中国生态农业学报(中英文)
Chinese Journal of Eco-Agriculture
中文核心期刊
中国科技核心期刊
中国精品科技期刊
百种中国杰出学术期刊
中国科学引文数据库源刊

华北典型农田和畜禽场环境大气中活性氮化学组成和浓度变化特征

吕雪梅，曾阳，田世丽，孙杰，张国忠，黄威，顾梦娜，许稳，刘学军，董红敏，马林，程一松，胡春胜，吴电明，潘月鹏

引用本文:
吕雪梅, 曾阳, 田世丽, 等. 华北典型农田和畜禽场环境大气中活性氮化学组成和浓度变化特征[J]. 中国生态农业学报(中英文), 2020, 28(7): 1043–1050.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.13930/j.cnki.cjea.190879

(向下翻页，阅读全文)

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

施氮及添加硝化抑制剂对苜蓿草地N_2O排放的影响

Effects of nitrogen application and nitrification inhibitor addition on N_2O emissions in *Medicago sativa* L. grassland

中国生态农业学报(中英文). 2020, 28(3): 317–327 https://doi.org/10.13930/j.cnki.cjea.190511

有机培肥与耕作方式对稻麦轮作土壤团聚体和有机碳组分的影响

Effects of organic fertilization and tillage method on soil aggregates and organic carbon fractions in a wheat–rice system

中国生态农业学报(中英文). 2020, 28(3): 405–412 https://doi.org/10.13930/j.cnki.cjea.190617

华北平原春绿豆–夏玉米种植模式经济效益和碳足迹评价

Economic benefits and carbon footprint of a spring mung bean–summer maize cropping system in the North China Plain

中国生态农业学报(中英文). 2020, 28(6): 910–919 https://doi.org/10.13930/j.cnki.cjea.190916

施磷对苜蓿光合产物在根茎叶的分配及抗蓟马的影响

Effect of phosphorus application on carbohydrate distribution in roots, stems and leaves of alfalfa and resistance to thrips (Thysanoptera: Thripidae)

中国生态农业学报(中英文). 2020, 28(7): 969–978 https://doi.org/10.13930/j.cnki.cjea.190812

盐碱复合胁迫对水稻种子发芽的影响

Effects of mixed saline–alkali stress on germination of rice

中国生态农业学报(中英文). 2020, 28(4): 566–574 https://doi.org/10.13930/j.cnki.cjea.190750

中国生态农业学报(中英文) 2020 年 7 月 第 28 卷 第 7 期
Chinese Journal of Eco-Agriculture, Jul. 2020, 28(7): 1043−1050

DOI: 10.13930/j.cnki.cjea.190879

吕雪梅, 曾阳, 田世丽, 孙杰, 张国忠, 黄威, 顾梦娜, 许稳, 刘学军, 董红敏, 马林, 程一松, 胡春胜, 吴电明, 潘月鹏. 华北典型农田和畜禽场环境大气中活性氮化学组成和浓度变化特征[J]. 中国生态农业学报(中英文), 2020, 28(7): 1043−1050

LYU X M, ZENG Y, TIAN S L, SUN J, ZHANG G Z, HUANG W, GU M N, XU W, LIU X J, DONG H M, MA L, CHENG Y S, HU C S, WU D M, PAN Y P. Atmospheric reactive nitrogen in typical croplands and intensive pig and poultry farms in the North China Plain[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2020, 28(7): 1043−1050

华北典型农田和畜禽场环境大气中活性氮化学组成和浓度变化特征*

吕雪梅[1,2], 曾 阳[1**], 田世丽[2], 孙 杰[2], 张国忠[2], 黄 威[2], 顾梦娜[2], 许 稳[3], 刘学军[3], 董红敏[4], 马 林[5], 程一松[5], 胡春胜[5], 吴电明[6], 潘月鹏[2**]

(1. 山东大学青岛校区环境科学与工程学院 青岛 266237; 2. 中国科学院大气物理研究所大气边界层物理和大气化学国家重点实验室 北京 100029; 3. 中国农业大学资源与环境学院/教育部植物-土壤相互作用实验室 北京 100193; 4. 中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所 北京 100081; 5. 中国科学院遗传与发育生物学研究所农业资源研究中心 石家庄 050022; 6. 华东师范大学地理科学学院/教育部地理信息科学重点实验室 上海 200241)

摘 要: 大气活性氮(N_r)是导致霾污染和过量氮沉降的主要前体物。随着近年来大气污染防治行动的深入, 消减农业源 N_r 排放逐渐被提上议事日程。目前, 针对农田和畜禽养殖场内外环境大气中 N_r 的实地测量资料较为缺乏, 且以往研究多以氨气(NH_3)为主, 很少关注其他 N_r 成分。为了阐明农业活动对大气 N_r 的潜在影响, 本研究基于扩散管主动采样系统, 对华北平原典型农田(河北香河和栾城农田)、养猪场和蛋鸡养殖场环境大气中的 4 种 N_r 成分, 即 NH_3、硝酸气体(HNO_3)、颗粒态铵盐(p-NH_4^+)和颗粒态硝酸盐(p-NO_3^-)开展了现场同步观测。结果显示: 观测期间猪舍内 NH_3 和 p-NH_4^+ 平均浓度(1 250.9 μg·m^{-3} 和 76.6 μg·m^{-3})显著高于舍外(378.5 μg·m^{-3} 和 4.2 μg·m^{-3}); 而猪舍内 HNO_3 和 p-NO_3^- 平均浓度(10.3 μg·m^{-3} 和 20.8 μg·m^{-3})与舍外接近(9.8 μg·m^{-3} 和 22.1 μg·m^{-3}); 鸡舍内仅 NH_3 平均浓度(197.7 μg·m^{-3})显著高于舍外(77.3 μg·m^{-3}), 而 p-NH_4^+、HNO_3 和 p-NO_3^- 平均浓度(7.3 μg·m^{-3}、9.0 μg·m^{-3} 和 6.2 μg·m^{-3})均与舍外接近(10.7 μg·m^{-3}、9.9 μg·m^{-3} 和 7.2 μg·m^{-3})。总体上看, 养猪场环境大气中 N_r 浓度显著高于养鸡场(P<0.05)。香河和栾城农田大气 NH_3、p-NH_4^+、HNO_3 和 p-NO_3^- 的平均浓度分别为 21.4 μg·m^{-3}、1.9 μg·m^{-3}、4.4 μg·m^{-3} 和 5.5 μg·m^{-3}, 显著低于养殖场外 N_r 浓度(P<0.05)。从形态组成上看, 养殖场和农田大气 N_r 主要以 NH_3-N(占比>80%)的形态存在, 说明华北农业活动产生的 N_r 主要通过 NH_3 的形式向外扩散传输, 并没有在当地快速转化为颗粒物。未来需要进一步研究 N_r 在大气中的传输路径和转化机制, 为制定有效的减排措施提供科学支持。

关键词: 华北平原; 农田; 养殖场; 养殖圈舍; 活性氮; 大气污染

中图分类号: X831 开放科学码(资源服务)标识码(OSID):

* 国家重点研发计划专项(2017YFC0210103)、大气重污染成因与治理攻关项目(DQGG0208)、国家自然科学基金项目(41405144)和 2019 年北京高等学校高水平人才交叉培养计划(PXM2020_014207_000009)资助

** 通信作者: 曾阳, 主要从事固体废弃物处置与氨气减排研究, E-mail: yangzeng@sdu.edu.cn; 潘月鹏, 主要从事大气沉降定量与追踪溯源研究, E-mail: panyuepeng@mail.iap.ac.cn

吕雪梅, 主要研究方向为大气氨排放。E-mail: 201732588@mail.sdu.edu.cn

收稿日期: 2019-12-14 接受日期: 2020-02-04

* This study was supported by the National Key Research and Development Project of China (2017YFC0210103), the National Research Program for Key Issues in Air Pollution Control of China (DQGG0208), the National Natural Science Foundation of China (41405144) and 2019 Beijing Colleges and Universities High-level Talent Cross-cultivation Plan (PXM2020_014207_000009).

** Corresponding authors: ZENG Yang, E-mail: yangzeng@sdu.edu.cn; PAN Yuepeng, E-mail: panyuepeng@mail.iap.ac.cn

Received Dec. 14, 2019; accepted Feb. 4, 2020

Atmospheric reactive nitrogen in typical croplands and intensive pig and poultry farms in the North China Plain*

LYU Xuemei[1,2], ZENG Yang[1**], TIAN Shili[2], SUN Jie[2], ZHANG Guozhong[2], HUANG Wei[2], GU Mengna[2], XU Wen[3], LIU Xuejun[3], DONG Hongmin[4], MA Lin[5], CHENG Yisong[5], HU Chunsheng[5], WU Dianming[6], PAN Yuepeng[2**]

(1. School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Qingdao 266237, China; 2. State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 3. College of Agricultural Resources and Environmental Sciences, China Agricultural University / Key Laboratory of Plant-Soil Interactions, Ministry of Education, Beijing 100193, China; 4. Institute of Agricultural Environment and Sustainable Development, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China; 5. Center for Agricultural Resources Research, Institute of Genetics and Developmental Biology, Chinese Academy of Sciences, Shijiazhuang 050022, China; 6. School of Geographical Sciences, East China Normal University / Key Laboratory of Geographic Information Sciences, Ministry of Education, Shanghai 200241, China)

Abstract: Reactive nitrogen (N_r) is the main precursor of atmospheric haze pollution, which leads to excessive nitrogen deposition. With prevention and control measured for air pollution in recent years, reducing N_r from agricultural sources has recently been suggested. Currently, field measurements focusing on atmospheric N_r in farmland and animal farms are still limited and are mainly focused on ammonia (NH_3), with little attention being paid to other N_r components. In order to characterize the potential impact of agricultural activities on atmospheric N_r concentrations, this study carried out simultaneous field measurements of major N_r species, including gaseous NH_3, nitric acid (HNO_3), particle ammonium (p-NH_4^+) and nitrate (p-NO_3^-), in two farmlands (Xianghe farmland and Luancheng farmland in Hebei Province), a pig farm and a poultry farm in the North China Plain using the active denuder sampling system. The results showed that the average concentrations of NH_3 and p-NH_4^+ inside the pig house (1 250.9 and 76.6 μg·m^{-3}, respectively) were significantly higher ($P < 0.05$) than those outside the pig house (378.5 and 4.2 μg·m^{-3}, respectively). However, the average concentrations of HNO_3 and p-NO_3^- inside the pig house (10.3 and 20.8 μg·m^{-3}, respectively) were comparable to those outside the pig house (9.8 and 22.1 μg·m^{-3}, respectively). In contrast, the measured N_r concentrations were similar both inside and outside the poultry house for all N_r species (overall ranged from 6.2 to 10.7 μg·m^{-3}) except for NH_3, which was significantly higher ($P < 0.05$) inside (197.7 μg·m^{-3}) compared to outside (77.3 μg·m^{-3}). In general, atmospheric N_r concentrations in the pig farm were significantly higher than those in the poultry farm ($P < 0.05$). The average air concentrations of NH_3, p-NH_4^+, HNO_3 and p-NO_3^- in the farmland were 21.4, 1.9, 4.4 and 5.5 μg·m^{-3}, respectively, which were significantly lower than those outside the pig and poultry farms ($P < 0.05$). From the perspective of chemical composition, N_r mainly existed in the form of NH_3-N (accounting for more than 80%) in pig, poultry and farmland environments, which indicated that the N_r produced by agricultural activities in the North China Plain mainly diffused outward in the form of NH_3 instead of transforming into particles locally. Detailed investigations on the transmission mechanisms and transport pathways of N_r in the atmosphere are urgently needed to provide scientific support for the implementation of effective emission mitigation measures.

Keywords: North China Plain; Farm land; Intensive pig and poultry farms; Breeding house; Reactive nitrogen; Air pollution

大气中的活性氮(N_r)主要包括氨气(NH_3)、二氧化氮(NO_2)、硝酸气体(HNO_3)、颗粒态铵盐(p-NH_4^+)和硝酸盐(p-NO_3^-)等，是与大气霾污染密切相关的主要污染物，也是大气氮沉降的主要前体物。工业革命以来，人类活动排放到大气中的N_r不断增加。据估计，1860—2005年全球N_r的排放量从15 Tg(N)·a^{-1}上升到187 Tg(N)·a^{-1}[1]。这些N_r约有一半通过干沉降和湿沉降返回地表，进入陆地和水生生态系统。大气中快速增加的N_r会造成过量的氮沉降，进而导致生态系统氮饱和、水体富营养化、土壤酸化和生物多样性降低等一系列生态环境问题[2]。

农田施肥和畜禽养殖等农业生产活动是大气 N_r 的主要来源[1]。农业源 N_r 减排被认为是缓解未来大气 N_r 不利影响的关键环节。以往与农业有关的大气 N_r 研究大多关注农田 NH_3 排放及其影响因素，对其他来源的 N_r 研究较少[3-5]。一项在加利福尼亚地区开展的研究发现，农田是氮氧化物的主要排放源，其贡献甚至高于工业排放[6]。相比于农田，针对养殖场环境大气 N_r 的研究较少，已有研究也主要聚焦于 NH_3。受通风量、温度和湿度等因素影响，养殖场环境大气中 NH_3 浓度的时空变化较大[7-8]。如江苏一个半封闭式猪场的舍内 NH_3 浓度变化范围为 7 000~12 010 μg·m^{-3}[7]；而北京郊区一个规模化养猪场舍内 NH_3 的日均浓度变化范围为 767~2 389 μg·m^{-3}[8]。近年来，随着我国大气污染防治工作的深入，减少农牧业 N_r 排放被逐渐提上议事日程[9]。然而，我国

农田和养殖场环境大气中 N_r 的现场测量还较为缺乏，难以满足我国大气环境质量改善的迫切需求。

华北平原人口密集、农业发达，是中国 N_r 排放的热点地区和大气污染的频发区，也是开展农田和养殖场环境大气 N_r 的化学组成和浓度特征研究的理想场所。因此，在华北平原选取了两块农田和两种类型的养殖场，使用主动采样系统(Denuder for long-term atmospheric sampling, Delta)同步采集 NH_3、HNO_3、p-NH_4^+ 和 p-NO_3^-，研究大气 N_r 浓度的分布特征。研究结果有助于系统认识不同环境大气中 N_r 的组成及变化规律，为制定有效的 N_r 减排方案提供参考依据。

1　材料与方法

1.1　采样地点

分别在山东某养猪场、北京某蛋鸡养殖场、河北香河和栾城农田共 4 个站点开展外场观测。

养猪场位于山东省济南市南郊山区(36°41′N, 116°66′E)，在育肥猪舍内部和外部分别设置 1 个采样点。该养猪场内共有 16 栋猪舍，每栋猪舍饲养量约 200 头。育肥猪舍采用自然通风和半实心半漏缝地面以及料槽自由采食、自由饮水的饲养方式。管理人员每隔一段时间将猪舍地板上的猪粪清理至排粪沟，次日早上采用人工干清粪法处理猪舍地板下堆积的粪便和尿液。

蛋鸡养殖场位于北京市北郊山区(40°48′N, 115°83′E)，于蛋鸡舍内部和外部各设置 1 个采样点。蛋鸡场内共有 19 栋鸡舍，每栋鸡舍饲养量 10 万~11 万只。鸡舍实行全封闭、层叠式笼养，共 8 层，利用传输带自动清理粪便。舍内设有风机和湿帘，用于通风、调节温度(25±5 ℃)和湿度(60%~70%)。

香河农田采样点位于河北省香河县南郊(39°68′N, 117°12′E)。该采样点周围为大片农田，种植的冬小麦(*Triticum aestivum*)在采样前 1 周内完成施肥，施肥种类为复合肥(含氮量为 26%)，施肥量为 125 kg(N)·hm^{-2}。

栾城农田采样点位于河北省中国科学院栾城农业生态系统试验站(37°89′N, 114°70′E)。站内为试验田，种植的冬小麦同样在采样前 1 周内完成施肥，施肥种类为尿素(含氮量为 46%)，施肥量为 104 kg(N)·hm^{-2}。采样点东边约 500 m 处有一条交通干道。

1.2　采样系统

本研究所用的 Delta 采样系统由英国生态与水文中心设计[10]，用于同步开展 NH_3、HNO_3、p-NO_3^- 和 p-NH_4^+ 的长期观测。Delta 系统解决了目前多数采样器不能区分并收集气体和颗粒物的技术难题，实现了气体与颗粒物的同步采样，广泛应用于欧洲的大气环境监测[10]。

Delta 系统主要由流量表、隔膜泵和采样链 3 部分组成(图 1)。流量表用于计算通过采样链的空气体积。隔膜泵为系统提供动力，流速约为 0.26 L·min^{-1}。采样链用于采集气体和颗粒物，包括 2 根长扩散管，2 根短扩散管和上下 2 层滤膜。长扩散管长度为 15 cm，涂覆 1%KOH+1%甘油甲醇溶液，用于采集 HNO_3；短扩散管长度为 10 cm，涂覆 5%柠檬酸甲醇溶液，用于采集 NH_3；上层滤膜涂覆 5%KOH+10%甘油甲醇溶液，用于采集 p-NO_3^-；下层滤膜涂覆13%柠檬酸甲醇溶液用于采集 p-NH_4^+。在隔膜泵提供的动力下，空气从 Delta 系统下方的进气口进入采样链，气流中的 HNO_3、NH_3、p-NO_3^- 和 p-NH_4^+ 被依次收集。

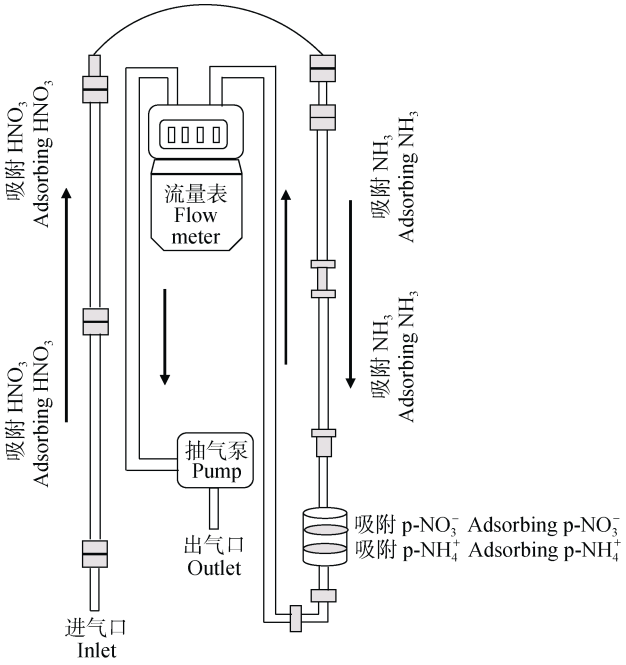

图 1　Delta 系统结构图

Fig. 1　Diagram of Delta sampling system

p-NH_4^+ 指颗粒物铵盐，p-NO_3^- 指颗粒物硝酸盐。p-NH_4^+ is particle ammonium. p-NO_3^- is particle nitrate.

1.3　样品采集

2018 年 5 月 25 日 9:00—16:00，在猪舍内、外(距离育肥猪舍约 10 m 处)分别采集 4 根采样链，采样时长为 1~2 h，采样器距离地面的高度约 0.5 m。

2018 年 5 月 29 日 8:00—16:00，在鸡舍内、外(鸡舍北侧约 10 m 处)分别采集 4 根采样链，采样时长为 1~2 h，采样器距离地面的高度约 0.5 m。

2019 年 3 月 25—28 日，在香河采样点共采集 3

根采样链，采样时长为 21~24 h，采样器距离地面的高度约 1.5 m。

2019 年 4 月 1—4 日，在栾城采样点共采集 3 根采样链，采样时长为 21~24 h，采样器距离地面的高度约 1.5 m。

1.4 样品测定和气象数据来源

样品在测定前经过浸提处理。收集 HNO_3 的扩散管和收集 p-NO_3^- 的滤膜用 10 mL 0.05%双氧水浸提，收集 NH_3 的扩散管和 p-NH_4^+ 的滤膜分别用 6 mL 和 10 mL 去离子水浸提，浸提时长均为 2 h。浸提结束后，用美国 Dionex 公司生产的 ICS-90 离子色谱仪测试浸提液中 NO_3^- 和 NH_4^+ 浓度，然后结合采样体积计算 NH_3、HNO_3、p-NO_3^- 和 p-NH_4^+ 的大气浓度，公式如下：

$$C=C_j\times V_j/V \tag{1}$$

式中：C 为大气浓度(μg·m^{-3})，C_j 为浸提液中 j 离子浓度(mg·L^{-1})，V_j 为 j 离子浸提液体积(mL)，V 表示采样期间通过采样链的空气体积(m^3)。计算得到的养殖场舍内外环境大气中 4 种 N_r 浓度为小时平均浓度，农田环境大气中 4 种 N_r 浓度为日均浓度。

文中使用的温度数据下载自空气质量在线监测分析平台(http://www.aqistudy.cn)。

1.5 数据处理

数据处理分析和作图采用 R 语言开源软件和 Excel 2019。本文所指的还原性氮(NH_x)包括 NH_3 和 p-NH_4^+，氧化性氮(NO_y)包括 HNO_3 和 p-NO_3^-。

2 结果与分析

2.1 猪舍内外大气 N_r 的组成及浓度

采样期间，猪舍内外 NH_x 浓度变化见图 2a。可以看出，舍内 NH_3 浓度随温度升高而上升(温度由 23 ℃上升到 27 ℃)，并在下午 13:00—15:00 时段达到最大值。观测期间，舍内 NH_3 浓度平均为 1 250.9 μg·m^{-3}，变化幅度较大(733.2~1 790.2 μg·m^{-3})。与舍内相比，猪舍外大气 NH_3 浓度(平均为 378.5 μg·m^{-3})偏低，变化幅度较小(251.1~503.3 μg·m^{-3})；受舍内通风和温度增加的影响，舍外 NH_3 浓度在下午时段轻微上升。

与高浓度的 NH_3 相比，舍内 p-NH_4^+ 浓度较低，平均为 76.6 μg·m^{-3}，变化范围为 60.5~112.4 μg·m^{-3}；舍内 p-NH_4^+ 浓度在上午时段由 112.4 μg·m^{-3} 快速下降至 60.5 μg·m^{-3}，然后在下午时段保持相对稳定。与舍内相比，舍外 p-NH_4^+ 浓度较低，平均为 4.2 μg·m^{-3}，变化较小，为 4.0~4.5 μg·m^{-3}。

图 2b 为采样期间猪舍内外 NO_y 浓度变化。其中，舍内 HNO_3 浓度在上午时段略有下降，在下午时段轻微上升，采样期间平均浓度为 10.3 μg·m^{-3}，变化范围较小(7.9~12.9 μg·m^{-3})。舍外 HNO_3 浓度与舍内相近，平均为 9.8 μg·m^{-3}，变化幅度较小(9.3~10.4 μg·m^{-3})。

与 HNO_3 相比，舍内 p-NO_3^- 浓度较高，采样期间呈现持续上升趋势，平均为 20.8 μg·m^{-3}，变化范围为 16.8~28.7 μg·m^{-3}。舍外 p-NO_3^- 浓度大小与舍内没有明显差异，平均为 22.1 μg·m^{-3}，变化范围为 14.0~31.8 μg·m^{-3}。采样期间，舍外 p-NO_3^- 浓度先下降后上升，早晨较高的浓度可能与机动车排放有关。

2.2 鸡舍内外大气 N_r 的组成及浓度

采样期间，鸡舍内外 NH_x 浓度变化见图 3a。如图所示，舍内 NH_3 浓度平均为 197.7 μg·m^{-3}，变化范围为 154.1~237.8 μg·m^{-3}，下午时段不断下降的 NH_3 浓度可能与风机启动后舍内通风和舍内温度降低有关。与舍内相比，舍外 NH_3 浓度较低，平均为 77.3 μg·m^{-3}，变化范围为 34.6~140.8 μg·m^{-3}；观测期间，鸡舍外 NH_3 浓度不断下降，可能与舍外扩散条件较好有关。

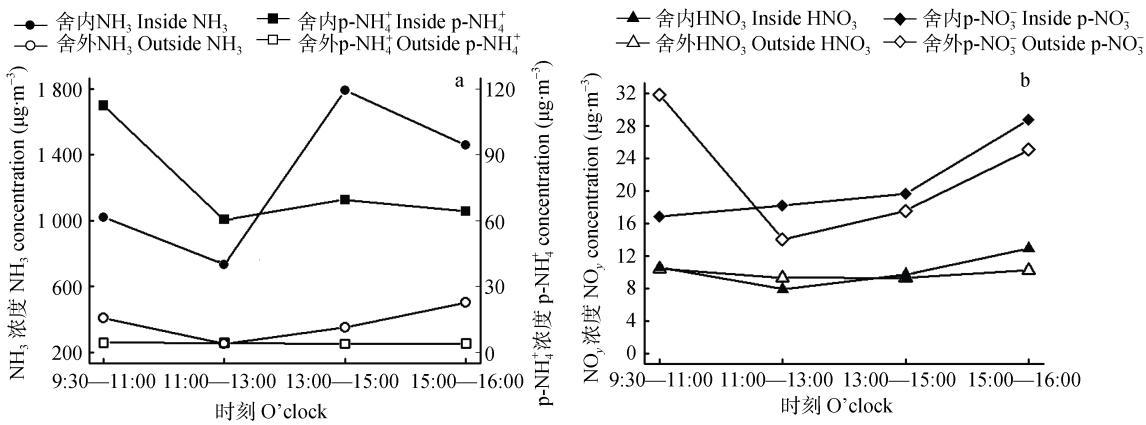

图 2 猪舍内外 NH_x (a)和 NO_y (b)浓度变化

Fig. 2 NH_x (a) and NO_y (b) concentrations profiles inside and outside the pig house

p-NH_4^+ 指颗粒物铵盐，p-NO_3^- 指颗粒物硝酸盐。 p-NH_4^+ is particle ammonium. p-NO_3^- is particle nitrate.

与 NH_3 浓度相比，舍内 p-NH_4^+浓度较低，平均为 7.3 μg·m^{-3}，变化范围为 4.5~11.1 μg·m^{-3}；采样期间舍内 p-NH_4^+浓度整体呈现上升趋势，可能是因为舍内风机开启后温度下降，促进了 NH_3 向 p-NH_4^+的转化。舍外 p-NH_4^+浓度(平均为 10.7 μg·m^{-3})略高于舍内，尤其是在早晨时段，这可能是由于舍外的大气环境有利于 p-NH_4^+ 生成；在采样期间舍外 p-NH_4^+ 浓度呈现下降趋势，由 21.9 μg·m^{-3} 降至 3.3 μg·m^{-3}，可能与舍外扩散条件好转有关。

图 3b 展示了鸡舍内外 NO_y 浓度变化。采样期间，舍内 HNO_3 浓度平均为 9.0 μg·m^{-3}，变化范围为 6.8~10.5 μg·m^{-3}；舍内 HNO_3 浓度在上午时段下降，在下午时段回升后保持相对稳定。舍外 HNO_3 浓度接近于舍内，平均 9.9 μg·m^{-3}，变化范围为 8.9~11.0 μg·m^{-3}；变化与舍内呈相反趋势。

与 HNO_3 相比，舍内 p-NO_3^- 浓度较低，平均为 6.2 μg·m^{-3}，变化范围为 3.9~8.2 μg·m^{-3}；舍内 p-NO_3^- 浓度在上午时段持续上升，由 3.9 μg·m^{-3} 升至 8.2 μg·m^{-3}，可能因为风机开启舍内温度下降促进 p-NO_3^- 生成；舍内 p-NO_3^- 浓度在下午时段下降。舍外 p-NO_3^- 浓度与舍内相近，平均为 7.2 μg·m^{-3}，变化范围为 5.9~8.6 μg·m^{-3}；舍外 p-NO_3^- 浓度在上午时段下降，在下午时段回升，与舍外 HNO_3 浓度变化相反。

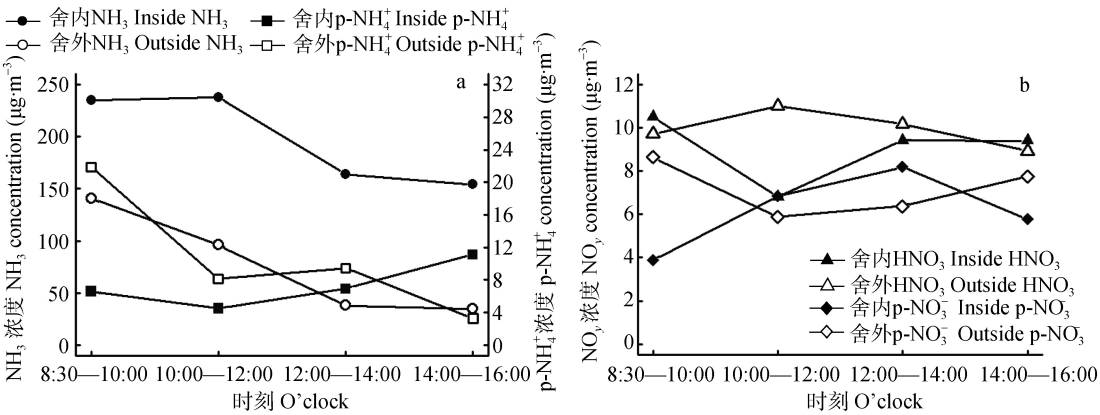

图 3　鸡舍内外 NH_x (a)和 NO_y (b)浓度变化

Fig. 3　NH_x (a) and NO_y (b) concentrations profiles inside and outside the poultry house

p-NH_4^+ 指颗粒物铵盐，p-NO_3^- 指颗粒物硝酸盐。 p-NH_4^+ is particle ammonium. p-NO_3^- is particle nitrate.

2.3　农田大气 N_r 的组成及浓度

观测期间，香河和栾城农田大气 N_r 浓度观测结果见图 4。其中，香河农田大气 NH_3 浓度平均为 28.1 μg·m^{-3}，变化范围为 24.8~32.9 μg·m^{-3}。栾城农田大气 NH_3 浓度低于香河，平均为 14.6 μg·m^{-3}，变化范围为 8.2~21.4 μg·m^{-3}。采样期间栾城周围施肥活动明显少于香河，农田大气 NH_3 浓度也低于香河，但差异并不显著(P>0.05)。与养殖场环境相比，农田大气 NH_3 浓度偏低。

农田大气 p-NH_4^+浓度明显低于 NH_3，香河 p-NH_4^+ 浓度为 3.6 μg·m^{-3}，变化范围为 2.2~4.4 μg·m^{-3}，栾城 p-NH_4^+ 浓度仅为 0.3 μg·m^{-3}，变化范围为 0.3~0.4 μg·m^{-3}。栾城农田大气 p-NH_4^+ 浓度显著低于香河地区(P<0.05)，可能与栾城农田周围扩散条件较好有关。

香河和栾城农田 HNO_3 浓度水平相近，平均为 4.4 μg·m^{-3}，变化范围为 3.6~5.1 μg·m^{-3}。香河农田 p-NO_3^- 浓度与 HNO_3 相似，平均为 3.3 μg·m^{-3}，变化范围为 2.9~3.8 μg·m^{-3}，而栾城农田 p-NO_3^-浓度是香河的 2 倍多，平均为 7.7 μg·m^{-3}，变化范围为 6.2~9.8 μg·m^{-3}。栾城农田大气 p-NO_3^- 浓度较高可能受道路机动车排放的影响(采样点东 500 m 处有交通干道)。

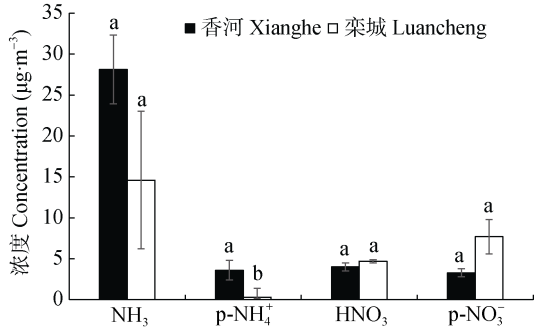

图 4　不同地区农田大气 N_r 浓度

Fig. 4　N_r concentrations in farmland atmosphere at Xianghe and Luancheng

p-NH_4^+ 指颗粒物铵盐，p-NO_3^- 指颗粒物硝酸盐。不同字母表示不同农田观测结果之间差异显著(P<0.05)。p-NH_4^+ is particle ammonium, p-NO_3^- is particle nitrate. Different lowercase letters indicate significant differences between farmlands in two areas (P < 0.05).

3 讨论

3.1 畜禽场大气 N_r 的浓度与其他研究的对比

本研究猪舍内NH_3平均浓度(1 250.9 μg·m^{-3})低于美国、加拿大和德国猪舍的测量结果(3 800~9 120 μg·m^{-3}), 这可能与猪舍管理方式有关[11-13]。国外猪舍多采用漏缝地板和深坑储存粪污的方式, NH_3释放量较大; 而本研究猪舍采用半实心半漏缝地板, 产生的粪便和尿液通过斜坡实现固液分离, 减少了NH_3的排放量, 可有效降低舍内NH_3浓度[14]。本研究猪舍外NH_3浓度与太湖流域猪舍外观测结果(337.0 μg·m^{-3})相似[15], 但远高于河北农村大气NH_3浓度的观测结果(13.3 μg·m^{-3})[16], 表明养猪场是华北大气NH_3的重要来源之一。

本研究鸡舍内NH_3平均浓度(197.7 μg·m^{-3})明显低于美国和意大利鸡舍NH_3浓度(2 888~4 950 μg·m^{-3})[17-18]。这可能是因为本研究鸡舍实行全封闭式饲养, 借助自动化系统实现恒温恒湿, 利用风机和通风口调节舍内通风, 采用传送带及时清理粪便, 这些措施可有效降低舍内NH_3浓度。然而, 与华北农村大气NH_3浓度(10.2 μg·m^{-3})[19]相比, 鸡舍外大气NH_3浓度仍然较高, 表明养鸡场也是华北大气NH_3的重要来源之一。

本研究期间, 两种养殖场外大气 p-NH_4^+ 平均浓度为7.4 μg·m^{-3}, 明显低于济南清洁地区(8.2 μg·m^{-3})[20]和北京城区轻度污染时期(12.3 μg·m^{-3})[21]大气 p-NH_4^+ 观测结果。这一结果表明, 养殖场直接排放的 p-NH_4^+ 较少, NH_3排放后并未在当地大量转化为 p-NH_4^+。

本研究期间, 两种养殖场外大气HNO_3平均浓度为9.9 μg·m^{-3}, 接近于禹城和曲周农村大气HNO_3浓度(8.5~13.0 μg·m^{-3})[3], 表明养殖场直接排放的HNO_3与农村大气相当。本研究北京郊区鸡舍外大气环境中 p-NO_3^- 平均浓度(10.7 μg·m^{-3})略高于北京城区清洁天气下 p-NO_3^- 浓度(6.1 μg·m^{-3})[21], 低于济南市区冬季重污染期间大气$PM_{2.5}$中 p-NO_3^- 浓度(23.6 μg·m^{-3})[22]和禹城农田密集区夏季大气 p-NO_3^- 浓度(22.5 μg·m^{-3})[23]; 但山东郊区猪舍外大气环境中 p-NO_3^- 平均浓度(22.1 μg·m^{-3})与上述济南市区和禹城农田大气 p-NO_3^- 浓度接近, 且高于上述北京城区。这说明, 与养鸡场相比, 养猪场周围大气 p-NO_3^- 的污染较严重。

3.2 农田大气 N_r 的浓度与其他研究的对比

本研究期间, 2个农田大气NH_3浓度为14.6~28.1 μg·m^{-3}, 与太湖流域、曲周、禹城和封丘等国内农田大气观测结果接近(12.8~16.9 μg·m^{-3})[3,15,19], 也与美国农田观测结果相似(20.9 μg·m^{-3})[24]; 但远高于无施肥活动时河北平原农田大气NH_3浓度的观测结果(<10 μg·m^{-3})[3], 说明农田施肥是大气NH_3的重要来源之一。

本研究香河农田大气 p-NH_4^+ 平均浓度(3.6 μg·m^{-3})与阜康和杨凌农田(分别为3.3 μg·m^{-3}和2.2 μg·m^{-3})[25-26]大气观测结果相近, 但低于城市大气环境(如济南, 8.2 μg·m^{-3}; 北京, 12.3 μg·m^{-3})[20-21]。本研究栾城农田大气 p-NH_4^+ 平均浓度(0.3 μg·m^{-3})低于上述农田(阜康和杨凌)和城市(济南和北京)观测结果。与城市相比, 农田直接排放的 p-NH_4^+ 较少。

此外, 本研究农田大气HNO_3平均浓度(4.4 μg·m^{-3})低于北京和郑州(9.7 μg·m^{-3}和5.5 μg·m^{-3})[22], p-NO_3^- 平均浓度(5.5 μg·m^{-3})低于天津和成都(分别约为26.25 μg·m^{-3}和9.7 μg·m^{-3})[27], 表明农田直接排放的HNO_3和 p-NO_3^- 较少。

3.3 畜禽场和农田大气 N_r 的形态组成

畜禽场和农田大气N_r的化学组成见图5。可以看出, 各采样点NH_3-N占比从高到低分别为: 猪舍外(96.8%)> 鸡舍内(94.7%)> 猪舍内(93.9%)> 鸡舍外(84.0%)或香河农田(84.0%)>栾城农田(80.0%)。整体上, 养殖场环境大气中NH_3-N占比高于农田, 这可能与养殖场舍内温度较高或者舍外堆肥有关, 因为较高的温度可促进NH_3的产生。另外, 养殖场的通风条件不如开阔的农田环境, 这一差异导致养殖场环境大气中的NH_3不断积累, 而农田施肥产生的NH_3则会在大气中快速扩散。

从图5也可以看出, 畜禽场和农田大气N_r均以NH_x-N为主, 且NH_3-N是最主要的存在形式(占比≥80%)。这一结果明显高于山西农村地区的观测结果(NH_3-N占比约为63.0%)[28]。2016年5—6月在北京城区利用Delta系统开展的研究结果显示, 清洁天NH_3-N占比约为67.0%, 污染天NH_3-N占比约为65.4%[29], 明显低于本研究在养殖场和农田的观测结果。这说明华北农业活动产生的N_r主要通过NH_3的形式向外扩散传输, 并没有在当地直接转化为颗粒物。以往在城市区域开展的霾污染观测试验中, 经常观测到高浓度 p-NH_4^+ (约占$PM_{2.5}$质量浓度的10%)[30], 且被认为主要来源于农业排放[2-3]。本研究的结果说明, 即使农业源对城市大气 p-NH_4^+ 有贡献, 也不是农业源直接排放的 p-NH_4^+ 或者NH_3在农业区域直接生成的 p-NH_4^+; 而很大的可能是以NH_3的形式传输到城市后再转化为 p-NH_4^+, 或者NH_3在传输

过程中转化为 p-NH_4^+。未来需要进一步研究N_r在大气中的传输路径和形成机制, 为制定有效的减排措施提供科学支持。

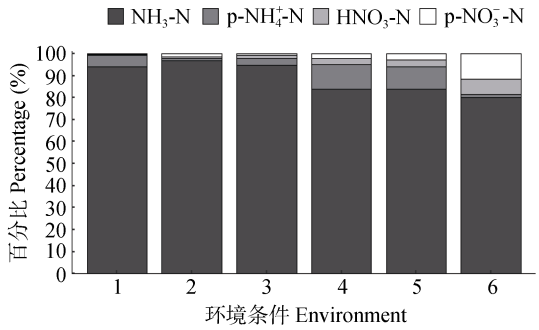

图 5　不同环境条件下不同形态活性氮(N_r)的 N 质量浓度百分比

Fig. 5　Composition in N mass concentration of different forms of reactive nitrogen (N_r) in different environments

1: 猪舍内; 2: 猪舍外; 3: 鸡舍内; 4: 鸡舍外; 5: 香河农田; 6: 栾城农田。1: inside the pig house; 2: outside the pig house; 3: inside the poultry house; 4: outside the poultry house; 5: Xianghe farmland; 6: Luancheng farmland

4　结论

本研究以华北平原为研究区域, 实地测量了养殖场和农田环境大气 NH_3、p-NH_4^+、HNO_3 和 p-NO_3^- 的浓度分布特征, 并揭示了 N_r 的相态组成及其变化, 得到以下结论:

1)养殖场外和农田环境大气 NH_3、p-NH_4^+、HNO_3、p-NO_3^- 浓度的平均值分别为 227.9 $\mu g \cdot m^{-3}$、7.4 $\mu g \cdot m^{-3}$、9.9 $\mu g \cdot m^{-3}$、14.6 $\mu g \cdot m^{-3}$ 和 21.4 $\mu g \cdot m^{-3}$、2.0 $\mu g \cdot m^{-3}$、4.4 $\mu g \cdot m^{-3}$、5.5 $\mu g \cdot m^{-3}$, 养殖场外环境大气 N_r 浓度明显高于农田周围的测量结果。

2)与国内外研究相比, 本研究养殖场舍内 NH_3 浓度水平偏低; 本研究农田 NH_3 浓度与国内外农田观测结果相似, 但远高于无施肥活动时的观测结果, 排放强度需进一步降低。

3)养殖场和农田是大气 NH_3 的重要来源, 但并不直接大量排放 p-NH_4^+、HNO_3 和 p-NO_3^-, 后三者在 N_r 中占比<20%, NH_3-N 是养殖场和农田环境大气 N_r 的主要化学形态。

参考文献 References

[1] GALLOWAY J N, TOWNSEND A R, ERISMAN J W, et al. Transformation of the nitrogen cycle: Recent trends, questions, and potential solutions[J]. Science, 2008, 320(5878): 889–892

[2] LIU X J, DUAN L, MO J M, et al. Nitrogen deposition and its ecological impact in China: An overview[J]. Environmental Pollution, 2011, 159(10): 2251–2264

[3] XU W, WU Q H, LIU X J, et al. Characteristics of ammonia, acid gases, and $PM_{2.5}$ for three typical land-use types in the North China Plain[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(2): 1158–1172

[4] 孙猛, 徐媛, 刘茂辉, 等. 天津市农田氮肥施用氨排放量估算及分布特征分析[J]. 中国生态农业学报, 2016, 24(10): 1364–1370
SUN M, XU Y, LIU M H, et al. Emission and distribution characteristics of ammonia from nitrogen application in farmland of Tianjin[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2016, 24(10): 1364–1370

[5] 卢丽丽, 吴根义. 农田氨排放影响因素研究进展[J]. 中国农业大学学报, 2019, 24(1): 149–162
LU L L, WU G Y. Advances in affecting factors of ammonia emission in farmland[J]. Journal of China Agricultural University, 2019, 24(1): 149–162

[6] ALMARAZ M, BAI E, WANG C, et al. Agriculture is a major source of NO_x pollution in California[J]. Science Advances, 2018, 4(1): eaao3477

[7] 吴胜, 沈丹, 唐倩, 等. 规模化半封闭式猪场舍内颗粒物、氨气和二氧化碳分布规律[J]. 畜牧与兽医, 2018, 50(3): 30–38
WU S, SHEN D, TANG Q, et al. Distribution of particulate matters and noxious gases in large-scale semi-enclosed swine houses[J]. Animal Husbandry & Veterinary Medicine, 2018, 50(3): 30–38

[8] XU W, ZHENG K, LIU X J, et al. Atmospheric NH_3 dynamics at a typical pig farm in China and their implications[J]. Atmospheric Pollution Research, 2014, 5(3): 455–463

[9] ZHANG Q, ZHENG Y X, TONG D, et al. Drivers of improved $PM_{2.5}$ air quality in China from 2013 to 2017[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2019, 116(49): 24463–24469

[10] TANG Y S, SIMMONS I, VAN DIJK N, et al. European scale application of atmospheric reactive nitrogen measurements in a low-cost approach to infer dry deposition fluxes[J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2009, 133(3/4): 183–195

[11] STINN J P, XIN H W, SHEPHERD T A, et al. Ammonia and greenhouse gas emissions from a modern U.S. swine breeding-gestation-farrowing system[J]. Atmospheric Environment, 2014, 98: 620–628

[12] SUN G, GUO H Q, PETERSON J. Seasonal odor, ammonia, hydrogen sulfide, and carbon dioxide concentrations and emissions from swine grower-finisher rooms[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2010, 60(4): 471–480

[13] RADON K, DANUSER B, IVERSEN M, et al. Air contaminants in different European farming environments[J]. Annals of Agricultural and Environmental Medicine: AAEM, 2002, 9(1): 41–48

[14] 李新建, 吕刚, 任广志. 影响猪场氨气排放的因素及控制措施[J]. 家畜生态学报, 2012, 33(1): 86–93
LI X J, LYU G, REN G Z. Influencing factors of ammonia emissions from pig houses and mitigation techniques[J]. Acta Ecologiae Animalis Domastici, 2012, 33(1): 86–93

[15] TI C P, GAO B, LUO Y X, et al. Isotopic characterization of NH_x-N in deposition and major emission sources[J]. Biogeochemistry, 2018, 138(1): 85–102

[16] 尹兴, 张丽娟, 刘学军, 等. 河北平原城市近郊农田大气氮沉降特征[J]. 中国农业科学, 2017, 50(4): 698–710
YIN X, ZHANG L J, LIU X J, et al. Nitrogen deposition in suburban croplands of Hebei Plain[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2017, 50(4): 698–710

[17] GREEN A R, WESLEY I, TRAMPEL D W, et al. Air quality and bird health status in three types of commercial egg layer houses[J]. Journal of Applied Poultry Research, 2009, 18(3): 605–621

[18] COSTA A, FERRARI S, GUARINO M. Yearly emission factors of ammonia and particulate matter from three laying-hen housing systems[J]. Animal Production Science, 2012, 52(12): 1089–1098

[19] PAN Y P, TIAN S L, ZHAO Y H, et al. Identifying ammonia hotspots in China using a National Observation Network[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(7): 3926–3934

[20] YANG L X, ZHOU X H, WANG Z, et al. Airborne fine particulate pollution in Jinan, China: Concentrations, chemical compositions and influence on visibility impairment[J]. Atmospheric Environment, 2012, 55: 506–514

[21] XU Q C, WANG S X, JIANG J K, et al. Nitrate dominates the chemical composition of $PM_{2.5}$ during haze event in Beijing, China[J]. Science of The Total Environment, 2019, 689: 1293–1303

[22] WEN L, CHEN J M, YANG L X, et al. Enhanced formation of fine particulate nitrate at a rural site on the North China Plain in summer: The important roles of ammonia and ozone[J]. Atmospheric Environment, 2015, 101: 294–302

[23] 刘雨思, 李杏茹, 张怡萌, 等. 济南市秋冬季大气细粒子污染特征及来源[J]. 环境化学, 2017, 36(4): 787–798
LIU Y S, LI X R, ZHANG Y M, et al. Characteristics and sources of airborne fine particles during the fall and winter in Jinan[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(4): 787–798

[24] DAVID FELIX J, ELLIOTT E M, GISH T, et al. Examining the transport of ammonia emissions across landscapes using nitrogen isotope ratios[J]. Atmospheric Environment, 2014, 95: 563–570

[25] 苗红妍, 温天雪, 王跃思, 等. 阜康大气气溶胶中水溶性无机离子粒径分布特征研究[J]. 环境科学, 2014, 35(6): 2045–2051
MIAO H Y, WEN T X, WANG Y S, et al. Size distributions of water-soluble inorganic ions in atmospheric aerosols in Fukang[J]. Environmental Science, 2014, 35(6): 2045–2051

[26] LUO X S, LIU P, TANG A H, et al. An evaluation of atmospheric N_r pollution and deposition in North China after the Beijing Olympics[J]. Atmospheric Environment, 2013, 74: 209–216

[27] 赵梦雪, 吴琳, 方小珍, 等. 天津市道路环境大气颗粒物水溶性无机离子分析[J]. 环境科学, 2016, 37(11): 4133–4141
ZHAO M X, WU L, FANG X Z, et al. Water-soluble inorganic ions in the road ambient atmospheric particles of Tianjin[J]. Environmental Science, 2016, 37(11): 4133–4141

[28] 刘平, 刘学军, 骆晓声, 等. 山西北部农村区域大气活性氮沉降特征[J]. 生态学报, 2016, 36(17): 5353–5359
LIU P, LIU X J, LUO X S, et al. The atmospheric deposition characteristics of reactive nitrogen (Nr) species in Shuozhou area[J]. Acta Ecologica Sinica, 2016, 36(17): 5353–5359

[29] 田世丽, 刘学军, 潘月鹏, 等. 应用扩散管测量霾污染期间大气氮硫化合物浓度的方法[J]. 环境科学, 2017, 38(9): 3605–3609
TIAN S L, LIU X J, PAN Y P, et al. Observations of reactive nitrogen and sulfur compounds during haze episodes using a denuder-based system[J]. Environmental Science, 2017, 38(9): 3605–3609

[30] HUANG R J, ZHANG Y L, BOZZETTI C, et al. High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China[J]. Nature, 2014, 514(7521): 218–222