

北京近郊农田大气 NH_3 与 NO_2 干沉降研究*

沈健林 刘学军[†] 张福锁

(中国农业大学资源与环境学院, 北京 100094)

ATMOSPHERIC DRY DEPOSITIONS OF AMMONIA AND NITROGEN DIOXIDE TO AGRICULTURAL FIELDS IN PERISUBURBS OF BEIJING

Shen Jianlin Liu Xuejun[†] Zhang Fusuo

(College of Resources and Environmental Sciences, China Agricultural University, Beijing 100094, China)

关键词 氨气; 二氧化氮; 干沉降; 氮沉降; 农田

中图分类号 Q142.2; Q143; X517 文献标识码 A

近几十年来,随着世界经济和人口的迅速增长,全球大气活性氮排放量急剧上升^[1]。活性氮大气排放的增加使得从大气沉降到地面的氮素数量也迅速增加,从而有可能导致自然或半自然生态系统(如森林、草地和湖泊等)富营养化土壤或水体酸化以及生物多样性降低等危害^[2~5]。为了有效地评价大气氮沉降的生态环境效应,欧美一些国家进行了大量的氮沉降监测工作,并建立起了比较完善的氮沉降监测网络,如联合国欧洲经济委员会欧洲监测与评价计划(UN ECE-EMEP)、美国的国家大气沉降计划(NADP)和清洁空气状况与趋势网(CASTNet)以及加拿大的空气与降水监测网(CAPMoN)等。我国关于氮沉降的网络研究起步较晚,且主要集中于对氮素湿沉降的监测^[6~8],氮素干沉降监测因为方法较复杂开展的研究较少。

在大气氮素干沉降监测中,常用的方法有空气动力学梯度法、涡度相关法和松弛涡度累积法等微气象学方法^[9]。这些方法对测定仪器的精度、下垫面的均一性等条件要求较高,需要投入大量的人力和物力,不适合于长期以及多点的监测^[10]。因此,研究人员希望借助于比较简便的方法来监测干沉降。1985年美国科学家 Hicks 撰文提出采用推算模型(inferential model)作为一种替代性方法来直接计算大型监测网的干沉降通量^[10]。该方法中沉降通

量(deposition flux)为沉降物质的大气浓度与沉降速率(deposition velocity)的乘积,其中大气浓度采用仪器来测定,而沉降速率则通过测定气象和下垫面参数采用模型来计算。由于这种方法计算干沉降通量相对简便,长期以来这种方法已被广泛用于干沉降通量的监测和大气物质流动相关模型中干沉降通量的计算,如美国的 CASTNet^[10]、加拿大的 CAPMoN^[11]就是采用推算法来监测氮的干沉降通量的。我国胡正义等^[12]在江西测定农田区域大气硫的干沉降也是基于推算法。当前我国华北平原地区集约化农业(包括种植业和养殖业)、工业、电力以及交通运输业发展迅速,大气活性氮的排放量巨大^[13,14],且由于北方地区降水相对较少,因此干沉降可能是该地区活性氮从大气中清除的重要机制。本研究通过监测北京近郊农田区域的大气 NH_3 和 NO_2 浓度,采用推算法初步定量了北京近郊农田大气 NH_3 和 NO_2 的干沉降通量。

1 材料与方法

1.1 采样点概况

试验共设两个采样点,均位于北京的北郊。其中东北旺采样点(DBW)位于北京海淀区东北旺村中国农业大学东北旺试验站(40°03'N, 116°16'43'

*国家自然科学基金项目(20577068, 30370287, 30390080)和教育部博士点基金项目(20030019038)资助

[†] 通讯作者, E-mail: xuejun.13500@gmail.com

作者简介:沈健林(1982~),男,湖南衡阳人,硕士研究生,主要从事大气氮沉降方面的研究。E-mail: sjlin2008@163.com

收稿日期:2006-08-29;收到修改稿日期:2006-12-11

E), 昌平采样点(CP)位于北京昌平区回龙观中国农业大学昌平试验站(40°05'23"N, 116°21'47"E)。东北旺和昌平试验站分别有试验地 18.0 hm²和 17.3 hm², 两个试验站的试验地在采样期间主要实行冬小麦-夏玉米轮作制度。东北旺采样点位于东北旺试验站的西南面试验地, 采样点周围 200 m 以内为农田, 200~1 000 m 之间主要分布有农田、居民区和商业区; 采样点南面 200 m 处有一东西向公路, 日均车流量大约为 8 000 辆。昌平采样点(CP)位于试验站东北面的长期定位试验地, 周围 100 m 以内为农田, 100~1 000 m 之间主要分布有农田、居民区和商业区; 距采样点正东向 100 m 处有一存栏量为 5 000 只的小型教学试验鸡场。

1.2 采样方法

利用 Radiello 被动采样器(意大利柯瑞公司生产)采集大气中的 NH₃和 NO₂。被动采样器由扩散筒和吸附芯两部分组成。扩散筒由聚碳酸酯材料制成, 其结构可保持气体能进入扩散筒内而大气颗粒物被阻止在外。吸附芯上浸渍有特定的试剂, 只专一吸收某种(或几种)气体。采样时被动采样器固定在两头和下方通风的 PVC 塑料盒中, 采样高度为距地面 2 m。每个采样点平行设置 3 个或 2 个 NH₃和 NO₂被动采样器, 一次采样周期为 2 周, 即在将被动采样器安装到采样点之后, 让其自行采样 2 周后取回(NO₂被动采样器在空气湿度较大时会因吸湿而漏液, 这种情况下常在 1 周内将其取回)。本试验从 2005 年 6 月 14 日开始至 2005 年 11 月 3 日结束, 共连续进行了 10 次采样(第一次采样和第二次采样之间因清洗扩散筒而间隔 2 d, 之后每次采样时间都是衔接的, 即一次采样结束马上进行下一次采样)。因采样器故障, 8 月 11 日至 8 月 25 日间未对 NO₂进行采样。同时, 大气 NH₃的浓度仅测定到 10 月 20 日。每两次采样进行一次空白校验, 方法是分别准备两个 NH₃和 NO₂被动采样器, 带到采样点但不进行采样, 其他步骤同正常采样的被动采样器。

1.3 样品分析

每次采样结束后, 将已采样的吸附芯置于 4 冰箱密封避光保存, 并在一个月内进行化学分析。本试验中 NH₃被动采样器所采集的大气中的 NH₃, 与采样器内吸附芯上浸渍的磷酸反应转化为 NH₄⁺, 经高纯水提取后采用水杨酸-靛酚蓝比色法测定 NH₄⁺-N 浓度。NO₂被动采样器所采集的 NO₂, 与吸附芯上浸渍的三乙醇胺反应后转化为 NO₂⁻-N, 经高

纯水提取后采用盐酸萘乙二胺光度法测定 NO₂⁻浓度。根据采样时间、测定得到的 NH₃和 NO₂采集量, 以及仪器自身所固有的采样速率, 从而可以计算得到一个采样周期内大气 NH₃和 NO₂的平均浓度, 具体计算公式为:

$$C = km / (Qt)$$

式中, C 为每个采样周期内大气 NH₃或 NO₂的平均浓度($\mu\text{g m}^{-3}$); 对于 NO₂被动采样器, 采样时间不足 2 周时, 用不到两周时间内的大气 NH₃和 NO₂平均浓度来代替 2 周内的平均浓度, k 为将 NH₄⁺-N(或 NO₂⁻-N)转换为 NH₃(或 NO₂)的换算系数(分别为 1.21 和 3.28), m 为浸提液中 NH₄⁺-N 或 NO₂⁻-N 含量(μg), Q 为仪器对气体的采样速率($\text{m}^3 \text{min}^{-1}$), t 为采样时间(min)。对于 NH₃, Q 值在 2~39 温度范围内受气温变化的影响不大, 可以不进行校正。本试验各次采样期间的平均气温都在此范围, 所以未对 Q 值进行校正。对于 NO₂, Q 值受气温变化的影响较大, 需根据各采样期间的平均气温用如下公式来校正:

$$Q_T = Q_{25} [(273 + T) / (273 + 25)]^7$$

式中, T 为采样时段内的平均气温(°C), Q_T 、 Q_{25} 分别为 T 和 25 °C 时被动采样器对 NO₂的采样速率。

1.4 干沉降量的计算

大气 NH₃和 NO₂的沉降通量采用推算法来计算, 即沉降通量等于大气浓度与其沉降速率的乘积^[10], 用公式可表示为:

$$F_g = kCV_d$$

式中, F_g 为沉降通量即单位时间内沉降单位表面的氮量($\text{N kg hm}^{-2} \text{a}^{-1}$, $\text{N kg hm}^{-2} \text{d}^{-1}$ 等), C 为一段时间内大气 NH₃或 NO₂的平均浓度($\mu\text{g m}^{-3}$), V_d 为一段时间内大气 NH₃或 NO₂的平均沉降速率(cm s^{-1}), k 为单位换算因子(当沉降通量单位为 $\text{N kg hm}^{-2} \text{d}^{-1}$ 和 $\text{N kg hm}^{-2} \text{a}^{-1}$ 时, 其值分别为 0.00 864 和 3.15)。 V_d 需通过测定实地气象参数(气温、风速、风向、太阳辐照度等)和下垫面参数(植被类型、叶面积指数等)用模型来计算, 在参数监测条件不够的时候也可引用相关文献的 V_d 值。本研究中大气 NH₃或 NO₂的沉降速率 V_d 引自文献[15]。

2 结果与讨论

2.1 大气 NH₃和 NO₂浓度变化

由图 1 可知, 采样期间北京东北旺采样点 2 周

内大气 NH₃浓度变幅在 14.9 ~ 29.8 μg m⁻³之间,平均为 22.2 μg m⁻³;北京昌平采样点 2 周内大气 NH₃浓度在 17.0 ~ 42.7 μg m⁻³之间,平均为 26.6 μg m⁻³。2 周内大气 NH₃的平均浓度昌平采样点要高于相应时间段内的东北旺采样点,这显然与昌平采样点附近的养殖场产生的氨挥发使得大气 NH₃浓度升高有关。由图 1 还可看出,无论是昌平采样点还是东北旺采样点,在 7 月上旬玉米三叶期第一次追肥过后大气 NH₃浓度都有所上升。随后在夏季的几次强降雨过后,大气氨的浓度开始下降。这期间,虽然在 8 月上旬玉米大喇叭口期进行了第二次追肥,但由于降雨对大气中 NH₃的清除作用,再加上此时正值玉米吸氮高峰期,肥料氨挥发很可能受到抑制,大气中 NH₃浓度未出现明显变化。雨季(6 月 14 日至 8 月 25 日)过后,由于施肥活动减少,大气氨浓

度变化比较平稳。秋季小麦播种前施基肥(10 月上旬)也仅使大气 NH₃浓度有微弱上升,这可能与秋季气温低、施肥后翻耕覆土,由此产生的氨挥发量较小有关。整个试验期间夏季大气氨浓度要大于秋季。孙庆瑞等^[13]曾于 1995 年 7 月和 10 月采用滤膜法测定了北京地区的大气氨浓度,其结果也表明夏季(7 月)大气氨浓度要大于秋季(10 月),分别为 27 ~ 41 μg m⁻³和 4 ~ 15 μg m⁻³,该 NH₃浓度与本研究测定的 NH₃浓度比较相近。而在欧美一些农田地区,大气 NH₃浓度常低于 10 μg m⁻³^[16~18],远低于本次试验在北京近郊农田区域测得的大气 NH₃浓度。北京近郊农田区域较高的大气 NH₃浓度可能与农田过量施用氮肥产生大量的氨挥发,以及与该地区畜禽和人群引起的氨排放量较大有关^[13],而如此高的大气 NH₃浓度必将使 NH₃的干沉降量也增大。

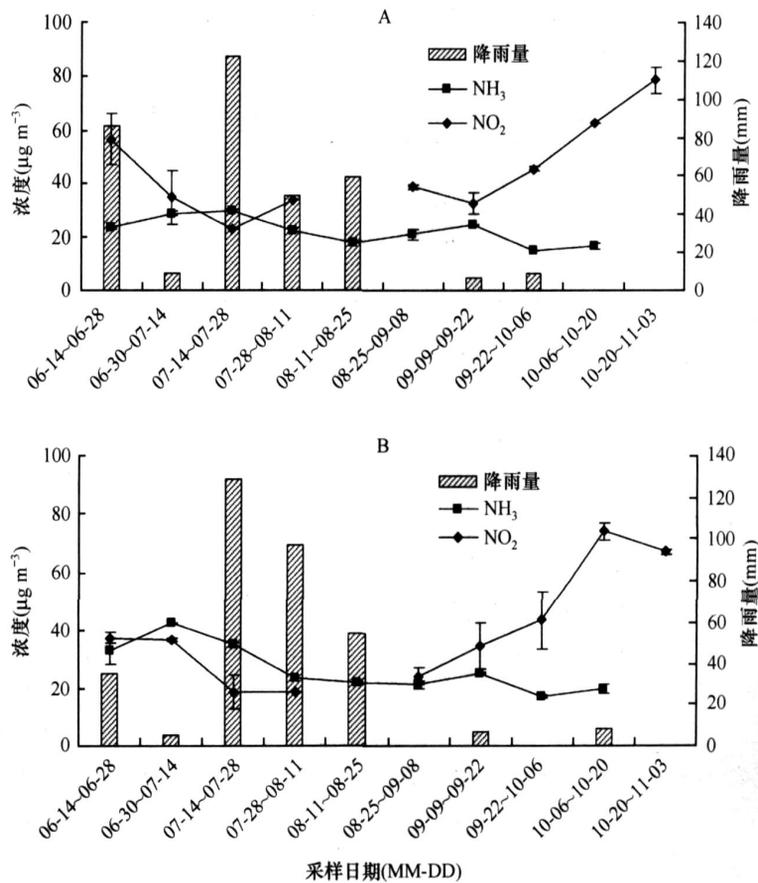


图 1 东北旺(A)和昌平(B)采样点大气 NH₃与 NO₂两周内平均浓度及降雨量动态变化

两个采样点大气 NO₂浓度的时空变异与大气 NH₃的有所不同。首先,相应采样时段内(除 10 月 6 日至 20 日这次采样外),大气 NO₂的浓度东北旺采样点要大于昌平采样点。东北旺采样点两周内大气

NO₂的浓度在 23.2 ~ 78.6 μg m⁻³之间,平均为 45.2 μg m⁻³;而昌平采样点则为 18.7 ~ 74.1 μg m⁻³,平均为 39.5 μg m⁻³。东北旺采样点由于离公路较近,容易受到汽车尾气排放的氮氧化物影响,因此东北

旺采样点的大气 NO_2 浓度高于昌平采样点。其次,随着时间推移,两个采样点 2 周内大气 NO_2 浓度表现出先降低后升高的趋势。7 月中下旬的强降雨过程使得两个采样点的大气 NO_2 浓度降至最低值,表明降雨对大气 NO_2 也有清除作用。随后,两个点的大气 NO_2 浓度又缓慢上升。进入到 10 月份,气温逐渐下降,各种供暖设备开始采用,化石燃料使用量增大,从而使得大气氮氧化物的排放量增大,两个采样点大气 NO_2 浓度有了较大幅度的上升,并在试验后期达到了最高值。国内也有用被动采样器测定大气 NO_2 浓度的报道。陈乐恬等^[19]曾用自制的被动采样器测定了北京中关村某地的大气 NO_2 浓度,其浓度在 $41.5 \sim 71.1 \mu\text{g m}^{-3}$ 之间,其测定值与本研究的测定值比较相近。本研究测定的大气 NO_2 浓度与在一些发达国家监测到的大气 NO_2 浓度相当^[20,21]。本研究中 NO_2 浓度较高与北京地区交通运输、电力和工业生产导致的大量化石燃料燃烧,从而向大气中

排放大量 NO_x (NO 和 NO_2 的统称) 有关。大气 NO_2 浓度较高不但影响空气质量、导致氮沉降量的增加,而且还可以通过与空气中氧的光化学反应引起对流层臭氧的增加,危害人类健康和植物生长。

2.2 大气 NH_3 和 NO_2 的干沉降量估算

本研究采用推算法来计算全采样时段内采样点大气 NH_3 和 NO_2 的干沉降量。由于未能监测实地的 NH_3 和 NO_2 干沉降速率,本研究引用文献^[15]的沉降速率值来计算沉降通量,其中 NH_3 和 NO_2 的沉降速率分别取 0.18 cm s^{-1} 和 0.10 cm s^{-1} 。根据采样期间监测到的两个采样点 NH_3 和 NO_2 的平均浓度以及引用的沉降速率,可估算全采样时段内 NH_3 在东北旺和昌平两个采样点的干沉降量分别为 $N 3.59$ 和 4.30 kg hm^{-2} ,相当于日均沉降 $N 0.028 5$ 和 $0.034 1 \text{ kg hm}^{-2}$; NO_2 的干沉降量则分别为 $N 1.50$ 和 1.31 kg hm^{-2} ,相当于日均沉降 $N 0.011 9$ 和 $0.010 4 \text{ kg hm}^{-2}$ (表 1)。

表 1 全采样时段两个采样点大气 NH_3 与 NO_2 干沉降通量估算

采样点	C_{NH_3} ($\mu\text{g m}^{-3}$)	TF_{NH_3} (N kg hm^{-2})	DF_{NH_3} (N kg hm^{-2})	C_{NO_2} ($\mu\text{g m}^{-3}$)	TF_{NO_2} (N kg hm^{-2})	DF_{NO_2} (N kg hm^{-2})
东北旺	22.2	3.59	0.028 5	45.2	1.50	0.011 9
昌平	26.6	4.30	0.034 1	39.5	1.31	0.010 4

注: NH_3 全采样时段为 2005 年 6 月 14 日至 10 月 20 日, NO_2 全采样时段为 2005 年 6 月 14 日至 11 月 3 日 (不包括 8 月 11 日至 8 月 25 日), 均为 126 d。C: 采样时段平均浓度; TF: 全时段干沉降通量; DF: 日均沉降通量。根据文献^[15], NH_3 的沉降速率取 0.18 cm s^{-1} , NO_2 的沉降速率取 0.10 cm s^{-1} 。

推算法中,干沉降通量为干沉降物质的大气浓度与其沉降速率的乘积。因此,对干沉降物质大气浓度和干沉降速率监测的准确性在很大程度上决定了试验结果的准确性。本研究采用 Radiello 被动采样器测定了采样点每 2 周内大气的 NH_3 和 NO_2 平均浓度,由图 1 可知,平行采样结果之间的差异较小,说明该采样器具有较好的精密度。且本试验测定的大气 NH_3 和 NO_2 浓度与相关研究结果^[13,19]之间具有可比性,所以本研究监测的大气浓度 NH_3 和 NO_2 浓度比较可靠。由于干沉降速率的监测比较复杂,本研究未监测实地的干沉降速率,而是引用相关文献的干沉降速率测定结果,从而使计算得到的干沉降通量与实际值存在一定的偏差。干沉降速率随气象状况和下垫面状况的变异较大^[15],若引用文献中测定干沉降所处的气象条件和下垫面状况与引用者所研究区域的气象条件和下垫面状况相差较小,则引用的干沉降速率值有一定代表性,使用该值不会使试验结果产生较大的误差。反之,则会使试验结果

产生较大误差。目前国内外还没有关于冬小麦/夏玉米轮作体系中实测的 NH_3 和 NO_2 沉降速率报道,若引用其他体系测定的沉降速率值可能存在较大的误差。本文中的 NH_3 和 NO_2 干沉降速率值是张艳等^[15]利用 2000 年中国气象场资料和下垫面信息,结合模型计算得到的中国各种农田下垫面的年平均值。该值的计算运用了中国的气象资料并考虑了农田下垫面的特点,引用该值来估算本研究区域 NH_3 和 NO_2 的干沉降通量误差相对较小。

值得注意的是, NH_3 在地表与大气、植物与大气之间存在双向运动,有时可能是由地表或植物向大气挥发,而有时可能是大气向地表或植物的沉降。如果大气 NH_3 浓度大于植物冠层或气孔 NH_3 补偿点 (Compensation point), 则会发生 NH_3 由大气向地表或植物叶片的沉降;反之,则发生 NH_3 由地表或植物叶片向大气挥发^[16]。前人的研究表明,农田氨挥发主要集中在施肥后 $1 \sim 7 \text{ d}$ ^[22],这说明全年发生氨挥发的天数有限,且本研究测定的大气 NH_3 浓度较

大,因此可以认为全采样时段都有大气 NH₃的沉降发生。相比之下,NO₂在农田区域不存在双向流动,地面和作物可以视为 NO₂的吸收库,即全年都存在 NO₂由大气向地面和植物的沉降。这样,就可以采用推算法来初步估算大气 NH₃和 NO₂的年沉降量。但要进一步更准确地定量 NH₃和 NO₂的干沉降通量,监测实地的干沉降速率十分必要,这也是进一步研究的重点。

若以全采样时段 NH₃和 NO₂的平均浓度作为其年平均浓度,可粗略估算两个采样点由 NH₃和 NO₂干沉降的 N 量可达到 15~16 kg hm⁻² a⁻¹。除了 NH₃和 NO₂之外,大气中气态 HNO₃和气溶胶态 NH₄⁺和 NO₃⁻也是干沉降氮的重要来源,且有研究表明那两部分在大气氮的干沉降中占有较大比例^[10,23],可见在这两个采样点,如果将气态 HNO₃和气溶胶态 NH₄⁺和 NO₃⁻考虑进来,大气干沉降的氮量将进一步增加,氮素干沉降作为大气氮素沉降的重要部分不容忽视。

对本研究中两个采样点的氮的湿沉降进行监测表明,雨水无机氮的年沉降量可达到 N 30.6 kg hm⁻²^[7],而雨水有机氮的年沉降量为 N 6.4 kg hm⁻²⁽¹⁾。因此,北京地区通过干湿沉降形式输入总 N 量极有可能超过 60 kg hm⁻² a⁻¹。对于自然生态系统,如此大的氮沉降量将可能使生态系统发生富营养化、酸化等现象^[4,5];而对于农田生态系统,这是一种重要的养分资源,应该在养分资源管理或推荐施肥决策中加以充分考虑。

参考文献

- [1] Galloway J N, Dentener F J, Capone D G, *et al.* Nitrogen cycles: Past, present, and future. *Biogeochemistry*, 2004, 70: 153~226
- [2] Bobbink R, Hörnung M, Roelofs J G M. The effects of air-borne nitrogen pollutants on species diversity in natural and semi-natural European vegetation. *J. Ecology*, 1998, 86: 717~738
- [3] Fenn M E, Baron J S, Allen E B, *et al.* Ecological effects of nitrogen deposition in the western United States. *BioScience*, 2003, 53: 404~420
- [4] Michopoulos P, Baloutsos G, Economou A, *et al.* Effects of nitrogen deposition on nitrogen cycling in an Aleppo pine stand in Athens Greece. *Science Total Environ.*, 2004, 323: 211~218
- [5] 肖辉林. 大气氮沉降对森林土壤酸化的影响. *林业科学*, 2001, 37(4): 111~116
- [6] 王小治, 朱建国, 高人, 等. 太湖地区氮素湿沉降动态及生态学意义: 以常熟生态站为例. *应用生态学报*, 2004, 15(9): 1616~1620
- [7] Liu X J, Ju X T, Zhang Y, *et al.* Nitrogen deposition in agroecosystems in the Beijing area. *Agr. Ecosyst. Environ.*, 2006, 113: 370~377
- [8] 张颖, 刘学军, 张福锁, 等. 华北平原大气氮素沉降的时空变异. *生态学报*, 2006, 26(6): 1633~1639
- [9] Fowler D, Coyle M, Flechard C, *et al.* Advances in micrometeorological methods for the measurement and interpretation of gas and particle nitrogen fluxes. *Plant Soil*, 2001, 28: 117~129
- [10] Clarke J F, Edgerton E S, Martin B E. Dry deposition calculations for the Clean Air Status and Trends Network. *Atmos. Environ.*, 1997, 31: 3667~3678
- [11] Zhang L M, Brook J R, Vet R, *et al.* Estimation of contributions of NO₂ and PAN to total atmospheric deposition of oxidized nitrogen across Eastern Canada. *Atmos. Environ.*, 2005, 39: 7030~7043
- [12] 胡正义, 王体健, 曹志洪, 等. 大气干沉降向农田生态系统输入硫素通量研究. *土壤学报*, 2001, 357~364
- [13] 孙庆瑞, 王美蓉. 我国氮的排放量和时空分布. *大气科学*, 1999, 21(5): 590~598
- [14] 田贺忠, 郝吉明, 陆永琪, 等. 中国氮氧化物排放清单及其分布特征. *中国环境科学*, 2001, 20(6): 493~497
- [15] 张艳, 王体健, 胡正义, 等. 典型大气污染物在不同下垫面上干沉积速率的动态变化及空间分布. *气候与环境研究*, 2004, 9(4): 591~604
- [16] Sutton M A, Nemitz E, Milford C, *et al.* Micrometeorological measurements of net ammonia fluxes over oilseed rape during two vegetation periods. *Agr. Forest Meteorol.*, 2000, 105: 351~369
- [17] Robarge W P, Walkerb J T, McCulloch R B, *et al.* Atmospheric concentrations of ammonia and ammonium at an agricultural site in the southeast United States. *Atmos. Environ.*, 2002, 36: 1661~1674
- [18] Dragositsa U, Theobald M R, Placea C J, *et al.* Ammonia emission, deposition and impact assessment at the field scale: A case study of sub-grid spatial variability. *Environ. Pollut.*, 2002, 117: 147~158
- [19] 陈乐恬, 佟玉芹. 被动采样法测定环境空气中的二氧化氮. *环境化学*, 1994, 13(5): 460~465
- [20] Cape J N, Tang Y S, van Dijk N, *et al.* Concentrations of ammonia and nitrogen dioxide at roadside verges, and their contribution to nitrogen deposition. *Environ. Pollut.*, 2004, 132: 469~478
- [21] Hargreaves P R, Leidi A, Grubb H J, *et al.* Local and seasonal variations in atmospheric nitrogen dioxide levels at Rothamsted, UK, and relationships with meteorological conditions. *Atmos. Environ.*, 2000, 34: 843~853
- [22] 李贵桐, 李保国, 陈德立. 大面积冬小麦夏玉米农田土壤的氨挥发. *华北农学报*, 2002, 17(1): 76~81
- [23] Poor N, Pribble R, Greening H. Direct wet and dry deposition of ammonia, nitric acid, ammonium and nitrate to the Tampa Bay Estuary, FL, USA. *Atmos. Environ.*, 2001, 35: 3947~3955

(1) 郑利霞. 华北平原雨水有机氮的定量研究. 中国农业大学硕士学位论文, 2006