮湿沉降量的均值、标准差和变异系数等统计特征值,双因素方差分析(Two-way ANOVA)用来比较不同采样位置、不同季节条件下氮湿沉降量的差异显著性;相关性分析(Correlation analysis)用来分析不同形态氮湿沉降量之间的相关关系。上述统计分析均采用 SPSS 22.0 软件包处理。

2 结果

2.1 氮湿沉降特征

研究区不同形态氮湿沉降特征见图 2 所示。由图 2 可见,研究区氮湿沉降量为 $24.21 \text{ kg hm}^{-2} \text{ a}^{-1}$,其中以氨氮($11.49 \text{ kg hm}^{-2} \text{ a}^{-1}$)为最大,占比 47.45%;以有机氮($8.80 \text{ kg hm}^{-2} \text{ a}^{-1}$)次之,占比 36.34%;以硝氮($3.92 \text{ kg hm}^{-2} \text{ a}^{-1}$)最小,占比 16.21%。

2.2 氮湿沉降空间特征

不同监测点氨氮、硝氮和有机氮湿沉降量分别见图 3—图 5 所示。

库周不同采样点氨氮湿沉降量如图 3 所示。氨氮湿沉降量的月均值在空间上从大到小依次为 S3 (1.12 kg/hm^2), S5 (0.97 kg/hm^2), S2 (0.95 kg/hm^2), S4 (0.93 kg/hm^2), S1 (0.92 kg/hm^2) 和 S6 (0.86 kg/hm^2)。氨氮湿沉降量在时间上表现为雨季(4 月至 10 月)较大,占全年的 77.57%,极小值出现在三月份的水库西北部(S6, 0.05 kg/hm^2),极大值出现在八月份的水库南部(S5, 2.59 kg/hm^2)。水库西北部 S6 氨氮湿沉降量的极差值为最大,可达 2.48 kg/hm^2 ,变异系数也为最大,可达 76%。

库周不同采样点硝氮湿沉降量如图 4 所示。硝氮湿沉降量的月均值在空间上从大到小依次为 S2

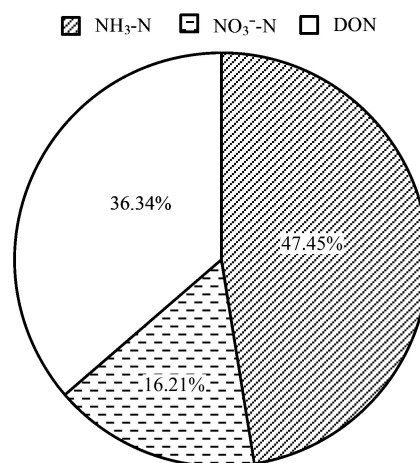


图 2 不同形态氮湿沉降量的组成特征

Fig. 2 The relative proportions of wet deposition fluxes for different nitrogen species

(0.58 kg/hm^2), S4(0.36 kg/hm^2), S3(0.29 kg/hm^2), S6(0.28 kg/hm^2), S1(0.26 kg/hm^2) 和 S5(0.19 kg/hm^2)。与氨氮和有机氮相比,硝氮湿沉降量在时间上表现为全年相对稳定,极小值出现在一月份的水库西北部(S6, 0.004 kg/hm^2),极大值出现在五月份的水库东部(S2, 1.61 kg/hm^2)。水库东部 S2 硝氮湿沉降量的极差最大,可达 1.54 kg/hm^2 ,变异系数也为最大,可达 82%。

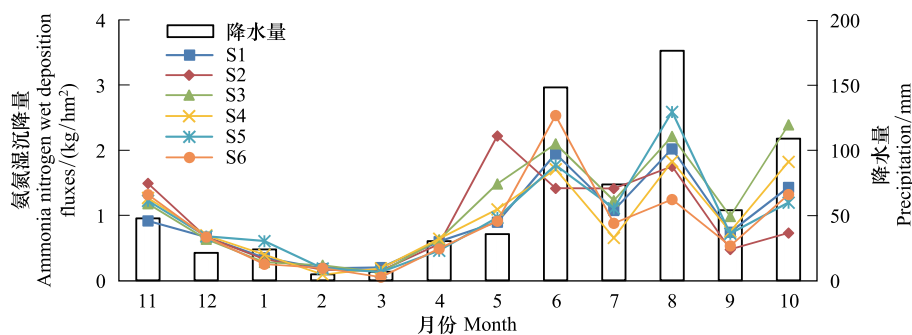


图3 不同采样点氨氮湿沉降量

Fig.3 $\text{NH}_3\text{-N}$ wet deposition fluxes at the different sampling sites

S:采样点

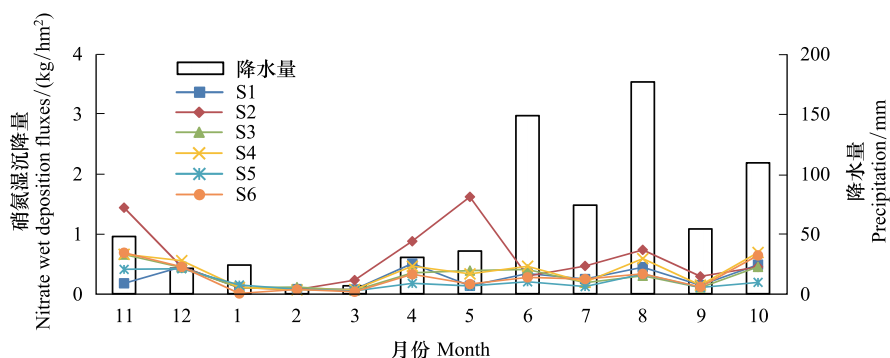


图4 不同采样点硝氮湿沉降量

Fig.4 $\text{NO}_3\text{-N}$ wet deposition fluxes at the different sampling sites

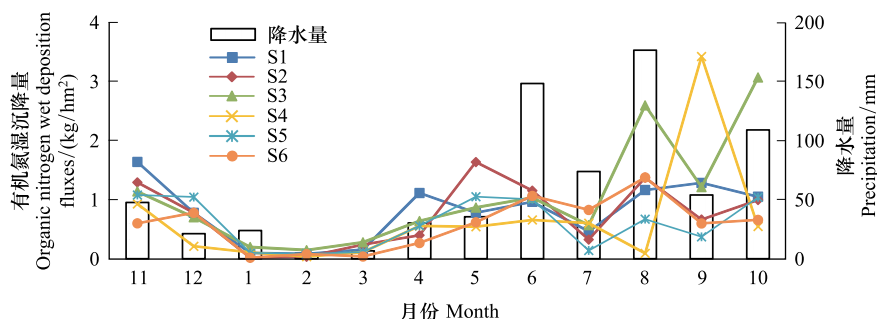


图5 不同采样点有机氮湿沉降量

Fig.5 DON wet deposition fluxes at the different sampling sites

库周不同采样点有机氮湿沉降量如图5所示。库周不同采样点有机氮湿沉降量的月均值从大到小依次为 S3 (1.04 kg/hm^2), S1 (0.80 kg/hm^2), S2 (0.74 kg/hm^2), S4 (0.65 kg/hm^2), S5 (0.60 kg/hm^2) 和

S6 (0.58 kg/hm^2)。有机氮湿沉降量在空间上波动较大,极小值出现在一月份的东部(S2, 0.02 kg/hm^2),极大值出现在九月份的西部(S4, 3.42 kg/hm^2)。水库西部 S4 有机氮湿沉降量的极差和变异系数均为最大,极差可达 3.39 kg/hm^2 ,变异系数可达 135%。

2.3 氮湿沉降季节特征

将监测时间划分为春季(3—5月)、夏季(6—8月)、秋季(9—11月)和冬季(12—2月)。不同形态氮湿沉降量的季节特征见图6所示。

由图6可见,氨氮湿沉降量以夏季(4.91 kg/hm^2)最高,秋季(3.41 kg/hm^2)次之,冬季(1.21 kg/hm^2)最低。硝氮湿沉降量以秋季(1.30 kg/hm^2)最高,夏季(1.02 kg/hm^2)次之,冬季(0.63 kg/hm^2)最低。有机氮湿沉降量以秋季(3.59 kg/hm^2)最高,夏季(2.67 kg/hm^2)次之,冬季(0.88 kg/hm^2)最低。

3 讨论

3.1 氮湿沉降量

Liu 等^[22]研究指出,我国无机氮湿沉降量(氨氮与硝氮之和)大体上可分为3个等级,即高沉降区($>25 \text{ kg hm}^{-2} \text{ a}^{-1}$)、中沉降区($15\text{—}25 \text{ kg hm}^{-2} \text{ a}^{-1}$)和低沉降区($<15 \text{ kg hm}^{-2} \text{ a}^{-1}$)。该研究同时指出,依据这个标准,河南、上海、北京、山东、四川、重庆、江苏、浙江和江西等地属于高沉降区,河北、湖南、山西、辽宁、福建和广东等地属于中沉降区,云南、贵州、西藏、内蒙、新疆、甘肃、吉林和黑龙江等地属于低沉降区。尽管研究区隶属于高沉降区的河南省,但是它的无机氮湿沉降量($15.41 \text{ kg hm}^{-2} \text{ a}^{-1}$)处于中低水平,属于中沉降区,这与丹江口水库周边的生态环境保护措施是密不可分的,比如库区点源污染和规模化养殖已经得到了较好的控制。同时需要重点关注的是,由于库区所在淅川县的土地利用类型主要为耕地,占总面积的 32%^[19],并且化肥施用强度较大,因此农业污染源就成为水库水体氮污染的重要因素。

与其它库区相比,本库区氮湿沉降量($24.21 \text{ kg hm}^{-2} \text{ a}^{-1}$)高于大河口水库($7.46 \text{ kg hm}^{-2} \text{ a}^{-1}$)^[14]、湖北丹江口库区汉库北岸小茯苓流域($15.71 \text{ kg hm}^{-2} \text{ a}^{-1}$)^[23]、密云水库石匣小流域($17.19 \text{ kg hm}^{-2} \text{ a}^{-1}$)^[24]。与其它下垫面条件相比,本库区氮湿沉降量高于草地,如长城沿线风沙草原生态区($2.90 \text{ kg hm}^{-2} \text{ a}^{-1}$)^[25]、青海海北高寒草甸($3.19 \text{ kg hm}^{-2} \text{ a}^{-1}$)^[26]、巴音布鲁克高寒草原($4.06 \text{ kg hm}^{-2} \text{ a}^{-1}$)^[27],低于湖泊,如太湖($28.07\text{—}46.49 \text{ kg hm}^{-2} \text{ a}^{-1}$)^[12,28-29]、洞庭湖($59.83 \text{ kg hm}^{-2} \text{ a}^{-1}$)^[30],低于城市生态系统($32.30\text{—}35.48 \text{ kg hm}^{-2} \text{ a}^{-1}$)^[31-33]。总体来说,相较于湖泊和城市生态系统,水库库区的氮湿沉降量是明显较低的。

3.2 不同形态氮湿沉降量

一般来说,湿沉降中的活性氮组分(氨氮和硝氮)主要来自于人类活动^[34],其中氨氮主要来自农业污染源,主要包括肥料和家畜粪便中的氨的挥发,硝氮主要来自工业污染源,主要包括化石燃料的燃烧与汽车尾气的排放^[35],另外雷击过程也会产生硝氮^[36]。在本研究中,氨氮湿沉降量占总沉降量的比重(47.45%)最大,硝氮占比(16.21%)最低,氨氮与硝氮湿沉降量的比值为 2.93。表明研究区氮湿沉降的来源主要为农业污染源,而工业污染源相对较少,这与研究区以农业为主且工业不发达的实际情况是较为相符的^[17]。

本研究发现,丹江口水库淅川库区大气有机氮湿沉降量($8.80 \text{ kg hm}^{-2} \text{ a}^{-1}$)占比 36.34%,表明有机氮是氮湿沉降的重要组成部分^[13]。然而,目前的氮沉降研究多数聚焦于无机氮而忽略了有机氮^[35,37],这种忽视导致了氮沉降总量的普遍低估,进而可能导致对生态系统氮沉降风险估计不足^[38]。有机氮的来源组成相对复杂,既有自然的来源也有人类活动的来源^[39],主要包括生物质燃烧、工农牧业生产、废弃物处理、填土挥发、土壤和动植物排放以及由光化学反应生成的污染物等^[37]。相关性分析表明(表2),有机氮湿沉降量与氨氮、硝

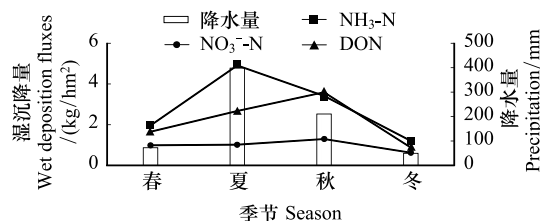


图6 不同形态氮湿沉降量季节特征

Fig.6 Seasonal characteristics of wet deposition flux for different nitrogen species

氮湿沉降量之间均存在显著正相关性,表明有机氮的来源主要来自人类活动,既有工业污染源,也有农业污染源,比如有机肥料(畜禽粪便)的使用^[40]和植物花粉的传播^[24]。

刘冬碧等^[23]在湖北丹江口库区汉库北岸小茯苓流域的研究表明,大气氨氮和有机氮湿沉降量分别为 $6.86 \text{ kg hm}^{-2} \text{ a}^{-1}$ 和 $2.42 \text{ kg hm}^{-2} \text{ a}^{-1}$ 。与上述研究相比,淅川库区大气氨氮、有机氮湿沉降量分别为该研究湿沉降量的 1.67 倍和 3.64 倍。由此可以看出,由于河南省内的丹库库区和湖北省内的汉库库区均是以农业为主,所以两者的氨氮湿沉降量差别相对较小。这是因为氨氮主要来源于农业污染源,当氨排入大气后,它能够短距离迁移且较容易沉降到地面^[41]。不过,也有研究指出,氨气易与酸性气体反应形成二次气溶胶颗粒物,这些颗粒物可进行长距离迁移^[42]。由于库区周边的环境保护力度较大,工业活动极少,导致库周酸性气体的排放量较低,从而使得氨随气溶胶远距离传输的含量较低。因此,本区域农业活动排放的大部分氨还是以干湿沉降的形式返回库区。此外,值得引起注意的是,有机氮湿沉降量的观测数据在两者之间出现明显的差异性。两个库区所处的地理位置是临近的,且气候类型和产业结构也是相近的,表明有机氮湿沉降量可能不再受限于当地的氮排放特征。这是因为有机氮的来源组成较为复杂^[41],同时有机含氮化合物中的有机硝酸盐作为氮氧化合物与碳氢化合物的产物,可以通过大气发生远距离迁移^[37]。

表 2 不同形态氮湿沉降量的相关性分析

Table 2 Correlation analysis of wet deposition fluxes for different nitrogen species

因子 Parameters	硝氮 Nitrate nitrogen	氨氮 Ammonia nitrogen	有机氮 Organic nitrogen
硝氮 Nitrate nitrogen	1		
氨氮 Ammonia nitrogen	0.507 **	1	
有机氮 Organic nitrogen	0.312 **	0.556 **	1
降水量 Precipitation	0.226	0.824 **	0.435 **

** 表示在 0.01 水平上显著相关

本研究发现,研究区硝氮湿沉降量在空间上表现出显著差异性(表 3)。S2 硝氮湿沉降量的月均值(0.58 kg/hm^2)明显高于其它采样点($0.19\text{—}0.36 \text{ kg/hm}^2$)。分析其原因可能为 S2 不但是 6 个采样点中唯一通航的码头,而且紧邻香花镇,人口相对稠密,人为活动相对剧烈,平时车流量相对较大,导致其交通污染源排放的氮氧化物会明显较多。上述情况表明车流量是影响区域环境中氮沉降的一个重要因素^[43]。氨氮、有机氮湿沉降量在季节上存在显著差异性(表 3),其中氨氮湿沉降量以夏季>秋季>春季>冬季,这与降水量在四季中的分配动态是一样的,并且,氨氮湿沉降量、有机氮湿沉降量与降水量之间均呈现出显著正相关性(表 2)。表明降水量是影响氨氮湿沉降的重要因素^[22,35]。此外,作为生长季的夏季,农业施肥活动相对较多,使得大气中可沉降的氨氮偏多,同时夏季的高温也加速了化学肥料和家畜粪便中氨的挥发^[24,44]。上述情况也是氨氮湿沉降量在夏季偏高的重要原因。

3.3 氮湿沉降对河流氮入库的贡献率

根据本研究得到的大气总氮、氨氮湿沉降量分别为 $24.21 \text{ kg hm}^{-2} \text{ a}^{-1}$ 和 $11.49 \text{ kg hm}^{-2} \text{ a}^{-1}$,估算了丹江口水库淅川库区大气总氮、氨氮湿沉降量分别为 1321.98 t/a 和 627.34 t/a 。已有研究表明,淅川库区的主要入库河流(丹江、老灌河、淇河)的总氮量、氨氮量分别为 12223 t/a 和 1800 t/a ^[16]。由此可得,本研究获取的大气总氮湿沉降量占河流总氮入库量的 10.82%,氨氮湿沉降量占河流氨氮入库量的 34.85%。该结果低于太湖总氮湿沉降量占河流总氮入湖量(18.6%)^[12],但高于大河口水库(5.16%)^[14]、胶州湾(10%)^[13]、滇池(8.40%)^[2]总氮湿沉降量占外源水体氮输入的贡献率。应当注意,本研究仅估算了水库水面承接氮素的沉降量,而未考虑流域内氮沉降对河流向水库输入的贡献。Shen 等^[45]研究表明,流域内不同土地利用类型下的氮沉降有助于地表径流的氮流失,并且氮湿沉降量与河流氮输出量之间具有显著正相关性($P<0.01$)。因此,本研究对库区的氮湿沉降量有所低估。为深入探索氮湿沉降对水库水体的影响,今后有必要在库区流域内测定不同土地利用类型下的氮湿沉降量和河流的氮输出量。

丹江口水库作为国家南水北调中线工程水源地,水质指标要求达到地表水环境质量标准(GB3838—2002)中的Ⅱ类水标准(总氮浓度标准为 0.5 mg/L)。然而,近几年水库水体的总氮浓度可达 1.00—1.50 mg/L^[15],其浓度高于地表水环境质量的Ⅱ类水标准。在本研究中,监测期内总氮湿沉降的平均浓度为 3.31 mg/L,远大于水库水体的总氮浓度。因此,长期的氮沉降会导致水库水体的总氮浓度增加,从而使水库水质存在潜在的恶化风险。

表 3 氮湿沉降量的双因素方差分析
Table 3 Two-way ANOVA analysis of wet deposition fluxes

因素 Factor	硝氮 Nitrate nitrogen	氨氮 Ammonia nitrogen	有机氮 Organic nitrogen
<i>F</i>			
空间 Space	3.010	0.331	1.023
时间 Time	2.053	19.379	8.282
时间×空间 Space×Time	0.715	0.310	0.757
<i>P</i>			
空间 Space	0.019	0.892	0.415
时间 Time	0.119	<0.001	<0.001
时间×空间 Space×Time	0.758	0.992	0.716

4 结论

(1)库区大气氮湿沉降量为 24.21 kg hm⁻² a⁻¹,其中氨氮占比(47.45%)为最大,有机氮占比(36.34%)次之,硝氮占比(16.21%)最小;

(2)库区总氮、氨氮湿沉降量分别为 1321.98 t/a 和 627.34 t/a,分别占河流总氮、氨氮入库量的 10.82%、34.85%;

(3)库区硝氮湿沉降量在空间上表现出显著差异性($P<0.05$),氨氮、有机氮湿沉降量的季节差异显著,氨氮湿沉降量以夏季最高,秋季次之,冬季最低,而有机氮湿沉降量是以秋季最高,夏季次之,冬季最低;

(4)库区氨氮、硝氮、有机氮湿沉降量之间存在显著相关性($P<0.01$),氨氮、有机氮湿沉降量与降水量之间存在显著相关性($P<0.01$);

(5)上述情况表明农业活动和降水是影响库区氮湿沉降特征的主要因素。

参考文献(References):

- [1] Xu W, Zhao Y H, Liu X J, Dore A J, Zhang L, Liu L, Cheng M M. Atmospheric nitrogen deposition in the Yangtze River basin: spatial pattern and source attribution. *Environmental Pollution*, 2018, 232: 546-555.
- [2] Zhan X Y, Bo Y, Zhou F, Liu X J, Paerl H W, Shen J L, Wang R, Li F R, Tao S, Dong Y J, Tang X Y. Evidence for the importance of atmospheric nitrogen deposition to eutrophic Lake Dianchi, China. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(12): 6699-6708.
- [3] 刘文竹, 王晓燕, 樊彦波. 大气氮沉降及其对水体氮负荷估算的研究进展. *环境污染与防治*, 2014, 36(5): 88-93, 101-101.
- [4] Stevens C J. How long do ecosystems take to recover from atmospheric nitrogen deposition?. *Biological Conservation*, 2016, 200: 160-167.
- [5] Liu X J, Duan L, Mo J M, Du E Z, Shen J L, Lu X K, Zhang Y, Zhou X B, He C N, Zhang F S. Nitrogen deposition and its ecological impact in China: an overview. *Environmental Pollution*, 2011, 159(10): 2251-2264.
- [6] Kuang F H, Liu X J, Zhu B, Shen J L, Pan Y P, Su M M, Goulding K. Wet and dry nitrogen deposition in the central Sichuan Basin of China. *Atmospheric Environment*, 2016, 143: 39-50.
- [7] Clark C M, Tilman D. Loss of plant species after chronic low-level nitrogen deposition to prairie grasslands. *Nature*, 2008, 451(7179): 712-715.
- [8] Diaz R J, Rosenberg R. Spreading dead zones and consequences for marine ecosystems. *Science*, 2008, 321(5891): 926-929.
- [9] Dai Z J, Du J Z, Zhang X L, Su N, Li J F. Variation of riverine material loads and environmental consequences on the Changjiang (Yangtze) estuary in recent decades (1955—2008). *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(1): 223-227.
- [10] 顾峰雪, 黄玫, 张远东, 闫慧敏, 李洁, 郭瑞, 钟秀丽. 1961—2010 年中国区域氮沉降时空格局模拟研究. *生态学报*, 2016, 36(12): 3591-3600.

- [11] Chen Z L, Huang T, Huang X H, Han X X, Yang H, Cai Z C, Yao L, Han X, Zhang M G, Huang C C. Characteristics, sources and environmental implications of atmospheric wet nitrogen and sulfur deposition in Yangtze River Delta. *Atmospheric Environment*, 2019, 219: 116904.
- [12] 余辉, 张璐璐, 燕姝雯, 李焕利, 徐军. 太湖氮磷营养盐大气湿沉降特征及入湖贡献率. *环境科学研究*, 2011, 24(11): 1210-1219.
- [13] Xing J W, Song J M, Yuan H M, Li X G, Li N, Duan L Q, Kang X M, Wang Q D. Fluxes, seasonal patterns and sources of various nutrient species (nitrogen, phosphorus and silicon) in atmospheric wet deposition and their ecological effects on Jiaozhou Bay, North China. *Science of the Total Environment*, 2017, 576: 617-627.
- [14] 卢俊平, 马太玲, 张晓晶, 刘廷玺, 于淑玉. 典型沙源区水库大气氮干、湿沉降污染特征研究. *农业环境科学学报*, 2015, 34(12): 2357-2363.
- [15] 河南省生态环境厅. 河南省生态环境质量年报. <http://sthjt.henan.gov.cn/hjzl/hjzlbgs/>, 2020.
- [16] 王书航, 王雯雯, 姜霞, 赵丽, 张博, 吴德文, 常乐. 丹江口水库水体氮的时空分布及入库通量. *环境科学研究*, 2016, 29(7): 995-1005.
- [17] 乔卫芳. 丹江口水库流域(河南部分)农业非点源污染研究[D]. 焦作: 河南理工大学, 2011.
- [18] 刘增进, 祁秉宇, 张关超. 南水北调中线工程水源地河南段水质现状及污染分析. *华北水利水电大学学报: 自然科学版*, 2017, 38(2): 77-81.
- [19] 孟伟. 河南省环丹江口水库地区土地利用变化模拟研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2016.
- [20] 罗玲. 丹江口水库淅川库区氮沉降特征研究[D]. 焦作: 河南理工大学, 2019.
- [21] 国家环境保护总局, 水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法(第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [22] Liu X J, Song L, He C E, Zhang F S. Nitrogen deposition as an important nutrient from the environment and its impact on ecosystems in China. *Journal of Arid Land*, 2010, 2(2): 137-143.
- [23] 刘冬碧, 张小勇, 巴瑞先, 刘毅, 范先鹏, 张富林, 熊桂云. 鄂西北丹江口库区大气氮沉降. *生态学报*, 2015, 35(10): 3419-3427.
- [24] 王焕晓, 庞树江, 王晓燕, 樊彦波. 小流域大气氮干湿沉降特征. *环境科学*, 2018, 39(12): 5365-5374.
- [25] 梁婷, 同延安, 林文, 乔丽, 刘学军, 白水成, 杨宪龙. 陕西省不同生态区大气氮素干湿沉降的时空变异. *生态学报*, 2014, 34(3): 738-745.
- [26] 祝景彬, 李红琴, 贺慧丹, 毛绍娟, 李英年. 祁连山海拔高寒草甸生态系统大气氮湿沉降动态变化特征. *干旱区资源与环境*, 2016, 30(3): 127-132.
- [27] 岳平, 宋韦, 李凯辉, 贺桂香, 王晓丽, 刘学军. 天山中部巴音布鲁克高寒草原大气无机氮沉降. *应用生态学报*, 2014, 25(6): 1592-1598.
- [28] 杨龙元, 秦伯强, 胡维平, 罗激葱, 宋玉芝. 太湖大气氮、磷营养元素干湿沉降率研究. *海洋与湖沼*, 2007, 38(2): 104-110.
- [29] 宋玉芝, 秦伯强, 杨龙元, 胡维平, 罗激葱. 大气湿沉降向太湖水生生态系统输送氮的初步估算. *湖泊科学*, 2005, 17(3): 226-230.
- [30] 刘超明, 万献军, 曾伟坤, 王强, 张颖. 洞庭湖大气氮湿沉降的时空变异. *环境科学学报*, 2018, 38(3): 1137-1146.
- [31] 刘思言, 陈瑾, 卢平, 李来胜, 陈中颖. 广东韶关地区大气氮干湿沉降特征研究. *生态环境学报*, 2014, 23(9): 1445-1450.
- [32] 颜文娟, 史锟. 大连市大气氮湿沉降研究. *生态环境学报*, 2013, 22(3): 517-522.
- [33] 梁亚宇, 李丽君, 宋志辉, 白光洁, 吕薇, 刘平. 太原地区大气氮湿沉降变化特征. *地球与环境*, 2019, 47(4): 405-411.
- [34] Beyn F, Matthias V, Aulinger A, Dähnke K. Do N-isotopes in atmospheric nitrate deposition reflect air pollution levels?. *Atmospheric Environment*, 2015, 107: 281-288.
- [35] 宋蕾, 田鹏, 张金波, 金光泽. 黑龙江凉水国家级自然保护区大气氮沉降特征. *环境科学*, 2018, 39(10): 4490-4496.
- [36] 宋欢欢, 姜春明, 宇万太. 大气氮沉降的基本特征与监测方法. *应用生态学报*, 2014, 25(2): 599-610.
- [37] 郑利霞, 刘学军, 张福锁. 大气有机氮沉降研究进展. *生态学报*, 2007, 27(9): 3828-3834.
- [38] Jiang C M, Yu W T, Ma Q, Xu Y G, Zou H, Zhang S C, Sheng W P. Atmospheric organic nitrogen deposition: analysis of nationwide data and a case study in Northeast China. *Environmental Pollution*, 2013, 182: 430-436.
- [39] Cornell S E, Jickells T D, Cape J N, Rowland A P, Duce R A. Organic nitrogen deposition on land and coastal environments: a review of methods and data. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(16): 2173-2191.
- [40] Zhang Y, Song L, Liu X J, Li W Q, Lü S H, Zheng L X, Bai Z C, Cai G Y, Zhang F S. Atmospheric organic nitrogen deposition in China. *Atmospheric Environment*, 2012, 46: 195-204.
- [41] 郑丹楠, 王雪松, 谢绍东, 段雷, 陈东升. 2010 年中国大气氮沉降特征分析. *中国环境科学*, 2014, 34(5): 1089-1097.
- [42] 王杰飞, 朱潇, 沈健林, 曾冠军, 王娟, 吴金水, 李勇. 亚热带稻区大气氨/铵态氮污染特征及干湿沉降. *环境科学*, 2017, 38(6): 2264-2272.
- [43] 贺成武, 任玉芬, 王效科, 毛宇翔. 北京城区大气氮湿沉降特征研究. *环境科学*, 2014, 35(2): 490-494.
- [44] Zhao X, Yan X Y, Xiong Z Q, Xie Y X, Xing G X, Shi S L, Zhu Z L. Spatial and temporal variation of inorganic nitrogen wet deposition to the Yangtze River Delta Region, China. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2009, 203(1/4): 277-289.
- [45] Shen J L, Liu J Y, Li Y, Li Y Y, Wang Y, Liu X J, Wu J S. Contribution of atmospheric nitrogen deposition to diffuse pollution in a typical hilly red soil catchment in southern China. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, 26(9): 1797-1805.