

中国海洋大学

硕士学位论文

东、黄海的大气干、湿沉降及其对海洋初级生产力的影响

姓名：姜晓璐

申请学位级别：硕士

专业：海洋化学

指导教师：刘素美

20090601

东、黄海的大气干、湿沉降及其 对海洋初级生产力的影响

摘 要

本文在胶州湾沿岸的青岛市伏龙山、黄海西北部的千里岩和东海西部的嵯洒群岛黄龙岛三个采样点采集了气溶胶和雨水样品,并对其中的有机和无机营养盐成份进行了测定。利用 NOAA HYSPIIT_4 软件,分别在不同高度对降水云团和大气气团的后向运动轨迹进行模拟,以确定降水和气溶胶颗粒的来源。对于青岛市伏龙山气溶胶样品,测定了水溶性无机营养盐(DI(NO₃+NO₂))、DINH₄、DIP、DSi)、水溶性有机营养盐(DOP、DON)和酸溶性营养盐(TI(NO₃+NO₂))、TINH₄、TIP),雨水样品测定了溶解态营养盐(DI(NO₃+NO₂))、DINH₄、DIP、DSi、DOP、DON)。对于千里岩的气溶胶和雨水样品和舟山嵯洒黄龙岛的雨水样品,测定了其中的溶解态无机营养盐(DI(NO₃+NO₂))、DINH₄、DIP、DSi)。

对伏龙山地区气溶胶的分析表明,不同季节气溶胶样品中总悬浮颗粒物的浓度(TSP)存在着显著的差异,冬季降雨量较少天气干燥,浓度为196.85 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,夏季的降雨量大,TSP的值最低为143.46 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。DI(NO₃+NO₂)和DINH₄的最低值都出现在冬春季沙尘天气,而在这一时期DIP的浓度却出现了全年最高值。2008年5月29日,青岛地区发生当年最严重的一次沙尘暴天气,DSi出现全年的最高值。这说明沙尘来源并不是气溶胶中无机氮类化合物的主要来源,但是能够对气溶胶中的含磷和硅化合物浓度产生很大的影响。伏龙山采样点不同来源的雨水样品营养盐浓度有着显著的差异,通过对后向轨迹的归类发现,青岛地区降水云团大部分来自西北和华北地区,雨水中营养盐浓度受这些地区风沙和人为污染的严重影响。尽管青岛地区属于沿海地区,但是雨水中营养盐的浓度却主要受到来自陆地的影响。

对于黄海西北部千里岩春季气溶胶,根据其不同的来源进行分类,其中陆源气溶胶样品的TSP、DI(NO₃+NO₂))、DINH₄、DIP和DSi浓度,分别是海源样品的1.6、1.7、2.2、1.2和1.2倍。说明尽管千里岩处于黄海的西北部,但是仍旧受到陆源污染物的影响,大气长距离传输是其气溶胶成分的主要影响因素。

嵯洒黄龙岛的雨水样品中DON占总溶解态氮TDN的比例平均为29%,DOP

在TDP中所占比例平均为47%。计算得出其所带来的新生产力为 $18.3\text{gCm}^{-2}\text{yr}^{-1}$ ，约为东海陆架初级生产力的13%，对东海海域的生态系统有重要的影响。

通过对东海表层海水的现场沙尘添加实验，在培养实验的初期发现叶绿素浓度不但没有明显的升高，反而有下降的趋势，但是随着培养过程的继续，添加原始沙尘的培养组叶绿素浓度有进一步升高的趋势。这说明沙尘中的各种营养盐输入对促进海水中的初级生产力做出了贡献，其对海洋初级生态系统的影响是综合的。

关键词： 大气沉降； 营养盐； 后向轨迹图； 初级生产力； 黄海； 东海

Atmospheric Dry and wet deposition of nutrient in East China Sea and Yellow Sea and it's impact on marine primary production

Abstract

Dry and wet deposition samples were collected from three sites, Qingdao, Qianliyan and Shensi, and determined their nutrient elements. Respectively, backward trajectories of raining clouds and aerosols were simulated by NOAA HYSPIIT_4 model in two heights to distinguish the different source of rainwater and aerosols. Water-soluble inorganic nutrients ($DI(NO_3+NO_2)$ 、 $DINH_4$ 、 DIP 、 DSi), Water-soluble organic nutrients (DOP 、 DON) and acid-soluble nutrients ($TI(NO_3+NO_2)$ 、 $TINH_4$ 、 TIP) were measured in aerosols samples in Qingdao, while dissolved nutrients ($DI(NO_3+NO_2)$ 、 $DINH_4$ 、 DIP 、 DSi 、 DOP 、 DON) were measured in rainwater samples. For the aerosol samples of Qianliyan and the rainwater samples of Shensi, dissolved inorganic nutrients ($DI(NO_3+NO_2)$ 、 $DINH_4$ 、 DIP 、 DSi) were measured.

For the aerosols in Qingdao, the results indicate that there were obvious seasons of differences among on the concentrations of total suspended particulate (TSP). The TSP concentration in winter was $196.85\mu g/m^3$ while it was $143.46\mu g/m^3$ in summer due to the different amount of rainfall. The concentrations of $DI(NO_3+NO_2)$ and $DINH_4$ had the lowest value during winter and spring when there were more sand duststorms, at the same time DIP level had its highest value. The most strong sand duststorm in that year was happened in 29th May 2009, in which samples DSi was the highest. This indicates that sand and dust in the air is not the main source of inorganic nitrogen compound, but it has important impact on both phosphorus and silicon compound in the aerosols. It has distinct differences among rainwater samples from different source. The rain sources were classified based on the analysis by backward trajectory, and most rain samples were found from the northwest or north. The concentration of rainwater was intensely influenced by the dust and pollution in these

area. Although Qingdao is located by the sea coast, but the concentrations of nutrients were mainly affected by continent.

Aerosol samples of Qianliyan were classified by their sources in spring, the concentrations of TSP、DI(NO₃+NO₂)、DINH₄、DIP and DSi from continental source were 1.6、1.7、2.2、1.2 and 1.2 times to the oceanic ones respectively. The long-distance transport of the continental pollution is the main influent factor on Qianliyan in spite of its location in northwest Yellow Sea.

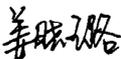
The average proportion of DON in TDN in rainwater of Shensi was 29%, the DOP in TDP was 47%. The new production was 18.3gCm⁻²yr⁻¹, representing about 13% of the annual primary production on the continental shelf of the East China Sea, which shows the important impact on the ecosystem of the East China Sea.

Based on the on-board dust incubation experiments, the concentration of Chl-a didn't increase in the first days, but later had an obvious increase tendency when dust was added. Different from the former rainwater onboard incubation experiments, the dust on-board experiments need long experiment cycle time. It indicates that the inputs of nutrients promote the marine primary production, and have a comprehensive impact on the marine ecosystem.

Keyword: Atmospheric deposition; nutrient elements; backward trajectory; primary production; East China Sea; Yellow Sea

独 创 声 明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含未获得_____（注：如没有其他需要特别声明的，本栏可空）或其他教育机构的学位或证书使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名： 签字日期：2009年6月13日

学位论文授权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权学校可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。同时授权中国科学技术信息研究所将本学位论文收录到《中国学位论文全文数据库》，并通过网络向社会公众提供信息服务。（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名：

导师签字：



签字日期：2009年6月13日

签字日期：2009年6月20日

0 前言

陆地以往的的研究当中被认为是海洋外源营养盐的主要来源，海洋中的富营养化主要由陆源的营养盐输入引起，所以富营养化一般出现在沿岸的浅海和海湾，尤其是河流入海口的海区。上世纪中叶以来的研究表明，除了河流输入，大气沉降也是陆源污染物和营养物质向海洋输送的途径之一，而其向海洋输送营养盐的重要性也越来越被人们所接受。在人类活动影响较多的近岸海区，营养盐(特别是氮)的大气输入会导致甚至加剧水体的富营养化，突发性、大量的营养盐大气输入会对浮游植物生长和组成产生重要影响，导致赤潮的发生。而在受河流影响较小的远海大洋区，浮游生物生长所需的营养物质可能主要来源于大气的干湿沉降。

黄海和东海是西太平洋最大的陆架边缘海区，渔业资源丰富。周边地区是世界上人口密度最高的地区之一，并伴随着高速的经济发展。随着沿岸各国地区经济的发展，东、黄海生态系统受到人为活动越来越大的威胁。近年来，中国沿海赤潮频繁发生，使海洋的正常生态系统遭到严重的破坏。胶州湾位于黄海西部海岸，整个海湾口窄内宽，为伸入内陆的半封闭性海湾，生态系统既受季风气候和黄海水团等自然变化的影响，同时也受到陆源物质排放、养殖活动等人类活动的影响。千里岩位于黄海中部西岸的大陆架上，海拔 93.5m，岛上没有常住居民，人为活动的直接影响较小，千里岩岛及其周围海洋系统是我国暖温地区岛屿与海洋系统较为典型的代表。嵎泗黄龙岛位于舟山市嵎泗群岛的东北部，地处长江口与东海的交汇处，属于典型的亚热带海洋性季风气候，降雨量。随着我国社会发展，人口的增多，环境问题日益突出，大气沉降中的污染物向海洋的输送，越来越受到人们的重视。

上世纪 80 年代末以来，中国海洋大学海洋生物地球化学实验室在大气对西太平洋的陆源物质输送方面做了大量研究，发现西北沙漠地区与黄海上空的气溶胶成分之间有一定的对应关系。通过对黄海和东海湿沉降的研究，发现湿沉降对低营养盐海区的生产力有重要的贡献，突发性的降水事件也与赤潮的发生有一定的联系。利用 NOAA HYSPLIT_4 软件，推算出干沉降的大气运动轨迹，从而讨论其来源的地区，进而解释气溶胶中各营养盐浓度的差异。通过对不同季节和来源的气溶胶样品进行淋溶试验，研究其形态组成的差异。通过现场培养实验，验证了降水对夏季东海氮限制海区藻类生长的刺激作用，并探讨了大气沉降在东海生物

固碳作用中的贡献。

以前的研究中，只对于沉降的运动轨迹进行了后向推测，从而得到其沉降物质的来源地区，对于湿沉降只针对其化学组分进行了研究，并没有关于其来源的推测，无法进行不同来源的雨水样品营养盐浓度差异的比对。对于干沉降的淋溶实验，也没有对不同地区的气溶胶样品的差异进行比较。

在实验室现有研究成果的基础上，本论文主要进行了以下几方面创新性的工作：①利用 NOAA HYSPLIT_4 软件，根据降水云团的运动高度，得到降水云团的运动轨迹，研究了东部沿海不同来源的雨水中的营养盐特点，并估计了湿沉降对海洋初级生产力的贡献；②通过淋溶实验，研究了不同采样点气溶胶中营养盐的形态组成；③通过现场沙尘添加培养实验，验证了陆源沙尘对夏季东海低营养盐海区藻类生长的刺激作用。希望通过以上的工作，丰富和深化对中国近海大气营养盐干湿沉降及其生物地球化学意义的认识。

论文的工作得到以下课题资助：

本文受教育部科学技术研究重点项目（108081），科技部国家重点基础研究发展计划“973”（2006CB400601）与国家自然科学基金（40876054）资助。

1 文献综述

物质由陆地向海洋的输送途径主要有河流输入、直接排放以及海气交换等。近一百多年以来,随着人类经济和社会的不断发展,大气当中的污染物日益增多。大气沉降过程作为化学物质进入海洋的重要途径之一,越来越受到人们的重视 (Anderson K.A., et al., 2006)。大气的干、湿沉降是大气化学、环境化学、生物地球化学研究的重要内容之一,对陆地和海洋的生态系统都有着极其重要的作用,在全球的物质循环中也扮演着重要的角色。在过去 30 年的研究中发现,大气向近岸海域和开阔大洋输送人为源与自然源污染物的作用十分显著。这些被输送向海洋的物质包括矿物粉尘,植物残渣,重金属,燃烧和施肥过程中产生的氮类化合物,农药以及一系列工业和人工合成的有机化合物 (Guerzoni S. et al., 1999)。

在受人类影响比较突出的近岸海区,营养盐(特别是氮)的大气输入会导致或加剧水体的富营养化,突发性、大量的营养盐大气输入会对浮游植物生长和组成产生重要影响,甚至引发赤潮 (Zhang, 1994; Spokes, 2005)。在开阔的外海或者是某些寡营养盐的局部海域,大气的干、湿沉降是维持海洋初级生产力所需营养元素的主要来源 (Zhang, 1994; Migon and Sandroni, 1999)。

1.1 陆源物质向海洋输送的途径

在海洋生态系统中,营养盐及其它生源要素是海洋光合作用的物质基础,对海洋浮游植物群落组成和初级生产力有重要影响。Dugdale and Goering (1967) 提出,由真光层外输入的营养盐支持的那部分初级生产力为新生产力,是真光层生物群落输出的净生产力,是维持海洋渔业产量的基础。

陆地是近海外源营养盐的主要来源,对水体的富营养化和海洋生态系统有重要影响。Jickells 等指出陆源营养盐向近海输送途径主要有:河流、大气沉降和地下水等 (Jickells, 1998; 2005)。叶仙森等的研究表明,海水中的营养盐浓度变化也受到水体运动、沿岸径流、生物效应、大气沉降等的影响 (叶仙森, 2000)。

过去几十年中人们的研究发现,河流是陆源物质向近岸海区输送的最主要途径 (Jickells, 1998)。人们很早以前就开始研究各种物质特别是污染物通过河流向近海的输送,以及营养盐的输入所导致的海洋富营养化问题及相关的其他环境问题。长江将大量营养物质从陆地带入长江口海域,使得长江口及邻近海域生态环境更加复杂 (王保栋, 1998)。此外,地下水输入也是近岸海区淡水和营养盐的来

源之一，其入海径流量约是河流的 6% (Zekster and Loaiciga, 1993)。地下水中 DIN 和 DSi 的浓度较高，而由于岩石和土壤的吸附作用，DIP 浓度较低。在地质条件特殊的近岸海区，如美国东海岸的一些地区 (Moore, 1996)，地下水的营养盐输入可能会造成局部海域的富营养化。

过去二十多年的研究表明，大气沉降也是陆源污染物和营养物质向海洋输送的重要途径 (Duce et al., 2008; Guerzoni et al., 1999; Pearl, 1997)。各种营养元素 (N、P、Si) 通过大气沉降输入海洋，对海洋初级生产力产生重要影响 (Herut et al., 2002; Mills et al., 2004; Paerl et al., 1994; Zhang et al., 2004)。在人类活动影响较多的近岸海区，营养盐 (特别是氮) 的大气输入会导致或加剧水体的富营养化，突发性、大量的营养盐大气输入会对浮游植物生长和组成产生重要影响，甚至会引发赤潮 (Zhang, 1994; Paerl and Whitall, 1999; Jickells, 1998, 2005)。而在受河流影响较小的远海区，大气沉降可能是浮游生物生长所需营养物质主要来源 (Zhang, 1994; Paerl et al., 1997; Spokes et al., 2000)。据估计，在全球范围内，大气氮沉降带来的表层海洋初级生产力占新生产力的 8 ~ 70% (Duce et al., 1986; Paerl et al., 1999)。

1.2 大气干、湿沉降的研究与进展

大气湿沉降是指自然界发生的雨、雪、冰雹等降水过程，它不仅对清除空气中的颗粒物，净化空气起着十分重要的作用，而且对于海洋生态系统来说，大气湿沉降是其营养元素的一个重要来源。湿沉降中含有浮游植物生长所必需的 N、P、Si 等营养元素和 Fe、Mn 等微量金属元素。湿沉降(降水)是颗粒物从大气中去除的重要方式之一 (Sammara et al., 2000)，因而降水化学组分在很大程度上反映了大气颗粒物污染的特征。

湿沉降的研究是从酸雨开始的。1872 年英国化学家史密斯在研究曼彻斯特市及周围大气污染的报告中首次提出“酸雨”这个词。酸雨是世界范围内的污染问题，因此得到了迅速的研究。Invin 等和 Helme 等都认为酸雨主要是由于 SO_2 和 NO_x 的排放引起的 (Invin, 1988)。由于 SO_2 和 NO_x 的排放主要来自于工业生产和燃料的燃烧，因此酸雨的出现首先开始于工业发展较早的北美和欧洲，在以后的几十年，亚洲、非洲以及南美地区工业化进程也逐渐发展，并且这些地区的人口密度较大， SO_2 和 NO_x 向大气排放量也出现了急剧增加。中国成为了世界上第三大

酸雨区, 并且酸雨区的面积在进一步增大 (Hara H. et al., 1995)。Nagamoto 等在对 1984 到 1989 年太平洋的 7 个调查航次的雨水进行分析后指出: 在大港口附近, 雨水酸度最大, 其 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度也最高, 这说明从陆地输送的人类活动产生的污染物对海洋湿沉降有影响 (Nagamoto et al., 1990)。Baker (2007) 等人指出, 北太平洋漩涡海域是典型的寡营养盐区域, 与其他海域相比, 雨水的营养盐输送可能占陆源输送总量的绝大部分。Sandroni 指出, 在某些地中海寡营养盐海区, 通过雨水冲刷, 表层海水中的营养盐物质的浓度急剧增高 (Sandroni et al., 2007), 能导致浮游植物的数量在短时间内的增多 (Buat-Menard and Duce, 1986; Migon and Sandroni, 1999; Ridame and Guieu, 2002; Bartoli et al., 2005)。

国内关于湿沉降的研究始于 70 年代末。经过十多年的观测, 王文兴指出: 中国随着酸雨前体物 SO_2 和 NO_x 排放量的增加也出现了大面积的酸雨, 且降水的酸度仍在升高, 酸雨区的面积在不断扩大。降水中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的浓度, 北方非酸雨区高于南方酸雨区, 这说明降水的酸度并不简单的取决于降水中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的绝对浓度, 而决定于这些离子对于 Ca^{2+} 和 NH_4^+ 的相对浓度 (王文兴等, 1997a)。青岛的酸雨频率居我国北方各地区之首, 具有一定的代表性。宋少杰等指出: 青岛地区降水酸度和频率与 SO_2 的环境浓度有关。浓度高的市区降水酸度和频率也高。降水酸度季节变化明显, 冬春季高, 夏秋季低, 受 SO_2 排放量控制, 属于煤烟型污染 (宋少杰等, 1996)。罗继英等人通过对广州市 1993 年-2006 年降水监测结果分析, 显示广州市酸雨污染比较严重, 14 年来 pH 年均值均小于 5.6 的酸雨临界值, 酸雨频率居高不下; 降水中的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 比值逐年下降, 2006 年为 2.5, 显示广州市酸雨类型已由硫酸型转变成硫酸和硝酸混合型; 降水中, 反映降水酸化程度定性量度的 $\text{Ca}^{2+}+\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}+\text{NO}_3^-$ 比值也是逐年下降, 显示广州市降水的酸化程度在增强 (罗继英等, 2008)。刘昌龄等人的研究指出, 黄海(千里岩岛)大气降水中营养元素的浓度呈明显的季节变化, 春、冬两季高于夏、秋两季; 在黄海和东海的某些海区, 突发性的降水能暂时改变海水表层的 N/P 值, 对促进初级生产力具有十分重要的意义 (刘昌龄等, 2003)。付敏等人对 2004 年 6 月~2005 年 5 月崇明岛的雨水样品进行了分析, 发现当地江水主要集中在冬夏两季, 营养盐平均浓度季节变化显著, 并且与降水量和降水频率有着密切联系; 降水能够在短时间内给表层海水带来丰富的 NH_4^+ , 使得对 NH_4^+ 有强利用能力的浮游植物迅速繁殖起来, 可能导致有害

赤潮的暴发；大气湿沉降中N:P:Si的组成比例与长江口表层海水有显著的差别，降水会干扰海水表层的营养盐结构、盐度、pH等，从而影响到浮游植物生长和种群结构，甚至引发赤潮（付敏等，2008）。

大气的干沉降是气溶胶粒子的沉降过程。气溶胶是指悬浮于空气中的颗粒物，这种颗粒物既可以是固体也可以是液体，因此气溶胶是一多相体系，其化学成分相当复杂，而且随地理位置、天气条件的变化而有很大的变化。

气溶胶的来源分海源和陆源两种，陆源气溶胶主要来自地球表面岩石与土壤的风化，人类燃烧活动和自然火灾，工厂排放的烟尘以及气体发生化学反应或者凝聚而产生的液体或者固体粒子，植物花粉、孢子等；海源气溶胶主要包括海洋表面由于风浪作用使海水泡沫飞溅而生成的海盐粒子，海洋生物生理活动产生的有机物通过海气交换进入大气并经一系列化学物理转化过程形成的液体或固体粒子等。

Lipfert 等人通过对酸性气溶胶的测定，指出气溶胶的主要组分是 H_2SO_4 以及各种硫酸盐，对酸雨的贡献很大（Lipfert et al, 1989）；Arimoto 和 Duce 等讨论了干沉降对中北部太平洋痕量元素的输入（Arimoto and Duce, 1985）；Fiedler 等研究智利的 Valparaiso 的氮类（ NO_3^- 和 NH_4^+ ）沉降，总结出该地区长时间的旱季决定了氮类是以干沉降为主的特征（Fiedler, 1996）；Anderson 和 Dowing 提出，P 的干沉降有明显的季节变化，并且是 P 的大气沉降中最重要的一部分（Anderson, Dowing, 2006）。开放大洋寡营养盐区的营养盐输入几乎不受河流输入的影响，除了垂直混合作用，大气输送被认为是最重要的营养物质输入途径（Bergametti et al., 1992； Benitez-Nelson, 2000； Baker A.R., 2007），这种情况在地中海地区尤为显著（Bethoux et al., 2002）。

国内对于气溶胶的研究在最近几年逐渐增多。董金泉等人对华北清洁地区气溶胶的研究表明，清洁地区气溶胶年平均质量浓度比城市地区低很多，且粗颗粒物的平均浓度比细颗粒物低，这与城市的规律相反；清洁地区没有显著的季节变化，采暖期和非采暖期差别不大（董金泉，杨绍晋，1998）；王珉等指出：青岛沿海地区大气气溶胶的无机化学组分中，可溶性离子占40%以上，主要为 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ （王珉等，2001）；张修峰等人对大气氮沉降对惠州西湖水体的富营养化的影响进行了研究，研究发现湿沉降氮输入是徽州西湖水体氮的主要来源之一，

其含量的高低对水体富营养化产生重要的影响（张修峰等，2008）。

与欧美国家相比，我国的气溶胶研究有独特之处，其 SO_4^{2-} 的含量较高，这与我国普遍使用燃煤有关。另外，从北方到南方，气溶胶中的碱性阳离子含量逐渐减少，这与气候、土壤特性相一致。

我国现阶段干沉降的研究主要集中在营养盐以及其他常量离子组分和对近岸海域初级生产力的影响上，但是干沉降对海洋初级生产力的影响到底有多大，还缺乏相关试验的验证。

1.3 大气干湿沉降通量及其对海洋生态系统的影响

国内外的学者对大气的干湿沉降通量都做了一定的研究。商少凌（1997）等在1993年8月至1994年5月四个季度对厦门海域的气溶胶样品总磷含量测定的结果表明，厦门海域大气气溶胶总磷含量平均为 $6.03 \times 10^{-2} \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，并呈现干湿季变化特征，磷的大气沉降通量约 $9.5 \times 10^{-2} \text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{a}$ ，比北太平洋和南极半岛海域高一个数量级，湿沉降通量大于干沉降。

张金良（2000）等人根据对千里岩和麦岛湿沉降的分析，假设千里岩的湿沉降通量可以代表西部黄海的湿沉降通量，1998年大气湿沉降向西部黄海输入的N为 $0.611 \text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{a}$ ，P为 $0.002 \text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{a}$ ，Si为 $0.078 \text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{a}$ ，N/P摩尔比为727，是海水中比值的45倍，此比值远高于海水中的比Redfield值(16)，N/Si摩尔比为15.7，是海水中N/Si比(0.5-1)的15.7~31.4倍，这将对该海域的营养盐结构产生一定的影响。

付敏等人（2008）2004年6月~2005年5月于长江口水域崇明岛收集31个大气湿沉降样品，结果表明大气营养盐湿沉降通量具有明显的季节性，总无机氮(TIN)、 PO_4^{3-} 和 SiO_3^{2-} 的湿沉降通量分别为52.02、0.17、0.10mmol/($\text{m}^2 \cdot \text{a}$)， NH_4^+ 是TIN的主要贡献者，占TIN的70.9%。Nakamura *et al.* (2005)根据秋季气溶胶中 NH_4^+ 和 NO_3^- 的浓度估算出，它们的年干沉降通量分别为 160GgNyr^{-1} 和 270GgNyr^{-1} ，由此带来的新生产力，占东海新生产力的0.1~9%。

Carbo(2005)等人对2001~2003年在Levantine basin收集的气溶胶样品分析后发现，由于微生物摄取的原因，尽管在沙尘暴期间，P的输入并没有使表层海水中叶绿素浓度在原来的基础上有明显的升高，但其对海湾长期的营养盐输入的重要性仍不可忽视。

Herut（2005）等人通过在地中海进行撒哈拉沙漠沙尘的现场添加试验，发现

表层海水的叶绿素浓度、营养盐浓度、微生物的数量和初级生产力等都发生了变化。

2 样品的采集与分析方法

2.1 样品采集

本研究中，三个采样站点分别位于青岛市的伏龙山气象局，黄海西北部的千里岩岛和东海沿岸的舟山嵊泗群岛黄龙岛，各采样点的概况和地理位置见表 2-1 和图 2-1。

表 2-1 采样点概况

采样点	地理位置	采样时间
伏龙山	位于青岛市(36°04'N, 120°20'E), 海拔约 76m	2006 年 11 月到 2008 年 11 月, 在伏龙山气象局采集雨水样品 49 个, 气溶胶样品 34 个
千里岩	黄海西北部海岛(36°16'N, 121°23'E), 距海岸最近距离 731km	2008 年 3 月到 5 月, 在千里岩采集气溶胶样品 14 个, 2008 年 3 月到 8 月, 采集雨水样品 21 个
黄龙岛	位于东海沿岸舟山嵊泗群岛东部 (30°01'N, 122°06'E)	2007 年 2 月到 12 月, 采集雨水样品 33 个

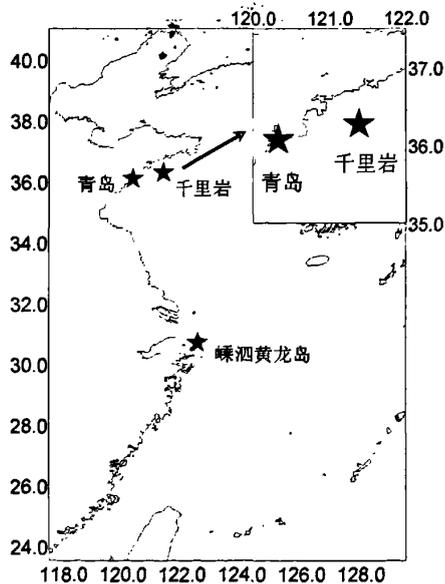


图 2-1 采样点位置示意图

雨水样品:

雨水样品用洗净的树脂玻璃采雨器收集,采雨器和聚乙烯瓶均先在实验室内用 1:5 的 HCl 浸泡数日,然后依次用去离子水、Milli-Q 水冲洗干净,干燥,用洁净的塑料袋包好。采雨器安装在高处,距离地面约 1.5m 左右,只在降水之前打开,结束后立即取回,同时根据样品的体积加入 0.4%(V/V)的 CHCl_3 (Liu, et al., 1995),振荡混匀,于阴凉干燥处保存。采雨器用去离子水冲洗干净,再用塑料袋包好,同时做好采样时环境条件(风向、风速、降水量、大气压等)的记录。

气溶胶样品:

气溶胶样品用崂山电子仪器厂生产的大流量 TSP 采样器(流量)和聚碳酸酯膜(22cm×20cm,孔径 0.4 μm)采集。采样器安装在采样点建筑的最高点,并且保证没有其它显著的污染源(如烟卤)。每周采样一次,每次的采样时间约为 20h。采样前,滤膜先在 pH=2 的盐酸中浸泡 24h,然后用 Milli-Q 水冲洗至中性后放置一周左右,通过间隔一定时间的冲洗,保持浸泡环境维持在中性。在烘箱内 45 $^{\circ}\text{C}$ 烘干,称重。样品采集后,样品膜相同条件下,烘干,称重,然后密封避光放置。

2.2 样品处理方法

雨水样品:

雨水样品过滤后,先测定 pH 值,然后测定溶解性营养盐浓度,包括水溶性无机营养盐(NO_2^- 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 和 SiO_3^{2-})、水溶性有机氮(TDN)和水溶性有机磷(TDP)。

气溶胶样品:

气溶胶样品膜分别用以下三种方法进行处理:测定水溶性无机和有机营养盐、总无机磷和总无机氮以及颗粒态总磷(Graham and Duce,1979; Markaki *et al.*, 2003; Carbo *et al.*, 2005)。

①Milli-Q 水提取,测定水溶性营养盐: $\{\text{DI}(\text{NO}_2 + \text{NO}_3)\}$ 、 NH_4^+ (DINH_4)、 PO_4^{3-} (DIP)、 SiO_3^{2-} (DSi)、DON、DOP。具体步骤:取一定体积的样品膜,Milli-Q 水超声波提取 1h,提取液用 0.45 μm 的醋酸纤维膜过滤,测定滤液中的 NO_2^- 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 、 SiO_3^{2-} 、DON、DOP。

②盐酸($1\mu\text{mol L}^{-1}$)提取,测定总无机氮 $\{\text{TI}(\text{NO}_2 + \text{NO}_3)\}$ 、 NH_4^+ (TINH_4)和总无机磷(TIP)。具体步骤:取一定体积的样品膜, $1\mu\text{mol L}^{-1}$ 的盐酸超声波提取

1h, 用 $0.45\mu\text{m}$ 的醋酸纤维膜过滤后, 滤液加适量的 $\text{NaOH}(10\text{ mol L}^{-1})$ 调节 pH 至 2~10, 然后测定 NO_2^- 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 。

③高温氧化后盐酸提取, 测定颗粒态总磷(TP)。具体步骤: 取一定体积的样品膜放入坩埚, 500°C 下氧化 2h, 冷却后加入 20ml $1\mu\text{mol L}^{-1}$ 的盐酸, 超声波提取 1h 后, 用 $0.45\mu\text{m}$ 的醋酸纤维膜过滤, 滤液加适量的 $\text{NaOH}(10\text{mol L}^{-1})$ 调节 pH 至 2~10, 测定 PO_4^{3-} 。

三个采样点的样品膜, 均被裁剪成直径 45mm 的小膜。伏龙山采样点的样品膜分别按照以上三种方法进行处理, 测定 $\text{DI}(\text{NO}_2+\text{NO}_3)$ 、 DINH_4 、 DIP 、 DSi 、 DON 、 DOP 、 $\text{TI}(\text{NO}_2+\text{NO}_3)$ 、 $\text{NH}_4^+(\text{ TINH}_4)$ 、 TIP 和 TP 。而黄龙岛和千里岩两个采样点的气溶胶样品, 由于膜上颗粒物太少, 只用方法①处理后测定 $\text{DI}(\text{NO}_2+\text{NO}_3)$ 、 DINH_4 、 DIP 和 DSi 。

2. 3 气溶胶淋溶实验

图 2-2 是气溶胶淋溶系统的示意图 (Eyckmans et al., 2001)。整个淋溶系统中, 溶液都以一定的速度对气溶胶颗粒进行连续的淋洗, 同时依次收集一定体积 (相同淋溶时间) 的淋洗液, 测定其中的营养盐浓度, 从而研究气溶胶中营养盐溶解的动力学过程。

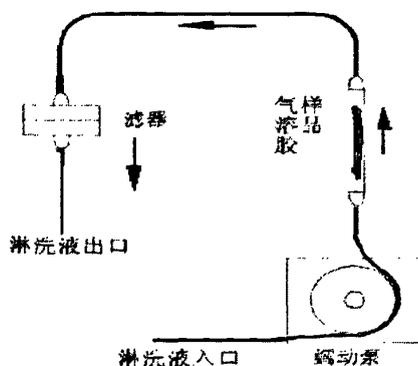


图 2-2 淋溶装置结构示意图

根据张国森(2003)和毕言峰(2006)的实验方法,水溶性营养盐在20min内可以被完全提取,因此设定溶液流速为2.5ml/min,每个淋溶样品收集75s约3ml,用Milli-Q水淋洗25min后,再用pH=2.0的HCl淋洗40min,最后共收集Milli-Q水淋溶样品20个,盐酸淋溶样品32个。

为了衡量酸性变化对营养盐溶解性的影响,我们设定R为:

$$R = \frac{\sum(C_{b,j} \times V_b)}{\sum(C_{a,i} \times V_a)}$$

$C_{a,i}$ 、 $C_{b,j}$ 分别是用Milli-Q水和盐酸淋洗的过程中,第*i*个和第*j*个样品的营养盐浓度,本实验中, $i=1,2,\dots,20$, $j=21,22,\dots,50$ 。 V_a 、 V_b 分别是用Milli-Q水和盐酸淋洗过程中,每一个样品的体积,由之前的实验条件可知 $V_a=V_b=3\text{ml}$ 。

2.4 样品分析方法

NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 和 SiO_3^{2-} 利用荷兰Skalar公司的SAN^{plus}营养盐自动分析采用分光光度法直接测定,精密度和检出限见表2-2。

总溶解态氮(TDN)和总溶解态磷(TDP)采用过硫酸钾高温氧化法(Koroleff, 1999; Cornell et al., 1999; Zhang *et al*, 2007),将有机氮和可溶性有机磷氧化为无机态,利用SAN^{plus}营养盐自动分析仪进行测定。TDN与DIN($\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$)的差为DON, TDP与DIP的差为DOP。

表 2-2 营养盐测定方法的精密度、检出限

离子	方法	精密度 (%)	检出限 ($\mu\text{mol/l}$)
NO_2^-	重氮偶氮比色法	1.81	0.14
NO_3^-	Cd-Cu 还原法	1.34	0.14
NH_4^+	靛酚蓝法	2.71	0.14
PO_4^{3-}	磷钼蓝法	2.04	0.05
SiO_3^{2-}	硅钼蓝法	2.81	0.07
TDN	过硫酸钾高温氧化法	1.73	0.15
TDP	过硫酸钾高温氧化法	2.45	0.16

2. 5 数据处理

雨水的平均浓度:

雨水的平均浓度并不是指降水样品某一指标的平均值, 而是指其离子浓度和降水量的加权平均值 (Volume Weighted Mean), 计算公式如下(2-2):

$$C_{VWM} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i \times Q_i}{\sum_{i=1}^n Q_i} \quad (2-2)$$

N 为一定时间段内降水的次数, C 为样品的浓度 $\mu\text{mol L}^{-1}$, Q 为降水量 (mm); pH 的平均浓度根据 H^+ 的加权平均浓度计算。

沉降通量:

气溶胶干沉降中营养盐的沉降通量根据公式 (2-3) 来计算:

$$F_d = C \times V_d \quad (2-3)$$

C 为气溶胶中可溶解态营养盐的浓度, V_d 为营养盐颗粒物的沉降速率。

除降水(雨、雪等)以外在大气中发生的所有物理沉降过程叫做干沉降过程, 包括湍流扩散、重力沉降、布朗扩散及碰撞等过程(高原 and Duce, 1997)。通常情况下, 粒径小于 $0.1\mu\text{m}$ 的颗粒主要受控于布朗扩散, 而粒径大于 $10\mu\text{m}$ 的颗粒主要受重力沉降制约, 而粒径介于两者之间的颗粒, 其沉降过程主要受凝结及凝聚作用的影响(GESAMP)。干沉降速率(V_d) 受多种因素制约, 例如颗粒物的粒径、风速、相对湿度以及近地面的大气稳定性等, 并不容易直接测定, 但是可以通过干沉降模型间接地估算。根据不同营养盐存在的粒径差异, P、Si 主要存在于粒径较大的气溶胶中, 干沉降速率采用 2.0cm s^{-1} , 而沿海地区的 NO_3^- 、 NH_4^+ 干沉降速率采用 1.2cm s^{-1} 和 0.6cm s^{-1} (Duce et al., 1991; Prospero et al., 1996; Spokes et al., 2000; Carbo et al., 2005)。DON 和 DOP 的干沉降速率, 文献中还没有报道, 近似采用 NO_3^- 和 PO_4^{3-} 的沉降速率: 1.2cm s^{-1} 和 2.0cm s^{-1} 。

湿沉降通量公式为:

$$F_w = C_{VWM} \times R \quad (2-4)$$

其中, F_w 为湿沉降通量, C_{VWM} 为雨水中营养盐的平均浓度, R 为降雨量。

2. 6 主要仪器及试剂

Satorius 电子天平: 量程为 0-42g 和 0-200g, 对应精度为 0.00001g 和 0.001g

JY10001 型电子天平: 量程为 0-1000g, 精度为 0.1g, 上海精密科学仪器有

限公司天平仪器厂

Benso 电子天平: 量程为 0-2000g, 精度为 1g, 北京恒科电子有限公司

Milli-Q 超纯水系统: 美国 MILLIPORE 公司

钼酸铵: 分析纯, 中国医药(集团)上海化学试剂公司

草酸: 分析纯, 天津市博迪化工有限公司

硫酸: 优级纯, 北京化工厂

抗坏血酸: 分析纯, 中国医药(集团)上海化学试剂公司

酒石酸锶钾: 分析纯, 天津南开化工厂

磺胺: 分析纯, 中国上海五联化工厂

次氯酸钠: 分析纯, 上海亨达精细化工有限公司

氢氧化钠: 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司

N-1-萘乙二胺盐酸盐: 分析纯, 天津傲然精细化工研究所

磷酸: 分析纯, 上海联合化工厂

丙酮: 分析纯, 北京东方精细化工厂

柠檬酸三钠: 分析纯, 上海亨达精细化学品有限公司

苯酚: 分析纯, 天津市科密欧化学试剂开发中心

氯化铵: 分析纯, 济南试剂总厂

酒石酸钾钠: 分析纯, 天津市博迪化工有限公司

亚硝基铁氰化钠: 分析纯, 北京化工厂

氨水: 分析纯, 济南试剂总厂

3. 胶州湾（伏龙山）的大气营养盐沉降

胶州湾位于黄海西岸、山东半岛南岸，四周为青岛市所围(700万人口)，面积为374.4km²，平均水深7 m，湾口宽度仅约215 km（姚云，2007）。周围被青岛市及其辖区的胶州和胶南两市所包围，有数十条河流与胶州湾相连，沿岸工农业生产发达，受城市化影响强烈。胶州湾生态系统既东亚季风和黄海水团系统等自然变化的影响，同时也受到陆源物质排放、养殖活动等人类活动的影响，是一个受自然变化和人类活动双重影响的典型半封闭海湾(孙松等，2005)。近40年来，胶州湾海水中N、P大量增加，特别是N，N/P摩尔比已大大高于Redfield值，营养盐结构严重失调，浮游植物群落结构发生明显变化（Shen et al, 2001）。之前的研究表明，胶州湾的营养盐含量不断增加，富营养化程度日益严重，2002年大部分水域都已经呈现为中度营养和富营养化（姚云等，2004）。胶州湾内海水的氮磷比值不断升高，而硅氮比和硅磷比的值非常低，浮游植物生长已经由以前的氮限制转变为硅限制或磷限制(Shen, et al, 2001;Liu et al., 2005)。近年来，越来越多的研究证明，大气沉降是表层海水中某些营养盐的主要来源，能够和河流输入一样，对近岸海域的富营养化和初级生产力有一定的影响。

3. 1 干沉降中的营养盐

3. 1. 1 气溶胶的来源和浓度

2006年11月~2008年8月，在青岛伏龙山共采集样品47个。大气中总悬浮颗粒物的浓度（TSP）存在着显著的差异，冬季降雨量较少天气干燥，浓度最高，为196.85μg/m³，春秋季节次之，分别为169.14 μg/m³和156.70 μg/m³，夏季的降雨量最大，对空气的冲刷作用为最明显，因此TSP的值最低，为143.46 μg/m³（图3-1）。

根据NOAA HYSPLIT_4软件模拟的大气后向运动轨迹，可以在大体上判断采样点气溶胶颗粒物的来源（Draxle and Rolph, 2003）。根据NOAA HYSPLIT_4软件，设定高度为500m，向后推测48小时得到大气运动轨迹。根据不同类型，我们可以把大气后向运动轨迹分为以下三类（图3-2）：（a）类后向轨迹主要来自西北方向的黄土高原和蒙古高原以及西伯利亚地区，来自该地区的气团主要受到当地大量

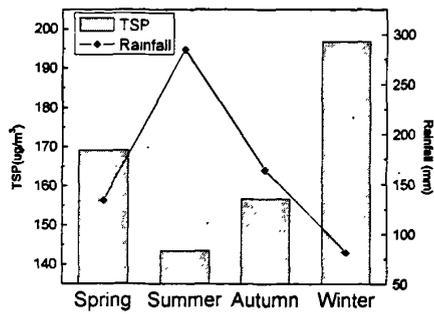


图 3-1 各季节的 TSP 平均浓度和总降雨量

风沙的影响；(b)类后向轨迹主要来自东北地区、华北平原和华中平原，该类地区工农业发达人口密集，人为源的污染物是大气中营养盐成分的主要来源 (c)类后向轨迹图显示，这一类的大气颗粒物主要来自东南沿海以及东海、黄海，这些地区的人为污染非常小，主要是海浪飞沫等自然因素对气溶胶中的营养盐浓度产生影响。

3. 1. 2 气溶胶中营养盐的浓度

DINH_4 年平均浓度为 $235.3 \text{ nmol m}^{-3}$ ，是 $\text{DI}(\text{NO}_3 + \text{NO}_2)$ 平均浓度 $194.7 \text{ nmol m}^{-3}$ 的 1.2 倍， $\text{DINH}_4/\text{DI}(\text{NO}_3 + \text{NO}_2)$ 的平均值为 1.3 (0.5~29)，气溶胶的无机氮以还原态的 (NH_4^+) 为主。 $\text{DI}(\text{NO}_3 + \text{NO}_2)$ 和 DINH_4 的最高浓度值均出现在 2007 年 12 月 13 日，分别为 $592.2 \text{ nmol m}^{-3}$ 和 $713.0 \text{ nmol m}^{-3}$ 。 $\text{DI}(\text{NO}_3 + \text{NO}_2)$ 最低值出现在 2007 年 2 月 11 日，最低值为 42.1 nmol m^{-3} ， DINH_4 最低值出现在 2007 年 3 月 18 日，最低值为 39.7 nmol m^{-3} ，最低值都出现在冬春季风沙期 (图 3-3)。

气溶胶中的 $\text{DIN}(\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^- + \text{NH}_4^+)$ 浓度为 $430.0 \pm 225.0 \text{ nmol m}^{-3}$ ，明显的大于东地中海盆地的 $215 \pm 147 \text{ nmol m}^{-3}$ (Carbo et al., 2005)，和大西洋东部近岸海域的 188 nmol m^{-3} (Spokes et al., 2000)。

$\text{DI}(\text{NO}_3 + \text{NO}_2)$ 和 $\text{TI}(\text{NO}_3 + \text{NO}_2)$ 的浓度差别不大， $\text{TI}(\text{NO}_3 + \text{NO}_2)/\text{DI}(\text{NO}_3 + \text{NO}_2) = 1.0 (0.9 \sim 1.1)$ ，这说明气溶胶样品中的 NO_3^- 和 NO_2^- 在 Milli-Q 水既 $\text{pH} = 5.5$ 的时候就已经基本全部溶解，环境的酸性对 NO_3^- 和 NO_2^- 的溶解并没有明显的影响。而 $\text{TI}(\text{NH}_4)/\text{DINH}_4 = 1.40 (1.0 \sim 1.9)$ ，这与毕言峰 (2006) 2004~2005 年期间在同一个采样点采集的气溶胶样品类似，这说明有更多的 NH_4^+ 在酸性环境下从气溶胶样品中溶

解出来。

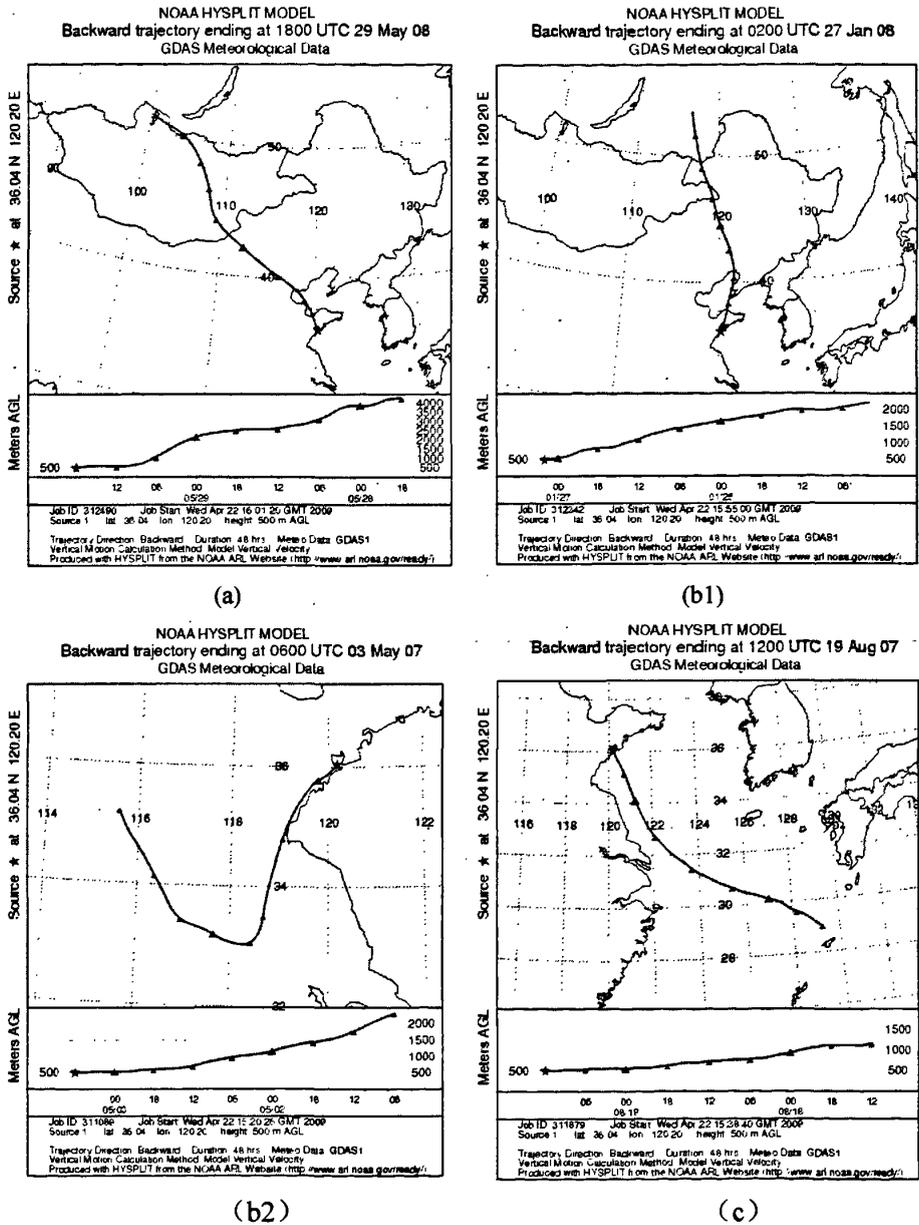


图 3-2 青岛大气中物质的主要来源

气溶胶中 DON 的浓度为 $135.5 \pm 101.5 \text{ nmol m}^{-3}$ ，平均约为总水溶性氮 (TDN) 的 23%。

气溶胶样品中的 DIP 平均浓度为 $1.3 \pm 1.2 \text{ nmol m}^{-3}$ ，和地中海东部地区沙尘暴

天气下气溶胶中的 DIP ($1.45\pm 0.66\text{nmol m}^{-3}$) 相近(Carbo et al., 2005), 但是远远高于该地区的平均值 ($0.7\pm 0.6\text{nmol m}^{-3}$) (Carbo et al., 2005; Herut et al., 2002)。

冬季和春季是青岛地区干燥和少雨的季节, 冷空气从北方带来大量的风沙, 大气悬浮颗粒物 (TSP) 较其它季节高。这一时期的 DIP 浓度也比较高, 最高值 (5.3nmol m^{-3}) 出现在 2007 年 12 月 13 日。夏季是全年降水量最多的季节, 青岛地区天气湿润, 主要受到东南季风的影响, 大气悬浮颗粒物 (TSP) 浓度较低。DIP 的浓度最低值出现在 2008 年 8 月 10 日, DIP 浓度仅为 0.04nmol m^{-3} 。气溶胶中 DOP 的平均浓度为 $1.06\pm 1.30\text{nmol m}^{-3}$, 占总水溶性磷 (TDP) 的含量平均为 29% (图 3-3)。

TIP 的平均浓度为 $2.6\pm 2.2\text{nmol m}^{-3}$, DIP/TIP 的平均值为 0.45, 说明在青岛地区的气溶胶的总无机磷当中, 只有不到一半的无机磷为水溶性的, 超过一半以上的无机磷不溶。这一数据与毕言峰 (2006) 对 2004~2005 年期间同一地区气溶胶样品的分析基本一致, 而略小于地中海东部地区 (50%) (Herut et al., 2002)。

硅

DSi 的年平均浓度为 $1.11\pm 0.83\text{nmol m}^{-3}$, 通过对各个气溶胶样品的后向轨迹分析发现, 陆源气溶胶中的 DSi 浓度明显比海源气溶胶样品高。2008 年 5 月 29 日, 来自内蒙古的浮尘远飘至青岛, 造成了该地区当年最严重的一次沙尘暴天气。DSi 的最高值就出现在这一天, 最高值为 4.0nmol m^{-3} , 很好的验证了沙尘天气能够大幅升高空气中的 DSi 浓度。DSi 的最低值出现在湿润多雨的夏季, 最低值为 0.09nmol m^{-3} , 出现在 2007 年 7 月 22 日 (图 3-3)。

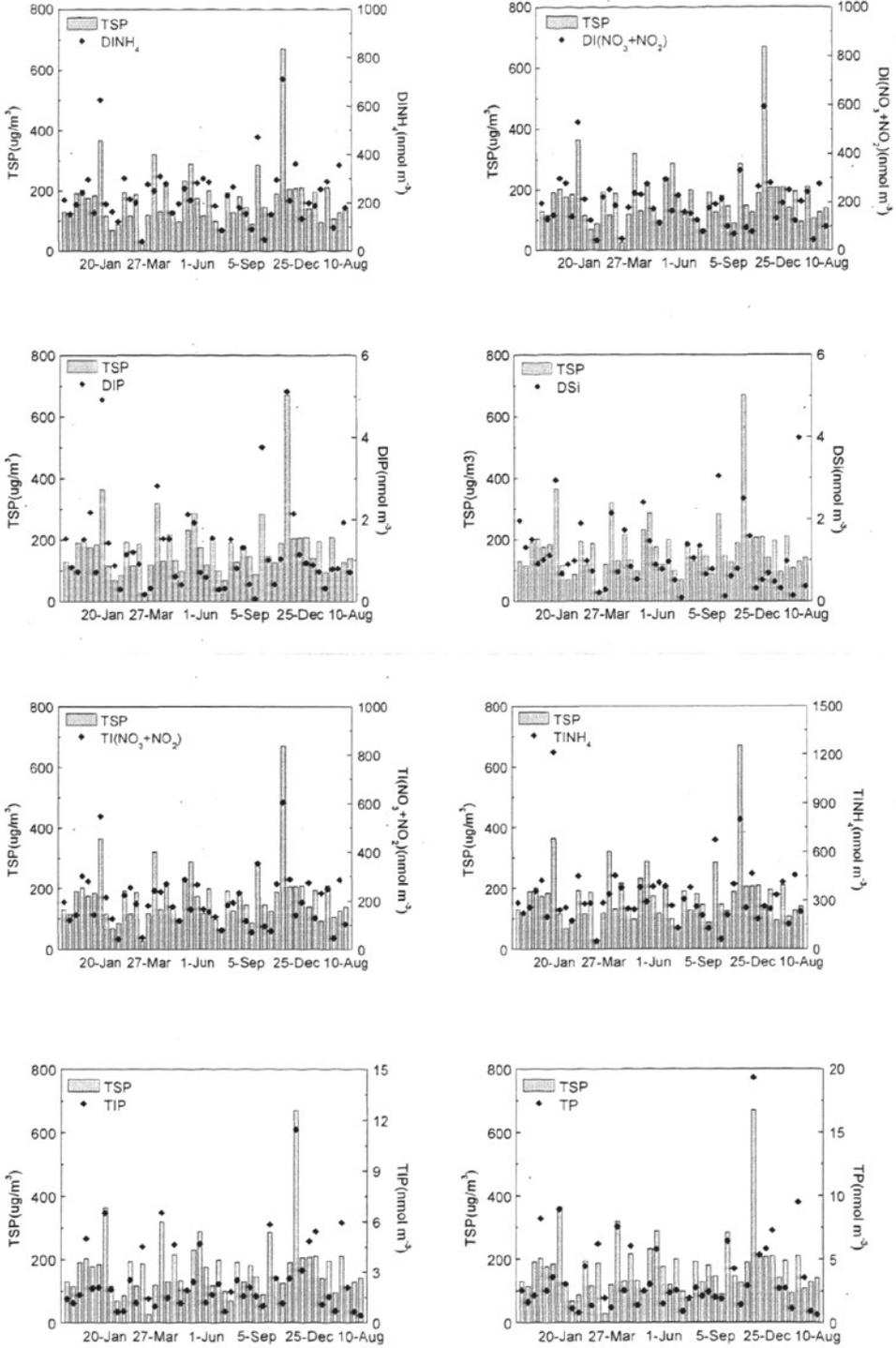


图 3-3 伏龙山气溶胶中各种形态的营养盐浓度

3. 1. 3 不同形态营养盐之间的关系

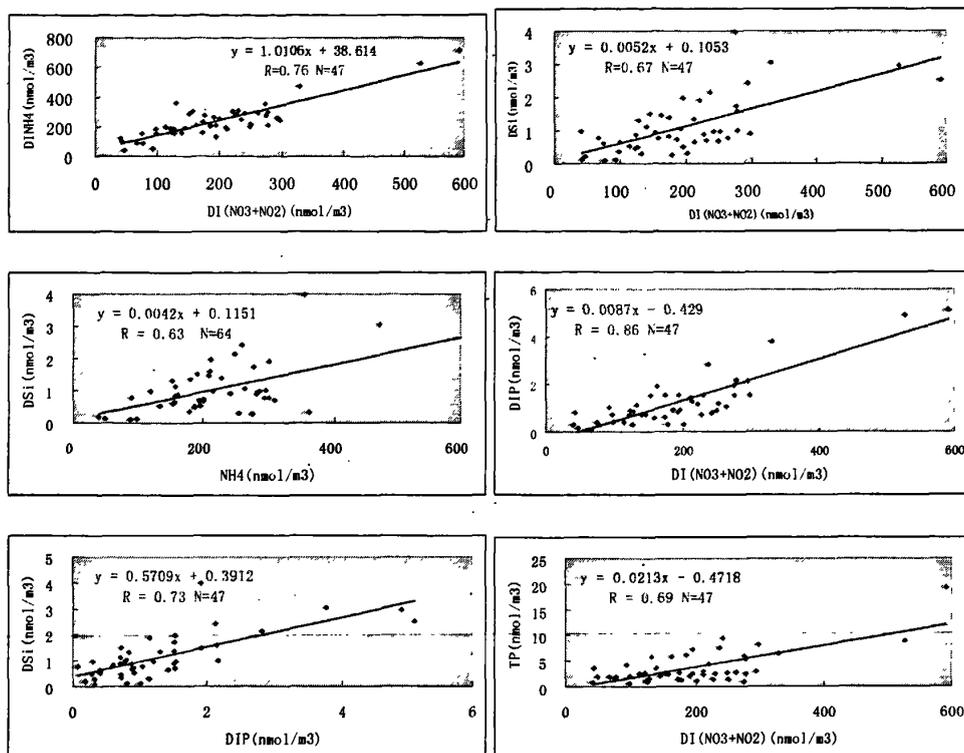


图 3-4 伏龙山气溶胶中不同形态营养盐之间的关系

图 3-4 对伏龙山气溶胶样品中各种形态的营养盐浓度进行了线性回归, 结果显示, DI(NO₃+NO₂)和 DINH₄线性回归的 R 值为 0.76, DIP 和 DI(NO₃+NO₂)线性回归的 R 值为 0.86, 而 DI(NO₃+NO₂)和 DINH₄与 DSi 都没有明显的线性相关关系。造成这种差异的主要原因是气溶胶中 NO₃⁻、NO₂⁻、NH₄⁺和 SiO₃²⁻的来源不同。NO₃⁻、NO₂⁻和 NH₄⁺主要是由 NO_x(g)和 NH₃(g)在大气中经过光化学反应生成的, 主要来源于人类活动, 大气中的 Si 主要来源于土壤和岩石的风化产生的沙尘, 属于自然源的影响。DIP 与 DSi 和 DI(NO₃+NO₂)都有一定的相关性, 这说明大气中的 P 的浓度有可能受到土壤风化的自然源和人类活动释放的双重影响。

3. 1. 4 不同来源气溶胶中营养盐的特点

根据 NOAA HYSPLIT_4 软件模拟的大气后向运动轨迹, 按照图 3-2 对样品进

行分类(表 3-1)。

a、b、c 三类不同来源的气溶胶中，除 c 类外都可以看作是陆地源的气溶胶。除了 DINH_4 外，a、b 来源的各营养盐浓度都要比 c 类高。尤其是 a 类来源的气溶胶，各项指标的平均浓度均为最高值。这是因为这一类型的气团途经蒙古和我国西北部的黄土高原，受到来自自然源的沙尘的严重影响，风化的沙尘提高了 DSi 的浓度；在经过华北平原的过程中，由于该地区人口密集工农业发达，又受到了人为的污染， $\text{NO}_x(\text{g})$ 和 $\text{NH}_3(\text{g})$ 等跟随大气被输送到了青岛地区。

c 类气溶胶 DSi 的平均浓度最低，为 $0.7 \pm 0.5 \text{ nmol m}^{-3}$ ，这说明 c 类地区相对于其它来源的气溶胶，来自华东沿海和海洋上空的气溶胶受风沙影响较小，土壤源的 Si 含量最低。

表 3-1 不同来源气溶胶中的营养盐浓度 (nmol m^{-3})

来源类型	$\text{DI}(\text{NO}_3+\text{NO}_2)$	DINH_4	TP	DSi	DON	DOP
a (n=13)	233.2 ± 124.4	255.1 ± 155.6	3.9 ± 5.0	1.6 ± 1.0	184.4 ± 112.1	0.94 ± 0.79
b1(n=10)	174.3 ± 87.4	207.5 ± 72.3	3.6 ± 3.2	0.8 ± 0.3	95.7 ± 73.3	1.38 ± 1.16
b2(n=14)	178.1 ± 124.9	210.9 ± 36.5	3.2 ± 2.6	1.1 ± 0.8	138.3 ± 114.0	0.78 ± 0.74
c (n=10)	152.2 ± 59.8	225.7 ± 82.9	2.4 ± 1.6	0.7 ± 0.5	102.1 ± 73.6	0.61 ± 0.54

大气中的 P 主要来自土壤和岩石的风化 (Nenitez-Nelson, 2000)。燃烧过程中产生的烟尘也是大气中 P 的重要来源 (Migon et al., 2000)。a 类气溶胶样品受人为污染和风沙的双重影响，TP 浓度最高，为 $3.9 \pm 5.0 \text{ nmol m}^{-3}$ ；来自东部沿岸和海洋的 c 类气溶胶受到风沙的影响最小，TP 的浓度也最低，为 $2.4 \pm 1.6 \text{ nmol m}^{-3}$ 。

DON 和 DOP 的平均浓度都是 c 类气溶胶最低，这说明陆源的人为源释放和沙尘释放对气溶胶中 DON 和 DOP 的影响大于海洋源。

3. 1. 5 酸性对气溶胶中营养盐溶解量的影响

根据 NOAA HYSPLIT_4 软件模拟的大气后向运动轨迹，每个季节选取不同来源的伏龙山气溶胶样品，用 2.3 中的方法进行淋溶。春季和秋季的气溶胶样品量较多，选取西北方向的 a 类、西南方向的 b2 类和东南方向的 c 类气溶胶样品；夏季主要受到季风影响，选取东南方向的 c 类气溶胶样品；冬季北风盛行，选取西北

方向的 a 类和东北方向的 b1 类气溶胶样品。

$\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ 和 NH_4^+ :

所有气溶胶淋溶样品的 $R(\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-)$ 都小于 0.01, 这说明在 Milli-Q 水提取 ($\text{pH}=5.5$) 的情况下 NO_3^- 和 NO_2^- 基本完全溶解, 溶液的 pH 对 NO_3^- 和 NO_2^- 的溶解性几乎没有影响(图 3-5)。

NH_4^+ 的气溶胶淋溶曲线与 $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ 基本相似, $R(\text{NH}_4^+)$ 的平均值约为 0.04。但是 2008 年 5 月 28 日的沙尘暴样品, $R(\text{NH}_4^+)$ 达到了 0.10, 在 $\text{pH}=2$ 的情况下, NH_4^+ 出现了明显的继续溶出 (图 3-6)。

PO_4^{3-} 和 SiO_3^{2-} :

从 PO_4^{3-} 和 SiO_3^{2-} 的淋溶曲线可以看出, 酸性溶液对不同来源、不同季节的气溶胶样品的溶出都有明显的影响 (表 3-2)。

表 3-2 伏龙山气溶胶淋溶样品中 PO_4^{3-} 和 SiO_3^{2-} 的 R 值

	春季		夏季		秋季		冬季	
	PO_4^{3-}	SiO_3^{2-}	PO_4^{3-}	SiO_3^{2-}	PO_4^{3-}	SiO_3^{2-}	PO_4^{3-}	SiO_3^{2-}
a	3.53	5.30			3.34	2.27	0.42	1.39
b1							0.28	1.34
b2	1.86	2.44			1.80	2.74		
c	0.80	1.48	0.13	0.81	0.94	0.67		

春季和秋季, 不同来源的气溶胶样品 PO_4^{3-} 和 SiO_3^{2-} 的淋溶曲线有明显的差异 (图 3-7 和图 3-9)。来自西北方向的 a 类气溶胶 $R(\text{PO}_4^{3-})$ 和 $R(\text{SiO}_3^{2-})$ 明显的大于来自西南 (b1) 和东南 (b2) 方向的 b 类气溶胶样品, 这说明土壤源的沙尘颗粒中, 可溶性无机磷和可溶性无机硅的所占比例很少, 无机态磷酸盐和硅酸盐的溶出, 受到外界酸性环境的显著影响。由于气候等因素的影响, 夏季 PO_4^{3-} 和 SiO_3^{2-} 的淋溶曲线与其它季节有着明显的差异, $R(\text{PO}_4^{3-})$ 和 $R(\text{SiO}_3^{2-})$ 与其它季节相比较小。c 类气溶胶主要来自东南沿海及中国东部海区, 由此可以看出海盐粒子中水溶性无机磷的含量相对较多。

冬季, 来自西北方向的 a 类气溶胶的 $R(\text{PO}_4^{3-})$ 和 $R(\text{SiO}_3^{2-})$ 值要比来自东北

方向的 b1 类气溶胶高，这可能是由于 a 类气溶胶中主要来自土壤源，难溶于水得多磷酸盐和硅酸盐含量较高，而 b1 类气溶胶主要来自于人口密集农业发达的东北部工业区，在冬季采暖期，燃料燃烧造成了气溶胶中水溶性无机磷含量的升高 (Migon et al., 2001)。

整体来说，来自陆源的气溶胶 $R(\text{PO}_4^{3-})$ 和 $R(\text{SiO}_3^{2-})$ 值比来自海洋源的高，而陆源气溶胶中，受土壤自然源影响较大的 a 类气溶胶，其 $R(\text{PO}_4^{3-})$ 和 $R(\text{SiO}_3^{2-})$ 值又要比主要受人为源影响的 b1、b2 类气溶胶高。

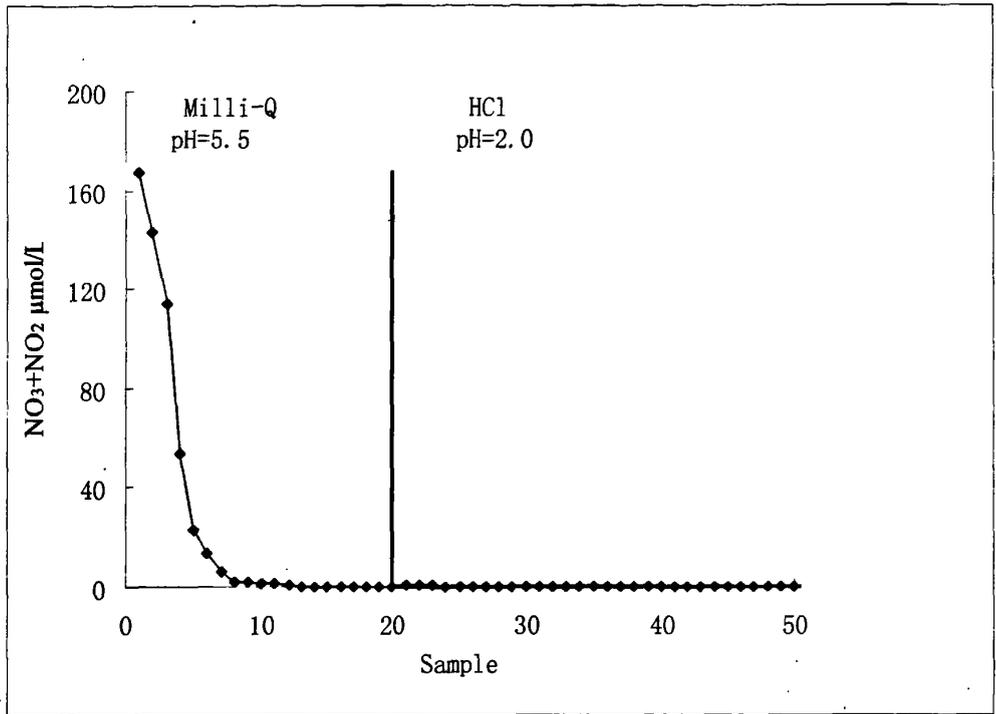


图 3-5 气溶胶样品中 NO_3^- 和 NO_2^- 的淋溶曲线

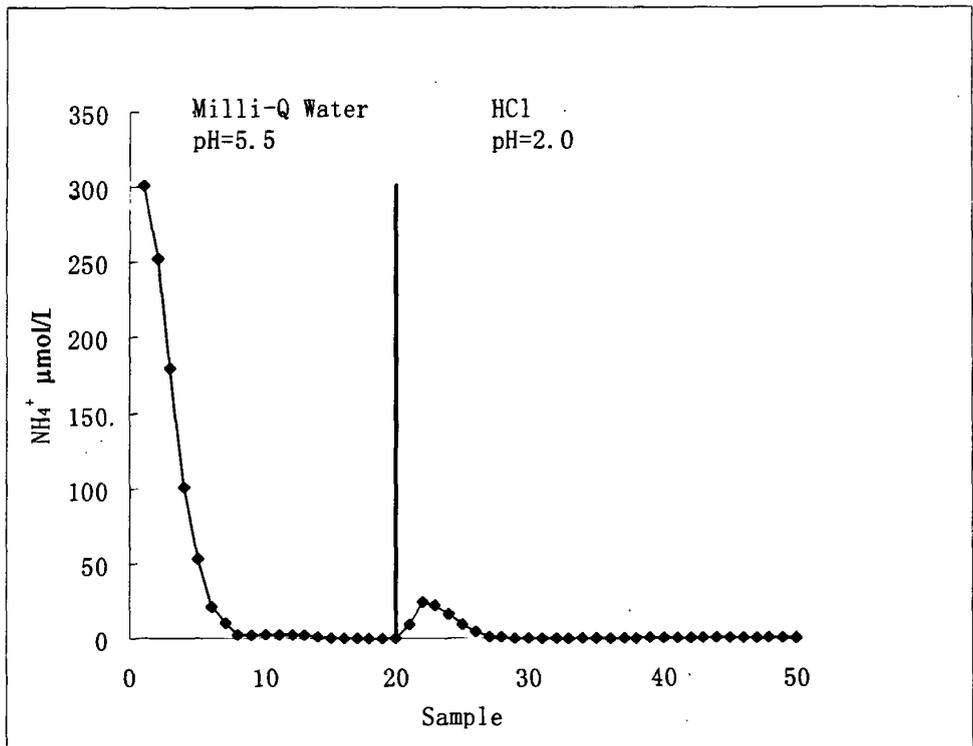


图 3-6 沙尘暴天气气溶胶中 NH_4^+ 的淋溶曲线

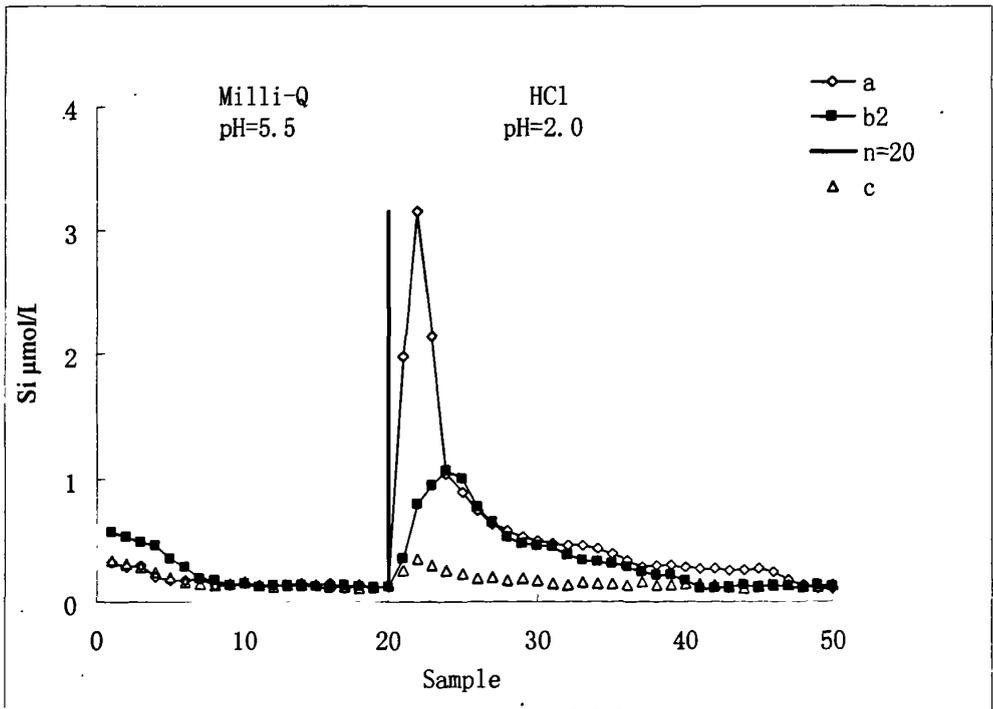
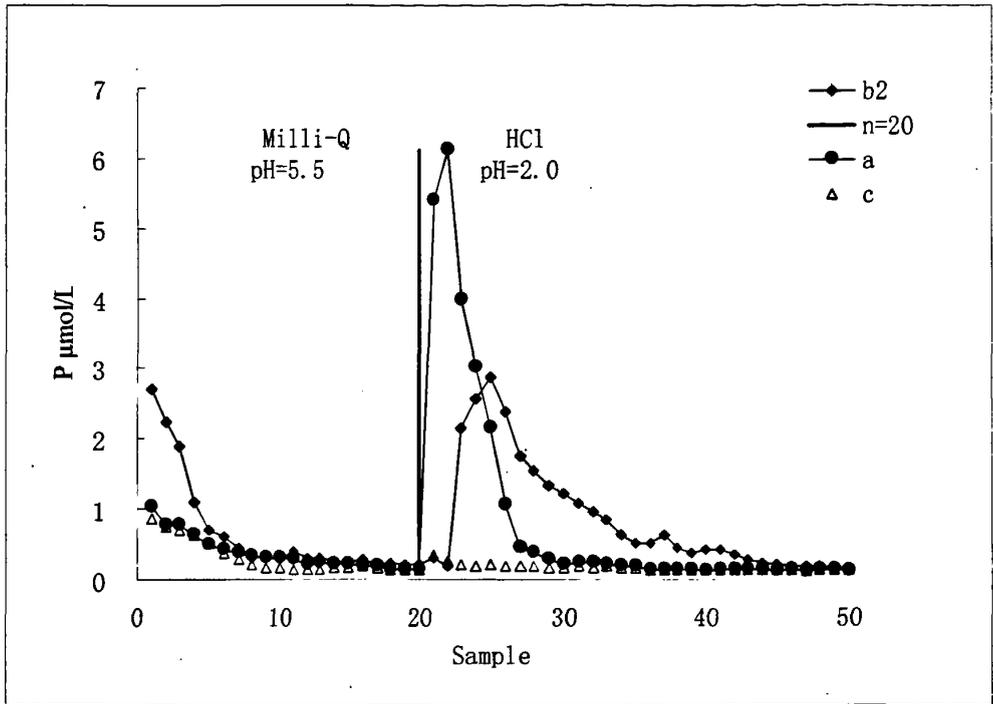


图 3-7 春季气溶胶 PO_4^{3-} 和 SiO_3^{2-} 的淋溶曲线

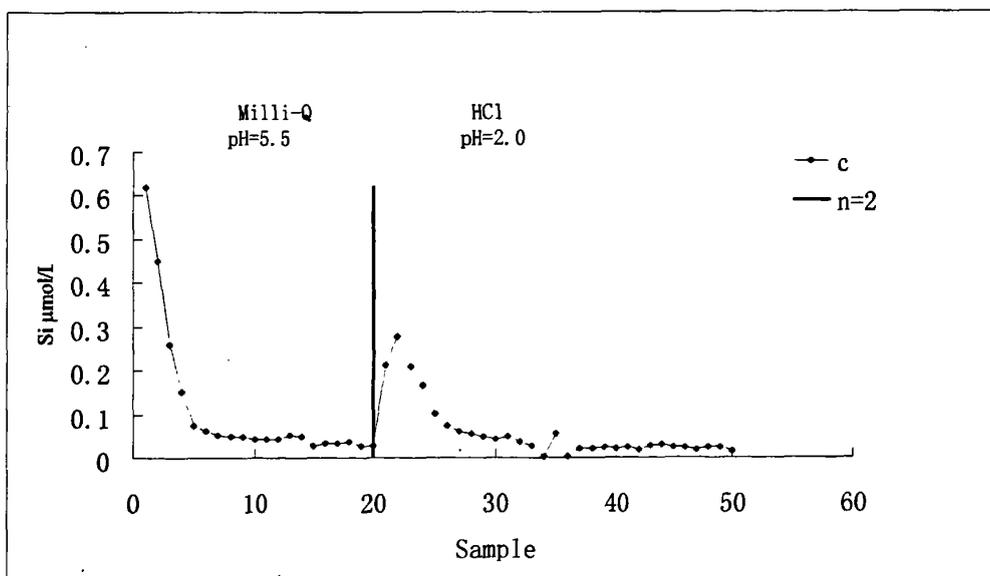
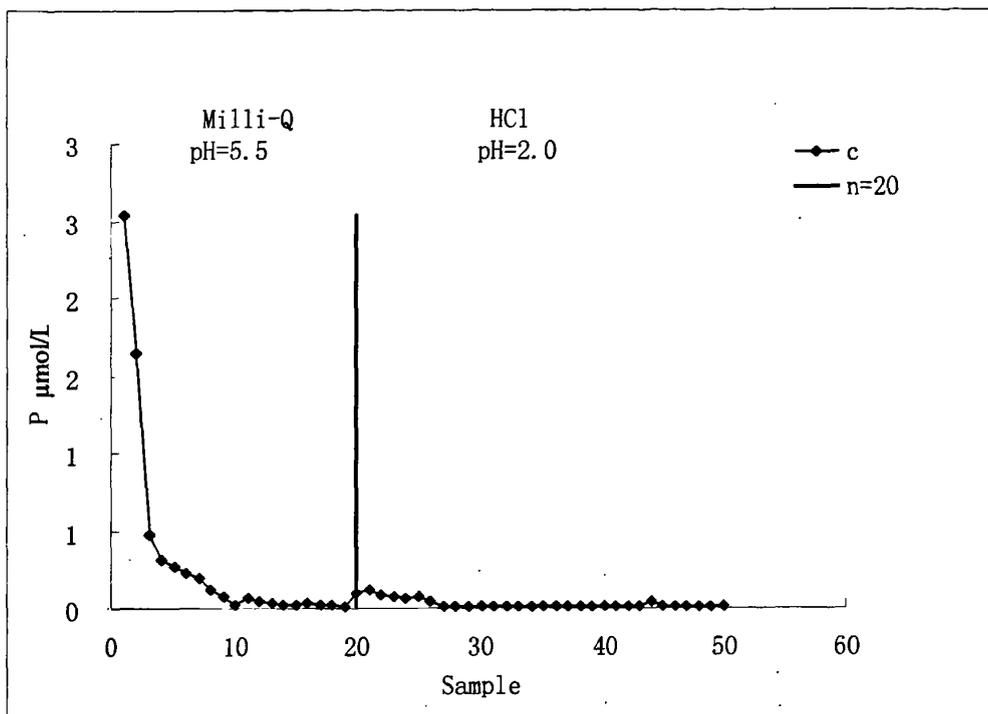


图 3-8 夏季气溶胶 PO_4^{3-} 和 SiO_3^{2-} 的淋溶曲线

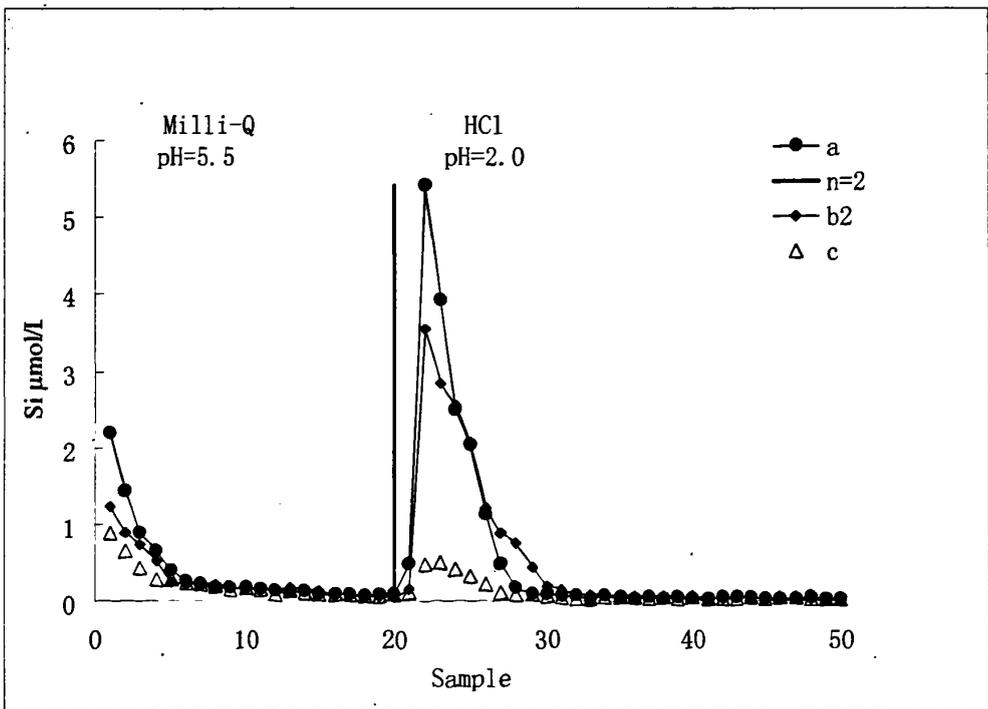
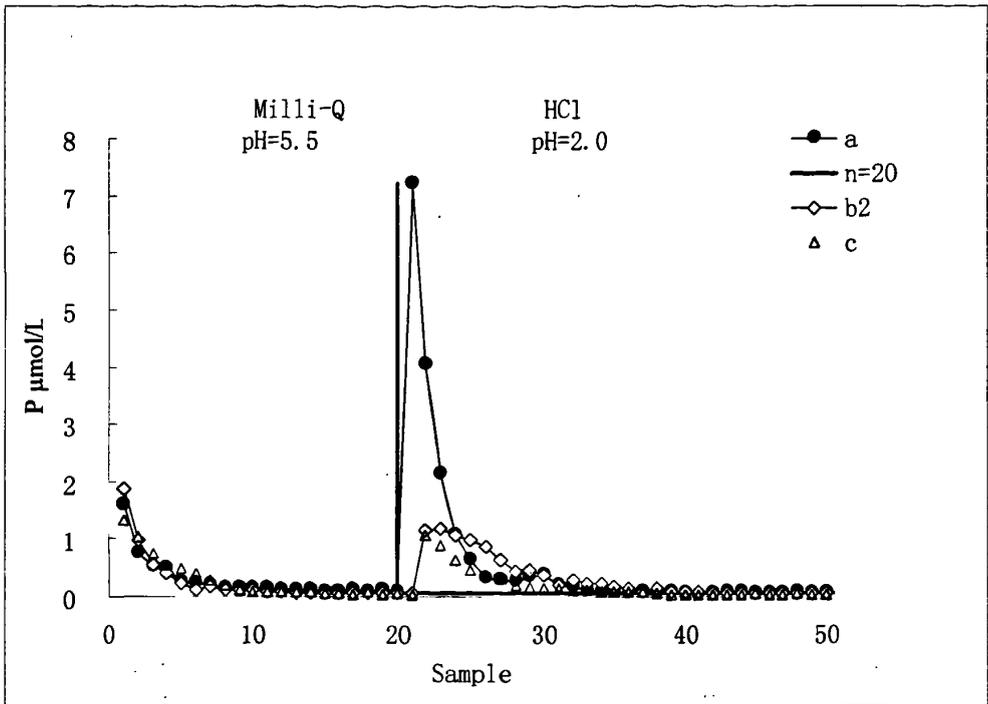


图 3-9 秋季气溶胶 PO_4^{3-} 和 SiO_3^{2-} 的淋溶曲线

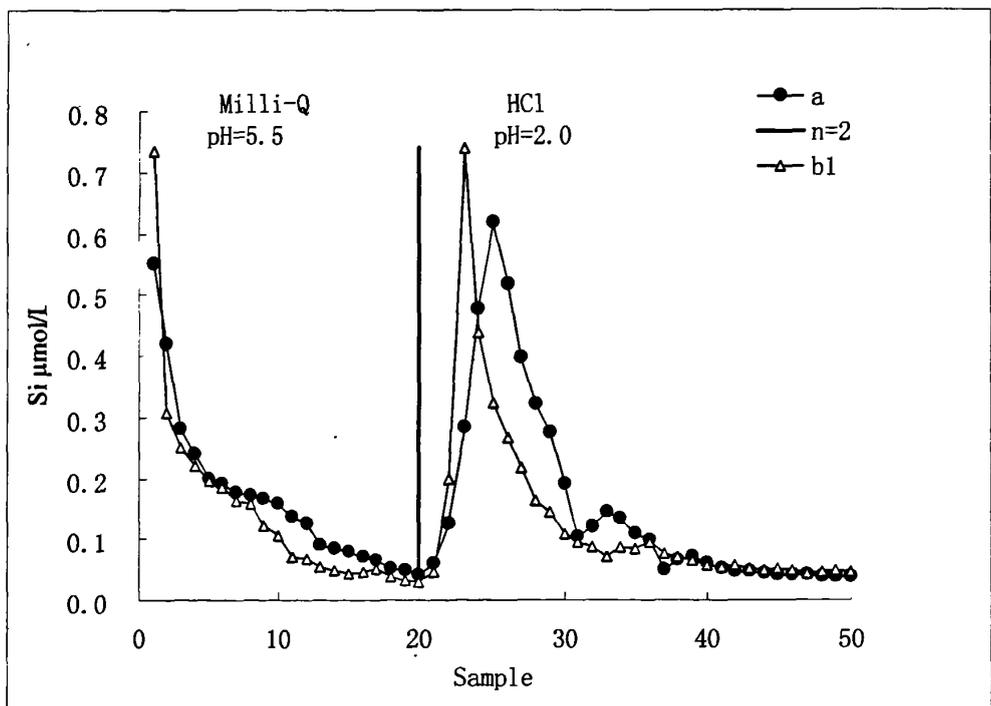
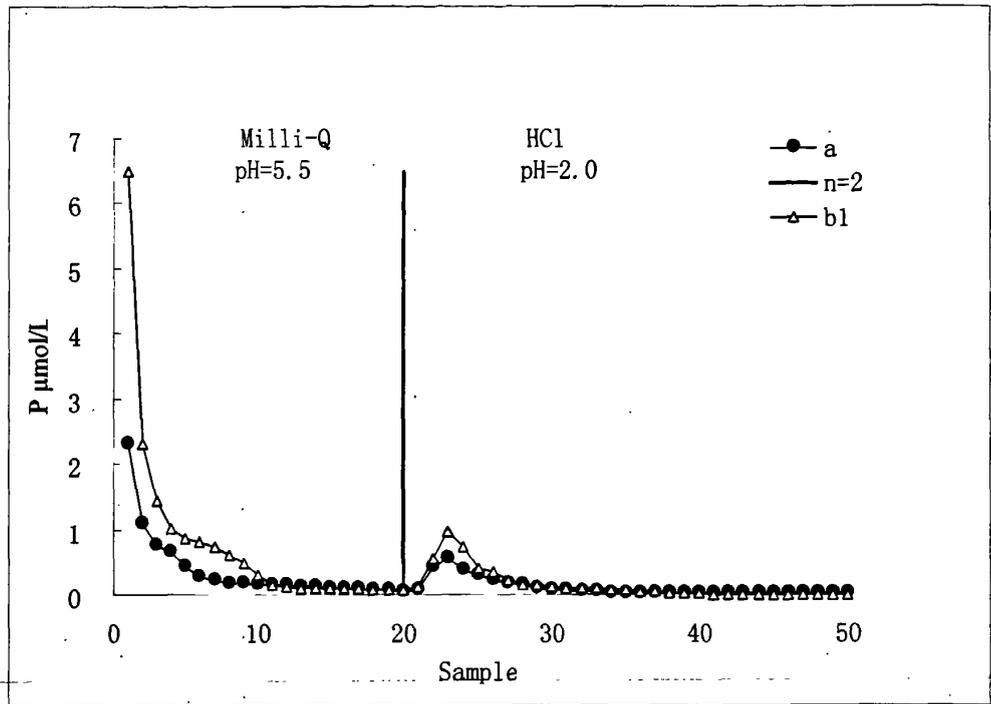


图 3-10 冬季气溶胶 PO_4^{3-} 和 SiO_3^{2-} 的淋溶曲线

3. 2 湿沉降中的营养盐

3. 2. 1 降雨量和 pH 值

2006年12月至2008年11月期间,共采集49个样品,年均降水量为942.1mm,其中夏季和秋季716.1mm,约占全年降水量的75%(图3-11)。雨水的pH在3.66-6.83之间,加权平均值为4.51,通常我们把pH小于5.6的降雨称为酸雨,根据计算青岛地区的酸雨率为73.5%,其中最低值出现在2007年5月23日。秋冬季节的雨水pH值明显高于春夏两季,虽然冬季取暖期是燃料燃烧 NO_x 和 SO_x 排放污染严重的季节,但是冬季风力较大,有利于污染物的扩散。另外冬季西北风带来的大量沙尘中含有碱性物质(CaCO_3 等)可以中和大气中的酸性物质。综合影响之下,秋冬季的雨水pH值反而要高于春夏季(毕言峰,2006)。

根据NOAA HYSPLIT_4软件推断2007年5月23日降水云团的后向轨迹(图3-12)显示,当日的降雨云团来自西南方向的江淮地区和华中地区。这些地区都是人口密度比较大,工业化程度较高,燃煤量很高的地区, SO_x 和 NO_x 都具有较高的排放量。

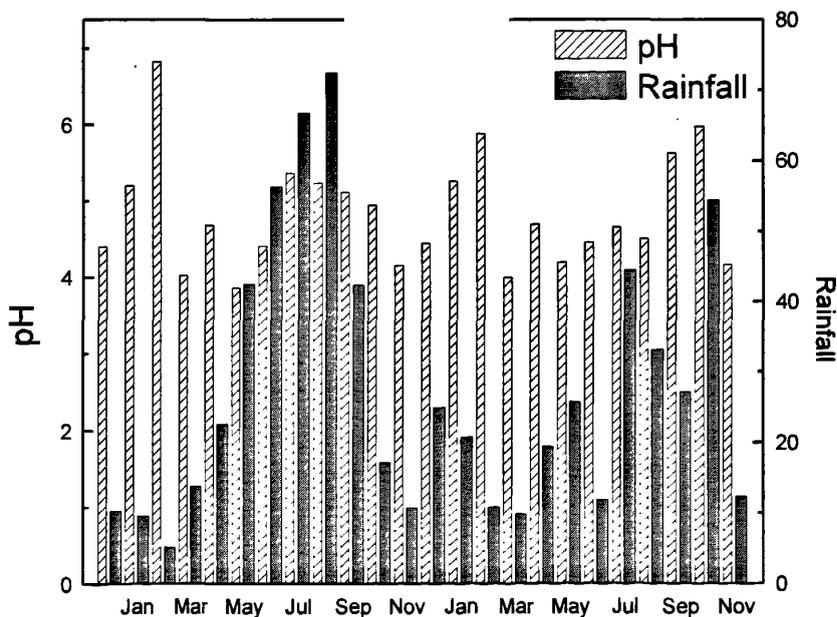


图3-11 月平均pH和月平均降雨量

根据毕言峰(2006)在同一采样点2004-2005年度所测定青岛地区降雨数据,2004-2005年度雨水加权平均值为5.2,表明酸雨对青岛地区环境的影响有进一步加重的趋势。程新金(1998)等人将雨水按5.6、5.0、4.5三个临界pH值分为了4个档次。青岛地区2006-2008年度雨水中,pH值小于4.5(对环境酸化有严重影响)的占34.7%,pH值小于5.0(对环境酸化有明显影响)的占57.1%,这表明青岛地区的酸沉降问题依然很严峻,对环境的危害也依然严重。

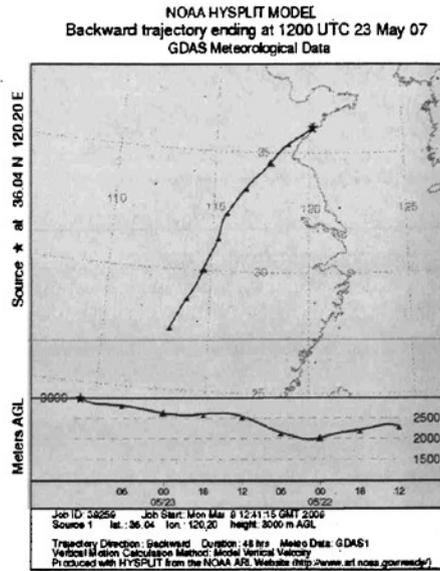


图 3-12 2007 年 5 月 23 日降水云团的后向轨迹

3. 2. 2 营养盐季节变化

青岛地区的氮营养盐中, $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ 和 NH_4^+ 冬季和春季的浓度明显高于夏秋两季,这主要是由于冬春季是取暖季节,污染比较严重,大气气溶胶当中的 $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ 和 NH_4^+ 浓度升高;而尤其以春季最高,这可能是由于春季的降水量小,并且春季气溶胶中尿素氮浓度随着耕种施肥过程中尿素挥发而升高(伯绍毅,2009),导致氮营养盐浓度的升高。全年各季度雨水中, NH_4^+ 的浓度都要比 $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ 高,尤其是夏秋两季, NH_4^+ 的平均浓度为 $63.1\mu\text{molL}^{-1}$ 和 $63.3\mu\text{molL}^{-1}$,分别是这两个季节 $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ 的2.7倍和2.5倍。尽管夏秋季大量的降水可以在一定程度上降低 NH_4^+ 的浓度,但 NH_4^+ 仍在这两个季度浓度较高,这可能是由于两个原因造成的:(1)夏秋季节气温高,动植物和人类废弃物腐烂分解,产生氨态氮;(2)夏秋季是进行

农业生产施肥的主要季节，氮肥中的 NH_3 大量挥发。

雨水中DIP年平均浓度为 $0.20\mu\text{molL}^{-1}$ ，平均浓度最高的季节是冬季，为 $1.32\mu\text{molL}^{-1}$ 。冬季的降雨量少，燃料燃烧量大，以及沙尘的输送，是导致冬季DIP浓度明显高于其它季节的原因。春季和秋季的浓度相当，夏季降雨量大稀释了DIP的浓度，所以夏季最低。DSi的年平均浓度为 $3.58\mu\text{molL}^{-1}$ ，冬季的平均浓度为 $23.01\mu\text{molL}^{-1}$ ，春季次之浓度为 $8.02\mu\text{molL}^{-1}$ ，冬季浓度分别是春夏秋三个季节的2.98、9.24、13.63倍。

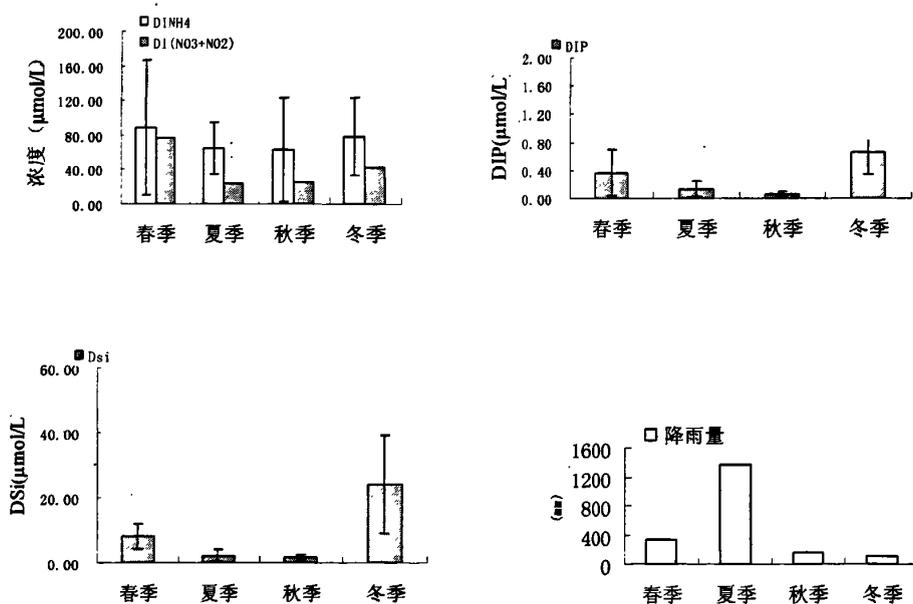


图 3-13 伏龙山雨水中无机营养盐以及降雨量的季节变化

大气中有机氮的主要来源包括人为源和自然源。人为源包括：生物物质的燃烧、工业活动、农业和畜牧业生产、废弃物处理、填土挥发等。自然源包括：土壤灰尘(土壤腐殖质)以及动物和自然植被直接向大气中挥发的有机氮。另外，大气有机氮的另一重要来源是大气层中性质活跃的 NO_x 与碳氢化合物发生光化学反应的产物(郑利霞等, 2007)。石金辉(2006)等人针对前人作出的研究数据总结出，沿海地区或海岛，湿沉降中有机氮在总氮中的比例为 $35\% \pm 21\%$ 。伏龙山的雨水样品中，溶解有机态氮DON年平均浓度为 $41.8\mu\text{molL}^{-1}$ ，各季度在总溶解态氮(TDN)中所占的比例分别为22% (春)、29% (夏)、42% (秋)、30% (冬)，全年平均值

占28%。这一结果与全球海洋有机氮占总溶解氮的平均值(30%)比较接近(Duce et al., 2008)。秋季的DON平均浓度最高,浓度为 $65.0\mu\text{molL}^{-1}$,这可能是人为活动与自然界共同影响的综合结果。夏季降雨量大,致使该季节的DON浓度最低,为 $37.3\mu\text{molL}^{-1}$ 。

大气中磷的来源,也分为人为源和自然源。其中自然源是指来自土壤和岩石的风化,这是大气中磷的主要来源,全球近岸水域DOP的来源中非人类活动源占81%(Seitzinger et al., 2005)。人为源是指人类活动(如燃料燃烧、工业生产),也是大气中磷的重要来源。伏龙山雨水中的溶解有机磷DOP年平均浓度为 $3.19\mu\text{molL}^{-1}$,各季节在总溶解态磷(TDP)中所占的比例分别为89%(春)、96%(夏)、98%(秋)、78%(冬),全年平均值占94%。溶解有机磷DOP各季节之间的差别不大,但冬季相比较其他三个季节低,浓度为 $2.37\mu\text{molL}^{-1}$,这可能是由于冬季青岛地区的高风速导致气溶胶中的可溶性有机磷被稀释。

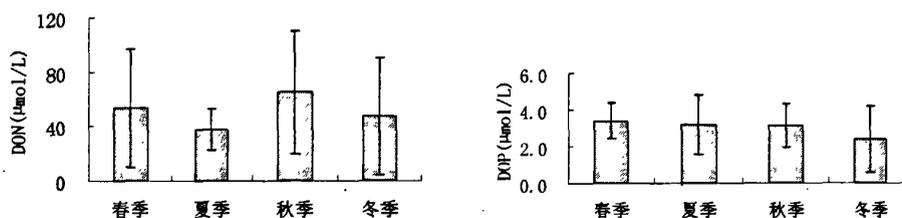


图 3-14 溶解有机氮、磷浓度的季节变化

3. 2. 3 气团来源及其影响

降雨过程中,气团的来源路径,也是影响雨水中营养物质的因素之一。Galloway 等的研究表明,陆地来源的气团通常会对氮沉降产生影响(Galloway et al., 1983; Avila et al., 1999; Harrison et al., 2000)。吴玉霞(1998)等人的研究指出,东海观测点同一个月份中的两次降水,其降水云团分别来自北太平洋洋面和朝鲜半岛与日本西部地区,这导致了雨水中各组分浓度的明显差别。我们根据美国国家环境预测中心(NCEP)全球资料同化系统(GDAS)数据计算降水气团的后向轨迹,后推72h(3d),高度为3000米,可以反映水汽输送过程以及气团的来源。

根据伏龙山样品的采集记录,以每一次降水过程的中间时间点为起始时间,做后向轨迹图,可以将不同季节的雨水样品按照图a、b、c、d分类(图3-15)。(a)

类后向轨迹主要来自西北方向的黄土高原和蒙古高原以及西伯利亚地区，来自该地区的云团主要受到当地大量风沙的影响；(b)类后向轨迹主要来自东北地区，该地区工业发达人口密集，人为源的污染物是云团中营养盐成分的主要来源；(c)类后向轨迹图主要经过华北平原和华中平原，这一地区是我国的粮食主要产区，农业发达人口密集，也会带来大量的人为污染；(d)类后向轨迹图显示，这一类的降水云团主要来自东南沿海以及东海、黄海，这些地区的人为污染非常小，主要是海浪飞沫等自然因素对云团中的营养盐浓度产生影响。

经过统计，春夏秋冬四个季节各类降水的次数(表3-3)，a类与c类降水次数占当季所有降水次数的比例分别为85%、94%、80%、77%，全年约占81%。这说明青岛地区降水云团大部分来自西北和华北地区，雨水中营养盐浓度受这些地区风沙和人为污染的严重影响。尽管青岛地区属于沿海地区，但是雨水中营养盐的浓度却主要受到来自陆地的影响。

表3-3 不同季节降水气团类型分类 (次)

	春	夏	秋	冬	合计
a	6	3	3	4	16
b	2	1	0	2	5
c	6	14	1	3	24
d	0	3	1	0	4

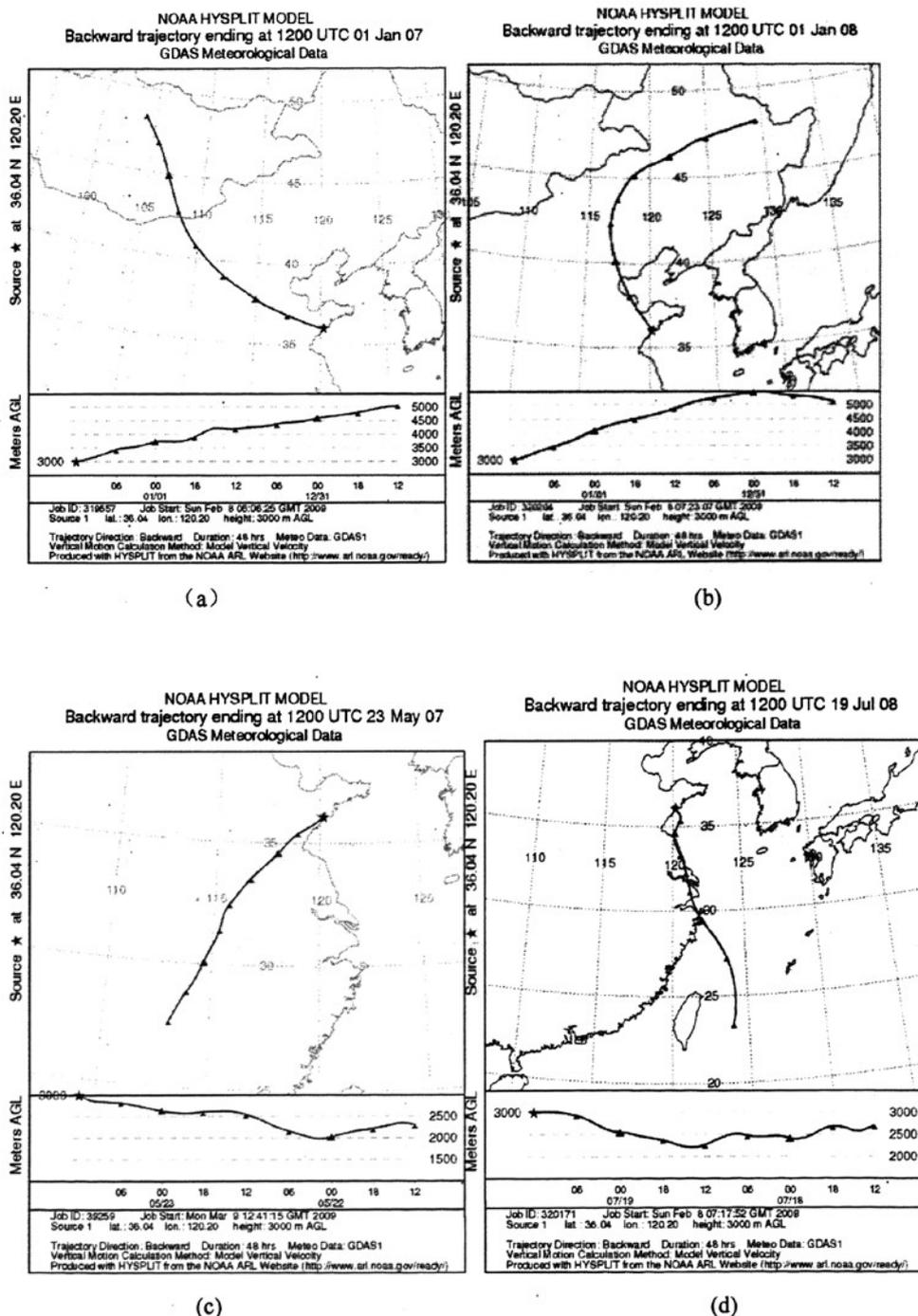


图 3-15 湿沉降降水气团后向轨迹分类图

3. 3干、湿沉降通量

根据公式2-2，计算全年各个季度干沉降的沉降通量(3-16)。

由于夏季降雨量大，雨水对大气的冲刷作用以及夏季的季风作用降低了大气中的悬浮颗粒物浓度，因此各项营养盐的干沉降通量都是夏季最低。尽管干沉降中 $DI(NO_3+NO_2)$ 的营养盐浓度比 $DINH_4$ 低，但是由于沉降速率较快，因此 $DI(NO_3+NO_2)$ 的年沉降通量比 $DINH_4$ 的高。

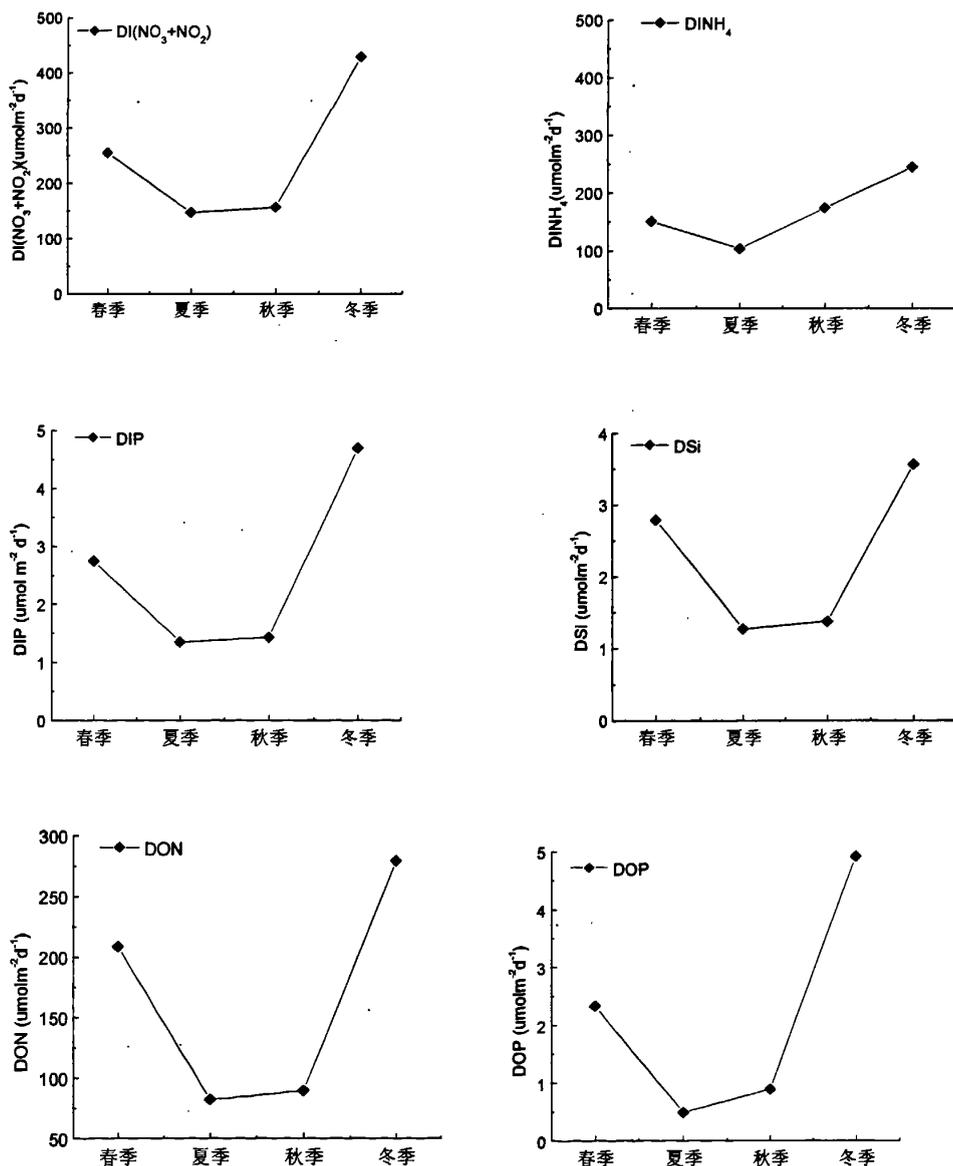


图3-16 各季度营养盐的干沉降通量

根据公式2-3计算各季度湿沉降的沉降通量，见图3-17。

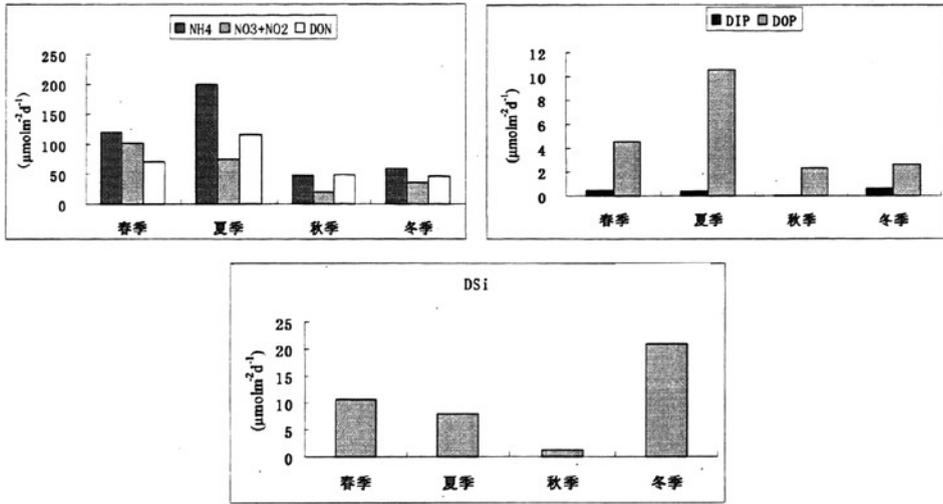


图3-17 各季度营养盐湿沉降通量

表3-4 胶州湾海区大气营养盐干、湿沉降年通量 (mmol m⁻² yr⁻¹)

	DI(NO ₃ +NO ₂)	DINH ₄	DIP	DISi	DON	DOP
干沉降	64.9	130.1	0.4	8.5	78.7	60.0
湿沉降	346.2	209.3	3.7	3.3	240.9	3.2

氮的湿沉降中，除了DI(NO₃+NO₂)，DINH₄和DON沉降都是在降雨量最大的夏季输入通量最高，尤其是DINH₄夏季的沉降通量几乎等于其他三个季节的总和。溶解有机氮也对氮沉降有一定的贡献，占全年氮沉降总量的28%。

湿沉降中，溶解有机磷DOP的沉降通量远远高于无机溶解磷DIP，且夏季也是沉降通量最大的季节。硅酸盐DISi的沉降以冬季为主，冬季大量的风沙由西北输入，带来大量的岩石风化物，是雨水中硅酸盐的主要来源。

胶州湾DI(NO₃+NO₂)、DINH₄、DIP、DISi、DON、DOP的年沉降通量分别为411.1mmol m⁻²yr⁻¹、339.3mmol m⁻²yr⁻¹、4.1 mmolm⁻²yr⁻¹、11.8mmolm⁻²yr⁻¹、319.6mmol m⁻²yr⁻¹、63.1mmol m⁻²yr⁻¹。除了DSi和DOP以外，其他形态的营养盐大气输入都以湿沉降为主。DSi湿沉降约占沉降总量的27.8%，DOP湿沉降约占沉降总量的5%。

3. 4 大气沉降对胶州湾初级生产力的影响

胶州湾位于南黄海西部，是一个被青岛市、胶州市、胶南市所包围的半封闭海湾。海湾四周在近几十年的经济发展过程中，形成了高度密集的沿湾产业区带。海湾面积为390km²，平均水深7m，湾口处很窄，仅有2.5km。胶州湾与数十条河流相连，最大的几条有大沽河、娄山河、李村河、海泊河等，大多已成为青岛市及周边地区工农业废水和生活污水主要的排污河道，随着人类工农业污染的不断加重，胶州湾的营养盐浓度不断升高，富营养化程度逐渐加重，2002年湾内大部分水域已呈现为中度营养和富营养（姚云等，2007）。

随着胶州湾水体富营养化的日益严重；DIN/DIP不断升高而DSi/DIN日益减小，海水中浮游植物的生长受到P或Si的限制（Liu et al., 2005；姚云等，2007）

新生产力是由真光层外输入的营养盐支持的那部分初级生产力（Dugdale and Goering, 1976），可以根据Redfield比值（C/N/P）计算。我们用DIP和DOP为例分别计算所带来的新生产力，估计各季节湿沉降所支持的新生产力对初级生产力的影响。根据孙松等（2005）计算的胶州湾初级生产力的周年变化，春季、夏季、秋季、冬季胶州湾的初级生产力（PP）分别为286.00mgCm⁻²d⁻¹、835.72 mgCm⁻²d⁻¹、247.81 mgCm⁻²d⁻¹、102.27 mgCm⁻²d⁻¹。假设大气干、湿沉降中的DIP和DOP都可以被浮游植物完全吸收，DIP和DOP所支持的新生产力占同期胶州湾初级生产力的比例分别为1.22%（春）、0.21%（夏）、0.73%（秋）、5.84%（冬）和1.04%（春）0.07%（夏）、0.46%（秋）、6.11%（冬）。

由此我们可以看出，DIP和DOP都对胶州湾初级生产力有相当的贡献，其中DOP的贡献尤为突出。尽管大气沉降在初级生产力中所占比例较小，但是由于大气沉降自身的特点，它能够在短时间内通过强降水或者强风沙活动大量增加海水中的营养盐浓度，导致表层海水的营养盐浓度升高，促进浮游植物的大量繁殖（孙松等，2005）。因此，大气干、湿沉降对胶州湾的海洋生态系统及其初级生产力都有着重要的影响。

小结

1. 伏龙山气溶胶中, DINH_4 年平均浓度为 $235.3 \text{ nmol m}^{-3}$, $\text{DI}(\text{NO}_3+\text{NO}_2)$ 平均浓度为 $194.7 \text{ nmol m}^{-3}$, 气溶胶中的无机氮以还原态 (NH_4^+) 为主。DON 的浓度为 $135.5 \pm 101.5 \text{ nmol m}^{-3}$, 占总水溶性氮(TDN)的 23%。淋溶实验表明, pH 对 $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ 的溶解性基本上没有影响, 但是 NH_4^+ 在酸性条件下的溶出很明显。干沉降的 DIP、TIP、TP 平均浓度分别为 $1.3 \pm 1.2 \text{ nmol m}^{-3}$ 、 $2.6 \pm 2.2 \text{ nmol m}^{-3}$ 、 $3.7 \pm 3.3 \text{ nmol m}^{-3}$, DIP/TIP 的平均值为 0.45, DIP/TP 为 0.34。气溶胶中 DOP 的平均浓度为 $1.06 \pm 1.30 \text{ nmol m}^{-3}$, 占总水溶性磷(TDP)的含量为 29%。 $\text{DI}(\text{NO}_3+\text{NO}_2)$ 、 DINH_4 、DIP、DISi、DON、DOP 的年干沉降通量分别为 $130.06 \text{ mmol m}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ 、 $0.38 \text{ mmol m}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ 、 $8.53 \text{ mmol m}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ 、 $78.7 \text{ mmol m}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ 和 $60.0 \text{ mmol m}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ 。
2. 青岛地区的降雨酸化程度仍旧很高, 全年酸雨频率达 73.5%, 其中对环境酸化有明显影响的降水 ($\text{pH} < 5.0$) 占 57.1%。全年雨水 pH 平均值为 4.51, 秋冬季节 pH 比春夏两季略高。湿沉降的 $\text{DI}(\text{NO}_3+\text{NO}_2)$ 、 DINH_4 、DIP、DISi、DON、DOP 的年平均浓度分别为 $34.43 \mu\text{mol L}^{-1}$ 、 $69.56 \mu\text{mol L}^{-1}$ 、 $0.20 \mu\text{mol L}^{-1}$ 、 $3.58 \mu\text{mol L}^{-1}$ 、 $41.76 \mu\text{mol L}^{-1}$ 、 $3.19 \mu\text{mol L}^{-1}$ 。DON、DOP 分别占 TDN、TDP 的 28.7%、94.1%。 $\text{DI}(\text{NO}_3+\text{NO}_2)$ 、 DINH_4 、DIP、DISi、DON、DOP 湿沉降通量分别为 $64.9 \text{ mmol L}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ 、 $131 \text{ mmol L}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ 、 $0.38 \text{ mmol L}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ 、 $8.53 \text{ mmol L}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ 、 $78.7 \text{ mmol L}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ 、 $60.0 \text{ mmol L}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ 。 DINH_4 、DON、TDN 和 TDP 的沉降都以夏季为主, $\text{DI}(\text{NO}_3+\text{NO}_2)$ 沉降量最高的为春季、夏季次之, DIP、DSi 湿沉降通量最大的是冬季。
3. 干湿沉降对胶州湾初级生产力有一定的影响, 并能够在短时间内显著促进表层海水中的初级生产力。通过对青岛地区干湿沉降的气团后推轨迹分析发现, 不同来源的干湿沉降样品, 各营养盐指标有其差异性。来自陆源的污染物对干、湿沉降都有着重要的影响。

4. 黄海西北部（千里岩）的大气营养盐干沉降

黄海位于西太平洋的边缘，中国大陆和朝鲜半岛之间，全部为大陆架所占的浅海面积 $380 \times 10^9 \text{m}^2$ ，是典型的半封闭浅海，平均水深 44m，以长江口与济州岛连线为界同东海相连。黄海东、西沿岸大约有 30 多条河流注入，是黄海陆源物质的主要来源，但是对于远离陆地的黄海中部地区，河流的影响较弱，大气是陆源物质向海洋输送的主要途径。Zhang *et al*(1999)的研究表明，与河流输送相比，大气输送是黄海营养盐的主要来源，黄海雨水中具有高浓度的 N 和较高的 N:P 比，对海洋初级生产和营养盐的生物地球化学循环有非常重要的意义。

千里岩($36^{\circ}16'N$, $121^{\circ}23'E$)位于黄海西北部，是青岛近海的一个海岛，距海岸最近距离 73km。2008年3月至2008年6月在千里岩采集春季气溶胶样品 14 个，2008年3月到2008年8月，共采集春夏季雨水样品 21 个。

4. 1 黄海春季大气干沉降中的营养盐

4. 1. 1 气溶胶的来源和浓度

千里岩岛作为青岛市距离海岸最远的海岛，岛上除部分科研人员外，没有常住居民，因此基本没有本地污染，大气当中的营养盐主要来自于陆地和海洋的物质输送(毕言峰, 2006)。根据 NOAA HYSPLIT_4 软件模拟的大气后向运动轨迹(图 4-1)，可以将该采样点的气溶胶样品分为以下两种：(1) a类和d类来源于蒙古国上空，经我国华北平原抵达黄海，其主要成分包括大气污染物和沙尘，是人为污染源和自然源混合的气溶胶样品，为陆地源；(2) b类和c类来源于东海、黄海或者日本海上空，是以海盐气溶胶为主要成分的海洋源样品。

由于春季千里岩主要受北方冷空气的影响，盛行北风，因此在2008年3月至2008年6月，在千里岩采集的14个春季气溶胶样品中，约有2/3的样品是来自北方或者西北方向的陆源气溶胶，大气污染物和沙尘是千里岩大气气溶胶的主要成分。

春季黄海的悬浮颗粒物浓度平均值为 $32.6 \pm 14.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，最小值为 $12.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (2008年4月21日)，最大值出现在2008年5月29日 ($71.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$)，这一天胶东半岛遭受了一场08年最严重的沙尘暴，与3.2.3中伏龙山气溶胶浓度相一致。陆源气溶胶的 TSP、 $\text{DI}(\text{NO}_3 + \text{NO}_2)$ 、 DINH_4 、DIP 和 DSi 浓度都比海源气溶胶中的浓度高，与海洋源气溶胶相比，陆地源污染物为大气向海洋进行物质输送做出了更多的贡献。

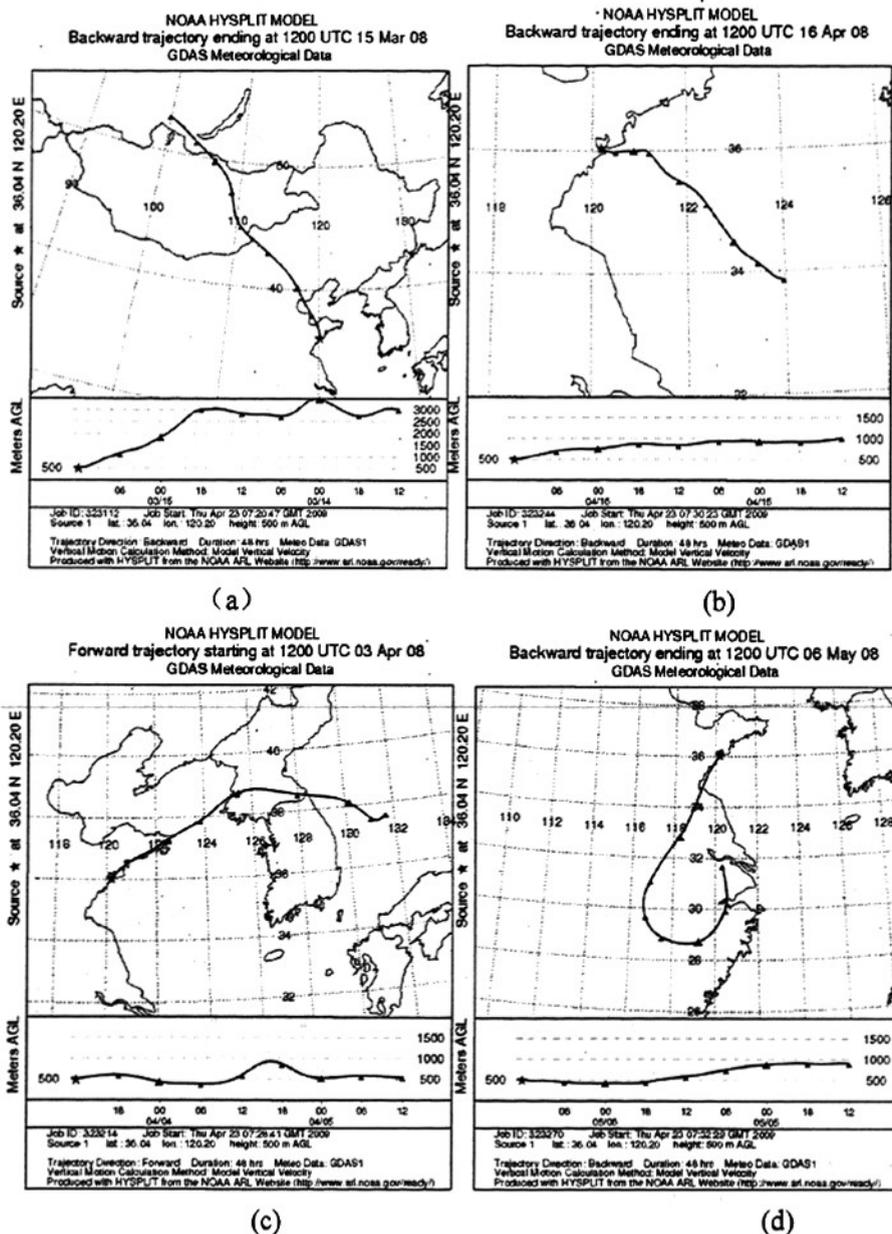


图4-1 黄海千里岩气溶胶样品的物质来源

4. 1. 2气溶胶中营养盐的浓度以及特点

根据4.1.1的分类方法，通过NOAA HYSPLIT_4软件获得的大气运动轨迹，我们可以将气溶胶样品的物质来源分为陆地源和海洋源，其大气悬浮颗粒物浓度（TSP）和水溶性营养盐浓度见表4-1。

测的春季气溶胶样品的浓度(图4-2), $DI(NO_3+NO_2)$ 、 $DINH_4$ 、 DIP 和 DSi 的浓度分别为 38.5 nmol m^{-3} 、 45.0 nmol m^{-3} 、 0.34 nmol m^{-3} 和 3.2 nmol m^{-3} 。其中陆源气溶胶样品的TSP、 $DI(NO_3+NO_2)$ 、 $DINH_4$ 、 DIP 和 DSi 浓度, 分别是海源样品的1.6、1.7、2.2、1.2和1.2倍。说明尽管千里岩处于黄海的西北部, 但是仍旧受到陆源污染物的影响, 大气长距离传输是其气溶胶成分的主要影响因素。

表4-1 陆源和海源样品TSP ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 和营养盐浓度 (nmol m^{-3})

来源	TSP	$DI(NO_3+NO_2)$	$DINH_4$	DIP	DSi
海源 (n=10)	22.5 ± 12.1	24.6 ± 14.3	24.2 ± 16.0	0.31 ± 0.14	03.5 ± 1.9
陆源 (n=4)	36.6 ± 14.3	44.0 ± 17.7	53.4 ± 19.2	0.36 ± 0.16	3.3 ± 0.8
所有样品 (n=14)	32.6 ± 14.8	38.5 ± 18.6	45.0 ± 22.4	0.34 ± 0.15	3.3 ± 1.2

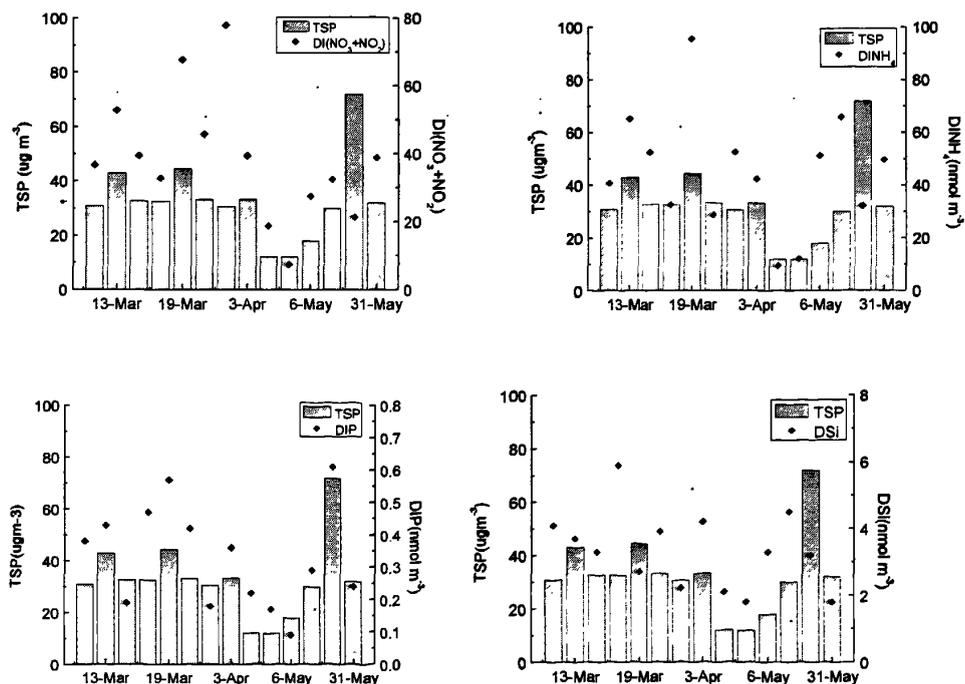


图4-2 黄海千里岩气溶胶样品水溶性营养盐浓度

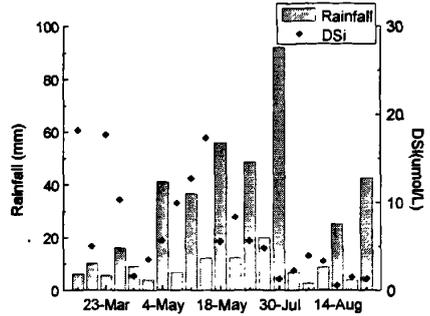
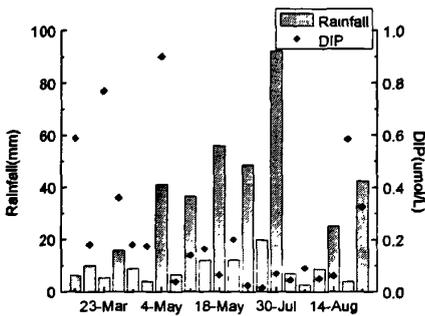
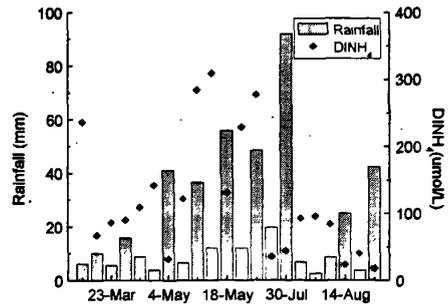
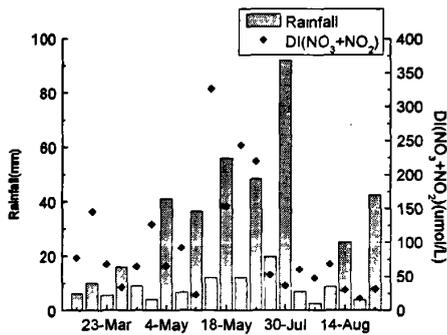
4. 2 春季和夏季湿沉降中的营养盐

4. 2. 1 降雨量和pH值

千里岩春季和夏季雨水的降雨量为465.5mm, pH值范围为3.27~6.58, 加权平均值为5.65, 比同年青岛市伏龙山采样点的年平均pH值高。这主要是由于千里远距离海岸较远, 人为的直接影响小, 陆地污染物依靠远距离输送到达千里岩, 因此雨水中酸性物质的浓度要比青岛市区少。

4. 2. 2 湿沉降的营养盐浓度

春季DINH₄、DI(NO₃+NO₂)、DIP、DSi、DON和DOP的平均浓度分别为148.6、109.5、0.32、8.5、59.0和1.20μmolL⁻¹; 夏季DINH₄、DI(NO₃+NO₂)、DIP、DSi、DON和DOP的平均浓度分别为85.2、73.2、0.11、2.43、7.6和1.28μmolL⁻¹。除了DOP以外, 春季各营养盐平均浓度均比夏季高, 这种差异性来自于两个季节降雨量的不同。



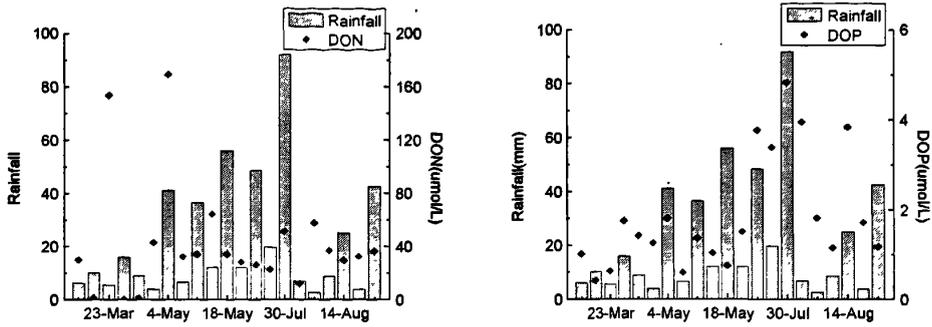


图4-3 黄海千里岩湿沉降降水量和营养盐浓度

4. 3 黄海西北部大气沉降的通量

根据公式2-2和2-3，分别计算黄海西北部千里岩地区春季的大气干湿沉降通量，见表4-2。千里岩春季的大气沉降以湿沉降为主，就整个春季来言， $DI(NO_3+NO_2)$ 、 NH_4 、DIP和DSi湿沉降占沉降总量的比例分别为83%、75%、53%和77%。

表4-2 黄海西北部地区春季大气干湿沉降通量 ($\mu mol m^{-2} d^{-1}$)

	$DI(NO_3+NO_2)$	NH_4	DIP	DSi
干沉降通量	74.4	87.1	0.67	6.2
湿沉降通量	355.5	261.9	0.76	20.4
总沉降通量	429.9	349.0	1.4	26.7

小结

1. 春季黄海的悬浮颗粒物浓度平均值为 $32.6 \pm 14.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，最小值为 $12.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (2008年4月21日)，最大值为 $71.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (2008年5月29日)。春季千里岩的气溶胶样品中，约有 2/3 的样品是来自北方或者西北方向的陆源气溶胶，大气污染物和沙尘是千里岩大气气溶胶的主要成分。
2. 春季千里岩气溶胶中 $\text{DI}(\text{NO}_3+\text{NO}_2)$ 、 DINH_4 、 DIP 、 DSi 的浓度分别为 38.5 ± 18.6 、 45.0 ± 22.4 、 0.34 ± 0.15 、 $3.3 \pm 1.2 \text{ nmol m}^{-3}$ 。
3. 千里岩春、夏两季的降雨量为 465.5mm，pH 值范围为 3.27~6.58，加权平均值为 5.65，比同年青岛市伏龙山采样点的年平均 pH 值高。
4. 春季雨水中的 DINH_4 、 $\text{DI}(\text{NO}_3+\text{NO}_2)$ 、 DIP 、 DSi 、 DON 和 DOP 的平均浓度分别为 148.6、109.5、0.32、8.5、59.0 和 $1.20 \mu\text{mol L}^{-1}$ ；夏季 DINH_4 、 $\text{DI}(\text{NO}_3+\text{NO}_2)$ 、 DIP 、 DSi 、 DON 和 DOP 的平均浓度分别为 85.2、73.2、0.11、2.43、7.6 和 $1.28 \mu\text{mol L}^{-1}$ 。
5. 春季大气沉降通量以湿沉降为主，湿沉降 $\text{DI}(\text{NO}_3+\text{NO}_2)$ 、 NH_4 、 DIP 和 DSi 各项占总沉降量的 83%、75%、53%和 77%。

5. 东海近海（嵊泗黄龙岛）的大气营养盐湿沉降

东海位于我国东部，北接黄海，是西太平洋沿岸最大的陆架边缘区，面积 77 万多平方公里，多为水深 200 米以内的大陆架。由于东海连接长江入海口，外源物质主要以河流输送的方式进入东海。近年来，东海沿岸地区富营养化程度不断加重，营养盐含量较高，赤潮发生次数占全国有记录总数的 45% 左右（孙霞等，2004）。但张国森（2003）等的研究指出，尽管与河流输送相比较，大气输送量在全年输送总量当中所占比重很小，但是局部降水可能造成表层海水的暂时富营养化，从而导致赤潮的发生。

2007 年 2 月至 2007 年 12 月，在东海沿岸的舟山嵊泗群岛黄龙岛 30°01'N, 122°06'E 采集雨水样品 31 个，测定了其中的 DINH_4 、 $\text{DI}(\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-)$ 、 DIP 、 DSi 、 DON 和 DOP ，并通过研究大气沉降的输入通量，估计其对海洋初级生产力做出的贡献。

5.1 降雨量和 pH

2007 年 2 月至 2007 年 12 月，黄龙岛总降雨量为 672.0mm，春夏秋冬四季的降水量分别占 36%、24%、26% 和 14%。雨水的 pH 范围在 3.8 到 6.4 之间，pH 的加权平均值为 4.4。黄龙岛的年平均加权 pH 值是三个采样点中最低的，

5.2 营养盐浓度及其通量

对嵊泗黄龙岛湿沉降营养盐浓度进行了测定，各项营养盐和降雨量的关系见图 5-1。

由于冬季干燥少雨，采暖期污染又比较严重，雨水中的 $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ 、 NH_4^+ 、 DON 都为全年最高， NH_4^+ 在四个季节的平均浓度都比 $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ 高（图 5-2）。 DON 占总溶解态氮 TDN 的比例平均为 29%。

除秋季外， DOP 的平均浓度均比 DIP 略高，夏季和冬季的 DOP 、 DIP 浓度要比春秋两季高。 DOP 在 TDP 中所占比例平均为 47%。

DSi 全年浓度最高的季节是冬季，其次为秋季，夏季最低。全年最高浓度出现在 2007 年 12 月 24 日，最高浓度值为 $14.10 \mu\text{molL}^{-1}$

$\text{DI}(\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-)$ 、 DINH_4^+ 、 DIP 、 DSi 、 DON 、 DOP 的年平均浓度分别为，63.0、78.5、0.16、6.14、56.78 和 0.16nmol/L 。

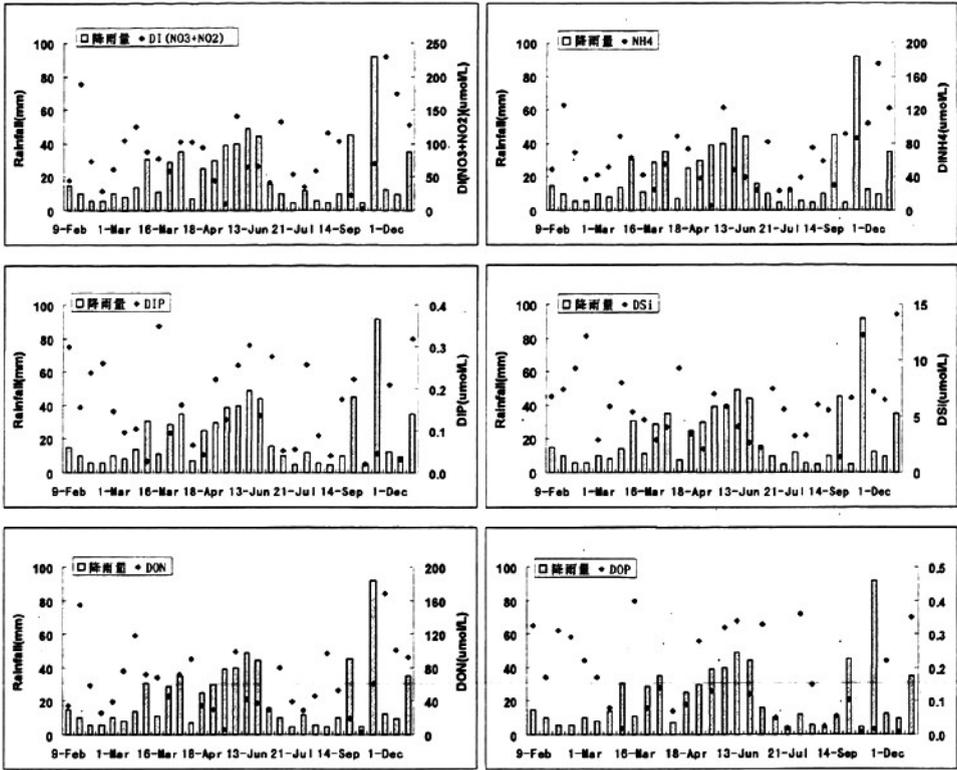


图 5-1 嵎泗黄龙岛湿沉降降雨量和营养盐浓度

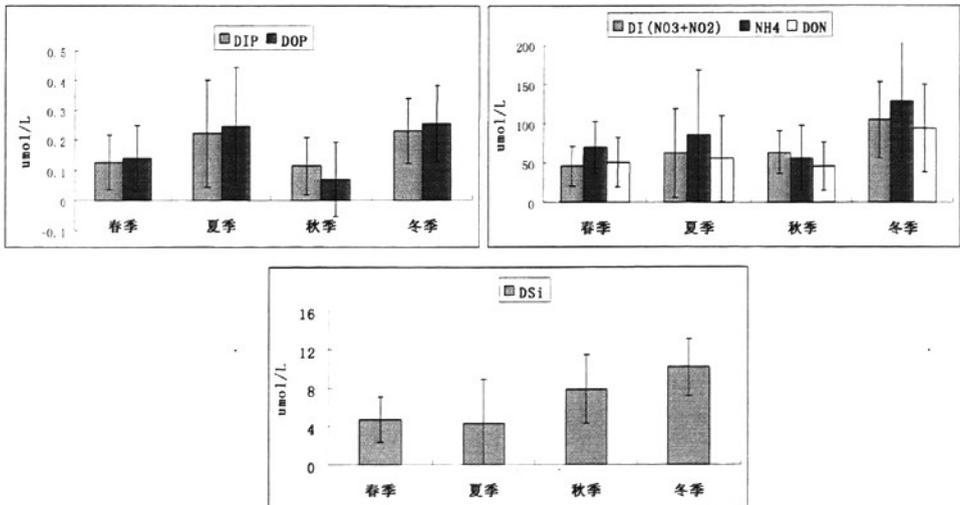


图 5-2 嵎泗黄龙岛营养盐湿沉降季节变化

根据公式2-2, 计算嵎泗黄龙岛各季度营养盐的大气湿沉降 (图5-3)。

尽管DON和 DINH_4 在春季雨水中的浓度不高, 但它们的沉降通量却以春季为最高, 这可能是该季节降雨量大, 增大了营养物质输入的量。夏季和冬季次之, 秋季是DON和 DINH_4 全年沉降通量最小的季节。 $\text{DI}(\text{NO}_3+\text{NO}_2)$ 全年各季节沉降通量没有明显差异。

溶解态有机磷和无机磷的沉降通量, 都以春季和夏季最高, 这两个季节的降雨量占到了全年的60%, 大量的降水把活性磷类化合物从大气颗粒物中冲刷出来, 输入到海洋当中。

嵎泗黄龙岛 $\text{DI}(\text{NO}_3+\text{NO}_2)$ 、 DINH_4^+ 、 DSi 、 DIP 、 DON 、 DOP 的年沉降通量分别为42.3、52.8、4.13、0.11、38.2和0.11 $\text{mmol m}^{-2}\text{yr}^{-1}$ 。

5. 3湿沉降对初级生产力的影响

嵎泗黄龙岛的DIN年湿沉降通量为95.1 $\text{mmol m}^{-2}\text{yr}^{-1}$, 根据Redfield比值 ($\text{C/N}=16$), 估算计算得出其所带来的新生产力为18.3 $\text{gCm}^{-2}\text{yr}^{-1}$, 约为东海陆架初级生产力 (145 $\text{gCm}^{-2}\text{yr}^{-1}$, Gong et al., 2003) 的13%。

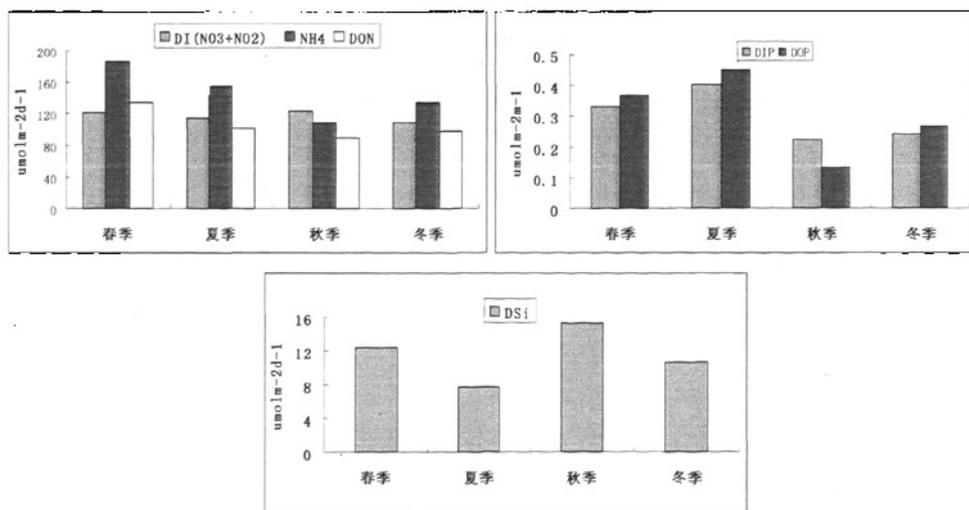


图5-3 嵎泗黄龙岛湿沉降通量的季度变化

小结

1. 东海沿岸嵎泗群岛湿沉降 DI ($\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$)、 DINH_4^+ 、DIP、DSi、DON、DOP 的年平均浓度分别为, 63.0、78.5、0.16、6.14、56.78 和 0.16nmol/L。雨水中的 $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ 、 NH_4^+ 、DON 的季节分布都是冬季最高, NH_4^+ 在四个季节的平均浓度都比 $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ 高。DON 占总溶解态氮 TDN 的比例平均为 29%。
2. DI ($\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$)、 DINH_4^+ 、DSi、DIP、DON、DOP 的年沉降通量分别为 42.3、52.8、4.13、0.11、38.2 和 0.11mmol m⁻²yr⁻¹。
3. 嵎泗黄龙岛的 DIN 年湿沉降通量为 95.1 mmol m⁻²yr⁻¹, 根据 Redfield 比值 (C/N=16), 估算计算得出其所带来的新生产力为 18.3gCm⁻²yr⁻¹, 约为东海陆架初级生产力 (145gCm⁻²yr⁻¹, Gong et al., 2003) 的 13%。

6. 东海沙尘添加培养实验

海洋中的浮游植物进行光合作用需要N、P、Si等营养元素作为其物质基础。通常情况下，外海和大洋区，浮游植物生长的限制因素多为N，在近海和封闭海区，限制因素多为P（刘惠等，2002）。大气沉降作为陆源物质向海洋输送的重要途径之一，其对海洋生态系统和初级生产力的影响，受到人们越来越多的关注。

研究大气沉降对初级生产力的影响以及海水营养盐限制的问题，通常采用现场添加试验的方法（Zou et al., 2000）。

本研究在2008年6月海上调查期间，通过现场添加培养实验，研究了东海中部的表层海水营养盐限制状况和沙尘对于海洋初级生产力的影响。

6. 1 实验方法

样品采集和预处理：

2008年5月28-29日，受蒙古东部强沙尘暴的影响，青岛地区发生了本年度最严重的一次沙尘暴，能见度不足5公里，空气质量明显下降，整个过程持续了接近48小时。图6-1为这次沙尘的来源以及其48小时之前的运动轨迹。将这次沙尘暴过程中收集的沙尘，称取两份各50mg，其中一份按照以下的方法处理（Herut et al., 2005）：

（1）在40ml离心管中放入50mg沙尘，用陈化海水定容至刻度，放置24h后，将上层清液倒出，上层清液保留。

（2）将离心管底部的沙尘重新定容至40ml，5000rpm下离心10min，放置6h后，将上层清液倒出保留。

（3）将离心管底部的沙尘重新定容至40ml，5000rpm下离心10min，放置1h后，上层清液倒出保留，离心管内剩余约1ml海水以保持沙尘湿润。

（4）将所有的上层清液约115ml合并在一起保存。

实验方案：

在S0-4(31°18'N 123°59'E) 站，用洁净的塑料桶采集表层海水，用200 μ m筛绢过滤，除去大型浮游动物和颗粒物，充分混匀后分装在20L的透明塑料培养桶中。分别在塑料桶中添加NO₃⁻、PO₄³⁻和SiO₃²⁻储备液、没有预处理的沙尘、预处理沙尘的上层清液、预处理过的沙尘以及空白对照组。具体方案见表6-1。培养桶放置在“北斗号”甲板的敞口水箱中，通入循环的海水使其温度与现场海水一致，并经常晃动

以保证培养液混合均匀。

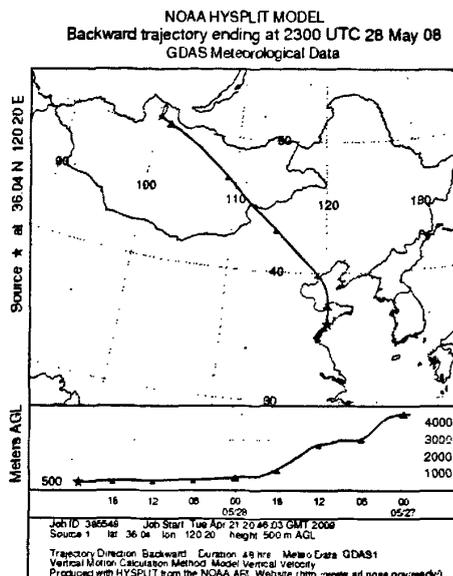


图6-1 沙尘来源以及其48小时内运动轨迹

培养期间，每天傍晚日落后，用 $0.45\mu\text{m}$ 醋酸纤维膜过滤一定体积的培养液，留水样和膜样，分别测营养盐和叶绿素。营养盐样品加 HgCl_2 常温避光保存，叶绿素样品膜滴加饱和碳酸镁溶液，以保证叶绿素中的镁离子不流失，在 -20°C 条件下冷冻保存。

表6-1 现场沙尘添加培养实验方案

编号	处理方法	营养盐添加
C	20LSSW	/
D	20LSSW+未予处理的沙尘 (Dust)	/
LD	20LSSW+处理过的沙尘 (Leached Dust)	/
LL	20LSSW+沙尘上清液 (Leached Liquid)	/
N	20LSSW+ NO_3^-	$10\mu\text{mol/L}$
P	20LSSW+ PO_4^{3-}	$1.5\mu\text{mol/L}$
Si	20LSSW+ SiO_3^{2-}	$10\mu\text{mol/L}$

注：SSW:为表层海水

新生产力的计算:

Zhang(2004)等将新生产力定义为:

$$NP = P_i - P_c$$

P_i 和 P_c 分别为添加培养组i、对照组C的生物量。而浮游植物的碳生物量,需要通过叶绿素浓度和 $C/[Chl=a]=50g/g$ 计算得到 (Zhang et al., 2004)。

6. 2营养盐和叶绿素的浓度变化

S0-4站位于东海中部的寡营养盐区,在沙尘添加前后,其营养盐浓度变化见表6-2。向表层海水中分别添加原始沙尘(D)、沙尘提取液(LL)和提取后的沙尘(LD),各添加组的DIN浓度都有提高,尤其是LL添加组, DIN浓度升高接近50%。DSi浓度在+LL+LD两组中略有升高, DIP浓度只有在+LD一组中有明显的升高。DIN/DIP和DSi/DIN比值远远超过了Redfield比值的范围,说明表层海水可能受到P或者Si的限制。

从图6-2中,可以看出各营养盐添加组中的DIN、DIP,在整个培养过程中相对的都有所降低,这说明浮游植物对添加的N和P都有一定的吸收。但由于添加的沙尘中,不仅含有可溶解态活性营养盐,还会有很大比例的非溶解态营养物质,在培养的过程中,由于环境的影响(pH值、细菌分解等)而逐渐溶出。这就可以解释在添加N和Si的样品中,营养盐在前1-2天有了一定的消耗后,在第3、4天的培养过程中,浓度又有了一个明显的升高过程。

图6-3为培养实验中各组的叶绿素浓度变化,培养的前期,叶绿素浓度不但没有明显的升高,反而有下降的趋势,这说明沙尘沉降并不会导致藻类的迅速繁殖。但是随着培养过程的继续,添加原始沙尘(+D)的培养组,叶绿素浓度在第四天达到了一个小高峰,并且有进一步升高的趋势。由此可以看出,与以往雨水添加试验不同的是,气溶胶现场添加试验需要的培养周期更长。干沉降在一定范围内,对海洋生态系统的影响,具有一定的持久性。

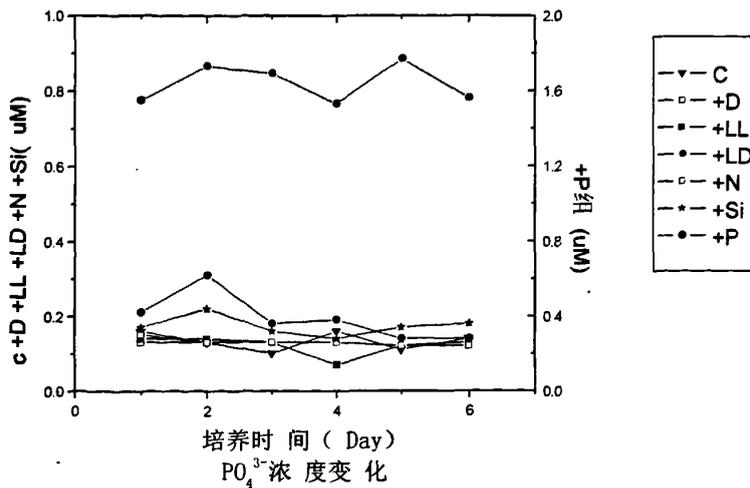
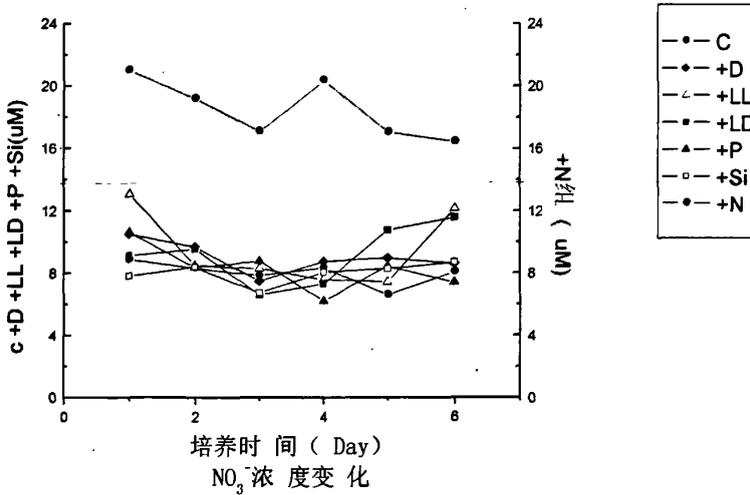
6. 3浮游植物新生产力

在培养进行一天后,+D组的新生产力为 $6.8mgCm^{-3}$, +N组为 $2.9 mgCm^{-3}$, +P组为 $1.7 mgCm^{-3}$ 。可以发现单独添加某一项营养盐成分的组的新生产力都明显的低于直接添加原始沙尘的组。这说明沙尘中的各种营养盐输入对促进海水中的初级生产力做出了贡献,其对海洋初级生产力的影响是综合的,而单独添加其中某一

中营养盐成分，对藻类的生长影响有限。

表6-2 表层海水的营养盐浓度 ($\mu\text{mol/L}$)

	DIN	DIP	DSi	DIN/DIP	DSi/DIN
SSW ₀	8.85	0.16	1.96	55	0.2
+D	10.5	0.13	1.95	81	0.19
+LL	13.05	0.14	2.00	93	0.15
+LD	9.1	0.21	2.20	43	0.25



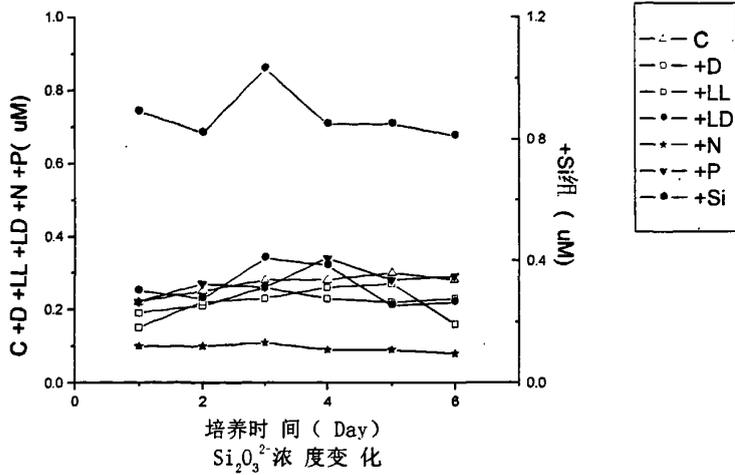


图6-2培养实验中各添加组的营养盐浓度

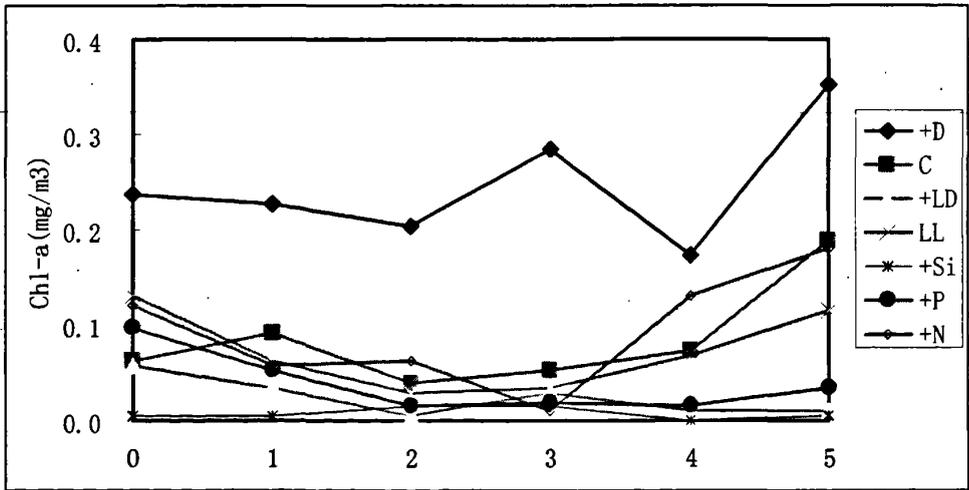


图6-3 各组叶绿素浓度变化

6. 4沙尘天气的大气输入对新生产力的影响

假设现场添加实验中，添加的沙尘中的营养盐在0-5米的表层海水中被浮游植物完全的吸收，那么这次沙尘的添加在一天之内激发了约 34 mgCm^{-2} 。Chen等人 (Chen et al., 2001) 的研究表明，夏季东海中部的表层新生产力为 $60\sim 410 \text{ mgCm}^{-2}\text{d}^{-1}$ ，通过比较我们可以发现，大气输送对东海中部表层海水的初级生产力有着明显的刺激作用。

小结

1. 表层海水的DIN/DIP和DSi/DIN比值说明, 该海域可能受到P和Si的营养盐限制, 现场沙尘添加实验表明, 气溶胶样品对海洋表层海水营养盐浓度有一定的影响, 且有一定的作用时间。
2. 气溶胶中的物质, 对实验海域的表层海水有重要的影响, 能够在一段时间内刺激叶绿素的生长, 促进海洋初级生产力, 为新生产力做出一定的贡献。
3. 对某些寡营养海域或者营养盐低浓度时期, 大气输送能够缓解表层海水中的营养盐限制, 促进藻类生长对海洋生态系统的影响, 具有一定的持久性。

7. 主要结论

本研究在我国东部沿海三个采样点采集了不同时期的气溶胶和雨水样品，并对其进行了不同形态营养盐分析，对于不同来源的气溶胶和雨水样品，根据其特点进行了分类，讨论了大气干湿沉降对于海洋初级生产力的影响以及其向海洋输送物质的贡献。研究成果如下：

1. 通过对降水云团和大气气团运动轨迹的分析，对雨水和气溶胶样品来源地分析归类。发现不同来源的样品中，各项营养盐指标的差异与其来源地密切相关
2. 通过伏龙山干湿沉降样品的分析，计算样品的沉降通量，并根据已知的胶州湾初级生产力估算DIP和DOP大气沉降所支持的生产力占同期胶州湾初级生产力的比例分别为1.2%（春）、0.2%（夏）、0.7%（秋）、5.8%（冬）和1.0%（春）0.1%（夏）、0.5%（秋）、6.1%（冬）。伏龙山雨水中的溶解有机磷DOP年平均浓度为 $3.19\mu\text{molL}^{-1}$ ，各季节在总溶解态磷（TDP）中所占的比例分别为89%（春）、96%（夏）、98%（秋）、78%（冬），全年平均值占94%。溶解有机磷DOP各季节之间的差别不大，但冬季相比较其他三个季节低，浓度为 $2.37\mu\text{molL}^{-1}$ ，这可能是由于冬季青岛地区的高风速导致气溶胶中的可溶性有机磷被稀释。
3. 千里岩春、夏两季的降雨量为465.5mm，pH值范围为3.27~6.58，加权平均值为5.65，高于同年青岛市伏龙山采样点的年平均pH值。春季千里岩悬浮颗粒物浓度平均值为 $32.6\pm 14.8\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，其中约有2/3的样品是来自北方或者西北方向的陆源气溶胶，大气污染物和沙尘是千里岩大气气溶胶的主要成分。千里岩湿沉降样品中DON占总溶解态氮TDN的比例平均为29%，DOP在TDP中所占比例平均为47%。
4. 东海沿岸嵎泗群岛湿沉降DI（ $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ ）、 DINH_4^+ 、DIP、DSi、DON、DOP的年平均浓度分别为63.0、78.5、0.16、6.14、56.78和0.16nmol/L。雨水中的 $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ 、 NH_4^+ 、DON的季节分布都是冬季最高。DON占总溶解态氮TDN的比例平均为29%。DI（ $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ ）、 DINH_4^+ 、DSi、DIP、DON、DOP的年沉降通量分别为42.3、52.8、4.13、0.11、38.2和 $0.11\text{mmol m}^{-2}\text{yr}^{-1}$ 。
5. 现场添加实验证明，添加气溶胶有效的刺激了表层海水的初级生产力，对其新生产力所做的贡献不容忽视。尽管大气全年输送总量，在海洋物质输送中所占

比例很小，但是大气传输自身的特点决定了，它可以在局部范围内，在短时间内大幅度有效的改变表层海水的营养盐结构，从而影响其初级生产力，甚至有可能成为水华或者赤潮的诱发因子。

参考文献:

- [1] Anderson K.S. and Dowing J.A. Dry and wet atmospheric deposition of Nitrogen, Phosphorus and Silicon in an agricultural region. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2006,176:351~374
- [2] *Ambio*. Marine Eutrophication (whole issue). *Ambio*, 1990, 19: 101~171, 1990
- [3] Avila A., Alarcon M. Relationship between precipitation chemistry and meteorological situations at a rural site in NE Spain [J]. *Atmos Environ*, 1999, 33: 1663~1677
- [4] Baker A.R., Weston K., Lelly S.D., Voss M., Streu P., Cape J.N. Dry and wet deposition of nutrients from the tropical Atlantic Atmosphere: Links to primary productivity and nitrogen fixation. *Deep-Sea Research*, 2007:1704~1720
- [5] Benitez-Nelson, C. The biogeochemical cycling of phosphorus in marine systems. *Earth-Science Review*, 2000, 51:109~135
- [6] Bartoli G., Migon C. and Losno R. Atmospheric input of dissolved inorganic phosphorus and silicon to the coastal northwestern Mediterranean Sea; Fluxes, variability and possible impact on phytoplankton dynamics. *Deep-Sea Research*, 2005, 52: 2005~2016
- [7] Bergametti, G., Remoudaki E., Losno, R., Steiner, E., Chatenet, B., Buat-Menard, P. Source, transport and deposition of atmospheric phosphorus over the northwestern Mediterranean. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1992, 14:501~513
- [8] Bethoux, J.P., Morin, P., Ruiz-Pino, D. Temporal trends in nutrient ratios: chemical evidence of Mediterranean ecosystem changes driven by human activity. *Deep-Sea Research II*, 2002, 49: 2007~2016
- [9] Buat-Menard, P., Duce, R.,a. Precipitation scavenging of aerosol particles over remote marine regions. *Nature*, 1986, 321:508~510
- [10] Carbo P., Krom M. D., Homoky W. B. et al. Impact of atmospheric deposition on N and P geochemistry in the southeastern Levantine basin. *Deep-Sea Research*, 2005. 52:3041~3053
- [11] Carpenter E.J., Capone D.G. Nitrogen in the marine environment. New York: Academic Press, 1983
- [12] Cornell S. E., Jickells T. D., Cape J. N., Rowland A. P. and Duce R. A. Organic nitrogen deposition on land and coastal environments: a review of methods and data. *Atmosphere Environment*, 2003, 37: 2173~2191
- [13] Draxler R. R. and Rolph G. D. 2003. HYSPLIT Model access via NOAA ARL READY

- Website(<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit.html>). NOAA Air Resources Laboratory. Silver Spring, MD
- [14] Draxler, R.R. and Rolph, G.D. 2003. HYSPLIT Model access via NOAA ARL READY Website (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>) . NOAA Air Resource Laboratory, Silver Spring, MD
- [15] Duce R.A., Arimoto Ray B.J., Atmospheric trace element enewetak Atl: 1 Concentriton, sources and temporal variability. *J Geophys Res.[Atmos.]*, 1983,88 (C9),5321-5342
- [16] Duce R. A. The impact of nitrogen, phosphorus and iron species on marine biological productivity. In: Buat-Menard P. ed. *The Role of Air-Sea Gas Exchange in Geochemical Cycling*. Reidel Publishing Boston, 1986 497~529
- [17] Duce, R. A., J. LaRoche, K. Altieri, et al. Impacts of Atmospheric Anthropogenic Nitrogen on the Open Ocean. *Science*, 2008,320, 893~897
- [18] Dugdale, R. C. and Goering, J. J. Uptake of new and regenerated forms of nitrogen in primary productivity. *Limnology and Oceanography*, 1976, 12:196~206
- [19] Dugdale R.C. Nutrient limitation in the seas, dynamics, identification, and significance. *Limnology and Oceanography*, 1967, 12:685~695
- [20] Eyckmans K., J. de Hoog, L. Van der Auwera and R. Van Grieken, Speciation of aerosols by combining bulk ion chromatography and thin-window electron probe micro analysis, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 83 (2003) (9), pp. 777~786
- [21] Galloway, J. N. Cowling, E. B. Reactive nitrogen and the world: 200 years of change. *Ambio*, 2002, 31: 64~71
- [22] Galloway J.N., Knap A.H., Church T.M. The composition of Western Atlantic precipitation using shipboard collectors[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1983, 88:10859~10864
- [23] Graham W. F. and Duce R. A. Atmospheric pathways of the phosphorus cycle. *Geochim Cosmochim Acta*, 1979, 35: 241~255
- [24] Hara H., Kitamura M., Mori M., et al. Precipitation chemistry in Japan 1989~1993. *Water, Air and Soil Pollution*, 1995, 85: 2307
- [25] Harrison R.M., Grenfell J.L., Peak J.D., et al. Influence of air mass back trajectory upon nitrogen compound composition [J]. *Atmos Environ*, 2000, 34: 1519~1527
- [26] Herut B., Zohary T., Krom M. D., et al. Response of East Mediterranean surface water to

- Saharan dust: On-board microcosm experiment and field observations. *Deep-Sea Research*, 2005, 52: 3024~3040
- [27] Inwin J.G. Williams M.L. Acid Rain: Chemistry and transport. *Environmental Pollution*, 1988, 50: 29~59
- [28] Jickells T. D. Nutrient biogeochemistry of coastal zone. *Science*, 1998, 281: 217~222
- [29] Jickells T. D. External inputs as a contributor to eutrophication problems. *Journal of Sea Research*, 2005, 50: 58~69
- [30] Lipfert F.W., Morris S.C., Wyzaga R.E. Acid aerosols: The next criteria air pollutant? *Environ. Sci. Technol*, 1989, 23(11): 1316~1322
- [31] Liu J-Q, et al. 1995. *The Background Precipitation*. Bei jing: China Environmental Science Press. 11~14.
- [32] Liu S. M., Zhang J., Chen H. T. and Zhang G. S. Factors influencing nutrient dynamics in the eutrophic Jiaozhou Bay, North China. *Progress in Oceanography*, 2005, 66: 66~85
- [33] Markaki Z., Oikonomou K., Kocak M., et al. Atmospheric deposition of inorganic phosphorus in the Levantine Basin, eastern Mediterranean: spatial and temporal variability and its role in seawater productivity. *Limnology and Oceanography*, 2003, 48: 1557~1568
- [34] Migon C. and Sadroni V. Phosphorus in rainwater: Partitioning, inputs and impact on the surface coastal ocean. *Limnology and Oceanography*, 1999, 44: 1160~1165
- [35] Mills M. M., Ridame C. and Davey M. Iron and phosphorus co-limit nitrogen fixation in the Eastern Tropical North Atlantic. *Nature*, 2004, 429: 292~294
- [36] Moore W. S. Large groundwater inputs to coastal waters revealed by ^{226}Ra enrichments. *Nature*, 1996, 380: 612~614
- [37] Nixon S.W., Ammerman J.W., Atkinson L P, *et al.* The fate of nitrogen and phosphorus at the land-sea margin of the North Atlantic Ocean. *Biogeochemistry*, 1997, in press. GESAMP (Group of Experts on Scientific Aspects of Marine Pollution, 1989)
- [38] Paerl H. W. and Whittall D. R. Anthropogenically-derived atmospheric nitrogen deposition, marine eutrophication and harmful algal bloom expansion: is there a link. *Ambio*, 1999, 28: 307~311
- [39] Paerl H. W. Coastal eutrophication and harmful algal blooms: importance of atmospheric deposition and groundwater as "new" nitrogen and other nutrient sources. *Limnology and*

- Oceanography, 1997, 42: 1154~1165
- [40] Paerl, H. W. Dynamics of Blue-Green Algal (*Microcystis aeruginosa*) Blooms in the Lower Neuse River, NC: Causative Factors and Potential Controls. 1987, Raleigh: University of North Carolina Water Resources Research Institute. Report No. 229
- [41] Paerl H W. Emerging role of atmospheric nitrogen deposition in coastal eutrophication: biogeochemical and trophic perspectives. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 1993, 50: 2254~2269
- [42] Ridame, C., Guieu, C. Saharan input of phosphorus to the oligotrophic water of the open western Mediterranean. *Limnology and Oceanography*, 2002, 47: 856~869
- [43] Sammara C, Tsitouridou R. 2000. Fine and coarse ionic aerosol composition in relation to wet and dry deposition. [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 120 (1/2) : 71~88
- [44] Sandroni V., Raimbault P., Migon C., Garcia N., Gouze E. Dry atmospheric deposition and diazotrophy as sources of new nitrogen to northwestern Mediterranean oligotrophic surface waters. *Deep-Sea Research*, 2007: 1859~1870
- [45] Seitzinger, S. P., J. A. Harrison, E. Dumont, et al, 2005. Sources and delivery of carbon, nitrogen, and phosphorus to the coastal zone: An overview of global nutrient export from watersheds (NEWS) models and their application, *Global Biogeochemical Cycles*, 19: GB4S01
- [46] Scudlark J R, Conko K M., Church T.M. Atmospheric wet deposition of trace elements to Chesapeake Bay: CBAD study year 1 results. *Atmos. Environ*, 1994, 28: 1487~1498
- [47] Shen Z.L. Historical Changes in Nutrient Structure and its Influences on phytoplankton composition in Jiaozhou Bay [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2001, 52: 211~224
- [48] Spokes L. J. and Jickells T. D. Is the atmosphere really an important source of reactive nitrogen to coastal waters. *Continental Shelf Research*, 2005, 25: 2022~2035
- [49] Spokes L. J., Yeatman S. G., Cornell S. E. and Jickells T. D. Nitrogen deposition to the eastern Atlantic Ocean: the importance of south-easterly flow. *Tellus*, 2000, 52B: 37~49
- [50] Zekster I. S. and Loaiciga H. A. Groundwater fluxes in the global hydrological cycle—past, present and future. *J. Hydrol.* 1993, 144: 405~427
- [51] Zhang G. S., J. Zhang and S. M. Liu. Characterization of nutrients in the atmospheric wet and dry deposition observed at the two monitoring sites over Yellow Sea and East China Sea. *J. Atmos. Chem.*, 2007, 57: 41~57
- [52] Zhang J. Atmospheric wet deposition of nutrient elements: correlation with harmful biological

- blooms in northwest Pacific coastal zones. *Ambio.*, 1994, 23: 464~468
- [53] Zhang J., Zou L. and Lin Y. A. Atmospheric wet deposition and changes in phytoplankton biomass in the surface ocean. *Geophysical Research Letter*, 2004, doi: 10.1029/2004GL019464
- [54] Zou L., Chen H. T. and Zhang J. Experimental examination of the effects of atmospheric wet deposition on primary production in the Yellow Sea. *J Exp Mar Biol Ecol*, 2000, 249: 111~121
- [55] 毕言峰. 中国东部沿海的大气营养盐干湿沉降及其对海洋初级生产力的影响[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2006
- [56] 伯绍毅, 石金辉, 高会旺等. 冬、春季东海气溶胶和雨水中尿素氮的研究. *环境科学* 2009, 30(1): 14~30
- [57] 程新金, 黄美元. 降水化学特性的一种分类分析方法[J]. *气候与环境研究*, 1998, 3(1): 82~88
- [58] 董金泉, 杨绍晋. 华北清洁地区气溶胶特征及其来源研究. *环境化学*, 1998, 17 (1): 38~44
- [59] 付敏, 赵卫红, 王江涛, 苗辉. 大气湿沉降对长江口水域营养盐的贡献. *环境科学*, 2008, 29(10): 2703~2709
- [60] 高生泉, 林以安, 金明明, 高大伟. 春、秋季东、黄海营养盐的分布变化特征及营养结构. *东海海洋*, 2004, 22 (4): 38~50
- [61] 高原, Duce R.A. 沿海海-气界面的化学物质交换. *地球科学进展*, 1997, 12 (6): 26~27
- [62] 刘昌岭, 陈洪涛, 任宏波, 张国森. 黄海及东海海域大气湿沉降(降水)中的营养元素. *海洋环境科学*, 2003, 22(3): 26~31
- [63] 刘慧, 董双林, 方建光. 全球海域营养盐限制研究进展. *海洋科学*, 2002, 26: 47~53
- [64] 罗继英, 陈小扬. 广州市酸雨状况及其化学组成对比分析. *广东科技*, 2008, 24: 26~27
- [65] 商少凌, 洪华生. 厦门海域大气气溶胶中磷的沉降通量. *厦门大学学报(自然科学版)*, 1997, 36 (1): 106~109
- [66] 石金辉, 高会旺, 张经. 大气有机氮沉降及其对海洋生态系统的影响. *地球科学进展*, 2006, 21(7): 721~729
- [67] 宋少杰, 陈宁. 青岛地区酸沉降现状的研究 [J]. *环境科学研究*. 1996,9(5): 9~12
- [68] 孙松, 张永山, 吴玉霖等. 胶州湾初级生产力周年变化. *海洋与湖沼*, 2005, 36: 481~

- [69] 孙霞, 王保栋, 王修林等. 东海赤潮高发区营养盐时空分布特征及其控制要素[J]. 海洋科学, 2004, 28(8): 28-32
- [70] 王保栋, 陈爱萍, 刘峰. 1998年夏季长江特大洪水入海的化学水文学特征[J]. 海洋科学进展, 2002, 20(3): 44~51
- [71] 王珉, 胡敏. 青岛沿海大气气溶胶中海盐源的贡献[J]. 环境科学, 2000, 21(5): 83~85
- [72] 王茜, 王雪梅, 林文实等. 环境科学研究, 2008, 21(6): 156~160
- [73] 王文兴, 梁金友, 陈延智. 华南地区春季酸沉降区域源解析[J]. 环境科学学报, 1992, 01
- [74] 吴玉霞, 沈志来, 黄美元. 东海海域春季降水的化学特征. 环境科学学报, 1998, 18(4): 362~366
- [75] 邢秀芹. 胶东半岛地区海陆风特征[J]. 气象, 1997, 23: 55~57
- [76] 姚云, 沈志良. 胶州湾东北部营养盐的季节和多年变化. 水科学进展, 2007, 18(3): 379~384
- [77] 姚云, 沈志良. 胶州湾海水富营养化水平评价[J]. 海洋科学, 2004, 28(6): 14~17, 22
- [78] 姚云, 郑世清, 沈志良. 胶州湾营养盐及富营养化特征. 海洋通报, 2007, 26(4): 91~98
- [79] 叶仙森, 张勇. 长江口海域营养盐的分布特征及其成因. 海洋通报, 2000, 19(1): 89~92
- [80] 张国森, 陈洪涛, 张经等. 长江口地区大气湿沉降中营养盐的初步研究, 应用生态学报, 2003, 14: 1107~1111
- [81] 张金良, 于志刚, 张经, 等. 黄海西部大气湿沉降(降水)中个元素沉降通量的初步研究. 环境化学, 2000, 19(4): 352~356
- [82] 张修峰, 李传红. 大气氮湿沉降及其对惠州西湖水体富营养化的影响. 中国生态农业学报, 2008, 16(1): 16~19
- [83] 郑利霞, 刘学军, 张福锁. 大气有机氮沉降研究进展. 生态学报, 2007, 27(9): 3828~2834

致 谢

本论文是在导师刘素美教授的悉心指导和帮助下完成的。刘老师严谨的治学态度、渊博的学识、忘我的工作精神以及热情、宽容的为人处事方法让我钦佩，是我今后工作、生活中的楷模。谨此对导师三年来在学业、生活和工作中的关心和教诲，表示最衷心的感谢！祝愿她工作顺利，身体健康！

衷心感谢任景玲老师和张桂玲老师三年来对我的无私帮助。两位老师兢兢业业的工作精神，对学术研究的执着追求永远是我学习的榜样。

感谢实验室各位同学李建兵、孙珊、魏西会、张金娥、杨晶、王燕、朱媛媛、李瑞环等，他们是我学习、工作和生活中的伙伴，给予了我最真诚的帮助。

最后，衷心地感谢我的家人们多年来对我一如既往的理解和信任，以及工作中给予的帮助和生活上无微不至的关心、照顾，谨此向他们和所有关心我支持我的人表示我真挚的谢意和美好的祝愿！

本文受教育部科学技术研究重点项目（108081），科技部国家重点基础研究发展计划“973”（2006CB400601）与国家自然科学基金（40876054）资助。

个人简历

1983年5月17日出生于山东省青岛市

2002年9月考入山东轻工业学院材料工程与科学专业，2006年6月本科毕业并获得工学学士学位

2006年9月考入中国海洋大学化学化工学院海洋化学专业攻读硕士学位至今

发表的学术论文

1. 姜晓璐, 刘素美, 任景玲, 张桂玲. 青岛地区大气湿沉降的营养盐分析及其大气传输的研究. (投稿中)