

## 三峡库区澎溪河流域氮湿沉特征及其来源

张六一<sup>1,2,4</sup>,刘妍霁<sup>1</sup>,符 坤<sup>1</sup>,杨复沫<sup>1,2,3,4\*</sup>,陈 阳<sup>2,4</sup>,付 川<sup>1</sup>,田 密<sup>1,2,5</sup>,李廷真<sup>1\*</sup>,黄怡民<sup>1</sup>,张 雷<sup>1</sup> (1.重庆三峡学院,三峡库区水环境演变与污染防治重庆市重点实验室,重庆 404000; 2.中国科学院重庆绿色智能技术研究院水库水环境重点实验室,重庆 400714; 3.四川大学环境科学与工程系,国家烟气脱硫工程技术研究中心,四川 成都 610065; 4.中国科学院大学,北京 100049; 5.重庆大学环境与生态学院,重庆 400044)

**摘要:** 本研究收集了澎溪河流域及万州城区共 6 个站点 2016 年 1~12 月大气湿沉降样品,分析了澎溪河流域大气湿沉降氮的时空变化特征、来源及其对流域水体的输入贡献。澎溪河流域氮湿沉降空间上差异较小,呈现区域性特征;季节上差异较大,呈现春夏大于秋冬的特点。总氮沉降(TDN)浓度和通量分别为 1.1mg N/L 和 11.8kg N/(hm<sup>2</sup>·a)。来源主要包括二次源、地壳源、交通源和养殖源,其贡献占比分别为 47.4%、23.5%、14.3% 和 10.9%,而工业源和化石燃料燃烧源仅分别贡献 2.8% 和 1.1%。通过湿沉降直接输入流域水体的氮素为 76.9t/a,约占总氮输入的 1.8%;沉降通量超过了水体富营养化临界负荷。流域湿沉降铵态氮(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N)、硝酸盐氮(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N)和有机氮(DON)沉降通量分别占总沉降的 63.3%、25.9% 和 10.7%,减少 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 排放能有效控制流域氮沉降量。

**关键词:** 氮沉降; 通量; 来源; 富营养化; 澄溪河

中图分类号: X513,X524 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2019)12-4999-10

**Characteristics and sources of wet deposition of nitrogen in the Pengxi River Basin of the Three Gorges Reservoir Area.**  
ZHANG Liu-yi<sup>1,2,4</sup>, LIU Yan-ji<sup>1</sup>, FU Kun<sup>1</sup>, YANG Fu-mo<sup>1,2,3,4\*</sup>, CHEN Yang<sup>2,4</sup>, FU Chuan<sup>1</sup>, TIAN Mi<sup>1,2,5</sup>, LI Ting-zhen<sup>1\*</sup>, HUANG Yi-min<sup>1</sup>, ZHANG Lei<sup>1</sup> (1.Chongqing Key Laboratory of Water Environment Evolution and Pollution Control in Three Gorges Reservoir, Chongqing Three Gorges University, Chongqing 404000, China; 2.CAS Key Laboratory of Reservoir Environment, Chongqing Institute of Green and Intelligent Technology, Chinese Academy of Sciences, Chongqing 400714, China; 3.National Engineering Research Center for Flue Gas Desulfurization, Department of Environmental Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 4.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 5.School of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400044, China). *China Environmental Science*, 2019,39(12): 4999~5008

**Abstract:** From January to December 2016, atmospheric wet deposition samples were collected at six sampling sites, among which five sites were located in the Pengxi River Basin and the other was in the urban area of Wanzhou. The spatio-temporal variation and sources of the atmospheric wet deposition of nitrogen were analyzed, and its contribution to nitrogen in water bodies in the basin were estimated. The spatial variations of nitrogen wet deposition in Pengxi River Basin was insignificant, i.e., an even distribution in general in the region. On the other hand, the seasonal difference was substantial, with larger deposition in spring and summer. The averaged concentration in deposition samples and the depositional flux of total dissolved nitrogen (TDN) were 1.1mg N/L and 11.8kg N/(hm<sup>2</sup>·a), respectively. The nitrogen in wet deposition was mainly originated from secondary sources, crustal, transportation, and aquaculture, accounting for 47.4%, 23.5%, 14.3%, 10.9%, respectively. The contribution from industry and fossil fuel combustion was only 2.8%, and 1.1%, respectively. The nitrogen transported directly into the water body via wet deposition was 76.9 tons per year in the study area, accounting for 1.8% of total input. This depositional flux of nitrogen exceeded the critical load of eutrophication. The ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N), nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N), and dissolved organic nitrogen (DON) accounted for 63.3%, 25.9%, and 10.7% in nitrogen depositional fluxes in the basin, respectively. Therefore, it was critical to reduce ammonia emission in the region for the effective control of nitrogen deposition in Pengxi River Basin.

**Key words:** nitrogen deposition; depositional flux; sources; eutrophication; Pengxi River

大气中有 78% 的氮气成分(即非活性氮),这部分氮素比较稳定,并不会构成大气污染。然而,在大气和生态环境中还存在大量具有生物活性、光化学活性和辐射活性的含氮化合物,称为活性氮。近年来,随着经济持续发展,能源消费不断攀升,大气中活性氮不

收稿日期: 2019-05-05

基金项目: 中国科学院西部行动计划项目(KZCX2-XB3-14);国家自然科学基金资助项目(31670467);中央高校基本科研业务费专项资金资助;重庆市科委项目资助(cstc2018jcyjAX0236);中国科学院水库水环境重点实验室开放基金资助

\* 责任作者, 教授, fmyang@scu.edu.cn; \*\* 教授, litingzhen@163.com

但总量增加,而且组分也在发生变化,人为活动已成为影响区域氮循环的重要因素<sup>[1-2]</sup>。干湿沉降是活性氮从大气中去除的主要途径,但这一过程又将大气污染物迁到了地面生态系统,深刻影响着陆地和水体生态系统的物质和能量循环<sup>[3]</sup>。大气氮沉降往往是远海或洁净山区营养元素的主要来源<sup>[4]</sup>,而过量的氮沉降则会引发许多负面生态效应,如生物多样性降低、水体富营养化和酸化、土壤酸化、全球气候变化等<sup>[5]</sup>。因此,开展区域大气沉降观测,探究其负荷、来源和影响对于深入了解大气污染现状、自净机制及其生态效应有着非常重要的科学意义。

氮沉降包括干沉降和湿沉降两种形式。湿沉降通过降水形式发生,主要由  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^- \text{-N}$  和可溶性有机氮(DON)组成。在雨量充沛地区,氮湿沉降为主导,可占到总沉降的 90%<sup>[6-7]</sup>。我国已成为继欧美之后全球第三大氮沉降集中区,大气氮湿沉降由 1990s 的 11.1 kg N/(hm<sup>2</sup>·a) 增加到了 2000s 的 13.9 kg N/(hm<sup>2</sup>·a)<sup>[8]</sup>。

目前,我国氮沉降观测网络已覆盖全国主要生态区域,氮沉降研究已经取得了巨大的进展,但是由于氮沉降空间差异较大,在某些典型区域仍然缺乏观测数据<sup>[9]</sup>。三峡库区生态问题一直备受关注,大气氮沉降研究虽有开展,但这些研究主要集中在库区的城市及其附近区域<sup>[10-11]</sup>,较少涉及典型流域氮沉降研究。因此,本研究在三峡库区典型支流澎溪河流域设置了 5

个大气沉降观测站点,采集了 2016 年 1 月~2016 年 12 月的降水样品,分析了其中硝酸盐氮( $\text{NO}_3^- \text{-N}$ )、氨氮( $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ )和总氮(TDN)浓度、来源及其通量特征,旨在为三峡库区生态环境研究及保护提供大气氮沉降理论支持。

## 1 采样及分析方法

### 1.1 研究区域概况

澎溪河又名小江,位于三峡库区腹地的北岸,流域面积 5276 km<sup>2</sup>,河长 182 km,是川江中自乌江汇口以下流域面积最大的一级支流<sup>[12]</sup>。其流经的澎溪河自然保护区是重庆市建立的第一个湿地自然保护区,也是三峡库区最大的湿地。澎溪河流域的局地气候相对独立,多年平均年降雨量约为 1200 mm,与三峡库区相似。另一方面,国家和地方政府在开县乌杨桥处建设的水位调节坝,成为三峡水库唯一一座“坝中坝”。伴随乌杨桥调节坝的建设、蓄水与运行,小江流域水环境变化与生态重建过程实际上形成了三峡水库在同一地理位置和气候条件下的“缩小模型”。因此,澎溪河流域集中了三峡库区大部分支流流域的地理特点和气候气象特征,在整个库区具有典型性和代表性。

### 1.2 采样点描述

本研究沿澎溪河流域设立 5 个观测站点,另在万州城区设立站点进行对比研究(图 1),站点概况如表 1 所示。

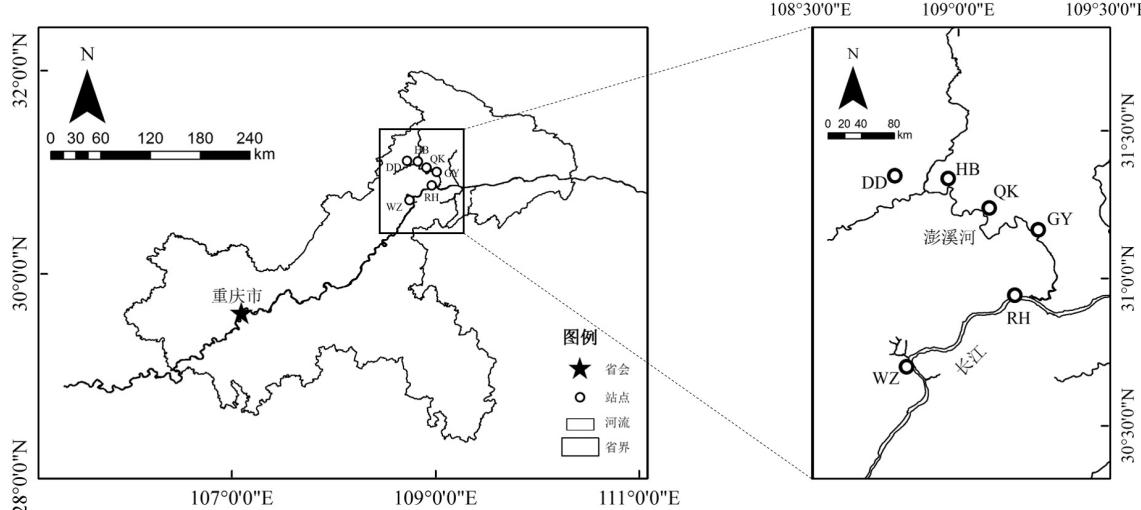


图 1 采样点分布  
Fig.1 Distribution of sampling sites

表 1 采样点概况  
Table 1 Overview of sampling points

观测点名称	代表区域	经纬度	站点周边概况
万州 WZ	长江干流(城区)	30.80°N,108.38°E	重庆三峡学院教学楼楼顶,周边主要为居住区和商业区,10km 内无明显污染源
大德 DD	小江流域上游(农区)	31.22°N,108.36°E	农户屋顶,周边为农田,有养猪场,规模约 1200 头
厚坝 HB	小江流域上游(农区)	31.24°N,108.56°E	农户屋顶,周边为农田,无化工厂等污染源
渠口 QK	小江流域中游(湿地保护区)	31.15°N,108.56°E	湿地保护区野外观测基地屋顶,无化工厂等污染源
高阳 GY	小江流域中游(郊区)	31.10°N,108.68°E	农户屋顶,云阳县高阳场镇边上,800m 处有小型养猪场和煤中转码头
人和 RH	小江流域下游(郊区)	31.04°N,108.62°E	长江与小江交汇处,云阳县城约 5km

### 1.3 采样及分析

本研究用长沙湘蓝 APS-3A 型降水降尘自动采样器采样,该仪器会在下雨时自动收集湿沉降样品并以天(09:00~翌日 09:00)为单位收集,一天中如有多次降雨则合并算作一个样品.样品带回实验室经 0.45μm 的有机微孔滤膜过滤后,放入 4℃冰箱内保存以备测试.

本研究中用离子色谱(美国戴安,Dionex-600)分析湿沉降中阴阳离子(F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>),用电感耦合等离子体原子发射质谱仪(安捷伦,7700x)测试样品中 As、Pb、Cu、Cd、Mn 的浓度.阴阳离子和重金属元素主要用于正定矩阵因子分析模型(PMF)源解析.阴离子系统采用 AS11-HC 分离柱,AG11-HC 保护柱和 ASRS 抑制器,阴离子淋洗液为 30mmol/L KOH,流速为 1mL/min;阳离子系统分离柱为 CS12A,所用淋洗液为 20mmol/L 甲磺酸(MSA).在样品测定过程中,每测定 10 个样品复检 1 个,样品浓度在 0.030~0.100mg/mL 范围时,允许的标准偏差为±30%;浓度在 0.100~0.150mg/mL 之间时,要求标准偏差为<20%;样品浓度大于 0.150mg/mL 时,允许的标准偏差为 10%.F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 的检出限分别为 0.030, 0.018, 0.031, 0.028, 0.013, 0.018, 0.008, 0.007 和 0.005mg/L;As、Pb、Cu、Cd、Mn 的检出限分别为 0.022, 0.035, 0.008, 0.006, 0.029μg/L.

TDN 使用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法测量<sup>[13]</sup>,用碱性过硫酸钾将样品中含氮化合物转化为硝酸盐,然后采用紫外可见分光光度计(UV2450,日本岛津)测量吸光度.TDN 测量过程中,每批样品做一个空白,空白试验的吸光度应小于 0.03;每批样品做校准曲线,其相关系数( $R^2$ )要求 0.999 以上;每批样品做 10% 的加标质控样品,回收率在 90%~110%

之间.TDN 的最低检出限为 0.03mg/L.DON 为 TDN 与 DIN 之差.

采用美国环保局的正定矩阵因子分析模型(PMF5.0)对澎溪河流域 TDN 进行了来源解析.对于缺失数据,采用几何平均值替代;对于低于检出限的数据,采用检出限的一半替代;利用源标识物作为源指示.

### 1.4 数据统计与处理

本研究样品采集时间为 2016 年 1 月~2016 年 12 月,共采集 366 个降水样品.后续分析过程中定义 1,2,12 月为冬季、3~5 月为春季、6~8 月为夏季,9~11 月为秋季.使用 Excel2016 对数据进行处理,使用 Origin2018 绘制图形,使用 ArcMap 反距离权重法进行流域空间插值.

湿沉降氮素加权平均浓度  $C_w$ (mg N/L)和沉降通量  $F_w$  (kg N/hm<sup>2</sup>)计算分别根据公式(1)和公式(2):

$$C_w = \frac{\sum_{i=1}^n C_i P_i}{\sum_{i=1}^n P_i} \quad (1)$$

$$F_w = \frac{\sum_{i=1}^n C_i P_i}{100} \quad (2)$$

式中: $C_i$  为每个降水样品中氮素的浓度,mg N/L;  $P_i$  为每个降水样品对应的降雨量,mm; $n$  为对应的时段内降水样品的个数;100 为单位换算系数.

## 2 结果与讨论

### 2.1 浓度特征

**2.1.1 浓度水平** 如图 2,澎溪河流域湿沉降中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、和 DON 的平均浓度分别为:(0.43±0.37), (0.92±0.75), (0.21±0.76), mg N/L.流域 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度最高,占总氮浓度的 59.0%;NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 次之,占总氮浓度的 27.6%;DON 浓度最低,占总氮浓度的 13.5%.区域 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 为 2.14,表明库区

农业源贡献的相对重要性。我国地表水环境质量标准<sup>[14]</sup>III类水质标准限值中,地表水  $\text{NH}_4^+$ -N 和 TDN 的浓度均不能超过 1mg N/L,而三峡库区湿沉降中  $\text{NH}_4^+$ -N 和 TDN 浓度分别超过此标准限值 7% 和 52%。

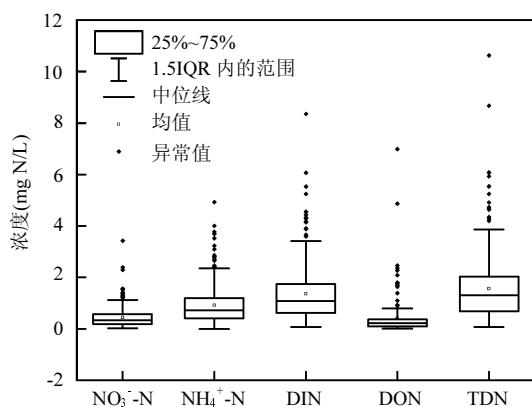


图 2 澄溪河流域湿沉降氮浓度统计

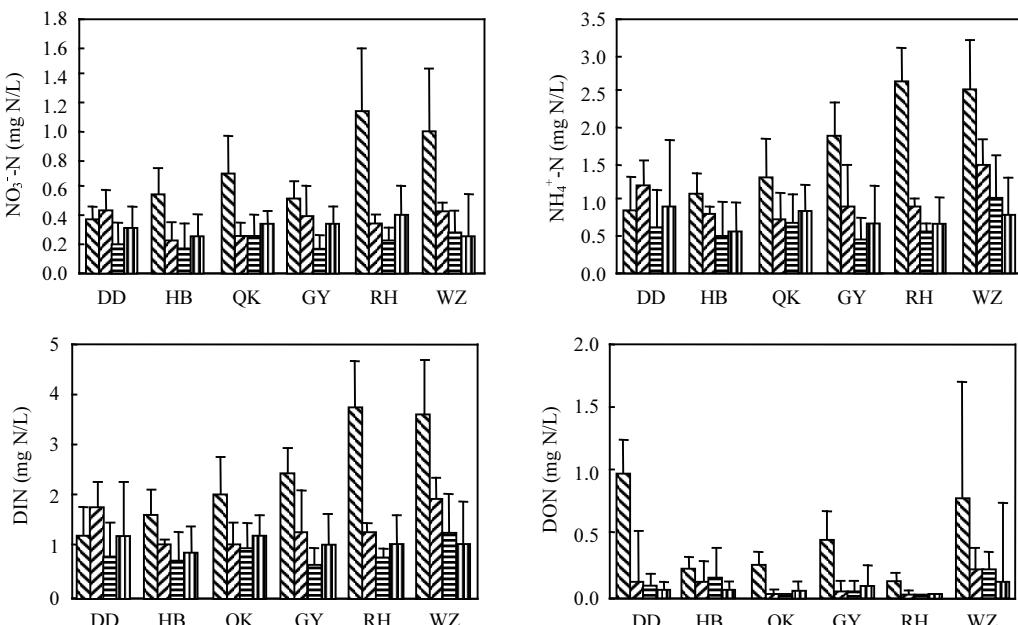
Fig.2 Statistics of wet deposition concentrations of nitrogen in the Penxi River Basin

根据万州城区与澄溪河流域的同步观测,万州城区  $\text{NO}_3^-$ -N、 $\text{NH}_4^+$ -N、和 DON 的湿沉降氮浓度分别为  $(0.59 \pm 0.45)$ ,  $(1.59 \pm 1.13)$ ,  $(0.55 \pm 1.35)$  mg N/L, 均显著高于澄溪河流域( $P < 0.01$ ),表明城区工业、交通等人类活动对大气活性氮有显著贡献。

据东亚酸沉降观测网(Acid Deposition

Monitoring Network in East Asia, EANET)在三峡库区上游—重庆城区(海扶)和郊区(缙云山)的观测,2016 年重庆城区  $\text{NO}_3^-$ -N 和  $\text{NH}_4^+$ -N 的年平均浓度分别为 0.73, 1.38 mg N/L, 比澄溪河流域分别高了 41.1% 和 33.3%; 重庆郊区分别为 0.53, 0.92 mg N/L, 其中  $\text{NO}_3^-$ -N 比澄溪河流域略高,  $\text{NH}_4^+$ -N 与澄溪河流域持平。总体上,澄溪河流域氮沉降浓度显著低于三峡库区城市区域。对于整个库区而言,呈现越靠近重庆主城区则活性氮浓度越高的趋势。

**2.1.2 时空变化** 如图 3 所示,澄溪河流域  $\text{NO}_3^-$ -N、 $\text{NH}_4^+$ -N、DIN、DON 和 TDN 浓度季节变化规律基本一致,呈现冬季浓度最高、春季和秋季次之、夏季浓度最低的特征,这种变化规律与四川盆地和洞庭湖等区域一致<sup>[15-16]</sup>,并主要受源强和降雨量的共同影响。流域冬季气温较低,家庭燃煤或燃烧薪柴取暖,导致大气活性氮排放增加;大德(DD)站点在春季出现了较高的活性氮浓度,是因其地处典型农田区域,春耕播种和施肥等农业活动较多。降雨量增大产生的稀释效应是导致夏季活性氮最低的主要因素。如图 4,降雨量与活性氮浓度存在显著指数负相关关系。这表明,降雨初期大气活性氮能被有效去除,而这种负相关并不是简单的线性关系,可能是因为大气中活性氮含量及其溶解性等多种因素对于稀释效应的不同影响。



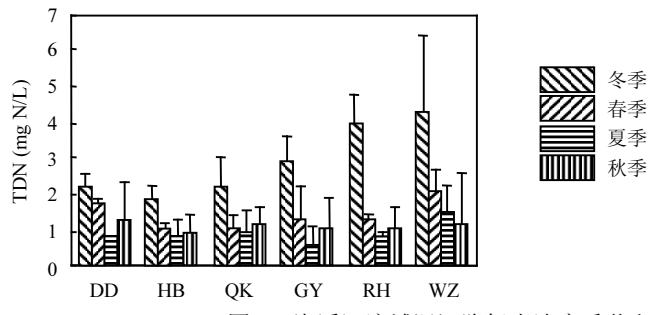


图3 澄溪河流域湿沉降氮素浓度季节和空间变化

Fig.3 Seasonal and spatial variations in wet deposition of nitrogen in the Pengxi River Basin

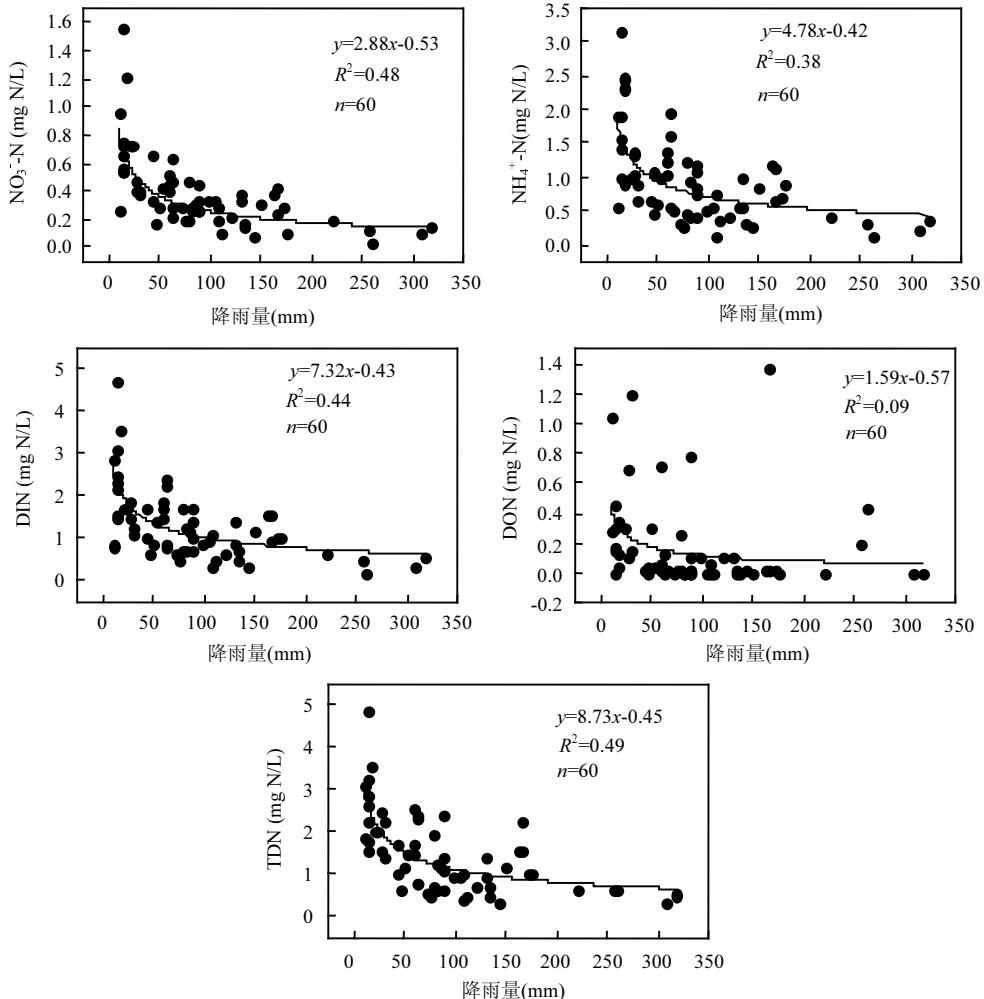


图4 澄溪河流域湿沉降氮月均浓度与降雨量之间的关系

Fig.4 Relationship between monthly mean concentration of wet deposition nitrogen and precipitation amount in the Pengxi River Basin

利用单因素方差分析法分析了澎溪河流域各站点之间的空间差异,结果见表2。首先,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N的最大浓度为RH站点(0.32mg N/L),最小浓度为HB站点(0.20mg N/L),流域平均为0.27mg N/L,较万州城区低,但站点之间未表现出显著性差异,存在区域性特点;NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N浓度RH站点最大(0.75mg N/L),GY站点最小(0.57mg N/L),流域平均为0.66mg

N/L,其中万州城区显著高于HB和GY站点( $P<0.05$ );DON为DD和WZ站点浓度较高,显著高于QK、GY和RH,流域平均为0.14mg N/L;TDN浓度DD站点最大(1.37mg N/L),GY站点最小(0.88mg N/L),流域平均值为1.07mg N/L,流域TDN站点之间没有表现出显著性差异,但显著低于万州城区( $P<0.05$ )。从站点功能分区看,DIN呈现城区>

郊区>湿地保护区>农区的趋势,DON 则为大德农区最高,可能受周边农业施肥和养猪场的影响.总体上,澎溪河流域湿沉降氮素浓度显著低于城区环境,呈现一定的区域性特征.

表2 澄溪河流域和万州城区湿沉降中氮加权平均浓度空间差异

Table 2 Spatial differences in the weighted average concentration of nitrogen in wet deposition in Pengxi River Basin and Wanzhou

采样点	降雨量 (mm)	$\text{NO}_3^-$ -N (mg N/L)	$\text{NH}_4^+$ -N (mg N/L)	DIN (mg N/L)	DON (mg N/L)	TDN (mg N/L)
WZ	1115.5	0.39 <sup>a</sup>	1.18 <sup>a</sup>	1.57 <sup>a</sup>	0.30 <sup>a</sup>	1.87 <sup>a</sup>
DD	1243.3	0.27 <sup>a</sup>	0.71 <sup>ab</sup>	0.98 <sup>ab</sup>	0.39 <sup>a</sup>	1.37 <sup>ab</sup>
HB	1132.6	0.20 <sup>a</sup>	0.58 <sup>bc</sup>	0.78 <sup>bc</sup>	0.14 <sup>ab</sup>	0.92 <sup>bc</sup>
QK	1195.8	0.29 <sup>a</sup>	0.72 <sup>ab</sup>	1.01 <sup>ab</sup>	0.03 <sup>bc</sup>	1.04 <sup>bc</sup>
GY	1040.6	0.26 <sup>a</sup>	0.57 <sup>bc</sup>	0.83 <sup>bc</sup>	0.05 <sup>bc</sup>	0.88 <sup>bc</sup>
RH	928.4	0.32 <sup>a</sup>	0.75 <sup>ab</sup>	1.07 <sup>ab</sup>	0.02 <sup>bc</sup>	1.09 <sup>bc</sup>
流域	1108.1	0.27	0.66	0.93	0.14	1.07

注:a、b和c不同字母代表站点之间有显著性差异.

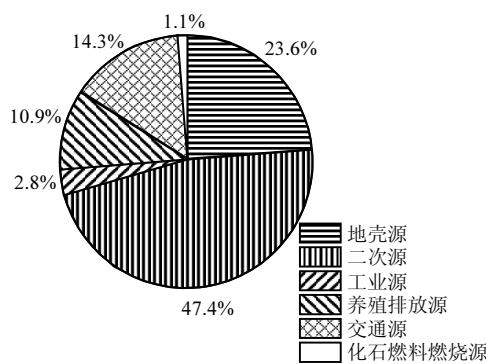


图5 氮湿沉降源解析贡献百分比

Fig.5 Source contributions to wet deposition of nitrogen

2.1.3 来源解析 利用 PMF 模型共解析出 6 个主要来源.因子 1 中 Mg、Ca、Na 和 Cl 的贡献率较高,代表地壳源.因子 2 中  $\text{NO}_3^-$ -N、 $\text{NH}_4^+$ -N、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{K}^+$  的贡献率较高,其中  $\text{NO}_3^-$ -N 和  $\text{SO}_4^{2-}$  主要来源于燃煤和工业排放的气态前体物  $\text{NO}_x$  和  $\text{SO}_2$  的二次转化; $\text{K}^+$  主要来源于生物质燃烧; $\text{NH}_4^+$ -N 主要来源于农业活动产生的  $\text{NH}_3$ <sup>[17-18]</sup>,而在城市区域,化石燃料燃烧也是  $\text{NH}_4^+$ -N 的重要来源<sup>[19]</sup>.这些一次污染物经过溶解、中和等物理化学过程转化为离子形态,最终经过湿沉降过程返回地面,因此可将因子 2 归结为二次源.因子 3 贡献率最高为 Cd,主要来自于工业源排放<sup>[20]</sup>.因子 4 中 DON 最高,在城市区域 DON 多为光化学反应生成的二次污染物,而在农村地区

多与养殖业排放有关,比如甲胺、二甲胺等<sup>[21]</sup>.本研究流域站点均位于澎溪河流域农村地区,且 DD、HB 和 GY 站点附近均有小型养猪场,因此因子 4 主要代表农村养殖源.因子 5 中 Zn 贡献率最高,主要来源于汽车尾气以及轮胎和刹车片磨损产生的粉尘<sup>[22]</sup>.因子 6 中 Mn、Cu、As、Pb 的贡献率较高,代表了化石燃料燃烧源<sup>[23]</sup>.流域湿沉降氮素的来源如图 5 所示,依次为二次源、地壳源、交通源、养殖排放、工业源和化石燃料燃烧源,其贡献分别为 47.4%、23.6%、14.3%、10.9%、2.8% 和 1.1%.

## 2.2 沉降通量特征

2.2.1 时空变化 由图 6 可见,各形态氮沉降量存在较大的季节性差异,流域氮沉降量总体季节特征基本表现为春夏季大于秋冬季,其中  $\text{NH}_4^+$ -N 在春季较高的特征尤为显著,可能主要是春季农业施肥增加所致.玉米是三峡库区主要种植作物,每年在 3 月下旬施用种肥,4 月中下旬追肥,施肥强度约 180kg/hm<sup>2</sup>;其次,水稻田在 4 月插秧,氮肥用量约 40kg/hm<sup>2</sup><sup>[24-25]</sup>.集中的农用化肥施用造成了春季  $\text{NH}_3$  挥发,致使空气中  $\text{NH}_4^+$ -N 浓度增加,湿沉降中  $\text{NH}_4^+$ -N 也相应增加.渠口站点有所不同, $\text{NO}_3^-$ -N 和  $\text{NH}_4^+$ -N 的沉降量均在夏季最高,可能因周围湿地生态系统的影响所致,夏季高温有利于生态系统排放  $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_3$ <sup>[26]</sup>,从而增加无机氮湿沉降通量.降雨量是影响氮沉降通量的另一个重要因素.如图 7 所示,降雨量与沉降通量呈显著正相关关系( $R^2=0.33$ ,  $P<0.01$ ).在整个区域,雨季集中在 4~10 月,各站点雨季降雨量百分比范围为 79.7%~83.5%,平均为 82.0%;且雨季氮沉降通量百分比范围为 68.2%~80.8%,平均为 75.4%.

图 8 呈现了区域  $\text{NO}_3^-$ -N、 $\text{NH}_4^+$ -N 和 DON 的沉降通量及其百分比.TDN 沉降通量为 WZ(城区)>DD(农区)>QK(湿地保护区)>HB(农区)≈RH(郊区)>GY(郊区),其沉降通量分别为 20.8, 17.0, 12.5, 10.5, 10.1, 9.2 kg N/(hm<sup>2</sup>·a), 区域平均为 13.3 kg N/(hm<sup>2</sup>·a).大德农区站点总氮高于除万州城区的其它站点,主要是因为大德点附近有两个养猪场,DON 排放量较大,造成 TDN 沉降通量较其他站点高.澎溪河流域氮沉降通量为 11.8 kg N/(hm<sup>2</sup>·a), 比万州城区低 43.2%, 表明城区人为活动对氮沉降贡献显著.澎溪河流域  $\text{NO}_3^-$ -N、 $\text{NH}_4^+$ -N 和 DON 沉降通量的平均

百分占比分别为 25.9%、63.3% 和 10.7%. 湿沉降中 DON 对 TDN 的贡献范围大多在 6%~84% 之间, 平均

贡献率约 34%<sup>[21]</sup>. 可见, 澄溪河流域 DON 的沉降通量水平较低.

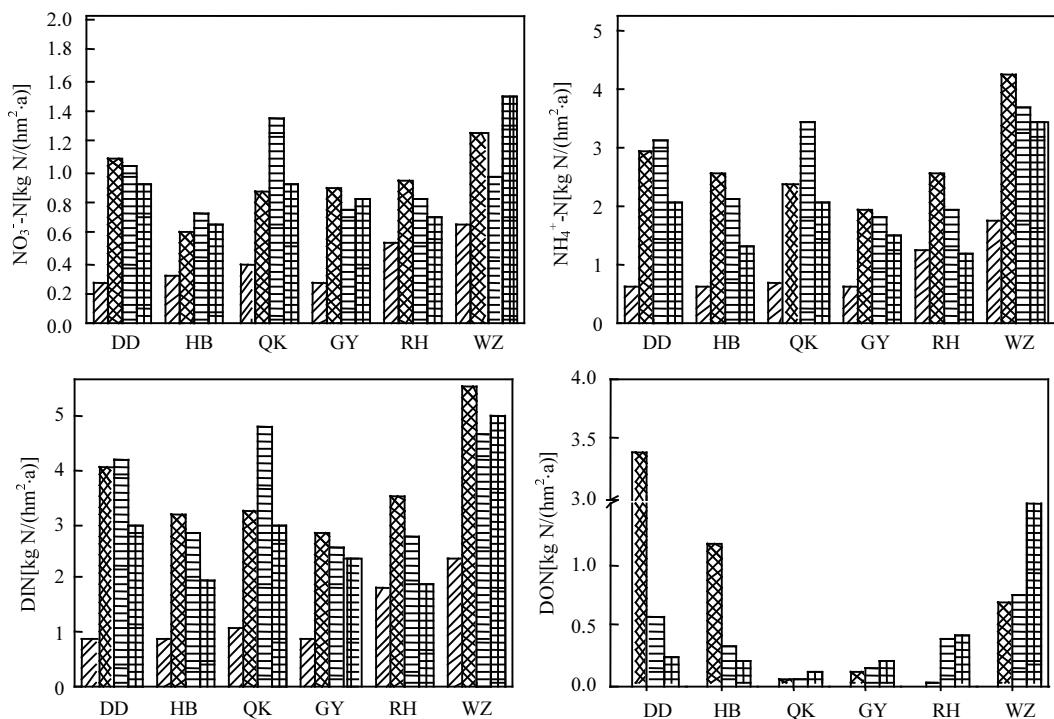


图 6 澄溪河流域氮沉降通量季节变化

Fig.6 Seasonal variations in nitrogen deposition flux in the Pengxi River Basin

■ 冬季 ■ 春季 ■ 夏季 ■ 秋季

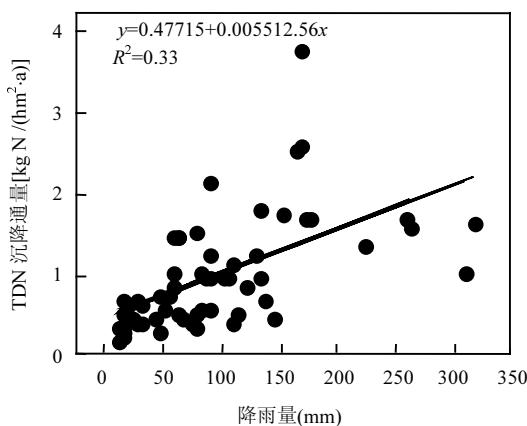


图 7 月降雨量与氮沉降通量之间的关系

Fig.7 Relationship between precipitation amount and deposition flux of nitrogen

从流域空间分布看(图 9), TDN 与  $\text{NH}_4^+$ -N、DON 年沉降量的空间分布特征相似, 呈上游>中游>下游的空间分布格局. 可见,  $\text{NH}_4^+$ -N 和 DON 的沉降量是影响 TDN 空间分布的重要因素; 而  $\text{NO}_3^-$ -N 的空间

分布变化较小, 总体上呈现区域性特征.

通过与国内外典型区域对比(表 3)可知, 无论无机氮还是有机氮, 澄溪河流域湿沉降通量显著低于国内万州和上海等城区, 铁山坪和缙云山等林区, 也低于国内太湖、大亚湾、胶州湾、九龙江等典型流域和海湾, 但显著高于美国迈阿密地区, 高 2.1 倍. 从组分上, 澄溪河流域有机氮沉降量通量占比为 12.6%, 与太湖相当(13.9%), 比大亚湾、九龙江等典型区域低. 这表明三峡库区澄溪河流域以及库区腹心地区氮沉降负荷在国内各地区中处于较低水平, 但是比美国等发达地区高, 沉降组分以无机氮为主. 按照澄溪河流域水面面积 65km<sup>2</sup> 计算, 通过湿沉降直接进入小江水体的氮总量为 76.9t/a. 按照该流域点源和面源氮输入总量 4316t(国家“十一五”水专项《次级支流污染负荷削减技术研究与示范》研究结果), 约占总氮输入的 1.8%. 如果考虑降水径流的间接性输入, 大气湿沉降的输入量将高于 1.8%.

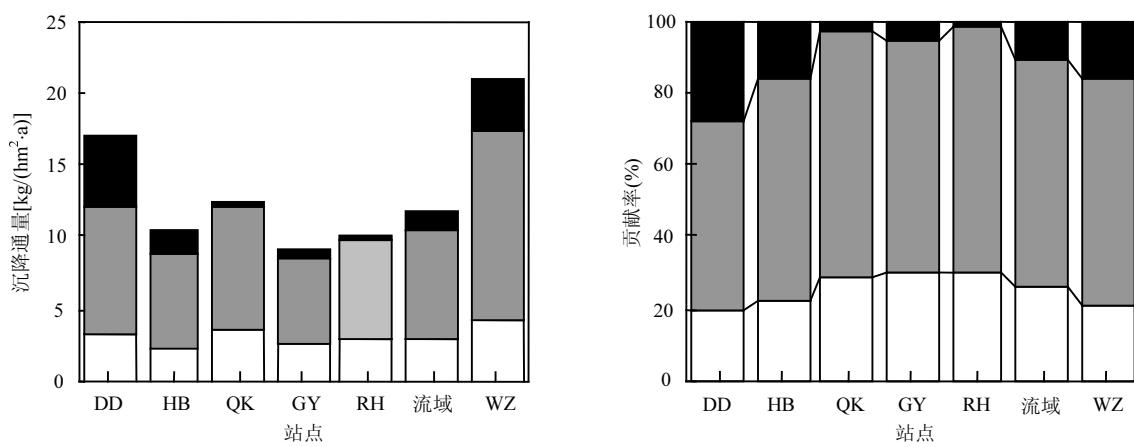


图 8 澎溪河流域氮湿沉降通量空间分布和形态百分含量

Fig.8 Spatial distribution and percentage of nitrogen species of wet deposition in the Pengxi River Basin

■ DON ■ NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N □ NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N

**2.2.2 生态效应** 澎溪河流域湿沉降中 TDN 浓度范围为 0.92~1.37mg N/L, 远超出了水体富营养化浓度临界值 0.2mg N/L<sup>[34]</sup>. 相对于我国湖泊营养盐氮沉降

临界负荷 10kg N/(hm<sup>2</sup>·a)<sup>[35]</sup>, 澎溪河流域湿沉降超过负荷 18.3%. 表明湿沉降氮对澎溪河水体富营养化有促进效应.

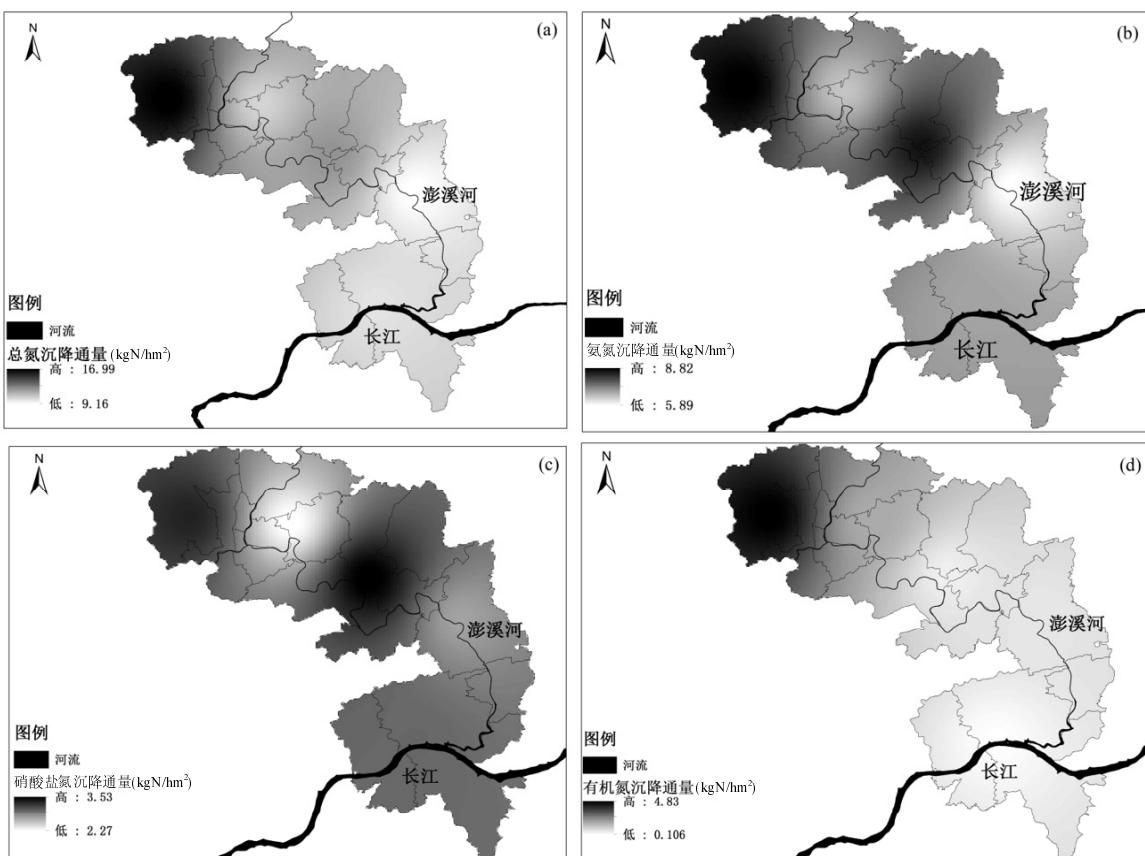


图 9 澎溪河流域总氮(a)、氨氮(b)、硝酸盐氮(c)、有机氮(d)沉降通量的空间分布

Fig.9 Spatial distribution of deposition fluxes of total nitrogen (a), ammonium nitrogen (b), nitrate nitrogen (c) and organic nitrogen (d) in the Pengxi River Basin

表3 澄溪河流域与国内外典型区域氮湿沉降通量比较(kg N/(hm<sup>2</sup>·a))

Table 3 Comparison of wet nitrogen deposition fluxes between the Pengxi River Basin and typical regions in the word (kg N/(hm<sup>2</sup>·a))

区域	站点类型	研究年限	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	DIN	DON	TDN
大亚湾 <sup>[27]</sup>	海湾	2015~2016	9.1	2.4	11.4	6.9	18.3
九龙江 <sup>[28]</sup>	流域	2004~2005	7.4	10.4	17.8	9.9	27.7
太湖 <sup>[29]</sup>	流域	2002~2003	7.5	14.2	21.7	3.5	25.2
胶州湾 <sup>[30]</sup>	海湾	2015~2016	7.6	13.0	20.6	6.7	27.3
上海 <sup>[31]</sup>	城区	2007~2008	6.1	15.3	21.4	6.6	27.9
美国迈阿密 <sup>[32]</sup>	海湾	2008~2009	2.0	1.5	3.5	0.3	3.9
铁山坪 <sup>[10]</sup>	林区	2001~2003	6.2	14.8	21.0	—	—
缙云山 <sup>[33]</sup>	林区	2003~2013	8.2	17.5	25.7	—	—
万州	城区	2016	4.4	13.2	17.5	3.4	20.9
澎溪河	流域	2016	3.0	7.4	10.3	1.5	11.8

注:“—”表示无数据。

### 3 结论

3.1 澄溪河流域湿沉降中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、DIN、DON 和 TDN 的平均浓度分别为:(0.43±0.37), (0.92±0.75), (1.35±1.06), (0.21±0.76), (1.56±1.30) mg N/L。季节上呈现冬春季大于秋夏季的特征,空间上未表现出显著差异性,主要受季节性源强和降雨量的影响。

3.2 澄溪河流域湿沉降氮的来源较为复杂,包括二次源、地壳源、交通源、养殖源、工业源和化石燃料燃烧源,其贡献分别为 47.4%、23.5%、14.3%、10.9%、2.8% 和 1.1%。

3.3 澄溪河流域氮湿沉降通量为 11.8 kg N/(hm<sup>2</sup>·a),其中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 和 TON 分别占 25.9%、63.3% 和 10.7%;通过湿沉降直接输入水体的氮素为 76.9 t/a,约占总氮输入的 1.8%。流域氮沉降通量超过了水体富营养化临界负荷,对流域水体具有潜在的负面效应。

### 参考文献:

- [1] Liu X, Xu W, Du E, et al. Reduced nitrogen dominated nitrogen deposition in the United States, but its contribution to nitrogen deposition in China decreased [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2016,113, E3590~3591.
- [2] Pan Y, Tian S, Zhao Y, et al. Identifying ammonia hotspots in China using a national observation network [J]. Environmental Science and Technology, 2018,52,3926~3934.
- [3] Pan Y P, Wang Y S, Tang G Q, et al. Wet and dry deposition of atmospheric nitrogen at ten sites in Northern China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2012,12(14):6515~6535.
- [4] 林久人,祁建华,谢丹丹,等.海洋降水在中无机离子浓度及湿沉降通量—中国海及西北太平洋降水的研究 [J]. 中国环境科学, 2017,37(5):1706~1715.
- [5] Lin J R, Qi J H, Xie D D, et al. The concentrations and wet depositions fluxes of inorganic ions in oceanic precipitation—Study on precipitation over the China Sea and Northwest Pacific Ocean [J]. China Environmental Science, 2017,37(5):1706~1715.
- [6] Zhang L, Qiao B, Wang H, et al. Chemical Characteristics of Precipitation in a Typical Urban Site of the Hinterland in Three Gorges Reservoir, China [J]. Journal of Chemistry, 2018,2018:1~10.
- [7] Liu X, Zhang Y, Han W, et al. Enhanced nitrogen deposition over China [J]. Nature, 2013,494(7438):459~462.
- [8] 盛文萍,于贵瑞,方华军,等.大气氮沉降通量观测方法 [J]. 生态学杂志, 2010,29(8):1671~1678.
- [9] Sheng W P, Yu G R, Fang H J, et al. Observation methods for atmospheric nitrogen deposition [J]. Chinese Journal of Ecology, 2010, 29(8):1671~1678.
- [10] Jia Y, Yu G, He N, et al. Spatial and decadal variations in inorganic nitrogen wet deposition in China induced by human activity [J]. Scientific Reports, 2014,4:3763.
- [11] 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 [J]. 环境污染与防治, 2014,36(5):88~93,101.
- [12] Liu W Z, Wang X Y, Fan Y B. A review of atmospheric nitrogen deposition and its estimated contributions to nitrogen input of waters [J]. Environmental Pollution and Control, 2014,36(5):88~93,101.
- [13] Chen X Y, Mulder J. Atmospheric deposition of nitrogen at five subtropical forested sites in South China [J]. Science of the Total Environment, 2007,378:317~330.
- [14] 袁玲,周鑫斌,辜夕容,等.重庆典型地区大气湿沉降氮的时空变化[J].生态学报, 2009,29(11):6095~6101.
- [15] Yuan L, Zhou X F, Gu X R, et al. Variation in wet deposition of nitrogen from atmosphere in typical areas of Chongqing [J]. Acta Ecologica Sinica. 2009,29(11):6095~6101.
- [16] 冉景江,林初学,郭劲松,等.三峡库区小江回水区二氧化碳分压的时空变化特征分析 [J]. 长江流域与资源环境, 2011,20(8):976~982.
- [17] Ran J J, Lin C X, Guo J S, et al. Spatial and temporal variation of carbon dioxide partial pressure over the Xiaojiang River backwater area of the Three Gorges Reservoir [J]. Resources and Environment in the Yangtze Basin, 2011,20(8):976~982.
- [18] HJ 636-2012 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 [S].
- HJ 636-2012 Water quality-Determination of total nitrogen-Alkaline potassium persulfate digestion UV spectrophotometric method [S].
- [19] GB3838-2002 中华人民共和国国家地表水环境质量标准 III [S].
- GB3838-2002 Environmental quality standard for surface water in China [S].
- [20] Song L, Kuang F, Skiba U, et al. Bulk deposition of organic and inorganic nitrogen in southwest China from 2008 to 2013 [J]. Environmental Pollution, 2017,227:157~166.
- [21] Zhang Y, Liu C, Liu X, et al. Atmospheric nitrogen deposition around the Dongting Lake, China [J]. Atmospheric Environment, 2019,207:

- 197–204.
- [17] Vithanage M, Bhattacharya P. Fluoride in the environment: sources, distribution and defluoridation [J]. Environmental Chemistry Letters, 2015,13(2):131–147.
- [18] Kang Y, Liu M, Song Y, et al. High-resolution ammonia emissions inventories in China from 1980 to 2012 [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016,16(4):2043–2058.
- [19] Pan Y, Tian S, Liu D, et al. Fossil fuel combustion-related emissions dominate atmospheric ammonia sources during severe haze episodes: Evidence from  $^{15}\text{N}$ -stable isotope in size-resolved aerosol ammonium [J]. Environmental Science and Technology, 2016,50:8049–8056.
- [20] Gao J, Tian H, Cheng K, et al. Seasonal and spatial variation of trace elements in multi-size airborne particulate matters of Beijing, China: Mass concentration, enrichment characteristics, source apportionment, chemical speciation and bioavailability [J]. Atmospheric Environment, 2014,99:257–265.
- [21] 郑利霞, 刘学军, 张福锁. 大气有机氮沉降研究进展 [J]. 生态学报, 2007,27(9):3828–3834.
- Deng L X, Liu X B, Zhang F S. Atmospheric deposition of organic nitrogen: A review [J]. Acta Ecologica Sinica. 2007,27(9):3828–3834.
- [22] González, L T, Longoria Rodríguez, F E, Sánchez-Domínguez, M, et al. Determination of trace metals in TSP and  $\text{PM}_{2.5}$  materials collected in the Metropolitan Area of Monterrey, Mexico: A characterization study by XPS, ICP-AES and SEM-EDS [J]. Atmospheric Research, 2017,196:8–22.
- [23] Zhang L, Gao J M, Cui J, et al. Wet deposition of trace metals at a typical urban site in Southwestern China: Fluxes, sources and contributions to aquatic environments [J]. Sustainability, 2017,10(1):1–13.
- [24] 陈成龙, 高明, 倪九派, 等. 三峡库区小流域不同土地利用类型对氮素流失影响 [J]. 环境科学, 2016,37(5):1707–1716.
- Cheng C L, Gao M Ni, J P, et al. Nitrogen losses under the action of different land use types of small catchment in Three Gorges Region [J]. Environmental Science, 2016,37(5):1707–1716.
- [25] 钟建兵, 邵景安, 杨玉竹. 三峡库区(重庆段)种植业污染负荷空间分布特征 [J]. 环境科学学报, 2015,35(7):2150–2159.
- Zhong J B, Shao J A, Yang Y Z. Spatial distribution characteristics of pollution load of crop farming in the Three Gorges Reservoir Area (Chongqing) [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015,35(7):2150–2159.
- [26] 白军红, 欧阳华, 邓伟, 等. 湿地氮素传输过程研究进展 [J]. 生态学报, 2005,25(2):326–333.
- Bai J H, Ou Y H, Deng W, et al. A review on nitrogen transmission processes in natural wetlands [J]. Acta Ecologica Sinica, 2005,25(2):326–333.
- [27] Wu Y, Zhang J, Liu S, et al. Nitrogen deposition in precipitation to a monsoon-affected eutrophic embayment: Fluxes, sources, and processes [J]. Atmospheric Environment, 2018,182:75–86.
- [28] Chen N, Hong H, Huang Q, et al. Atmospheric nitrogen deposition and its long-term dynamics in a southeast China coastal area [J]. Journal of Environmental Management, 2011,92(6):1663–1667.
- [29] 宋玉芝, 秦伯强, 杨龙元, 等. 大气湿沉降向太湖水生生态系统输送氮的初步估算 [J]. 湖泊科学, 2005,17(3):226–230.
- Song Y Z, Qin B Q, Yang L Y, et al. Primary Estimation of Atmospheric Wet Deposition of Nitrogen to Aquatic Ecosystem of Lake Taihu [J]. Journal of Lake Sciences, 2005,17(3):226–230.
- [30] Xing J, Song J, Yuan H, et al. 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 [J]. Science of the Total Environment, 2017,576:617–627.
- [31] Zhang H, Zhu Y, Li F, et al. Nutrients in the wet deposition of Shanghai and ecological impacts [J]. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, 2011,36(9–11):407–410.
- [32] Zamora L M, Prospero J M and Hansell D A. Organic nitrogen in aerosols and precipitation at Barbados and Miami: Implications regarding sources, transport and deposition to the western subtropical North Atlantic [J]. Journal of Geophysical Research, 2011,116(D20):1–17.
- [33] Liu L, Zhang X, Lu X. The composition, seasonal variation, and potential sources of the atmospheric wet sulfur (S) and nitrogen (N) deposition in the southwest of China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016,23:6363–6375.
- [34] Schindler, D W. Experimental studies of chemical stressors on whole lake ecosystems: Baldi Lecture [J]. Verh Int Verein Limnol., 1988,23:11–41.
- [35] 叶雪梅, 郝吉明, 段雷, 等. 中国主要湖泊营养氮沉降临界负荷的研究 [J]. 环境污染与防治, 2002,24(1):54–58.
- Ye X M, Hao J M, Duan L, et al. On critical loads of nutrient nitrogen deposition for some major lakes in China [J]. Environmental Pollution and Control, 2002,24(1):54–58.

**作者简介:** 张六一(1986-),男,重庆武隆人,高级实验师,博士,主要从事大气沉降及生态效应研究,发表论文 10 余篇。