# 南极菲尔德斯半岛 N<sub>2</sub>O 浓度的监测

孙立广① 谢周清① 赵俊琳② 邢光熹③ 施书莲③ 杜丽娟③

(①中国科学技术大学极地环境研究室, 合肥 230026; ②北京师范大学环境科学研究所, 北京 100087; ③中国科学院南京土壤研究所土壤圏物质循环开放研究实验室, 南京 210008. Email: slg@ustc.edu.cn)

摘要 在南极菲尔德斯半岛苔藓地衣土壤分布区、科学考察站区、企鹅聚集区等地采集了近地面气体样品,并分析了其中 211 个样品的  $N_2O$  浓度,平均值为 $(321.33\pm3.07)$  nL/L. 讨论了浓度随日期与温度的变化: 在夏季的 60 天中,近地面  $N_2O$  浓度呈明显上升趋势,菲尔德斯半岛地区夏季地面  $N_2O$  的浓度普遍高于全球大气  $N_2O$  浓度的平均值。南极各科学考察站地区大气  $N_2O$  浓度普遍高于无人区,说明人类活动是  $N_2O$  的源。唯一例外的是:巴登半岛的企鹅聚集区  $N_2O$  浓度却高于各科学考察站地区,企鹅粪土排放的  $N_2O$  是南极大气中  $N_2O$  的重要来源。这是菲尔德斯半岛地区  $N_2O$  浓度普遍高于全球大气  $N_2O$  浓度平均值 314 nL/L 的重要原因。

关键词 南极 菲尔德斯半岛 N<sub>2</sub>O 土壤 企鹅粪

 $N_2O$  是大气圈中一个长寿的痕量气体,可加剧温室效应,导致臭氧层破坏<sup>[1]</sup>. 由于人为活动的影响,现在大气中  $N_2O$  的浓度已达到 314  $nL/L^{[2]}$ . 近几十年来,大气中  $N_2O$  的浓度以  $0.2\%\sim0.3\%$ 的平均速率增长<sup>[2]</sup>. 大气中约  $70\%\sim90\%$ 的  $N_2O$  来自土壤,特别是农田土壤<sup>[3]</sup>.

近 20 年来,对农田土壤  $N_2O$  的排放及其影响因素进行的研究[1.4~7]表明:施肥、灌溉和土地利用方式的人为活动,强烈地影响到土壤  $N_2O$  的排放量. 但迄今尚未见对南极土壤  $N_2O$  排放的研究报道,我们从 1999 年 1 月 24 日至 3 月 23 日在中国南极长城站附近,分别在苔藓、

地衣植被地段设立观测点,对土壤  $N_2O$  的排放进行定期和定时观测.研究了苔藓、地衣植被分布区土壤  $N_2O$  的排放及其影响因素.

本文报道南极长城站及附近地区近地表  $N_2O$  浓度的观测结果,有关排放通量和其他温室气体的研究结果将另文报道.

# 1 采样点的环境背景与样品采集

### 1.1 环境背景

长城站位于西南极乔治王岛的菲尔德斯半岛,植被土壤气体采样点设置在长城站区西北山头,距站区约 500 m,其他  $N_2O$  浓度采样点散布在科学考察站区和无人区(见图 1). 菲尔德斯半岛属亚南极海洋性气候,本区受极地气旋影响明显,盛行西风和西北风. 采样点位于站区西北侧,受站区环境影响微弱.  $1985\sim1995$ 年,10年中长城站区的年平均气温为-2.5°C,最高气温 11.7°C,最低气温-26.6°C,每年风速超过 17 m/s的天数为 133 d,平均气压



图 1 采样位置

- 1. 阿德雷岛雅湖, 2. 霍拉修三级阶地, 3. 智利站,
- 4. 纳尔逊岛捷克站, 5. 俄罗斯站, 6.半三角无人区,
  - 7. A, B 观测点, 8. 半三角高地

为  $9.893 \times 10^4$  Pa, 平均湿度为 89%(以上数据为中国国家海洋局极地办公室提供). 本区年降雨量约 630 mm, 季节分配均匀,以降雪为主. 12 月中旬地表积雪开始融化,土壤亦随之解冻,至 3 月下旬季节融深达极值,多数土壤融深可达 40~70 cm.

采样点海拔高度为 41.6 m,地势平坦,西侧茂密地生长着假三棱藓( $Bryum\ Pseudotriquetrum$ ),东侧地衣类植物松箩属( $Usnea\ sp.$ )繁盛,其下掩盖着真藓科马氏藓( $Bryum\ muelthenbeckii$ ),植被覆盖度 100%. 苔藓地衣下的土壤层厚度约  $10\sim15$  cm,土壤颗粒极细,为有机粘土质.土壤与底部玄武岩风化岩块之间无过渡关系.土壤来源于冻融作用和植物根土的生物地球化学作用.底部土壤的  $^{14}$ C 年龄为( $880\pm60$ ) aBP(中国科学院地理与湖泊研究所定年),表明采样点至少在大约 880 年前已经有植被存在.苔藓下土壤的 pH 值(1:5 水浸液)为 6.03,有机质含量为 15.48%,全 N 含量为 0.219%.二者之间存在一个宽约 1.5 m 的无植被间隔带,其中主要为冻融土,其 pH 值(1:5 水浸液)为 6.50,有机质含量为 1.58%,全 1.58% 1.58%,全 1.58%

### 1.2 N<sub>2</sub>O 的样品采集与测定方法

根据南极的气候条件,设计制造了密闭气体采集箱,箱底面积为  $49 \text{ cm} \times 49 \text{ cm}$ ,高 20 cm,箱顶安置水银温度计插入箱内,采集箱底面开口,分别扣压在相邻的植被之上.箱体周边用细土封闭.为了保证气体样品采集的可靠性,在苔藓区平行设置 A,B 两点同时采气,以比较分析结果的差别,并取平均值以保证分析结果的可靠和准确.在不同的时间段,在地衣分布区设采气点 D,并同时采集 A 点的气体,此时的 A 点设为 C,以比较 C, D 分析结果的异同.

密闭室封闭后,用日本国立农业环境研究所提供的真空瓶(容积为 17.5~mL),定时向瓶内转移气体,并同步记录即时温度。每天采集 4~个时段,分别为 0~-1,6~-7,12~-13~m 18~-19~时 (均为智利时间),每隔 3~或  $6~\text{天作为一个采气周期,以探讨 N}_2O~ 浓度的季节变化。为了了解排放通量的日变化,选择不同气候条件下加密采气。本文讨论的近地表 N}_2O~ 浓度为第 <math>1~\text{个采集的气体样品,是每次采样时间为"零时"样品的 N}_2O~ 浓度。任一观测点 N}_2O~ 的排放通量是按采样箱覆盖后的时间与 N}_2O~ 浓度的增量来计算的。每次通常分 <math>4~\text{个时段采样,完成一次采样时间为1h,再把每小时依次分为0,20,40~min.}$  所谓"零"分钟采样,即密闭采样箱一盖上立即采样。"零时"样品的 N}\_2O~ 浓度作为 N}\_2O~ 地表初始浓度是为了统一植被土壤区采样的近地表高度(20~cm)和避免风速的影响。其他地区的气体样品采用同样的真空瓶在距地表 2~m 的地方迎风随机 采样。

从 1999 年 1 月 24 日至 3 月 23 日共采集气体 423 瓶. 另保存 8 个真空瓶, 经检测从抽真空起到气体分析时为止, 真空瓶内的真空度保持在-1.0×10<sup>5</sup> Pa.

#### 1.3 N<sub>2</sub>O 的测定

使用 HP5890GC-ECD 气相色谱分析. GC-ECD 装配了十通阀反吹系统, 前置柱和分离柱分别为长 2 和 4 m 的不锈钢填充柱(Porapak Q, 100 目). 采用 Ar-CH<sub>4</sub>(95%+5%)混合气作载气, 流速为 30 mL/min, 柱温 85 $^{\circ}$ C, 检测器温度 330 $^{\circ}$ C, 反吹时间为 2.80 min. 用可调压的气密性注射器进样, 进样体积为 3 mL. 为尽量使标准气与样品的成分一致, 采用压缩空气作标准气, 经日本国立农业环境所标定, 其浓度为 312 nL/L.

# 2 实验结果与讨论

# 2.1 A, B 点苔藓土壤 N<sub>2</sub>O 浓度的变化趋势

图 2 给出苔藓土壤中午 A, B 两点 12:00(智利时间)近地面  $N_2O$  的浓度以及它们的平均

值随时间的变化趋势. 对 A, B 两点的样品进行 t 检验, 其 t 值为 1.11, 小于置信度为 95%, 自由度为 20 的 t 值 2.086 (即  $t_{0.05,20} = 2.086$ ), 因此, 它们没有显著差别. A, B 两点样品  $N_2O$  浓度的平均值在由冬向夏的转变过程中,其数值有明显的上升趋势(除 1 月 27 日的样品外),表明温度对  $N_2O$  的排放有影响. 但是,在 3 月即大气温度转冷时, $N_2O$  浓度依然较大,这可能是一种积累效应造成的. 考虑到

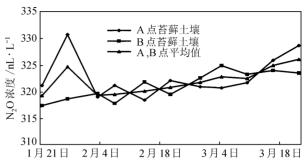


图 2 A, B 点苔藓土壤的 N<sub>2</sub>O 浓度以及它们的平均值 随时间的变化趋势

控制  $N_2O$  生成和排放通量的因素较多,如:温度、风向、有机碳的供应情况、含水量、  $NO_3^-$  浓度等,因此,影响苔藓土壤地区  $N_2O$  排放的主要因素还不能确认.由于 A,B 两点样品  $N_2O$  平均浓度的变异系数为 0.75%,远大于仪器的变异系数 0.1%~0.4%,因此,至少可以排除这种变化趋势是仪器误差引起的.

## 2.2 相同气候条件下苔藓土壤与地衣土壤 N<sub>2</sub>O 浓度对比

在相同的温度条件下,对间距为 1.5 m 的 C 点苔藓土壤和 D 点地衣土壤近地面  $N_2O$  浓度进行了对比(图 3). 二者的变化曲线基本吻合,t 检验表明两者没有显著差别(根据 C, D 计算出的 t 值为 1.24,小于置信度为 95%,自由度为 14 的 t 值 2.145(即  $t_{0.05,14} = 2.145$ )). 这间接说明温度变化过程中 C, D 两点近地面大气的  $N_2O$  浓度变化是一致的. 但是二者的排放通量变化很不吻合,说明近地面湿度及不同植物对排放通量的影响程度是不同的.

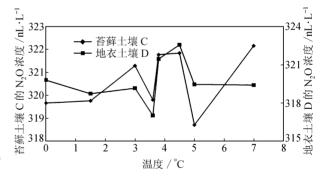


图 3 相同的温度条件下苔藓 C 和地衣土壤 D 的 N<sub>2</sub>O 浓度变化趋势

#### 2.3 菲尔德斯半岛地区近地面 N<sub>2</sub>O 浓度平均值的比较及其意义

尽管植被土壤区和其他地区的气体收集方法存在差异,影响因素较多,但是它们都处于大气边界层内,因此对其进行比较分析可以为进一步研究提供依据. 从图 4 可以看出,本地区  $N_2O$  平均浓度为(320.82 ± 3.88) nL/L 普遍高于全球平均浓度 314  $nL/L^{[2]}$ . A,B 点土壤样品近地面  $N_2O$  浓度的平均值为(321.33 ± 3.07) nL/L,较其他科学考察站区偏低. 值得注意的是科学考察站区  $N_2O$  的浓度普遍高于无人区,尤其是长城站区  $N_2O$  的浓度高达 325.5 nL/L. 这是该站

区使用天然气的结果. 天然气火焰燃烧温度可达  $1~800^{\circ}$ C,能使空气中的  $N_2$  和  $O_2$  结合成  $NO_x^{1)}$ . 另一方面,乔治王岛的巴登半岛无人区  $N_2$ O 浓度达到 326.4~nL/L,高于各科学考察站区. Legrand  $O_2$  在分析采自南极 Dumont D' Urville,Neumayer 和 Halley 的气溶胶成分时发现气溶胶中的  $NH_4^+$ 浓度在南极夏季(即  $O_2$  11 月至次年  $O_3$  2 月)达到最大,在冬季最小. 进一步对  $O_3$  个地点气

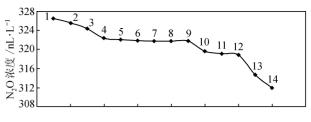


图 4 不同地点 N<sub>2</sub>O 浓度

1. 巴登半岛企鹅山, 2. 长城站餐厅, 3. 智利站, 4. 纳尔逊岛捷克站, 5. 俄罗斯站, 6. 长城站西湖北岸, 7. A, B 观测点 N<sub>2</sub>O 平均浓度, 8. 长城站区, 9. 阿德雷岛雅湖, 10. C, D 点 N<sub>2</sub>O 平均浓度, 11. 霍拉修三级阶地, 12. 半三角无人区, 13. 半三角高地, 14. 全球 N<sub>2</sub>O 平均浓度

溶胶中的  $NH_4^+$ 浓度进行对比,D' Urville 气溶胶中的含量为 $(49\pm56)$  ng/m³,远高于其余两个地点的 $(1.7\pm1.5)$  和 $(6.7\pm6.0)$  ng/m³. Legrand [8]认为由于在夏季 D' Urville 地区聚集了大约 1.2 万只阿德利企鹅,企鹅排泻物形成的企鹅粪土层含有大量的氮,当土温达到冻结温度之上时,细菌能有效地对其进行分解,从而排放出大量的  $NH_3$ ,导致气溶胶中  $NH_4^+$ 浓度增大. 研究表明,土壤氮、肥料氮、牛粪氮在细菌反硝化作用下也能够排放出  $N_2O^{[3.9-12]}$ . 据 Lindeboom [13]测定,南极企鹅粪土层总氮含量平均为 16.3%, $NH_4-N$  为 2.48%,新鲜企鹅粪总氮含量达到 20.5%, $NH_4-N$  为 1.8%. 在采样期间,巴登半岛聚集了大约 15 万只企鹅,因此,有理由认为这些企鹅的排泄物及其形成的粪土层在细菌作用下产生的  $N_2O$  是该地区  $N_2O$  背景浓度普遍偏高的重要原因,有必要深入研究.

## 3 结论

- (1) 南极菲尔德斯半岛植被土壤分布区、企鹅聚集区和科学考察站区是温室气体  $N_2O$  的源,其中企鹅粪土气体的排放是主要的天然源,科学考察站区是主要的人为源. 本地区  $N_2O$  浓度普遍高于全球平均浓度 314 nL/L.
- (2) 植被土壤分布区  $N_2O$  的近地面浓度在由冬向夏的转变过程中呈明显的上升趋势,这表明温度可能是  $N_2O$  排放的重要控制因素.

致谢 感谢国家海洋局极地办公室及第 15 次南极科学考察队队友的大力支持和协助. 本工作为国家科技攻关计划(98-927-01-04)及中国科学技术大学校长基金资助项目.

#### 参 考 文 献

- 1 Crutzen P J. The influence of nitrogen oxides on atmospheric ozone content. Quarterly Journal of Royal Meteorological Society, 1970, 96: 320~325
- Flückiger J, Dällenbach A, Blunier T, et al. Variations in atmospheric N<sub>2</sub>O concentration during abrupt climatic changes. Science, 1999, 285: 227~230
- 3 Bouwman A F. Soil and the Greenhouse Effect. Chichester: John Wiley and Sons, 1990. 61~128
- 4 Granli T, Bockman B C. Nitrous oxide from agriculture, Norwegian. J Agric Sci, 1994, 12(suppl): 7~128
- 5 Xing G X. N<sub>2</sub>O emission from cropland in China. Nutrient Cycle in Agroecosystems, 1998, 52: 249~254

<sup>1)</sup> 林培炎, 伏义路. 可持续发展战略中环境催化的研究机遇. 中国科学技术大学绿色科技研究与开发中心绿色科技学术讨论会论文集, 1997. 13~21

- 6 Xing G X, Zhu Z L. Preliminary studies on N<sub>2</sub>O emission fluxes from upland soil and paddy soils in China. Nutrient Cycling in Agrocosystems, 1997, 49: 17~22
- 7 Xing G X, Yan X Y. Direct nitrous oxide emission from agricultural fields in China estimated by the revised 1996 IPCC guidelines for national greenhouse gases. Environmental Science and Policy, 1999, 2: 355~361
- 8 Legrand M, Ducroz F, Wagenbach D, et al. Ammonium in coastal Antarctic aerosol and snow: role of polar ocean and penguin emissions. J Gephys Res, 1998, 103: 11043~11056
- 9 Eicher L J. Nitrous oxide emissions from fertilized soils: summery of available data. J Environ Qual, 1990, 19: 272~280
- 10 Keller M, Kaplan W A, Wofsy S C, et al. Emissions of nitrous oxide from tropical forest soils: response to fertilization with ammonium, nitrate and phosphate. J Geophys Res, 1988, 93: 1600~1604
- 11 Paul J W. Nitrous and nitric oxide emissions during nitrification and denitrification from manure-amended soil in the laboratory. Can J Soil Sci, 1993, 73: 539~553
- Aulakh M S, Doran J W, Walters D T, et al. Crop residue type and placement effects on denitrification and mineralization. Soil Sci Soc Am J, 1991, 55: 1020~1025
- 13 Lindeboom H J. The nitrogen pathway in a penguin rookery. Ecology, 1984, 65: 269~277

(2000-01-17 收稿, 2000-03-31 收修改稿)