

九寨沟大气氮、磷和硫沉降的通量 及水环境意义

乔雪¹, 江丽君², 唐亚¹, 熊峰^{1*}, 杜杰^{1,2}, 肖维阳²

(1. 四川大学建筑与环境学院, 四川 成都 610065; 2. 九寨沟国家级自然保护区管理局, 四川 九寨沟 623407)

摘 要: 为了解九寨沟大气氮、磷和硫沉降的现状及对水体景观的潜在影响, 于 2010—2011 年在长海监测了干湿沉降, 于 2011—2012 年度在日则和沟口监测了全沉降。长海和沟口位于旅游线上, 而日则为背景点。结果显示, 长海 SO_4^{2-} 的年通量为 8.67 kg S / hm^2 , 总无机氮 (TIN) 的年通量为 3.04 kg N / hm^2 , 都主要来自人为源。在总氮 (TN)、总溶解性氮 (TDN)、总磷 (TP) 和总溶解性磷 (TDP) 的全沉降方面, 沟口和日则具有类似的特征, 反映这两点的 TN、TDN、TP 和 TDP 全沉降主要受区域环境的影响, 受当地旅游活动的影响相对较小。结合相关文献, 发现氮沉降可能已超过九寨沟水体养分氮沉降临界值, 湿沉降的 TIN 含量都超过我国自然保护区地表水环境 TN 的标准; 过量硫沉降偶尔导致酸雨, 威胁景观钙华的健康。为制定九寨沟的相关保护措施, 今后有必要深入量化氮和硫沉降的来源及对水环境的影响程度。

关键词: 酸沉降; 湿沉降; 干沉降; 全沉降; 国家级自然保护区

中图分类号: X14, X17

文献标志码: A

人类活动显著增加了全球大气氮和硫的沉降量^[1]和部分地区磷的沉降量^[2]。过量的氮和硫沉降会导致酸沉降和水体酸化^[3-7], 而且氮沉降量增加是北半球湖泊养分氮含量总体增加的原因之一^[8], 磷沉降是一些水体磷的重要来源^[9-10]。水体酸度、氮和磷含量的变化进而会引起生物群落和物理化学过程的变化, 导致水质下降^[10-12]。我国的能源及经济结构导致大气氮和硫的大量排放^[1,13-14]和部分地区大气磷的大量排放^[2], 氮、磷和硫的过量沉降已对一些地区的自然生态系统造成了显著影响, 常常引起水生生态系统生态服务功能下降^[10,13,15-18]。

世界自然遗产地九寨沟是国家级自然保护区, 也是我国最具吸引力的旅游目的地之一。水景观是

九寨沟的“灵魂”, 具有重要的生态、资源和经济意义^[19], 但当地水景观出现了一些变化, 如绿藻生物量增加, 部分景点的钙华退化^[20]。这些现象在一定程度上反映了地表水水化学的变化, 特别是养分含量和酸碱度的变化。旅游、森林采伐和农耕等活动增加了水体养分和泥沙^[20-22], 例如游客踩踏破坏钙华^[20], 以及钙华的自然演化^[20], 但尚不清楚大气污染对当地水体景观的影响。降水是九寨沟流域唯一水源^[23], 许多水体为浅滩甚至在冬季干涸, 降水是影响地表水水化学的重要因子之一。此外, 九寨沟降水在冬春季主要由中纬度偏西风水汽输送, 在夏秋季主要来自孟加拉湾、南海和西太平洋地区^[24], 部分降水气团在抵达九寨沟之前会经过我国一些具有很高 SO_2 、 NO_2 和 NH_3 排放强度的地区^[25], 可能

收稿日期 (Received date): 2013 - 10 - 05; **改回日期** (Accepted): 2014 - 04 - 10。

基金项目 (Foundation item): 国家国际科技合作专项项目 (2010DFA91280); 高等学校学科创新引智计划 (B08037)。[Sponsored by the International Science and Technology Cooperation Program of China (2010DFA91280) and by the Program of Introducing Talents of Disciplines to Universities (“111” Project) (B08037).]

作者简介 (Biography): 乔雪 (1984 -), 女, 四川成都人, 博士后, 主要从事大气污染与生态环境研究。[Qiao Xue (1984 -), female, born in Chengdu of Sichuan Province, postdoctoral researcher, mainly study air pollution and ecological environment.] E-mail: qiao.xue@foxmail.com

* **通信作者** (Corresponding author): 熊峰。[Xiong Feng.] E-mail: fxiong@scu.edu.cn

会将这些地区排放的污染物传输至九寨沟,但因无九寨沟内大气沉降的观测报道,尚不清楚。因此,本研究在九寨沟首次监测了大气氮、硫和磷沉降,初步评估了它们对水生生态系统的潜在影响,为今后深入研究它们的来源及生态影响打下基础。

1 材料与方法

1.1 研究区域

九寨沟(103°46′~104°05′ E, 32°53′~33°20′ N)地处青藏高原东缘,面积 643 km²,海拔 2 000~4 880 m(图 1)^[23]。根据位于九寨沟中心的诺日朗的数据,年均气温 7.3℃,最热月(7 月)均温 16.8℃,最冷月(1 月)均温 -8.7℃;年降水量 550~780 mm,年降雨日数 >150 d;降雨集中在 5—9 月,常以暴雨的形式出现;风向以 NW(西北)和 SSE(南东南)为主。

九寨沟主景区位于树正、则渣洼和日则沟(图

1),地势南高北低,属高山峡谷地貌^[26]。景区沟谷最大相对高差 2 768 m,平均相对高差 >1 600 m,宽度 <200 m^[26]。景区内大小不同的湖泊共 100 余个,总面积 2.85 km²,绝大多数位于谷底。日则和树正沟底部的绝大多数水体有钙华沉积,形成了著名的钙华滩流、瀑布、湖群、堤坝和泉景观^[23]。5—10 月是丰水期,地表水 pH 值在 7.3~8.5,总碱度为 120.1~195.2 mg/L;HCO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 是浓度最高的阴离子,浓度分别为 134.2~280.7 mg/L 和 3.5~36.1 mg/L;Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 浓度分别为 36.1~87.2 mg/L 和 4.9~20.7 mg/L^[27]。

2012 年,九寨沟年游客量达 360 万人次。游客使用旅游观光车和栈道游览景区,诺日朗服务中心是景区内唯一餐厅和允许游客吸烟的区域。景区内无旅馆,旅馆分布在沿白河东西各长约 5 km 的区域内(图 1);景区内有 3 个藏族村寨,居民约 1 000 人。

1.2 大气沉降通量的监测

2010—2011 年在长海监测了 SO₄²⁻、NH₄⁺ 和 NO₃⁻

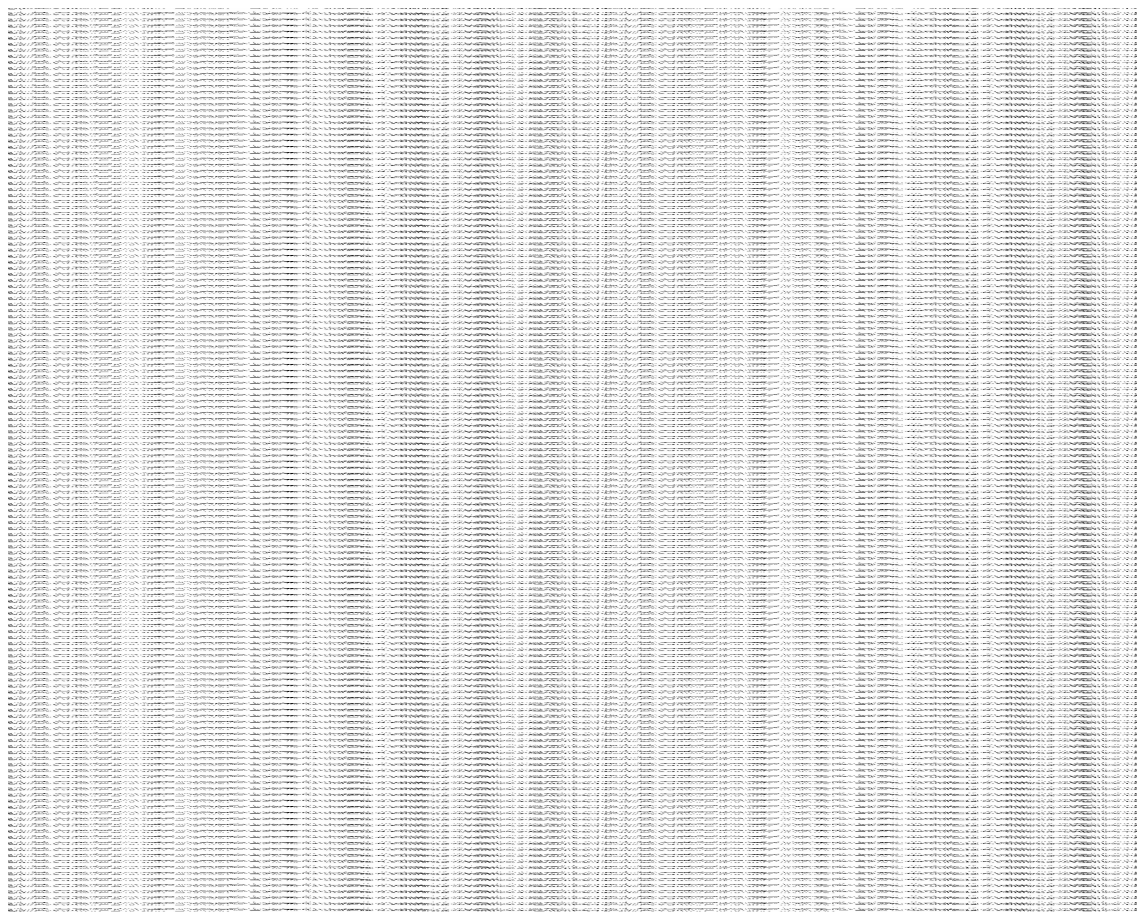


图 1 九寨沟和监测点的地理位置

Fig. 1 Locations of Jiuzhaigou and the monitoring sites

的干湿沉降通量。为认识磷沉降现状和旅游活动对氮全沉降的影响,又于2011—2012年在沟口和日则同时监测了氮和磷的全沉降通量。沟口是景区唯一出入口,游客由此乘坐观光车出入景区。日则监测点为四川省环境监测站设立的区域大气背景站,远离九寨沟旅游线。

1.2.1 湿沉降年通量

2010年4月—2011年4月,使用美国 National Atmospheric Deposition Program 的方法^[28]和湿沉降自动采样仪(ADS/NTN wet sampler, N-CON Systems Co, US),在长海连续采集了湿沉降样品,用戴安 ICS-900 离子色谱仪分析样品中离子浓度。共采集了36个样品,但35个样品的 PO_4^{3-} 浓度都低于检测下限。依据监测结果,计算 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和总无机氮(TIN)的湿沉降年降通量

离子的湿沉降年通量($\text{kg S(N)}/\text{hm}^2$)

$$= \sum_{i=1}^n C_i \times P_i \times A$$

TIN 的湿沉降年通量($\text{kg N}/\text{hm}^2$)

$$= \text{NO}_3^- \text{ 的湿沉降年通量} +$$

$$\text{NH}_4^+ \text{ 的湿沉降年通量}$$

式中 C_i 为离子的浓度(mg/L); P_i 为每次采样期间的降水量(mm); A 为单位换算系数, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 的值分别为 0.333×10^{-2} 、 0.226×10^{-2} 和 0.778×10^{-2} 。

1.2.2 干沉降年通量

2010年4月—2011年4月,在长海监测了空气中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 的浓度^[29],采用推理方法(Inferential Method),估算 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 TIN 的干沉降年通量^[30]

SO_4^{2-} 的干沉降年通量($\text{kg S}/\text{hm}^2$)

$$= [\text{SO}_4^{2-}]_y \times V_{d[\text{SO}_4^{2-}]} \times 1.05$$

NH_4^+ 的干沉降年通量($\text{kg N}/\text{hm}^2$)

$$= [\text{NH}_4^+]_y \times V_{d[\text{NH}_4^+]} \times 2.45$$

NO_3^- 的干沉降年通量($\text{kg N}/\text{hm}^2$)

$$= \sum_{i=1}^n 0.712 \times [\text{NO}_3^-]_i \times V_{d[\text{NO}_3^-]_i}$$

TIN 的干沉降年通量($\text{kg N}/\text{hm}^2$)

$$= \text{NO}_3^- \text{ 的干沉降年通量} +$$

$$\text{NH}_4^+ \text{ 的干沉降年通量}$$

式中 $[\text{SO}_4^{2-}]_y$ 和 $[\text{NH}_4^+]_y$ 分别为 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 的年平均浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$); $V_{d[\text{SO}_4^{2-}]}$ 和 $V_{d[\text{NH}_4^+]}$ 分别为 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 的年平均沉降速率,值都取 $0.15 \text{ cm}/\text{s}$; $[\text{NO}_3^-]_i$ 和 $V_{d[\text{NO}_3^-]_i}$ 分别为 NO_3^- 在季节 i 期间的

平均浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)和平均沉降速率, $V_{d[\text{NO}_3^-]}$ 的夏季平均值取 $0.35 \text{ cm}/\text{s}$,冬季平均值取 $0.15 \text{ cm}/\text{s}$,其他季节的平均值取 $0.25 \text{ cm}/\text{s}$ ^[31-33]。

1.2.3 全沉降通量

2011年5月—2012年5月,用聚乙烯桶在日则大气背景站楼顶和沟口游客中心楼顶同时采集全沉降样品。第一次使用采样桶前,用10%的盐酸或硝酸浸泡桶24 h,然后用去离子水和超纯水冲洗桶。每次使用采样桶前,用刷洗桶内壁,再用去离子水和超纯水冲洗桶至淋溶液的电导率值 $< 0.15 \text{ ms}/\text{m}$ 。采样前,向桶内倒入1~2 L的超纯水模拟湖泊水面^[34]。每次采样以持续一周为主,但因九寨沟气溶胶浓度低,旱季降水量少,旱季每次采样持续为2~4周。

样品送至实验室后,用适量超纯水冲洗桶内壁,再量取样品总体积,采用 GB 11894-89 和 GB11893-89 的方法分别测定总氮(TN)和总磷(TP)^[35]。样品经玻璃纤维滤膜(Whatman GF/C,孔径 $0.45 \mu\text{m}$,直径 47 mm)过滤后,采用 GB 11894-89 和 GB11893-89 的方法分别测定总溶解性氮(TDN)和总溶解性磷(TDP)^[35]。依据化学分析结果和样品总体积,估算每次采样期间 TN、TDN、TP 和 TDP 的平均沉降速率 [$\text{kg}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$] 以及整个监测期间的沉降通量(kg/hm^2)。

2 结果

2.1 干湿沉降通量

在长海, NO_3^- 、 NH_4^+ 和 TIN 的年通量分别为 1.43 、 1.61 和 $3.04 \text{ kg N}/\text{hm}^2$, SO_4^{2-} 的年通量为 $8.67 \text{ kg S}/\text{hm}^2$,绝大多数来自湿沉降(表1)。

表1 九寨沟长海 TIN 和 SO_4^{2-} 沉降的年通量

Table 1 Annual fluxes of TIN and SO_4^{2-} deposition at LL in Jiuzhaigou

指标	总量 /($\text{kg N (S)}/\text{hm}^2$)	干沉降 /($\text{kg N (S)}/\text{hm}^2$)	湿沉降 /($\text{kg N (S)}/\text{hm}^2$)
TIN	3.04	0.36	2.68
$\text{NO}_3^- - \text{N}$	1.43	0.14	1.29
$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	1.61	0.22	1.39
SO_4^{2-}	8.67	0.61	8.06

2.2 全沉降通量

沟口和日则具有类似的氮全沉降特征(表2)。TN 的平均沉降速率为 $13.9 \text{ kg N}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$ (沟口)

和 $13.1 \text{ kg N}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$ (日则), TDN 的平均沉降速率为 $7.8 \text{ kg N}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$ (沟口) 和 $7.5 \text{ kg N}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$ (日则), TDN:TN 为 55% (沟口) 和 56% (日则)。沟口 280 d 的 TN 通量为 $7.6 \text{ kg N}/\text{hm}^2$, 日则 259 d 的 TN 通量为 $6.9 \text{ kg N}/\text{hm}^2$ 。

沟口和日则也具有类似的磷全沉降特征 (表 2)。TP 的平均沉降速率为 $0.31 \text{ kg P}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$ (沟口) 和 $0.31 \text{ kg P}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$ (日则), TDP 的平均沉降速率为 $0.13 \text{ kg P}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$ (沟口) 和 $0.15 \text{ kg P}/(\text{hm}^2 \cdot \text{a})$ (日则), TDP:TP 为 48% (沟口) 和 49% (日则)。沟口 303 d 的 TP 通量为 $0.22 \text{ kg P}/\text{hm}^2$, 日则 266 d 的 TP 通量为 $0.21 \text{ kg P}/\text{hm}^2$ 。

3 讨论

3.1 氮和磷的全沉降与区域环境

九寨沟景区内无火电厂和工业活动, 农业活动已经停止近 10 a, 居民主要使用电和液化气做饭, 冬季取暖主要用电和少量薪柴。观光车采用汽油和柴油两种能源, 沿着日则、则查洼和树正三条沟的底部运行 (图 1), 排放的 NO_2 等污染物不易扩散。但是, 旅游线上的沟口和远离旅游线的日则在 TN 和 TDN 的全沉降上具有类似的特征 (表 2), 可能反映这两地 TN 和 TDN 的全沉降主要受区域环境的影响。

沟口和日则在 TP 和 TDP 的全沉降上也具有类似的特征 (表 2), 反映这两地的 TP 和 TDP 全沉降应该也主要受区域环境的影响。大气磷的主要来源有土壤风蚀、沙尘、花粉、生物质和化石燃料燃烧^[2,36], 全球 82% 的大气磷为矿物气溶胶, 大气磷主要以干沉降的形式沉降^[37]。全球 TP 年通量的监测值集中在 $0.2 \sim 0.8 \text{ kg P}/\text{hm}^2$, 某些地区的年通量超过 $5 \text{ kg P}/\text{hm}^2$ ^[37]。边远地区的 TP 年通量一般低于 $0.3 \text{ kg P}/\text{hm}^2$, 森林和多种土地利用方式混合区的值一般为 $0.3 \sim 0.5 \text{ kg P}/\text{hm}^2$, 城市和农业区的值一般为 $0.5 \sim 1.0 \text{ kg P}/\text{hm}^2$ ^[37]。受野外采样中客观因素的影响, 本研究于 2011—2012 年在沟口和日则仅监测到 303 d 和 266 d 的磷沉降, 这些天 TP 的总通量为 $0.22 \text{ kg P}/\text{hm}^2$ (沟口) 和 $0.21 \text{ kg P}/\text{hm}^2$ (日则), 平均沉降速率都为 $0.31 \text{ kg P}/\text{hm}^2$, 这两地的 TP 年通量应尚属边远森林地区的范围值。

3.2 人为源与 TIN 和 SO_4^{2-} 的湿沉降通量

由于未见我国其他自然保护区 TIN 和 SO_4^{2-} 沉降的报道, 九寨沟 88% 的 TIN 年通量和 92% 的

SO_4^{2-} 年通量都来自湿沉降 (表 1), 所以本文将九寨沟与国外国家公园和离九寨沟最近的监测点进行了比较。九寨沟 TIN 的湿沉降年通量远远低于西部受污染城市西安和重庆的观测值, 但接近受一定污染的美国落基山国家公园的观测值, 高于受污染很小的黄石国家公园的观测值 (图 2)^[12,38-39]。九寨沟的 SO_4^{2-} 湿沉降年通量远远低于西安和重庆的观测值, 但远远高于落基山和黄石国家公园的观测值 (图 2)^[38-39]。九寨沟湿沉降中 NH_4^+ 主要来自农业^[40], NO_3^- 和 SO_4^{2-} 主要来自化石燃料燃烧^[40-41]。人类活动已是九寨沟 TIN 和 SO_4^{2-} 通量的主要来源, 但尚未区分当地和外界人为源的贡献量。

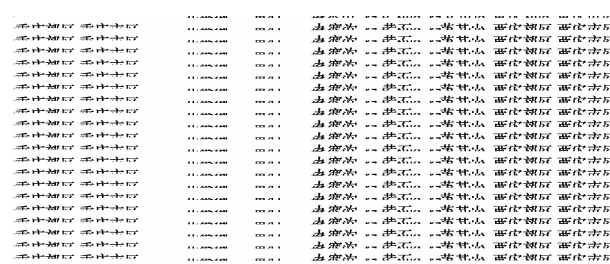


图 2 九寨沟和其他监测点的湿沉降年通量^[38-39]

Fig. 2 Annual fluxes of SO_4^{2-} , NH_4^+ and NO_3^- wet deposition in Jiuzhaigou and other sites^[38-39]

3.3 氮和硫沉降的水环境意义

3.3.1 氮沉降与水环境

氮沉降临界值是指在生态系统不出现受害症状时所允许的最大氮沉降量, 常被用于评估氮沉降对生态系统的潜在影响^[42]。由于氮既是地表水酸性物质的来源, 又是养分的来源, 所以氮沉降临界值有两种, 即酸化和养分氮临界值^[42]。因九寨沟湿沉降的酸度主要来自硫酸^[40], 地表水的碱度高^[27], 所以本研究采用养分氮沉降临界值, 分析氮作为养分方面的水生生态效应。

叶雪梅等计算了我国 10 多个湖泊的氮沉降临界值 (集中在 $14 \text{ kg N}/\text{hm}^2$ 以下)^[43], 尚无专门针对我国对氮沉降敏感湖泊的相关报道, 而美国有不少相关研究。美国国家公园管理局将边远高海拔湖泊、高山森林生态系统等粗略归为对养分氮沉降敏感的生态系统^[44]。在美国, 对氮沉降敏感湖泊的 TN 沉降临界值为 $1.0 \sim 3.0 \text{ kg N}/\text{hm}^2$ (西部地区) 和 $3.5 \sim 6.0 \text{ kg N}/\text{hm}^2$ (东北部地区)^[45-47]。九寨沟湖泊位于高山和亚高山地区, 降水是唯一水源, 可能对氮沉降敏感。九寨沟 > 200 d 的 TN 通量已达

7.6 kg N/hm²(沟口)和 6.9 kg N/hm²(日则),都已超过了美国对氮沉降敏感湖泊的临界值范围;监测期间,TN 全沉降的平均沉降速率为 13.9 kg N/(hm²·a)(沟口)和 13.1 kg N/(hm²·a)(日则)(表 2),超过叶雪梅为一些湖泊计算的临界值^[43]。需重视氮沉降对九寨沟水生生态系统的潜在影响,开展更多细致的观测。

此外,由于降水是九寨沟流域的唯一水源^[23],降水和地表水的氮含量可能在一定程度上反映氮沉降对地表水氮含量的影响。2010—2011 年,九寨沟降水中 TIN 的年平均浓度为 0.35 mg N/L^[40],都已超过我国自然保护区地表水环境质量 TN 的标准(0.20 mg N/L)^[48],高于当地一些水体的 TIN 浓度。2010 年 4 月—2011 年 8 月,12 个地表水监测点 NO₃⁻浓度值为 0.07~0.35 mg N/L,NH₄⁺ 的浓度为 0.00~0.09 mg N/L^[40]。氮沉降可能对九寨沟水体氮含量的影响可能已经不小了,需要开展深入的研究。

3.3.2 硫沉降与水环境

九寨沟水体钙华的主要成分是方解石形态的

CaCO₃,对酸敏感,而九寨沟许多钙华景观的水层很薄,甚至在冬季干涸。方解石饱和度(SIc)是用于判断天然水体能否沉积钙华的重要指标之一^[49]。理论上,当 SIc=0 时,钙华“沉积-溶解”体系处于动态平衡;当 SIc<0 时,水中方解石不饱和,钙华被溶解;当 SIc>0 时,水中方解石过饱和,钙华从岩溶水中沉积出来^[49]。酸雨和其他 SIc<0 的降水若直接作用于钙华上会溶解钙华,若沉降于浅水滩处易减缓新生钙华的沉积或溶解已有钙华。2010—2011 年在九寨沟采集的 36 个降水样品中,约 10% 样品的 pH 值<5.60,而硫酸是酸度的主要来源^[40],所以今后有必要深入评估与硫沉降相关的酸沉降对当地水体钙华的影响程度。

4 结 论

为了解九寨沟大气氮、磷和硫沉降的现状和对水环境的影响,本研究于 2010—2012 年开展了相关监测。结果表明,在旅游线上的沟口和远离旅游线上

表 2 九寨沟沟口和日则氮和磷的全沉降通量

Table 2 Fluxes of Nitrogen and Phosphorus bulk deposition at JB and Rize in Jiuzhaigou

监测点	指标	单位	N	极小值	中值	极大值	均值	标准差	合计
氮的全沉降	TN 的监测天数	d							280
	TN 的通量	kg N/ hm ²							7.6
	沟口	TN 的沉降速率	kg N/ (hm ² ·a)	23	2.4	9.2	39.6	13.9	11.1
		TDN 的沉降速率	kg N/ (hm ² ·a)	20	1.5	4.9	36.5	7.8	8.6
		沉降速率比 TDN:TN	%	20	20	66	96	55	26
		TN 的监测天数	d						259
		TN 的通量	kg N /hm ²						6.9
	日则	TN 的沉降速率	kg N / (hm ² ·a)	22	0.7	10.5	43.1	13.1	11.4
		TDN 的沉降速率	kg N / (hm ² ·a)	18	0.1	6.9	21	7.5	5.9
		沉降速率比 TDN:TN	%	18	6	61	100	56	27
磷的全沉降	TP 的监测天数	d							303
	TP 的通量	kg P/ hm ²							0.22
	沟口	TP 的沉降速率	kg P/ (hm ² ·a)	25	0.05	0.3	1.57	0.31	0.32
		TDP 的沉降速率	kg P/ (hm ² ·a)	22	0.01	0.09	0.41	0.13	0.13
		沉降速率比 TDP:TP	%	22	1	51	95	48	31
		TP 的监测天数	d						266
		TP 的通量	kg P /hm ²						0.21
	日则	TP 的沉降速率	kg P/ (hm ² ·a)	25	0.03	0.24	1.33	0.31	0.29
		TDP 的沉降速率	kg P/ (hm ² ·a)	23	0.01	0.08	0.82	0.15	0.19
		沉降速率比 TDP:TP	%	23	7	49	91	49	28

的日则, TN、TDN、TP 和 TDP 的全沉降主要受区域环境影响, 磷沉降速率尚属边远森林地区的范围值。在长海, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 沉降以湿沉降为主, 主要来自化石燃料燃烧和农业活动, 但尚未区分当地和外界人为源的贡献。氮沉降量可能已超过了九寨沟水体养分氮沉降临界值, 湿沉降的 TIN 含量都已超过了国家自然保护区地表水环境 TN 的标准; 硫沉降偶尔导致酸雨, 威胁景观钙华的健康。为制定九寨沟的相关保护措施, 有必要深入研究九寨沟氮和硫沉降的来源及对水环境的影响程度。

参考文献 (References)

- [1] Dentener F, Drevet J, Lamarque J F. Nitrogen and sulfur deposition on regional and global scales: a multimodel evaluation [J]. *Global biogeochemical cycles*, 2006, 20(4), GB4003, doi: 10.1029/2005GB002672
- [2] Mahowald N, Jickells T D, Baker A R, et al. Global distribution of atmospheric phosphorus sources, concentrations and deposition rates, and anthropogenic impacts [J]. *Global Biogeochemical cycles*, 2008, 22(4), GB4026, doi: 10.1029/2008GB003240
- [3] Baker L A, Herlihy A T, Kaufmann P R, et al. Acidic lakes and streams in the United States: the role of acidic deposition [J]. *Science*, 1991, 252(5009): 1151–1154
- [4] Fott B, Pražáková M, Stuchlík E, et al. Acidification of lakes in Šumava (Bohemia) and the High Tatra Mountains (Slovakia) [J]. *Hydrobiologia*, 1994, 274(1–3): 37–47
- [5] Camarero L, Catalan J, Boggero A, et al. Acidification of high mountain lakes in central, southwest, and southeast Europe (Alps, Pyrenees, Pirin) [J]. *Limnologia*, 1995, (25): 141–156
- [6] Mosello R, Wathne B M, Lien L et al. Al:Pe projects: water chemistry and critical loads [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1995, 85(2): 493–498
- [7] Clow D W, Sickman J O, Striegl R G, et al. Changes in the chemistry of lakes and precipitation in high-elevation national parks in the western United States, 1985–1999 [J]. *Water Resources Research*, 2003, 39(6): 1–13
- [8] Bergström A, Jansson M. Atmospheric nitrogen deposition has caused nitrogen enrichment and eutrophication of lakes in the northern hemisphere [J]. *Global Change Biology*, 2006, 12(4): 635–643
- [9] Schlesinger W H. *Biogeochemistry: an analysis of global change* [M]. San Diego: Academic Press, 1991.
- [10] Yang Longyuan, Qin Boqiang, Hu Weiping, et al. The atmospheric deposition of nitrogen and phosphorus nutrients in Taihu Lake [J]. *Oceanologia ET Limnologia Sinica*, 2007, 38(2): 104–110 [杨元龙, 秦伯强, 胡维平, 等. 太湖大气氮、磷营养元素干湿沉降速率研究 [J]. *海洋与湖泊*, 2007, 38(2): 104–110]
- [11] Nydick K R, Lafrancois B M, Baron J S, et al. Lake-specific responses to elevated atmospheric nitrogen deposition in the Colorado Rocky Mountains, U. S. A [J]. *Hydrobiologia*, 2003, 510(1–3): 103–114
- [12] Burns D A. The effects of atmospheric nitrogen deposition in the Rocky Mountains of Colorado and southern Wyoming, USA—a critical review [J]. *Environmental Pollution*, 2004, 127(2): 257–269
- [13] Larssen T, Lydersen E, Tang D, et al. Acid rain in China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 39(2): 418–425
- [14] Liu X J, Zhang Y, Han W X, et al. Enhanced nitrogen deposition over China [J]. *Nature*, 2013, 494(7438): 459–462
- [15] Larssen T, Seip H M, Semb A, et al. Acid deposition and its effects in China: an overview [J]. *Environmental Science & Policy*, 1999, 2(1): 9–24
- [16] Luo L C, Qin B Q, Yang L Y, et al. Total inputs of phosphorus and nitrogen by wet deposition into Lake Taihu, China [G]//*Eutrophication of Shallow Lakes with Special Reference to Lake Taihu, China, Developments in Hydrobiology*, 2007, 194: 63–70
- [17] Luo J, Wang X R, Yang H, et al. Atmospheric phosphorus in the northern part of Lake Taihu, China [J]. *Chemosphere*, 2011, 84(6): 785–791
- [18] Yu Hui, Zhang Lulu, Yan Shuwen, et al. Atmospheric wet deposition characteristics of nitrogen and phosphorus nutrients in Taihu Lake and contribution to the Lake [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2011, 24(11): 1210–1219 [余辉, 张璐璐, 燕姝雯, 等. 太湖氮磷营养盐大气湿沉降特征及入湖贡献率 [J]. *环境科学研究*, 2011, 24(11): 1210–1219]
- [19] Gu Y, Du J, Tang Y, et al. Challenges for sustainable tourism in Jiuzhaigou World Natural Heritage site, western China [J]. *Natural Resources Forum*, 2013, 37: 103–112
- [20] Zhou Xulun. Influence of geological environmental deterioration on Jiuzhaigou Ravine Landscape [J]. *Carsologica Sinica*, 1998, 17(3): 301–310 [周绪伦. 地质环境恶化对九寨沟景观的影响 [J]. *中国岩溶*, 1998, 17(3): 301–310]
- [21] Hu Xinxin. Study on the lake deposition and sediment source of the world heritage site, Jiuzhaigou nature reserve [D]. Chengdu: Sichuan University, 2009. [胡欣欣. 世界遗产地九寨沟自然保护区湖泊沉积与泥沙来源研究 [D]. 成都: 四川大学, 2009.]
- [22] Wang Jing, Bao Weikai, He Binghui, et al. Effect of tourism on nitrogen and phosphorus loss in surface runoff in Jiuzhaigou World Nature Heritage Reserve [J]. *Ecology and Environment*, 2006, 15(2): 284–288 [王晶, 包维楷, 何丙辉, 等. 旅游活动对九寨沟地表径流氮磷流失的影响研究 [J]. *生态环境*, 2006, 15(2): 284–288]
- [23] Liu Shaoying, Zhang Xiaoping, Zeng Zhongyong. Biodiversity of the Jiuzhaigou National Nature Reserve [M]. Chengdu: Sichuan Science and Technology Press, 2007. [刘少英, 章小平, 曾宗永, 等. 九寨沟自然保护区的生物多样性 [M]. 成都: 四川科学技术出版社, 2007.]
- [24] Zhou Changyan, Li Yueqing, Peng Jun. Features and variations of precipitation in Jiuzhaigou – Huanglong tourist scenes [J]. *Resources Science*, 2006, 28(1): 113–119]
- [25] Kurokawa J, Ohara T, Morikawa T, et al. Emissions of air pollutants

- and greenhouse gases over Asian regions during 2000 – 2008: regional emission inventory in ASIA (REAS) version 2 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion*, 2013, (13): 10049 – 10123
- [26] GuoJiaqiang, Peng Dong, Cao Jun, Yang Junyi. Geomorphology and quaternary geology in Jiuzhaigou Valley [J]. *ActaGeologica Sichuan*, 2000, 20(3): 183 – 192 [郭建强, 彭东, 曹俊, 等. 四川九寨沟地貌与第四纪地质 [J]. *四川地质学报*, 2000, 20(3): 183 – 192]
- [27] Sichuan Academy of Forestry, et al. Comprehensive Scientific Survey on Jiuzhaigou National Nature Reserve [M]. Sichuan Science and Technology Press, 2004. [四川省林业科学研究院, 等. 四川九寨沟国家级自然保护区综合科学考察报告 [M]. 成都: 四川科学技术出版社, 2004.]
- [28] National Atmospheric Deposition Program (NADP). National trends network site operation manual [R/OL]. [2013 – 07 – 10]. <http://nadp.sws.uiuc.edu/lib/manuals/opman.pdf>.
- [29] QiaoXue, Xiao Weiyang, Tang Ya, et al. Contributions of local tourism and regional air pollution to atmospheric aerosols in Jiuzhaigou, Sichuan, China [J]. *China Environmental Science*, 2014, 34(1): 14 – 21 [乔雪, 肖维阳, 唐亚, 等. 旅游和区域大气污染对四川九寨沟气溶胶的贡献 [J]. *中国环境科学*, 2014, 34(1): 14 – 21]
- [30] Matsuda K, Fukuzaki N, Maeda M. A case study on estimation of dry deposition of sulfur and nitrogen compounds by inferential method [J]. *Water, Air & Soil Pollution*, 2001, 130(1): 553 – 558
- [31] Zhang L. A size-segregated particle dry deposition scheme for an atmospheric aerosol module [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35(3): 549 – 560
- [32] Zhang L. Characterization of the size-segregated water-soluble inorganic ions at eight Canadian rural sites [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, 8(23): 7133 – 7151
- [33] Zhang L. Dry deposition of individual nitrogen species at eight Canadian rural sites [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2009, 114(D2), D02301, doi: 10.1029/2008JD010640
- [34] Anderson K A, Downing J A. Dry and wet atmospheric deposition of nitrogen, phosphorus and silicon in an agricultural region [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2006, (176): 351 – 371
- [35] National Environmental Protection Bureau of China. Water and wastewater monitoring and analysis methods [M]. Beijing: China Environment Science Press, 2002. [国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.]
- [36] Newman E I. Phosphorus inputs to terrestrial ecosystems [J]. *Journal of Ecology*, 1995, 83(4): 713 – 736
- [37] Redfield G W. Atmospheric deposition of phosphorus to the Everglades: concepts, constraints, and published deposition rates for ecosystem management [J]. *The Scientific World Journal*, 2002, 2: 1843 – 1873
- [38] Acid Deposition Monitoring Network in East Asia (EANET). Data Report 2010 [R/OL]. [2013 – 07 – 10]. <http://www.eanet.asia/product/datarep/datarep10/datarep10.pdf>.
- [39] NADP. National Trend Network (NTN) data [DB/OL]. [2013 – 07 – 10]. <http://nadp.sws.uiuc.edu/data/ntndata.aspx>.
- [40] Qiao Xue. The impacts of regional air pollution on the World Natural Heritage site, Jiuzhaigou National Nature Reserve, southwestern China [D]. Chengdu: Sichuan University, 2012. [乔雪. 世界自然遗产地九寨沟对区域大气污染的响应研究 [D]. 成都: 四川大学, 2012.]
- [41] Chen Pan. The water chemistry and source of nitrate and sulfate in the World Natural Heritage site, Jiuzhaigou National Reserve, southwestern China [D]. Chengdu: Sichuan University, 2013. [陈盼. 九寨沟流域水化学分析及 N、S 来源辨别 [D]. 成都: 四川大学, 2013.]
- [42] Pardo L H, Fenn M E, Goodale C L, et al. Effects of nitrogen deposition and empirical nitrogen critical loads for ecoregions of the United States [J]. *Ecological Applications*, 2011, 21(8): 3049 – 3082
- [43] Ye Xuemei, Hao Jiming, Duan Lei, et al. On critical loads of nutrient nitrogen for some major lakes in China [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2002, 24(1): 54 – 58 [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]
- [44] National Park Service. Evaluation of the Sensitivity of Inventory and Monitoring National Parks to Nutrient Enrichment Effects from Atmospheric Nitrogen Deposition [R/OL]. [2013 – 07 – 1]. http://www.nature.nps.gov/air/Pubs/pdf/n-sensitivity/sfan_n_sensitivity_2011-02.pdf.
- [45] Skjelkvåle B L, Wright R F. Mountain lakes: sensitivity to acid deposition and global climate change [J]. *Ambio*, 1998, 27(4): 280 – 286
- [46] Wolfe A P, Baron J S, Cornett R J. Anthropogenic nitrogen deposition induces rapid ecological changes in alpine lakes of the Colorado Front Range (USA) [J]. *Journal of Paleolimnology*, 2001, 25(1): 1 – 7
- [47] Baron J S, Driscoll C T, Stoddard J L, et al. Empirical critical loads of atmospheric nitrogen deposition for nutrient enrichment and acidification of sensitive US lakes [J]. *Bio Science*, 2011, 61(8): 602 – 613
- [48] National Environmental Protection Bureau of China, and General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of China. Environmental quality standards for surface water (GB 3838 – 2002) [S/OL]. [2013 – 09 – 10]. http://kjs.mep.gov.cn/hjbhbz/bzwb/shjbh/shjzlbz/200206/t20020601_66497.htm. [国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. 地表水环境质量标准 (GB 3838 – 2002) [S/OL]. [2013 – 09 – 10]. http://kjs.mep.gov.cn/hjbhbz/bzwb/shjbh/shjzlbz/200206/t20020601_66497.htm.]
- [49] Jiang Qian. Response of the water system in Karst regions to environmental changes and its sources or sinks for atmospheric CO₂: thermodynamic approach [D]. Guiyang: the state key laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2006. [蒋倩. 岩溶水对不同环境的响应以及其与大气 CO₂ 源汇的关系 [D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2006.]

The Fluxes and Possible Aquatic Impacts of Atmospheric Nitrogen, Sulfur and Phosphorous Deposition in Jiuzhaigou

QIAO Xue¹, JIANG Lijun², TANG Ya¹, XIONG Feng, DU Jie², XIAO Weiyang¹

(1. College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. Jiuzhaigou Administration Bureau, Jiuzhaigou 623407, China)

Abstract: In order to understand sulfur (S), nitrogen (N) and phosphorous (P) deposition and its possible aquatic impacts in Jiuzhaigou, Sichuan, China, we monitored: (1) wet and dry deposition at Long Lake (LL) from 2010 to 2011 and (2) bulk deposition at Jiuzhaigou Bureau (JB) and Rize from 2011 to 2012. LL and JB are located in the tourism region and Rize is a background site. The results show that annual fluxes of SO_4^{2-} and total inorganic nitrogen (TIN) were $8.67 \text{ kg S ha}^{-1}$ and $3.04 \text{ kg N ha}^{-1}$, respectively, with most from anthropogenic sources. Bulk deposition fluxes of total nitrogen (TN), total dissolved nitrogen (TDN), total phosphorous (TP) and total dissolved phosphorus (TDP) were similar between JB and Rize, implying that bulk deposition of TN, TDN, TP and TDP at the two sites was mainly affected by regional emissions rather than local tourist activities. Supported by other studies, we find that: (1) TN flux may have exceeded N critical load for local aquatic ecosystems and (2) acid rain mainly caused by high sulfur deposition may place tufa scenery at degradation risk. To develop effective measures to protect Jiuzhaigou, we call for further studies to better quantify the sources and aquatic impacts of sulfur and nitrogen deposition in Jiuzhaigou.

Key words: Acid deposition; wet deposition; dry deposition; bulk deposition; National Nature Reserve