

上海-南极洋面大气 N₂O 的 $\delta^{15}\text{N}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 时空变化特征

朱仁斌^{①*}, 刘雅淑^①, 徐华^②, 马静^②, 孙立广^①

① 中国科学技术大学极地环境研究室, 合肥 230026;

② 中国科学院南京土壤研究所土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 南京 210091

* E-mail: zhurb@ustc.edu.cn

收稿日期: 2007-12-07; 接受日期: 2008-03-10

国家自然科学基金项目(批准号: 40676005 和 40676004)资助

摘要 在中国第 22 次南极科学考察期间, 采用 Tedlar 气袋采集了“雪龙号”考察船航线上洋面大气样品以及东南极米洛半岛近地面大气样品(采样时间分别为地方时上午 10:00 和夜间 22:00), 在室内通过带有全自动预 GC 浓缩接口(PreCon)的 Thermo Finnigan MAT-253 同位素质谱仪, 对这些大气样品中 N₂O 的同位素组成进行了高精度地测量; 并分析了其 $\delta^{15}\text{N}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 空间变化规律. 上海-南极洋面大气 N₂O 的 $\delta^{15}\text{N}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 平均分别为 $(7.21 \pm 0.50)\%$ 和 $(44.52 \pm 0.52)\%$. 由 30°N 往南极随着纬度的变化, $\delta^{15}\text{N}$ (6.05‰~7.88‰) 呈线性增加趋势, 增加率为 0.01‰/纬度, $\delta^{18}\text{O}$ (43.05‰~48.78‰) 则呈现较大的波动; 且 $\delta^{15}\text{N}$ 与气温、N₂O 浓度呈负相关, 而与 $\delta^{18}\text{O}$ 呈弱的正相关. 东南极米洛半岛近地面大气 N₂O 的 $\delta^{15}\text{N}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 夏季变化趋势相一致, 且二者呈显著正相关, 而与 N₂O 浓度呈显著负相关; 不同地点大气 N₂O 的 $\delta^{15}\text{N}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 平均分别为 $(7.46 \pm 0.39)\%$ 和 $(44.63 \pm 0.45)\%$, 略高于洋面大气 N₂O 的 $\delta^{15}\text{N}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$; 而显著高于北半球低纬度大气 N₂O 的 $\delta^{15}\text{N}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 值. 分析讨论了引起地面大气 N₂O 的 $\delta^{15}\text{N}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 空间变化的主导因素. 提供了全球大区域洋面大气 N₂O 的同位素资料, 有助于定量评估全球与区域大气 N₂O 的净收支.

关键词

南极
大气
氧化亚氮
 $\delta^{15}\text{N}$
 $\delta^{18}\text{O}$
同位素
海洋

氧化亚氮(N₂O)是一种重要的温室气体, 其大气浓度已从工业革命前的约 270 ppb(1 ppb=2.85301 kg/m³, 下同)上升到 2005 年的 319 ppb^[1]. 大气 N₂O 排放源分为人为源与自然源两大类: 人为源包括化石燃料的燃烧和工业过程、农业土壤及其施入的肥料氮、生物质燃烧、人类排泄物、河流、河口与海岸地带的排放以及大气沉降等; 自然源包括自然土壤、海洋以及大气化学过程等. 其中土壤源(包括农业土壤与自然土壤)排放的 N₂O 约占 53%, 而水体(包括海洋、河流、河口、海岸地带)排放的 N₂O 约占 31%, 其他各种源排放的 N₂O 仅占 16%^[1]. 因此, 地球大气中 N₂O

主要来源于土壤和水体的排放^[1], 而 N₂O 重要的汇是在平流层通过 UV 辐射与激发态原子氧 O(¹D) 反应而消耗^[1].

目前, 有些学者已经对各种源排放的 N₂O 同位素组成进行了测定, 发现不同类型土壤经微生物的硝化与反硝化作用产生 N₂O 的过程中, 存在同位素分馏, 导致排放的 N₂O 相对于对流层大气 N₂O 贫 ¹⁵N 和 ¹⁸O^[2-4]; 而海洋、河流等水体以及其他源(包括生物质燃烧、化石燃料的燃烧等)排放的 N₂O 在同位素组成上很接近于对流层大气 N₂O^[2,5-10]. 另一个导致 N₂O 同位素分馏过程是在平流层 N₂O 汇的过程中, 经同位素分

馏平流层大气 N_2O 强烈富集 ^{15}N 和 ^{18}O , 并经过对流层-平流层大气的交换过程, 导致对流层大气的 N_2O 相对于地表土壤源也显著富集 ^{15}N 和 ^{18}O [11~13,34]. 因此, Kim 和 Craig [2] 认为, 稳定状态下全球对流层大气 N_2O 同位素组成主要受两个端元: 即土壤源排放的轻同位素 N_2O (贫 ^{15}N 和 ^{18}O) 与平流层向对流层反向注入的重同位素 N_2O (富 ^{15}N 和 ^{18}O) 所控制, 是二者平衡的结果 [9,12~14]. 尽管大气 N_2O 的来源途径很多, 但对对流层与平流层大气中 N_2O 同位素组成的测量有助于较准确地估算全球土壤源排放量以及平流层向对流层反向注入的 N_2O 量; 进而可以推算 N_2O 在平流层的净消耗量 [2,15]. 因此, 同位素技术是近些年来在国际上兴起的研究 N_2O 源汇过程的一种有效手段 [2~10].

另外, 大气中 N_2O 同位素组成的变化是反映其源汇时空变化的灵敏的指示剂. Rahn 与 Wahlen [15] 首次定量估算了大气 N_2O 的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 年变化率为 $-0.03\% \cdot \text{a}^{-1}$; 后来 Röckmann 与 Levin [16] 估算了大气 N_2O 的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 年变化率分别为 $(-0.040 \pm 0.003)\% \cdot \text{a}^{-1}$ 和 $(-0.021 \pm 0.003)\% \cdot \text{a}^{-1}$, 这些测量结果表明 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的减小是由全球土壤源(主要是农业土壤)向对流层大气中排放轻同位素 N_2O 量增加所引起的 [15,16]. 目前, 国内外很多学者已经对全球主要类型 N_2O 源的排放通量及其影响因素开展了多年的、广泛的观测研究 [17~21], 但是对其同位素的研究仍然是十分有限的, 特别是全球大范围内大气 N_2O 的 $\delta^{15}\text{N}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 空间变化规律的研究还很少有报道; 而查明全球范围内 N_2O 同位素组成的空间变化规律是应用同位素技术估算全球与区域大气 N_2O 净收支的基础 [2,15,16,22].

利用中国第 22 次南极科学考察的机会, 采用 Tedlar 气袋分别在上午 10:00 与夜间 22:00(地方时)采集了“雪龙”号考察船航线上洋面大气样品以及东南极米洛半岛近地面大气样品; 通过带有全自动预 GC 浓缩接口(PreCon)的 Thermo Finnigan MAT-253 同位素质谱仪分析了 N_2O 的同位素组成. 本文提供了从 30°N 到 70°S 洋面大气 N_2O 的 $\delta^{15}\text{N}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 高精度测量结果, 并分析了其空间变化规律及其影响因素; 从而为全球与区域大气 N_2O 净收支的评估提供同位素方面的宝贵资料.

1 研究区域与方法

1.1 研究区域

第一个大气采样区域是中国第 22 次南极考察“雪龙号”船所经过的海洋区域(图 1). 该考察船于 2005 年 11 月 15 日从中国上海港出发, 向南航行, 途经中国黄海和南海、菲律宾海、东印度洋和环绕南极大陆的南大洋海域, 于 2005 年 12 月 15 日抵达东南极中山站. 在考察船航线上采集了不同纬度的洋面大气样品, 采样区域覆盖了 $28.5^\circ\text{N} \sim 69.17^\circ\text{S}$, $122.23^\circ\text{E} \sim 76.15^\circ\text{E}$ 的广大洋面. 所有采样点位置如图 1(a), (b) 所示.

另一个大气采样区域位于东南极中山站所在的米洛半岛. 该半岛位于南极圈内, 是南极大陆沿海少数几个夏季无冰区之一. 寒冷、干旱的恶劣气候条件以及基岩裸露, 使植被单一, 减弱了该地区的生物风化和化学风化过程, 没有真正的土壤发育 [23,24]. 在中山站后山顶(海拔约 30 m)设置了一个常规的大气观测点, 该观测点距站区约 300 m(图 1). 此外, 在帝企鹅聚居地、卧龙湾沼泽地、勒拉湾、莫愁湖、团结湖、俄罗斯站后山顶(海拔约 50 m)以及珞珈山冰盖等地点也进行了大气样品采集. 所有采样点位置如图 1(c) 所示.

1.2 大气样品采集

外界大气通过硅质塑料制造的脚踏充气泵(由大连德霖气体包装有限公司提供, 流量可随人力调节), 经硅橡胶管充入并贮存在带有聚丙烯密封管的 0.5 L Tedlar 气袋中(外被一层厚铝箔复合膜). 采样前, 先用当地的空气充洗气袋 5 次, 再采集气体样品. 采样高度距洋面平均约 20 m; 每天分别在上午 10:00 和晚上 22:00(地方时)进行采样, 以便比较 N_2O 浓度及其同位素组成的昼夜差异, 同时记录洋面的大气温度、风速、风向、光照等气象资料. 从 2005 年 11 月 18 日~12 月 15 日, 共采集了航线上不同纬度洋面大气样品 42 个, 其中 3 个气袋出现破损或漏气而被剔除, 分析了 39 个样品. 为避免“雪龙”号船的污染(特别是船后部烟囱排烟的影响), 采样时根据当时的风向、风速和船向、船速, 人为自由变换船上的采样位置和地点, 采集来自考察船上风向的大气样品, 并且迎风随机采样以避免船与人为活动的污染 [25~27]; 另

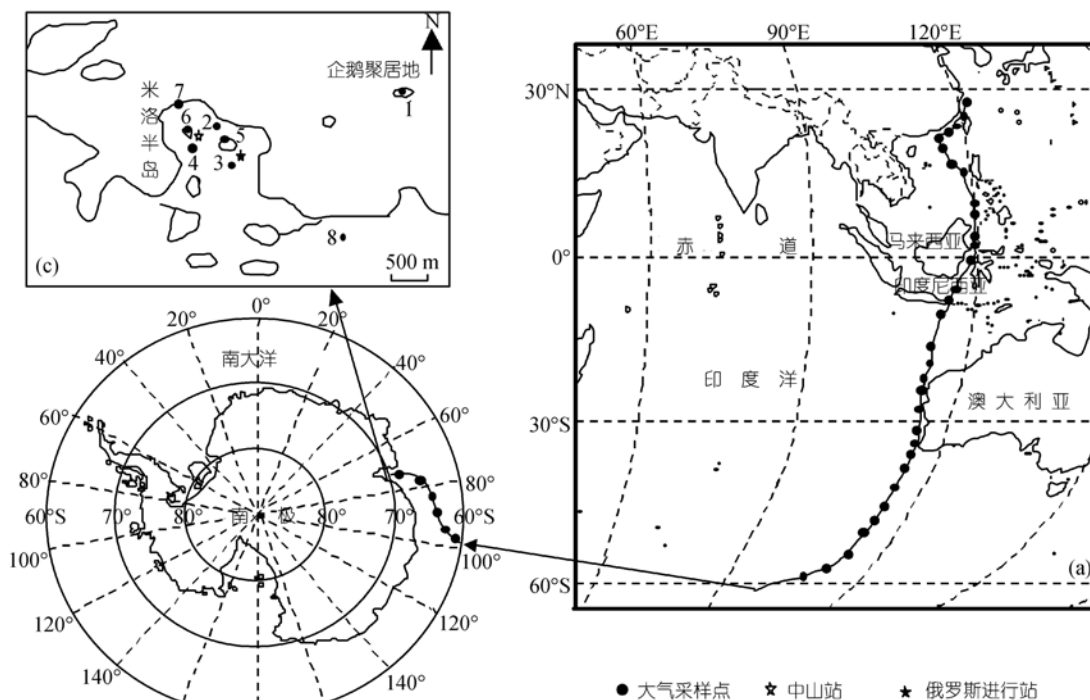


图 1 上海-南极洋面大气样品与东南极米洛半岛近地面大气样品采样点分布示意图

(a) 上海港到 60°S 范围内洋面大气样品采样点分布; (b) 60°S 到中山站洋面大气样品采样点分布以及米洛半岛的地理位置; (c) 米洛半岛大气样品采样点分布: 1, 帝企鹅聚居地; 2, 卧龙湾沼泽地; 3, 俄罗斯进步站后山顶; 4, 中山站后山顶常规观测点; 5, 团结湖; 6, 莫愁湖; 7, 勒拉湾; 8, 珞珈山冰盖

外, 燃料排放的 N₂O 同位素值接近于对流层大气 N₂O 平均同位素值^[10]. 因此, “雪龙”号船不会影响航线上 N₂O 同位素空间变化规律的分析.

在东南极米洛半岛中山站后山顶常规观测点也采用了类似的采样方法, 用 0.5 L 的 Tedlar 气袋每隔 4~5 d 定时采集近地面大气样品; 采样时间分别为上午 10:00 与夜间 22:00 (地方时). 另外, 为了比较该半岛不同源区大气 N₂O 的 $\delta^{15}\text{N}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 的差异, 不定时地在其他地点 (如图 1(c) 所示) 用同样的方法采集大气样品. 从 2005 年 12 月 23 日~2006 年 2 月 17 日, 共采集气袋样品 41 个. 所有气袋样品放在低温下冷冻保存, 直到室内分析. Tedlar 气袋具有很好的气密性和避光性能, 已检验在样品贮藏期间, 完全不影响气体样品质量^[23,27].

1.3 N₂O 浓度测定

所有气体样品 N₂O 浓度使用 HP5890GC-ECD 气相色谱分析^[25,28,29]. GC-ECD 装配了十通阀反吹系统,

在 N₂O 峰通过前置柱后立即反吹, 使其后的物质不进入分离柱. 前置柱和分离柱分别为长 2 和 4 m 的不锈钢填充柱 (Porapak Q). 采用 Ar-CH₄ (95:5) 气作载气, 流经 5 Å 分子筛和除氧剂净化, 流速 30 mL·min⁻¹, 柱温 85°C, 检测器温度 330°C, 反吹时间 2.80 min. 采用含浓度为 303 nL·L⁻¹ N₂O 的压缩空气作为标准气体, 在 10 h 内标准样品的变异系数在 0.1%~0.3% 范围内.

1.4 N₂O 的 $\delta^{15}\text{N}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 测定

N₂O 的 $\delta^{15}\text{N}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 在中国科学院南京土壤研究所土壤与持续农业国家重点实验室利用热电-菲尼根 (Thermo Finnigan) 公司生产的 MAT-253 同位素质谱仪测定. 该质谱仪带有全自动预 GC 浓缩接口 (PreCon). 样品测试前, 先抽空玻璃气样瓶, 立即注入 100 mL 气体样品. 如果气样量少于 100 mL 时, 须充入不含 N₂O 的惰性气体, 使瓶内呈常压. 将气样瓶装入 PreCon, 用 He 气清扫样品瓶接口后, 打开样品瓶两头的阀门, 用约 25 mL·min⁻¹ 的 He 气流将气体样品

吹进含烧碱石棉的化学阱, 吸收和去除气体样品中 99.99% 的 CO₂. N₂O 和其他空气组份被捕获在 -196°C 的冷阱中. 采样 10~30 min 后, 将冷阱移出液氮容器, 并通过六通阀的转换, 将被分析组份转移到 -196°C 的另一冷阱内, 转换阀的另一头与色谱柱相连接; 待该冷阱移出液氮容器即开始进行气相色谱(GC)分析; 在气相色谱中, N₂O 与其他组分分离后进入质谱仪进行同位素分析. 在分析过程中, 每隔 30 s 连续 3 次向质谱计的离子源内送入 N₂O 参比气体, 3 个接收杯上分别接收到 m/z 44 [¹⁴N¹⁴N¹⁶O]⁺, m/z 45 [¹⁴N¹⁵N¹⁶O]⁺ 和 m/z 46 [¹⁴N¹⁴N¹⁸O]⁺ 的离子流, 使 m/z 44 的峰强控制在 1.5~2.0 V. 在 235 s 左右出现 N₂O 峰, 其比值线为倒峰. 根据工作标准 N₂O 峰和样品峰的 m/z 44, m/z 45 和 m/z 463 种离子流强度的比值, 得出样品中 N₂O 相对于工作标准 N₂O 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值和 $\delta^{18}\text{O}$ 值. 根据工作标准 N₂O 标

定的值, 将 N₂O 中氮、氧同位素比值校正成 $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$, 即相对于空气 N₂ 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值和相对于标准平均海洋水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值. 将含 303 nL·L⁻¹ N₂O 的钢瓶压缩空气确定为同一稳定气源的气体样品, 经 10 次测量其 N₂O 的氮、氧稳定同位素的比值, 标准差分别为 $\pm 0.129\text{‰}$ 和 $\pm 0.396\text{‰}$ ¹⁾. 测定大气 N₂O 的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 国际标准分别是空气的 N₂ 和标准平均大洋水 (Vienna-SMOW)^{1)[30]}. 因此, 本文对 N₂O 的同位素测定结果是相对于国际标准的, 可以与国际上其他实验室的测定结果相比较.

2 结果

2.1 洋面大气 N₂O 浓度

上午 10:00 洋面大气 N₂O 浓度由北半球往南半球随纬度的变化波动较大, 但总体上呈线性下降趋

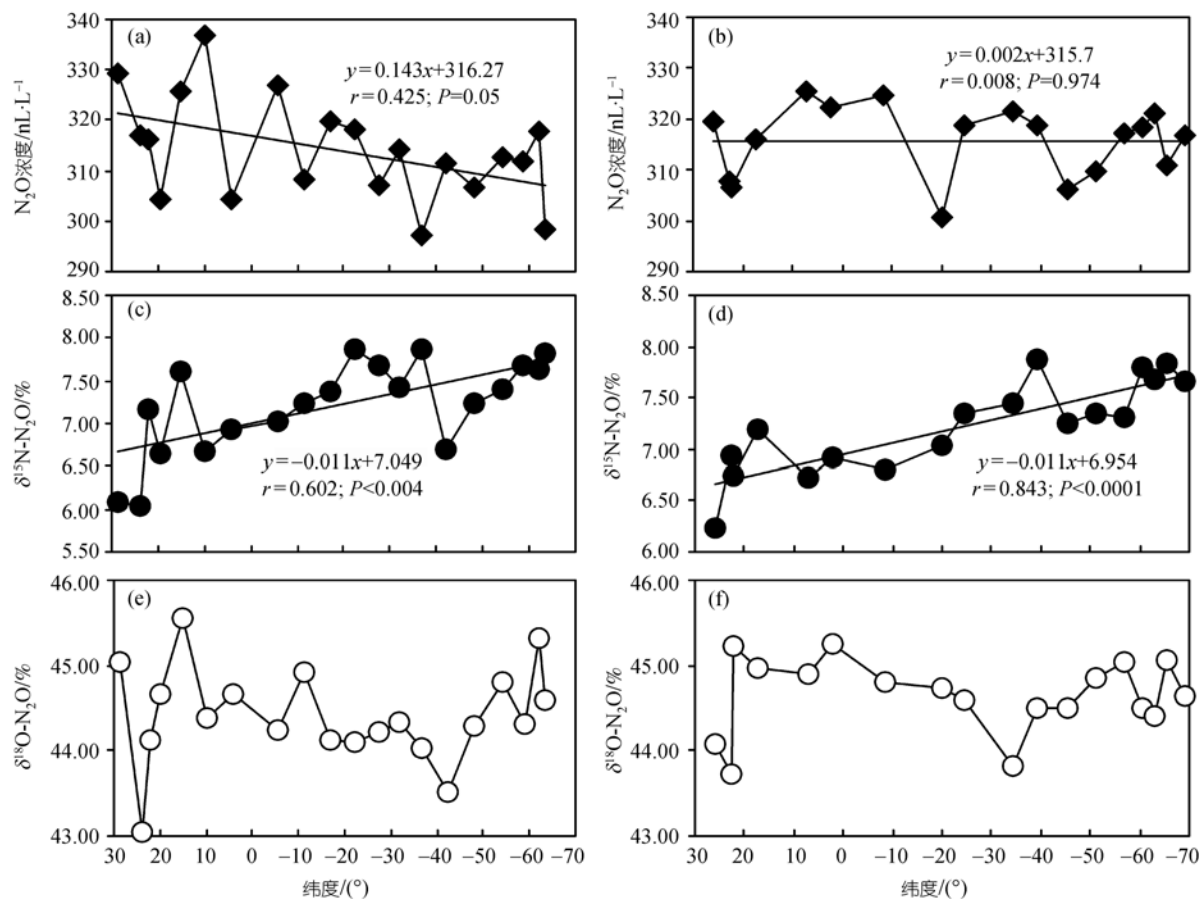


图 2 上海-南极洋面大气 N₂O 浓度及其 $\delta^{15}\text{N}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 随纬度变化特征

(a), (c), (e) 上午 10:00 观测结果; (b), (d), (f) 夜间 22:00 观测结果. 观测时间为地方时. 横坐标正值和负值分别表示北纬和南纬

1) 曹亚澄, 孙国庆, 韩勇, 等. 大气浓度下 N₂O, CH₄ 和 CO₂ 中稳定同位素比值的质谱测定. 土壤学报, 2008

势, 每个纬度平均递减率为 0.14 nL·L⁻¹, 平均浓度约为(314.7±8.8) nL·L⁻¹(图 2(a)); 而夜间 22:00 洋面大气 N₂O 平均浓度约为(315.7±7.1) nL·L⁻¹, 略高于上午 10:00 的观测结果, 但 N₂O 浓度随纬度的变化并没有呈明显的下降趋势, 而在 10°N~10°S, 20°~40°S 和 55°~65°S 范围内出现 3 个明显的峰值(图 2(b)), 类似于在中国第 18 次南极考察(2001 年 11 月~2002 年 3 月)航线上所观测到的结果^[25]. 大气中 N₂O 浓度在 10:00 和 22:00 出现变化趋势不一样的原因值得进一步研究. 综合航线上所有的观测资料, 洋面大气 N₂O 平均浓度约为(314.9±8.8) nL·L⁻¹(表 1), 低于全球平均 N₂O 浓度(约 319 nL·L⁻¹)^[4], 但比第 18 次南极考察航线上的观测结果((313.5±2.6) nL·L⁻¹)高 1.4 nL·L⁻¹^[25].

2.2 洋面大气 N₂O 的 δ¹⁵N 与 δ¹⁸O

上海-南极洋面大气 N₂O 的 δ¹⁵N 与 δ¹⁸O 测定结果如图 2(c)~(f)所示. 上午 10:00 大气 N₂O 的 δ¹⁵N 平均约为(7.24±0.56)‰; 由 30°N 往南半球随纬度的变化 δ¹⁵N 总体上呈线性增加趋势, 每个纬度平均增加率约为 0.01‰(图 2(c)). 夜间 22:00 洋面大气 N₂O 的 δ¹⁵N 平均约为(7.23±0.45)‰, 与上午 10:00 大气 N₂O 的 δ¹⁵N 值较接近; 随纬度变化也遵循同样的空间变化规律, δ¹⁵N 平均增加率也约为 0.01‰/纬度(图 2(d)). 另外, 上午 10:00 与夜间 22:00 大气 N₂O 的 δ¹⁵N 在 20°~10°N, 20°~40°S 和 60°~70°S 范围内均出现了 3 个明显的峰值. 综合航线上所有 N₂O 的 δ¹⁵N 值, 海洋大气 N₂O 的 δ¹⁵N 平均约为(7.23±0.50)‰(表 1).

上午 10:00 与夜间 22:00 洋面大气 N₂O 的 δ¹⁸O 随纬度的变化波动较大, 在 20°N~20°S 和 50°~70°S 纬度范围内均出现了两个明显的峰值区; 其空间变化规律与 δ¹⁵N 不一致(图 2(e)与(f)). 10:00 与 22:00 大气 N₂O 的 δ¹⁸O 变化范围分别为 43.05‰~48.78‰和 43.73‰~45.25‰. 综合所有 δ¹⁸O 测定结果, 洋面大气 N₂O 的 δ¹⁸O 平均约为(44.63±0.85)‰(表 1).

相关性分析表明: δ¹⁵N 与气温、大气 N₂O 浓度呈负相关(图 3(a), (b)), 特别是与气温呈极显著负相关. 温度升高, 热带与温带地区不同生态系统的土壤源(包括农业土壤)排放进入大气的 N₂O 量增加^[17,18,20], 而土壤源排放的 N₂O 显著贫¹⁵N^[21]. 因此, 全球范围内

N₂O 的 δ¹⁵N 值空间分布与气温和大气 N₂O 浓度的变化有关. 此外, N₂O 的 δ¹⁸O 与 δ¹⁵N 呈现弱相关性(图 3(c)), 在平流层中大气 N₂O 的 δ¹⁵N 与 δ¹⁸O 也呈现类似的相关性^[44]; 在土壤源排放的 N₂O 同位素比值测量中也发现了同样的规律^[44], 本文的观测结果与文献报道相一致.

2.3 东南极米洛半岛大气 N₂O 浓度及其 δ¹⁵N 与 δ¹⁸O

2005/2006 年夏季东南极米洛半岛近地面大气 N₂O 平均浓度约为(317.2±7.0) nL·L⁻¹ (n=42), 略低于全球大气 N₂O 平均浓度(319.0 nL·L⁻¹)^[44]. 该半岛大气 N₂O 的 δ¹⁵N 与 δ¹⁸O 在上午 10:00(图 4(a))与夜间 22:00(图 4(b))虽呈现一致的夏季变化趋势, 但二者均出现较大的波动; 随日期的变化在 2005 年 12 月底、2006 年 1 月中下旬和 2 月中旬出现相对较高的 δ

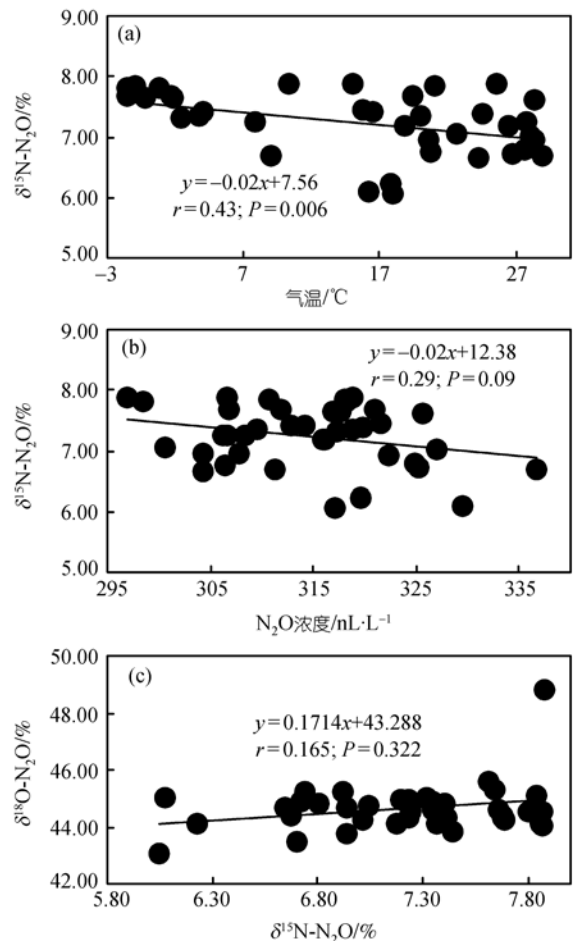


图 3 洋面大气 N₂O 的 δ¹⁵N 与温度(a)、N₂O 浓度(b)及其 δ¹⁸O (c)的关系

表 1 上海-南极近地面大气 N₂O 的同位素组成及其与其他区域的比较和总结

纬度范围/地点	N ₂ O 浓度/nL·L ⁻¹	$\delta^{15}\text{N-N}_2\text{O}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O-N}_2\text{O}/\text{‰}$	n
上海-南极洋面大气				
30°~20°N	316.1±8.4	6.53±0.48	44.21±0.82	6
20°~10°N	315.4±10.7	7.15±0.49	45.06±0.45	3
10°N~0°	322.1±13.4	6.81±0.14	44.80±0.36	4
0°~10°S	319.5±11.2	7.23±0.57	45.95±2.47	3
10°~20°S	309.6±9.6	7.21±0.16	44.60±0.42	3
20°~30°S	314.6±6.7	7.63±0.26	44.30±0.26	3
30°~40°S	312.9±11.0	7.65±0.25	44.17±0.30	4
40°~50°S	308.1±2.8	7.06±0.31	44.10±0.52	3
50°~60°S	313.9±3.7	7.51±0.22	44.70±0.29	5
60°~70°S	312.9±8.9	7.72±0.10	44.80±0.38	5
总体平均	314.9±8.8	7.23±0.50	44.63±0.85	39
东南极米洛半岛近地面大气				
中山站后山顶	317.3±6.8	7.42±0.35	44.69±0.49	23
帝企鹅聚居地	316.7±5.9	7.73±0.33	45.21±0.28	4
莫愁湖观测点	314.9±6.8	7.17±0.37	44.82±0.35	6
卧龙滩	314.2±10.8	7.63±0.54	44.55±0.22	3
团结湖观测点	320.9±2.1	7.63±0.04	44.92±0.12	2
勒拉湾	323.7	7.30	44.29	1
珞珈山冰盖	320.6	8.16	44.83	1
俄罗斯站后山顶	308.3	7.98	44.89	1
总体平均	317.2±7.0	7.46±0.39	44.73±0.45	41
北半球对流层大气 ^{a)}				
79°N/挪威的斯匹次卑尔根岛		6.80±0.14	44.72±0.25	23
53°N/荷兰的 Kollumerwaard		6.58±0.03	44.39±0.04	3
50°N/德国的美因兹		6.61±0.07	44.49±0.15	8
48°N/德国的 Schauinsland		6.69±0.09	44.61±0.15	11
47°N/奥地利的 Mount Sonnblick		6.69±0.09	44.55±0.18	35
28°N/西班牙的 Izaña		6.78±0.11	44.63±0.13	9
总体平均		6.72±0.12	44.60±0.21	89
海洋大气 ^{b)}				
24°26'S, 154°19'W		7.1	19.6*	
12°37'S, 141°40'W		7.1	20.4*	
01°15'S, 124°32'W		7.0	21.4*	
18°05'S, 122°51'W		7.0	21.2*	
平流层大气 ^{c)}				
46°N, 94°W; 17.4 km	238	10.0	24.6*	
68°N, 20°E; 22.6 km	126	27.3	34.8*	
39°N, 94°W; 18.3 km	230	10.7	25.6*	
48°N, 94°W; 17.4 km	185	13.9	28.1*	
土壤排放的 N ₂ O ^{b)}				
Maui-W	670	0.1	19.2*	
Maui-D1	1100	-25.0	10.8*	
Maui-D2	1220	-22.1	11.0*	
Costa Rica-JA	1270	-22.5	3.6*	
Costa Rica-CE1	1340	-7.1	12.3*	
Costa Rica-CE2	1100	-7.8	9.8*	

a) 北半球对流层大气 N₂O 同位素资料引自文献[22]; b) 海洋大气与土壤排放的 N₂O 浓度和同位素资料分别引自文献[2,5]; c) 平流层大气 N₂O 浓度与同位素资料引自文献[32]. *表示 $\delta^{18}\text{O-N}_2\text{O}$ 是相对于大气 O₂ 的同位素组成

值. 上午 10:00 大气 N₂O 的 δ¹⁵N 与 δ¹⁸O 变化范围分别为 6.86‰~7.93‰ 和 44.06‰~45.23‰; 夜间 22:00 二者的变化范围分别为 6.73‰~7.89‰ 和 43.84‰~45.48‰, 与上午 10:00 的观测结果相一致, 且与 Röckmann 和 Levin^[16] 对德国南极 Neumayer 站 (71°S, 8°W) 大气 N₂O 的同位素值测定范围相一致 (δ¹⁵N-N₂O: 6.7‰~7.3‰; δ¹⁸O-N₂O: 44.65‰~44.95‰).

相关性分析表明, 该半岛大气 N₂O 的 δ¹⁵N 与 δ¹⁸O 呈显著正相关(图 5), 这也与其他学者的研究结

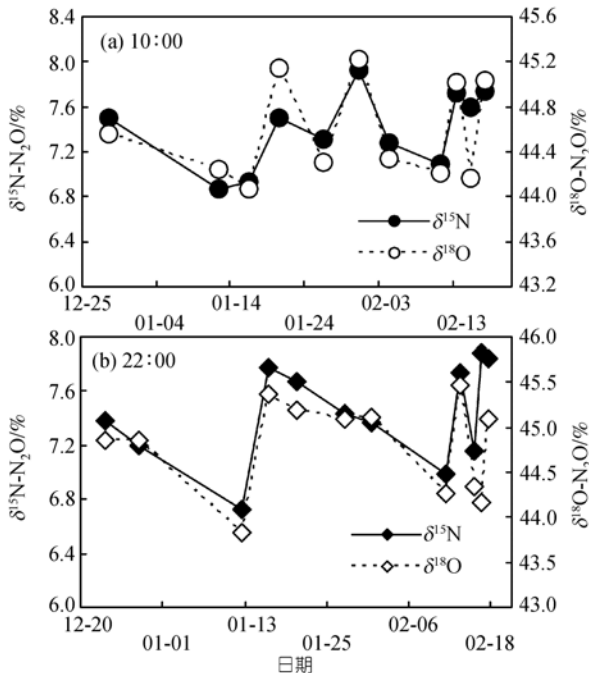


图 4 2005~2006 年东南极米洛半岛近地面大气 N₂O 的 δ¹⁵N 与 δ¹⁸O 夏季变化特征

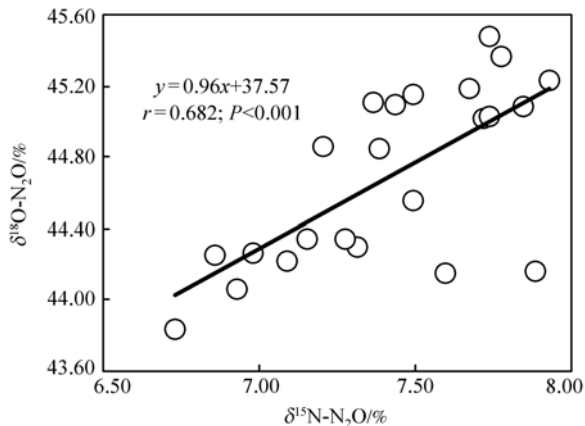


图 5 东南极米洛半岛近地面大气 N₂O 的 δ¹⁵N 与 δ¹⁸O 之间的相关性

果相一致^[11,31], 暗示南极大气 N₂O 的同位素组成主要受单一源的控制; 而且 δ¹⁵N, δ¹⁸O 与大气 N₂O 浓度之间呈显著负相关(图 6), 表明了大气 N₂O 同位素组成与其浓度的变化有关. 该半岛所有可能的源区大气 N₂O 的 δ¹⁵N 与 δ¹⁸O 平均变化范围分别为 7.17‰~8.16‰ 和 44.29‰~45.21‰(表 1); 相比较全球其他区域对流层大气 N₂O 的同位素值, 略富集重同位素.

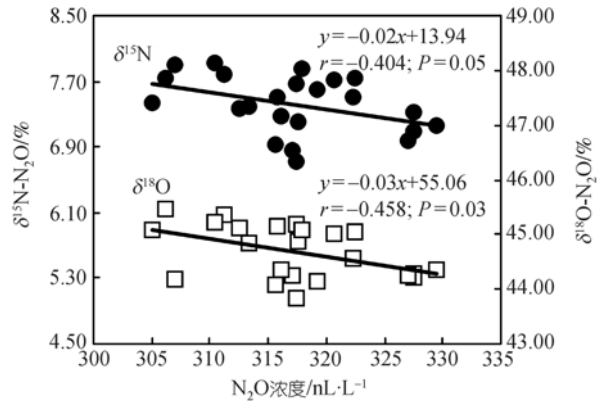


图 6 东南极米洛半岛近地面大气 N₂O 的 δ¹⁵N, δ¹⁸O 与其浓度之间的相关性

3 讨论

3.1 洋面大气 N₂O 的 δ¹⁵N 与 δ¹⁸O

表 1 总结了本文与国际上其他学者对全球不同区域对流层和平流层大气 N₂O 的同位素测定结果. 本文的观测结果表明: 30°N~69°S 洋面大气 N₂O 的 δ¹⁵N 与 δ¹⁸O 平均分别为 (7.23±0.50)‰ 和 (44.63±0.85)‰, 与其他学者对部分陆地和海洋对流层大气 N₂O 的观测结果相一致^[9,15,22], 这也表明本文的测定方法和数据结果的可靠性. 另一方面, 本文的结果显著高于土壤源排放的 N₂O 的 δ¹⁵N 与 δ¹⁸O^[2,4,33], 而明显低于平流层 N₂O 的同位素值^[33]. 此外, 洋面大气 N₂O 的 δ¹⁵N 与 δ¹⁸O 的空间变化与平流层观测到的强变化梯度相比是相当低的^[9,13,32].

Kim 和 Craig^[2] 研究表明, 全球对流层大气 N₂O 同位素组成主要受土壤源排放的 N₂O 与平流层向对流层反向注入的 N₂O 所控制. 尽管不同地点、不同环境条件下土壤(包括自然的与人为施肥的农业土壤)产生与排放的 N₂O 同位素组成呈现相当大的变化, 但土壤中经微生物硝化和反硝化作用所产生与排放的 N₂O

相对于对流层大气 N_2O 都显著贫 ^{15}N 与 ^{18}O ^[3]; 而平流层 N_2O 经光解和光化学反应过程显著富集 ^{15}N 与 ^{18}O ^[2,5,32](表 1). 因此, 全球土壤排放贫 ^{15}N 与 ^{18}O 的 N_2O 可以通过平流层反向注入对流层的富 ^{15}N 与 ^{18}O 的 N_2O 所平衡; 而海洋、河流等水体以及其他源(包括生物质燃烧、化石燃料的燃烧等)排放的 N_2O 在同位素组成上很接近于对流层大气 N_2O ^[2-10]. 本文研究表明: 在 $30^\circ\sim 20^\circ N$ 低纬度洋面, 大气 N_2O 的 $\delta^{15}N$ 与 $\delta^{18}O$ 值低于全球对流层大气 N_2O 的平均值($\delta^{15}N$ 与 $\delta^{18}O$ 分别为 7.0‰ 和 44.62‰)^[5,22], 这主要与“雪龙号”船经过南中国海, 其航迹靠近欧亚大陆有关. 在欧亚大陆不同类型土壤每年排放大量的、同位素组成相对较轻(贫 ^{15}N 和 ^{18}O)的 N_2O 进入对流层大气^[17,18,34], 并引起邻区海洋大气 N_2O 的同位素相对较轻; 而往南半球随着纬度的增加, 洋面大气 N_2O 同位素值在短时间内直接受陆地土壤源排放的 N_2O 影响相对较小, 而受平流层反向注入的 N_2O 影响较大. 因此, 整体上 $\delta^{15}N$ 由 $30^\circ N$ 往南半球随纬度呈递增趋势.

此外, 洋面大气 N_2O 的 $\delta^{15}N$ 与 $\delta^{18}O$ 空间变化规律并不一致, $\delta^{15}N$ 在 $20^\circ\sim 10^\circ N$, $20^\circ\sim 40^\circ S$ 和 $60^\circ\sim 70^\circ S$ 范围内洋面大气 N_2O 出现 3 个明显的峰值; 而 $\delta^{18}O$ 呈剧烈波动, 且在 $20^\circ N\sim 20^\circ S$ 和 $50^\circ\sim 70^\circ S$ 范围内出现两个峰值区(图 2). 目前, 有些学者^[2,35]开展了局部区域海洋及其大气 N_2O 同位素组成的研究, 发现在海洋的某些强洋流涌升区(如赤道东太平洋和西北印度洋), 由海水带到表层的 N_2O 通过反硝化作用产生, 相对于对流层大气 N_2O 富 ^{15}N 与 ^{18}O ; 但在浅层海水(洋面到 800 m 深度)溶解的 N_2O 很接近于对流层 N_2O 的 δ 值; 而在阿拉伯海中等深度的海水中由反硝化作用产生的 N_2O 显著富集 ^{15}N 和 ^{18}O , 但由上升流海水排放的 N_2O 相对于大气略富 ^{18}O 而贫 ^{15}N ^[6]. 这些相反的同位素特征表明: 局部洋区海-气交换对洋面大气 N_2O 同位素值影响的复杂性. 本次南极考察“雪龙”号船经过西北太平洋、东印度洋和南大洋; 依次经过北赤道暖流与赤道逆流、赤道逆流与南赤道暖流、南极沿岸寒流与西风漂流的汇合区; 在这些洋流汇合区盛行上升流, 在这些区域的大气中已经观测到了相对高的 N_2O 浓度(图 2(a)与(b))^[25,36,37]. 因此, 本文观测到洋面大气 N_2O 的 ^{15}N 与 ^{18}O 的区域富集以及空间变化规律的不一性, 也表明洋面大气 N_2O 同位素组成受到局

部洋区复杂因素(如洋流等)的影响.

3.2 东南极米洛半岛地区近地面大气 N_2O 的 $\delta^{15}N$ 与 $\delta^{18}O$

东南极米洛半岛近地面大气 N_2O 的 $\delta^{15}N$ 与 $\delta^{18}O$ 呈显著正相关(图 5), 表明南极大气 N_2O 的同位素组成主要受单一源的控制. 采样期间中山站区的主导风向为东北风, 因此常规观测点位于中山站的下风向(图 1 和 7), 可能受到站区人类活动的污染, 但从浓度的测定结果来看, 平均浓度为 $(317.3 \pm 6.8) \text{ nL} \cdot \text{L}^{-1}$ (低于全球平均浓度 $319 \text{ nL} \cdot \text{L}^{-1}$), 并没有出现明显异常增高; 另外, 人类活动(如: 站区化石燃料的燃烧、垃圾焚烧等)产生与排放 N_2O 的 $\delta^{15}N$ 与 $\delta^{18}O$ 接近于对流层大气 N_2O 的平均同位素组成^[10], 与其大气浓度不存在相关性^[10]; 而本文观测结果表明: $\delta^{15}N$, $\delta^{18}O$ 与大气 N_2O 浓度呈显著负相关(图 6), 即大气 N_2O 浓度越高, ^{15}N 和 ^{18}O 越贫. 这两点表明在常规观测点所采集的大气样品受站区人类活动的影响相对较小, 即常规观测点所采集的大气样品能反映 N_2O 同位素自然丰度. 此外, 我们已经在该半岛的卧龙湾沼泽湿地、帝企鹅聚居地以及相关区域观测到了高的生源气体排放通量^[23,28,29,38,39], 这些区域的土壤或沉积物经微生物的硝化与反硝化作用而产生 N_2O 的过程中会导致同位素分馏, 产生轻同位素(贫 ^{15}N 和 ^{18}O)的 N_2O 进入大气; 但对不同源区大气 N_2O 的同位素测定结果表明: 这些源区(包括湖泊、沼泽湿地、企鹅聚居地以及周围的海洋)大气 N_2O 不仅没有贫 ^{15}N 与 ^{18}O , 反而相对于其他区域对流层大气略富集 ^{15}N 与 ^{18}O , 表明小面积的地表生物源对当地大气 N_2O 同位素值的影响相对较小. 根据Kim和Craig^[2]的研究结果, 唯一直接导致米洛半岛地区大气 N_2O 富 ^{15}N 与 ^{18}O 的因素是平流层大气 N_2O 向对流层的反向注入^[40].

另外, $\delta^{15}N$, $\delta^{18}O$ 与大气 N_2O 浓度呈显著负相关(图 6), 也证明了平流层-对流层存在大气动力学交换过程. 目前, 全球很多地点大气 N_2O 浓度垂直剖面的观测结果表明: 对流层大气由于上下垂直混合, N_2O 浓度没有明显的垂直变化梯度; 而在平流层 N_2O 浓度普遍低于 $250 \text{ nL} \cdot \text{L}^{-1}$ (小于对流层大气 N_2O 的平均浓度 $319 \text{ nL} \cdot \text{L}^{-1}$), 且随高度的增加由于光化学反应

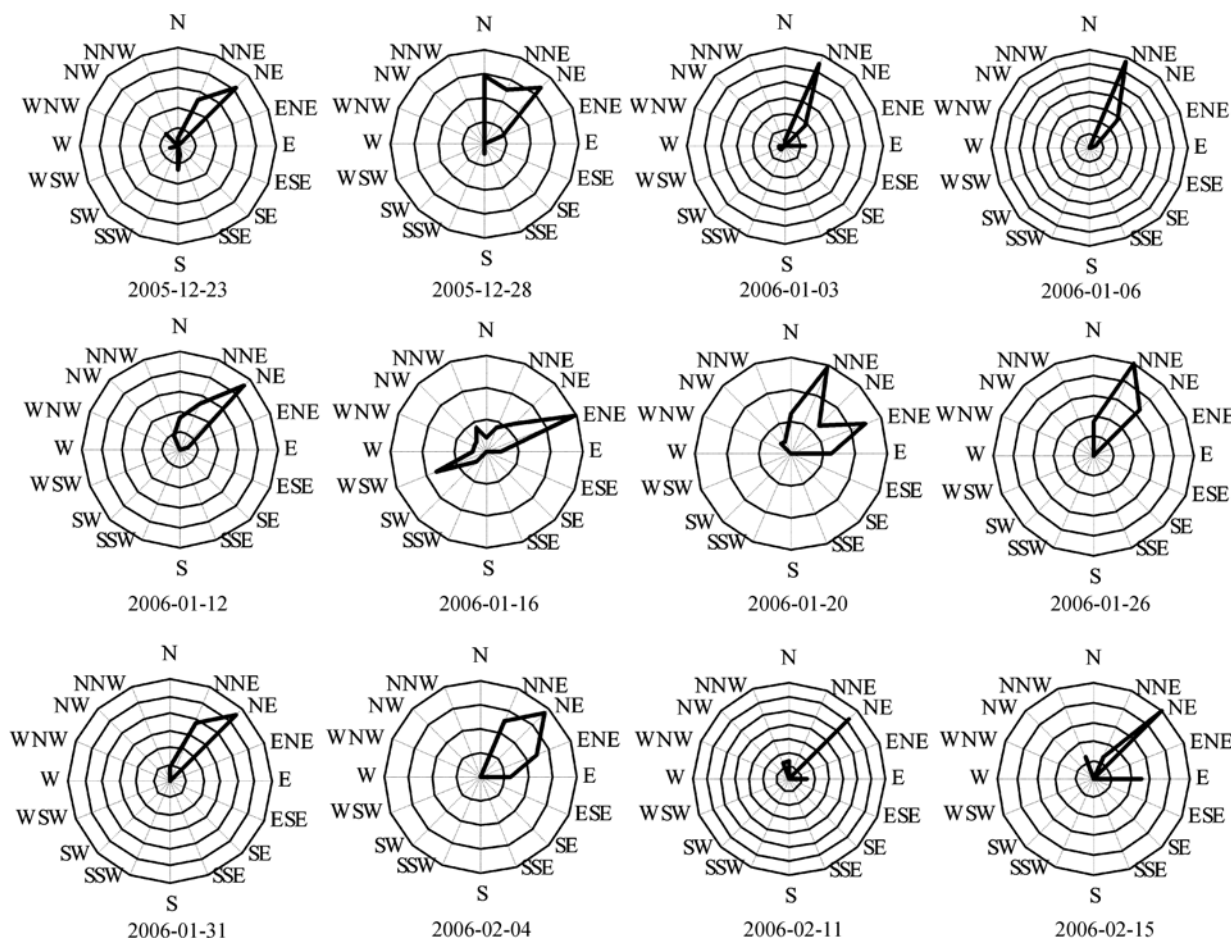


图 7 采样期间中山站区风向频率玫瑰图

每个轮廓线的标尺是 10%。盛行风向是东北风。风向资料来自中山站气象台

应而迅速降低^[33](表 1)。因此, 含低浓度 N₂O 的平流层大气向对流层反向注入过程会引起如下两种效应: 一是稀释对流层大气 N₂O 浓度, 而导致其浓度降低; 二是导致对流层大气 N₂O 的 δ¹⁵N 和 δ¹⁸O 值升高^[39]; 这两点与图 6 中给出的结果是一致的。因此, 鉴于以上两方面的分析, 有理由认为平流层低浓度的、富¹⁵N 与¹⁸O 的 N₂O 向下反向注入过程引起了米洛半岛夏季近地面大气 N₂O 富¹⁵N 和¹⁸O (图 4 和表 1)。

4 结语

本文对上海-南极洋面大气以及东南极米洛半岛近地面大气 N₂O 的浓度及其 δ¹⁵N 与 δ¹⁸O 进行了分析, 纬度范围覆盖了 30°N~70°S, 获得了 N₂O 浓度及其 δ¹⁵N 与 δ¹⁸O 随纬度变化的空间分布规律, 主要结论

如下:

(1) 30°N~69°S 洋面大气 N₂O 浓度由北半球往南半球随纬度的变化呈降低趋势; N₂O 的 δ¹⁵N 随纬度而线性增加, 平均每个纬度增加率为 0.01‰, 而 δ¹⁸O 呈剧烈波动; δ¹⁵N 与洋面气温呈显著负相关。δ¹⁵N 随纬度的分布规律表明北半球大气 N₂O 相对富集轻同位素; 而南半球大气 N₂O 随纬度增加相对富集重同位素, 这与产生和排放 N₂O 的土壤源主要分布在北半球有关。

(2) 东南极米洛半岛大气 N₂O 平均 δ¹⁵N 与 δ¹⁸O 略高于洋面大气 N₂O 同位素组成, 明显高于北半球低纬度洋面大气 N₂O 的 δ¹⁵N 与 δ¹⁸O。另外, 大气 N₂O 的 δ¹⁵N 与 δ¹⁸O 夏季变化趋势相一致, 且二者呈显著正相关; N₂O 的 δ¹⁵N, δ¹⁸O 与其浓度的变化呈显

著负相关, 表明南极大气 N_2O 的同位素值受当地地表源的影响相对较小, 主要受平流层低浓度的、富 ^{15}N 与 ^{18}O 的 N_2O 向对流层反向注入的影响。

(3) 需要强调指出的是: 本文给出的仅仅是第 22 次南极考察“雪龙号”船航线上洋面大气 N_2O 浓度及其 $\delta^{15}\text{N}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 的测量结果。由于航线上观测资料的限制, 本文结果从空间上来说只能反映考察期间考察航线上洋面大气 N_2O 的同位素值在不同纬度地区的变化特征; 从时间上来说也不代表全年或某一季节平均

结果(其中在南极米洛半岛地区, 资料主要是在 2006 年 1 和 2 月获得的, 基本上代表了该地区夏季的状态), 只是考察期间所获航线资料的平均。目前, 全球范围内大气 N_2O 同位素资料还十分缺乏, 本文的结果对于认识全球大范围内地面大气 N_2O 的 $\delta^{15}\text{N}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 空间分布规律有重要的参考意义; 另外, 本文的分析结果与其他学者在全球局部相同区域的研究结果基本一致。因此, 本文提供的地面大气 N_2O 同位素资料有助于定量评估全球与区域大气 N_2O 的净收支。

致谢 感谢曹亚澄老师在样品测试过程中提供了大力帮助; 感谢国家海洋局极地考察办公室和中国第 22 次南极考察队队友的大力支持和帮助; 感谢审稿人的建设性意见。

参考文献

- 1 Intergovernmental Panel on Climate Change. Climate Change 2007: The Physical Science Basis. New York: Cambridge University Press, 2007
- 2 Kim K R, Craig H. Nitrogen-15 and oxygen-18 characteristics of nitrous oxide: a global perspective. *Science*, 1993, 262: 1855—1857 [\[DOI\]](#)
- 3 Perez T S E, Trumbore S C, Tyler E A, et al. Isotope variability of N_2O emissions from tropical forest soils. *Glob Biogeochem Cycle*, 2000, 14: 525—535 [\[DOI\]](#)
- 4 Tilsner J, Wrage N, Lauf J, et al. Emission of gaseous nitrogen oxides from an extensively managed grassland in NE Bavaria, Germany II. Stable isotope natural abundance of N_2O . *Biogeochemistry*, 2003, 63: 249—267 [\[DOI\]](#)
- 5 Kim K R, Craig H. Two-isotope characterization of N_2O in the Pacific Ocean and constraints on its origin in deep water. *Nature*, 1990, 347: 58—61 [\[DOI\]](#)
- 6 Naqi S W A, Yoshinari T, Jayakumar D A, et al. Budgetary and biogeochemical implications of N_2O isotope signatures in the Arabian Sea. *Nature*, 1998, 394: 462—464 [\[DOI\]](#)
- 7 Popp B N, Westley M B, Toyoda S, et al. Nitrogen and oxygen isotopomeric constraints on the origins and sea-to air flux of N_2O in the oligotrophic subtropical North Pacific gyre. *Glob Biogeochem Cycle*, 2002, 16(4): 1064 [\[DOI\]](#)
- 8 Yoshida N, Hattori A, Saino T, et al. $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ratio of dissolved N_2O in the eastern tropical Pacific Ocean. *Nature*, 1984, 307: 442—444 [\[DOI\]](#)
- 9 Yoshida N, Toyoda S. Constraining the atmospheric N_2O budget from intramolecular site preference in N_2O isotopomers. *Nature*, 2000, 405: 330—334 [\[DOI\]](#)
- 10 Ogawa M, Yoshida N. Nitrous oxide emission from the burning of agricultural residue. *Atmos Environ*, 2005, 39: 3421—3429 [\[DOI\]](#)
- 11 Kaiser J, Brenninkmeijer C A M, Röckmann T. Intramolecular ^{15}N and ^{18}O fractionation in the reaction of N_2O with $\text{O}(^1\text{D})$ and its implication for the stratospheric N_2O isotope signature. *J Geophys Res*, 2002, 107(D14): 4214 [\[DOI\]](#)
- 12 Toyoda S, Yoshida N, Urabe T, et al. Temporal and latitudinal distributions of stratospheric N_2O isotopomers. *J Geophys Res*, 2004, 109, D08308 [\[DOI\]](#)
- 13 Griffith D W T, Toon G C, Sen B, et al. Vertical profiles of nitrous oxide isotopomer fractionation measured in the stratosphere. *Geophys Res Lett*, 2000, 27: 2485—2488 [\[DOI\]](#)
- 14 Park S Y, Atlas E L, Boering K A. Measurements of N_2O isotopologues in the stratosphere: influence of transport on the apparent enrichment factors and the isotopologue flux to the troposphere. *J Geophys Res*, 2004, 109, D01305 [\[DOI\]](#)
- 15 Rahn T, Wahlen M. A reassessment of the global isotopic budget of atmospheric nitrous oxide. *Glob Biogeochem Cycle*, 2000, 14: 537—543 [\[DOI\]](#)

- 16 Röckmann T, Levin I. High-precision determination of the changing isotopic composition of atmospheric N₂O from 1990 to 2002. *J Geophys Res*, 2005, 110, D21304[DOI]
- 17 Zheng X H, Han S H, Huang Y, et al. Re-quantifying the emission factors based on field measurements and estimating the direct N₂O emission from Chinese croplands. *Glob Biogeochem Cycle*, 2004, 18, GB2018[DOI]
- 18 董云社, 章申, 齐玉春, 等. 内蒙古典型草地 CO₂, N₂O, CH₄ 通量的同时观测及其日变化. *科学通报*, 2000, 45(3): 318—322
- 19 Zhu R B, Liu Y S, Ma J, et al. Nitrous oxide flux to the atmosphere from two coastal tundra wetlands in eastern Antarctica. *Atmos Environ*, 2008, 42: 2437—2447[DOI]
- 20 Bremner J M. Sources of nitrous oxide in soils. *Nutr Cycl Agroecosys*, 1997, 49: 7—16[DOI]
- 21 Martikainen P J, Nykänen H, Crill P, et al. Effect of a lowered water table on nitrous oxide fluxes from northern peatlands. *Nature*, 1993, 366: 51—53[DOI]
- 22 Kaiser J, Röckmann T, Brenninkmeijer C A M. Complete and accurate mass spectrometric isotope analysis of tropospheric nitrous oxide. *J Geophys Res*, 2003, 110, D21304[DOI]
- 23 Zhu R B, Kong D M, Sun L G, et al. Tropospheric phosphine and its sources in coastal Antarctica. *Environ Sci Tech*, 2006, 40: 7656—7661[DOI]
- 24 Liu X D, Sun L G, Xie Z Q, et al. A preliminary record of the historical seabird population in the Larsemann Hills, East Antarctica, from geochemical analyses of Mochou Lake sediments. *Boreas*, 2007, 36: 182—197[DOI]
- 25 Zhu R B, Sun L G, Liu X D. Atmospheric nitrous oxide observations above the oceanic surface during CHINARE-18. *Prog Nat Sci*, 2003, 13: 615—619
- 26 陆龙骅, 卞林根, 程彦杰, 等. 南、北极考察航线地面臭氧的观测. *科学通报*, 2001, 46(15): 1311—1316
- 27 Zhu R B, Glindeemann D, Kong D M, et al. Phosphine in the marine atmosphere along a hemispheric course from China to Antarctica. *Atmos Environ*, 2007, 41(7): 1567—1573
- 28 Sun L G, Zhu R B, Xie Z Q, et al. Emissions of nitrous oxide and methane from Antarctic tundra: role of penguin dropping deposition. *Atmos Environ*, 2002, 36: 4977—4982[DOI]
- 29 Zhu R B, Sun L G, Ding W X. Nitrous oxide emissions from tundra soil and snowpack in the maritime Antarctic. *Chemosphere*, 2005, 59: 1667—1675[DOI]
- 30 Mariotti A. Atmospheric nitrogen is a reliable standard for natural $\delta^{15}\text{N}$ abundance measurements. *Nature*, 1983, 303: 685—687[DOI]
- 31 Gros V, Brenninkmeijer C A M, Jöckel P, et al. Use of isotopes. In: Granier C, ed. *Emissions of Chemical Species and Aerosols Into the Atmosphere*. Kluwer Acad, Norwell, Mass, 2003
- 32 VanGroenigen J W, Zwart K B, Harris D, et al. Vertical gradients of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in soil atmospheric N₂O—temporal dynamics in a sandy soil. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2005, 19: 1289—1295[DOI]
- 33 Rahn T, Wahlen M. Stable isotope enrichment in stratospheric nitrous oxide. *Science*, 1997, 278: 1776—1778
- 34 Xu H, Cai Z C, Tsuruta H. Soil moisture between rice-growing seasons affects methane emission, production, and oxidation. *Soil Sci Soc Am J*, 2003, 67: 1147—1157
- 35 Weiss R F. The temporal and spatial distribution of tropospheric nitrous oxide. *J Geophys Res*, 1981, 86(C8): 7185—7195[DOI]
- 36 Butler J H, Elkins J W, Thompson T M. Tropospheric and dissolved N₂O of the West Pacific and East Indian Ocean during the El Niño Southern Oscillation event of 1987. *J Geophys Res*, 1989, 94: 14865—14877[DOI]
- 37 Singh H B, Salas L J, Shigeishi H. The distribution of nitrous oxide (N₂O) in the global atmosphere and the Pacific Ocean. *Tellus*, 1979, 31: 313—320
- 38 Zhu R B, Liu Y S, Sun L G, et al. Methane emissions from two tundra wetlands in eastern Antarctica. *Atmos Environ*, 2007, 41: 4711—4722[DOI]
- 39 孙立广, 谢周清, 赵俊琳, 等. 南极菲尔德斯半岛 N₂O 浓度的监测. *科学通报*, 2000, 45(11): 1195—1199
- 40 Holton J R. On the global exchange of mass between the stratosphere and troposphere. *J Atmos Sci*, 1990, 47: 392—395[DOI]