

# 大气海洋物质交换中的铁硫耦合反馈机制

庄国顺 郭敬华 袁蕙 张兴赢

(北京师范大学大气环境研究中心, 北京 100875. E-mail: gzhuang@bnu.edu.cn)

**摘要** 海洋表层水中的铁已被证明为某些大洋海区表层水生产力的限制因素。1992 年我们报道了在远洋气溶胶中检测到二价铁  $\text{Fe}(\text{II})$ , 提出了大气海洋物质交换中的铁硫耦合反馈机制的假设。最近在中国的沙尘暴样品中检测到了相当数量的  $\text{Fe}(\text{II})$ , 其浓度高达  $1.8\text{--}4.3 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , 占总铁的  $1.4\%\text{--}2.6\%$ 。气溶胶中硫和铁在沙尘暴期间表现出明显的正相关。 $\text{Fe}$ ,  $\text{Fe}(\text{II})$  和  $\text{S}$  无论在沙尘暴和非沙尘暴期间其浓度高峰均在粒径为  $1\text{--}3 \mu\text{m}$  的分级样品中。在自然光照和紫外光照条件下, 加入三价铁后四价硫的氧化速度要比不加入分别快 6.5 和 14 倍。气溶胶的  $\text{Fe}(\text{III})$  部分转化成  $\text{Fe}(\text{II})$  并产生  $\text{OH}^{\cdot}$  自由基把  $\text{S}(\text{VI})$  氧化成硫酸盐这一过程, 可贡献北太平洋中部 Midway 岛地区所产生的非海盐硫酸盐气溶胶的约  $3\%\text{--}20\%$ 。上述结果进一步支持了铁硫耦合反馈机制的假设。气溶胶中的  $\text{Fe}(\text{II})$  还原生成可为海洋表层生物吸收的  $\text{Fe}(\text{I})$ 。海洋表层的浮游生物随二价铁的增加而增加, 导致其排放物二甲基硫(DMS)的增加。DMS 的增加又导致海洋大气中  $\text{S}(\text{VI})$  及硫酸盐气溶胶的增加, 从而又导致生物必需的二价铁的增加。如此反复循环不已。大气和海洋中的这一铁硫循环耦合反馈机制可能直接影响了全球气候变化。

**关键词** 气溶胶 铁硫耦合 铁限制假说 沙尘暴 海气交换

海洋表层水中的铁是某些大洋海区表层水初级生产力的限制因素<sup>[1~5]</sup>。海洋生物可利用的铁与海洋吸收二氧化碳的能力...进而与全球温室效应直接有关<sup>[6~11]</sup>。最近的研究表明海水中的可溶性铁与海洋的固氮能力亦密切相关<sup>[12~17]</sup>。研究何种形态的铁可被海洋生物所利用至关重要, 但至今并无定论<sup>[18,19]</sup>。一般认为只有可溶于水的铁才能为浮游生物所吸收。庄国顺等<sup>[20]</sup>直接测定了北太平洋气溶胶样品中的铁在该地区海水中的可溶性(指实验上可通过  $0.4 \mu\text{m}$  Nuclepore 滤膜的部分), 发现大气中的铁在海水中的溶解亦有“饱和度”( $10\text{--}17 \text{ nmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ )的限制, 不过当海水中总铁浓度很低时( $< 2 \text{ nmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), 尽管三价铁在海水中的溶解度极低, 仍有约 50% 的气溶胶铁可溶于海水。据此推断海水中 99% 以上的可被生物利用的铁来自于气溶胶在海洋中的沉降。不过, 此处的“可溶性”并非分子水平的“溶解度”。Behra 等人<sup>[21]</sup>报道了在瑞士 Zurich 收集的 pH 值为 3~7 的雾样中,  $\text{Fe}(\text{II})$  占总铁的 20%~90%。庄国顺等<sup>[22]</sup>检测到北太平洋地区的远洋气溶胶中  $\text{Fe}(\text{II})$  占总铁的  $56\% \pm 32\%$ , 在大西洋 Barbados 岛的样品中占  $49\% \pm 15\%$ 。引起广泛兴趣的不仅在于长距离传输而来的陆地沙尘即矿物气溶胶是许多海区铁的主要来源和海洋生产力的限制因素<sup>[23~27]</sup>, 而且在于气溶胶中  $\text{Fe}(\text{III})$  的光解是云、雾及雨水中产生  $\text{OH}^{\cdot}$  自由基的重要来源<sup>[28]</sup>。 $\text{Fe}(\text{III})$  光解产生的  $\text{OH}^{\cdot}$  自由基是大气中低价含硫化合物如二甲基硫(DMS)变成  $\text{S}(\text{VI})$  和  $\text{SO}_2$  生成硫酸盐的主要氧化剂。于是同是生物体重要成分的铁和硫在大气中借着  $\text{OH}^{\cdot}$  自由基又紧密相关。庄国顺等基于发现了海洋气溶胶中相当比例的二价铁, 提出大

气海洋物质交换中的铁硫耦合反馈机制的假设<sup>[22]</sup>, 引起国际上的广泛注意<sup>[29,30]</sup>。许多大洋海区的人工加铁实验证实了大气中的铁对海洋初级生产力的限制和决定性作用<sup>[31~35]</sup>。生态体系尺度的现场海区实验证实了海洋浮游生物排出的二甲基硫对添加生物可利用铁的直接响应<sup>[36]</sup>。这些中...大尺度的现场实验结果提供了铁硫耦合反馈机制假设的论据。本文报道对源于亚洲沙漠或干旱/半干旱地区, 最后传输到太平洋的沙尘暴气溶胶中铁和硫的组成...化学价态及相互关系的研究结果以及实验室模拟铁在大气中  $\text{S}(\text{VI})$  氧化过程的重要作用, 从而进一步阐明大气和海洋中可能存在的铁硫耦合反馈机制。

## 1 实验

(i) 采样。用北京地质仪器厂和北京迪克机电技术有限公司生产的(TSP/PM10/PM2.5)-2 型颗粒物采样器采集 TSP, PM10 和 PM2.5 样品。用美国 Anderson 公司生产的九级分级采样器采集粒径分布样品。采样点设在北京师范大学科技楼 12 层(高约 40 m)。采用英国 Whatman 公司生产的 Whatman41 滤膜。从 2000 年~2002 年连续 3 年每年 2 月~5 月沙尘暴季节采集 TSP, PM10, PM2.5 和粒径分布样品。采集完后的样品立即放入聚四氟乙烯塑料袋密封。用 Sartorius 2004MP 型十万分之一电子天平在恒温恒湿条件下称量后把样品放入冰箱保存。所有工作流程均严格进行质量控制, 保证样品不受任何污染。

(ii) 化学分析。(1) ICP 元素分析: 采用法国 JOBIN-YVON 公司的 ULTIMA 型电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-AES)分析包括 Fe 和 S 在内的 23 种元

素。具体分析过程见文献[37]。(2) 离子分析: 采用美国 Dionex 600 型离子色谱仪(包括 Ion Pac-AS11 型分离柱和 Ion Pac-AG11 型保护柱, ASRS 自身再生抑制器, ED50 电导检测器, GP50 梯度泵, Peaknet 6 软件)。分析包括  $\text{SO}_4^{2-}$  在内的 16 个阴、阳离子和有机酸离子。滤膜样品经 KQ-50B 型超声波清洗器(昆山市超声波仪器有限公司)振荡洗提, 再经  $0.45 \mu\text{m}$  微孔滤膜(25 mm, 北京化工学校附属工厂)过滤, 由聚丙烯无菌注射器注入色谱系统。(3)  $\text{Fe}(\text{II})$  分析: 利用我们发展的 HPLC 方法测量气溶胶和雨水中的  $\text{Fe}(\text{II})$ <sup>[38]</sup>。用美国 Waters 510 高效液相色谱, Waters 490E UV/Vis 可编程多波长检测器, Phenomenex 250  $\times$  4.6 mm ODS 色谱柱。此方法利用有机试剂 Ferrozin 络合  $\text{Fe}(\text{II})$  形成有色络合物, 再用 HPLC 分离并检测此络合物。

## 2 结果与讨论

### 2.1 黄土—西安城市气溶胶及远洋气溶胶中的 $\text{Fe}(\text{II})$

表 1 列出了  $\text{Fe}(\text{II})$  在不同样品中占总铁含量的百分比。其中有中国黄土高原地区的洛川( $35.5^\circ\text{N}, 109^\circ\text{E}$ )采集的黄土样品, 中国中部地区接近黄土高原的西安( $34^\circ\text{N}, 109^\circ\text{E}$ )的城市气溶胶样品, 4 个北太平洋中的岛屿(Midway, Oahu, Enewetak, Fanning), 和在大西洋的 Barbados 岛的气溶胶样品。北太平洋气溶胶样品中总铁含量 T(Fe) 为  $0.010\sim0.15 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $\text{Fe}(\text{II})$  占 T(Fe) 高达  $11\%\sim100\%$ , 体积权重平均为  $56\% \pm 32\%$ 。Barbados 样品 T(Fe) 为  $0.6\sim5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $\text{Fe}(\text{II})$  占 T(Fe) 的  $49\% \pm 15\%$ 。尽管 Barbados 的一些样品中  $\text{Fe}(\text{II})$  所占的百分比小于 10%, 但  $\text{Fe}(\text{II})$  浓度范围为  $28\sim150 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ , 此值与北太平洋样品中  $\text{Fe}(\text{II})$  的浓度范围  $5\sim135 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$  相似。西安气溶胶样品中  $\text{Fe}(\text{II})$  占总铁  $4\%\sim11\%$ , 体积权重平均为  $5\% \pm 3\%$ 。黄土样品中  $\text{Fe}(\text{II})$  占总铁仅  $0.4\% \pm 0.3\%$ 。气溶胶从亚洲中部到北太平洋中部长达 1 万多公里的长距离传输中,  $\text{Fe}(\text{II})$  占总铁的比例从在黄土样品中的不到 1% 到海洋气溶胶样品中的大于 50%。此外, 北太平洋海洋气溶胶的 Fe 在酸化( $\text{pH} = 2.0\sim5.6$ )水中的“可溶性”(指可通过  $0.4 \mu\text{m}$  Nuclepore 滤膜的部分)比黄土样品高出 5~17 倍<sup>[39]</sup>。

表 1 在不同样品中的  $\text{Fe}(\text{II})$  占总铁含量的百分比

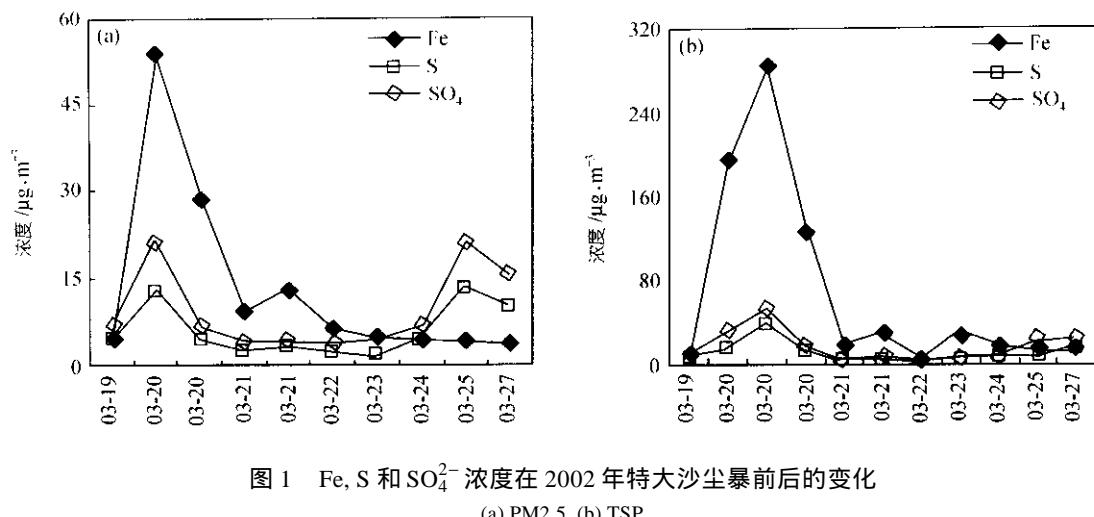
样品类型	$\text{Fe}(\text{II})/\%$	文献
中国黄土	$0.4 \pm 0.3$	[22]
西安气溶胶	$5 \pm 3$	[22]
太平洋气溶胶	$56 \pm 32$	[22]
北京非沙尘暴气溶胶	约 0.7	[37]
北京沙尘暴气溶胶	$1.4\sim2.6$	[37]

### 2.2 沙尘暴气溶胶中的 $\text{Fe}(\text{II})$

2000 年 4 月 6 日, 北京地区发生了前 10 年间最大的一次沙尘暴, 强劲的西北风以  $18 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  的风速把高达约  $6000 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  的沙尘从蒙古和内蒙古地区推向北京。在北京收集的沙尘暴样品中检测到高达  $1.8\sim4.3 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  的  $\text{Fe}(\text{II})$ , 占总铁量的  $1.4\%\sim2.6\%$ , 而在非沙尘暴期间收集的样品中  $\text{Fe}(\text{II})$  占总铁的 0.7% (见表 1)。从沙尘暴源区到北京仅几个小时行程,  $\text{Fe}(\text{II})$  从起沙前的约 0.4% 增至  $1.4\%\sim2.6\%$ , 证明了  $\text{Fe}(\text{II})$  产生于沙尘暴长距离传输期间。

### 2.3 沙尘暴气溶胶中 Fe 和 S 的正相关

2002 年 3 月 20 日到 21 日一次特大沙尘暴再次袭击北京, 期间总颗粒物(TSP)高达  $11000 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , 细颗粒物 PM2.5 高达  $1393 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , 按 12 h 平均 PM2.5 占 TSP 31%。其中铁在 TSP 中为  $286 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , 在 PM2.5 中为  $54 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。经水洗提的沙尘可溶于水部分的硫酸根离子  $\text{SO}_4^{2-}$  在 TSP 中为  $54.2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , 在 PM2.5 中为  $21.5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。图 1 表明了无论是沙尘暴气溶胶 TSP 还是 PM2.5 中, Fe, S 以及可溶于水部分的  $\text{SO}_4^{2-}$  离子在沙尘暴期间存在着明显的正相关。值得注意的是沙尘暴过后几天后气溶胶尤其是细颗粒物 PM2.5 中的  $\text{SO}_4^{2-}$  和 S 的浓度是沙尘暴刚结束当天浓度的 3~5 倍(见图 1(a))。在 2000 年~2001 年和 2002 年的沙尘暴及其后续期间亦观测到同样的变化趋势。这一证据表明在长距离的传输过程中大量沙尘(尤其是 PM2.5 细颗粒物)与途中的污染物气溶胶进行颗粒物内或颗粒物间的混合, 导致了  $\text{SO}_4^{2-}$  和 S 的浓度的升高。一个可能的解释是矿物气溶胶表面固有的碱

图1 Fe, S 和  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度在 2002 年特大沙尘暴前后的变化

(a) PM2.5, (b) TSP

性特征(如高含量钙化合物)有利于对酸性气体  $\text{SO}_2$  的吸收, 加之细颗粒物的大表面积为固气异相反应提供更多的反应机会, 同时矿物气溶胶含有大量的铁锰氧化物(如  $\text{Fe}(\text{II})$ )催化氧化或经由光解产生  $\text{OH}^-$  自由基进而氧化四价硫  $\text{S}(\text{V})$  生成硫酸盐颗粒物, 进而强烈地促进  $\text{S}(\text{V})$  的异相氧化导致  $\text{SO}_4^{2-}$  和 S 的浓度的升高。

#### 2.4 Fe, $\text{Fe}(\text{I})$ 和 S 在气溶胶中的粒径分布

图2描述了 Fe,  $\text{Fe}(\text{I})$  和 S 在沙尘暴和非沙尘暴期间气溶胶样品中的粒径分布。相应于美国 Anderson 公司的九级粒径分布采样器的粒径范围分别是 0~0.4, 0.4~0.7, 0.7~1.1, 1.1~2.1, 2.1~3.3, 3.3~4.7, 4.7~5.8, 5.8~9.0 和 >9  $\mu\text{m}$ 。图2(a)和(b)分别为  $\text{Fe}(\text{I})$  在非沙尘暴和沙尘暴气溶胶中的粒径分布。在常日气溶胶中  $\text{Fe}(\text{I})$  在 1~3  $\mu\text{m}$  处有一显著高峰。在 2000 年沙尘暴气溶胶中  $\text{Fe}(\text{I})$  同样在 1~3  $\mu\text{m}$  处有一高峰, 同时在 >9  $\mu\text{m}$  处有一更显著高峰, 显然是沙尘源区的大量  $\text{Fe}(\text{II})$  在沙尘暴传输途中被还原所生成的  $\text{Fe}(\text{I})$ 。图2(c)和(d)分别显示 Fe 和 S 在沙尘暴气溶胶中相似的粒径分布, 且与  $\text{Fe}(\text{I})$  一样在 1~3  $\mu\text{m}$  处有一显著高峰, 而在 >9  $\mu\text{m}$  处也有一更显著高峰。这一吻合无疑在某种程度上支持了关于 Fe 和 S 在气溶胶中相关耦合的假设。

#### 2.5 三价铁 $\text{Fe}(\text{III})$ 对 $\text{S}(\text{V})$ 在光照下液相氧化的影响

实验室模拟了  $\text{S}(\text{V})$ , 主要是  $\text{SO}_2$ , 在自然光照和紫外光照射条件下的氧化反应(恒温( $27 \pm 1^\circ\text{C}$ ))。根据北京雨水中铁的典型浓度值配制了初始浓度为

5  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{Fe}(\text{III})$  溶液。从图3(a)可见在自然光( $1500 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ )条件下,  $\text{S}(\text{V})$  的初始浓度为  $10.4 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ , 13 min 以后降到  $5.8 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。而在加入  $\text{Fe}(\text{III})$  以后, 仅用 2 min  $\text{S}(\text{V})$  就从  $9.3 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  降到  $5.8 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。在紫外光照射( $1800 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ )条件下,  $\text{S}(\text{V})$  的初始浓度为  $14 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ , 55 min 后降到  $4.2 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ , 而同样初始浓度的  $\text{S}(\text{V})$  加入  $\text{Fe}(\text{III})$  以后, 仅过了 4 min 就降到  $4 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。实验结果表明加入  $\text{Fe}(\text{III})$  后在自然光和紫外光条件下  $\text{S}(\text{V})$  的氧化速率比没加入前分别增加了 6.5 和 14 倍, 有力地证明了  $\text{Fe}(\text{III})$  能够通过催化或光化学氧化反应大大加速  $\text{S}(\text{V})$  的氧化。

#### 2.6 $\text{Fe}(\text{I})$ 产生于气溶胶长距离传输过程

北京的沙尘暴中有相当数量的  $\text{Fe}(\text{I})$ , 而在沙尘暴源头采集的黄土和小沙子样品中  $\text{Fe}(\text{I})$  的含量很低, 说明了  $\text{Fe}(\text{I})$  是在从源头地区经过长距离传输到北京的途中产生的。不过, 在 1 万多公里以外的北太平洋上空的海洋气溶胶中的  $\text{Fe}(\text{I})$  究竟来自于源头地区的黄土和小沙, 抑或是其传输过程中转化而成? 可用 Pb 作为参比元素来解答这一问题。北太平洋的 Pb 来源于亚洲大陆的人为源, 主要存在于亚微米级细颗粒物中。在北京, Pb 的浓度值在几十到几百纳克每立方米<sup>[37]</sup>, 而太平洋中部的 Pb 的平均浓度值从瓦胡岛(Oahu)的  $2 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  到北纬  $20^\circ \sim 50^\circ$  地区的  $0.33 \sim 1.1 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ <sup>[22]</sup>。细颗粒物的代表物 Pb 从中国城市地区长距离传输到北太平洋地区的过程中减少为

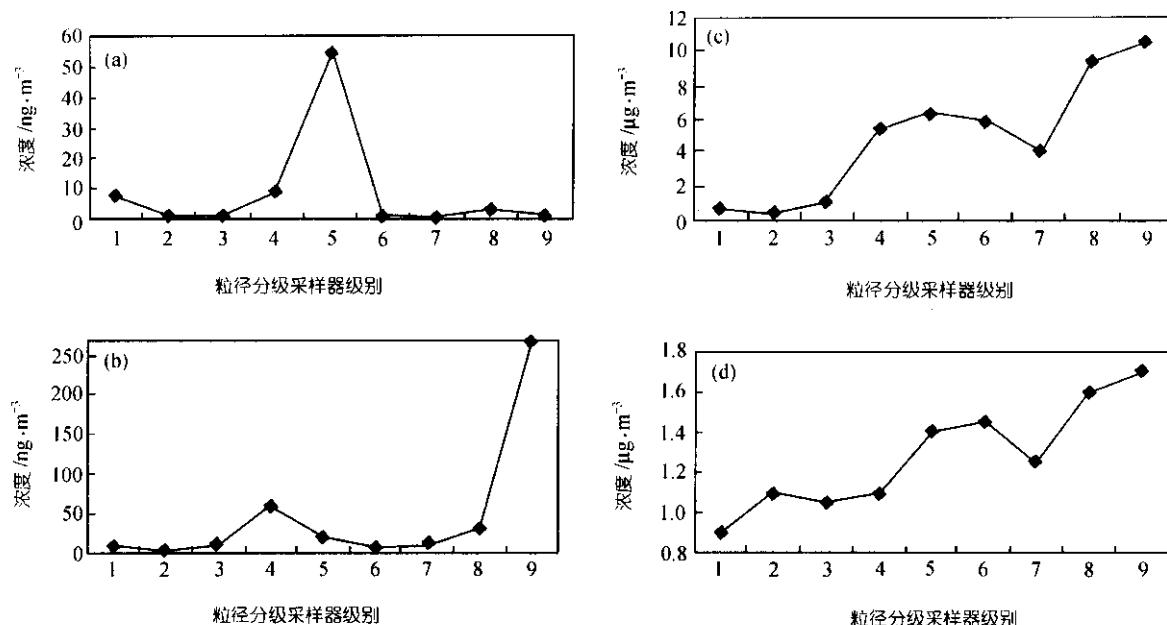


图 2 Fe, Fe(II) 和 S 在气溶胶中的粒径分布

(a) Fe(II) 在常日(2000-07-27)气溶胶中的分布, (b) Fe(II) 在沙尘暴(2000-04-06)颗粒物中的分布,  
 (c) Fe 在沙尘暴(2000-04-06)颗粒物中的分布,  
 (d) S 在沙尘暴(2000-04-06)颗粒物中的分布

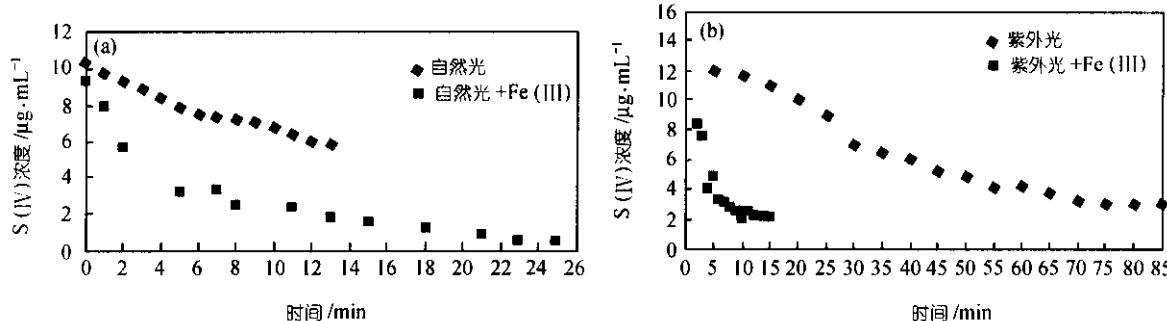
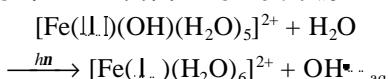


图 3 Fe(II) 对 S(VI) 在光照下液相氧化的影响

(a) 自然光, (b) 紫外光

不到源区的百分之一, 表明即使在源头地区所有的 Fe(II) 都存在于细颗粒物中, 也只有很小的一部分能传输到远郊海洋地区。而海洋气溶胶中的 Fe(II)(在 Oahu 为 15~56 ng·m⁻³, 在 Midway 为 16~135 ng·m⁻³) 与西安城市气溶胶中 Fe(II) 的浓度(120~210 ng·m⁻³) 很接近。这就证明了海洋气溶胶中的 Fe(II) 绝大部分是来自亚洲大陆的沙尘气溶胶在其长距离的传输过程中由 Fe(III) 还原转化生成。

Faust 等人<sup>[28]</sup>认为 Fe(III) 的光还原反应是云层、雾水和雨水中 OH· 自由基的主要来源:



他们测定了此光解反应在波长为 313 nm 时的量子效率为 0.14±0.04, 此值是早先较为保守的估计值 0.02 的 7 倍。此光解反应可能就是远洋气溶胶中产生 Fe(II) 的关键反应。Fe(III) 与氢氧根在水中的络合物的存在形式与 pH 直接有关。在 pH 约 2.5~5 时,  $[\text{Fe(III)}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  是主要存在形式, 而在 pH < 2.5 时,  $[\text{Fe(III)}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  是主要存在形式。雨水中的 pH 值一般是 3.5~5.5, 而在非城市地区的云滴 pH 的典型值是约 3.5<sup>[30]</sup> 或更低一点。但海洋气溶胶因其周围相对湿度较高其表层水溶液的 pH 可低至 1.0<sup>[40]</sup>。大气中  $[\text{Fe(III)}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  离子因其吸收光谱和太阳光波段没有明显的重叠, 其光解反应不是 OH· 自由基

的主要来源。如果气溶胶在长距离传输中不经过云层，那么产生  $\text{Fe}(\text{II})$  的主要络合离子是  $[\text{Fe}(\text{III})\text{-}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ，因而产生的  $\text{Fe}(\text{II})$  将会很少。这意味着在传输过程中经过云层和雨水冲刷的颗粒物所含的  $\text{Fe}(\text{II})$  要比不经过云层的高，这可能解释了为什么在远洋气溶胶中  $\text{Fe}(\text{II})$  占总铁的比例有一较宽的范围。

## 2.7 大气和海洋中的铁硫耦合反馈机制

Charlson 等人<sup>[41]</sup>提出海洋中排放的二甲基硫(DMS)在大气中被氧化成硫酸盐并成为云凝结核，从而可能形成一个影响全球气候的正反馈系统。此反馈系统的重要一步是四价硫  $\text{S}(\text{V})$  异相氧化成硫酸

盐，而这一步和  $\text{Fe}(\text{III})$  的还原产生  $\text{OH}^{\cdot}$  自由基密切相关。在 Midway 地区非海盐硫酸盐气溶胶的平均浓度约为  $5.5 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ <sup>[42]</sup>，而在 Midway 气溶胶中  $\text{Fe}(\text{II})$  的浓度约为  $0.3\text{~}2.3 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ <sup>[39]</sup>。如果大气中  $\text{Fe}(\text{III})$   $\text{Fe}(\text{II})$  的还原转化经由产生  $\text{OH}^{\cdot}$  自由基把  $\text{S}(\text{V})$   $\text{S}(\text{I})$  氧化，那么在 Midway 地区经由气溶胶的  $\text{Fe}(\text{III})$   $\text{Fe}(\text{II})$  的还原转化所产生的非海盐硫酸盐气溶胶将约占其总量的 3%~20%。因此，远洋气溶胶中的 Fe 可能涉及了两个重要环境过程：第一，在长距离传输过程中转化产生了可溶的  $\text{Fe}(\text{II})$  便于远洋海水表层浮游生物的利用。由于铁是某些地区的限制

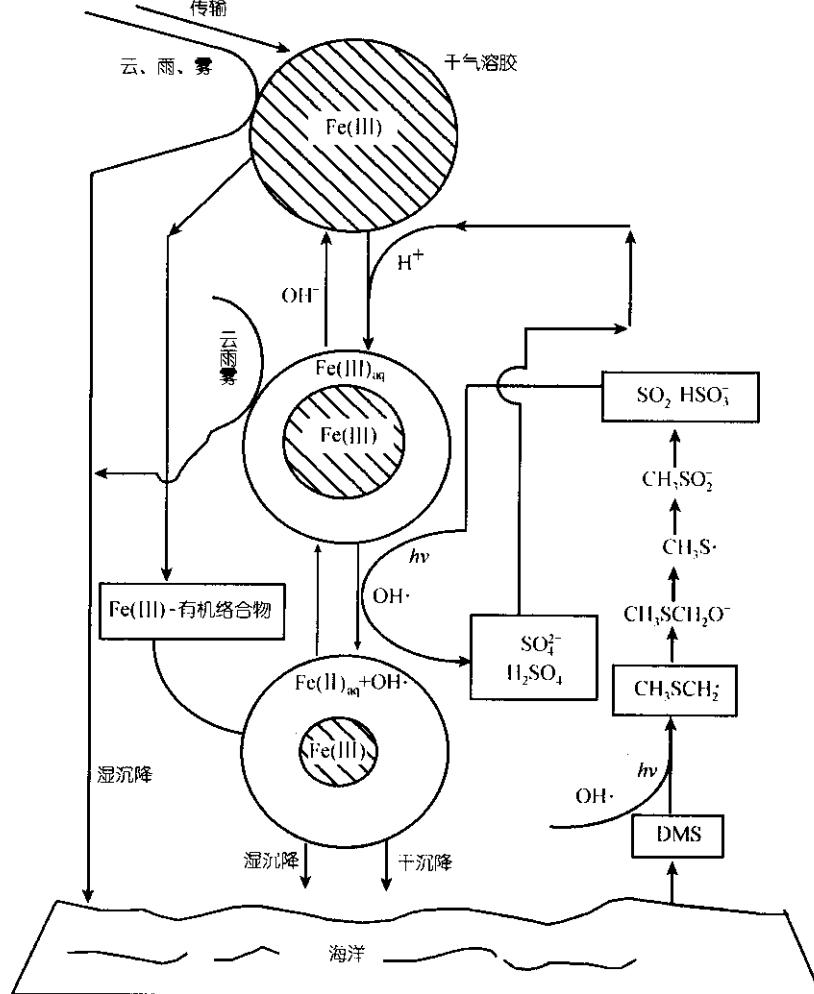


图 4 大气和海洋中的铁硫耦合反馈机制

营养元素,  $\text{Fe}(\text{II})$  的增加直接影响 DMS 的生产力。第二，大气中  $\text{Fe}(\text{III})$  的光还原反应可能是大气中关键氧化剂即  $\text{OH}^{\cdot}$  自由基的重要来源，而  $\text{OH}^{\cdot}$  自由基对低价硫的氧化过程起重要作用。因此，在大气和海洋的物质交换过程中存在着与产生  $\text{Fe}(\text{II})$  和  $\text{OH}^{\cdot}$  自由基有关的两个潜在的正反馈机制。

由基有关的两个潜在的正反馈机制。大气中的沙尘提供的  $\text{Fe}(\text{III})$  被还原产生了  $\text{OH}^{\cdot}$  自由基和  $\text{Fe}(\text{II})$ 。更多的  $\text{Fe}(\text{II})$  将导致在海洋中产生更多的 DMS，而 DMS 的增加将产生更多的  $\text{SO}_2$  和酸性的硫酸盐。同时更多的  $\text{OH}^{\cdot}$  自由基又会氧化低价硫而产生更多的硫酸

盐, 酸性的硫酸盐可导致产生更多可溶性  $\text{Fe}(\text{II})$ , 两个反馈机制结果带来了更多的  $\text{Fe}(\text{I}_{\cdot})$  和  $\text{OH}^{\cdot}$  自由基, 如此反复循环不已。这一反馈体系可能影响到一些海洋地区的生物生产力以及气候的变化。图 4 展示了气溶胶中的铁和硫在长距离传输并最终沉降于大洋中的循环过程中的相互耦合反馈转化机制。

### 3 初步结论

(1) 无论沙尘暴还是非沙尘暴期间的气溶胶在其长距离的传输过程中都产生了相当数量的  $\text{Fe}(\text{I}_{\cdot})$ 。

(2) 铁和硫在大气和海洋中紧密相关。

(3) 铁和硫都是生物体的重要组成元素, 二者经由  $\text{OH}^{\cdot}$  自由基相互耦合转化, 可能在大气和海洋之间形成了一个对全球生态和气候有重大影响的产生非海盐硫酸盐气溶胶的正反馈体系。

致谢 本工作为国家自然科学基金重点项目(批准号: 29837190, 20077004)和北京市自然科学基金重点项目(批准号: 8991002)。

### 参 考 文 献

- 1 Martin J H, Fitzwater S E. Iron deficiency limits phytoplankton growth in the North-east Pacific subarctic. *Nature*, 1988, 321: 341~343
- 2 Martin J H, Gordon R M, Fitzwater S E. Iron in antarctic waters. *Nature*, 1990, 345: 156~158
- 3 Martin J H. Iron as a limiting factor in oceanic productivity. *Environmental Science Research*, 1992, 43: 123~137
- 4 Martin J H, Coale K H, Johnson K S, et al. Testing the iron hypothesis in ecosystems of the equatorial Pacific Ocean. *Nature*, 1994, 371(6493): 123~129
- 5 Watson A J. Iron limitation in the oceans. IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, 2001, 7(Biogeochemistry of Iron in Seawater): 9~39
- 6 Ridgwell A J, Maslin M A, Watson A J. Reduced effectiveness of terrestrial carbon sequestration due to an antagonistic response of ocean productivity. *Geophysical Research Letters*, 2002, 29(6): 19/1~19/4
- 7 Lefevre N, Watson A J. Modeling the geochemical cycle of iron in the oceans and its impact on atmospheric  $\text{CO}_2$  concentrations. *Global Biogeochemical Cycles*, 1999, 13(3): 727~736
- 8 Watson A J. Iron in the oceans: influences on biology, geochemistry and climate. *Progress in Environmental Science*, 1999, 1(4): 345~370
- 9 Watson A J, Bakker D C, Ridgwell A J, et al. Effect of iron supply on Southern Ocean  $\text{CO}_2$  uptake and implications for glacial atmospheric  $\text{CO}_2$ . *Nature*, 2000, 407(6805): 730~733
- 10 Cooper D J, Watson A J, Nightingale P D. Large decrease in ocean-surface  $\text{CO}_2$  fugacity in response to in situ iron fertilization. *Nature*, 1996, 383(6600): 511~513
- 11 Watson A J, Law C S, VanScoc K A, et al. Minimal effect of iron fertilization on sea-surface carbon dioxide concentrations. *Nature*, 1994, 371(6493): 143~145
- 12 Chu S, Elliott S, Maltrud M E. Global eddy permitting simulations of surface ocean nitrogen, iron, sulfur cycling. *Chemosphere*, 2003, 50(2): 223~235
- 13 Ganeshram R S, Pedersen T F, Calvert S E, et al. Reduced nitrogen fixation in the glacial ocean inferred from changes in marine nitrogen and phosphorus inventories. *Nature*, 2002, 415(6868): 156~159
- 14 Milligan A J, Harrison P J. Effects of non-steady-state iron limitation on nitrogen assimilatory enzymes in the marine diatom *Thalassiosira weissflogii* (Bacillariophyceae). *Journal of Phycology*, 2000, 36(1): 78~86
- 15 Berman-Frank I, Cullen J T, Shaked Y, et al. Iron availability, cellular iron quotas, and nitrogen fixation in *Trichodesmium*. *Limnology and Oceanography*, 2001, 46(6): 1249~1260
- 16 Cullen J J. Oceanography: Iron, nitrogen and phosphorus in the ocean. *Nature*, 1999, 402(6760): 372
- 17 Lenes J M, Darrow B P, Cattrall C, et al. Iron fertilization and the *Trichodesmium* response on the West Florida shelf. *Limnology and Oceanography*, 2001, 46(6): 1261~1277
- 18 Hutchins D A, Witter A E, Butler A, et al. Competition among marine phytoplankton for different chelated iron species. *Nature*, 1999, 400(6747): 858~861
- 19 Guan L L, Sera Y, Adachi K, et al. Isolation and evaluation of nonsiderophore cyclic peptides from marine sponge. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 2001, 283(4): 976~981
- 20 Zhuang G, Duce R A, Kester D R. The dissolution of atmospheric iron in the surface seawater of the open ocean. *J Geophys Res*, 1990, 95: 16207~16216
- 21 Behra P, Sigg L. Evidence for redox cycling of iron in atmospheric water droplets. *Nature*, 1990, 344: 419~421
- 22 Zhuang G, Yi Z, Duce R A. Link between iron and sulfur suggested by the detection of  $\text{Fe}(\text{II})$  in remote marine aerosols. *Nature*, 1992, 355: 537~539
- 23 Saydam A C, Senyuva H Z. Deserts: Can they be the potential suppliers of bioavailable iron? *Geophysical Research Letters*, 2002, 29(11): 19/1~19/3
- 24 Jickells T D, Spokes L J. IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, 2001, 7(Biogeochemistry of Iron in Seawater): 85~121
- 25 Johnson K S. Iron supply and demand in the upper ocean: is extraterrestrial dust a significant source of bioavailable iron? *Global Biogeochemical Cycles*, 2001, 15(1): 61~63
- 26 Bishop J K B, Davis R E, Sherman J T. Robotic observations of dust storm enhancement of carbon biomass in the North Pacific.

- Science, 2002, 298(5594): 817~821
- 27 Duce R A. The impact of atmosphere nitrogen, phosphorus, and iron species on marine biological productivity. In: The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling. Dordrecht: D Reidel, 1986. 497~529
- 28 Faust B C, Hoigne J. Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in cloud, fog and rain. Atmos Environ, 1990, 24: 79~89
- 29 Uematsu M. Influence of aerosols originated from the Asian continent to the marine environment. A view from biogeochemical cycles. Environmental Science, 1999, 14(3): 209~213
- 30 Warneke P. Chemistry of the Natural Atmosphere. 2nd ed. New York: Academic Press, 2000. 499~502
- 31 Coale K H, Johnson K S, Fitzwater S E, et al. A massive phytoplankton bloom induced by an ecosystem-scale iron fertilization experiment in the equatorial Pacific Ocean. Nature, 1996, 383(6600): 495~501
- 32 Abraham E R, Law C S, Boyd P W, et al. Importance of stirring in the development of an iron-fertilized phytoplankton bloom. Nature, 2000, 407(6805): 727~730
- 33 Boyd P W, Watson A J, Law C S, et al. A mesoscale phytoplankton bloom in the polar Southern Ocean stimulated by iron fertilization. Nature, 2000, 407(6805): 695~702
- 34 Gervais F, Riebesell U, Gorbunov M Y, et al. Changes in primary productivity and chlorophyll a in response to iron fertilization in the southern polar frontal zone. Limnology and Oceanography, 2002, 47(5): 1324~1335
- 35 Hall J A, Safi K. The impact of in situ Fe fertilisation on the microbial food web in the Southern Ocean. Deep-Sea Research, Part II: Topical Studies in Oceanography, 2001, 48(11-12): 2591~2613
- 36 Turner S M, Nightingale P D, Spokes L J, et al. Increased dimethyl sulfide concentrations in sea water from in situ iron enrichment. Nature, 1996, 383(6600): 513~517
- 37 庄国顺, 郭敬华, 袁蕙, 等. 2000 年我国沙尘暴的组成、来源、粒径分布及其对全球环境的影响. 科学通报, 2001, 46(3): 191~197
- 38 Yi Z, Zhuang G, Brown P R, et al. High-performance liquid chromatographic method for the determination of ultratrace amounts of iron(II) in aerosols, rainwater, and seawater. Anal Chem, 1992, 64(22): 2826~2830
- 39 Zhuang G, Yi Z, Duce R A, et al. Chemistry of iron in marine aerosols. Global Biogeochemical Cycles, 1992, 6(2): 161~173
- 40 Zhu X, Prospero J M, Millero F J, et al. The solubility of ferric ion in marine mineral aerosol solutions at ambient relative humidities. Marine Chemistry, 1992, 38(1-2): 91~107
- 41 Charlson R J, Lovelock J E, Andreae M O, et al. A climate feedback loop of sulfate aerosols. Nature, 1987, 326: 655~661
- 42 Savoie D L, Prospero J M, Saltzman E S. Nitrate, non-sea salt sulfate and methanesulfonate over the Pacific Ocean. In: Riley J P, Chester R, Duce R A, eds. Chemical Oceanography. Vol 10. San Diego: Academic, 1989. 219~250

(2002-10-29 收稿, 2002-12-26 改修稿)

## 欢迎访问中国科学网站([scichina.com](http://www.scichina.com))

中国科学网站([scichina.com](http://www.scichina.com))是中国科学杂志社创办的, 服务于《科学通报》、《中国科学》(中、英文版)读者和作者的科学信息类网站。主要提供以下 3 方面服务:

方便、周到的全文阅读服务: [scichina.com](http://www.scichina.com) 拥有 3 种版本(简体中文版、繁体中文版、英文版), 适用于不同地区的读者, 并且使用 3 种形式出版刊物(html 格式、pdf 格式、数据库检索形式), 满足不同读者的阅读要求。

细致入微的作者投稿服务: [scichina.com](http://www.scichina.com) 提供了从模板下载到稿件状态查询等一系列服务, 形成流水线式的体系, 服务于作者。

开放、友好的信息发布服务: 用户在 [scichina.com](http://www.scichina.com) 上可以找到有关中国科学杂志社及《科学通报》、《中国科学》两刊的许多重要信息, 也可以通过客户服务程序向杂志社提出问题, 获得答案。智能化的信息发布服务把杂志社和用户紧紧地连在了一起。

[scichina.com](http://www.scichina.com) 总是不断创新, 不断进取, 力争为您更好地服务。欢迎您访问中国科学网站。