

中国海洋大学

博士学位论文

中国近海大气沉降中氮组分的分布特征及对春季水华事件的影响分析

姓名：石金辉

申请学位级别：博士

专业：环境科学

指导教师：高会旺；张经

20110606

中国近海大气沉降中氮组分的分布特征 及对春季水华事件的影响分析

摘 要

大气氮沉降是海洋氮营养物质的重要来源,能够对海洋生态系统产生重要影响。大气沉降中的氮组分主要包括具有生物活性的无机氮,此外有机氮也是大气沉降中的重要组分,这些有机氮是否具有生物活性取决于它的化学形态和来源,因此,认识大气有机氮的组成、来源和浓度水平对评价大气氮沉降对海洋生态系统的影响具有十分重要的科学意义。中国近海是全球氮沉降的高值区,但这一估计仅包括了无机氮,而我国在化肥生产与使用、化石燃料燃烧以及地表扬尘等方面可能具有强的有机氮排放源,目前只包括无机氮的入海通量可能低估了大气氮沉降对中国近海的贡献,因此在中国近海开展大气气溶胶中有机氮的研究是十分必要而且具有重要的科学意义。本论文以青岛近岸、千里岩海岛和黄海为主要研究区域,研究气溶胶中的氮组分、尤其是水溶性有机氮的分布特征、组成和来源,以及大气沉降对黄海氮营养物质的贡献及其与水华生物响应之间的关系,获得的主要认识如下:

青岛大气气溶胶中水溶性有机氮对总氮的贡献为 $23.7\pm 16.5\%$,其平均浓度为 $256\pm 303\text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$,显著高于世界其他地区,我国具有较强的 NO_x 、 NH_3 、挥发性有机物等有机氮前体排放源是造成气溶胶中有机氮浓度较高的主要原因。季节变化显示,有机氮浓度在冬、春季节较高,秋、夏季节较低。不同天气状况下,气溶胶中有机氮浓度存在显著性差异,烟霾和雾天时有有机氮浓度为晴天时的 2~3 倍,表明气溶胶中有机氮主要来自二次气溶胶,有机氮与 NO_3^- 和 NH_4^+ 之间存在显著正相关关系支持了这一观点。冬季采暖期间有机氮浓度较之采暖前有统计意义上的升高,这一结果提供了大气有机氮来自化石燃料燃烧的直接证据。溶解性氨基化合物对有机氮的贡献为 $7.5\pm 5.0\%$,结合态是氨基化合物的主要存在形态,约为游离态的 3 倍。精氨酸、甲胺、丙氨酸是青岛气溶胶中最主要的氨基化合物,气团来源和天气条件不同影响氨基化合物的浓度和组成。尿素氮对有机氮的贡献为 $8.6\pm 6.2\%$,与世界其他地区相比较,青岛气溶胶中尿素浓度较高,我国尿素的大量使用所带来的局地强排放源是造成这一结果的主要原因。

千里岩气溶胶中有机氮对总氮的贡献为 $22.8 \pm 12.9\%$, 与青岛及世界其它地区的平均值相当。有机氮的平均浓度为 $111 \pm 81 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$, 明显高于世界其他地区, 但低于青岛的结果。千里岩上风向上京、津等大城市高浓度污染物的远距离输送是造成这一结果的主要原因。千里岩气溶胶中有机氮的季节变化趋势与青岛相同。在不同天气状况下, 与青岛相似, 有机氮浓度也存在显著性差异, 但变化幅度小于青岛。有机氮与 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Cl^- 和 Ca^{2+} 之间存在正相关关系, 表明千里岩大气有机氮主要来自人为污染及地表扬尘的贡献。溶解性氨基化合物对有机氮的贡献为 $12.4 \pm 12.6\%$, Arg 和 MA 是最主要的氨基化合物, MA 与 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 之间的相关关系表明其主要来自人为源的贡献。千里岩气溶胶中尿素浓度高于世界其他地区未受污染大气中的结果, 但低于青岛。季节变化趋势为春、冬季较高、夏、秋季较低, 与青岛的一致。尿素氮对有机氮的贡献为 $5.3 \pm 3.8\%$, 千里岩气溶胶中的有机氮组分, 除了尿素和氨基化合物外尚有约 80% 未能被认识。

在南海, 气溶胶中有机氮对总氮的贡献约为 30%, 在黄海和青岛这一比例约为 20%。有机氮浓度在青岛气溶胶中最高, 黄海次之, 南海最低。在中国近海, 超过 70% 的有机氮出现在 $< 2.1 \mu\text{m}$ 细粒子上, 约 10% 出现在 $7.0\text{--}11.0 \mu\text{m}$ 的粗粒子上, 表明了部分有机氮可能来自海盐气溶胶。沙尘期间, 气溶胶中有机氮的浓度显著升高, 但是有机氮对总氮的贡献降低。在沙尘气溶胶中, 有机氮在 $> 2.1 \mu\text{m}$ 粗粒子上的贡献升高约 20%, 表明有机氮可能包含在大的沙尘粒子和/或吸附在粗的矿物气溶胶表面。因子分析结果表明有机氮主要来自人为污染源, 海洋源和地表扬尘的贡献相对较小。在中国近海, 气溶胶中尿素对有机氮的贡献约为 8%。在非沙尘气溶胶中, 50% 左右的尿素出现在细粒子上, 而在沙尘气溶胶中, 这一比例下降为 30%。游离氨基酸是有机氮中的少量组分, 对有机氮的贡献仅为 1% 左右。PMF 分析表明黄海气溶胶主要有四个源: 海洋源、地表扬尘, 人为污染和机动车排放。对有机氮的贡献分别为 18.0%、25.3%、41.7%、15.0%。估计了 2009 年 2~4 月黄海大气总氮的沉降通量, 其中人为污染源贡献了 66%, 海洋源和地表扬尘分别贡献了 10% 左右, 机动车排放贡献了 15%。

2007 年春季在黄海调查期间, 调查海域受到了沙尘暴的影响, 沙尘过境后观测到水华的发生。研究了沙尘和非沙尘期间气溶胶中营养盐的浓度、溶解性、

粒径分布和沉降通量, 结果表明, 总悬浮颗粒物 (TSP) 中总磷、总铁和总无机氮 (NH_4^+ , NO_2^- 和 NO_3^-) 的浓度分别为 $0.01\sim 1.05\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $1.0\sim 121.8\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $1.21\sim 22.28\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 最高值均出现在沙尘发生期间采集的气溶胶样品中。平均而言, 铁在沙尘和非沙尘气溶胶中的溶解度分别为 1.65% 和 8.46%。颗粒物、 NO_3^- 和 NH_4^+ 的粒径分布显示, 沙尘期间它们在粗粒子上的贡献较之非沙尘期间分别升高了 50%、20% 和 20%。在沙尘发生期间 (3 月 31 日至 4 月 1 日), 溶解性铁、溶解性磷和总无机氮的沉降通量分别为非沙尘时的 15 倍、13 倍和 5 倍左右。沙尘发生时伴随的降雨对沙尘粒子有明显的清除作用, 通过沙尘期间表层海水中铝的增量推算总沉降通量, 结果显示, 在这次沙尘事件中, 溶解性铁、溶解性磷和无机氮的总沉降通量分别 $42.5\pm 10.9\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$, $10.3\pm 2.6\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 $77.2\pm 19.8\ \text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, 其中湿沉降在总沉降中占主导。沙尘期间, 大气氮沉降是黄海中部表层营养盐的主要来源, 约为海洋向上输送通量的 6 倍, 磷的大气输入与海洋的输入相当。比较营养盐的大气输入和浮游植物的需求, 发现沙尘沉降带来的氮几乎可以满足水华发生时生物生长的需要, 沙尘带来的 Fe 则远超过水华生物生长的需要量。格兰杰因果关系检验结果显示沙尘沉降带来的氮、磷和铁是沙尘发生 3~5 天后水华生物响应的格兰杰原因, 因此, 在这次事件中, 沙尘沉降与水华发生存在因果关系, 沙尘带来的营养盐的加富效应是水华发生的关键因子。

关键词: 氮; 大气沉降; 中国近海; 水华; 沙尘气溶胶

Atmospheric deposition of nitrogen species over the China Sea and its impact on a spring bloom

Abstract

Atmospheric nitrogen deposition provides an important supply of nutrients to the oceans and exerts a large influence on marine ecosystem. Beside bioavailability inorganic nitrogen, water soluble organic nitrogen is an important component in atmospheric nitrogen deposition. The bioavailability of water soluble organic nitrogen varied a lot in different components and it is also associated with their origins. To evaluate the effect of atmospheric nitrogen deposition to the marine ecosystem, the composition, sources and abundance of organic nitrogen should be determined. It was reported that a high value occurred in the China Sea has on the global map of atmospheric nitrogen deposition. However, these estimates only reflect contribution from inorganic nitrogen. In China, however, there are strong emission sources of organic nitrogen on fossil fuels, fertilizer production and application and aeolian dust. The current estimates of atmospheric nitrogen input to the China Sea should be significantly underestimated. Determination of organic nitrogen in the atmospheric aerosols over the China Sea would fill up knowledge gap on organic nitrogen and improve accuracy of atmospheric nitrogen input to the China sea. This thesis aims to characterize nitrogen species in aerosols over Qingdao, Qianliyan Island and Yellow Sea. The sources, compositions, distributions and abundance of water soluble organic nitrogen (ON) in aerosols, and the atmospheric nutrients input to the Yellow Sea and associated with the bloom biota responses are investigated. The main results are listed as below.

In Qingdao, the contribution of particulate ON to total nitrogen (TN) is $23.7 \pm 16.5\%$. The mean concentration of ON is $256 \pm 303 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ and much higher than those reported world widely, which was attributed to strong emissions of ON precursors such as NO_x , NH_3 , soot and VOC in China. The ON concentration shows the high values occur in winter and spring, and the low values occur in autumn and summer. The concentration of ON in aerosols was found to be associated with the weather conditions. During haze and fog episodes, the concentrations of particulate ON are 2~3 times higher than those during clear weather conditions, indicating a

significant contribution of ON from secondary atmospheric reactions. ON shows strong correlation to NO_3^- and NH_4^+ that further support this point. During the winter heating period, the ON concentration in aerosols shows statistically significant enhancement, suggesting a primary emission of ON from fossil fuels combustion. Water soluble total amino compounds contributes $7.5 \pm 5.0\%$ to total organic nitrogen in aerosols. Combined amino compounds (CAC) accounts for the major portion of the amino compounds and its concentration is about 3 times greater than that of free amino compounds (FAC). Arginine (Arg.), methylamine (MA) and alanine (Ala) typically are the most abundant amino compounds in Qingdao. The transport path and the origin of air mass and weather conditions during the collection of aerosols appears to influence the concentrations and compositions of FAC and CAC. Urea contributes $7.5 \pm 5.0\%$ to total organic nitrogen. The urea concentrations in Qingdao are higher than those reported for the other regions in the world, probably due to strong emissions derived the high usage of urea as a fertilizer in China.

In Qianliyan, the ON contribution to TN is $22.8 \pm 12.9\%$, agreeing with those averaged values observed in Qingdao and the other regions in the world. The ON mean concentration is $111 \pm 81 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$, much higher than that of the other regions in the world, but lower than that of Qingdao. This result may be due to the long-range transport of high levels of anthropogenic components from the big cities such as Beijing and Tianjing upwind of Qianliyan. The seasonal trend of ON concentration is consistent with that of Qingdao. The concentration of ON in aerosols, like Qingdao, is also significantly affected by the weather conditions. ON shows significant correlation to NO_3^- , NH_4^+ , K^+ , Cl^- and Ca^{2+} , indicating that the anthropogenic input and continental-derived dust are the major sources of ON in Qianliyan. Water soluble total amino compounds contributes $12.4 \pm 12.6\%$ to total organic nitrogen. Arg. and MA typically are the most abundant amino compounds. MA shows significant correlation to NH_4^+ , NO_3^- and SO_4^{2-} , suggesting that anthropogenic source is the major provider of MA. The urea concentrations in Qianliyan are lower than those of Qingdao, but higher than those reported for the other regions in the world where are not influenced by the polluted air mass. The urea concentration shows the high values occur in winter and spring, and the low values occur in autumn and summer, agrees with that of Qingdao. Urea contributes $5.3 \pm 3.8\%$ to total organic nitrogen, therefore, about 80% of ON in Qianliyan aerosols are unidentified in this study.

ON contribute ~30% of the total water-soluble particulate nitrogen over the South China Sea and ~20% over the Yellow Sea and in Qingdao. On average, the ON concentration over the Yellow Sea is higher than that of over the South China Sea, but lower than that of Qingdao. Over the marginal sea of China, more than 70% of the ON exist in the fine mode particles ($<2.1\ \mu\text{m}$). About 10% of the ON exists in the $7.0\text{--}11.0\ \mu\text{m}$ large particles and the part of the ON might be entrained sea-salt particles. During the dust storm periods, the concentrations of ON in the dust aerosols significantly increase but the contribution of ON to the total nitrogen decrease. In the dust aerosols, the contribution of ON increase by 20% in the coarse mode ($>2.1\ \mu\text{m}$), indicating the entrainment of large soil particles or dust material and/or the adsorption of coarse minerals on the aerosols. Factor analysis indicates that ON mainly originate from anthropogenic sources while a relatively small amount is from marine and crustal sources. Urea, on the average, represents ~8% of the total ON over the marginal sea of China. In the non-dust aerosols, ~50% of urea exists in the fine mode over the Yellow Sea and Qingdao, but the percentage decrease to ~30% in the dust aerosols. Free amino acids is generally a minor component of the ON, only accounting for ~1% of the total ON. Positive matrix factorization analysis indicates that ON mainly originate from four sources; they are marine, crustal, anthropogenic, and vehicles exhaust sources, respectively. Marine sources contribute 18.0%, crustal sources 25.3%, anthropogenic sources 41.7% and mobile emission sources 15.0% of total ON variance in the aerosol samples over the Yellow Sea. The deposition fluxes of total nitrogen in the Yellow Sea from February to April 2006 are estimated. The contribution of anthropogenic sources to the TN deposition is predominant among these four sources with the value of 66%. The other sources contributions are 9.8% of marine sources, 9.2% of crustal sources and 15% of vehicles exhaust sources, respectively.

A cruise campaign in spring 2007 over the Yellow Sea ran into a couple of Asian dust episodes which were followed by blooms. The particle nutrients and iron concentrations, their solubility, size distributions and deposition fluxes during the dust and normal days were investigated. The concentrations of total P, total Fe and TIN (NH_4^+ , NO_2^- and NO_3^-) in TSP vary from 0.01 to $1.05\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 1.0 to $121.8\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and 1.21 to $22.28\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ with the maximum concurrently with the dust storm events. On average, the solubility of Fe is 1.65 % in the dust aerosols and 8.46 % in the non-dust

aerosols, respectively. The size distributions of particle mass, NO_3^- and NH_4^+ exhibit that their contributions increase by about 50%, 20% and 20% in the coarse mode, respectively, during the dust storm relative to the normal days. During this dust event (31 March to 1 April, 2007), the dry deposition fluxes of soluble iron, soluble phosphorus and total inorganic nitrogen increase by a factor of ~ 15 , ~ 13 and ~ 5 relative to the non-dust level, respectively. The dust deposition scavenged by the precipitation accompanied with dust is extrapolated using the dissolved Al increment in the surface ocean. The result shows that the total atmospheric deposition for soluble Fe, soluble P and inorganic nitrogen over the Yellow Sea during the dust episodes are $42.5 \pm 10.9 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$, $10.3 \pm 2.6 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ and $77.2 \pm 19.8 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$, respectively, of which the wet depositions of nutrients is absolutely governed in the total depositions. During the dust event, the atmospheric input instead of the oceanic input from bottom dominates the supplies of nutrients in the surface water in the central Yellow Sea. When comparing estimations of the dust-derived nutrient supplies with plankton community needs, we found that the dust-derived N supply nearly satisfied the bloom phytoplankton need in the initiation of bloom; while, the dust-derived Fe supply far exceeded the total need of bloom biota. Granger causality test result shows that the dust-derived N, P and Fe depositions are the Granger causes of the subsequent biological response with 3-5 days extra lags, suggesting that the dust deposition has causality with the initiation of spring bloom in this case and the fertilization effect of dust-derived nutrients is the key factor in causing this spring bloom.

Keywords: Nitrogen; atmospheric deposition; the China Sea; bloom; dust aerosol

0 前言

大气沉降是陆源物质进入海洋的重要途径之一,对海洋生态系统有着极其重要的影响。大气沉降提供的海洋浮游植物生长所需要的限制性营养元素(如 N、Fe),不仅对维持上层海洋的新生产力十分重要,而且也会改变 CO_2 和其他辐射活性气体的气-海交换通量。在人类活动的扰动加剧和全球气候变暖的背景下,排放到大气中的物质(如辐射活性气体、沙尘气溶胶、氮等营养物质)不断增多。大气物质浓度的增加不仅对全球的气候变化产生极大的影响,而且通过长距离输送使越来越多的营养物质沉降 to 海洋中,从而可能改变海洋表层营养盐水平,促进海洋浮游生物生长,造成海洋对辐射活性气体吸收与释放能力的变化,进而通过上层海洋-低层大气之间的耦合作用对全球气候变化产生反馈作用(Galloway et al., 2004; Mahowald et al., 2005)。大气沉降和河流输入是陆源物质进入海洋的两个主要途径,但是河流输入的影响范围往往仅限于河口地区,且在河流筑坝使载运的物质被大量截留和排海污水被有效处理之后,通过大气沉降向海洋的物质输入及造成生态系统响应与反馈就更为重要。因此,大气沉降对海洋的物质输运研究已成为海洋科学和大气科学交叉研究的热点问题。

近几十年来,大气氮沉降对海洋生态系统的影响研究一直受到科学家们的广泛关注。氮是控制海洋生态系统结构、功能、物种组成和生物多样性的关键元素之一。大气中化合态的氮绝大部分来自人为源的贡献(主要是燃料的燃烧和化肥的使用),大气沉降入海的化合态氮约 80%来自人类活动排放(Duce et al., 2008)。由于人类活动的影响,大气氮的沉降通量正在不断增加,据估计,在过去的 50 年中,大气氮在欧洲和北美沿海地区的沉降量增加了 50%到 200%(Paerl, 1995),对本来已受到人类活动严重影响的沿海地区的生态系统增加了新的压力。大气输入的氮营养盐会导致或加剧近岸海域的富营养化,显著影响海洋浮游植物的生长和群落组成,甚至会引发水华(Zhang, 1994; Paerl and Whitall, 1999)。对开阔海洋或寡营养海域,人类活动影响导致的氮沉降量增加也正在引起人们的关注,尽管平均而言,大气人为氮沉降对这些海域上层水体中新生产力的贡献仅为 2.8% (1.2%~5.5%),但若仅考虑海洋外源性新氮(大气沉降和生物固氮)产生的新生产力,这一比例为 10%~79%,平均可达 32%(Duce et al., 2008)。另外,大气氮沉降事件经常是突发性的,常常在短短的几天内就能达到很大的输入量(e.g. Spokes et al., 2000)。这种脉冲式沉降与连续式输入相比对初级生产和浮游植物生态系统可能会产生不同的潜在影响。

大气沉降中的氮组分主要包括具有生物活性的无机氮,即 NO_3^- 、 NO_2^- 和 NH_4^+ ,此外,有机氮也在大气氮沉降中有一定贡献,这些有机氮可能也具有生

物活性,但关于它的化学形态和来源目前还不太清楚(Cornell et al., 2003; 2010)。排放到大气中的陆源含氮气体(NO , NO_2 , NH_3)可通过均相大气化学反应转变为水溶性物质(如, HNO_3),与颗粒物间的非均相反应可转变为 NO_3^- 和 NH_4^+ ,沙尘粒子可以提供这些反应的界面(Song and Carmichael, 2001)。在沿海地区这些气体还可与海盐气溶胶发生作用,这一过程不仅改变了其沉降速率而且释放出卤化物(Myhre et al., 2006),因此气象条件复杂的海岸带就成了具有特殊动力学和复杂大气氮化学特征的地区。

目前,我们对大气无机氮沉降的入海通量已经有了基本的了解,但由于人类活动的影响,大气氮对海洋的输入通量和空间分布将来可能发生改变。Galloway 等(2004)用模式估算了1990和2050年人为活动(主要包括燃料燃烧和化肥使用)释放的化合态氮的量。根据预测,相对而言,发达国家对这一时期氮释放量增加的贡献不会很明显,而发展中国家和地区的贡献则很显著。燃料燃烧(氮氧化物,最终成为硝酸盐)和化肥使用(氨、尿素)都会引发这种增长。例如,能源消耗的增加会导致化合态氮的增加,其中亚洲的贡献约为40%,同样,亚洲将贡献因化肥使用引起的氮增加量的87%。对全球海洋而言,2030年的人为氮沉降通量与2000年的相比,在很多沿海地区和一些开阔海洋,大气氮沉降通量将增加1.2倍到2倍,在某些地方甚至达到4倍(Duce, et al., 2008)。这些巨大增长可能导致沿岸和开阔海洋生物地球化学循环的区域变化,因此研究人为活动对近海大气氮沉降的影响将有助于为大气/海洋氮循环模式提供可靠的参数。

近年来,有关大气氮沉降的研究已经从无机氮扩展到有机氮(Cornell, 2003; Nakamura, et al., 2006; Zhang Y, et al., 2008a; Benitez, et al., 2009),这些结果表明有机氮对海洋和陆地生态系统中氮营养物质的收支平衡有重要贡献。大气沉降入海的有机氮至少部分可以促进海洋浮游植物的生长(Peierls and Paerl, 1997),还可能影响浮游植物群落的组成(Seitzinger and Sanders, 1999)。因此目前仅包括无机氮的入海通量可能低估了大气氮沉降对海洋生态系统的影响。迄今为止,有关大气有机氮沉降的研究在时间和空间上都有限,且由于对大气有机氮化学组成和来源的认识不足,使我们很难正确评价大气有机氮沉降的海洋生态学效应,因此研究大气中有机氮的来源、组成和数量对认识大气氮沉降对海洋生态系统的影响具有十分重要的科学意义。

大气沉降中有机氮的种类繁多,其中氨基酸和尿素是大气气溶胶、雨水和雾水中已经检出一类有机氮化合物(Matsumoto, et al., 2005; Wedyan and Preston, 2008; Mopper and Zika, 1987; Zhang and Anastasio, 2003),由于其可作为生物生长直接的氮源(Yu et al., 2002),能够对生态系统产生直接的作用,且氨基酸是一类重要的吸湿化合物,可能在大气污染物的清除和大气的辐射平衡方面具有重

要的作用 (Saxena et al., 1996)。因此研究大气中氨基酸和尿素的浓度、来源和分布特征等不仅有助于认识大气有机氮对海洋生态系统的直接作用,而且可以了解它们在大气化学中的潜在作用。

全球大气氮沉降分布的研究表明中国近海是全球氮沉降的大值区 (Galloway and Cowling, 2002), 且亚洲地区大气氮沉降的入海通量仍有明显的增加趋势 (Zheng et al., 2002)。这些估计只包括了无机氮沉降, 对于有机氮, 在中国近海的沉降通量是否也是大值、受人类活动的影响程度如何等问题至今无法回答。目前, 中国近海有关大气气溶胶和雨水中有机氮的研究鲜见报道 (Nakamura et al., 2005)。Zhang J.等(1999)曾报道大气沉降是陆源溶解无机氮输入到黄海西部海域的主要途径之一, 每年通过大气输入到黄海西部的溶解无机氮通量为 $14 \times 10^9 \text{ mol} \cdot \text{a}^{-1}$ 。如果按大气沉降 DON 占总氮 34% 这一全球平均值计算 (Neff et al., 2002), 每年输入到黄海西部的 DON 量将达到 $7.2 \times 10^9 \text{ mol} \cdot \text{a}^{-1}$ 。从大气有机氮可能的排放源看, 我国作为发展中国家, 在化肥生产和化肥使用、化石燃料燃烧以及地表扬尘等方面都可能具有强排放源, 所以实际入海的 DON 量可能高于上面的估计。鉴于此, 在我国开展大气沉降中有机氮的研究工作是十分必要而且具有重要的科学意义和广泛的应用前景。

本论文将在中国近岸(青岛近岸、千里岩海岛)和近海海域(黄海)开展气溶胶和雨水中氮组分、尤其是水溶性有机氮的组成、分布和来源的研究, 以及大气氮沉降对黄海的物质输运和海洋生物响应之间的关系研究。以期回答如下科学问题:

- 1、中国近海气溶胶中水溶性有机氮的时空分布特征如何?
- 2、作为生物可直接利用的有机氮—氨基酸和尿素氮对大气气溶胶中有机氮的贡献有多大?
- 3、中国近海气溶胶和雨水中水溶性有机氮的含量和组成与世界其他海区的有何不同?
- 4、人为污染、地表扬尘和海洋源等对气溶胶中有机氮的相对贡献是多少?
- 5、大气沉降对海洋的营养物质输送在黄海春季水华发生、发展中起什么作用?

1 文献综述

氮是陆地和海洋生态系统生物生长的基本营养元素。许多证据已表明,人类活动对全球氮循环产生了巨大影响 (Galloway et al., 2008; Schlesinger, 2009; Canfield et al., 2010)。据估计,全球尺度上排放到大气中的 NO_x 和 NH_3 已从 1860 年的 $34\text{TgN}\cdot\text{yr}^{-1}$ 达到 2000 年的 $116\text{TgN}\cdot\text{yr}^{-1}$, 预计到 2030 年将达到 $132\text{TgN}\cdot\text{yr}^{-1}$, 若没有人类活动的影响, 这一数值仅为 $25\text{TgN}\cdot\text{yr}^{-1}$ 或更小 (Dentener et al., 2006; Duce et al., 2008)。大气沉降入海的化合态氮约 80% 来自人类活动排放, 假设这些人为源的氮能全部被海洋生物所利用, 则对海洋新生产力的贡献约为 3%, 若仅考虑海洋外源性新氮产生的新生产力, 这一比例可达 32% (Duce et al., 2008)。与氮不同, 大气沉降中的磷受到人为活动的扰动较小 (Baker et al., 2003; Jickells, 2006), 因此大气向海洋的物质输运将可能改变表层海水的 N/P 比值, 进而可能影响海洋生物群落的组成和生物量的多少 (Duce et al., 2008;)。

大气氮沉降除对海洋生态系统产生影响外, 还可能对全球的气候变化产生潜在的重要影响 (Duce et al., 2008; Gruber and Galloway, 2008)。海洋每年吸收人为排放的 CO_2 约为 $2.2\pm0.5\text{PgC}\cdot\text{yr}^{-1}$ (Denman et al., 2007), 其中十分之一可能是由于人类活动排放的化合态氮对海洋加富作用的结果。大气人为氮沉降还会使海洋排放的 N_2O 增加 $1.6\text{Tg N}_2\text{O}\cdot\text{N}\cdot\text{yr}^{-1}$, 约为海洋排放总量的三分之一 (Duce et al., 2008)。迄今为止, 无论是在时间还是空间的尺度上, 大气氮沉降对海洋生态系统的作用以及气候系统的反馈尚有许多问题还非常不清楚。因此, 更加全面的理解大气沉降中有机氮的来源、化学组成、反应活性和可用性; 理解大气沉降中生物可利用的氮、磷和铁的生态作用之间的相互关系; 理解海洋生态系统对大气氮沉降的响应机理和时间尺度等都是非常重要的。

目前, 大气对海洋物质沉降的研究已成为海洋科学和大气科学交叉研究的热点问题。大气对海洋物质输入的研究是国际地圈生物圈计划 (IGBP, International Geosphere-Biosphere Program) 中核心计划—上层海洋—低层大气研究 (SOLAS, Surface Ocean – Lower Atmosphere Study) 的焦点研究内容之一。在其他几个核心计划, 如海岸带的海陆相互作用 (LOICZ, Land-Ocean Interaction in the Coastal Zone), 全球海洋通量联合研究计划 (JGOFS, Joint Global Ocean Flux Study) 和国际全球大气化学计划 (IGAC, International Global Atmospheric Chemistry Project) 中大气沉降研究也是其重要研究内容之一。自上世纪 90 年代以来, 一些区域和国家的研究计划相继出台, 进一步推动了这一领域的研究。如美国国家海洋和大气管理局 (NOAA, National Oceanic and Atmospheric Administration) 对美国东海岸切萨皮克湾的沉降研究, 欧洲对波罗的海地区大气入海物质对浮游植物生长作

用的研究等。英国的陆海相互作用研究计划(LOIS, Land-Ocean Interaction Study)中也包括大气营养盐和污染物质向海洋的输入。我国在 2004 年启动的国家自然科学基金重大项目“上层海洋-低层大气生物地球化学与物理过程耦合研究”也主要关注了近海沙尘和大气氮沉降通量、海气之间的物质交换过程等,初步探讨了入海物质对海洋生态系统的可能影响。

1.1 大气沉降中氮的来源和存在形态

氮是自然界中第五大元素,大气中存在着大量的氮,但绝大多数以 N_2 的形式存在, N_2 是化学惰性的,只能被一类具有固氮作用的微生物所利用。陆地和海洋生态系统中绝大多数生物只能利用化合态的氮,包括氧化态和还原态的无机氮和有机氮。

在过去的三、四十年里,世界各国为应对日益加重的大气氮沉降所带了的酸雨、富营养化和城市污染等环境问题,建立了沉降监测网络(National deposition networks),如美国的国家酸沉降计划(National Acid Deposition Program, NADP)、欧洲的监测和评估计划(European Monitoring and Evaluation Program, EMEP)、加拿大空气和沉降监测网(Canadian Air and Precipitation Monitoring Network, CAPMoN)、东亚酸沉降监测网(Acid Deposition Monitoring Network in East Asia, EANET)等,对大气无机氮的排放和沉降进行了多年的监测,已经较好地认识了无机氮的人为排放源。虽然已经有研究表明有机氮也是大气沉降中重要的氮组分(Neff et al., 2002; Cornell et al., 2003; 及其中的参考文献),但其仍没有被常规监测,也没有在氮沉降通量的定量评价中被很好的估算。由于对大气有机氮定性认识上的不足,使其在评价氮的生物地球化学扰动作用时也常常被排除在外。迄今为止,对大气沉降中有机氮化学组成和来源的认识整体上仍然很粗略(Cornell, 2010)。

1.1.1 大气沉降中无机氮的来源和存在形态

大气中的无机氮主要以两种形式存在:氧化型氮和还原型氮。氧化型氮包括气态氮的氧化物(NO 、 NO_2 、 HNO_3 和其他相关组分)和气溶胶上的硝酸盐(NO_3^-);还原型氮包括气态的氨(NH_3)和气溶胶上的铵盐(NH_4^+) (Duce et al., 1991a)。

NO 和 NO_2 是大气中主要的气态无机氮的氧化形式,统称为 NO_x 。 NO 可通过闪电、生物固氮和反硝化过程、生物质燃烧和化石燃料燃烧产生。在对流层, NO 可以与自由基(如 HO_2)反应生成 NO_2 , NO_2 又可发生快速的光降解再生成 NO ,从而形成催化循环。另外 NO_2 可与 OH 自由基反应生成 HNO_3 气体。部分 HNO_3 气体又可与碱性气溶胶作用生成颗粒态的 NO_3^- (Jickells, 2005)。在陆地,大多数的 NO_3 以 HNO_3 气体的形式存在,而在海洋,较大的海盐气溶胶容易捕获

HNO_3 产生 NO_3^- 气溶胶, 故主要以颗粒态 NO_3^- 的形式存在 (Paerl et al., 2002; Pryor and Sorensen, 2002)。 NO_x 最大的人为源为化石燃料的燃烧, 其次为生物质燃烧 (Logan, 1983; Hameed and Dignon, 1988, Crutzen, 1990); NO 主要的自然源为闪电 (Duce et al., 1991)。

还原型氮 (NH_3) 来自自然源和人为源的释放, 包括陆地植被、土壤、海洋、化肥、动物排泄物和生物质燃烧 (Prospero et al., 1996; Jickells, 2005)。 NH_3 可以通过不可逆过程与硫酸作用形成 NH_4HSO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 从而被包含在酸性气溶胶和云滴中 (Seinfeld et al., 1998)。 NH_3 也可与 HNO_3 反应, 但是通常与硫酸盐的反应比 HNO_3 更容易 (Jickells, 2005)。因此 NH_3 向 NH_4^+ 的转化与 NO_x 和 SO_2 的排放密切耦合在一起。

1.1.2 大气沉降中有机氮的来源和存在形态

大气中的有机氮可来自自然源和人为源。自然源包括生物的释放、地表扬尘和海洋表层的气泡破碎; 人为源包括化肥使用、工业生产、化石燃料及生物质的燃烧。无机氮与碳氢化合物间的反应也是大气有机氮的来源之一。

生物本身可以通过直接或间接的方式向大气排放有机氮 (Atkinson, 2000)。细菌、花粉和生物碎屑是有机氮的直接来源, Scheller (2001) 曾指出在德国春季的露水中高浓度的氨基酸主要来自于植物花粉。植物本身释放的挥发性有机物 (VOC) 如萜烯, 与 NO_x 反应可生成有机氮化物 (Wiedinmeyer et al., 2001)。动物释放的大量含氮废物在微生物的降解作用下也可产生有机氮化合物 (Ansorena et al., 2002)。土壤的再悬浮把其中所含的腐殖质类氮的大分子有机化合物和细菌等带入大气, 构成大气有机氮的一个来源 (Havers et al., 1998a,b; Graber and Rudich 2006), Eklund et al. (1997) 报道的雨水中的 DON 和地壳物质的统计关系支持了这一观点。海洋表层是大气有机氮的另一个来源, 生存在海洋表层的细菌产生的有机氮通过海洋表面的气泡破碎释放到了大气中 (Gorzelska and Galloway, 1990; Carlucci et al., 1992)。Weathers et al. (2000) 认为智利南部云水中的有机氮即来自与毗邻的上升流区有关的海洋源。

化石燃料和生物物质的燃烧可直接释放 (Hauff et al., 1998) 或通过大气中的气相、气-粒反应间接产生 (Atkinson, 2000) 有机氮, 如燃料燃烧释放的 NO_x 与生物或人为源释放的挥发性有机碳通过光化学反应可形成以气态或颗粒态的形式存在的有机硝化物 (Wängberg et al., 1997; Atkinson, 2007); 含有羰基的化合物与胺的反应可生成颗粒态的亚胺 (Malloy et al., 2009); 在高浓度 NO_x 环境中共轭二烯的光氧化能生成颗粒态的硝酰多羟基化合物 (Sato, 2008); 烟尘与 NO_x 和 NH_3 的低温反应也可生成有机氮化合物 (Cornell et al., 1995)。化肥生产和农业化肥的使用是大气有机氮的另一个源, 迄今为止, 化肥源释放到大气中的有机氮

还没有得到很好的研究，但 Cornell 等（1998; 2001）曾指出亚洲地区尿素化肥的使用可能是雨水中尿素的主要来源。

大气沉降中各种来源的有机氮按其存在形态的不同可以分成三种形式：氧化型、还原型和生物/颗粒型的有机氮（Neff et al., 2002）。

氧化型的有机氮包括硝酸酯类化合物（Roberts, 1990）和含氮的多环芳烃及杂环化合物（Osborne et al., 1997）。硝酸酯类化合物是污染大气中的 $\text{NO}_x(\text{NO}+\text{NO}_2)$ 与碳氢化合物反应的最终产物，是通过光化学反应在现场逐渐形成的（Roberts, 1990），包括硝酸酯、硝酸二酯、羟基硝酸酯、过氧硝酸酯和过氧乙酰硝酸酯等（Neff et al., 2002）。还原型的有机氮包括氨基酸、尿素、脂族胺和烷基氰化物，除烷基氰化物外，其他还原型的有机氮主要来自森林、农业和海洋等环境的直接释放（Milne and Zika 1993; Schade and Crutzen 1995）。生物/颗粒型有机氮包括直接释放的细菌、粉尘、花粉和生物碎屑等，存在于大气中的粒径范围很宽从纳米到毫米级（Baron and Willeke, 2005），实际上这种形式的有机氮也可以包括在氧化型或还原型中。表1-1总结了不同种类的有机氮及其来源。

表 1-1 大气中不同种类的有机氮及其来源（Neff et al., 2002, Russell, 2002）

有机氮类型	有机氮种类	来源
氧化型		
粒径小于0.45 μm 的溶解有机氮	硝酸酯类化合物	大气反应
	芳香族氮化物	柴油燃烧、铝制造业
	杂环氮化合物	烟草、植被和化石燃料燃烧
还原型		
粒径小于0.45 μm 的溶解有机氮	烷基氰化物	工业（橡胶制造业）、燃料燃烧
	脂族胺	有机物降解、工业（溶剂）、烟草燃烧
	氨基酸	海洋气溶胶、陆源释放(农业或天然植被)
	尿素	化肥工业、农业施肥、牲畜
生物/颗粒有机氮		
生物有机氮		
粒径大于0.2 μm 的还原有机氮	溶解或颗粒形式的多种胺	细菌、花粉、生物碎屑
颗粒有机氮		
粒径大于0.45-1 μm 的有机氮	颗粒形式的硝酸酯或胺类化合物	粉尘、有机碎屑

对于大气中不同种类的有机氮化合物（表 1-1），其中氨基酸和缩氨酸（Zhang and Anastasio, 2003; Mace et al., 2003a, c; Matsumoto and Uematsu, 2005）、尿素（Cornell et al., 1998; Mace et al., 2003c）以及脂族胺（Van Neste et al., 1987; Gorzelska et al., 1992; Gronberg et al., 1992; Angelino et al., 2001）常被认为来自自然源；而芳香类化合物，如含硝基的多环芳烃、含氮的杂环化合物（Chen and Preston, 2004; Tsapakis and Stefanou, 2007）以及硝基酚类化合物（Schüssler and

Nitschke, 2001) 被认为来自人为源。此外, 过氧乙酰硝酸酯 (Roberts, 1990)、氨基化合物 (Cheng et al., 2006) 和烷基硝酸酯是大气中光化学反应的产物 (Hauff et al., 1998; Chunk et al., 2002), 也被认为是人为源对大气有机氮的贡献。

大气有机氮主要来自自然源还是人为源仍不明朗, 已有的研究结果有时是不一致的 (Cornell, 2010)。Neff et al. (2002) 在总结了前人的研究后指出, 没有迹象表明在未污染的环境中大气有机氮对氮沉降的贡献成比例增加, 有机氮与硝氮或氨氮之间没有强的相关关系。Duan et al. (2009) 也指出北京气溶胶中有机氮与无机氮没有相关关系, 有机氮与硝氮或氨氮之间也没有相关关系。但是, Zhang et al. (2009) 采用更大空间尺度上的样品 (来自中国和世界其他地区) 进行分析时发现有机氮与氨氮、硝氮和总溶解氮之间均有显著的相关关系, 从而认为大气有机氮一般来自人为源的贡献。Ham and Tamiya (2007) 在日本也观察到大气有机氮与氨氮的显著正相关关系。Lin et al. (2010) 结合气团的后向轨迹分析了气溶胶中多个组分间的相关关系, 指出气溶胶中的有机氮可能在某一时间内以自然源的贡献为主而在另一时间则以人为源的贡献为主。总之, 气溶胶和雨水中至少部分有机氮来自人为源的贡献 (Cornell et al., 1995, 2001; Russell et al., 1998; Seitzinger and Sanders, 1999; Cape et al., 2001; Mace et al., 2003a,c; Wanek et al., 2007; Sandroni et al., 2007; Lin et al., 2010), 没有有机氮化学组成的信息很难定量认识不同源的贡献。

分析大气中某一有机氮化合物与其他组分间的关系可能显示更强的相关性, 这将有助于解析有机氮的来源。Kieber et al. (2005) 观察到近海雨水中氨基酸与氨氮之间的正相关关系, Gorzelska and Galloway (1990) 观察到海洋气溶胶和雨水中胺与氨氮之间的显著相关关系。许多研究也发现了部分有机氮来自自然源的证据, 尤其是在海洋大气中 (如Mace et al., 2003b; Reyes-Rodriguez et al., 2009; Miyazaki et al., 2010)。

现有的研究表明大气有机氮来自自然源和人为源的混合, 但很难区分二者之间的相对贡献, 采用同位素技术分析也没有解决这个问题 (Cornell et al., 1995; Russell et al., 1998; Kelly et al., 2005; Rolff et al., 2008; Miyazaki et al., 2010), 相反, 一些研究结果令人更加困惑, 如Cornell et al. (1995) 发现在远离人为污染的地区出现人为源的同位素信号, 而在污染更重的地区土壤和植被的自然源同位素信号却占主导。建立完善的有机 ^{15}N 分析技术仍是一个挑战。Huygens et al. (2005) 改进了水样中总溶解氮的 ^{15}N 分析技术, 但目前这一方法还没有用于大气样品的分析。

1.2 大气沉降中有机氮的贡献

1.2.1 大气沉降中的总溶解有机氮

对于大气氮沉降中有机组分的认识最早可以追溯到二十世纪初,英国洛桑试验站在对雨水中的化学组分进行长时间的监测时,对雨水中的总溶解有机氮进行了几年的分析。结果表明雨水中有有机氮的浓度为 $2\sim 50\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均为 $14\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 对总氮的贡献约为 25%(Cornell, 2010 以及其中的参考文献, Miller, 1905; Russell and Richards, 1919)。尽管这一结果显示了有机氮对大气沉降中总氮的贡献不可忽视,但雨水中有有机氮的分析并未一直持续下去,这是因为人们更关注人为活动对大气氮沉降的影响,而有机氮当时被普遍认为来自于自然源。直到二十世纪七十年代末期,随着对空气质量要求的不断提高,人们对有机氮的科学兴趣又重新被提起。

目前,全球有机氮沉降的数据正在逐渐增加,在数量上已经有 160 余篇文献报道了大气沉降中的有机氮,但这些研究是很零散的。Neff 等(2002)和 Cornell 等(2003; 2010)总结了近几十年来有机氮的研究结果,雨水中有有机氮的数据已经覆盖了大多数的陆地和海洋环境(表 1-2),但有机氮数据的可用性和区域整合性的不足使我们仍然很难对它们进行比较。这些数据有的是单个样品的有机氮浓度、有的是平均浓度、有的是浓度范围,有的甚至是多个样品混合在一起测定的有机氮浓度。还有一些研究中,没有给出有机氮的浓度,而仅仅给出了有机氮对总氮沉降的贡献,且有时只是一个值或范围;这些数据大多数是短期的,尤其是对雨水事件,样品的采集时间仅有几天或几个星期,一些研究甚至仅报道了一个样品的数据;采样地点的分布也是非常稀疏的,而且通常没有对其进行详细的描述。这些有限的的多集中在欧洲和北美地区,在开阔大洋、大洋洲、亚洲和非洲发表的数据很少,在非洲迄今为止仅有一个雨水中有有机氮的数据;样品采集、处理和分析的信息也仍然很有限,有些文献甚至没有给出这些信息。

尽管大气有机氮沉降研究的采样时间、采样地点和分析方法不同,直接比较这些数据存在一定的困难,但从所有的研究结果中仍然可以看出大致的趋势。将已有的有机氮数据按照陆地、近岸或海岛以及开阔大洋进行区域分类统计,可以看出世界各地的雨水中均含有一定浓度的有机氮(图 1-1)。在陆地雨水中,有机氮的浓度通常为 $2\sim 58\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均为 $19.8\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 但在中国大陆和非洲的乌干达雨水中有有机氮的浓度很高,分别为 117 和 $195\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (表 1-3)。近岸或海岛雨水中有有机氮的浓度低于陆地,为 $1\sim 30\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均为 $9.3\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。开阔大洋雨水中有有机氮的浓度最低,为 $0.4\sim 8.3\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均为 $5.6\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 这些数据显示了雨水中有有机氮浓度具有明显的地域分布特征。在澳大利亚有机氮的浓

度略高于开阔大洋（图 1-2），在北半球受陆源影响的样品中，除北美外有机氮的浓度一般约为 $10\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，在大多数研究区域有机氮的平均浓度约为 $25\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，少数有关中国和非洲的研究显示雨水中无机氮和有机氮的浓度（ $>100\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ）均显著高于世界其他地区，暗示了这些地区具有不同的环境特征。目前，越来越多的证据已经表明中国正面临着严峻的空气质量问题（e.g. Galloway, et al., 2009），因此，尽管这些有机氮的估计仅基于非常有限的观测，但其强烈表明了在中国开展大气氮沉降研究时强调有机氮的研究是非常必要的。

表 1-2 近 50 年来世界各地雨水中大气有机氮

地区	有机氮/总氮， %	有机氮平均浓度 $\mu\text{molN}\cdot\text{L}^{-1}$	浓度范围	文献数量	参考文献
非洲，乌干达	53	195		1	Visser,1964
南极洲	11	7.9	1.1-21	1	Downes et al., 1986.
澳大利亚和新西 兰	40	7.2	2-14	9	Wilson, 1959; Timperley et al., 1985; Alongi et al., 1992; Crockford et al., 1996; Mace et al., 2003a; Vant and Gibbs, 2006.
北美	35	32	bd-240	58	Eriksson, 1952; Williams, 1967; Tarrant et al., 1968; Brezonik et al., 1969; Bourne, 1976; Nicholls and Cox, 1978; Valiela et al., 1978; Valiela and Teal, 1979; Hendry and Brezonik, 1984; Grant and Lewis, 1982; Verry and Timmons, 1982; Correll and Ford, 1982; Richter et al., 1983; Jordan et al., 1983, 1991, 1995; Urban and Eisenreich, 1988; Shaw et al., 1989; Dillon et al., 1991; Jassby et al., 1994; Shon, 1994; Butler and Likens, 1995; Peters and Reese, 1995; Cornell et al., 1995; Prospero et al., 1996 (cites unpublished data for four sites); Valiela et al., 1997; Scudlark et al., 1998; Russell et al., 1998; Seitzinger and Sanders, 1999; Anastasio and McGregor 2000; Jordan and Talbot, 2000; Weathers et al., 2000; Whitall and Paerl, 2001; Zhang and Anastasio, 2001; Keene et al., 2002; Kieber et al., 2005; Hill et al., 2007; Calderon et al., 2007.
加勒比海，中美 洲	40	7.1	bd-28.6	5	Mopper and Zika, 1987; Bowden, 1991; Eklund et al., 1997; Wanek et al., 2007; Reyes-Rodriguez et al., 2009.
南美洲	42	23	3-43	7	Lewis, 1981; Cornell et al., 1995; Williams et al., 1997; Weathers et al., 2000; Morales et al., 2001; Pacheco et al., 2004, 2005.
欧洲	25	18	6-27	22	Carlisle et al., 1967; Allen et al., 1968; Gore, 1968; Persson and Bromberg, 1985; Emmett et al., 1991; Cornell et al., 1995, 1998; Reynolds and Edwards, 1995; Kopacek et al., 1997; Spokes et al., 2000; Rogora et al., 2006; Kram, 2008; Bencs et al., 2009; Benítez et al., 2009.
亚洲（不包括中 国）	24	13	7-119	7	Eriksson, 1952; Timperley et al., 1985; Ham and Tamiya, 2007; Hayashi et al., 2007; Karthikeyan et al., 2009; Sundarambal et al., 2009; Hayashi and Yan, 2010.
中国	33	117		3	Chen et al., 2008; Zhang et al., 2008, Hayashi and Yan, 2010.
大西洋	41	7.9	1.7-16	8	Williams, 1967; Knap et al., 1986; Mopper and Zika, 1987; Cornell et al., 1995; Spokes et al., 2000.
波罗的海，北海	10	6.5		2	Rendell et al., 1993; Rolff et al., 2008
地中海	17	15		1	Mace et al., 2003c.
太平洋	40	5.5	1.7-13	5	Williams, 1967; Cornell et al., 1995, 1998, 2001; Carrillo et al., 2002.

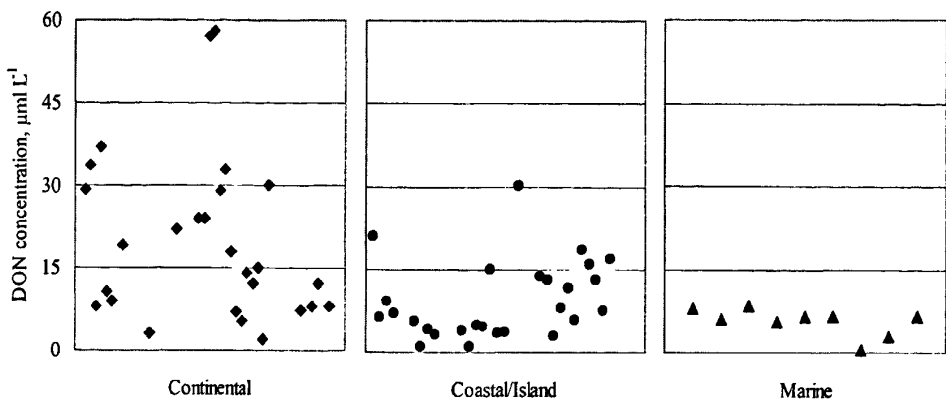


图 1-1 世界陆地、近岸/海岛和海洋雨水中有有机氮的浓度

注：非洲坎帕拉和中国15个城市的雨水中有有机氮的浓度异常高，未在图中标出。

表 1-3 不同地区大气湿沉降中的溶解有机氮

地区	湿沉降中有有机氮的浓度 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$			湿沉降中有有机氮在总氮中的比例 %		
	平均值±标准偏差	中值	数据量	平均值±标准偏差	中值	数据量
陆地	19.8 ± 14.9 , 195 ^a , 117 ^b	15.0	30	31.8 ± 19.1	28.7	50
大洋	5.6 ± 2.5	6.4	9	40.4 ± 26.6	59.0	9
沿海地区或海岛	9.3 ± 7.0	7.1	27	29.8 ± 20.9	26.0	35
世界	19.7 ± 32.7	8.7	66	32.1 ± 20.4	28.2	94

注：a为乌干达坎帕拉样品，b为中国15个城市的样品，二者未计入平均值。

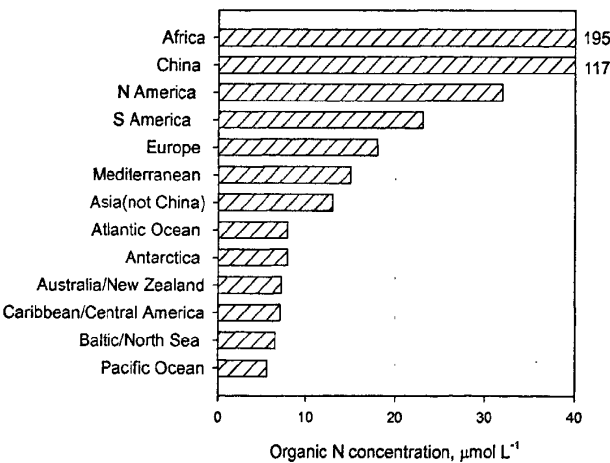


图 1-2 世界各地雨水中有有机氮的浓度（数据来自表 1-2）

世界各地雨水中有有机氮对总氮的贡献变化范围很大，为 3%~92%（图 1-3）。

在陆地、近岸或海岛以及开阔大洋三个不同的区域，雨水中有有机氮对总氮的贡献范围相互重叠，独立样本本检验结果显示，双尾检验概率 P 为 $0.296\sim0.460(>0.05)$ ，表明三者之间没有显著性差异。在开阔大洋，雨水中有有机氮对总氮的贡献平均为 40% ，高于陆地平均值的 32% 和近岸或海岛的 30% （表 1-3），但由于开阔大洋的数据很少，使得这些估计的不确定性高于其他地区。在现有的 9 个开阔大洋的数据中，4 个显示有机氮对总氮的贡献为 $6\%\sim19\%$ ，而另外 5 个数据显示为 $59\%\sim67\%$ 。尽管世界各地雨水中有有机氮/总氮的比例变化范围很大，但近 70% 的数据显示有机氮的贡献在 $10\%\sim50\%$ 的范围内（图 1-4）。

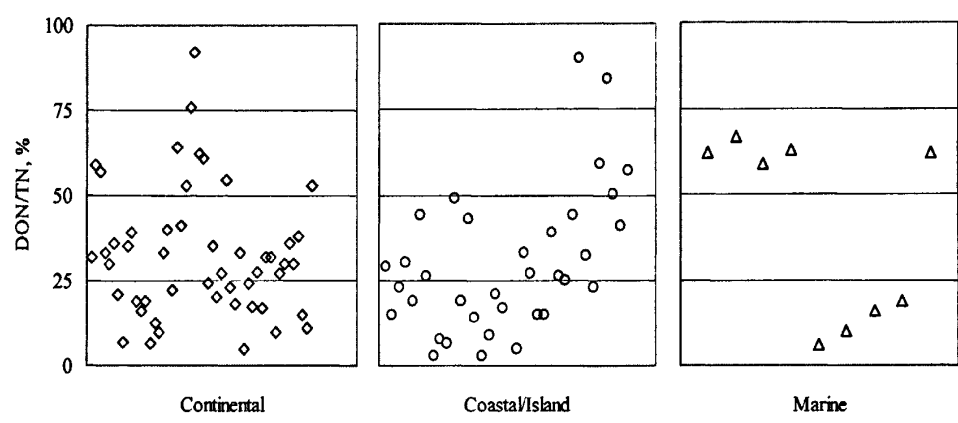


图 1-3 世界陆地、近岸/海岛和海洋雨水中有有机氮在总氮中的贡献

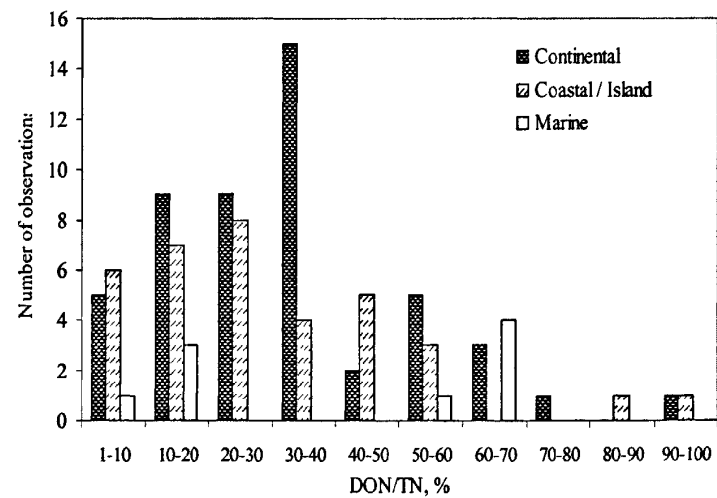


图 1-4 大气湿沉降中溶解有机氮对总氮的贡献趋势图

气溶胶中有有机氮的研究数据较少，且有限的研究中所采用的采样和分析方法，以及样品的采集形式（ PM_{10} , $PM_{2.5}$, $PM_{1.3}$, TSP）都有很大的差别（表 1-4），

因此相比雨水，我们更难比较气溶胶中的这些数据。总体而言，气溶胶中有机氮的浓度为 $5.5\sim130\text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ ，中值浓度为 $17.5\text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ ，平均浓度为 $40.4\text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ （表 1-5）。在开阔大洋，气溶胶中有机氮的中值浓度为 $11.6\text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ ，低于陆地和近岸海岛，但因为样品的数量很少、且数据的离散性很大，这三个区域的有机氮浓度并没有显著性差异。气溶胶中有机氮在总氮中所占的比例为 $4.8\%\sim64\%$ ，中值为 25.0% ，平均为 25.4% ，与雨水中有机氮的贡献相当。可见，目前仅包括无机氮的干湿沉降通量可能被低估了三分之一左右。有研究显示，在长时间尺度上，大气有机氮的干沉降通量大于湿沉降通量（Benitez et al., 2009），且气溶胶中有机氮的研究有利于认识大气有机氮的化学组成和来源，因此在世界更大范围内开展气溶胶中有机氮的研究是非常必要的。

表 1-4 世界各地大气气溶胶中的溶解有机氮

采样地区	采样地点	样品形式	浓度, $\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$	比例, %	文献
北美	美国	TSP	-	4.8	Luo et al.,2002
北美	美国东南部	PM2.5	11.4	33	Lin et al., 2010
北美	加利福尼亚	PM2.5	18.9	20	Zhang et al., 2002
北美	美国佛罗里达坦帕湾	PM10	6.3	10.3	Calderón et al., 2007
欧洲	英国, 爱丁堡	TSP	7.7	20.2	Benitez et al., 2010.
欧洲	土耳其, Erdemli	TSP	29	26	Mace et al., 2003c
欧洲	爱尔兰, Mace Head, 1997	TSP	130	33.8	Spokes et al., 2000
欧洲	爱尔兰, Mace Head, 1996	TSP	44	41	Spokes et al., 2000
亚洲	新加坡	TSP	42.9	30.3	Karthikeyan et al., 2009
亚洲	日本	TSP	-	25	Ham et al., 2006
亚洲	北京	PM2.5	227.6	30	Duan, et al., 2009
大西洋	大西洋	TSP	9.8	25	Lesworth et al,2010
太平洋	东中国海	TSP	54	24	Nakamura et al., 2006
太平洋	东中国海	TSP	16	10	Nakamura et al., 2006
太平洋	夏威夷, 瓦胡岛(清洁)	TSP	3.3	33	Cornell et al., 2001
太平洋	夏威夷, 瓦胡岛(污染)	TSP	28.5	64	Cornell et al., 2001
东地中海	克里特岛	PM<1.3 μm	11.6	13	Violaki et al., 2010a
东地中海	克里特岛	PM 1.3-10 μm	5.5	13	Violaki et al., 2010a

表 1-5 不同地区大气气溶胶中的溶解有机氮

地区	气溶胶中有机氮的浓度 $\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$			气溶胶中有机氮在总氮中的比例 %		
	平均值 $\pm$ 标准偏差	中值	数据量	平均值 $\pm$ 标准偏差	中值	数据量
陆地	72.4 ± 43.1	27.2	4	23.9 ± 18.9	27.5	6
大洋	18.4 ± 17.7	11.6	7	26.0 ± 18.7	24.0	7
沿海地区或海岛	45.6 ± 49.1	29.0	5	26.2 ± 11.9	26.0	5
世界	40.4 ± 58.9	17.5	16	25.4 ± 13.8	25.0	18

1.2.2 大气沉降中的有机氮化合物

有机氮化合物种类繁多,在大气中能够被定量认识的有机氮只有非常少的一部分。过氧乙酰硝酸酯(PAN)因其在对流层中最为丰富及在大气化学中的重要意义而被广泛研究(Buhr et al., 1990)。Roberts (1990)总结了 48 篇文献中 PAN 浓度,城市大气中的 PAN 平均浓度为 $40 \text{ nmol N} \cdot \text{m}^{-3}$,非城市大气中的 PAN 平均浓度为 $20 \text{ nmol N} \cdot \text{m}^{-3}$,非污染环境下的 PAN 浓度大约为污染环境下的 50%。在美国科罗拉多州和加拿大的非城市环境中, PAN 对大气中总氮的贡献为 15%~30%(Fahey et al., 1986; Daum et al., 1989)。尽管 PAN 在大气中的浓度较高,但因其在水中的溶解度很低,所以在湿沉降中对总溶解有机氮的贡献很小。除 PAN 外,对其它硝酸酯类化合物的认识很少,一些报道表明低碳链的烷基硝酸酯的浓度一般低于 $1 \text{ nmol N} \cdot \text{m}^{-3}$,对总氮的贡献不超过 1.5%(Atlas, 1988; Beine et al., 1996)。含氮的多环芳烃和杂环化合物在雨水中含量也很低,对总溶解有机氮的贡献很小。

由于相对较低的水溶性,大气中的烷基氰化物不是雨水中的主要成分。雨水中的还原型有机氮主要是氨基酸、脂族胺和尿素。虽然在同一样品中同时测定总溶解有机氮和个别含氮有机化合物的数据还相当少,但这些化合物可能是雨水中 DON 的最重要贡献者(表1-6)。Sidle (1967)曾对英国海岸带附近雨水中的氨基酸做过最早的研究,游离氨基酸浓度普遍低于 $0.1 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,总游离氨基酸仅占总 DON 的 2%~3%。近年来的研究表明地中海东部和西北太平洋大气气溶胶中游离氨基酸对总溶解有机氮的贡献为 <1%~2%(Mace et al., 2003c; Matsumoto, et al., 2005; Violaki and Mihalopoulos, 2010a),在地中海东部气溶胶中游离氨基酸的浓度为 $0.5 \pm 0.5 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ (Violaki and Mihalopoulos, 2010a),在西北太平洋气溶胶中其浓度仅为 $1.5 \sim 30.8 \text{ pmol N} \cdot \text{m}^{-3}$ (Matsumoto et al., 2005)。但另有报道称西北大西洋雨水中游离氨基酸的浓度约为 $6.5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,与无机氮的浓度相当(Mopper and Zika, 1987)。在加利福尼亚北部,游离氨基酸为细颗粒气溶胶($\text{PM}_{2.5}$)中有机氮的 2%~4%,但总氨基酸(包括游离和结合的)在其中占有相当大的比例,平均值为 23%(Zhang et al., 2002)。在加利福尼亚中部地区雾水中氨基酸占总溶解有机氮的 22%(Zhang et al., 2001)。还有研究显示大西洋气溶胶中颗粒态氨基化合物约为总溶解态氨基化合物的 3 倍(Wedyan and Preston, 2008)。这些研究结果表明了氨基化合物是气溶胶和雨水中重要的有机氮组分,并主要以结合态和颗粒态氨基化合物的形式存在。

大气中脂族胺的浓度在受农业活动影响的区域浓度较高,为 $970 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (Rabaud et al., 2003),但是在城市大气中其浓度往往较低,为 $0.16 \sim 2.8 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ (Grönberg et al., 1992)。胺在海洋、城市及乡村等区域大气细粒子中均被检测到,

(Facchini et al., 2008; Beddows et al., 2004; Tan et al., 2002), 最近在纳米颗粒气溶胶 (8~33 nm) 中也有报道 (Smith et al., 2008; 2010)。尽管胺可在气溶胶和雨水中被检出, 但研究表明其对总溶解有机氮的贡献不超过 10% (Calderon et al., 2007; Gibb et al., 1999; Gorzelska et al., 1992; Mopper and Zika, 1987), 最近, Violaki and Mihalopoulos (2010a) 报道东地中海海洋气溶胶中三甲胺的浓度低于检出限, 二甲胺的浓度为 $0.2 \pm 0.8 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$, 对总溶解有机氮的贡献小于 1%。

尿素对雨水中总溶解有机氮的贡献在英国和美国东部均<10%, 其浓度分别为 $<0.4 \text{ } \mu\text{molN} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.1 \text{ } \mu\text{molN} \cdot \text{L}^{-1}$ (Cornell et al., 1998; 2001; Seitzinger and Sanders, 1999), 但在其它地区尿素的浓度及对有机氮的贡献均较高, 如在日本和新西兰, 尿素氮在雨水中的浓度分别为 $9.4 \text{ } \mu\text{molN} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $4.2 \text{ } \mu\text{molN} \cdot \text{L}^{-1}$, 其对总DON的贡献为30%~60% (Timperley et al., 1985), 在塔希提岛 (Tahiti) 雨水中尿素的浓度为 $1 \sim 8 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 超过总DON的40% (Cornell et al., 1998)。这些结果可能是由于亚洲和世界其他一些地区尿素化肥使用量较大造成的地区性高浓度 (Cornell et al., 1998)。如果这一假设成立的话, 那么中国由于在化肥生产和化肥使用上均居世界首位 (王文善, 2005), 则随大气入海的尿素氮对中国近海和西北太平洋生态系统的影响将不容忽视。

表 1-6 陆地及沿海地区雨水中溶解有机氮化合物的浓度 (Cornell et al., 2003)

化合物种类	酰胺胺	游离氨基酸	总水解氨基酸	尿素	含氮杂环化合物	含氮多环芳烃	PAN	乙腈
浓度范围 $\mu\text{molN} \cdot \text{L}^{-1}$	<0.002~27	<0.002~64 3~120 雾水	<0.002~14 7~>250 (雾水)	<0.4~10	~0.2	<0.03	<0.08	<0.02

注: PAN 和乙腈的浓度是由它们的环境浓度和亨利定律系数计算得到的。

1.2.3 大气有机氮的沉降通量

尽管现在普遍采用的大气干、湿沉降通量的计算公式较为简单, 但由于计算干沉降通量时需要的干沉降速度很难准确得到, 因此目前有机氮沉降通量的计算绝大多数只涉及了湿沉降。Cornell等 (1995) 根据全球每年向海洋输送雨水量为 $360 \times 10^{12} \text{ m}^3$, 计算了溶解有机氮的湿沉降量为 $28 \sim 84 \text{ Tg} \cdot \text{yr}^{-1}$, 而通常认为大气溶解无机氮的湿沉降量为 $28 \sim 70 \text{ Tg} \cdot \text{yr}^{-1}$ (Galloway et al., 1995), 两值相当, 因此估算大气氮入海通量时, 必须考虑有机氮的贡献。Neff等 (2002) 总结了31篇文献中有机氮的湿沉降通量, 其范围为 $0.06 \sim 1.09 \text{ gN} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1}$, 平均值为 $0.31 \text{ gN} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1}$, 中值为 $0.22 \text{ gN} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1}$ 。最近, Clark等 (2005) 估计了大气溶解有机氮在美国Waquoit湾的沉降通量为 $0.14 \sim 0.75 \text{ gN} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1}$, 这一数值与以往其他区域的研究结果相近。Zhang Y等 (2008) 依据2005-2006年中国15个城市雨水中有有机氮的体积加权平均浓度 ($111 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和年降雨量, 估计中国有机氮的湿沉降通量为 $0.086 \text{ gN} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1}$ 。Hayashi等 (2010) 和Ham等 (2006) 估计日本有机

氮的湿沉降通量为 $0.024 \sim 0.133 \text{ gN} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1}$ 。Bencs等(2009)估计北海南部近岸有机氮的湿沉降通量为 $0.142 \text{ gN} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1}$, 干沉降通量为 $0.219 \text{ gN} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1}$, 有机氮沉降以干沉降为主, 其在总沉降中所占的比例为61%。Violaki等(2010b)发现地中海东部有机氮沉降也以干沉降为主, 对总沉降的贡献为78%。

在全球尺度上, Milne和Zika (1993)估计氨基酸氮对海洋的输入通量为 $0.6 \text{ Tg} \cdot \text{yr}^{-1}$ 。Schade和Crutzen (1995)估计动物饲养场释放的甲氨全球通量为 $0.15 \text{ Tg} \cdot \text{yr}^{-1}$, 生物燃烧释放的甲氨为 $0.06 \text{ Tg} \cdot \text{yr}^{-1}$ 。如果这两种估计能代表占支配地位的还原型有机氮通量的话, 则还原型大气有机氮的沉降通量将在 $1 \text{ Tg} \cdot \text{yr}^{-1}$ 以下。然而, 基于目前的研究, 现在就排除其它形式或来源的还原型大气有机氮或对全球还原型大气有机氮的通量做更详细的估计还为时过早。但在局地尺度上还原型有机氮对氮沉降的贡献可能会很重要, 尤其是在受海洋和农业影响的区域。对氧化型有机氮, Neff等(2002)用 TM_3 模型计算了PAN的沉降通量, 对美国东北和欧洲, 沉降通量的范围在 $0.01 \sim 0.2 \text{ gN} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1}$ 之间, 平均值为 $0.03 \sim 0.06 \text{ gN} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1}$ 。全球PAN总沉降量为 $2.5 \text{ Tg} \cdot \text{yr}^{-1}$, 总硝酸酯类化合物的沉降量为 $9.1 \text{ Tg} \cdot \text{yr}^{-1}$ 。

由于人类活动的扰动, 全球的沙尘量正在逐年增大, 且沙尘不仅是含氮化合物而且是活的生物体、如微生物等的有效载体(Griffin et al., 2001; Prospero et al., 2005), 因此沙尘对大气有机氮的贡献就显得比较重要(Tegen et al., 1995)。沙尘颗粒的粒径范围从 0.1 到大于 $20 \mu\text{m}$ 不等, 目前还没有文献对不同粒径的沙尘在大气有机氮沉降中的贡献做一详细的评价, 然而一些研究表明沙尘颗粒中含有一定量的有机物。Ramsperger等(1998)观测到阿根廷大草原西南部沙尘沉降通量为 $40 \sim 80 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1}$, 这些沙尘中约 $6\% \sim 8\%$ 是有机物质, 其中氮含量为 $8\% \sim 10\%$, 推算出与沙尘有关的有机氮沉降通量为 $0.2 \sim 0.64 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1}$ 。Neff等(2002)根据全球沙尘沉降通量为 $10 \sim 200 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1}$, 假设有机物的含量取较小值 2% , 其中的氮含量也取相对较低的数值(1%), 则保守估计沙尘中有机氮沉降通量约为 $0.002 \sim 0.04 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1}$ 。大气中的含氮细菌对未过滤的湿沉降样品或干沉降中的总有机氮有贡献, 但是大气中细菌有机氮的贡献大小和沉降通量至今未知。

1.3 大气沉降对海洋生态系统的影响

营养盐是海洋生物生长的关键因子, 控制着海洋生物泵的运转效率, 进而影响大气二氧化碳分压(pCO_2) (Gruber, 2004)。浮游植物的生长需要一定的光照和营养盐, 如氮、磷、硅和铁, 这些营养元素可来自上升流和下层水的垂直混合、河流的输入, 以及大气沉降。近几十年来, 人们已经认识到大气输入的营养物质对海洋生态系统具有重要作用, 在很多海域大气沉降带来的营养物质超过河流的

贡献 (Duce, 1986)。大气氮沉降是许多海洋和淡水生态系统“外源性新氮”的重要来源 (Paerl, 1993, 1995; Jassby et al., 1994)。对某些开阔大洋区域, 大气沉降是生物可利用的氮、铁等营养物质的主要来源 (Duce et al., 1991a), 对近海也是营养物质的重要补充或者是造成富营养化的因素之一 (e.g. Zhang J, 1994; Zhang G S et al., 2007)。

1.3.1 大气氮沉降对海洋生态系统的影响

1.3.1.1 大气沉降中无机氮对海洋生态系统的影响

已有的研究表明大气无机氮沉降对区域海洋生态系统和生物地球化学具有重要作用。Paerl (1985) 发现在北卡罗来纳近岸, 受陆源影响的酸性雨水比受海源影响的接近中性的雨水中含有更多的无机氮, 因此认为雨水越酸, 无机氮的输入量越高, 并可能导致浮游植物水华。Zhang J (1994) 的研究也表明黄海雨水脉冲式的氮输入可导致表层海水的暂时富营养化进而引发水华, 尽管平均而言雨水带来的无机氮仅能引起表层海水氮浓度的很小变化 (<10%)。Spokes 等 (2000) 在 1997 年 5 月爱尔兰近海航次的研究中, 发现当气团来自东南方向的英国和北欧污染地区时, 大气无机氮的入海通量明显增高, 这些大气氮的输入贡献了该海域新生产力的 30% 左右。Chen C.-T. A. 等 (2004) 依据模式计算结果, 估算通过大气输入东中国海的无机氮通量为 $3 \times 10^{10} \text{ mol} \cdot \text{yr}^{-1}$, Nakamura 等 (2005) 依据航次观测结果估算 NH_4^+ 和 NO_3^- 的沉降通量分别为 $270 \text{ GgN} \cdot \text{yr}^{-1}$ 和 $160 \text{ GgN} \cdot \text{yr}^{-1}$, 对新生产力的贡献为 0.1% ~ 9% (Nakamura et al., 2005), 若周边国家不能很好的控制污染物排放水平的话, 东中国海大气氮的沉降通量还将增加 (Huh and Chen, 1999)。Chen 等 (2008) 依据岸基观测数据估计 2005 年东中国海大气无机氮的沉降通量为 $6.76 \times 10^{10} \text{ mol} \cdot \text{yr}^{-1}$, 其中生物质燃烧的贡献为 $46 \pm 36\%$, 沙尘的贡献为 $12 \pm 8\%$, 这些大气氮的输入对东中国海表层新生产力的贡献为 2% ~ 70%。因此, 人为活动对环境的长期扰动能影响大气氮的入海通量, 进而影响海洋的初级生产力。土地使用的变更、快速的城市化进程和化石燃料、生物质燃烧的释放将影响全球海洋大气氮沉降的分布 (Krishnamurthy et al., 2007)。

人为活动增加了无机氮向大气的释放, 据报道在全球尺度上无机氮的排放量几乎增加了 2 倍, 且在一些区域增加的更多 (Prospero et al., 1996; Galloway and Cowling, 2002; Jickells, 2002), 这些增加的新氮进入各种海洋和淡水生态系统导致了近岸水体的富营养化, 提高了生物的初级生产力 (Paerl, 1993, 1995; Jassby et al., 1994; Nixon, 1995)。研究表明全球范围内大气无机氮浓度的增加主要是由于化石燃料燃烧和农业化肥使用的不断增加造成的 (Galloway, 1995; Prospero et al., 1996), Galloway (1995) 报道到 2020 年, 世界上发展中国家和地区、尤其是亚

洲, 无机氮的释放可能超过北美和欧洲释放的总量。Luo 等 (2007) 利用无机气溶胶热力学平衡模式耦合三维化学迁移模式估算了氮化学和自然源气溶胶对气溶胶全球分布的影响, 结果表明目前大气 NO_3^- 和 NH_4^+ 的沉降通量与工业革命前相比增加了 2 倍。Krishnamurthy 等 (2007) 利用生物地球化学基本循环 (Biogeochemical Elemental Cycling, BEC) 海洋模式研究了大气无机氮沉降对海洋生物地球化学和海-气 CO_2 交换的影响, 结果表明在全球尺度上, 大气氮沉降普遍增加, 但带来的输出生产力和海-气 CO_2 交换量增加的幅度较小, 输出生产力增加 $0.16 \text{ GtC}\cdot\text{yr}^{-1}$ (约 3%), 大气 $p\text{CO}_2$ 降低 1.66 ppm (0.6%)。不过, 在区域尺度上, 大气氮的输入在一些上升流受限制的地区可支持超过 20% 的输出生产力, 在无机氮沉降通量较高时, 这一数值甚至可以超过 50%。大气氮沉降对表层海水中 NO_3^- 季节性或永久性耗竭海域的新生产力有重要影响, 但对高营养盐低叶绿素海区的影响较小, 总的来说, 大西洋大气无机氮沉降对新生产力的贡献高于太平洋 (Duce et al., 2008)。实际上, 大气无机氮沉降对表层海水中 NO_3^- 浓度的影响非常小, 即使是极端的大气氮沉降事件, 以 25 m 混合层深度计算, 上层水体 NO_3^- 浓度的增加也仅为 $45 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Machaeels et al., 1993), 因此, 大气无机氮沉降对海洋所起的更可能是长期的、低水平的加富作用 (Duce et al., 2008)。

1.3.1.2 大气沉降中有机氮对海洋生态系统的影响

部分有机氮可以被生物所利用, 因此大气有机氮沉降可能影响真光层中海洋初级生产力。有机氮的生物可利用性依赖于多个因素, 包括气溶胶的化学组成、微生物、环境条件以及暴露时间等 (Wedyan et al., 2007)。从时间尺度上各种有机氮化合物可以分为 2 类, 一类是难降解的有机氮, 其周转的时间较长, 为几个月到几年, 如腐殖质; 另一类是易降解的有机氮, 其周转的时间较短, 为几分钟到几天, 如氨基酸和尿素 (Bronk et al., 2007)。一些研究定量认识了有机氮的生物可利用性。如 Peierls 和 Paerl (1997) 报道了雨水中超过 30% 的水溶性有机氮可被浮游生物在数小时或数天后利用; Seitzinger 和 Sanders (1999) 也认为雨水中 45%~75% 的有机氮可以被微生物很快利用; 最近, Wedyan et al. (2007) 发现在红海 Aqaba 湾采集的气溶胶中, 46%~80% 的有机氮可以被生物所利用。单一的有机氮化合物像尿素和氨基酸可被各种浮游植物所利用 (Antia et al., 1991), 其他有机氮化合物如尿囊素、尿酸 (酰胺化合物) 也可以被海洋浮游植物所利用 (Antia et al., 1980)。这些研究表明了大气有机氮是生物可利用氮的重要源, 尤其是在寡营养的海域 (Violaki et al., 2010b)。

由于在一定条件下大气沉降中的有机氮可以增加海洋初级生产力, 进而增加 CO_2 的吸收速率并对全球的气候变化产生影响, 因此大气有机氮入海通量的计算成为相对敏感的科学问题 (Holland et al., 1997)。但 Falkowski et al. (2000) 指出

与全球碳循环系统相比较,大气输入到海洋生态系统中的氮是微不足道的,这一说法是建立在对化合态氮(主要指 NO_x)入海通量为 12 Tg 的估计基础上的,如果海洋浮游生物以固定的 C/N (106:16) 吸收 CO_2 , 那么这些氮可利用 72 TgC, 这仅为不到全球人为释放 CO_2 量的 1%。然而,这种估计没有考虑大气中各种来源的有机氮以及其对海洋生态系统的影响,另外,这一观点受到质疑还因为它仅考虑了氮的直接吸收,而忽略了反馈作用 (Mace et al., 2002)。

如果我们按照大气中溶解有机氮的入海量为 $28 \sim 84 \text{ Tg} \cdot \text{yr}^{-1}$ (Cornell et al., 1995), 溶解无机氮的入海量为 $28 \sim 70 \text{ Tg} \cdot \text{yr}^{-1}$ (Galloway et al., 1995) 进行计算,这些氮相当于 $330 \sim 930 \text{ TgC}$, 这一数值为全球人为释放 CO_2 量的 2%~6% (全球人为 CO_2 释放量以 $8000 \text{ TgC} \cdot \text{yr}^{-1}$ 计)。考虑到气相有机氮存在的可能性和大气有机氮干沉降数据的缺乏,上述对总氮通量的估计可能是一个保守值,因此,实际大气氮的入海通量和吸收 CO_2 的量还会有所增加。

大气有机氮沉降还可能影响海洋生态系统的结构。Berg 等 (1997) 的研究表明即使在较高的 NH_4^+ 浓度下,有机氮也是定鞭藻优先利用的氮源,尿素是引起其增长的主要营养物质,定鞭藻同化的氮中 95% 是还原型氮,而其中的 70% 是还原型有机氮。Glibert 等 (2001) 的研究表明有机氮可促进原甲藻 (*Prorocentrum minimum*) 和褐藻 (*Aureococcus anophagefferens*) 的生长,与 NO_3^- 相比,尿素氮是优先被利用的氮源。尽管仅有尿素氮不能足够引起甲藻和褐藻的水华,但其是水华发展的重要促进因子。Glibert and Terlizzi (1999) 已经观测到在养殖区爆发原甲藻和甲藻水华时水体中高浓度的尿素。Seitzinger 和 Sanders (1999) 的实验研究表明,对相同浓度的有机氮和氨氮,海洋细菌和浮游植物生物量的响应大小是相似的,但是最终浮游植物的生物群落的组成却显著不同,在雨水有机氮培养组,硅藻和甲藻占浮游植物总量的 90% 以上,而在氨氮培养组,单细胞生物占生物量的 85% 以上。这表明了入海的有机氮还可能存在潜在的反馈作用,比如:近海地区浮游植物生态群落的改变可能导致有害赤潮的爆发,然而,由于目前大气有机氮沉降的数据尚不足,因此还不能充分认识大气有机氮对海洋生态系统的真正意义。

1.3.2 沙尘沉降对海洋生态系统的影响

全球许多海域浮游植物的生长常常受到氮、磷或硅等营养盐限制,在营养盐含量较高的海域,表层海水中叶绿素的含量往往较高,但也有些海域尽管营养盐的含量较高,而叶绿素的含量却很低,这一类海域常被称为高营养盐低叶绿素海区 (HNLC), 占全球海洋面积的 20%~30%, 主要包括广阔的南大洋、亚极地太平洋、赤道太平洋以及个别的强上升流区 (de Baar and Boyd, 2000; Boyd et al., 2007)。Martin (1990) 提出 HNLC 海域浮游植物的生长受到了铁限制,增加这

些海域铁的供给将会提高海洋初级生产力,进而减少大气中的 CO_2 。许多开阔海域表层水体中的铁主要来自大气矿物气溶胶沉降,因此,自“铁假说”提出以来,沙尘沉降对海洋初级生产力的影响受到了更多的关注。

沙尘气溶胶可远距离传输,其传输距离和影响范围主要取决于粒径的大小,20 μm 左右的沙尘粒子可输送 3000 km,7 μm 的粒子可到达 10000 km 的下风地区(韩永翔等,2006)。亚洲沙尘约有 50%最后被输送到遥远的北太平洋(Duce et al., 1991a; Zhuang et al., 1992),可以影响到赤道太平洋和亚极地太平洋的高营养低叶绿素海区(Ziegler et al., 2008)。作为南半球沙尘的主要源区,澳洲沙尘可传输至南大洋,是该海区铁供给的重要来源(Boyd et al., 2004)。沙哈拉沙尘可传输至亚热带北大西洋和地中海的寡营养海域,促进该海域的生物生长(Duce et al., 1991b; Neuer et al., 2004)。

沙尘气溶胶中总铁的含量与沙尘的源地有关,地壳中铁的平均含量为 3.5% (Taylor and McLennan, 1985),不同源地土壤中铁含量的变化在 2 倍范围以内,沙尘气溶胶中铁含量的变化范围更小(Mahowald et al., 2005),因此地壳中铁含量的平均值被广泛用于评价全球尺度上沙尘沉降中的铁对海洋生态系统的影响(Duce et al., 1991b)。但海洋生物只能利用溶解态的铁,而实际上地壳中的铁几乎都是以 Fe(III) 晶体的形式存在,在碱性的海水中很难溶解,沙尘气溶胶在传输的过程中 Fe(III) 可被大气中包括低价硫在内的多种元素还原为可溶的 Fe(II) (e.g., Duce et al., 1991; Zhuang et al., 1992; Meskhidze et al., 2003)。气溶胶中铁的溶解度从 0.01% 到 90% 均有报道(表 1-7),在时间和空间上变化范围均很大,目前,在研究沙尘沉降对海洋影响的生物地球化学模式中,常假定沙尘中铁的溶解度为 1%~12%,随后的生物地球化学响应的范围也很宽(Boyd et al., 2010),因此评价沙尘输入对海洋初级生产力的贡献及与全球碳循环的关系时,铁的溶解性是一个关键的不确定因子。

近年来,一些观测事实表明沙尘事件与随后的海洋初级生产力的变化之间存在相关关系。Bishop 等(2002)观测了 2001 年 4 月一次强沙尘暴过程对北太平洋 PAPA 海区(50°N, 145°W)颗粒有机碳和叶绿素的影响,首次提供了海洋生物对沙尘沉降自然铁加富的响应证据。4 月 7 日,沙尘暴在蒙古南部和中国北部的戈壁爆发,12~13 日沙尘传输到 PAPA 海区,18 日上层水体中颗粒有机碳和叶绿素浓度开始快速增长,4 月 25~28 日达到最大值,为沙尘暴发生前的 2 倍。Neuer 等(2004)发现在北大西洋寡营养海区的 ESTOC 时间序列站(29°11'N, 15°27'W),沙尘气溶胶浓度与海洋颗粒物输出通量之间具有明显相关关系,通过比较沙尘中生物可利用铁的供给与海洋浮游生物的需求,指出了沙尘铁的输入可以部分解释二者之间的耦合关系。Yuan 等(2006)分析了亚洲沙尘暴的发生频

率资料和利用西北太平洋 KNOT 时间连续测站（44°N, 155°E）沉积物捕集器获得的沉积物通量资料，发现沙尘事件与沉积物中的生物硅之间存在明显相关关系。Jo 等（2007）分析了 1998~2002 年间 TOMS 气溶胶指数和 Sea WiFS 叶绿素的卫星遥感资料，发现在东海北部（32-55°N, 127-145°E,），亚洲沙尘沉降、尤其是伴随降雨时，可触发春季水华较早发生。显然，上述这些研究都是在 HNLC 海区 and 开阔大洋。在近海，沙尘沉降也可以促进生产力的增长。Tan 等（2011）利用 1998~2008 年近 10 年来中国近海的气溶胶指数、叶绿素和初级生产力等卫星遥感资料，发现在东中国海和南黄海发生的强沙尘暴事件与叶绿素和初级生产力之间具有很好的正相关关系，格兰杰因果关系检验证实了沙尘沉降是海洋生物响应的格兰杰原因。此外，现场观测还表明，沙尘沉降也可能影响海洋生物的固氮作用，如 Wong 等（2007）发现在春、秋季节，SEATS 站（18°N, 116°E）因沙尘输入的影响生物固氮量增加明显，可提供南海北部净初级生产力的 3~13%，并认为这可能是由于沙尘带来的铁加富效应的结果。

表 1-7 不同地区气溶胶中铁的溶解度

地区	气溶胶中铁的溶解度	参考文献
Barbados岛, 北太平洋	<1-49%	Zhuang et al. 1992; Zhu et al., 1993, 1997
北太平洋	<1-4%，均值1.7%	Chen and Siefert, 2003; 2004
北太平洋	<1-16%，平均1-15%	Chen Y, 2004b
东中国海	7.7±4.5%	Hsu et al., 2010
东中国海（亚洲沙尘影响）	1.4±2.0%	Hsu et al., 2010
北大西洋	0.4-2.12%	Johanson et al., 2000
北大西洋, Sal岛	<1-6%	Desboeufs et al.2001
赤道大西洋	<1-80%，平均2-7%	Chen and Siefert, 2003, 2004
大西洋	1-54%，均值5.2%	Baker et al., 2006
大西洋（Sahara沙尘影响）	1.4-4.1%，均值1.7%	Baker et al., 2006.
地中海	<1-2.2%	Bonnet and Guieu, 2004.
阿拉伯海	0.1-3.5%	Siefert et al., 1999
南极洲	10-90%	Edwards and Sedwick, 2001
北非	0.1%	Spokes et al. 1994
北非	0.013%-4.7%	Spokes and Jickells, 1996
北非	<1%	Visser et al., 2003

虽然已有研究结果表明了沙尘沉降与海洋生物响应之间的相关性，并认为沙尘对近海和大洋营养盐的贡献（如铁、氮、磷等）是沙尘影响海洋生态系统的主要方面，但至今对其作用机制还缺乏更深入的认识，特别是对不同营养物质之间的联合作用机制及其他效应的理解还停留在概念或实验室研究阶段（高会旺等，2009）。最近，Boyd 等（2010）重新检查了在寡营养海域和 HNLC 海域观测到的“所谓”沙尘引发的生物响应信号，发现仅有少部分研究中沙尘沉降与生物响应之间存在必然的因果关系，这提示我们今后在评价沙尘沉降与不寻常的生物响

应之间的关系时,应该仔细考虑各种易混淆的因子,包括控制浮游植物生长的环境因子和沙尘气溶胶中元素的溶解性等。

值得注意的是,沙尘沉降不仅是海洋中氮、铁等营养物质的一个重要来源,也是陆源污染物进入海洋的重要载体(e.g. Xiao et al., 1997)。沙尘气溶胶在输运过程中可通过吸附、吸收或化学及光化学反应等与大气中的污染物相互作用,这些携带重金属(如 Pb, Cd)和有毒有机物(如多环芳烃、多氯联苯等)的沙尘入海后,可能对海洋生物产生毒害作用,从而损害海洋生态系统的健康(Garrison et al., 2006)。Lin 等(2000)发现东中国海表层水体中溶解性 Pb 与大气 Pb 沉降通量有很好的线性关系,认为大气沉降带来的有害物质污染了东中国海,并将影响海洋中 Pb 的生物地球化学循环,但有关大气重金属沉降对海洋生态系统可能产生的损害至今仍不清楚。沙尘气溶胶还是细菌、真菌等活的微生物载体,尽管通常情况下随风扩散的细菌只能在下风向上被输送 1km 左右的距离,然而有报道称以沙哈拉沙尘为载体的细菌可以输送 5000km,最后沉降到加勒比海(Prospero et al., 2005; Kellogg and Griffin, 2006)。沙尘携带的这些活体微生物可能是海洋中某些生物的致病菌,可增加其入海海域珊瑚的死亡率(Shinn et al., 2000; Rypien et al., 2008)。另外,亚洲沙尘携带的孢子也可以被输送数千公里而到达台湾岛(Ho et al., 2005),伴随沙哈拉沙尘的孢子还可以从非洲传输到西班牙(Carinanós, et al., 2004)。目前沙尘携带的微生物对海洋生态系统可能造成损害的研究还刚刚起步,对各种微生物是否可能对海洋生物产生毒害作用尚缺乏足够的认识。

1.4 本论文研究目标及研究内容

1.4.1 研究目标

近年来,有关大气氮沉降的研究已经从无机氮扩展到有机氮,已有的结果表明有机氮对海洋和陆地生态系统中氮营养物质的收支平衡有重要贡献。但迄今为止,有关大气有机氮沉降的研究在时间和空间上都有限,尤其是对大气有机氮化学组成的认识不足,阻碍了对大气氮沉降的海洋生态学效应的认识。本论文以此为切入点,选择青岛近岸、千里岩海岛和黄海为主要目标区域,研究大气气溶胶中氮组分的化学组成、分布特征及时空变化。重点研究水溶性有机氮的含量及来源,以期定量认识近岸、海岛和海洋大气中有机氮的贡献,探讨人为源、地表扬尘和海洋源等对大气水溶性有机氮分布的影响。认识中国近海大气有机氮的化学组成,重点研究生物可直接利用的氨基酸和尿素等还原性有机氮对总水溶性有机氮的贡献,以期了解大气有机氮沉降可能对海洋生态系统的直接作用。研究春季沙尘沉降中营养元素的输送通量和生物响应的关系,探讨沙尘氮、铁等营养元素沉降对海洋初级生产力的贡献,以及其在春季黄海水华发生、发展中的作用。

1.4.2 研究内容

(1) 青岛大气气溶胶中氮组分、尤其是水溶性有机氮、氨基化合物和尿素的浓度分布特征,认识水溶性有机氮对总氮的贡献,氨基化合物氮和尿素氮对总水溶性有机氮的贡献,探讨不同的天气过程和气团来源对气溶胶中氮组分分布的影响。

(2) 千里岩大气气溶胶和雨水中氮组分的浓度分布和季节变化,比较与世界其他地区的差异,结合气团的后向轨迹探讨气团的来源不同对氮组分的浓度和化学组成的影响。

(3) 黄海大气气溶胶中氮组分的浓度分布和粒径变化,认识海洋气溶胶中水溶性有机氮对总氮的贡献,对比青岛和千里岩气溶胶中有机氮的含量及对总氮的贡献,认识中国近海大气有机氮的空间分布特征。采用因子分析、PMF 分析等方法对气溶胶的来源进行解析,认识不同源对气溶胶中氮组分的相对贡献。

(4) 分析黄海春季沙尘和非沙尘期间大气营养元素(包括氮、磷和溶解性铁)的沉降通量,认识沙尘输送对海洋表层营养物质的贡献,比较营养物质的沙尘输入通量、海洋底层向表层的输送通量和浮游植物生长所需量,探讨沙尘沉降对黄海春季水华事件的影响。

2 研究区域和分析方法

2.1 研究区域和现场调查

2.1.1 研究区域概况

青岛位于山东半岛南端（北纬 $35^{\circ}35'$ - $37^{\circ}09'$ ，东经 $119^{\circ}30'$ - $121^{\circ}00'$ ）（图 2-1），东南濒临东亚季风较发达的黄海，受季风和海洋的影响，四季变化十分明显。夏半年（4~9 月），东南季风从海上吹来，受海洋环境的直接调节和影响，使青岛地区空气湿润、雨量充沛、气温的日较差小、无高温酷暑，具有明显的海洋性气候特点；冬半年（10 月~翌年 3 月），季风自欧亚大陆吹来，青岛处在南下蒙古冷高压控制之下，干冷的西北风使海洋对区域的影响大大减弱，气候干燥，温度偏低，充分表现出了大陆性气候的特点。

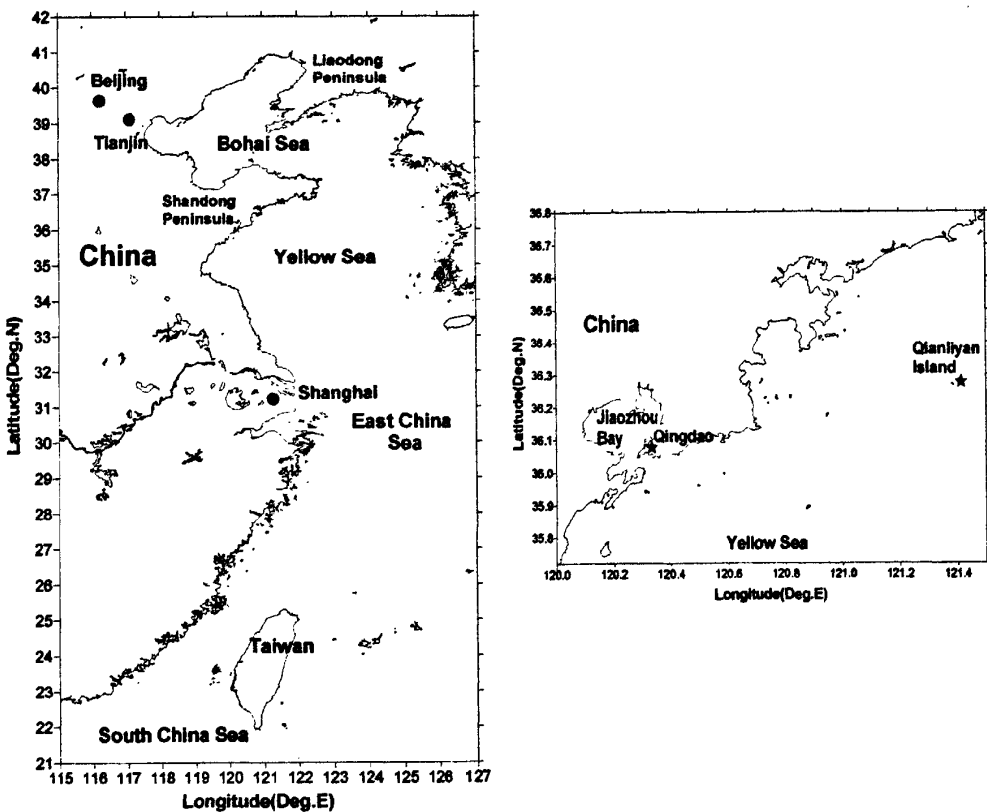


图 2-1 大气样品采集区域分布图

应用 90 年来青岛气象记录资料（青岛市志 4：自然地理志，<http://www.i0532.net/redirect.php?fid=93&tid=21146&goto=nextnewset>），青岛市年平均气温为 12.2°C ，最热月出现在 8 月，月平均气温为 25°C ；最冷月出现在 1 月，月平均气温为 -1.2°C 。青岛地处季风活动频繁区域，加上天然峡道走廊地形的影响，使其不仅风频，而且风力也大。青岛累年平均风速为 $5.3\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ，全年当中，4 月份风速

最大, 达 $6.0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 8、9 两月平均风速最小, 均达 $4.6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。青岛受大海环抱的直接影响, 具有明显的海陆风特点, 白天风从海上吹来, 夜间风从陆地吹来。青岛的海陆风以 6~10 月出现较多, 盛夏季节尤为明显。青岛各风向之频率, 全年中以 SSE 频率最大, 占 16%, 是青岛的主导风向, 其次是 N、S、NNW 三个风向, 其频率均为 12%; 全年中 WSW、ESE、NE 向风的频率为最小, 均为 1%, 青岛的静风频率为 3%。据 1899~1987 年计 89 年气象降水记录统计, 青岛市累年平均降水量为 687.3 mm, 以 7 月份降水量最多, 1 月份降水量最少, 青岛全年降水量大部分集中在夏季, 6~8 月的降水量约占全年总降水量的 58%; 其次为秋季, 以 9 月份降水量较多, 约占全年总降水量的 23%; 春季降水量较少, 约占全年总降水量的 14%; 冬季降水量为最少, 仅占全年总降水量的 5%。青岛降水量月际分配极不均匀, 变率较大。降水量的年平均相对变率为 23%, 夏季变率较小, 冬季变率较大。寒潮和湿雾是青岛特殊而重要的气候现象。入秋开始至初春, 由于西伯利亚较强的冷高压暴发南下, 致使北方冷空气的活动逐渐频繁, 入侵青岛的寒潮次数也随着增加。据统计, 冬半年每月平均约有 3 次强冷空气造成的寒潮入侵青岛, 1 月份更多, 达 5~6 次。青岛的雾绝大多数是平流雾, 即海雾, 青岛累年平均有雾日数为 49.3 天, 每年 3~7 月海雾盛行。

千里岩岛位于北纬 $36^{\circ}15' 56''$, 东经 $121^{\circ}23' 10''$ (图 2-1), 在黄海中部西岸大陆架上, 距陆地最近点 45 km, 是我国东部外海最远的岛屿。该岛是一块四周陡峭的裸露岩石, 南北长 0.82 km, 东西平均宽 0.17 km, 最宽处为 0.24 km, 面积 0.135 km^2 , 最高点海拔 90.9 m, 岛上无常驻居民。该岛属海洋性过渡气候, 夏季为海洋性气候特征, 冬季大陆性气候特别明显, 年平均气温为 $12.0\sim 12.7^{\circ}\text{C}$, 8 月份最热, 平均气温为 25.4°C , 1 月份最冷, 平均气温为 0.1°C 。累年平均降水量为 638.6 mm, 日照百分率较高。千里岩常年多风, 2000~2008 年间平均风速为 $6.0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 全年当中, 12 月份风速最大, 达 $8.0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 6 月风速最小, 为 $4.8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。该岛的局地污染主要来自附近的渔港和过往的船舶, 人为污染则来自西、北大陆气团的远距离输送 (Zhang G. S., et al., 2007a)。

黄海是西北太平洋的边缘海, 位于中国大陆与朝鲜半岛之间, 北面和西面濒临中国, 东邻朝鲜半岛, 是全部位于大陆架上的半封闭浅海, 总面积为 $380\times 10^9 \text{ m}^2$, 平均水深为 44 m。黄海习惯上以山东半岛的成山头至朝鲜半岛的长山串间的连线为界分为南、北两部分, 北黄海面积为 $71.3\times 10^9 \text{ m}^2$, 平均水深 38 m; 南黄海面积为 $309\times 10^9 \text{ m}^2$, 平均水深 46 m。黄海全年受东亚季风控制 (Zhang et al., 2008b; Tang et al., 2008), 10 月至翌年 3 月, 盛行偏北风, 北部多为西北风, 平均风速为 $6\sim 7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; 南部多北风, 平均风速为 $8\sim 9 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (Yuan and Su, 1984)。4 月为季风交替季节, 风向不稳定。5 月, 偏南季风开始出现。6~8 月, 盛行南到

东南风, 平均风速 $5\sim6\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 常受来自东海北上的台风侵袭, 大风主要随台风而产生(冯士筭等, 1999)。一年四季, 黄海海区都会出现 6 级 ($10.8\sim13.8\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) 以上的大风, 但以冬季的强度最大, 春季的次数最多。大风区多位于渤海海峡至山东半岛顶端成山角一带、以及千里岩和济州岛等附近海域(冯士筭等, 1999)。黄海平均气温以 1 月最低, 为 $-2\sim6\text{ }^{\circ}\text{C}$, 南北温差达 $8\text{ }^{\circ}\text{C}$; 8 月最高, 全海区平均气温为 $25\sim27\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。黄海南部年平均降水量约为 1000 mm , 北部为 500 mm ; 6~8 月为雨季, 降水量可占全年的一半。冬、春季和夏初, 沿岸多海雾, 尤以 7 月最多(冯士筭等, 1999)。

黄海是中国近海温跃层最强而盐跃层最弱的区域。温跃层主要是由于海面增温和风混合造成的季节性跃层, 而盐跃层主要是由两种温盐性质不同的水团叠置形成的。在夏半年(4~10 月), 黄海层化以强盛的温跃层为特征, 潮锋将黄海分为混合均匀的浅水区和强温跃层的深水区, 强温跃层区的底层为黄海冷水团(Yellow Sea Cold Water Mass, YSCWM)所盘踞(Qiao et al., 2006; Liu et al., 2008), YSCWM 具有低温($<10^{\circ}\text{C}$)高盐($32.0\sim33.0$)的特征, 对黄海的水文特征和浮游植物的初级生产有重要影响(Hur et al., 1999; Lie et al., 2001; Fu et al., 2009)。在冬半年(11 月至翌年 3 月), 水柱的垂直混合均匀。强的东亚季风驱动黄海暖流(Yellow Sea Warm Current, YSWC)以补偿流的态势沿黄海水槽北上, 将热量以平流的方式输送到黄海(Mask et al., 1998; Tang et al., 2008; Zhang et al., 2008b; Xu et al., 2009), YSWC 的温盐特性来自横跨东海陆架的黑潮, 在东海和黄海的熱交换和物质交换方面具有重要作用(Zhang et al., 2008b)。

注入黄海的主要河流包括中国的淮河、碧流河、鸭绿江及朝鲜半岛的汉江、大同江、清川江等, 入海江河的淡水与海水混合, 形成终年流向南方的黄海沿岸流(Lin et al., 2005), 包括辽南沿岸流、鲁北沿岸流、苏北沿岸流和西朝鲜沿岸流。此外, 长江冲淡水输送的陆源物质也会影响到黄海, 但相对较小, 年平均为 14.1% (Liu et al., 2003a)。

2.1.2 调查地点和调查时间

本论文选择青岛近岸、千里岩海岛、黄海为主要目标研究区域。其中, 青岛地处山东半岛南部, 东、南濒临黄海, 是中国东部大陆和海洋的交界处。青岛大气中首要污染物是悬浮颗粒物, 在春季西北风盛行时, 青岛处于亚洲沙尘源区和华北城市群的下风带。受来自海面上的东南季风及海流、水团的影响, 青岛具有显著的海洋性气候特点, 空气湿度大, 雨量充沛。由于青岛是亚洲大陆气溶胶向北太平洋传输的重要通道, 且沿海地区气溶胶的来源、输送、转化和沉降有其自身的特点(王珉等, 2001; Zhang D Z, et al., 2003), 因此在青岛开展气溶胶特性和沉降通量的观测研究, 可为研究亚洲大陆气溶胶的长距离输送与入海通量以及

海洋物质循环提供重要的资料。青岛得天独厚的地理位置已使其成为一系列国际合作项目中主要的地面观测站点之一。这些项目包括 ACE-ASIA (Asian-Pacific Regional Aerosol Characterization Experiment) (Huebert et al., 2003), APEX (the Asian Atmospheric Particle Environment (Nakajima 等, 2003), TRACE-P (NASA Global Tropospheric Experiment Transport and Chemical Evolution Over the Pacific) (Christopher, 2003)和 ADEC (Aeolian dust experiment on climate impact) (Mikami et al., 2006)。青岛气溶胶地面观测站位于中国海洋大学八关山山顶气象站 3 层楼楼顶 (36°6' N, 120°19' E), 海拔高度为 65 m, 距离最近海岸线约 620 m。

千里岩岛位于青岛外海, 距青岛市区约 100 km, 距离最近海岸线约 73 km。由于千里岩岛离陆地较远, 受局地污染影响小, 是一个理想的研究海洋大气气溶胶的观测站点。受东亚季风影响, 千里岩大气气溶胶除有相当部分来源于海洋外, 因其位于北京、天津等大城市的下风带, 所以还受到陆源污染物远距离输送的影响。本论文中千里岩作为青岛的对比研究站位, 采样位置设在岛上气象观测站旁的裸露岩石上。

黄海是北太平洋的陆架边缘海, 比邻东亚大陆。近年来, 随着东亚经济和工业的快速发展, 东亚成为了继东北美和中欧之后, 又一个 SO_2 、 NO_x 等酸性气体排放的重要地区 (王文兴等, 1997), NO_x 的排放量在 1975~1987 年间增加了 65%, 预计到 2020 年将会比 1990 年增加约 5 倍 (Akimoto et al, 1994; 2003)。这些污染物沉降入海将会影响表层海水的 pH (Lestari et al, 2003)。此外, 大气沉降中的硝氮和氨氮也为海洋提供了重要的营养元素 (Paerl, 1997; Spokes et al, 2000; Zhang G. S., et al, 2007a), 影响大洋和近海生态系统及海洋初级生产力 (Zhang et al, 2004; Uematsu et al, 2004)。据报道在黄海大气氮的输入与河流的输入相当 (Zhang G. S., et al, 2007a)。黄海位于亚洲沙尘向西北太平洋传输的通道上, 是中国近海中受沙尘影响概率最大的海区 (Zhang K., et al., 2007c)。在陆源的人为污染物和风生沙尘随大气环流远距离输送到黄海的同时, 海盐气溶胶也会影响大气沉降的化学特征 (Lee et al, 2000)。因此黄海大气气溶胶的特性、氮沉降的形态、通量同世界上其他海区都会有明显的不同。另外, 黄海中部海域在春季常常爆发季节性水华, 在冬、春季节, 该海域又常受到强亚洲沙尘输入的影响, 由于黄海中部受沿岸流的影响很小, 且温跃层下寡营养的黄海冷水团的存在阻碍了营养盐从底层向上层水体的输运, 这便于研究大气输入对黄海春季水华的影响, 尤其是亚洲沙尘与黄海水华的关系。因此本论文中选择黄海为研究海区。

目前, 在一系列国际合作项目的支持下, 中国、日本和韩国已经在青岛及邻近的黄海海域开展了区域大气化学研究, 主要关注了气溶胶中无机离子、金属元

素和矿物质的组成、迁移和沉降(e.g. Gao et al., 1992; Zhang et al., 1992; Chen L.Q., et al., 1999; Liu and Zhou, 1999; Zhang et al., 2000; Seto et al., 2001, 2002; In and Park, 2002; Guo et al., 2003; Wang et al, 2006; Zhang G. S., et al, 2007a; Chen H. Y., et al, 2008b; 刘昌龄等, 1998; 王珉等, 2001; 陈兴茂等, 2003; 盛立芳等, 2003; 张仁健等, 2004), 关于气溶胶的来源及季节变化的研究非常有限, 且这些研究均未涉及大气中的有机氮。本论文依托国家自然科学基金重大项目子课题“大气沉降对中国近海氮营养物的贡献”; 国家自然科学基金面上项目“青岛近岸大气气溶胶和雨水中溶解有机氮的组成和季节变化特征”; 以及国家重点基础研究发展规划(973)项目“物质沿食物网传递的生物地球化学基础研究”, 讨论黄海海域(近岸、海岛和海上)大气沉降中氮组分的组成、分布、来源及对黄海春季水华的贡献, 依据的观测信息如表 2-1。

表 2-1 本论文数据采集的观测信息

区域	采样时间	说明
青岛	2007.6-2008.5	气溶胶样品每月分上、中、下旬采集 3 次, 遇特殊天气时, 如沙尘、雾、霾等加大采样频率。
千里岩岛	2006.4.28-5.30 2006.8.2-8.25 2006.10.15-11.11 2007.1.7-2.1	春、夏、秋、冬四个季节各连续采集 1 个月, 采样频率为 3-5 天。逢降雨时采集雨水样品。
黄海	2005.3.19-3-26 2005.4.28-5.20 2006.4.17-4.28 2009.2.12-2.23 2009.3.24-4.15	“东方红 II”科学考察船, 在黄海 33°N-39°N, 121°E - 124.5°E 区域内采集了 TSP 和 Anderson 样品。 “北斗号”科学考察船, 在黄海 33.5°N -37.1°N, 121°E - 124.5°E 区域内, 采集了 TSP 样品

2.1.3 样品采集方法

对于青岛和千里岩陆基样品的采集, 气溶胶(总悬浮颗粒物和分级气溶胶)及雨水采样器安装在选定的视野开阔的楼顶或岩石顶端; 对于黄海海上样品的采集, 采样器安装在船头驾驶甲板前沿, 距海平面约 8m。为避免船体自身排放大气污染物的影响, 仅在船航行过程中采样。

总悬浮颗粒物(Total Suspended Particulate, TSP)样品采用 KC-1000 大流量气溶胶采样器(青岛崂山电子公司)采集, 采样膜为 Whatman QM-A 石英滤膜(采样前经 450 °C 灼烧处理 5 h), 采样流量为 $1.05 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 。对青岛 TSP 样品连续采集 4 h 左右, 对千里岩 TSP 样品连续采集 24 h 左右, 对海上 TSP 样品累计采集 15~20 h。Anderson 分级样品采用 AN-200 型安德森采样器(日本柴田科学株式会社)采集, 采样膜为 T60A20 聚四氟乙烯滤膜, 采样流量为 $28.3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。对海上 Anderson 样品累计采集 60~90 h。Anderson 分级样品按照气溶胶的空气

动力学直径分为 9 级, 粒径范围为 $>11\mu\text{m}$ 、 $7.0\sim 11\mu\text{m}$ 、 $4.7\sim 7.0\mu\text{m}$ 、 $3.3\sim 4.7\mu\text{m}$ 、 $2.1\sim 3.3\mu\text{m}$ 、 $1.1\sim 2.1\mu\text{m}$ 、 $0.65\sim 1.1\mu\text{m}$ 、 $0.43\sim 0.65\mu\text{m}$ 、 $<0.43\mu\text{m}$, 分别对应 0、1、2、3、4、5、6、7、8 级, 本文中把空气动力学直径 $2.1\mu\text{m}$ 作为粗、细粒子的分界。采样结束后小心取下样品膜, 用预先高温灼烧过的铝箔包好后, 放入装有硅胶的样品盒中, 于 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷冻保存。

雨水样品采集所用的采雨容器和高密度聚乙烯瓶均用 1:5 的 HCl 溶液浸泡 72h 后, 用 Milli-Q 水冲洗干净, 干燥后用洁净的塑料袋包好。采雨容器只在降雨时打开, 结束后立即取回。采集的雨水样品立即在洁净室内用 Whatman GF/F 膜 (450°C , 灼烧 5 h) 过滤, 分装在高密度聚乙烯瓶中, $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷冻保存。

在所有样品采集前后的处理过程中, 使用洁净的不锈钢镊子和一次性塑料手套以防玷污样品。采样期间记录同期气象参数, 包括温度、湿度、风向、风速、气压和降雨量等。

2.2 样品的预处理及分析方法

2.2.1 样品预处理

分析前, 气溶胶样品膜先在恒温、恒湿条件下称量至恒重 (Mettler AB204-S 电子天平, 精度 0.1 mg), 计算大气颗粒物浓度, 然后截取一定面积的样品膜, 加入一定量的 Milli-Q 水, 在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下超声波萃取 40min, 用 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温灼烧处理过的 Whatman GF/F 膜过滤, 用 Milli-Q 水淋洗样品膜 5~6 次, 淋洗液过滤后, 与萃取液合并定容。滤液用于化学组分分析。同时取同批次空白采样膜, 采用上述方法得到空白样品滤液, 用于对比分析。雨水样品解冻后直接进行各组分分析, 雨水空白为 100 mL Milli-Q 水淋洗采雨容器后得到。

2.2.2 气溶胶及雨水中溶解有机氮的分析方法

气溶胶和雨水中溶解有机氮 (Dissolved Organic Nitrogen, ON) 浓度通常采用总溶解氮 (Dissolved Total Nitrogen, TN) 浓度与总溶解无机氮 (Dissolved Inorganic Nitrogen, IN) 浓度差减得到 (Cornell et al., 1999, 2003; Zhang, Q., et al., 2002; Mace, 2003a)。总溶解无机氮浓度为氨氮、硝氮和亚硝氮的浓度之和, 通常采用离子色谱法分析。总氮可采用湿法氧化法、紫外光氧化法和高温催化氧化法等方法分析 (Cornell et al., 2003)。其中, 湿法氧化法是使用化学氧化剂如过硫酸盐或过氧化氢, 将有机氮氧化分解为硝氮, 然后采用镉柱还原-对氨基苯磺酰胺比色法进行分析; 紫外光氧化法是通过紫外线将有机氮光解为无机离子, 然后采用离子色谱法或光度法测定; 高温燃烧法是通过高温催化氧化将有机氮转化为氧化氮气体, 之后采用化学发光或分光光度法分析产生的氧化氮, 或是将有机氮还原燃烧为氮气, 测定产生氮气的压力变化进行定量分析 (石金辉, 2006)。

这3种方法各有优缺点 (Walsh, et al., 1989; Cornell, et al., 1999; Bronk et al., 2000; Mace et al., 2002), 湿法氧化法样品消化速度较快、氧化较完全、氮回收率高, 但空白值较大, 样品不能采用离子色谱法分析。紫外光氧化法样品的用量少, 空白值小, 消解的样品可用离子色谱法分析, 但该方法氧化效率低, 一些有机氮化合物不能被有效分解, 标准回收率低。高温燃烧法样品处理时间较短, 有机氮转化效率高, 但仪器设备昂贵。本论文中依据实验室现有条件, 采用碱性过硫酸钾湿法氧化-分光光度法分析样品中的总溶解氮 (Conell and Jickells, 1999)。

2.2.2.1 仪器与试剂

仪器: BRAN-LUEBBE AutoAnalyzer 3 营养盐自动分析仪 (德国); Shimadzu UV-2550 紫外分光光度计 (日本); Dionex ICS-3000 离子色谱仪 (瑞士); 高压蒸汽灭菌器等。

试剂: 过硫酸钾、氢氧化钠、硝酸钾、HCl 等均为优级纯 (上海生工), 实验用水为 Milli-Q 水 ($=18.2\text{MO}\cdot\text{cm}$)。

试剂配制:

碱性过硫酸钾溶液: 称取 40 g 过硫酸钾, 15 g 氢氧化钠, 溶于 Milli-Q 水中, 稀释至 1000mL;

1: 9 (V/V) 盐酸溶液。

2.2.2.2 分析方法

样品中总氮分析的具体步骤为: 准确移取 10 mL 气溶胶萃取液 (雨水或标准溶液) 于聚四氟乙烯瓶中, 加入 5 mL 碱性过硫酸钾溶液, 置于高压蒸汽灭菌器中, 在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 124\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下消化 0.5 h, 然后冷却至室温, 加入 1 mL 1:9 盐酸溶液, 定容至 25 mL, 样品溶液中的总氮采用分光光度法分析 (BRAN-LUEBBE AutoAnalyzer 3 营养盐自动分析仪或 Shimadzu UV-2550 紫外分光光度计)。

无机氮组分 (NH_4^+ 、 NO_3^- 、 NO_2^-) 以及其他常量离子包括 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等采用离子色谱法分析 (Dionex ICS-3000 离子色谱仪)。离子色谱仪的工作参数如表 2-2 所示。

表 2-2 离子色谱仪工作参数

组分	阴离子	阳离子
色谱柱	AS11-H	CS12A
检测器	电导检测器	电导检测器
淋洗液浓度	$\text{KOH}(30\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	$\text{MSA}(20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1})$
淋洗液流速	$1.2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$	$1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$
抑制电流	90 mA	59 mA
进样体积	10 μL	10 μL

2.2.2.3 质量控制

在日常分析中,为保证分析质量,每运行 10 个样品进行一次重复分析,两次分析结果的相对标准偏差,对 TN 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 NO_2^- 分别为 2.7%、2.6%、0.2%和 2.5%,其他常量离子为 0.3%-3.9%。 ON 分析的不确定性为 TN 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 NO_2^- 这 4 个独立分析参量的不确定性之和,因此, ON 分析的相对标准偏差约为 5%。但当无机氮的浓度占主导时,有机氮分析的不确定性从 5%到 30% (Conell and Jickells, 1999)。由于化学分析的不确定性,一些低浓度的样品中有机氮浓度常出现负值,本论文中将其置为零,在计算平均值时这些样品包括在内。样品分析时,同时分析空白膜,空白膜中 TN 含量约为气溶胶样品中 TN 浓度的 0.08~3.2%, NH_4^+ 和 NO_3^- 的含量为 TSP 样品中的 0.04%~0.12%, NO_2^- 在空白膜中未检出。

2.2.3 气溶胶中氨基化合物的分析方法

1958年, Spackman等首先提出了用阳离子交换色谱与柱后茚三酮衍生结合的方法分析蛋白质中的氨基酸,实现了氨基酸分析的自动化。其后,人们不断地发展新的氨基酸分析方法,这些方法可以归纳为两类:一是衍生化间接分析法,包括衍生化离子交换色谱法、衍生化高效液相色谱法、衍生化气相色谱法和衍生化毛细管电泳法;二是无需衍生化的直接分析法,主要指高效阴离子交换色谱-积分脉冲安培法(丁永胜等, 2004; 于泓等, 2005)。在这些方法中,柱前衍生高效液相色谱法(HPLC)法因其具有分离度高、选择性好、灵敏度高、方法灵活多样等优点,已成为氨基酸分离和分析的重要手段。由于大多数氨基酸不含有芳香环等生色团,无法直接用紫外法检测,衍生的作用就是将氨基酸转化为具有较强紫外或荧光吸收的衍生物,以利于测定。常用的氨基酸衍生化试剂有邻苯二甲醛(OPA)、萘-2, 3-二甲醛(NDA)、9-芴甲基氯甲酸酯(FMOC)、异硫氰酸苯酯(PITC)、丹酰氯(Dansyl-Cl)、4, 4-二甲氨基偶氮苯-4-磺酰氯(DABS-Cl)、6-氨基奎啉-N-羟基琥珀酰亚胺碳酸盐(AQC)和2, 4-二硝基氟苯(DNFB)等(丁永胜等, 2004)。其中OPA 衍生化方法具有样品制备简单、衍生化反应迅速、容易实现自动化操作和灵敏度高的优点,而且试剂本身不发荧光,不会干扰氨基酸的测定,因而得到广泛应用。

Lindroth和Mopper (1979) 最早建立了OPA柱前衍生高效液相色谱分析氨基酸的方法,此后这种分析方法得到了进一步完善(Jones, et al., 1981)及广泛应用,如Yu等(2002)将该方法用于土壤萃取液中游离氨基酸的测定,Zhang Q. 等(2002)将其用于雾水中游离氨基酸的测定。本论文中,氨基酸的分析方法即是在前人研究的基础上(Jones et al., 1981; Gorzelska et al., 1992; Fitznar et al., 1999; Yu et al., 2002; Zhang Q. et al., 2002),通过优化梯度洗脱程序和分析温度

等建立的，共对大气样品中11种蛋白类氨基化合物和4种非蛋白氨基化合物进行了分析（表2-3），氨基化合物混合标准溶液的色谱图如图2-2。在所研究的氨基酸中，精氨酸含4个氮原子、组氨酸含3个氮原子、鸟氨酸含2个氮原子，为便于讨论氨基化合物在氮循环中的贡献，本文中关于氨基酸浓度的讨论均为氨基酸中氮的摩尔浓度。

表 2-3 本论文中分析的氨基化合物基本信息

名称	化合物	缩写	分子式
蛋白类氨基酸			
天冬氨酸	Aspartic acid	Asp	C ₄ H ₇ NO ₄
谷氨酸	Glutamic acid	Glu	C ₅ H ₉ NO ₄
丝氨酸	Serine	Ser	C ₃ H ₇ NO ₃
精氨酸	Arginine	Arg	C ₆ H ₁₄ N ₄ O ₂
丙氨酸	Alanine	Ala	C ₃ H ₇ NO ₂
苯丙氨酸	Phenylalanine	Phe	C ₉ H ₁₁ NO ₂
酪氨酸	Tyrosine	Tyr	C ₉ H ₁₁ NO ₃
蛋氨酸	Methionine	Met	C ₅ H ₁₁ NO ₂ S
组氨酸	Histidine	His	C ₆ H ₉ N ₃ O ₂
苏氨酸	Threonine	Thr	C ₄ H ₉ NO ₃
甘氨酸	Glycine	Gly	C ₂ H ₅ NO ₂
非蛋白类氨基酸			
鸟氨酸	Ornithine	Om	C ₅ H ₁₂ N ₂ O ₂
蛋氨酸亚砷	Methionine sulfoxide	Met-SO	C ₅ H ₁₁ NO ₃ S
甲胺	Methylamine	MA	CH ₃ NH ₂
乙胺	Ethylamine	EA	C ₂ H ₇ N

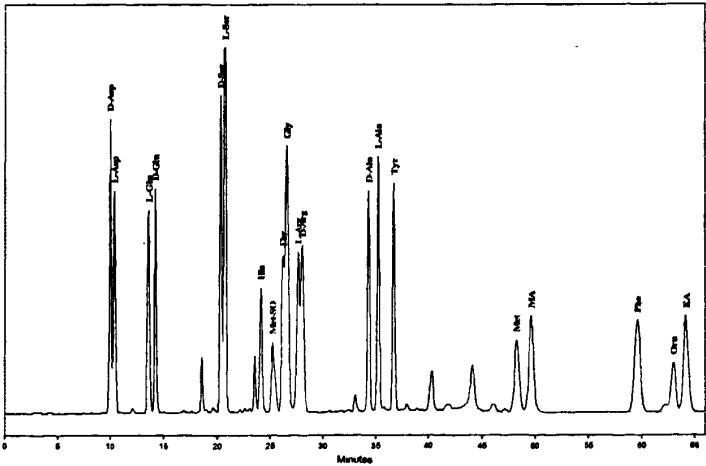


图 2-2 5 nmol·L⁻¹ 氨基化合物混标的标准谱图

2.2.3.1 仪器与试剂

仪器：LC-10AT高效液相色谱仪系统（Shimadzu公司），包括LC-10ATvp高压输液泵；RF-10Ax1荧光检测器；ClassVP（Ver.6.12）工作站；

色谱柱：Develosil ODS-UG-5色谱柱：6mm×200mm（日本Develosil公司）。

氨基酸混合标样（5nmol·mL⁻¹）由购于Fluka公司的天冬氨酸(Asp)、丙氨酸(Ala)、精氨酸(Arg)、谷氨酸(Glu)、甘氨酸(Gly)、组氨酸(His)、蛋氨酸(Met)、蛋氨酸亚砷(Met-SO)、鸟氨酸(Orn)、苯丙氨酸(Phe)、丝氨酸(Ser)、苏氨酸(Thr)、酪氨酸(Tyr)，以及购于上海惠星生化色谱纯乙胺(EA)和甲胺(MA)配制而成。衍生化试剂邻苯二甲醛(OPA, Sigma公司)和N-乙酰-L-半胱氨酸(NAC, Fluka公司)为色谱纯试剂。

实验中所用其它试剂，如甲醇(Merck公司)为色谱纯试剂，硼酸(上海生工)、氢氧化钠(上海生工)、十二烷基磺酸钠、乙酸、乙酸钠、四硼酸钠(天津市科密欧化学试剂开发中心)等为优级纯或分析纯试剂，所用水溶液均采用Milli-Q水(=18.2MO·cm)配制。

2.2.3.2 色谱条件

采用二元梯度洗脱方法进行分离，流动相为 50 mmol·L⁻¹ 乙酸钠溶液(A)和甲醇(B)；

梯度洗脱程序为：起始 0% B；16 min 24% B；24 min 24% B；29 min 40% B；50 min 40% B；64 min 49% B；75 min 90% B；75.01 min 结束；

流速：0.80 mL·min⁻¹；

柱温：35 °C；

荧光检测器激发波长：350 nm；发射波长：450 nm。

2.2.3.3 样品的前处理

截取一定面积的样品膜，加入 10mL Milli-Q 水，在 0℃下超声波萃取 40 min，用高温灼烧处理过的 Whatman GF/F 膜过滤，滤液用于溶解态游离和结合氨基化合物的分析。同时取同批次空白采样膜，采用上述方法得到空白样品滤液，用于对比分析。

预处理好的气溶胶样品滤液和雨水样品可直接用于游离氨基化合物(DFAC)的分析。结合氨基化合物(DCAC)的分析则需要先对样品滤液进行水解，使样品中 DCAC 水解成 DFAC，然后再用柱前衍生液相色谱法分离分析，此时得到的是总氨基化合物(TDAC)浓度，DCAC 可由 TDAC 浓度与水解前 DFAC 浓度差减得到(Zhang Q., et al., 2002)。

结合氨基酸水解主要有两种传统方法：酸水解和气体法水解。本论文中采用酸水解法对气溶胶中结合态氨基酸进行水解(Zhang Q., et al., 2002)。水解时，

在 10 mL 安培瓶中加入气溶胶萃取液 1 mL, 然后再依次加入 1 mL 32% 盐酸和 10 μL 11 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的抗坏血酸溶液, 将安培瓶充入高纯氮气, 封口后在 110 $^{\circ}\text{C}$ 下水解 24 h, 取出冷却待测。

2.2.3.4 衍生条件

1、游离氨基化合物分析:

准确移取 200 μL 气溶胶萃取液或雨水(或标准溶液), 按顺序加入 200 μL 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的四硼酸钠、100 μL 1.6% 的 OPA-甲醇溶液、100 μL 2% 的 NAC 水溶液, 室温下振荡 3 min, 经 0.22 μm 滤膜过滤后, 取 20 μL 注入 HPLC 系统中分析。

2、结合氨基化合物分析:

取 100 μL 样品水解液先加入 890 μL 硼酸缓冲溶液 (0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 中和, 再用 32% 氢氧化钠溶液调节 pH 值至 8.5 左右。取中和后的样品溶液 200 μL , 依次加入 200 μL 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 四硼酸钠、100 μL 1.6% 的 OPA-甲醇溶液、100 μL 2% 的 NAC 水溶液, 室温下振荡 3 min, 经 0.22 μm 滤膜过滤后, 取 20 μL 注入 HPLC 系统中分析。

2.2.3.5 质量控制

以样品的采集时间为 240 min, 3 倍信噪比计算该分析方法对气溶胶中氨基化合物的最小检出浓度, 为 0.9~3.4 $\text{pmol}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均为 1.7 $\text{pmol}\cdot\text{m}^{-3}$, 其中酪氨酸 (Tyr) 的检出限最低, 为 0.9 $\text{pmol}\cdot\text{m}^{-3}$; 组氨酸 (His) 的检出限最高, 为 3.4 $\text{pmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 。为保证分析质量每运行 10 个样品进行一次重复分析, 重复进样分析时每种氨基化合物浓度的标准偏差为 1.0%~6.2% ($n=6$), 平均值为 3.2%。空白膜中本论文所分析的 15 种氨基化合物均低于最小检出浓度。文中对样品中未检出的氨基化合物组分以最小检出浓度的一半计入样品总浓度和平均浓度。

2.2.4 气溶胶及雨水中尿素的分析方法

自 1967 年, Newell 等 (1967) 建立了测定海水中尿素的二乙酰一肟 (DAMO) -光度分析法之后, 人们对这一分析技术的反应机理和反应条件等进行了系统的研究, 使得该分析方法有了很大的改进 (Rahmatullah and Boyde, 1980; Price and Harrison, 1987; Mulvenna and Savidge, 1992), 不同研究应用 DAMO-光度法在分析自然水体中的尿素含量时, 所采用的显色剂组成及配比差别很大 (Cornell et al., 1998)。其中 Rahmatullah and Boyde (1980) 设计的方法是在强酸条件下显色, 这与 Butler 等 (1981) 描述的尿素与二乙酰一肟在酸性介质下的反应机理是一致的。Rahmatullah and Boyde (1980) 的方法适用于生物样品中尿素的测定, Cornell 等 (1998) 在其基础上加以改进, 首次将这种方法用于大气气溶胶萃取液和雨水样品中尿素的分析。本论文即在 Cornell 等 (1998) 建立的二乙酰一肟-光度法的基础上, 通过优化显色剂配比、显色反应温度、反应时间、最大吸收波长等实验

条件，建立了适合本实验室的气溶胶萃取液和雨水中尿素的分析方法。

2.2.4.1 仪器与试剂

尿素分析采用721分光光度计（上海大普仪器有限公司）。实验中还用超声波清洗器、万分之一电子天平、恒温水浴锅、冰箱、烘箱等实验室常用设备。

尿素（优级纯，Fluka）；二乙酰一肟（DAMO，分析纯，上海化学试剂有限公司）；氨基硫脲（TSC，分析纯，上海化学试剂有限公司）；浓硫酸（优级纯，上海振兴化工二厂）；磷酸（优级纯，北京化工厂）；实验所用其它试剂均为分析纯，所用水溶液均采用Milli-Q水（ $=18.2\text{MO}\cdot\text{cm}$ ）配制。

2.2.4.2 显色剂的配制

硫代氨基脲溶液：1.0 g硫代氨基脲溶于100 mL Milli-Q水；

二乙酰一肟(DAMO)溶液：1000 mg二乙酰一肟加入20 mL硫代氨基脲(TSC)，用Milli-Q水稀释至100 mL；

酸性试剂：浓硫酸（98%）和浓磷酸（85%）按3:1（V/V）混合而成；

显色剂：二乙酰一肟（DAMO）溶液与酸性试剂按1:2（V/V）混合而成。

2.2.4.3 分析方法

取5 mL气溶胶萃取液或雨水（或尿素标准溶液），加入5 mL显色剂，混匀，在85 °C恒温水浴中反应30 min，反应结束后立即冷却至室温。在524 nm下测量其吸光度值，计算大气样品中尿素的含量。

2.2.4.4 质量控制

该方法对气溶胶萃取液和雨水中尿素的最小检出浓度为 $0.4\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，线性范围为 $0.5\sim20\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，线性相关系数为0.999 2，样品的加标回收率在92%~101%之间。为保证分析质量，在日常分析中每运行10个样品进行一次重复分析，重复分析的相对标准偏差（ $n=6$ ）在尿素氮的浓度低于 $2\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 $<7\%$ ，浓度高于 $2\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 $<3\%$ 。空白膜中尿素的浓度低于方法检出限。

3 青岛大气气溶胶中氮组分的分布特征和来源

3.1 前言

青岛位于山东半岛南端, 濒临黄海, 地处北温带季风区域, 大气气溶胶中化学组分的浓度分布受到大陆和海洋的共同影响, 且青岛是亚洲沙尘向西北太平洋输送的重要通道之一 (Zhang K, 2007c), 因此研究青岛大气气溶胶不仅对研究内陆气溶胶东移过程中的变化和海洋对气溶胶的影响具有非常重要的意义, 而且可以为研究亚洲大陆气溶胶的长距离输送与入海通量以及海洋物质循环提供重要的资料。目前, 在青岛已经开展了很多有关大气气溶胶的研究, 主要涉及气溶胶中可溶性离子、金属、矿物质的组成、迁移、转化和沉降 (e.g. Zhang D.Z. et al, 2000; Zhang J et al, 2001; Hu et al, 2002; Zhang R.J. et al, 2004; Hao et al, 2007; 王珉等, 2001; 王珉等, 2002a, b; 于丽敏等, 2007; 于丽敏等, 2010; 盛立芳等, 2003)。这些研究表明了海盐源对青岛颗粒物质质量的贡献为6.3%~9.7% (王珉等, 2001), 可溶性离子对颗粒物质质量的贡献超过40%, 其中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 为最主要可溶性离子, 约占可溶性离子总浓度的70% (王珉等, 2001; 王珉等, 2002a, b; Hu et al, 2002), SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 主要以硫酸铵的形式存在于细粒子中, NO_3^- 主要存在于飞灰和土壤颗粒的粗粒子中, 少数存在于细粒子中 (Zhang D.Z. et al, 2000; 于丽敏等, 2007; 于丽敏等, 2010)。春季青岛气溶胶常受沙尘的影响, 颗粒物的质量浓度显著增高 (Zhang R.J. et al, 2004), 其中2~7 μm 粒子受到沙尘影响最为显著, 与非沙尘气溶胶相比较, 该粒径的粒子质量浓度增加达30倍 (盛立芳等, 2003)。气溶胶中的金属元素、无机氮离子的浓度、粒径谱分布和沉降通量等也会受到沙尘天气的影响 (Zhang J et al, 2001; Hao et al, 2007; 于丽敏等, 2010), 地壳元素在沙尘多发的春季其沉降通量可占全年总沉降通量的50%以上 (陈兴茂等, 2003)。在青岛气溶胶的研究中, 很少涉及有机化合物组分, Guo等 (2003; 2004) 曾报道青岛气溶胶中链烷烃、多环芳烃和脂肪酸的分布特征。但关于气溶胶中有机氮的研究尚未见报道。

本章主要讨论 2007 年 5 月至 2008 年 5 月青岛大气气溶胶中溶解有机氮的浓度、组成及来源, 拟回答的问题为: (1) 青岛气溶胶中总溶解有机氮、游离态和结合态氨基化合物以及尿素的浓度分布特征, 与世界其他地区的差别; (2) 总溶解有机氮对青岛大气中总氮的贡献, 生物可直接利用的氨基化合物和尿素氮对总溶解有机氮的贡献; (3) 不同天气条件对气溶胶中总溶解有机氮及有机氮组分分布的影响; (4) 结合后向轨迹和相关性分析探讨青岛大气气溶胶中总溶解有机氮及其各种组分可能的来源。

3.2 样品采集及分析

于2007年5月底至2008年5月在青岛八关山气象台楼顶(36°6' N, 120°19' E)采集 TSP 样品, 每月上、中、下旬各采集一个气溶胶样品, 遇沙尘、烟霾、雾天等特殊天气时, 加大采样频次。因每年的11月15日至次年4月5日为青岛的采暖期, 为调查采暖期间, 能源消耗增多对青岛大气有机氮的影响, 在2007年11月至2008年1月采暖前期, 也加大了采样频次, 一般每隔3~5天采集一个样品, 共采集 TSP 样品84个。样品的采集时间一般为4h。采样同期收集青岛气象台发布的太平角测站(距采样地点约1km)的气象参数, 包括气温、湿度、风速、风向、降雨量等(每小时一次)。同时收集中国气象局 MICAPS 天气图资料, 记录采样期间的能见度和天气状况(每3小时一次), 详细的采样信息列于表3-1中。利用 MICAPS 天气图资料, 将气溶胶样品按采样期间的天气状况分类, 其中受沙尘天气影响的样品5个, 受雾天影响的样品15个, 受烟霾天气影响的样品16个, 另外有4个样品为降雨后采集。本文中分析了采集的全部84个 TSP 样品中的总溶解氮、氨氮、硝氮、溶解有机氮和尿素, 以及其中55个样品中的游离态、结合态氨基酸及甲胺、乙胺。文中关于氮组分季节变化的讨论, 依据青岛的气候特征, 以3~5月为春季, 6~8月为夏季, 9~11月为秋季, 12~翌年2月为冬季。

表 3-1 青岛 TSP 样品采集详细信息

样品编号	采样时间		风向 °	风速 m·s ⁻¹	温度 ℃	相对湿度 %	能见度 m	天气状况
	开始	结束						
QDT070525	14:02	18:02	270	6.5	28.0	28	500	浮尘
QDT070526	14:03	18:00	190	5.0	25.5	63	750	霾
<u>QDT070605</u>	13:30	17:30	170	5.0	19.0	93	100	雾
QDT070606	13:31	17:31	180	4.0	22.0	87	150	轻雾
<u>QDT070615</u>	13:48	17:48	115	6.0	24.5	73	2250	晴
QDT070619	13:31	17:31	135	2.5	22.0	90	1500	小阵雨
<u>QDT070626</u>	13:31	17:31	110	5.5	23.0	91	450	轻雾
<u>QDT070706</u>	13:33	17:33	125	4.0	24.0	88	1750	晴
<u>QDT070717</u>	13:34	17:34	170	3.0	27.0	92	400	轻雾
QDT070722	13:36	17:36	200	4.0	25.5	77	700	烟雾
QDT070726	13:32	17:32	160	3.5	26.0	93	550	轻雾
<u>QDT070728</u>	13:30	17:30	160	4.0	29.5	94	350	轻雾
<u>QDT070805</u>	13:36	17:36	125	4.5	27.0	84	1100	晴
QDT070812	14:00	18:00	340	6.5	26.0	73	3000	多云
QDT070813	13:45	17:45	340	5.0	29.0	73	1000	多云
<u>QDT070815</u>	13:27	17:27	180	3.0	26.5	79	1000	阴
QDT070817	13:32	17:32	170	4.0	27.0	93	2250	多云间阴
QDT070818	14:20	17:00	125	2.5	25.5	85	2750	阴, 小雨
QDT070823-1	7:13	9:13	90	5.0	27.0	82	3000	多云转晴

QDT070823-2	11:00	13:00	110	5.0	28.0	70	3000	多云
QDT070823-3	16:06	18:06	110	5.0	27.0	69	3000	晴
QDT070824-1	7:06	9:06	180	4.0	29.0	92	2000	多云
QDT070824-2	11:00	13:00	160	4.0	29.0	89	3000	多云间晴
QDT070824-3	16:05	18:05	180	4.0	28.0	89	3000	多云间晴
QDT070826	13:15	15:55	90	5.0	28.5	86	2100	多云
QDT070829	13:39	17:39	340	6.0	28.5	46	2500	多云间晴
QDT070906	14:14	17:44	315	3.0	24.5	68	1600	多云, 阵雨
QDT070915	13:30	17:30	305	3.5	27.0	56	1000	阴
QDT070929	12:01	16:01	360	4.0	18.3	55	1667	阴
QDT071008	13:44	17:14	350	7.5	17.0	38	3000	晴转多云
QDT071015	13:05	17:05	350	3.5	18.5	41	1100	晴
QDT071105	14:14	18:14	170	2.5	15.5	56	1600	晴
QDT071110	13:40	17:40	340	8.0	12.0	33	3000	晴
QDT071113	13:17	17:17	245	2.0	15.5	46	550	烟雾
QDT071116	13:15	17:15	340	3.5	7.5	44	1850	晴
QDT071118	12:52	16:52	350	4.0	6.0	27	3000	晴
QDT071120	13:17	17:17	210	4.5	10.0	43	2750	晴
QDT071127	13:16	17:16	340	6.0	7.5	23	1500	晴
QDT071205	13:22	17:22	115	1.0	4.5	40	1100	晴
QDT071211	13:21	17:21	340	6.0	6.0	77	250	轻雾
QDT071214	13:18	17:18	190	3.0	6.0	34	1350	晴
QDT071219	13:43	17:43	315	2.5	8.0	60	300	烟雾
QDT071225	13:55	17:55	340	3.0	7.0	47	600	烟雾
QDT071231	13:20	17:20	340	11.0	0.5	23	3000	晴, 大风
QDT080104	13:48	17:48	170	2.0	5.0	56	700	烟雾
QDT080105	13:27	17:27	180	3.0	6.5	56	250	烟雾
QDT080107	13:15	17:15	330	4.5	6.5	59	150	烟雾
QDT080112	13:20	17:20	360	8.0	-3.5	50	3000	多云间阴, 雨夹雪后
QDT080113	13:21	17:21	350	9.0	-5.5	58	2500	晴,
QDT080114	13:24	17:24	350	4.0	-3.0	48	1500	晴, 少云
QDT080115	13:20	17:20	350	3.5	-3.0	64	800	轻雾
QDT080116	13:21	17:21	340	6.0	-2.5	52	900	烟雾
QDT080124	12:30	16:30	340	8.0	-4.0	37	2333	多云
QDT080125	8:34	10:34	350	4.3	-3.0	44	1375	中间时段有烟雾
QDT080126	8:34	10:34	340	3.8	-0.3	45	1175	少云
QDT080127	8:29	10:29	360	3.8	-1.0	44	2375	少云
QDT080128	13:32	17:32	330	2.5	1.0	39	600	烟雾
QDT080204	12:03	16:03	173	3.0	0.7	54	1433	晴
QDT080214	12:06	16:06	210	3.0	7.3	49	400	烟雾
QDT080227	13:27	17:27	245	4.0	8.5	35	1000	晴
QDT080301	13:22	17:22	160	5.5	6.5	73	1250	浮尘
QDT080305	13:36	17:36	180	5.0	5.5	79	1050	烟雾
QDT080311	9:55	13:55	160	3.7	11.3	83	300	轻雾
QDT080312	9:43	13:43	167	4.7	10.7	85	567	轻雾
QDT080315	13:21	17:21	340	5.0	12.0	71	700	烟雾
QDT080316	13:05	17:05	180	3.5	10.0	74	3000	晴
QDT080318	13:10	17:10	170	3.0	11.0	83	1100	阴天

<u>QDT080325</u>	13:20	17:20	340	5.0	11.5	30	2250	晴
<u>QDT080405</u>	13:26	17:26	160	5.0	11.0	84	1750	多云
<u>QDT080408</u>	13:27	17:27	110	9.0	8.5	95	200	雾
<u>QDT080410</u>	13:19	17:19	320	6.0	15.0	55	1100	晴转多云
<u>QDT080414</u>	13:18	17:18	170	4.5	14.0	84	300	烟雾-轻雾
<u>QDT080415</u>	13:16	17:16	160	5.0	12.5	83	850	轻雾
<u>QDT080417</u>	13:15	17:15	180	3.5	16.5	67	1350	晴
<u>QDT080423</u>	13:19	17:19	340	8.5	13.5	30	2500	晴间多云
<u>QDT080424</u>	13:17	17:17	220	5.0	17.0	69	1000	晴
<u>QDT080425</u>	13:14	17:14	290	10.5	16.5	32	750	浮尘
<u>QDT080426</u>	13:20	17:20	180	3.5	15.5	63	900	浮尘
<u>QDT080505</u>	13:37	17:37	190	4.5	19.5	65	2250	晴
<u>QDT080507</u>	13:22	17:22	170	4.0	18.5	75	500	霾
<u>QDT080515</u>	13:35	17:35	160	4.0	16.5	87	500	轻雾
<u>QDT080522</u>	13:19	17:19	160	5.5	19.0	86	600	轻雾
<u>QDT080528</u>	11:38	15:38	360	6.5	26.5	27	550	浮尘
<u>QDT080530</u>	13:25	17:25	315	5.0	24.5	23	2250	晴

注：表中下划线标注的样品同时分析了总溶解氮、氨氮、硝氮、溶解有机氮、尿素和游离态、结合态氨基酸及甲胺、乙胺。

3.3 青岛大气气溶胶中的水溶性有机氮

3.3.1 青岛大气气溶胶中有机氮浓度分布特征

2007年5月至2008年5月期间，青岛大气气溶胶中有机氮在单位体积大气中 ($\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$) 和单位质量颗粒物上 ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$) 的浓度范围分别为 30~2073 $\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 100~9920 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ (图 3-1)，中值浓度为 178 $\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 665 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ，平均浓度分别为 256 ± 303 $\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 1207 ± 1526 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。气溶胶中有机氮浓度的变化显著，其在单位体积大气中和在单位质量颗粒物上的浓度最大值均出现在 2008 年 4 月 14 日和 3 月 5 日，二者的浓度超过了 1000 $\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ (6000 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)；这两种浓度均为最小值出现在 8 月 5 日至 24 日，约为 30 $\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ (100 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)；有机氮在大气中的浓度较高但在单位质量颗粒物上的浓度相对较小出现在 2008 年 1 月 7 日和 5 月 28 日；有机氮在单位质量颗粒物上的浓度较高，但在大气中的浓度相对较小出现在 3 月 18 日和 8 月 26 日。这些结果显示了源强和大气颗粒物性质对气溶胶中有机氮浓度分布的影响。Chen 等 (2008) 报道化学组分在大气中的高浓度是由于源强强造成的，而在颗粒物中的高浓度则是大气中细粒子多的缘故，因为细粒子具有较轻的质量和较大的比表面积。理论上，组分在大气中和颗粒物中的浓度都高代表由二次生成的细颗粒带来的强污染；在大气中的浓度高而在颗粒物中的浓度低是粗的一次气溶胶强排放的结果；在大气中的浓度低而在颗粒物中的浓度高一般发生在颗粒物经过长距离迁移的远离源的地区；在大气中和颗粒物中的浓度都低代表气溶胶来自清洁的大气。

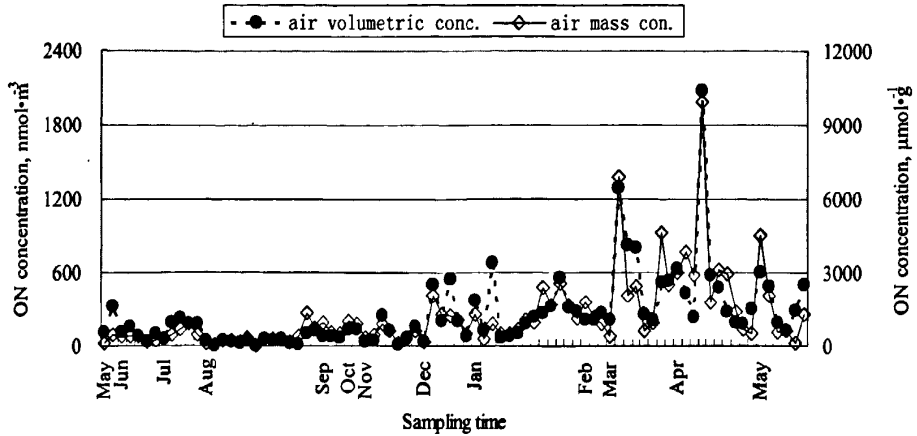


图 3-1 青岛气溶胶中水溶性有机氮在单位体积大气中 ($\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$)
和单位质量颗粒物上 ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$) 的浓度分布

2008 年 4 月 14 日采集的样品中有机氮在大气中和颗粒物中的浓度均最高, 后向轨迹显示气团在达到青岛前, 在污染较重的华东地区近地表传输(图 3-2A), 带来了大量的二次污染物, 使得有机氮在大气中的浓度达到所有样品中的最高值, 且由于二次颗粒物具有较轻的质量和较大的比表面积, 又使得有机氮在颗粒物中的浓度达到最高值。2007 年 8 月 5 日至 8 月 24 日采集的样品中有机氮在大气中和颗粒物中的浓度均最低, 这些样品的后向轨迹显示采样期间气团来自海洋大气(图 3-2B), 基本没有受到人为源的影响。3 月 18 日采集的样品中有机氮在大气中的浓度也较低, 但在颗粒物中的浓度却相对较高, 后向轨迹显示气团起源于浙闽沿岸, 经过海上长距离的迁移到达青岛(图 3-2C), 较大的颗粒物在迁移过程中逐渐沉降, 而较轻质量的细粒子使得有机氮在颗粒物中的浓度相对较高。2008 年 5 月 28 日采集的样品中有机氮在颗粒物中的浓度较低, 但在大气中的浓度相对较高, 后向轨迹显示气团起源于浑善达克沙地, 经锡林郭勒盟迁移到青岛(图 3-2D), 中国气象局国家卫星气象中心发布的沙尘监测报告显示 5 月 28 日青岛出现沙尘天气, 该样品颗粒物的质量浓度超过了 $2000\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 也说明了样品明显受到沙尘天气的影响, 较重的粗粒子沙尘气溶胶使得有机氮在颗粒物中的浓度较低, 但沙尘期间高浓度的颗粒物(约为大气颗粒物年平均浓度的 10 倍)也携带了一定量的污染物, 因此有机氮在大气中的浓度却相对较高。

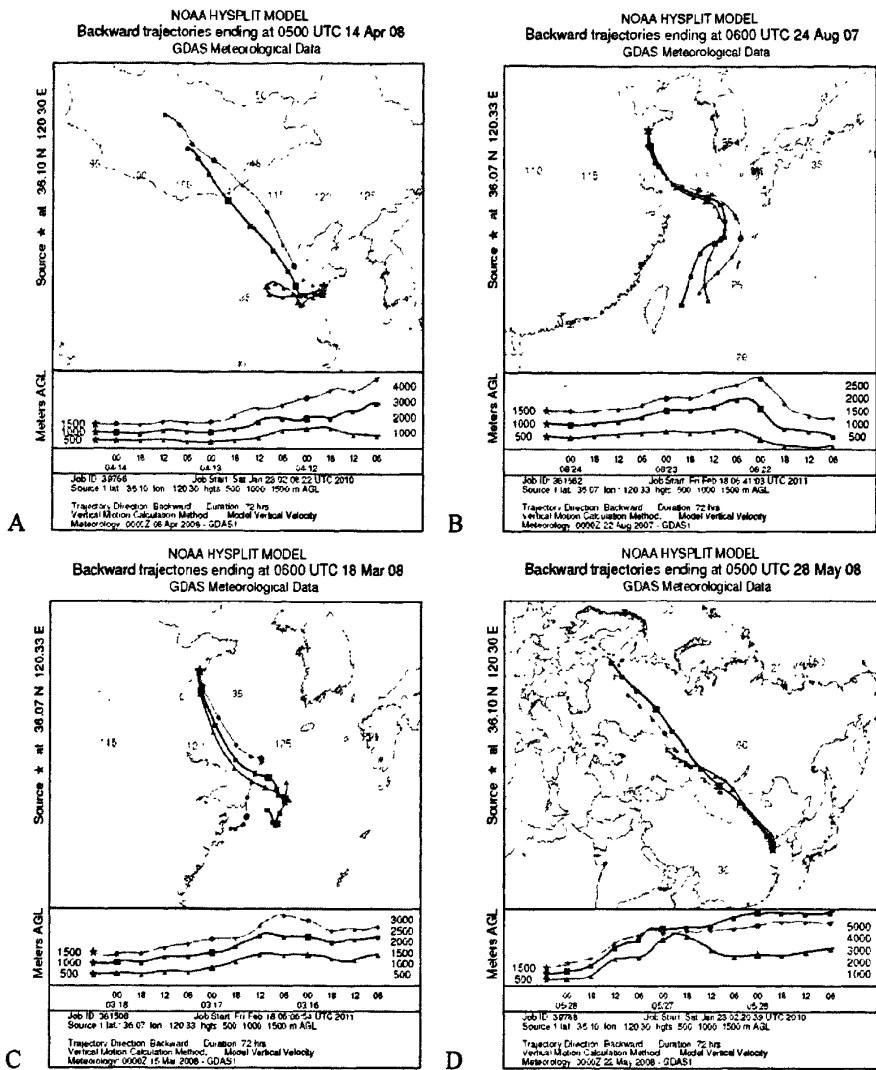


图 3-2 样品采集期间气团的 72 h 后向轨迹

A 有机氮在大气中和颗粒物中的浓度均最大（4 月 14 日）；B 有机氮在大气中和颗粒物中的浓度均最小（8 月 24 日）；C 有机氮在颗粒物中浓度较大，在大气中的浓度相对较小（3 月 18 日）；D 有机氮在颗粒物中浓度较小，在大气中的浓度相对较大（5 月 28 日）

(<http://www.arl.noaa.gov/ready/traj4a.html>.)

3.3.2 气溶胶中有机氮浓度的季节变化及其对总氮的贡献

尽管青岛大气气溶胶中有机氮的浓度变化可达 2~3 个数量级，数据的离散性大（图 3-1），但仍然可以看出其具有一定的季节变化趋势，总体而言，冬、春季节气溶胶中有机氮的浓度较高，夏、秋季节较低。这一季节变化趋势与 Zhang Q 等（2002）报道的北加利福尼亚 $PM_{2.5}$ 中有机氮浓度的季节变化趋于一致。2007~2008 年采样期间，青岛气溶胶中有机氮的浓度在夏、秋、冬、春季节分别为 $80 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $96 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $263 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $487 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 。月际变化显示（图

3-3): 有机氮在大气中的浓度以 3 月、4 月最高, 12 月、1 月、2 月次之, 6 月、8 月最低; 有机氮在颗粒物中的浓度与其在大气中的浓度变化趋势基本一致。12 月~4 月冬春季节青岛受冬季季风控制, 北风和西北风带来了大量陆源污染物质, 加之冬季采暖的缘故, 燃煤释放了大量的氮污染物质(乔佳佳等, 2010), 从而使得冬、春季节大气中有机氮的浓度较高, 但 3~4 月有机氮的浓度明显高于 12~2 月, 可能的解释是 3~4 月气温开始回升, 生物进入生长繁殖季节, 农业肥料的需求也进入旺季, 有机氮的源强增强, 且 2008 年 3~4 月风速(平均约 $5.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) 大于 1~2 月(约为 $4.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), 较大的风速利于大气有机氮的远距离输送。最近, Lin 等(2010)的研究表明了风速与 $\text{PM}_{2.5}$ 中的有机氮具有一定相关关系。此外环境湿度的增加也可能为大气中二次有机氮的生成提供反应条件(Saxena et al., 1996)。6~9 月青岛因受夏季季风的影响, 盛行的南风、东南风带来了大量的海洋暖湿空气, 人为污染的影响减少, 同时 6-9 月也是降雨较多的月份, 2007 年这 4 个月的降雨量为 801.6 mm, 占全年总降雨量的 80% 以上, 湿清除作用显著, 因此夏季及秋初大气气溶胶中有机氮在大气中和颗粒物中的浓度均最低。

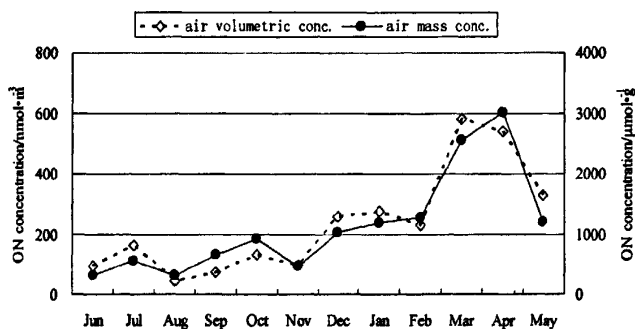


图 3-3 青岛气溶胶中有机氮浓度的月均变化

青岛大气气溶胶中有机氮对总氮的贡献为 1.0%~68.4%, 中值为 19.6%。月际变化显示, 4 月份有机氮对总氮的贡献最大, 为 45%, 6 月份的贡献最小, 为 10% (图 3-4)。季节变化显示春季有机氮对总氮的贡献最大, 为 36.4%, 冬季次之, 为 25.3%, 夏、秋季最低, 分别为 11.8% 和 16.8%。2007~2008 年观测期间, 平均值为 $23.7 \pm 16.5\%$ 。这一结果与世界其他地区 $25.4 \pm 13.8\%$ 的平均值相当(见 1.2.1), 但有机氮的年均浓度 ($256 \pm 303 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$) 远高于在东海 ($54 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$)、西北太平洋 ($16 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$)、夏威夷 ($\sim 29 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$) 和土耳其 ($\sim 29 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$) 采集的气溶胶中有机氮的浓度(表 3-2), 仅与北京以及受英格兰和北欧污染大气影响的爱尔兰西海岸的结果较为接近(Spokes et al., 2000; Duan et al., 2009)。青岛大气气溶胶中有机氮的浓度远高于世界其他地区, 表明了其上风向地区有强的

有机氮排放源，而 Duan 等（2009）最近报道北京 PM_{2.5} 中有机氮的浓度平均为 227.6 nmol·m⁻³，这恰好说明了青岛上风向确实存在强的有机氮排放源。据报道沙尘粒子作为载体可携带污染物长距离迁移（Mori et al., 2003; Kim et al., 2008），因此中国春季频繁发生的沙尘暴可能是大气有机氮的一个潜在的源。化石燃料燃烧、农业活动等释放的 NO_x、NH₃ 和挥发性有机物（VOC）之间可发生反应生成二次有机氮气溶胶（Atkinson et al., 2000; Neff et al., 2002; Zhang Q., et al., 2007; Chan and Yao, 2008）。最近，Galloway M.等（2009b）发现了大气中乙二醛与硫酸铵气溶胶反应生成 C-N 键化合物的直接证据，而在中国，大城市大气中硫酸铵气溶胶和 VOC 的浓度均很高（Chan and Yao, 2008）。因此这些有机氮及有机氮前体的强排放源造成了青岛大气气溶胶中有机氮的高浓度。

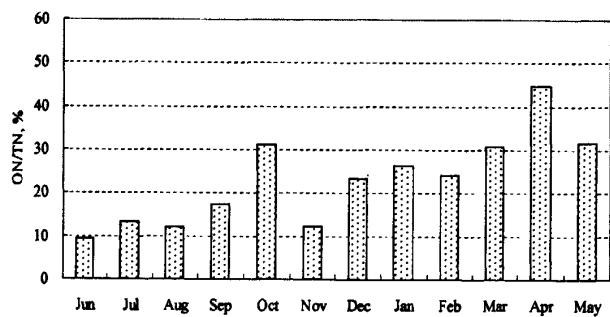


图 3-4 青岛大气气溶胶中有机氮对总氮的贡献

表 3-2 不同地区大气气溶胶中的有机氮

采样地点	采样时间	ON 浓度/ nmol·m ⁻³	ON 对 TN 的贡献/%	文献
爱尔兰, Mace Head	1996.6	44	33.8	Spokes et al., 2000
爱尔兰, Mace Head	1997.5	130	40.9	Spokes et al., 2000
夏威夷 (污染大气)	1998.1-6	28.8±25	~64	Cornell et al., 2001
夏威夷 (洁净大气)	1998.1-6	3.3±2.0	~31	Cornell et al., 2001
加利福尼亚, Davis	1997.8-1998.7	18.9±13.6	~20	Zhang et al., 2002
澳大利亚, Tasmania (非洁净大气)	2000.11	3.2	~19	Mace et al., 2003a
澳大利亚, Tasmania (洁净大气)	2000.11	0.92	~18	Mace et al., 2003a
土耳其, Erdemli	2000.3-5	29±42	~26±28	Mace et al., 2003c
东中国海	2002.9-10	54±36	~24	Nakamura et al., 2006
西北太平洋	2004.3	16±19	~10	Nakamura et al., 2006
美国佛罗里达坦帕湾	2005.7-9	6.3	10.3	Calderón et al., 2007
北京	1998-1999	227.6	30	Duan, et al., 2009
东地中海克里特岛	2005-2006	5.5-11.6	13	Violaki et al., 2010a
英国	2008	7.7	20.2	Benitez et al., 2010.
美国东南部	2007.1, 2007.6	11.4	33	Lin et al., 2010
青岛	2007.5-2008.5	256±303	23.7±16.5	本研究

3.3.3 不同天气状况对气溶胶中有机氮浓度的影响

利用中国气象局MICAPS天气图资料,将气溶胶样品按采样期间的天气状况分类,分析降雨、烟、霾、雾和沙尘天气前后青岛气溶胶中有机氮浓度的变化。

图 3-5 给出了降雨前后气溶胶中有机氮、总氮和颗粒物的浓度变化,可以看出降雨对大气具有明显的冲刷作用。与降雨前样品相比,降雨后大气中有机氮浓度降低了 62%,总氮浓度降低了 74%,大气颗粒物浓度也有一定程度的减小,降低了 55%。另外,虽然降雨后气溶胶中总氮浓度明显减少,有机氮浓度也明显降低,但有机氮对总氮的贡献却有一定程度的提高,这可能是由于湿沉降对无机氮组分的清除作用强于有机氮的缘故。

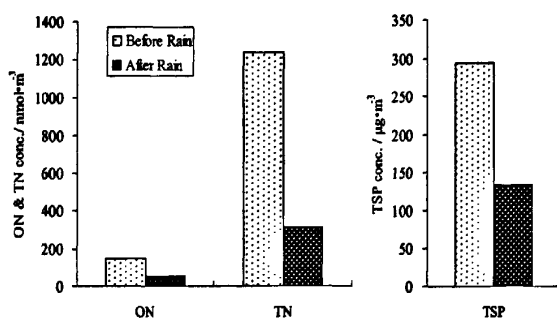


图 3-5 降雨前后 ON, TN 和颗粒物浓度对比

烟、霾天气期间,大气中有机氮和总氮浓度很高,平均值分别为 $490 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $2014 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$,为晴天时有机氮和总氮浓度的 3 倍左右,但大气颗粒物的浓度与晴天相比只升高了 1 倍(图 3-6)。Tan 等(2009)最近的研究表明烟、霾天气时大气颗粒物质量的粒径分布主要以细粒子为主,有机碳(OC)、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 等二次污染物是气溶胶中主要的化学成分,二次有机气溶胶的浓度较之正常天气成倍增加。正是由于烟、霾天气时大气中积聚了大量的 NO_x 、 NH_3 、有机碳氢化合物以及硫酸铵粒子等有机氮前体,且这些人为污染物通过气-粒转化过程生成质量轻的二次细粒子(Wang et al., 2006; Tan et al., 2009; Chan and Yao, 2008; Galloway et al., 2009),从而使得烟霾天气时青岛大气气溶胶中有机氮和总氮的浓度成倍增长,但颗粒物的质量浓度的变化相对较小。

雾天时,气溶胶中有机氮和总氮的浓度也较高,平均值分别为 $324 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $1792 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$,约为晴天时有机氮和总氮浓度的 2 倍和 3 倍(图 3-6)。类似的结果在其他研究中也有报道,如王跃思等(2000)发现阴雾天气时大气中有机污染物浓度为晴天时的 1~2 倍;乔佳佳等(2010)报道气溶胶中 NH_4^+ 和 NO_3^- 的浓度在雾天时约为晴天时的 3 倍和 2 倍。这些结果是由于雾天时大气稳定度高,污染物聚集不易扩散,加之空气的相对湿度较高,颗粒物表面潮解,使得 NH_3 、

NO_x 、 HNO_3 等污染气体易于吸收或吸附在颗粒物表面 (Biswas et al., 2008), 从而使得气溶胶中氮组分的浓度增加。雾天时大气颗粒物的浓度较之晴天也有明显的增长, 平均浓度为 $304 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 为晴天时的 2 倍左右, 这是由于雾天时的高湿度增加了颗粒物在大气中的停留时间, 同时海陆风的局部气流循环造成颗粒物积累的缘故。

沙尘天气时, 大气颗粒物浓度平均为 $966 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 比非沙尘天气时的浓度增加显著, 约为晴天时的 6 倍 (图 3-6)。气溶胶中总氮的浓度为 $862 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$, 有机氮的浓度为 $217 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$, 比晴天时分别增加约 40% 和 20%。有机氮在沙尘气溶胶中的浓度较之晴天时有所增加可能是来自大量的沙尘粒子所携带的一次排放的有机氮。有研究表明沙哈拉沙尘可携带细菌跨海输送 5000km 沉降到加勒比海 (Prospero et al., 2005), 也有研究显示亚洲沙尘携带的孢子可以输送数千公里到达台湾岛 (Ho et al., 2005), 另外沙尘暴伴随的大风天气引起的土壤再悬浮也可以将其中所含的腐殖质和细菌等带入大气 (Mace et al., 2003a; Cornell et al., 2001)。在沙尘天气时, 这些有机氮 (如细菌、孢子、腐殖质) 的一次排放源强的增加, 造成了所采集的沙尘气溶胶中有机氮的浓度增高。实际上沙尘粒子的远距离传输所带来的主要是矿物气溶胶, 其中所携带的氮组分的浓度高低与沙尘的传输路径关系密切, 若在运输途中经过了污染较重的区域, 大气中 NH_3 、 NO_x 、 HNO_3 、 SO_2 等污染气体在粗的沙尘气溶胶表面发生碰并或凝结的机会增加, 则沙尘气溶胶中 NH_4^+ 、 NO_3^- 浓度就会增高, 反之沙尘粒子中氮组分的浓度很低。分析沙尘气溶胶样品采集期间气团的后向轨迹发现, 5 个沙尘样品中有 2 个未经污染区域直接传输到青岛, 因此这些沙尘样品中二次生成的 NH_4^+ 、 NO_3^- 浓度低于晴天。但另外 3 个沙尘样品在传输到青岛之前, 气团均经过了污染较重的区域, 从而使得气溶胶中总氮浓度高于晴天。

由以上的分析可以看出, 气溶胶中有机氮的浓度分布不仅与气团的来源和颗粒物的性质有关 (3.3.1 节), 还受到天气状况的影响。采用独立样本检验方法, 对青岛大气气溶胶中有机氮、总氮和颗粒物浓度在不同天气状况下是否具有统计意义上的差别进行检验, 结果显示: 烟霾和雾天时, 气溶胶中有机氮、总氮和颗粒物浓度均与晴天和雨后的具有显著性差异 (表 3-3), 但晴天和雨后之间、以及烟霾和雾天之间, 气溶胶中各组分的浓度没有统计意义上的差别。沙尘气溶胶中颗粒物的浓度与其它天气的之间均有显著性差异, 但沙尘气溶胶中的有机氮只与雨后的样品有显著性差异。烟霾和雾天时气溶胶中有机氮浓度在统计意义上的显著升高, 暗示了有机氮可能主要来自人为二次污染的贡献。

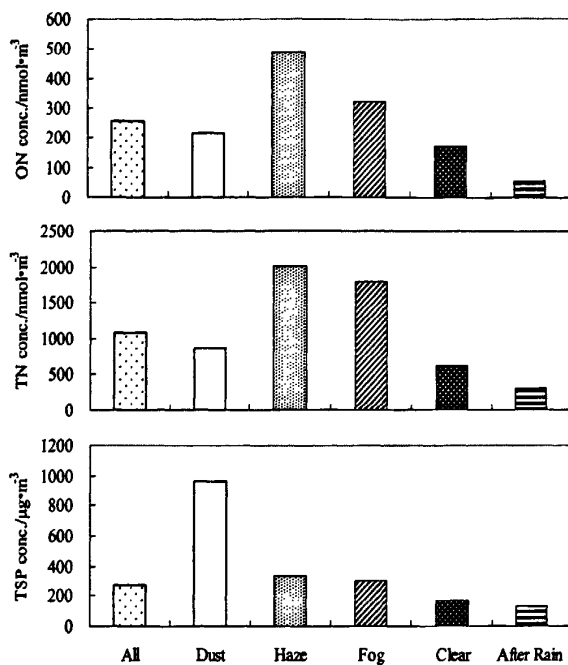


图 3-6 不同天气状况下 ON，TN 和颗粒物浓度对比

表 3-3 青岛大气气溶胶中 ON、TN 和颗粒物质量浓度在不同天气状况下的显著性差异检验

		沙尘	烟霾	雾	雨后	晴天
ON	沙尘		0.083	0.853	0.014*	0.133
	烟霾	0.083		0.081	0.002**	0.000**
	雾	0.853	0.081		0.003**	0.013*
	雨后	0.014*	0.002**	0.003**		0.189
	晴天	0.133	0.000**	0.013*	0.189	
TN	沙尘		0.008**	0.012*	0.014*	0.150
	烟霾	0.008**		0.901	0.002**	0.000**
	雾	0.012*	0.901		0.003*	0.000**
	雨后	0.014*	0.002**	0.003*		0.125
	晴天	0.150	0.000**	0.000**	0.125	
TSP	沙尘		0.021*	0.016*	0.014*	0.000**
	烟霾	0.021*		0.901	0.002**	0.000**
	雾	0.016*	0.901		0.011*	0.000**
	雨后	0.014*	0.002**	0.011*		0.189
	晴天	0.000**	0.000**	0.000**	0.189	

**为 $p < 0.01$, *为 $p < 0.05$

3.3.4 冬季采暖对气溶胶中有机氮浓度的影响

大气有机氮有各种可能的来源，其中化石燃料燃烧可直接释放有机氮 (Hauff et al., 1998)，同时燃料燃烧产生的 NO_x 可与大气中的挥发性有机碳通过光化学反应生成二次有机氮 (Wängberg et al., 1997)，产生的烟尘可与大气中的 NO_x 和

NH₃通过低温反应生成有机氮化合物 (Cornell et al., 1995)。因此, 能源消耗生成的一次、二次有机氮在冬季我国大部分城市采暖期间可能会对大气有机氮有重要贡献。

青岛每年的采暖期从 11 月 15 日至翌年的 4 月 5 日, 本文中将 10 月 1 日至 11 月 15 日采集的样品作为采暖前的背景样品, 将 11 月 15 日至 4 月 5 日间采集的样品作为采暖期间的。由于雾、烟霾等天气条件下, 大气气溶胶中有机氮的浓度明显升高, 因此, 为便于讨论采暖期间燃料燃烧对大气有机氮的贡献, 采暖前和采暖期间的样品均只包括非特殊天气条件下的样品 (晴天), 其中采暖前的样品 4 个, 采暖期间的样品 18 个。

图 3-7 给出了采暖前及采暖期间气溶胶中有机氮、总氮和颗粒物的浓度变化, 可以看出冬季取暖时大量的燃料燃烧对大气氮组分和颗粒物均有明显的贡献。与采暖前样品相比, 采暖期间大气中有机氮浓度升高了 186%, 总氮浓度升高了 48%, 大气颗粒物浓度也有明显的增加, 升高了 54%。虽然采暖期间气溶胶中有机氮和总氮浓度均明显升高, 但有机氮对总氮的贡献却有一定程度的提高, 由采暖前的 20%升高到 31%, 可见采暖期间大量的燃料燃烧对大气有机氮的贡献程度强于无机氮。采暖前和采暖期间气溶胶中有机氮浓度的显著性差异检验结果显示, 双尾检验概率 P 为 0.041 (<0.05), 表明二者之间存在统计意义上的显著性差异。这一结果提供了大气有机氮可来自化石燃料燃烧的直接证据。

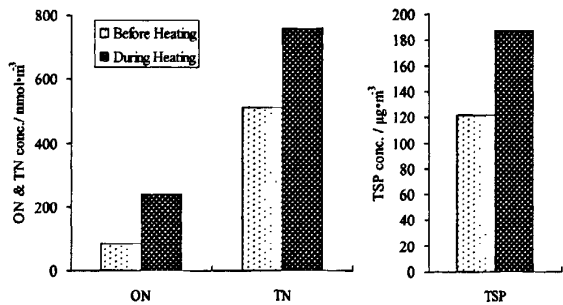


图 3-7 采暖前及采暖期间 ON, TN 和颗粒物浓度对比

3.3.5 青岛气溶胶中有机氮与氨氮、硝氮和气象因子之间关系

青岛大气气溶胶中有机氮与 NO₃⁻和 NH₄⁺之间存在一定的相关关系(表 3-4), 这表明了有机氮具有与 NO₃⁻和 NH₄⁺相似的源。Mace 等 (2003)在研究东地中海近岸气溶胶时发现有机氮与 NO₃⁻存在相关关系, Nakamura 等 (2006) 在研究东中国海大气气溶胶中的水溶性有机氮时, 发现有机氮与 NH₄⁺之间具有显著的相关关系。Zhang Y 等 (2008) 的研究也表明, 中国 15 座城市和世界其它 37 个地区雨水中的有机氮与 NO₃⁻和 NH₄⁺之间都有一定的相关关系。气溶胶中的 NO₃⁻和 NH₄⁺主要来自人为污染, 化石燃料燃烧排放的 NO_x, 农业化肥使用和牲畜释

放的 NH_3 是这些离子的气相前体物 (Gabriel et al, 2002; Kocak et al, 2004), NO_x 、 NH_3 等通过气-粒转化反应生成二次气溶胶是颗粒物中 NO_3^- 、 NH_4^+ 的主要来源 (Zhuang et al, 1999)。因此有机氮与 NO_3^- 和 NH_4^+ 的相关关系表明了有机氮可能主要来自于人为源, 并可能经历了与 NO_3^- 和 NH_4^+ 相似的气-粒转化过程, 这一结果与前面的讨论是一致的 (3.3.3 和 3.3.4)。

青岛气溶胶中有机氮与风向、风速和相对湿度之间均不存在相关关系, 但与气温之间存在较弱的负相关关系。Zhang Q 等 (2002) 在研究北加利福尼亚 $\text{PM}_{2.5}$ 中有机氮时则发现有机氮与风向、风速和温度之间均不存在相关关系, 但与湿度之间存在较弱的相关关系。Lin 等 (2010) 的研究也表明在美国东南部的 $\text{PM}_{2.5}$ 中有机氮与风速和温度之间不存在相关关系。Nakamura 等 (2006) 报道东中国海气溶胶中有机氮的浓度在秋季高于春季, 认为秋季的高浓度可能是由于这一季节较高的温度和较强的光照使得有机氮化合物更易于生成, 这一结果与青岛气溶胶中有机氮与温度间的关系相反。青岛气溶胶中有机氮、 NO_3^- 和 NH_4^+ 均与能见度之间存在一定的负相关关系, 能见度的降低常常是大气污染加重引起的, 气溶胶中氮组分与能见度间的负相关关系进一步表明了青岛大气有机氮主要来自于人为污染源。

表 3-4 青岛气溶胶中氮组分和气象因子之间的相关关系

	ON	NH_4^+	NO_3^-	TSP	WD	WS	TEMP	RH	VISIB
ON	1	.370**	.547**	0.09	-0.047	-0.03	-.239*	0.101	-.351**
	.	0.0010	0.0000	0.4180	0.6680	0.7830	0.0280	0.3590	0.0010
NH_4^+	.370**	1	.831**	0.203	-0.04	-.249*	-0.109	0.211	-.637**
	0.0010	.	0.0000	0.0650	0.7230	0.0230	0.3280	0.0560	0.0000
NO_3^-	.547**	.831(**)	1	.234*	-0.139	-.233*	-0.114	0.186	-.569**
	0.0000	0.0000	.	0.0330	0.2100	0.0340	0.3060	0.0920	0.0000
TSP	0.09	0.203	.234*	1	0.083	0.058	0.152	-0.148	-.336**
	0.4180	0.0650	0.0330	.	0.4540	0.6000	0.1680	0.1780	0.0020
WD	-0.047	-0.04	-0.139	0.083	1	.312**	-.431**	-.692**	0.113
	0.668	0.7230	0.2100	0.4540	.	0.0040	0.0000	0.0000	0.3050
WS	-0.03	-.249*	-.233*	0.058	.312**	1	-0.104	-.240*	.282**
	0.7830	0.0230	0.0340	0.6000	0.0040	.	0.3490	0.0280	0.0090
Temp	-.239*	-0.109	-0.114	0.152	-.431**	-0.104	1	.449**	0.068
	0.0280	0.3280	0.3060	0.1680	0.0000	0.3490	.	0.0000	0.5370
RH	0.101	0.211	0.186	-0.148	-.692**	-.240*	.449**	1	-0.213
	0.3590	0.0560	0.0920	0.1780	0.0000	0.0280	0.0000	.	0.0520
Visib	-.351**	-.637**	-.569**	-.336**	0.113	.282**	0.068	-0.213	1
	0.0010	0.0000	0.0000	0.0020	0.3050	0.0090	0.5370	0.0520	.

n=84, *为 $p<0.05$, ** $p<0.01$

3.4 青岛大气气溶胶中氨基化合物的分布特征

3.4.1 青岛大气气溶胶中氨基化合物的浓度和组成

3.4.1.1 游离态氨基化合物的浓度和组成

青岛大气气溶胶中游离氨基化合物 (FAC) 的浓度为 $0.14 \sim 8.33 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$, 平均浓度为 $2.75 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ (表3-5)。这一结果与美国墨西哥湾气溶胶中FAC的浓度 ($\sim 2.18 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$) 相近 (Mopper and Zika, 1987), 与加拿大气溶胶中FAC的浓度范围 ($0.004 \sim 6.7 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$) 基本一致 (Gorzelska et al., 1994)。但比西北太平洋 ($1.5 \sim 30.8 \text{ pmolN} \cdot \text{m}^{-3}$; Matsumoto et al., 2005)、北大西洋 ($0 \sim 1680 \text{ pmol} \cdot \text{m}^{-3}$; Gorzelska and Galloway, 1990)、地中海东部 ($0.37 \text{ nmolN} \cdot \text{m}^{-3}$; Mace et al., 2003c) 和加利福尼亚北部大气气溶胶中FAC的浓度 ($\sim 0.43 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$; Zhang and Anastasio, 2003) 高1-2个数量级。青岛大气气溶胶中FAC的浓度明显高于太平洋、大西洋和地中海等海域大气中的浓度, 其原因可能是由于青岛大气气溶胶受到人为活动影响的程度明显高于海洋。Tarr等 (2001) 曾报道可溶性的腐殖酸, 在光照下可分解成氨基化合物, 气溶胶中的这类物质可来自土壤颗粒和生物质燃烧 (Facchini et al., 1999; Zappoli et al., 1999)。青岛大气颗粒物质量浓度年平均为 $270.6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 主要来自地表扬尘的贡献。生物质燃烧是中国城市气溶胶的重要源 (Zhang T. et al., 2008c), 在山东秸秆燃烧是生物质燃烧最主要的源, 每年燃烧秸秆 $23.7 \text{ Tg} \cdot \text{yr}^{-1}$, 约占全国总量的9% (Yan et al., 2006)。另外, 农业生产、畜牧业也可向大气释放氨基化合物 (Milne and Zika, 1993; Zhang and Anastasio, 2003)。这些人为活动和地表扬尘带来的氨基化合物使得青岛气溶胶中FAC浓度明显高于海洋气溶胶。

在FAC中, Arg是最主要的氨基酸, 平均浓度为 $1.02 \pm 0.81 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ (表3-5), 对总FAC的贡献为 $37.2 \pm 19.4\%$ (图3-8A)。MA也是比较重要的氨基化合物, 平均浓度为 $0.46 \pm 0.45 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$, 对总FAC的贡献为 $16.9 \pm 11.8\%$ 。Ala、Ser、Gly和Thr对气溶胶中的FAC也有一定的贡献, 分别为 $11.2 \pm 7.0\%$ 、 $6.3 \pm 4.5\%$ 、 $6.2 \pm 4.8\%$ 和 $5.8 \pm 3.8\%$ 。但Met、Phe和Orn是FAC中含量最低的组分, 对FAC的贡献均小于1%, Tyr、Asp、Glu、His和MetSO也是贡献较小的组分, 仅为 $1.6\% \sim 3.1\%$ 。Arg是尿素循环过程中有机物降解的产物 (Mace, 2003c), 青岛气溶胶中高浓度的Arg可能与农业生产和畜牧业以及土壤颗粒物携带的尿素有关。MA可来自饲养场的动物排放、垃圾焚烧、污水处理和汽车尾气 (Schade and Crutzen, 1995; Leach et al., 1999; Cadle and Mulawa, 1980), 因此MA在青岛大气样品中较高的浓度可能与人为活动有关。Ala、Ser、Gly和Thr在FAC中也是较为重要的组分, 这可能与细菌或生物等的影响有关, 因为原生生物、如细菌中含有这类氨基酸的

浓度较高 (Glavin et al., 2001; Nagata et al., 2001)。一些氨基酸, 比如酪氨酸等, 可直接吸收太阳光 ($\lambda > 290 \text{ nm}$) 发生光敏化反应 (Creed, 1984), 也可以与臭氧发生快速反应形成如氨、有机酸、硝酸或亚硝酸化合物以及羟胺等 (McGregor and Anastasio, 2001), 这些反应将会改变大气凝聚相中有机化合物的组成, 也使得大气中这类氨基酸浓度较低。各种氨基酸组分在大气中的半衰期不同, 也可影响其在大气中的浓度, 如 Gly 的半衰期 $> 2040 \text{ h}$, 具有较低的反应活性, 所以在气溶胶中能检测到较高浓度。而 His、Met、Tyr 等的半衰期为数分钟或数小时, 所以这类氨基酸在气溶胶中的浓度较低 (McGregor and Anastasio, 2001)。

表 3-5 青岛大气气溶胶中游离态、结合态氨基化合物的平均浓度

	游离态氨基化合物 ($\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$)				结合态氨基化合物 ($\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$)			
	平均值	最小值	中间值	最大值	平均值	最小值	中间值	最大值
蛋白质型								
天冬氨酸	0.056	n.a.	0.034	0.342	0.467	0.001	0.313	2.721
谷氨酸	0.075	n.a.	0.045	0.421	0.382	0.001	0.139	2.929
丝氨酸	0.173	n.a.	0.098	1.017	0.727	0.001	0.562	2.510
组氨酸	0.087	n.a.	0.016	0.588	0.415	0.002	0.282	1.693
甘氨酸	0.171	n.a.	0.007	1.378	0.569	n.a.	0.056	5.410
苏氨酸	0.161	n.a.	0.036	1.341	0.544	n.a.	0.019	3.269
精氨酸	1.023	n.a.	0.694	4.348	2.115	0.001	1.726	6.856
丙氨酸	0.307	n.a.	0.245	1.351	1.000	0.001	0.901	5.606
酪氨酸	0.045	n.a.	0.008	0.474	0.211	n.a.	0.085	2.022
蛋氨酸	0.019	n.a.	0.001	0.701	0.308	0.001	0.049	3.337
苯丙氨酸	0.018	n.a.	0.001	0.701	0.173	0.001	0.016	3.337
非蛋白质型								
蛋氨酸亚砷	0.058	n.a.	0.010	0.644	0.337	n.a.	0.165	2.018
甲胺	0.464	n.a.	0.237	2.196	0.944	n.a.	0.601	4.763
鸟氨酸	0.020	n.a.	0.001	0.494	0.054	n.a.	0.001	1.199
乙胺	0.074	n.a.	0.001	0.613	0.089	n.a.	0.003	0.809
总氨基化合物	2.753	0.141	1.951	8.335	8.334	1.122	7.744	29.251

注: n.a.代表未检出

以往的研究报道的不同地区大气气溶胶中 FAC 的组成有明显的差异。如 Mopper 和 Zika (1987) 报道在大西洋采集的气溶胶中 FAC 主要以 Ser、Gly 和 Ala 占主导, 其对 FAC 的贡献分别为 26.4%、22.3%和 10.6%, 但 Gorzelska and Galloway (1990) 报道的大西洋北部海洋气溶胶中除 Ser、Gly 和 Ala 是 FAC 的主要氨基酸外, Arg 也是最主要的氨基酸。在加利福尼亚北部采集的 $\text{PM}_{2.5}$ 中 Gly+ Thr、Om、MA 和 Ser 是 FAC 中最重要的组分, 其贡献分别为 26%、23%、13 %和 13% (Zhang and Anastasio, 2003)。在西北太平洋的海洋气溶胶中 FAC 则以

Gly 为主，其对 FAC 的贡献高达 45%，其次为 Ser、Asp、Ala 和 His，所占比例分别为 15%、6%、6%和 5%（Matsumoto et al., 2005）。在地中海沿岸气溶胶中 FAC 以 Arg、Gly、Pro（脯氨酸）和 Val（缬氨酸）为主，它们对总 FAC 的贡献达 75%左右（Mace et al., 2003c）。青岛气溶胶中 FAC 的组成与世界其它地区的有相似之处，但也有不同，这些差异可能是区域性差异造成的，但也可能与不同的研究分析的氨基化合物的种类不同有关。

对青岛大气气溶胶中蛋白质型（可用于蛋白质生物合成中的氨基酸）及非蛋白质型（如胺和鸟氨酸）氨基化合物的相对贡献进行了比较（表 3-6），可以看出蛋白质型氨基化合物的浓度约为非蛋白质型的 4 倍左右，表明青岛气溶胶中约 80%的氨基化合物来自生物源的贡献。

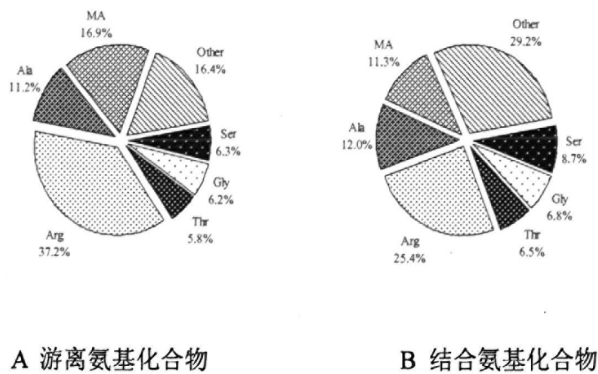


图 3-8 青岛大气气溶胶中氨基化合物的组成

图中“other”对游离态氨基化合物指 Asp（2.0%）、Glu（2.7%）、His（3.1%）、Tyr（1.6%）、Met（0.7%）、Phe（0.7%）、MetSO（2.1%）、Orn（0.7%）、EA（2.7%）；对结合态氨基化合物指 Asp（5.6%）、Glu（4.6%）、His（5.0%）、Tyr（2.5%）、Met（3.7%）、Phe（2.1%）、MetSO（4.0%）、Orn（0.6%）、EA（1.1%）。

表 3-6 青岛大气气溶胶中蛋白质类和非蛋白质类氨基化合物的浓度及贡献

	氨基化合物的浓度, nmol·m ⁻³			氨基化合物对 FAC 或 CAC 的贡献, %	
	蛋白质型	非蛋白质型	总浓度	蛋白质型	非蛋白质型
游离态氨基化合物 (FAC)					
最小值	0.14	0.00	0.14	43.9	0.2
最大值	6.51	2.81	8.34	99.8	56.1
中间值	1.66	0.36	1.95	82.3	17.7
平均值	2.14	0.62	2.75	80.4	19.6
偏差	1.18	0.53	1.63	13.2	13.2
结合态氨基化合物 (CAC)					
最小值	0.67	0.00	1.12	42.6	0.1
最大值	27.2	5.57	29.25	99.9	57.4
中间值	6.32	1.26	7.74	83.8	16.2
平均值	6.91	1.42	8.33	81.6	18.4
偏差	2.65	0.80	2.80	10.2	10.2

3.4.1.2 结合态氨基化合物的浓度和组成

青岛大气气溶胶中结合态氨基化合物 (CAC) 的浓度为 $1.1 \sim 29.3 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$, 平均为 $8.33 \pm 2.80 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$, 约为 FAC 浓度的 3 倍 (表 3-5)。这一结果远高于 Wedyan 和 Preston (2008) 报道的大西洋气溶胶中 CAC 的浓度 ($0.1 \pm 0.03 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$), 也高于 Zhang Q 等 (2003) 报道的美国加利福尼亚北部 $\text{PM}_{2.5}$ 中 CAC 的浓度 ($2.05 \pm 0.73 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$), 但大西洋气溶胶和加利福尼亚北部 $\text{PM}_{2.5}$ 中 CAC 与 FAC 的比值均为 5 倍, 高于青岛 CAC/FAC 的比值。气溶胶中的 FAC 可来自动、植物的直接释放, 也可来自 CAC 通过酶或光催化水解的释放 (Gorzelska et al., 1992; Milne and Zika, 1993), 后一种来源已经被 Tarr 等 (2001) 发现的可溶性腐殖酸和胶体物质在光照下可分解释放出 FAC 的研究结果所证实。Zhang Q. 等 (2003) 依据于这一 FAC 的产生机理, 假设气溶胶在大气中的停留时间和蛋白质水解之间存在着正相关关系, 由此提出可根据 FAC/CAC 的比值大小判断颗粒物在大气中停留时间的长短, 并依据采集的 $\text{PM}_{2.5}$ 和雾水样品中 FAC/CAC 的比值均为 $0.13 \sim 0.16$, 从而认为氨基化合物在这两种样品中的停留时间相似。Mopper 和 Zike (1987) 也曾提出颗粒物在大气中停留的时间长可能会增加颗粒物中 FAC/CAC 的比值, 在研究中他们观测到海洋雨水中 FAC/CAC 比值 ($0.025 \sim 0.1$) 比陆源雨水样品中的 ($0.25 \sim 0.5$) 高 5~10 倍, 认为这是由陆地向海洋长距离输运过程中颗粒有机物有了更长分解时间的缘故。青岛气溶胶中 FAC/CAC 的比值为 0.33, 可能暗示了青岛大气中的氨基化合物主要来自于远距离的输送, 而不是本地源的贡献。

与 FAC 相似, 在 CAC 中, Arg 是最主要的氨基酸, 平均浓度为 $2.11 \pm 1.73 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ (表 3-5), 对总 CAC 的贡献为 $25.4 \pm 19.7\%$ (图 3-8B)。MA 也是比较重要的氨基化合物, 平均浓度为 $0.94 \pm 0.74 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$, 对总 CAC 的贡献为 $11.3 \pm 7.6\%$ 。Ala、Ser、Gly 和 Thr 对气溶胶中的 CAC 也有一定的贡献, 分别为 $12.0 \pm 4.2\%$ 、 $8.7 \pm 5.3\%$ 、 $6.8 \pm 5.3\%$ 和 $6.5 \pm 4.1\%$ 。与 FAC 相比, CAC 中各种主要氨基化合物的贡献更趋平均, 且 Asp、Glu、His 和 Tyr 等对 CAC 的贡献也均有提高, 这一点比较容易理解, 因为这些氨基酸是构成蛋白质的基本氨基酸中含量相对较高的组分。MetSO 对 CAC 的贡献与 FAC 相比也有一定的提高, 这可能是由于在水解的过程中结合态 Met 发生了氧化反应的结果 (Zhang and Anastasio, 2003)。蛋白质型氨基化合物对总 CAC 的贡献为 $81.6 \pm 10.2\%$ (表 3-6), 这表明 CAC 大部分是以蛋白组分的形式存在, 虽然其它结合形式、如氨基酸-腐殖质混

合物也可能是其重要存在形式 (Tarr et al., 2001)。

3.4.2 青岛大气气溶胶中氨基化合物的季节变化

3.4.2.1 游离态氨基化合物的季节变化

2007 至 2008 年观测期间, 青岛气溶胶中 FAC 浓度最大变化因子约为 60, 高值在 6~7 月, 12~1 月, 3 月及 5 月均有出现 (图 3-9)。6~7 月份出现的高值可能与采样期间气团的来源及天气状况有关, 在这两个月采集的 6 个样品中有 5 个其气团来自农业和工业较为发达的南方 (详见 3.4.3), 源强较强, 且其中的 4 个样品采集时青岛出现大雾天气, 空气的相对湿度达到 90% 以上 (表 3-1), 由于氨基化合物是一类具有较强吸湿性的化合物 (Saxena et al., 1996), 因此潮湿的空气易于 FAC 在颗粒物表面积聚, 从而造成这些气溶胶样品中 FAC 的高浓度。12~1 月出现的高值多与采样期间烟霾、雾天等相对应, 在这样的天气条件下, 大气的稳定度高, 污染物聚集不易扩散, 可能使氨基化合物易于吸收或吸附在颗粒物表面, 另外大气中的污染气体也可能通过气-粒转化过程生成二次有机胺 (Galloway et al., 2009), 从而使气溶胶中 FAC 的浓度增加。3 月及 5 月出现的高值也多与采样期间烟霾、雾天等相对应。总体而言, 青岛气溶胶中 FAC 浓度的季节变化不明显, 不同季节 FAC 的浓度范围相互重叠, 除夏季因采集的多是受雾天影响的样品, FAC 平均浓度最高外 ($4.72 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$), 其他季节平均浓度相当, 春、秋和冬季分别为 2.50 、 2.06 、 $2.33 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

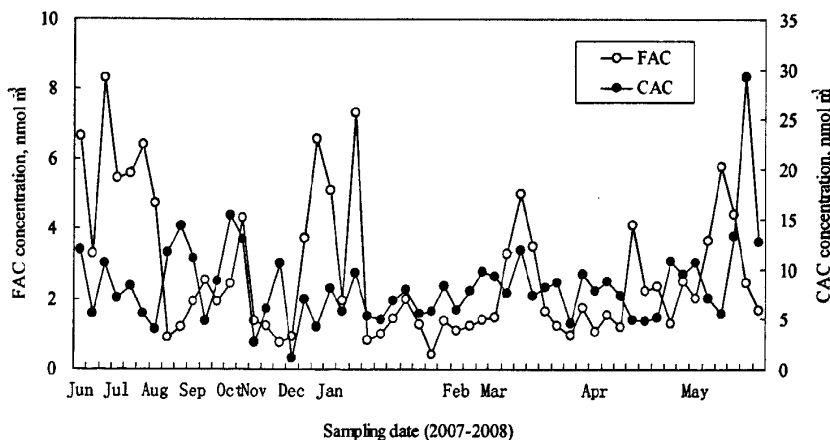


图 3-9 青岛大气气溶胶中氨基化合物浓度的季节变化

一年四季, 青岛气溶胶中 FAC 均以 Arg、MA 和 Ala 为主导, 对总 FAC 的贡献为 60%~70% (图 3-10), 但 Arg 在夏、秋季节对 FAC 的贡献高于冬、春季节, MA 的相对贡献则在夏季较低, 而冬、春季较高。夏、秋季节蛋白质类氨基酸的相对贡献普遍高于冬、春季节, 平均而言, 夏、秋季其对 FAC 的贡献超过 80%, 春、冬季为 75% 左右。

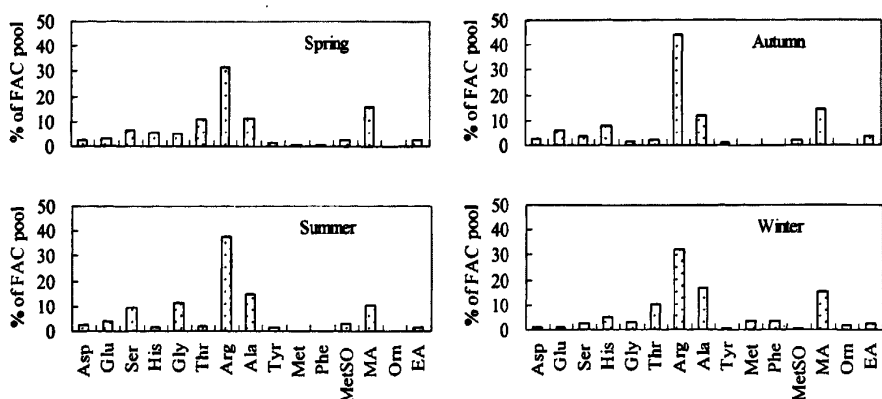


图 3-10 青岛大气气溶胶中游离态氨基化合物组成的季节变化

3.4.2.2 结合态氨基化合物的季节变化

青岛气溶胶中 CAC 浓度最大变化因子约为 25, 最高值出现在 5 月(图 3-9), 全年其他月份平均浓度变化不大。Zhang Q.等(2003)对加利福尼亚北部大气气溶胶的研究表明: CAC 最高值出现在 1 月和 3 月, 全年其他月份差别不大。青岛 3 月 CAC 浓度也相对较高, 但最高浓度出现在 5 月。这可能是由于 5 月份多次出现沙尘天气的缘故, Griffin 等(2001)报道沙尘气溶胶可携带细菌和真菌, 这些生物体贡献了一定比例的氨基氮。根据中国气象局国家气象卫星中心发布的沙尘监测报告, 2008 年 5 月 26-29 日我国大范围出现了沙尘天气, 受沙尘天气的影响, 5 月 28 日采集的气溶胶样品, 大气总悬浮颗粒物的浓度超过 $2000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, CAC 浓度为 $29 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$, 约为 5 月非沙尘样品中 CAC 浓度 ($10 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$) 的 3 倍。总体而言, 青岛春季 CAC 平均浓度最高, 均值为 $9.3 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$; 夏、秋季次之, 分别为 $8.7 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $9.0 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$, 冬季最低, 分别为 $6.5 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 。春季高于其他季节, 可能是由于春季春暖花开, 花粉、孢子等释放到大气中使得结合态的氨基化合物浓度升高, 同时由于春季干燥多风, 地表扬尘增多, 颗粒物质量浓度在春季最高, 平均为 $364.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 这些地表扬尘携带的腐殖质类物质也使结合态氨基化合物浓度增大。

青岛气溶胶中 CAC 的组成在不同季节差别明显, 冬季 CAC 以 Arg、MA 和 Ala 为主导, 对 CAC 的平均贡献分别约为 32%、18%和 12% (图 3-11)。春季 Arg 的贡献明显低于冬季, 为 16%, Ala 与冬季的相当, 为 13%, MA 的贡献略低于冬季, 为 13%, 而其它构成蛋白质的基本氨基酸, 如 Ser、Gly 和 Thr 等的贡献增大, 约为 10%左右。夏、秋季节 Arg 的贡献与冬季相当, 但 MA 的贡献明显低于冬、春季节, 分别为 9%和 4%。与 FAC 的组成相似, CAC 中蛋白质类氨基酸的相对贡献在夏、秋季节普遍高于冬、春季节, 平均而言, 夏、秋季其对 CAC 的贡献超过 90%, 春、冬季一般为 80% 左右。

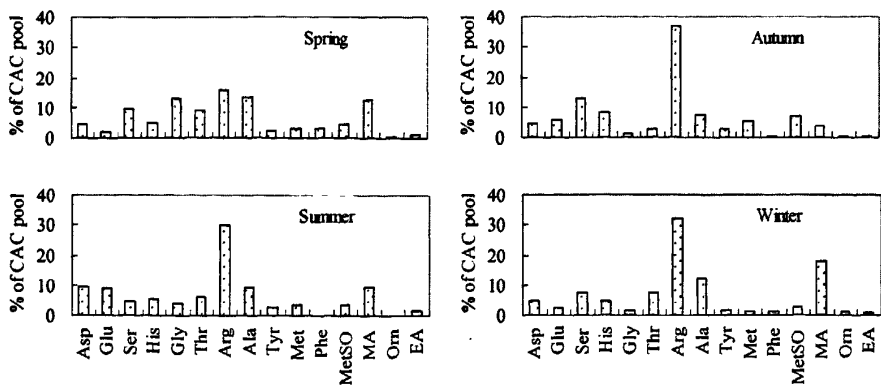


图 3-11 青岛大气气溶胶中结合态氨基酸组成的季节变化

3.4.3 气团来源不同对青岛大气气溶胶中氨基酸化合物分布的影响

后向轨迹是一种常用的判别采样气团来源的方法，尽管大气气溶胶由于清除和重力沉降作用，其来源可能并不总是与计算的气团后向轨迹一致(Chen and Siefert, 2004)。采用美国国家海洋和大气局(NOAA)的后向轨迹模式(HYSPLIT)，对在青岛采集的 55 个气溶胶样品进行 72 小时后向轨迹分析，根据气团来源不同，将样品分为受北方陆源、南方陆源和海洋源影响共 3 类，其中 34 个样品受北方陆源影响，12 个样品受南方陆源影响，9 个样品受海洋源影响（图 3-12）。个别样品采样期间气团的迁移路径较为复杂，一般以迁移过程中受不同源影响程度大小将其分别归入 3 种气团，如部分受海洋源影响的样品，对气团在输运到青岛前在海上迁移了 24h 以上，即归入海洋源。

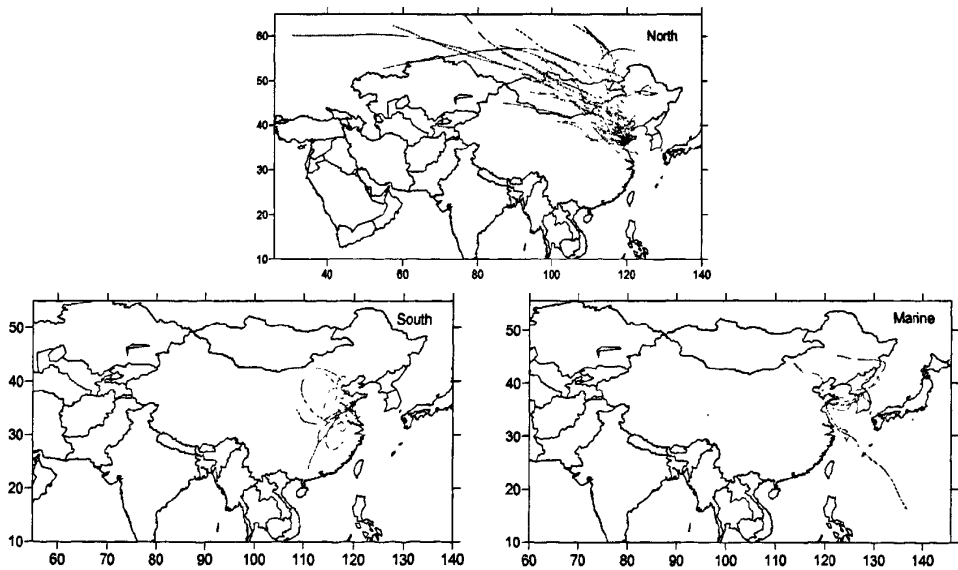


图 3-12 青岛气溶胶样品采集期间气团的 72h 后向轨迹

(<http://www.arl.noaa.gov/ready/traj4a.html>)

3.4.3.1 气团来源不同对气溶胶中游离态氨基化合物的影响

受不同来源气团的影响,青岛大气气溶胶中游离态氨基化合物浓度分布趋势如图 3-13 所示。受来自南方陆源气团影响的气溶胶中总 FAC 的浓度最高,平均为 $5.0 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$;海洋源影响的次之,为 $2.7 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$;北方陆源影响的最低,均值为 $2.0 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。其中蛋白质型氨基化合物浓度也以受南方陆源气团影响的最高,约为受海洋源和北方陆源影响的 1.5~2 倍,而非蛋白质氨基化合物浓度在受南方陆源气团影响的样品中远高于受海洋源和北方陆源影响的,约为 4~7 倍。对青岛气溶胶中 FAC 最重要的组分 Arg、Ala 和 MA 来说,Arg 在受南方陆源气团影响的样品中浓度最高,在受海洋源和北方陆源影响的样品中浓度相当。Ala 在不同来源气溶胶中差别不大,以海洋源的略高,而北方源的略低。MA 在受南方陆源气团影响的样品中浓度最高,为 $1.3 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$,约为受海洋源影响的 10 倍,受北方陆源影响的 5 倍。

气团的来源不同对气溶胶中氨基化合物的组成也有一定的影响(图 3-14)。对于 FAC,气团的来源不同对气溶胶中各种蛋白质类氨基化合物组成的影响较小,但对非蛋白质类氨基化合物的影响较大。在受海洋源影响的气溶胶中,Arg、Ala、Ser、Gly 和 Thr 是主要氨基化合物,对总 FAC 的贡献约为 80%。与已报道的海洋气溶胶中氨基化合物的组成有相似之处。如:大西洋北部海洋气溶胶中氨基化合物的主要成分是 Ser、Gly、Arg 和 Ala (Gorzelska and Galloway, 1990);西北太平洋大气气溶胶中的氨基化合物以 Gly、Ser、Ala 和 Asp 为主 (Matsumoto et al., 2005);地中海气溶胶中以 Arg、Gly、Pro (脯氨酸)、Val (缬氨酸) 和 Ala 为主要氨基化合物 (Mace et al., 2003c)。来自海源的气溶胶中非蛋白类氨基化合物—MA 的贡献(~7%)明显小于陆源。受南方陆源和北方陆源影响的气溶胶中,除 MA 外,其他各种氨基化合物的组成相似。南方源的气溶胶中 MA 对 FAC 的贡献是北方源的 2 倍,为 27%。类似的结果在 Zhang 和 Anastasio (2003) 的研究中也有报道,主要受陆源影响的加利福尼亚北部气溶胶中的氨基化合物,除 Gly、Thr 和 Ser 为主要成分外,Orn 和 MA 的贡献也较大,分别为 23%和 13%。

总体而言,在 FAC 中,蛋白质类氨基化合物在海洋源气溶胶中的贡献最大,平均为 90%,说明海洋源气溶胶携带的生物源氨基化合物较多;其次是北方陆源,均值为 82%;而非蛋白质类 FAC 在受南方陆源影响的气溶胶中贡献最大,平均为 32%,这可能是由于南方经济较为发达,人为活动释放了较多的非生物源氨基化合物的缘故。

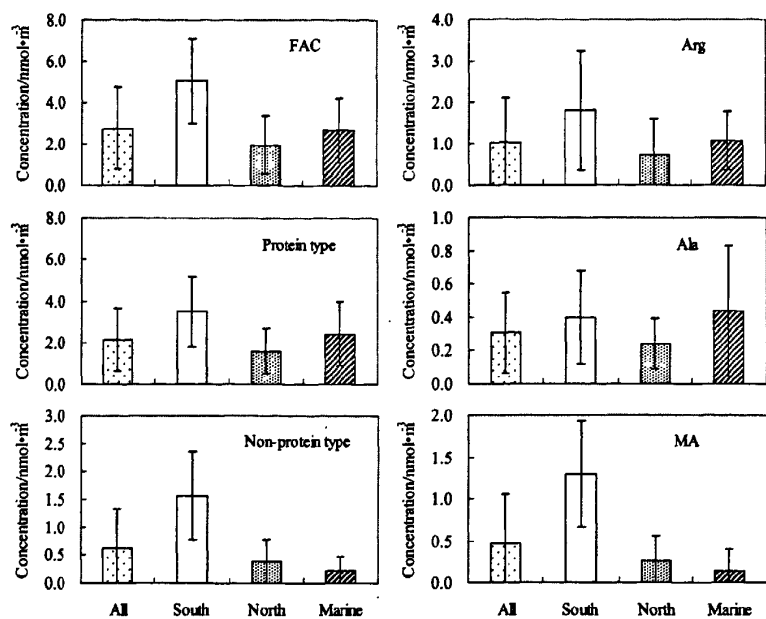


图 3-13 不同来源的青岛气溶胶中游离态氨基化合物的浓度

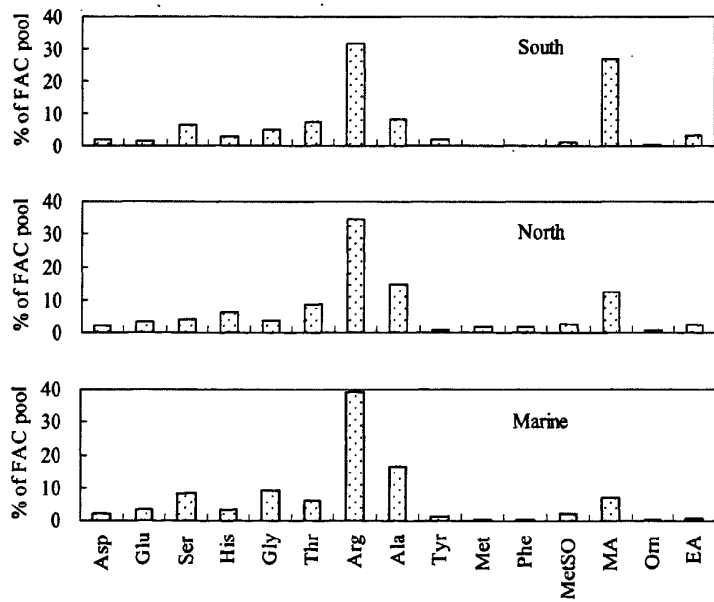


图 3-14 不同来源的青岛气溶胶中游离态氨基化合物的组成

3.4.3.2 气团来源不同对气溶胶中结合态氨基化合物的影响

与 FAC 不同，在不同来源气溶胶中 CAC 浓度差别不大，在受南方陆源影响的样品中其浓度为 $8.6 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ ，在北方陆源样品中为 $8.5 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ ，在海洋源影响的样品中为 $7.2 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ （图 3-15）。其中蛋白质型氨基化合物浓度在 3 种不同来源气溶胶中基本相近，非蛋白质氨基化合物浓度差别较大，在受南方陆源气

团影响的样品中约为受北方陆源影响的 2 倍，为海洋源影响的 3 倍。对青岛气溶胶中 CAC 最重要的组分 Arg、Ala 和 MA 来说，Arg 在受南方陆源和北方陆源气团影响的样品中浓度相当，略高于受海洋源影响的样品中浓度。Ala 在不同来源气溶胶中差别更小，最大浓度变化因子为 1.2。MA 在不同来源气溶胶中的差别最为明显，在受南方陆源气团影响的样品中浓度最高，为 $2.7 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ ，约为受海洋源影响的 8 倍，受北方陆源影响的 3 倍。

与 FAC 相似，气团的来源不同对气溶胶 CAC 中各种蛋白质类氨基化合物组成的影响较小，但对非蛋白质类氨基化合物的影响较大。在海洋源气溶胶中，构成蛋白质的各种基本氨基酸的相对贡献趋于平均，Arg、Thr 和 Ala 对 CAC 的贡献最大，分别为 20.1%、12.2%和 10.7%，其次是 Asp、Glu、Ser、His 和 Gly，约为 7%~9%，MA 的贡献为 3%，远低于南方源气溶胶（图 3-16）。在南方源气溶胶中，CAC 主要以 Arg、MA 和 Ala 为主，分别为 24.8%、25.2%和 11.2%，Asp、Ser、Thr 和 Gly 等的贡献次之，为 5%~7%。在北方源气溶胶中，也以 Arg、Ala 和 MA 对 CAC 的贡献最大，分别为 28%、12%和 10%，Asp、Ser、His、Thr 和 Gly 等也有较大贡献，在 6%~9%之间。与 FAC 相似，在不同源气溶胶中，非蛋白质类氨基化合物对 CAC 的贡献在南方源气溶胶中最大，为 30%，而北方源和海洋源气溶胶中非蛋白类氨基化合物的贡献约为 16%和 10%。

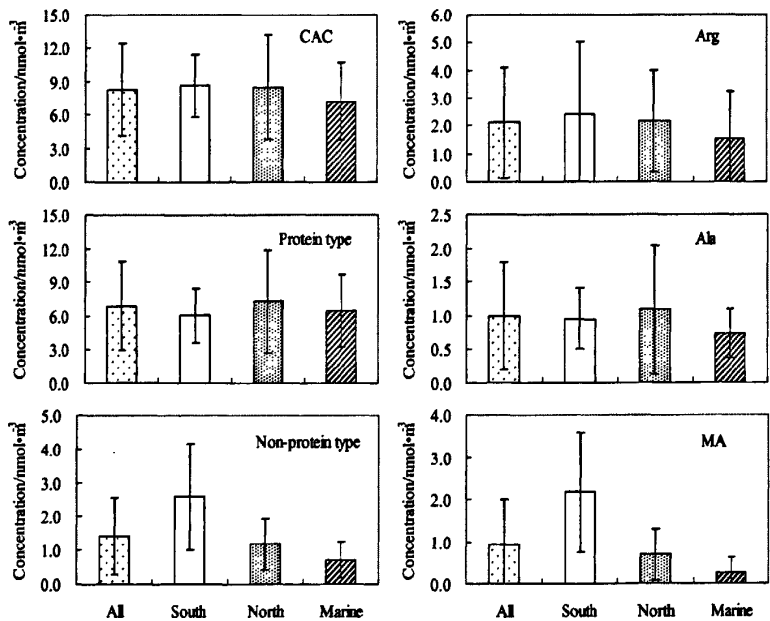


图 3-15 不同来源的青岛气溶胶中结合态氨基化合物的浓度

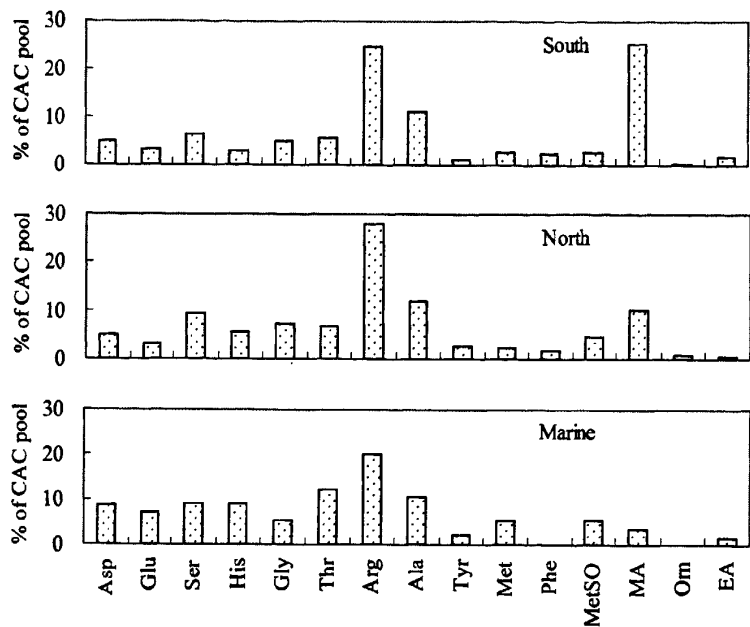


图 3-16 不同来源的青岛气溶胶中结合态氨基化合物的组成

3.4.4 不同天气状况对青岛气溶胶中氨基化合物的影响

利用中国气象局MICAPS天气图资料，将气溶胶样品按采样期间的天气状况分类，在分析的55个样品中，受烟霾天气影响的样品11个，受雾天影响的样品11个，沙尘天气影响的样品2个，另外有2个样品为降雨后采集。

3.4.4.1 不同天气状况对气溶胶中游离态氨基化合物的影响

不同天气状况下，雾天时气溶胶中 FAC 浓度最高，平均为 $4.7 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ ，约为晴天时的 2.5 倍，烟霾天气时次之，浓度为 $3.4 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ ，为晴天时的 1.8 倍，沙尘天气时 FAC 浓度与晴天时基本相当，为 $2.0 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ ，降雨后 FAC 浓度最低，为 $1.3 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ ，与降雨前样品相比，其浓度降低了 60%（图 3-17）。在研究青岛气溶胶中总溶解有机氮时，我们也发现了相似的结果（3.3.3 节），所不同的是 ON 在烟霾时浓度最高，雾天时次之，这可能与 ON 和 FAC 的来源、生成机理和化合物的物理化学性质不同有关。ON 主要来自人为污染，而 FAC 中约 80%来自生物源的贡献，FAC 是一类吸湿性强的化合物（Saxena et al., 1996），雾天较大的空气湿度易于 FAC 在颗粒物表面的积累，其颗粒物中结合态氨基化合物在水相存在时的水解释放也会增大 FAC 的浓度（Gorzelska and Galloway, 1990; Mopper and Zike, 1987），烟、霾天气时则有利于 NH_3 、 NO_x 、VOC 和烟尘等污染物发生非均相大气化学反应生成二次有机气溶胶（Tan et al., 2009; Galloway et al., 2009）。

FAC 中非蛋白质型氨基化合物浓度受天气变化的影响更为显著（图 3-17）。雾天和烟霾天气时，非蛋白质型 FAC 的浓度分别为晴天时的 5.6 倍和 4.2 倍，而蛋白型 FAC 的浓度分别为晴天时的 2 倍和 1.4 倍。降雨对非蛋白质型 FAC 的清除速率高于蛋白质型 FAC，与降雨前相比，非蛋白质型和蛋白质型 FAC 的浓度分别降低了 90%和 50%。对青岛气溶胶中 FAC 最重要的组分 Arg、Ala 和 MA 来说，Ala 浓度受天气变化的影响最小，除降雨约 50%的清除作用外，其他天气时 Ala 浓度的变化因子在 0.9~1.3 之间。MA 浓度受天气变化的影响最大，雾天时 MA 浓度为 $1.11 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ ，约为晴天时的 8 倍，烟霾天气时其浓度为 $0.75 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ ，为晴天时的 5.3 倍，沙尘天气时 MA 浓度也有一定程度的升高，约为晴天时的 3 倍，降雨对 MA 的清除效率也较高，与降雨前相比，浓度降低了 93%。Arg 在不同天气影响下的浓度变化与蛋白型 FAC 基本一致。

天气状况不同对气溶胶中 FAC 的组成也有一定的影响（图 3-18）。其中各种蛋白质类氨基化合物组成受天气变化的影响相对较小，而非蛋白质类 FAC 受天气变化的影响相对较大。总体而言，在 FAC 中，非蛋白质类 FAC 在烟霾和雾天时对气溶胶中总 FAC 的贡献最大，约为 30%，这可能是由于在这样的天气下，人为活动释放的非生物源氨基化合物易于聚集的缘故。沙尘天气时，气溶胶中非蛋白质类 FAC 的贡献为 27%，表明沙尘不仅可以携带细菌和真菌等生物源氨基化合物，在传输过程中与污染大气混合还可以吸附/吸收大量有机胺。晴天和雨后的样品中非蛋白型 FAC 贡献分别为 13%和 8%，说明在这些样品中 FAC 受人 为污染的影响较小，生物源氨基化合物的贡献相对增大。

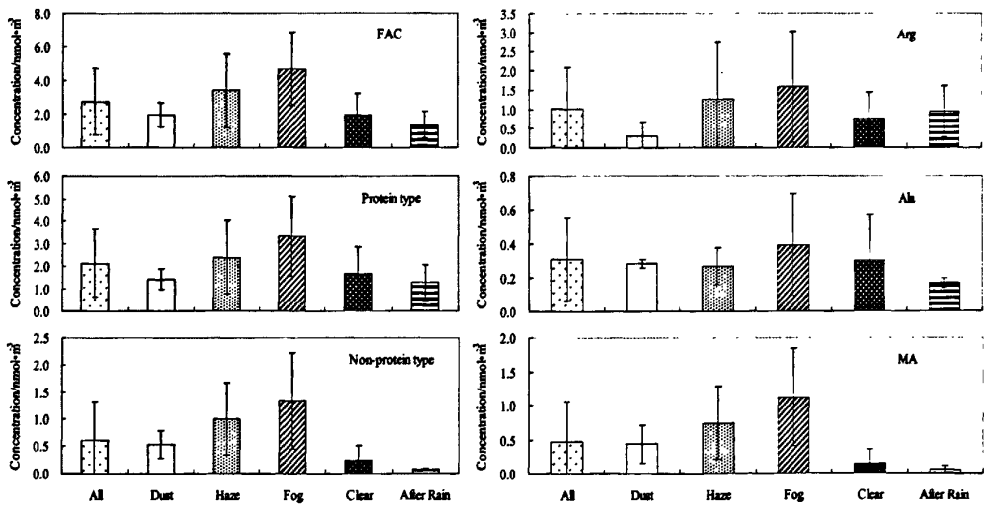


图 3-17 不同天气对气溶胶中游离态氨基化合物浓度的影响

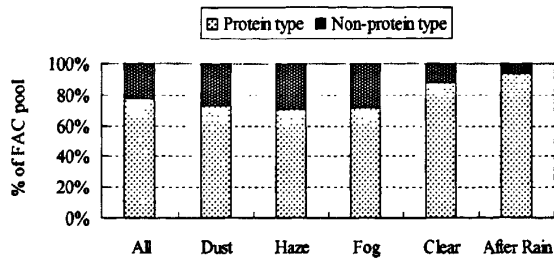


图 3-18 不同天气对游离态氨基化合物组成的影响

3.4.4.2 不同天气状况对气溶胶中结合态氨基化合物的影响

与 FAC 不同，烟霾和雾天时气溶胶中 CAC 浓度与晴天时基本相当，分别为 $7.0 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $8.7 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $7.8 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ ，沙尘天气时 CAC 浓度明显升高，达到 $19.2 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ ，为晴天时的 2.5 倍（图 3-19）。气溶胶中 CAC 主要来自一次排放的生物有机质，因此烟霾和雾天这些有利于二次有机气溶胶生成的天气条件对其浓度影响不大。而沙尘天气时，大气颗粒物的质量浓度明显升高，2007~2008 年观测期间，沙尘气溶胶的平均浓度为 $965.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，这些沙尘粒子不仅可以携带孢子、细菌和生物有机碎屑，而且可以携带腐殖质类物质，因而增加了沙尘气溶胶中 CAC 浓度。降雨对气溶胶中 CAC 的清除作用不明显，与降雨前样品相比较，CAC 浓度仅降低 15% 左右。

CAC 中蛋白质型氨基化合物浓度除沙尘天气时明显升高外，其他天气对其浓度影响不大。非蛋白质型氨基化合物浓度受天气变化的影响较为明显（图 3-19）。雾天和烟霾天气时，非蛋白质型 CAC 的浓度分别为晴天时的 2.3 倍和 2.2 倍，沙尘天气时为晴天的 1.8 倍。降雨对非蛋白质型 CAC 的清除速率较高，与降雨前相比，其浓度降低了 70%。对青岛气溶胶中 CAC 最重要的组分 Arg、Ala 和 MA 来说，Ala 浓度受沙尘天气的影响最为显著，其浓度为晴天时的 4 倍，而其他天气变化对其影响很小。Arg 除在烟霾天气时浓度稍低外，其他天气时其浓度的变化因子在 1.1~1.3 之间。MA 浓度受天气变化的影响最大，雾天时 MA 浓度为 $1.83 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ ，为晴天时的 5.6 倍，烟霾天气时其浓度为 $1.75 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ ，为晴天时的 5.4 倍，沙尘天气时 MA 浓度也有很大程度的升高，约为晴天时的 4 倍，降雨对 MA 的清除效率也较高，与降雨前相比，浓度降低了 90%。

天气状况不同对气溶胶中 CAC 的组成也有一定的影响（图 3-20）。与 FAC 相似，在 CAC 中，非蛋白质类 CAC 在烟霾和雾天时对气溶胶中总 CAC 的贡献最大，分别为 30% 和 25%。晴天和雨后的样品中非蛋白型 CAC 贡献分别为 13% 和 9%。与 FAC 不同，沙尘天气时，气溶胶中非蛋白质类 CAC 的贡献为 11%，这表明沙尘带来的 CAC 主要来自于生物源的贡献。

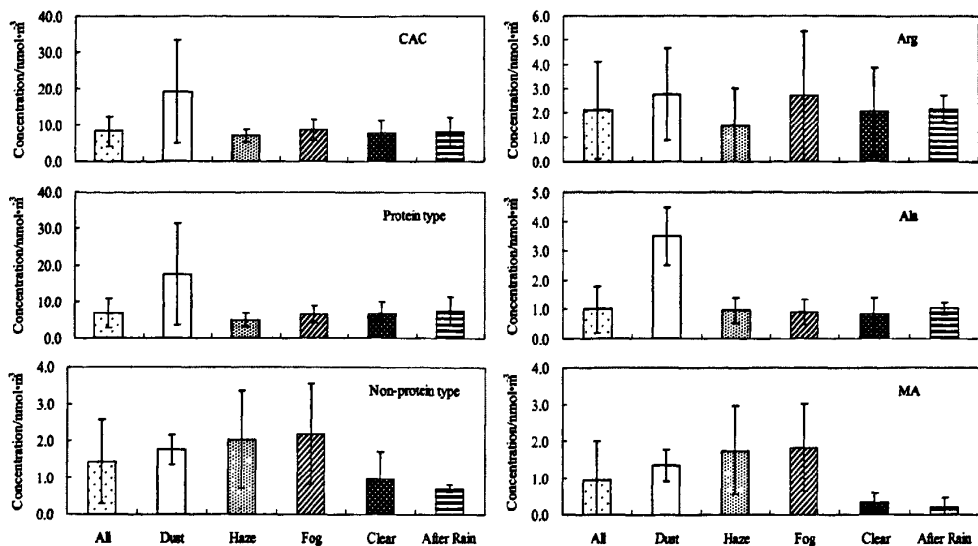


图 3-19 不同天气对气溶胶中结合态氨基化合物浓度的影响

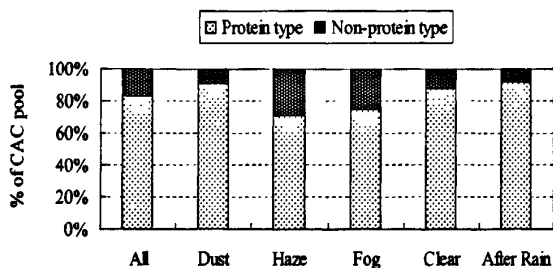


图 3-20 不同天气对结合态氨基化合物组成的影响

3.4.5 青岛大气气溶胶中总溶解态氨基化合物对溶解有机氮的贡献

气溶胶中溶解游离氨基化合物 (FAC) 和溶解结合氨基化合物 (CAC) 浓度之和为总溶解氨基化合物 (TAC), 青岛大气气溶胶中 TAC 对总溶解有机氮的贡献 (ON) 如图 3-21 (均以 N 计)。可以看出, 2007 至 2008 年观测期间, 青岛气溶胶中 TAC 对 ON 的贡献为 0.4%~38%, 平均值为 7.5%。TAC/ON 的高值出现在夏、秋季节, 平均分别为 17% 和 12%, 低值出现在冬、春季节, 为 5% 左右。Zhang Q 等 (2002) 报道美国加利福尼亚北部 PM_{2.5} 中 TAC 的浓度为 3.23 nmol·m⁻³, 对 ON 的贡献平均为 32%。显然, 青岛气溶胶中 TAC 对 ON 的贡献低于美国加利福尼亚北部 PM_{2.5} 中的结果, 尽管青岛气溶胶中 TAC 的浓度为 11.1 nmol·m⁻³, 高于加利福尼亚北部 PM_{2.5} 中 TAC 的浓度。气溶胶中 TAC 对 ON 的相对贡献一般随 ON 浓度的升高而降低 (图 3-21B), 例如在 8 月 15 日采集的样品中, ON 的浓度最低, TAC 对 ON 的贡献却最高, 为 38%, 而在 4 月 14 日采集的样品中 ON 的浓度最高, TAC 对 ON 的贡献却仅为 0.4%, 但这两个样品中 TAC

的浓度基本相当，这表明其他形式有机氮对青岛气溶胶中 ON 有重要影响。TAC 对 ON 的贡献与气溶胶中 ON 浓度之间的这种关系也存在于加利福尼亚北部气溶胶中 (Zhang Q et al., 2002)。

前面我们讨论了气团的来源不同能够影响气溶胶中氨基化合物的浓度，TAC 对 ON 的贡献在受不同气团影响的气溶胶中也有一定差别。在受海洋源影响的气溶胶中 TAC 对 ON 的贡献平均为 11%，普遍高于受陆源影响的气溶胶中 TAC 对 ON 的贡献。而在陆源影响的气溶胶中，来自南方或北方源，TAC 对 ON 的贡献均为 7% 左右，基本无差别。不同的天气条件下，气溶胶中氨基化合物的浓度差别明显，但对气溶胶中 TAC 对 ON 的贡献影响不大，沙尘、雾天时气溶胶中 TAC/ON 与晴天时基本一致，为 8% 左右，但在烟霾天气时，气溶胶中 TAC 对 ON 的贡献较低，为 3% 左右，而在雨后气溶胶中 TAC 对 ON 的贡献明显升高，约为 13%。

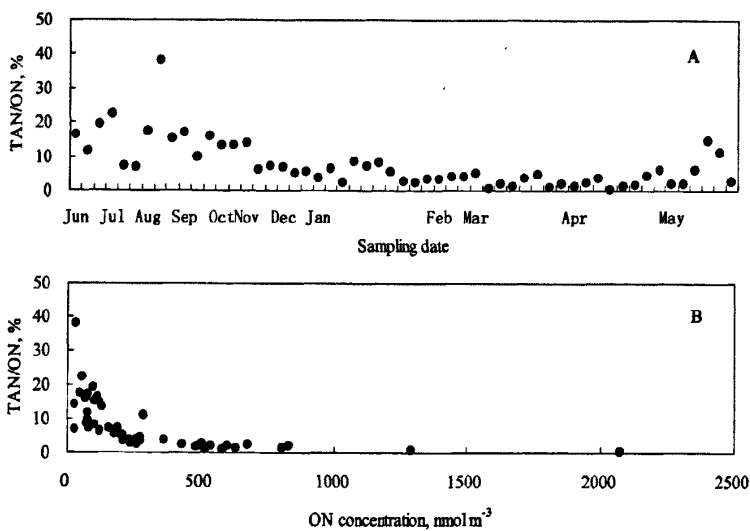


图 3-21 总溶解氨基化合物对溶解有机氮的贡献

A 总溶解氨基化合物氮对溶解有机氮贡献的时间变化 B 总溶解氨基化合物氮对溶解有机氮贡献与溶解有机氮浓度的关系

3.4.6 青岛气溶胶中氨基化合物与氨氮、硝氮、有机氮的关系

青岛大气气溶胶中 FAC 与 NH_4^+ 和 NO_3^- 之间存在一定的相关关系 (表 3-7)，这表明 FAC 主要来自人为源的贡献。Matsumoto 和 Uematsu (2005) 在研究西北太平洋大气气溶胶中游离氨基酸时，也发现游离氨基酸与 NO_3^- 之间具有显著的相关关系，并发现游离氨基酸与 Na^+ 之间没有相关关系，因而认为气溶胶中的游离氨基酸主要来自人为源的贡献，海盐气溶胶不是游离氨基酸的主要源。青岛气

溶胶中 FAC 与相对湿度之间也存在正相关关系,这与前面讨论的雾天时气溶胶中 FAC 浓度显著升高的结果一致(3.4.4.1)。Zhang Q 等(2002)在研究加利福尼亚细颗粒气溶胶中的有机氮时也发现游离氨基酸与相对湿度存在正相关关系,认为在水相存在下,颗粒物中的结合态氨基化合物易于水解释放出更多的游离态氨基化合物。

与 FAC 不同,气溶胶中的 CAC 与 NH_4^+ 、 NO_3^- 以及相对湿度之间均不存在相关关系,而与 TSP 之间存在正相关关系,这说明与 FAC 主要来自人为源不同,CAC 可能主要来自地表扬尘携带的生物碎屑、花粉、孢子、细菌和土壤腐殖质等一次排放源的贡献。这与我们在前面研究中发现的沙尘天气时气溶胶中 CAC 浓度明显升高的结果一致(3.4.4.2 节)。

青岛大气气溶胶中 FAC、CAC 和 ON 之间均不存在相关关系(表 3-7)。Zhang Q 等(2002)报道在加利福尼亚细颗粒气溶胶中,游离氨基酸、结合氨基酸和溶解有机氮之间也不存在相关关系。这些结果表明了气溶胶中氨基化合物和其他有机氮组分可能具有不同的源或在大气中的寿命不同。

表 3-7 青岛气溶胶中氨基化合物和 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 ON 的关系

	FAC	CAC	ON	NO_3^-	NH_4^+	TSP	RH
FAC	1	0.050	0.115	.396**	.545**	0.181	.438**
		0.718	0.402	0.003	0.000	0.186	0.001
CAC	0.050	1	-0.035	-0.019	-0.034	.653**	-0.181
	0.718		0.799	0.89	0.807	0.000	0.186
ON	0.115	-0.035	1	.520**	.299*	0.047	0.200
	0.402	0.799		0	0.028	0.734	0.143
NO_3^-	.396**	-0.019	.520**	1	.812**	0.148	0.267
	0.003	0.89	0.000		0.000	0.286	0.051
NH_4^+	.545**	-0.034	.299*	.812**	1	0.155	.269*
	0.000	0.807	0.028	0.000		0.264	0.050
TSP	0.181	.653**	0.047	0.148	0.155	1	-0.140
	0.186	0	0.734	0.286	0.264		0.307
RH	.438**	-0.181	0.200	0.267	.269*	-0.140	1
	0.001	0.186	0.143	0.051	0.05	0.307	

n=55, *为 $p<0.05$, ** $p<0.01$

3.5 青岛大气气溶胶中尿素氮对有机氮的贡献

3.5.1 气溶胶中尿素氮的浓度分布和季节变化

2007 年 5 月至 2008 年 5 月期间,青岛大气气溶胶中尿素氮的浓度范围为 $0.5\sim 53.9\text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ (图 3-22),中值浓度为 $9.2\text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$,平均浓度为 $14.8\text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 。尿素氮的浓度低值主要出现在 8 月 12 至 24 日采集的气溶胶样品中,这些样品中 ON 的浓度也很低,后向轨迹显示这些样品主要受到来自海洋的气团影响(图

3-23A), 人为活动影响较小, 表现出较明显的海洋背景特征。8 月 18 日采集的样品中, 尿素氮的浓度最低, 为 $0.5 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$, 有机氮的浓度也最低, 为 $1.3 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$, 这是因为采样当天有降雨过程, 对颗粒物有较大的清除作用。另外, 4 月 10 日采集的样品中尿素氮的浓度也较低, 有机氮的浓度也处于低值, 72h 后向轨迹显示气团起源自俄罗斯东北部地区, 经蒙古高空传输到青岛 (图 3-23B), 气团与地表污染物混合的机会较少, 从而造成该样品中尿素氮浓度的低值。尿素浓度的高值主要出现在 3 月 25 日至 5 月 30 日, 这期间样品主要受到陆源气团的影响, 且 3~5 月气温开始回升, 生物进入生长繁殖季节, 农业肥料的需求也进入旺季, 尿素氮的源强增强, 加之这段时间多出现沙尘天气, 土壤颗粒的再悬浮将更多的尿素带入大气中, 从而使得这些样品尿素氮的浓度出现高值。

青岛气溶胶中尿素氮的浓度明显高于世界其他地区。Mace 等 (2003c) 报道地中海沿岸春季气溶胶中尿素氮的浓度为 $0.11\pm 0.13 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$, Cornell 等 (2001) 报道夏威夷瓦胡岛夏季气溶胶中尿素氮的浓度为 $1.8\pm 1.4 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$, 受污染气团影响的样品中其浓度为 $4.5 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 。这些结果表明我国具有较高的尿素源强。中国是化肥生产和消费大国, 使用量已居世界之首, 2004 年我国尿素产量达到 1923.5 万吨 (王文善, 2005)。但我国尿素的利用率很低, 仅为 30%~35%, 远低于美国和欧盟等国家氮肥利用率的 70%~80% (王文善, 2005)。正是由于尿素的大量使用, 且较高的损失率, 造成了局地高源强, 也因此造成了我国近海大气中尿素的高浓度。

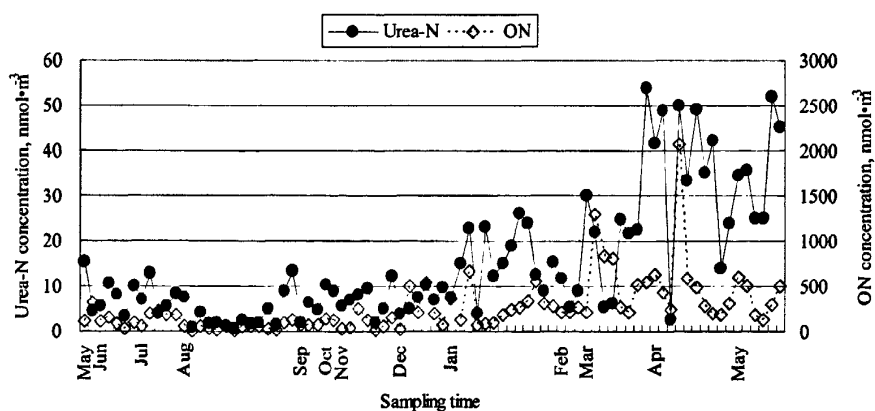


图 3-22 青岛大气气溶胶中尿素氮的分布

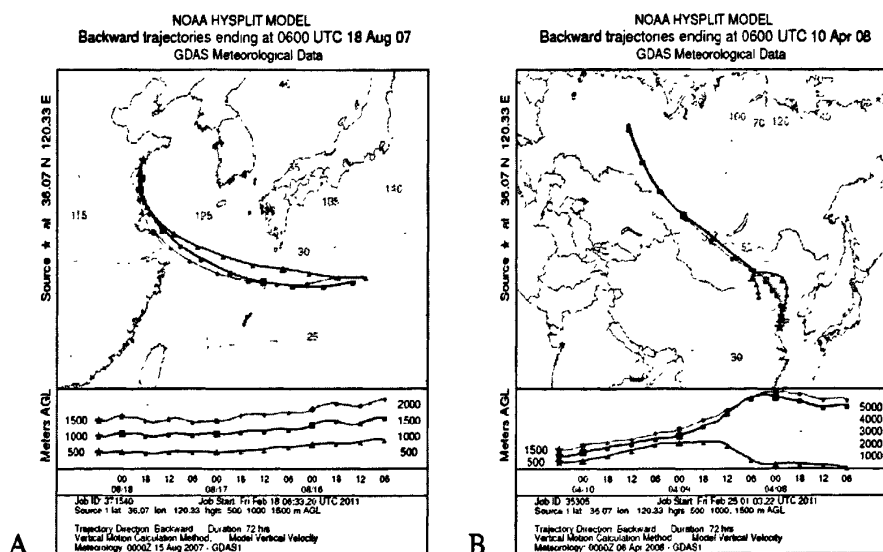


图 3-23 样品采集期间气团的 72h 后向轨迹

A 2007 年 8 月 18 日; B 2008 年 4 月 10 日

(<http://www.arl.noaa.gov/ready/traj4a.html>.)

青岛气溶胶中尿素氮浓度的季节变化趋势明显，春季最高、冬季次之、夏、秋季最低（图 3-23），其平均浓度分别为：春季 $29.4 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 、冬季 $12.5 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 、秋季 $6.7 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 、夏季 $5.3 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。尿素氮的这种季节变化特征可能与其来源有关。大气中尿素氮可来自农业施肥尿素氮的挥发（Timperley et al., 1985）、从产地到消费地运输途中的尿素损失、陆生和海洋哺乳动物新陈代谢最终氮产物的排泄（Antia et al., 1991）、蛋白类物质和其他有机氮化合物的降解产物（Harrison et al., 1985），另外尿素还可随土壤颗粒和海盐气溶胶进入大气（Cornell et al., 1998）。春季是农作物生长的季节，农业肥料的需求也进入旺季，较高的源强造成春季气溶胶中尿素氮的浓度在四季中最高。冬季尿素氮的浓度较高，可能是因为青岛受冬季季风控制，北风和西北风带来了大量的风生土壤尘，其携带的尿素使得大气中尿素氮的浓度也较高。夏季，青岛因受夏季季风的影响，盛行的南风、东南风带来了大量的海洋暖湿空气，陆源污染的影响减少，同时夏季也是降雨较多的季节，2007 年夏季降雨占全年总降雨量的 80% 以上，湿清除作用显著，因此夏季大气气溶胶中尿素氮的浓度为全年最低。

3.5.2 不同天气状况对气溶胶中尿素氮浓度的影响

利用中国气象局 MICAPS 天气图资料，将气溶胶样品按采样期间的天气状况分类，分析降雨、烟、霾、雾和沙尘天气前后青岛气溶胶中尿素氮浓度的变化。

降雨对大气具有明显的冲刷作用（图 3-24），与降雨前样品相比，降雨后大气中尿素氮的浓度降低了 69%，有机氮浓度降低了 62%，总氮浓度降低了 74%，

显然，降雨对无机氮组分的清除作用强于有机氮，对尿素氮的清除作用也强于有机氮，这是由于尿素易溶于水，且尿素是两性物质，既含有弱碱基团又含有弱酸基团，故不论雨水的 pH 值为多少，都可以被雨水有效地清除。与在其他天气条件下相比，降雨后气溶胶中尿素氮浓度在统计意义上显著降低（表 3-8），进一步表明了降雨对尿素具有明显的清除作用。

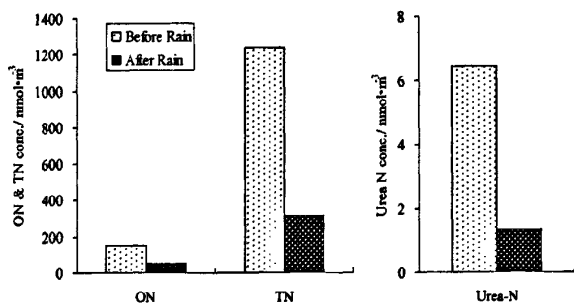


图 3-24 降雨前后气溶胶中尿素氮浓度对比

与气溶胶中有机氮浓度受烟霾和雾天影响显著不同，尿素氮的浓度在烟霾和雾天时与晴天相比变化不大，但在沙尘天气时，其浓度在统计意义上显著升高，约为晴天时的 2 倍（图 3-25，表 3-8）。这一结果支持了 Timperley 等（1985）提出的尿素进入大气的途径是通过风生土壤尘和沙尘粒子携带的观点。青岛气溶胶中尿素氮与颗粒物质量之间存在相关关系（ $R=0.292$ ， $p=0.007$ ），也进一步支持了这一观点。而在烟霾和雾天这种有利于二次气溶胶生成的天气条件下，尿素氮的浓度基本不受影响，表明大气中的尿素可能主要来自一次排放源的贡献。

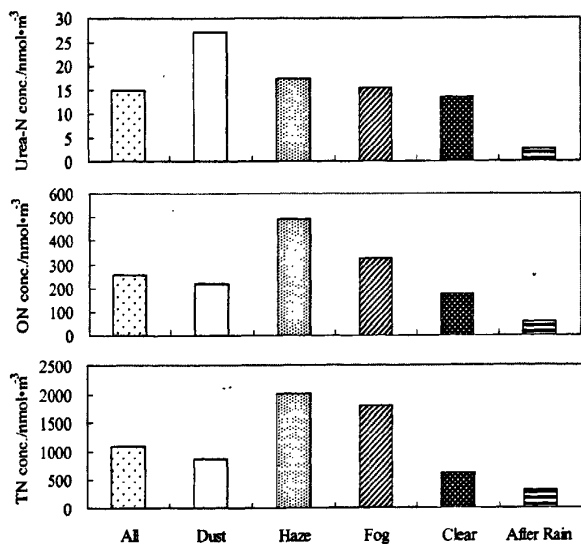


图 3-25 不同天气状况下尿素氮、ON 和 TN 浓度对比

表 3-8 青岛大气气溶胶中尿素浓度在不同天气状况下的显著性差异检验

	沙尘	烟霾	雾	雨后	晴天
沙尘		0.179	0.070	0.016*	0.013*
烟霾	0.179		0.728	0.003**	0.110
雾	0.070	0.728		0.008**	0.250
雨后	0.016*	0.003**	0.008**		0.036*
晴天	0.013*	0.110	0.250	0.036*	

**为 $p < 0.01$, *为 $p < 0.05$

3. 5. 3 青岛气溶胶中尿素氮对总溶解有机氮的贡献

青岛大气气溶胶中尿素氮对总溶解有机氮的贡献为 0.6%~36%，中值为 7.8%。季节变化显示夏季尿素氮对有机氮的贡献最大，为 9.5%，春、秋季次之，约为 8.8%，冬季最低，为 7.1%。2007~2008 年观测期间，平均值为 $8.6 \pm 6.2\%$ 。Cornell 等(2001)报道在夏威夷气溶胶中尿素氮对总溶解有机氮的贡献超过 50%，而在受污染气团影响的样品中，其对 ON 的贡献约为 16%。Mace 等(2003c)报道在东地中海近岸气溶胶中尿素氮对 ON 的贡献不到 1%，尽管雨水中的尿素氮对 ON 的贡献为 11%。世界不同地区气溶胶中尿素氮对有机氮的贡献变化范围很大 ($<1\% \sim >50\%$)，这可能是由于世界各地大气有机氮的化学组成和来源有很大差别的结果。

2007~2008 年观测期间，青岛大气气溶胶中氮组分的相对贡献如图 3-26。在总溶解氮中，氨氮是最重要的组分，对总氮的贡献为 52%，硝氮与有机氮的贡献相当，为 23%左右。在总溶解有机氮中，尿素氮贡献了 9%左右，氨基化合物氮贡献了 8%左右，还有约 83%的有机氮尚未被认识。目前，在气溶胶中被定量认识的有机氮主要包括：缩氨酸和游离氨基酸，对总溶解有机氮的贡献为 $<1\% \sim 20\%$ (Kieber et al., 2005; Matsumoto and Uematsu, 2005; Mace et al., 2003a,b; Zhang and Anastasio, 2003)；胺，对 ON 的贡献可能远低于 10% (Calderon et al., 2007; Gibb et al., 1999; Gorzelska et al., 1992; Mopper and Zika, 1987)；尿素，其贡献可能从 $<10\%$ 到 $>50\%$ (Timperley et al., 1985; Cornell et al., 1998, 2001; Seitzinger and Sanders, 1999; Mace et al., 2003a,b,c)。最近采用 ^1H 核磁共振光谱法研究云水中的有机物质，发现这些有机物绝大多数是脂肪族氧化物，只有很少一部分是芳香烃类化合物 (Reyes-Rodriguez et al., 2009)。可见，气溶胶中还有大部分的有机化合物未被定量认识，这也是目前在评价大气氮沉降对海洋生物地球化学扰动作用时有机氮常常被忽略的重要原因 (Cornell, 2010)。

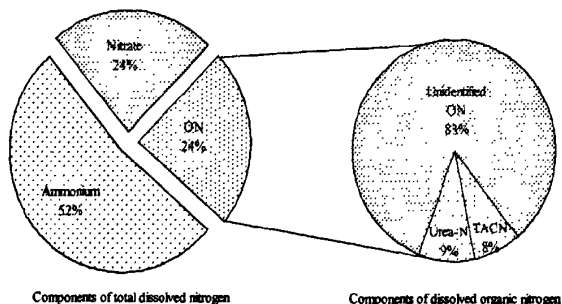


图 3-26 青岛大气气溶胶中氮组分的贡献

3.6 小结

(1) 与世界其他地区相比较, 青岛大气气溶胶中有机氮的浓度较高, 为 $30\sim 2073\text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ ($100\sim 9920\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$), 平均值为 $256\text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ ($1207\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)。但有机氮对总氮的贡献与世界其它地区的平均值相当, 为 $23.7\pm 16.5\%$ 。我国具有较强的 NO_x 、 NH_3 、挥发性有机物等有机氮前体排放源可能是造成青岛气溶胶样品中有机氮高浓度的主要原因。

(2) 青岛大气气溶胶中有机氮浓度的季节变化显示, 冬、春季节较高, 秋、夏季节较低。2007 至 2008 年观测期间, 有机氮在气溶胶中的浓度以 3 月、4 月最高, 12 月、1 月、2 月次之, 6 月、8 月最低。有机氮对总氮的贡献以春季最高, 冬季次之, 夏、秋季最低。

(3) 在不同天气状况下, 青岛气溶胶中有机氮的浓度差别明显。烟霾天气时气溶胶中有机氮的浓度最高, 为晴天时的 3 倍; 雾天时有机氮的浓度也较高, 为晴天时的 2 倍; 沙尘天气时有机氮的浓度为晴天时的 1.2 倍。雨后采集的气溶胶样品中有机氮的浓度最低, 较之雨前其浓度降低了 47%。烟霾和雾天时气溶胶中有机氮浓度与晴天时存在显著性差异, 暗示了青岛气溶胶中的有机氮可能主要来自人为二次污染的贡献。

(4) 冬季采暖期间大量的燃料燃烧对青岛气溶胶中的有机氮有明显贡献, 采暖期间有机氮浓度较之采暖前升高了 186%, 有机氮对总氮的贡献也由采暖前的 20% 升高到 31%。采暖前和采暖期间气溶胶中有机氮浓度存在统计意义上的显著性差异提供了大气有机氮来自化石燃料燃烧的直接证据。

(5) 青岛气溶胶中总溶解氨基化合物对总溶解有机氮的贡献为 0.4%~38%, 平均值为 7.5%。氨基化合物主要以结合态的形式存在, 在总溶解氨基化合物中的贡献为 75% 左右。游离态和结合态氨基化合物的浓度变化因子分别为 60 和 25, 平均浓度为 $2.75\pm 1.63\text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $8.33\pm 2.80\text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$, 季节变化趋势不明显。FAC 高值在 6~7 月, 12~1 月, 3 月及 5 月均有出现, CAC 最高值出现在 5 月。

(6) 青岛气溶胶中氨基化合物以蛋白质型为主, 为非蛋白质型的 4 倍左右。蛋白质型氨基化合物以 Arg、Ala、Gly、Thr 和 Ser 为主, 非蛋白质型氨基化合物以 MA 为主。气溶胶中蛋白质型氨基化合物的相对贡献在夏、秋季节普遍高于冬、春季节。

(7) 受气团来源不同的影响, 气溶胶中氨基化合物的浓度和组成有一定差别。FAC 在南方源气溶胶中的浓度明显高于北方源和海洋源的, 但 CAC 浓度在受不同气团来源影响的气溶胶中差别不大。蛋白质类氨基化合物对总氨基化合物的贡献在海洋源气溶胶中最高, 在南方源气溶胶中最低。

(8) 天气状况不同影响气溶胶中氨基化合物的浓度和组成。雾天和烟霾时气溶胶中 FAC 的浓度明显升高, 分别为晴天时的 2.5 倍和 1.8 倍, 而沙尘天气时气溶胶中 CAC 的浓度明显升高, 约为晴天时的 2.5 倍。蛋白质类氨基化合物对总氨基化合物的贡献在烟霾和雾天时相对较低, 在晴天和雨后相对较高。

(9) 与世界其他地区相比较, 青岛气溶胶中含有较高浓度的尿素氮, 平均为 $14.8 \text{ nmolN}\cdot\text{m}^{-3}$, 以春季最高、冬季次之、夏、秋季最低。尿素氮对总溶解有机氮的贡献为 $8.6\pm 6.2\%$ 。我国尿素的大量使用可能是造成青岛大气样品中尿素氮高浓度的主要原因。沙尘天气显著影响气溶胶中尿素氮的浓度, 而烟霾和雾天对其影响较小, 表明青岛大气中的尿素可能主要来自一次排放源的贡献。

(10) 青岛大气气溶胶中有机氮与 NO_3^- 和 NH_4^+ 之间存在显著正相关关系, 表明有机氮主要来自于人为源, 并可能经历了与 NO_3^- 和 NH_4^+ 相似的气-粒转化过程。FAC 与 NH_4^+ 和 NO_3^- 之间、CAC 与 TSP 之间存在一定的相关关系, 表明青岛气溶胶中 FAC 主要来自人为源的贡献, 而 CAC 可能主要来自地表扬尘的贡献。尿素氮与 NH_4^+ 和 NO_3^- 之间不存在相关关系, 但与 TSP 之间显著相关, 表明大气中的尿素可能主要来自风生土壤尘携带的尿素的贡献。

4 千里岩大气气溶胶和雨水中氮组分的分布

4.1 前言

千里岩岛位于北纬 36.26°、东经 121.38°，在黄海中部西岸大陆架上，是我国东部外海最远的岛屿。由于千里岩岛离陆地较远，受局地污染影响小，是一个理想的研究海洋大气气溶胶的观测站点。受东亚季风影响，千里岩大气气溶胶除有相当部分来源于海洋外，因其位于北京、天津等大城市的下风带，所以还受到陆源污染物远距离输送的影响。对于千里岩的大气干湿沉降已经开展了一些研究工作（张金良等，2000；许卉等，2002；刘昌岭等，2003a, b; Zhang G.S., 2007a, b），这些工作重点集中在湿沉降中营养元素、常量离子和金属元素的范围内，研究结果表明千里岩大气降水中的 N/P 值远高于海水中的 Redfield 比值，对其邻近海域的海洋生产力和营养元素的生物地球化学环境起着十分重要的作用（张金良等，2000）。大气沉降输入的无机氮在总陆源输入中占 48.7%，溶解无机磷占 40.8%，硅酸盐占 3.4%（Zhang G.S., 2007a）。千里岩岛地处西风带向北太平洋输送尘埃的下方，是陆源污染物向北太平洋输送的通道，降水中重金属的浓度明显高于位于东中国海中的嵎泗群岛降水的浓度（刘昌岭等，2003b）。千里岩降水中阴阳离子的含量顺序为 $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{H}^+ > \text{K}^+$ ，属于海洋型降水，而青岛降水中阴阳离子的含量顺序为 $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{H}^+ > \text{NO}_3^- > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ ，属于海洋型和硫酸型降水（张金良等，2000）。本论文中将千里岩作为青岛的对比观测点，比较研究千里岩海岛站大气气溶胶中的溶解有机氮及其组分与青岛的差异。

本章主要讨论 2006 年 4~5 月、7~8 月、10~11 月及 2007 年 1~2 月千里岩大气气溶胶中溶解有机氮的浓度、组成及来源，拟回答的问题为：（1）千里岩气溶胶中总溶解有机氮及各种氨基化合物和尿素的浓度分布特征，与青岛及世界其他地区的差别；（2）千里岩气溶胶中总氮及总溶解有机氮中各种组分的相对贡献；（3）气溶胶中各种氮组分与其它化学组分间的相关关系，探讨其可能的来源；（4）千里岩雨水中总溶解有机氮和尿素的浓度及其对总氮和总溶解有机氮的贡献，与世界其他地区的差别。

4.2 样品采集

于 2006 年 4 月 28 日至 5 月 30 日（春）、8 月 2 日至 8 月 27 日（夏）、10 月 15 日至 11 月 11 日（秋）和 2007 年 1 月 8 日至 2 月 2 日（冬）在千里岩岛（36°15'56"N, 121°23'10" E）采集 TSP 样品，采样频次为每隔 3~5 天采集一个样品，共采集 TSP 样品 27 个。因岛上电力供应多依赖于太阳能供电，天气不好时电力常常中

断，故采样有时不是连续的，一般样品的累积采集时间为 10~24h。采样同期自动气象站记录气象参数，包括气温、湿度、风速、风向、降雨量等（每 6 小时一次），同时收集中国气象局 MICAPS 天气图资料，记录采样期间的能见度和天气状况（每 3 小时一次）。详细的采样信息列于表 4-1 中。在采集的 27 个样品中有 7 个样品受到雾天的影响，2 个样品受到烟霾天气的影响，还有 3 个样品为雨后采集。

表 4-1 千里岩海岛 TSP 样品采集详细信息

样品编号	采样时间		风速 m s ⁻¹	风向 °	温度 ℃	相对湿度 %	能见度 m	天气状况
	开始	结束						
春								
T060428	04-28 18:07	05-01 00:37	9.0	东南风	10.4	93	641	轻雾
T060506	05-06 18:59	05-07 06:25	7.1	西北风	14.2	92	1323	阴转晴
T060510	05-10 07:18	05-11 06:15	8.6	西北风	14.3	84	2677	晴朗
T060515	05-15 09:08	05-16 09:09	9.4	南风	15.9	84	2333	晴朗
T060516	05-16 10:09	05-17 16:33	10.7	东南风	15.9	87	2080	阴天
T060520	05-20 08:50	05-21 18:51	8.0	东南风	16.9	89	867	轻雾
T060523	05-23 19:40	05-28 18:25	5.5	西南风	16.6	86	953	轻雾
T060529	05-29 18:30	05-30 18:30	8.5	西南风	20.7	64	2300	晴朗
夏								
T060802	08-02 06:25	08-03 01:20	5.3	东南风	26.9	92	667	小阵雨
T060803	08-03 06:15	08-04 09:30	6.6	东南风	26.6	93	1300	轻雾
T060806	08-06 20:02	08-10 04:24	4.9	东南风	26.9	87	3577	晴朗
T060810	08-10 19:24	08-13 04:16	2.9	东南风	28.5	87	2670	晴朗
T060815	08-15 19:06	08-18 01:08	8.2	西南风	26.9	80	2540	多云
T060820	08-20 19:15	08-22 21:22	1.0	东北风	26.1	84	3278	晴
T060825	08-25 18:54	08-27 23:26	6.1	东南风	25.6	93	1378	间歇性小雨
秋								
T061015	10-15 22:35	10-17 05:24	7.0	东南风	20.4	81	3083	晴
T061020	10-20 17:42	10-21 20:37	3.6	东北风	19.9	65	1462	轻雾
T061026	10-26 07:35	10-26 21:58	7.5	东北风	14.3	53	1370	间歇性小雨
T061101	11-01 17:33	11-02 05:09	2.8	东北风	16.5	57	987	轻雾
T061104	11-04 17:43	11-05 18:46	11.3	西南风	14.3	50	660	霾
T061111	11-11 05:37	11-11 17:10	9.7	西南风	10.1	51	640	霾
冬								
T070108	01-07 18:30	01-08 06:30	9.3	西北风	1.5	53	3300	晴
T070110	01-10 18:13	01-11 06:15	2.7	东南风	5.3	66	1625	晴
T070115	01-15 17:40	01-16 05:51	2.5	东南风	6.1	62	2050	晴
T070122	01-22 17:46	01-23 05:48	4.4	东北风	2.9	63	2875	晴
T070126	01-26 13:10	01-27 01:20	10.7	西北风	1.5	64	2733	多云
T070201	02-01 18:52	02-02 06:27	6.9	西北风	-1.2	48	4333	雾

逢雨时采集雨水样品,共采集雨水样品 20 个,其中 2006 年 5 月 5 日、7 月 27 日、8 月 1 日、8 月 7 日和 8 月 26 日按照降雨前期、中期和后期各采集了 2~3 个雨水样品,以便讨论降雨过程中雨水化学组分的变化。雨水样品采集期间的降雨量如图 4-1,其中 5 月 5 日和 8 月 24 日未记录降雨量。

本文中分析了采集的 27 个 TSP 样品中的总溶解氮、氨氮、硝氮、溶解有机氮、尿素,以及游离态、结合态氨基酸及甲胺、乙胺。分析了 20 个雨水样品中的总溶解氮、氨氮、硝氮、溶解有机氮、尿素。

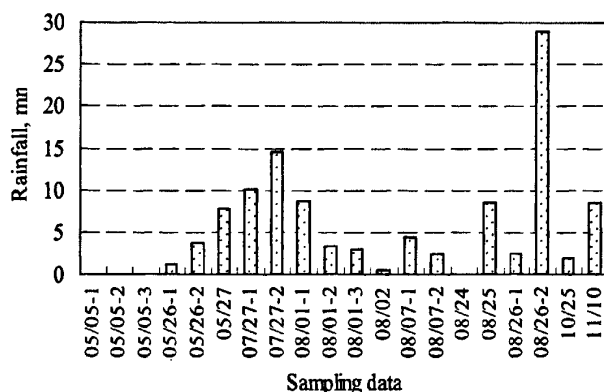


图 4-1 千里岩雨水样品采集期间的降雨量

4.3 千里岩大气气溶胶中总溶解有机氮的季节变化

4.3.1 千里岩气溶胶中有机氮浓度分布特征

2006 年 4 月至 2007 年 2 月期间,千里岩大气气溶胶中有机氮在单位体积大气中 ($\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$) 和单位质量颗粒物上 ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$) 的浓度范围分别为 $14\sim391 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $241\sim2926 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ (图 4-2), 中值浓度为 $121 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $941 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均浓度分别为 $111\pm81 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $1088\pm737 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。气溶胶中有机氮浓度的变化显著, 其在单位体积大气中和在单位质量颗粒物上的浓度最大值均出现在 T070126 样品中, 其浓度为 $391 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ ($2862 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)。分析其后向轨迹发现气团在达到青岛前, 途经污染较重的京津地区 (图 4-3A), 带来了大量的二次污染物, 使得有机氮在大气中的浓度达到所有样品中的最高值, 且由于二次颗粒物具有较轻的质量和较大的比表面积, 又使得有机氮在颗粒物中的浓度达到最高值; 有机氮在单位体积大气中和在单位质量颗粒物上的浓度均为最小值出现在 T060803、T060806 和 T060825 样品中, 约为 $30 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ ($300 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)。T060803 和 T060806 样品采样期间的后向轨迹显示气团来自海洋大气 (图 4-3B), 基本没有受到人为源的影响。T060825 样品采集期间气团虽来自北方, 但在到达青岛前

在海上传输了近 12h，且采样期间的间歇性小雨也起到了一定的湿清除作用，因此这些样品中有机氮的两种浓度均达到最低值；有机氮在单位质量颗粒物上的浓度较高，但在大气中的浓度相对较小出现在 T060506 样品中。该样品采集期间的后向轨迹显示气团起源自日本，经过海上长距离的迁移到达青岛（图 4-3C），较大的颗粒物在迁移过程中逐渐沉降，而较轻质量的细粒子使得有机氮在颗粒物中的浓度相对较高；有机氮在大气中的浓度较高但在单位质量颗粒物上的浓度相对较小出现在 T060428、T060520、T060523 和 T061104 样品中。这些样品的后向轨迹显示气团多来自北方，途经蒙古、锡林郭勒盟迁移到青岛（图 4-3D），且样品采集期间风速较高，如 T061104 样品采集期间风速达 $11.3\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ，较快的风速带来了更多的地表扬尘，该样品颗粒物的质量浓度为 $234.19\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，在所有采集的样品中为最高值，较粗的土壤颗粒使得有机氮在颗粒物中的浓度较低，但沙尘期间高浓度的颗粒物也携带了一定量的污染物，因此有机氮在大气中的浓度相对较高。

与青岛大气气溶胶（均值 $256\text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ ， $1207\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ）相比较，千里岩气溶胶中总溶解有机氮在单位体积大气中的浓度降低了约 57%，但有机氮在单位质量颗粒物中的浓度仅降低了不到 10%。这一结果反映了随气溶胶迁移的陆源物质在从源地向海上输运的过程中不断通过重力沉降、湿沉降等作用而被清除，从而使得海岛气溶胶中有机氮的浓度较之近岸有明显降低。又由于在迁移的过程中较重的粗粒子气溶胶被更快的清除，而较轻的细粒子气溶胶可以迁移更远的距离，因此，海岛气溶胶中相对较轻的细粒子使得有机氮在单位质量颗粒物中的浓度相对较高。总体上即表现为有机氮在单位体积大气中的浓度明显降低，而在颗粒物中的浓度降低不明显。

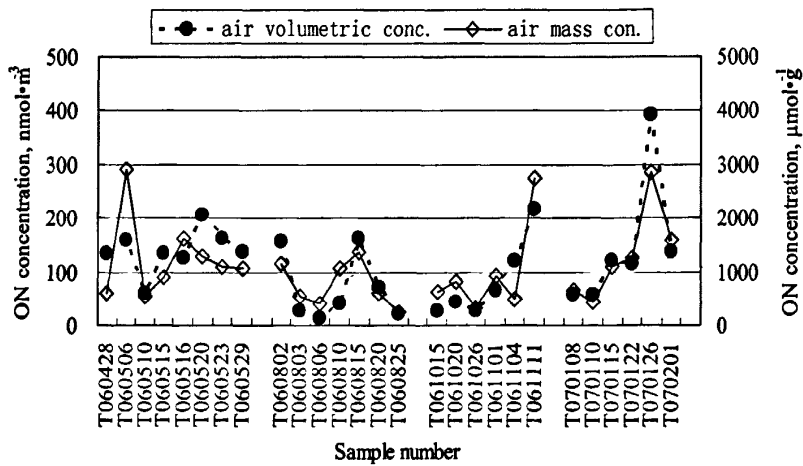


图 4-2 千里岩气溶胶中水溶性有机氮在单位体积大气中 ($\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$) 和单位质量颗粒物上 ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$) 的浓度分布

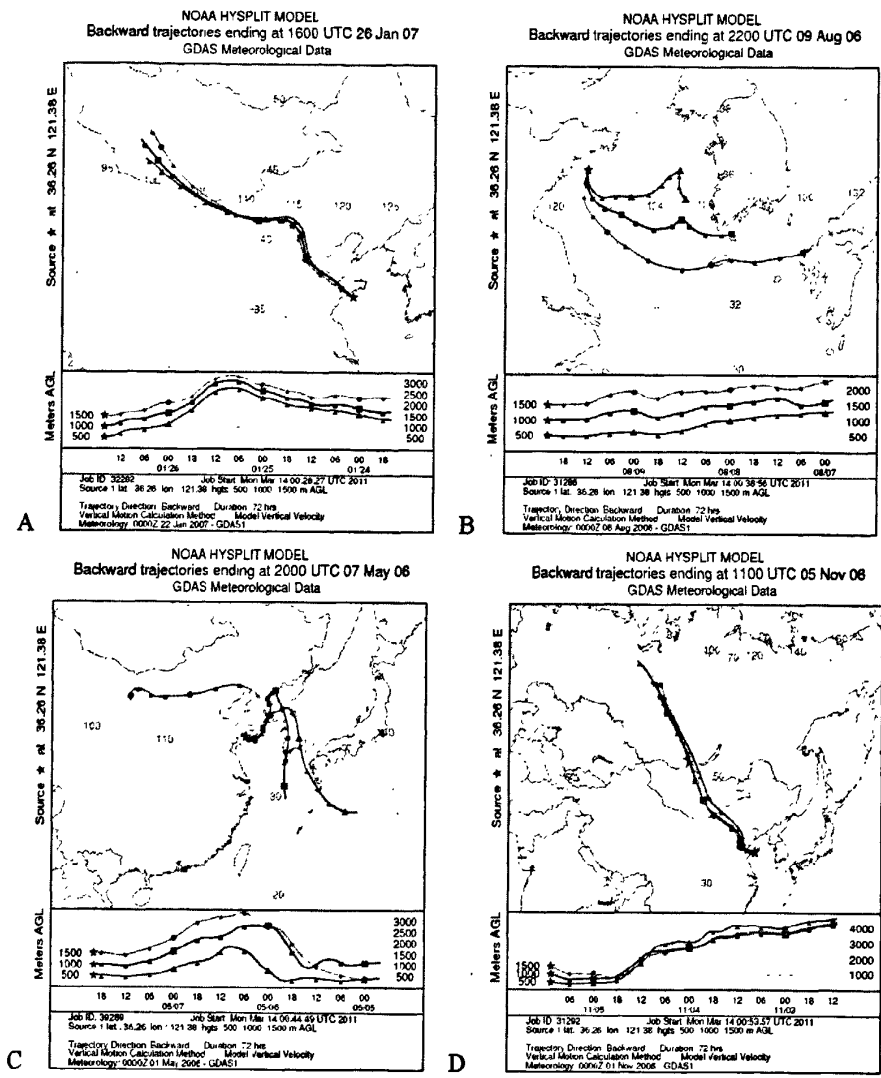


图 4-3 样品采集期间气团的 72h 后向轨迹

- A 有机氮在大气中和颗粒物中的浓度均最大 (T070126); B 有机氮在大气中和颗粒物中的浓度均最小 (T060806); C 有机氮在颗粒物中浓度较大, 在大气中的浓度相对较小 (T060506); D 有机氮在颗粒物中浓度较小, 在大气中的浓度相对较大 (T081104)

(<http://www.arl.noaa.gov/ready/traj4a.html>)

4.3.2 千里岩气溶胶中有机氮浓度的季节变化及其对总氮的贡献

千里岩大气气溶胶中有机氮浓度的变化范围较大, 在单位体积大气中的浓度变化因子为 28, 在单位质量颗粒物中的变化因子为 12 (图 4-2), 即使在同一季节, 有机氮浓度也有较大的变化, 但总体而言仍然具有一定的季节变化趋势 (图 4-4)。即冬、春季节的浓度较高, 平均分别为 $147 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ($1318 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)、 $140 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ($1259 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$), 夏、秋季的较低, 分别为 $71 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ($775 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)、 $84 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ($995 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)。冬季千里岩因受冬季季风控制, 北风和西北风带来

了大量陆源污染物质,加之冬季采暖的缘故,燃料燃烧释放了大量的氮污染物质,使得有机氮在大气中的浓度增高。春季有机氮在颗粒物中的浓度略低于冬季,这是由于春季浮尘、沙尘天气较多,使得较重的粗粒子矿物气溶胶增多的缘故。夏季因受夏季季风的影响,盛行的南风、东南风带来了大量的海洋暖湿空气,人为污染的影响减少,同时夏季也是降雨较多的月份,因此夏季大气气溶胶中有机氮在大气中和颗粒物中的浓度均最低。千里岩气溶胶中有机氮浓度的季节变化趋势与青岛的季节变化一致。但就有机氮浓度而言,千里岩气溶胶在冬、春季明显低于青岛气溶胶,而在夏季基本与青岛的相当。这一结果表明夏季青岛和千里岩气溶胶中有机氮的浓度基本反映了海洋背景大气特征。

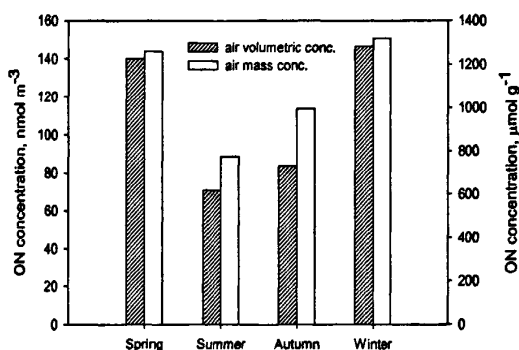


图 4-4 千里岩气溶胶中有机氮浓度的季节变化

千里岩大气气溶胶中有机氮对总氮的贡献为 5.7%~57.1% (图 4-5), 中值为 20.3%。其中 T061111 样品中有机氮对总氮的贡献最大, 气象数据显示该样品采集期间出现烟霾天气。由于烟、霾天气时大气中积聚了大量的 NO_x 、 NH_3 、有机碳氢化合物以及硫酸铵粒子等有机氮前体, 这些人为污染物可通过气粒转化过程生成质量轻的二次有机气溶胶 (Wang et al., 2006; Tan et al., 2009; Chan and Yao, 2008; Galloway et al., 2009), 不仅使得气溶胶中有机氮的浓度增加, 有机氮对总氮的贡献也有升高。这一结果与青岛气溶胶中有机氮的分析结果一致 (见 3.3.3 节)。2006~2007 年观测期间, 千里岩气溶胶中有机氮对总氮的贡献没有明显的季节变化趋势, 除春季较低、平均约为 17% 外, 其他季节基本相当, 为 24%~26%。总体而言, 千里岩气溶胶中有机氮对总氮贡献的平均值为 $22.8 \pm 12.9\%$, 与青岛的结果基本一致 ($23.7 \pm 16.5\%$), 与世界其他地区 $25.4 \pm 13.8\%$ 的平均值也基本相当 (见 1.2.1 节)。但有机氮的平均浓度 ($111 \pm 81 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$) 明显高于在东地中海 Erdemli 的 $29 \pm 42 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ (Mace et al., 2003c) 和夏威夷污染大气中的 $28.8 \pm 25 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ (Cornell et al., 2001)。与西北太平洋的 $16 \pm 19 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ (Nakamura et al., 2006) 和青岛的 $256 \pm 303 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 相比, 千里岩气溶胶中有机氮的浓度介于二者之间, 表明在从源地到海上的传输过程中气溶胶中有机氮浓度不断递减。

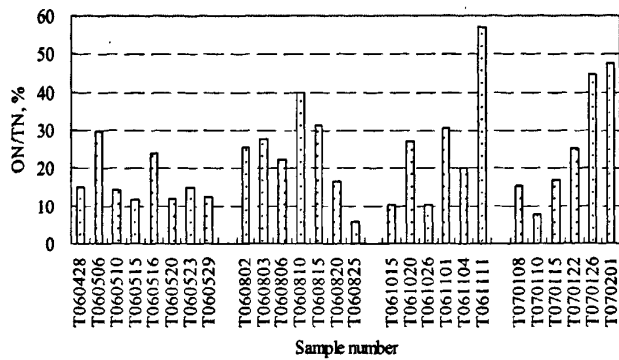


图 4-5 千里岩大气气溶胶中有机氮对总氮的贡献

4.3.3 不同天气状况对千里岩气溶胶中有机氮浓度的影响

利用中国气象局 MICAPS 天气图资料，将气溶胶样品按采样期间的天气状况分类。在采集的 27 个样品中有 7 个样品受到雾天的影响，2 个样品受到烟霾天气的影响，还有 3 个样品采集期间有降雨。因此将样品大致分为受烟霾、雾天、晴天和降雨影响 4 类。

图 4-6 给出了不同天气状况下千里岩气溶胶中有机氮的浓度变化。可以看出，与晴天样品相比，受降雨影响的大气气溶胶中有机氮浓度降低了 38%，受烟霾影响的气溶胶中有机氮浓度升高了 52%，但雾天时气溶胶中有机氮浓度与晴天时的相当。与青岛烟霾天气下气溶胶中有机氮浓度较之晴天升高 200%、雾天时升高 100%、降雨时降低 62%相比，千里岩气溶胶受不同天气影响的变化幅度明显小于青岛。这可以解释为千里岩位于黄海中部西海岸，京、津、青岛等城市的下风向上，岛上的污染主要来自这些地区陆源污染物质的远距离输送。在烟霾、雾天时，大气稳定度较高，污染物聚集不易扩散，这使得青岛大气中污染物浓度累积，气溶胶中有机氮的浓度大幅度升高，但青岛高浓度污染物在稳定的大气中不易扩散到千里岩岛，因此千里岩气溶胶中有机氮的升幅明显小于青岛。

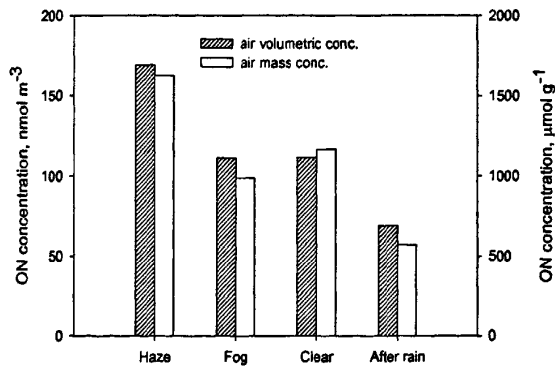


图 4-6 不同天气状况下气溶胶中有机氮浓度的变化

4.3.4 千里岩气溶胶中有机氮与其他化学组分之间关系

千里岩大气气溶胶中有机氮与 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Cl^- 和 Ca^{2+} 之间存在一定的相关关系（表 4-2）。其中 NO_3^- 主要来自化石燃料的燃烧， K^+ 主要来自生物质燃烧（Gabriel et al, 2002; Kocak et al, 2004）， NH_4^+ 来自化肥的使用和动物的释放（Zhao et al, 1994）， Ca^{2+} 既可以来自基建工地（如 CaSO_4 ）也可以来自地壳风化（如 CaCO_3 ）（Wang et al, 2006）， Cl^- 可来自海盐气溶胶（Lee et al, 2000）也可以来自燃烧过程、特别是燃煤（王珉, 2000）。有机氮与 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 K^+ 之间的相关关系表明千里岩气溶胶中有机氮主要来自化石燃料和生物质的燃烧，以及农业活动的释放。与 Ca^{2+} 之间存在的相关关系表明土壤扬尘也可以对大气中的有机氮有一定的贡献。有机氮与 Cl^- 之间存在相关关系，但与海盐源的 Na^+ 不存在相关关系，表明大气有机氮主要来自燃烧过程的贡献，海盐气溶胶的贡献很小。

相似的，青岛气溶胶中有机氮与 NO_3^- 和 NH_4^+ 也存在相关关系（见 3.3.5 节），东地中海近岸气溶胶中有机氮与 NO_3^- 存在相关关系（Mace et al., 2003），东中国海大气气溶胶中有机氮与 NH_4^+ 之间具有显著相关关系（Nakamura et al., 2006），中国 15 座城市和世界其它 37 个地区雨水中的有机氮与 NO_3^- 和 NH_4^+ 之间都有一定的相关关系（Zhang Y. et al., 2008）。这些结果表明了大气有机氮主要来自于人为源，并可能经历了与 NO_3^- 和 NH_4^+ 相似的气-粒转化过程。Mace 等（2003）在研究东地中海近岸气溶胶时发现有机氮除与 NO_3^- 存在相关关系外，还与 Ca^{2+} 和 K^+ 存在相关关系，指出地表扬尘和生物质燃烧也是气溶胶中有机氮的源。这与千里岩气溶胶中有机氮的分析结果一致。总之，千里岩气溶胶中有机氮主要来自化石燃料和生物质的燃烧、农业活动等人为排放以及地表扬尘的贡献。

表 4-2 千里岩气溶胶中有机氮与其他组分的相关关系

	ON	NO_3^-	NH_4^+	SO_4^{2-}	K^+	Na+	Cl^-	Mg^{2+}	Ca^{2+}
ON	1								
NO_3^-	.433*	1							
NH_4^+	.424*	.894**	1						
SO_4^{2-}	0.359	.715**	.893**	1					
K^+	.516**	.532**	.587**	.710**	1				
Na+	0.083	-0.255	-0.297	-0.021	0.274	1			
Cl^-	.502**	0.239	0.101	0.050	0.380	.514**	1		
Mg^{2+}	0.312	-0.104	-0.245	-0.128	0.369	.747**	.730**	1	
Ca^{2+}	.419*	0.370	0.130	0.180	.579**	.464*	.688**	.741**	1

n=27, *为 $p<0.05$, ** $p<0.01$

4.4 千里岩大气气溶胶中氨基酸的组成和分布

4.4.1 千里岩大气气溶胶中氨基化合物的浓度和组成

4.4.1.1 游离态氨基化合物的浓度和组成

千里岩大气气溶胶中游离氨基化合物(FAC)的浓度为 $0.21\sim 4.06\text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$,平均浓度为 $0.99\text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ (表4-3)。高于西北太平洋($1.5\sim 30.8\text{ pmolN}\cdot\text{m}^{-3}$; Matsumoto et al., 2005)、地中海东部($0.37\text{ nmolN}\cdot\text{m}^{-3}$; Mace et al., 2003c)和加利福尼亚北部大气气溶胶中FAC的浓度($\sim 0.43\text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$; Zhang and Anastasio, 2003)。但低于美国墨西哥湾气溶胶中FAC的浓度($\sim 2.18\text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$) (Mopper and Zika, 1987)。FAC的浓度范围与加拿大气溶胶中的浓度范围($0.004\sim 6.7\text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$)基本一致(Gorzelska et al., 1994)。与青岛大气气溶胶相比较(FAC浓度为 $2.75\text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$, 颗粒物质量浓度为 $270.6\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$),千里岩气溶胶中FAC的浓度降低了约64%,大气颗粒物的质量浓度也降低了61%,显示了大气气溶胶在从近岸向海上输运的过程中通过重力沉降、湿沉降等作用而被不断清除。

在FAC中,MA是最主要的氨基酸,平均浓度为 $0.34\pm 0.38\text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ (表4-3),对总FAC的贡献为 $35.4\pm 19.1\%$ (图4-7A)。Arg也是比较重要的氨基化合物,平均浓度为 $0.17\pm 0.18\text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$,对总FAC的贡献为 $23.2\pm 14.5\%$ 。Gly、Ser、Ala和Thr对气溶胶中的FAC也有一定的贡献,分别为 $9.4\pm 3.1\%$ 、 $5.9\pm 3.1\%$ 、 $5.9\pm 3.2\%$ 和 $5.6\pm 4.4\%$ 。但EA和Phe是FAC中含量最低的组分,对FAC的贡献均小于1%,Glu、His、Tyr、Met和MetSO也是贡献较小的组分,仅为1.1%~1.9%。千里岩气溶胶中FAC组成与青岛的基本相似,即MA、Arg、Gly、Ser、Ala和Thr为最主要的氨基化合物,对总FAC的贡献超过80%。所不同的是青岛气溶胶中Arg的相对贡献为37.2%高于MA的16.9%。千里岩和青岛气溶胶FAC组成上的这种差异可能是因为气溶胶中MA和Arg在迁移过程中被清除的速率不同。大气中MA来自饲养场的动物排放、垃圾焚烧、污水处理和汽车尾气(Schade and Crutzen, 1995; Leach et al., 1999; Cadle and Mulawa, 1980),由其来源推测MA多与二次生成的气溶胶有关,可能主要存在于细颗粒上。Arg是尿素循环过程中的降解产物(Scheller, 2001; Mace, 2003c),气溶胶中的Arg与农业生产和畜牧业以及土壤颗粒物携带的尿素有关,由其来源推测Arg多与一次生成的粗颗粒有关,可能主要存在于粗颗粒上。由于在迁移的过程中较重的粗粒子气溶胶被更快的清除,而较轻的细粒子气溶胶可以迁移更远的距离,因此,气溶胶中Arg的清除速率快于MA,从而使得千里岩气溶胶中MA的相对贡献增大。

对千里岩大气气溶胶中蛋白质型(可用于蛋白质生物合成中的氨基酸)及非蛋白质型(如胺和鸟氨酸)氨基化合物的相对贡献进行了比较(表4-4),可以

看出蛋白质型氨基化合物在总 FAC 中所占比例约为 60%，低于青岛气溶胶中的 80%。这可能是由于蛋白质型氨基化合物的主要来源是生物碎屑，多以粗粒子的形式存在，而非蛋白类氨基化合物中最主要的是甲胺，由其来源推测可能多以细粒子的形式存在而能被远距离传输。大气气溶胶在从青岛向海上迁移的过程中浓度不断递减，但蛋白质型氨基化合物的清除速率更快，所以，在千里岩海岛上观测到非蛋白类氨基化合物的相对贡献比青岛近岸的大。

表4-3 千里岩大气气溶胶中游离态、结合态氨基化合物的平均浓度

	游离态氨基化合物 (nmol·m ⁻³)				结合态氨基化合物 (nmol·m ⁻³)			
	平均值	最小值	中间值	最大值	平均值	最小值	中间值	最大值
蛋白质型								
天冬氨酸	0.035	0.005	0.020	0.230	0.554	0.011	0.359	3.554
谷氨酸	0.017	0.003	0.013	0.080	0.502	0.002	0.287	4.031
丝氨酸	0.064	0.004	0.043	0.427	0.926	0.002	0.493	4.133
组氨酸	0.009	n.a.	0.009	0.034	0.029	n.a.	0.001	0.322
甘氨酸	0.122	0.011	0.055	1.335	0.797	n.a.	0.555	3.489
苏氨酸	0.072	n.a.	0.041	0.560	0.269	n.a.	0.106	0.948
精氨酸	0.172	0.020	0.085	0.824	1.875	0.008	0.683	19.994
丙氨酸	0.057	0.007	0.038	0.305	0.659	0.075	0.388	3.169
酪氨酸	0.015	n.a.	0.012	0.085	0.187	0.002	0.084	0.592
蛋氨酸	0.014	n.a.	0.001	0.267	0.142	n.a.	0.007	1.296
苯丙氨酸	0.005	0.001	0.004	0.033	0.105	n.a.	0.046	0.830
非蛋白质型								
蛋氨酸亚砷	0.010	n.a.	0.008	0.029	0.210	n.a.	0.049	1.265
甲胺	0.337	0.040	0.220	1.971	0.777	0.090	0.683	2.284
鸟氨酸	0.040	n.a.	0.025	0.309	0.457	n.a.	0.482	1.338
乙胺	0.001	n.a.	0.001	0.009	0.252	n.a.	0.158	1.237
总氨基化合物	0.990	0.205	0.797	4.055	7.741	1.256	6.317	30.787

注: n.a.代表未检出

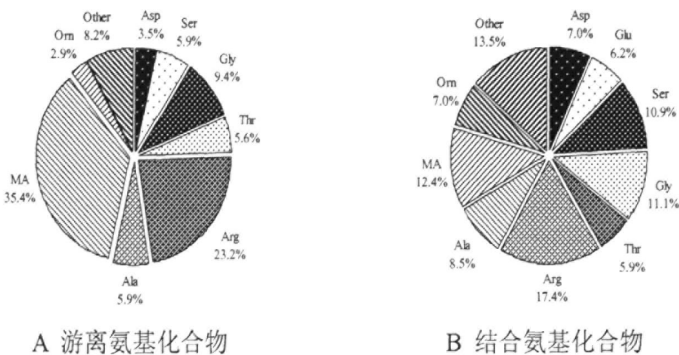


图 4-7 千里岩大气气溶胶中氨基化合物的组成

图中“Other”对游离态氨基化合物指 Glu (1.9%)、His (1.2%)、Tyr (1.9%)、Met (1.3%)、

Phe (0.6%)、MetSO (1.1%)、EA (0.1%); 对结合态氨基化合物指 His (3.2%)、Tyr (3.9%)、Met (1.7%)、Phe (1.2%)、MetSO (3.2%)、EA (0.4%)。

表 4-4 千里岩大气气溶胶中蛋白质类和非蛋白质类氨基化合物的浓度及贡献

	氨基化合物的浓度, $\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$			氨基化合物对 FAC 或 CAC 的贡献, %	
	蛋白质型	非蛋白质型	总浓度	蛋白质型	非蛋白质型
游离态氨基化合物 (FAC)					
最大值	2.91	2.04	4.05	86.5	82.0
最小值	0.13	0.04	0.20	18.0	13.5
中间值	0.39	0.25	0.80	65.8	34.2
平均值	0.60	0.39	0.99	60.4	39.6
偏差	0.60	0.42	0.84	18.6	18.6
结合态氨基化合物 (CAC)					
最大值	27.91	3.42	30.79	96.2	47.2
最小值	1.06	0.14	1.26	52.8	3.8
中间值	4.72	1.48	6.32	78.2	21.8
平均值	6.27	1.47	7.74	77.0	23.0
偏差	5.87	0.87	6.34	12.4	12.4

4.4.1.2 结合态氨基化合物的浓度和组成

千里岩大气气溶胶中结合态氨基化合物(CAC)的浓度为 $1.3\sim 30.8 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均为 $7.74\pm 6.34 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$, 约为 FAC 浓度的 8 倍(表 4-3)。这一结果略低于青岛的平均浓度 ($8.33\pm 2.84 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$), 但远高于 Wedyan 和 Preston (2008) 报道的大西洋气溶胶中 CAC 的浓度 ($0.1\pm 0.03 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$), 也高于 Zhang Q 等(2003) 报道的美国加利福尼亚北部 $\text{PM}_{2.5}$ 中 CAC 的浓度 ($2.05\pm 0.73 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$)。千里岩气溶胶中 FAC/CAC 的比值为 0.13, 与美国加利福尼亚 $\text{PM}_{2.5}$ 中的 0.13~0.16 基本一致 (Zhang Q. et al., 2003), 但低于青岛的 0.33。Zhang Q.等 (2003) 曾假设气溶胶在大气中的停留时间和蛋白质水解之间存在着正相关关系, 由此提出可根据 FAC/CAC 的比值大小判断颗粒物在大气中停留时间的长短。千里岩气溶胶中 FAC/CAC 的比值并没有如期望的那样高于青岛, 这可能是由于 FAC 在大气传输过程中的降解速度较快, 也可能是由于中国近海气溶胶中的 FAC 可能多来自于直接的排放, 传输过程中 CAC 通过酶或光催化水解的释放不是 FAC 的主要来源。

与 FAC 相似, 在 CAC 中, Arg 和 MA 是最主要的氨基酸, 平均浓度分别为 $1.88\pm 4.02 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $0.78\pm 0.51 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ (表 4-3), 对总 CAC 的贡献分别为 $17.4\pm 19.0\%$ 和 $12.4\pm 7.8\%$ (图 4-7B)。Gly、Ser、Ala 和 Thr 对总 CAC 也有一定的贡献, 分别为 $11.1\pm 8.2\%$ 、 $10.9\pm 6.4\%$ 、 $8.5\pm 4.4\%$ 和 $5.9\pm 8.2\%$ 。Asp、Glu 和 Orn 也是比较重要的 CAC, 其贡献分别为 $7.0\pm 5.7\%$ 、 $6.2\pm 4.7\%$ 和 $7.0\pm 6.2\%$ 。与 FAC

相比, CAC 中各种主要氨基化合物的贡献更趋平均。千里岩气溶胶中 CAC 的组成和分布趋势与青岛的基本一致(见 3.4.1.2 节)。

进一步比较千里岩大气气溶胶中蛋白质型及非蛋白质型氨基化合物的相对贡献, 发现蛋白质型氨基化合物对总 CAC 的贡献为 $77.0 \pm 12.4\%$ (表 4-4), 高于 FAC 中蛋白质型氨基化合物 60% 的相对贡献, 与青岛气溶胶中蛋白质型 CAC 81% 的贡献相似。这表明 CAC 大部分是以蛋白组分的形式存在。

4.4.2 千里岩大气气溶胶中氨基化合物的季节变化

4.4.2.1 游离态氨基化合物的季节变化

2006 至 2007 年观测期间, 千里岩气溶胶中 FAC 浓度最大变化因子约为 20, 最大浓度出现在 T060802 和 T060520 样品中(图 4-8), 分析这两个样品采集期间的后向轨迹, 发现气团均来自工农业活动较为发达的华东地区。由前面 3.4.3.1 节的讨论可知, 气团的来源不同影响气溶胶中 FAC 的浓度分布, 受南方源影响的气溶胶中 FAC 的浓度显著高于受北方源和海洋源影响的样品。因此, 气团的来源可能是造成这两个样品中 FAC 高浓度的主要因素。另外, 氨基化合物是一类具有较强吸湿性的化合物(Saxena et al., 1996), 因此潮湿的空气易于 FAC 在颗粒物表面积聚。这两个样品采集期间的湿度分别为 92% 和 89% (表 4-1), 对样品中 FAC 的高浓度可能也有一定的贡献。FAC 浓度的最小值出现在 T060506、T061015 和 T070110 等样品中, 这些样品采集期间多来自清洁的大气, 如 T060506 和 T061015 主要受到海洋气团的影响, 而 T070110 样品采集期间气团起源自蒙古, 经高空输运到青岛, 人为污染的影响较小。平均而言, 千里岩气溶胶中 FAC 浓度以夏季最高, 春季次之, 秋、冬季节最低, 但不同季节 FAC 的浓度变化并没有显著性差异。千里岩气溶胶中 FAC 浓度的季节变化趋势与青岛的基本一致。

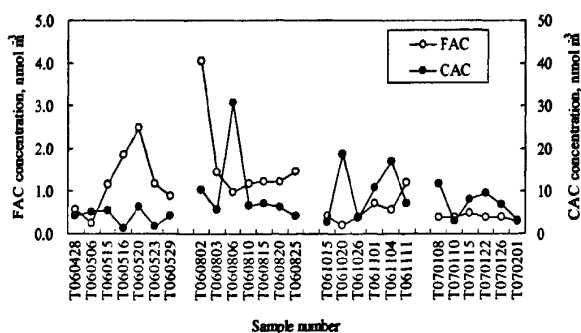


图 4-8 千里岩大气气溶胶中氨基化合物浓度的季节变化

一年四季, 千里岩气溶胶中 FAC 均以 Arg 和 MA 为主导, 对总 FAC 的贡献为 50%~70% (图 4-9)。MA 在冬、春季节对 FAC 的贡献高于夏、秋季节, Arg 的相对贡献则在春、冬季节较低, 而在夏、秋季节较高。夏、秋季节蛋白质类氨

基酸的相对贡献普遍高于冬、春季节，平均而言，夏、秋季节其对 FAC 的贡献超过 70%，春、冬季节为 50% 左右。千里岩气溶胶中 FAC 组成的季节变化趋势与青岛的基本一致。但在青岛，各个季节 Arg 在 FAC 中的相对贡献均超过 MA，而在千里岩，MA 的相对贡献在冬、春季节明显高于 Arg。

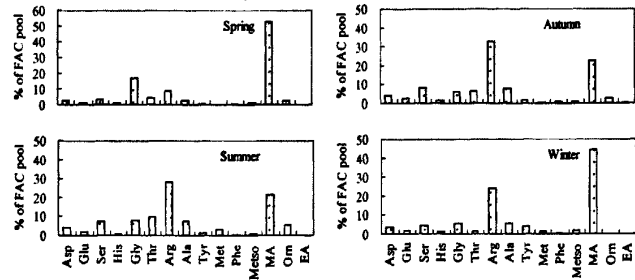


图 4-9 千里岩大气气溶胶中游离态氨基酸化合物组成的季节变化

4.4.2.2 结合态氨基酸化合物的季节变化

千里岩气溶胶中 CAC 浓度最大变化因子约为 25，最高值出现在 T060806、T061020 和 T061114 样品中（图 4-8）。这些样品采集期间气团的后向轨迹显示来自海洋源或北方源，气象数据显示采样期间受到雾、霾天气的影响。但由 3.4.3.2 节的讨论可知，气团来源不同对气溶胶中 CAC 浓度的影响较小。由 3.4.4.2 节的讨论可知，除沙尘天气时气溶胶中 CAC 浓度显著升高外，其他天气条件、如烟霾、雾天时，CAC 浓度差别不大。T061114 样品中颗粒物的质量浓度在所采集的全部样品中最高，为 $243.19 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，其 CAC 浓度的高值可以解释为这些颗粒物携带的孢子、细菌和生物有机碎屑，以及携带的腐殖质类物质增加了该气溶胶中 CAC 浓度。但 T060806 和 T061020 样品中 CAC 的高浓度尚无法解释。这也表明了影响气溶胶中氨基酸化合物浓度的因素复杂。平均而言，千里岩气溶胶中 CAC 浓度以夏、秋季较高，冬、春季较低，但不同季节 CAC 的浓度变化并没有显著性差异。与青岛气溶胶中 CAC 浓度在春季最高不同，千里岩气溶胶中 CAC 浓度较低，其他三个季节的变化趋势二者基本一致。

千里岩气溶胶中 CAC 的组成在不同季节差别明显，冬季 Arg、MA 和 Gly、是最主要的氨基酸化合物，对 CAC 的平均贡献分别约为 23%、17% 和 12%（图 4-10）。春季 Arg 和 Gly 的贡献明显低于冬季，分别为 13% 和 7%，MA 的贡献略低于冬季，为 13%，而其它构成蛋白质的基本氨基酸，如 Ser、Ala、Try 和 Thr 等的贡献增大，约为 10% 左右。夏季 Arg 的贡献增大，为 27%，一些构成蛋白质的基本氨基酸、如 Asp、Ser、Ala 和 Gly 等的贡献也增大，但 MA 的贡献明显低于冬、春季节，为 9%。秋季 Gly、Ser、Ala 和 MA 是最主要的 CAC，其贡献为 10%~18%。与 FAC 的组成相似，CAC 中蛋白质类氨基酸的相对贡献在夏、秋季节普遍高于冬、春季节，平均而言，夏、秋季其对 CAC 的贡献超过 80%，春、冬季一般为

70% 左右。千里岩气溶胶中 CAC 组成的季节变化趋势与青岛的基本一致,但在不同季节各种氨基化合物的相对贡献较之青岛更趋于平均。

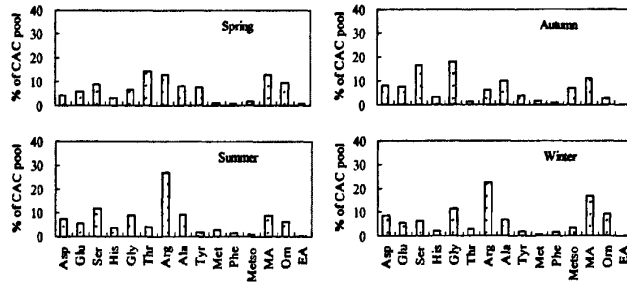


图 4-10 千里岩大气气溶胶中结合态氨基化合物组成的季节变化

4.4.3 千里岩气溶胶中游离态氨基化合物与其他化学组分的关系

千里岩大气气溶胶中 MA 与 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 之间存在一定的相关关系,与一些构成蛋白质的基本氨基酸、如 Asp、Ser、Ala、Thr 和 Gly 等不存在相关关系(表 4-5)。这一结果与已知大气中 MA 的来源相吻合,已有的研究显示饲养场的动物排放、垃圾焚烧、污水处理和汽车尾气都可以向大气释放甲胺(Schade and Crutzen, 1995; Leach et al., 1999; Cadle and Mulawa, 1980)。这种相关关系表明了千里岩气溶胶中 MA 主要来自人为源的贡献。Arg 与 Asp、Ser、Ala 和 Thr 等存在相关关系,Arg 与这些氨基酸的相关关系非常容易理解,因为它们都是构成蛋白质的基本氨基酸。Arg 还与 Orn、尿素(Urea, 见 4.5 节)和 NH_4^+ 存在相关关系。Arg 是尿素循环过程中的中间产物(Scheller, 2001; Mace, 2003c),Orn 是尿素循环过程中 Arg 的一种代谢产物(Armstrong, 1989), NH_4^+ 是农业活动释放的 NH_3 在大气中经过气-粒转化过程生成的。Arg 与 Orn、尿素和 NH_4^+ 的这种相关关系表明了千里岩气溶胶中的 Arg 与农业生产和畜牧业以及土壤颗粒物携带的尿素有关。Asp、Ser、Ala、Thr 和 Orn 之间均存在相关关系,这是因为它们都是构成蛋白质的基本氨基酸。但 Gly 也是构成蛋白质的氨基酸,却与其他氨基酸不存在相关关系,与气溶胶中其他的化学组分也不存在相关关系。Kuznetsova 等(2005)在研究地中海气溶胶中蛋白质类物质分布特征时,通过主成分分析发现 Gly 与 Asp、Ser、Ala、Thr、Glu 和 Arg 不在同一组。这表明气溶胶中 Gly 的来源或在大气中的性质与这些氨基酸有较大的差别。

千里岩大气气溶胶中各种游离氨基化合物和 ON 之间均不存在相关关系(表 4-5)。青岛大气气溶胶中 FAC、CAC 和 ON 之间也不存在相关关系(见 3.4.6 节)。Zhang Q. 等(2002)和 Mace 等(2003c)在研究加利福尼亚 $\text{PM}_{2.5}$ 和东地中海气溶胶时发现,总溶解氨基化合物和溶解有机氮之间也不存在相关关系。这些结果表明了气溶胶中氨基化合物和其他有机氮组分可能具有不同的源或在大气中的寿命不同。

表 4-5 千里岩气溶胶中氨基酸化合物与其他化学组分的相关性分析

	MA	Arg	Gly	Ala	Ser	Thr	Asp	Orn	Urea	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	K ⁺	Na ⁺	Cl ⁻	Mg ²⁺	Ca ²⁺	ON
MA	1																	
Arg	0.082	1																
Gly	0.097	0.033	1															
Ala	0.213	.810**	0.172	1														
Ser	0.271	.793**	0.222	.936**	1													
Thr	0.286	.809**	0.227	.919**	.957**	1												
Asp	0.257	.831**	0.163	.887**	.933**	.923**	1											
Orn	0.329	.784**	0.298	.912**	.974**	.942**	.901**	1										
Urea	0.284	-.453*	0.170	-0.351	-0.294	-0.238	-0.194	-0.262	1									
NH ₄ ⁺	.694**	-.405*	0.059	-0.321	-0.247	-0.198	-0.165	-0.174	.638**	1								
NO ₃ ⁻	.689**	-.400*	-0.090	-0.336	-0.28	-0.248	-0.202	-0.236	.707**	.894**	1							
SO ₄ ²⁻	.568**	-0.314	0.201	-0.155	-0.082	-0.031	-0.159	0.01	0.349	.893**	.715**	1						
K ⁺	0.253	-0.19	-0.131	-0.272	-0.223	-0.14	-0.183	-0.157	.441*	.587**	.532**	.710**	1					
Na ⁺	-0.169	.413*	0.027	0.334	0.281	0.325	0.221	0.285	-0.320	-0.297	-0.255	-0.021	0.274	1				
Cl ⁻	-0.07	-0.249	-0.156	-0.196	-0.139	-0.175	-0.192	-0.154	0.096	0.101	0.239	0.050	0.380	.514**	1			
Mg ²⁺	-0.292	0.029	-0.199	-0.052	-0.051	-0.051	-0.126	-0.087	-0.022	-0.245	-0.104	-0.128	0.369	.747**	.730**	1		
Ca ²⁺	-0.056	-0.114	-0.274	-0.220	-0.200	-0.185	-0.228	-0.232	0.336	0.130	0.370	0.180	.579**	.464*	.688**	.741**	1	
ON	0.305	-0.238	0.062	-0.059	0.043	0.017	-0.048	0.080	.400*	.424*	.433*	0.359	.516**	0.083	.502**	0.312	.419*	1

n=27, *为 p<0.05, **p<0.01

4.4.4 千里岩气溶胶中总溶解态氨基化合物对溶解有机氮的贡献

2006 至 2007 年观测期间, 千里岩大气气溶胶中总溶解态氨基化合物 (TAC) 的平均浓度为 $8.7 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$, 对总溶解有机氮的贡献为 1.7%~51.0%, 中值为 7.8%, 平均值为 12.4% (图 4-11A)。与青岛气溶胶相比较, 尽管 TAC 的浓度低于青岛 ($11.1 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$), 但 TAC 对 ON 的贡献高于青岛 (7.5%)。TAC/ON 的季节变化显示高值出现在夏、秋季节, 平均分别为 21% 和 18%, 低值出现在冬、春季节, 为 5% 左右, 与青岛的季节变化趋势一致。气溶胶中 TAC 对 ON 的相对贡献一般随 ON 浓度的升高而降低 (图 4-11B), 例如在采集的 T060803 样品中, ON 的浓度较低, 而 TAC 对 ON 的贡献较高, 为 26%, 在采集的 T070126 样品中 ON 的浓度较高, 而 TAC 对 ON 的贡献仅为 1.8%, 但这两个样品中 TAC 的浓度基本相当, 这表明其他形式有机氮对千里岩气溶胶中 ON 有重要影响。TAC 对 ON 的贡献与气溶胶中 ON 浓度之间的这种关系也存在于青岛和加利福尼亚北部气溶胶中 (Zhang Q et al., 2002)。

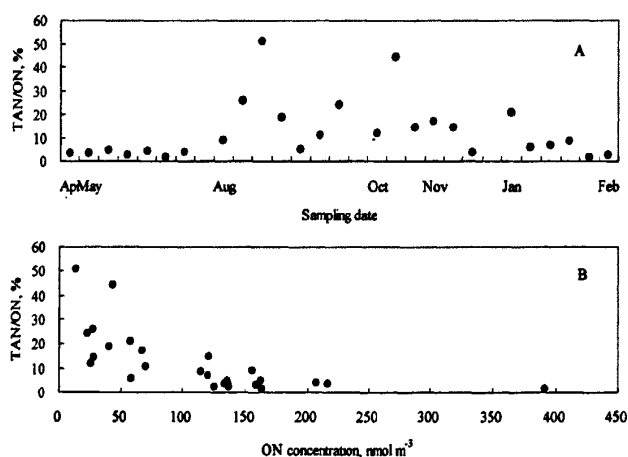


图 4-11 千里岩大气气溶胶中氨基化合物对总溶解有机氮的贡献

4.5 千里岩大气气溶胶中尿素氮对有机氮的贡献

4.5.1 气溶胶中尿素氮的浓度分布和季节变化

2006 年 4 月至 2007 年 2 月期间, 千里岩大气气溶胶中尿素氮的浓度范围为 $0.3 \sim 9.9 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ (图 4-12), 中值浓度为 $3.8 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$, 平均浓度为 $4.3 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。尿素氮的浓度最低值出现在 T060803 和 T061015 样品中, 这些样品中 ON 的浓度也很低, 后向轨迹显示这些样品主要受到来自海洋的气团影响 (图 4-13A), 人为活动影响较小, 表现出较明显的海洋背景特征。T061026 采集的样品中, 尿素氮的浓度也很低, 为 $1.33 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$, 有机氮的浓度也很低, 为 $27.9 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$, 该样品采集期间的后向轨迹显示气团起源自蒙古, 经高空输运到青岛 (图 4-13B),

气团与地表污染物混合的机会较少,且采样过程有间歇降雨,对颗粒物有一定的清除作用,从而造成该样品中尿素氮浓度的低值。尿素浓度的最高值出现在 T070126 和 T060520 样品中,这些样品主要受到陆源污染气团的影响, T070126 样品受到来自京津地区污染气团的影响(图 4-13C), T060520 样品则受到华东地区污染气团的影响(图 4-13D)。2006 年 5 月采集的样品中尿素的浓度普遍较高,这可能是 5 月份气温开始升高,生物进入生长繁殖季节,农业肥料的需求也进入旺季,尿素氮的源强增强,加之这段时间多出现沙尘天气,土壤颗粒的再悬浮将更多的尿素带入大气中,从而使得这些样品尿素氮的浓度出现高值。千里岩春季大气颗粒物的质量平均浓度为 $131.5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,明显高于夏、秋季节,即显示了春季扬尘作用的影响。

千里岩气溶胶中尿素氮的浓度明显低于青岛气溶胶(均值 $14.8 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$),与夏威夷瓦胡岛夏季受污染气团影响的气溶胶样品中的浓度相当($4.5 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$, Cornell et al., 2001),但高于未受污染气团影响的样品中的浓度($1.8\pm 1.4 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$),也远高于地中海沿岸春季气溶胶中尿素氮的浓度($0.11\pm 0.13 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$, Mace et al., 2003c)。这些结果表明我国具有较高的尿素源强,气溶胶携带的尿素在从源地向海上迁移的过程中,虽然不断通过重力沉降、湿沉降等作用而被清除,但在近海海域仍然维持了较高的浓度,可能对中国近海海洋生态系统产生一定的影响。

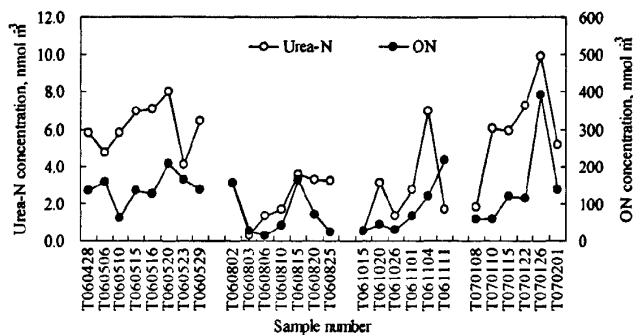


图 4-12 千里岩大气气溶胶中尿素氮的分布

千里岩气溶胶中尿素氮浓度的季节变化趋势明显,春、冬季较高,夏、秋季较低(图 4-12),其平均浓度分别为:春季 $6.1 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 、冬季 $6.0 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 、秋季 $3.2 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 、夏季 $2.4 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 。千里岩尿素氮的这种季节变化趋势与青岛的一致。春季是农作物生长的季节,农业肥料的需求也进入旺季,较高的源强造成春季气溶胶中尿素氮的浓度在四季中最高。冬季尿素氮的浓度较高,可能是因为千里岩受冬季季风控制,北风和西北风带来了大量的风生土壤尘,其携带的尿素使得大气中尿素氮的浓度也较高。夏季青岛因受夏季季风的影响,盛行的南风、

东南风带来了大量的海洋暖湿空气，陆源污染的影响减少，同时夏季也是降雨较多的季节，2006 年夏季采样期间的降雨量为 87.4 mm，远高于春季采样期间的 12.8 mm 和秋季的 10.5 mm，湿清除作用显著，因此夏季大气气溶胶中尿素氮的浓度为全年最低。

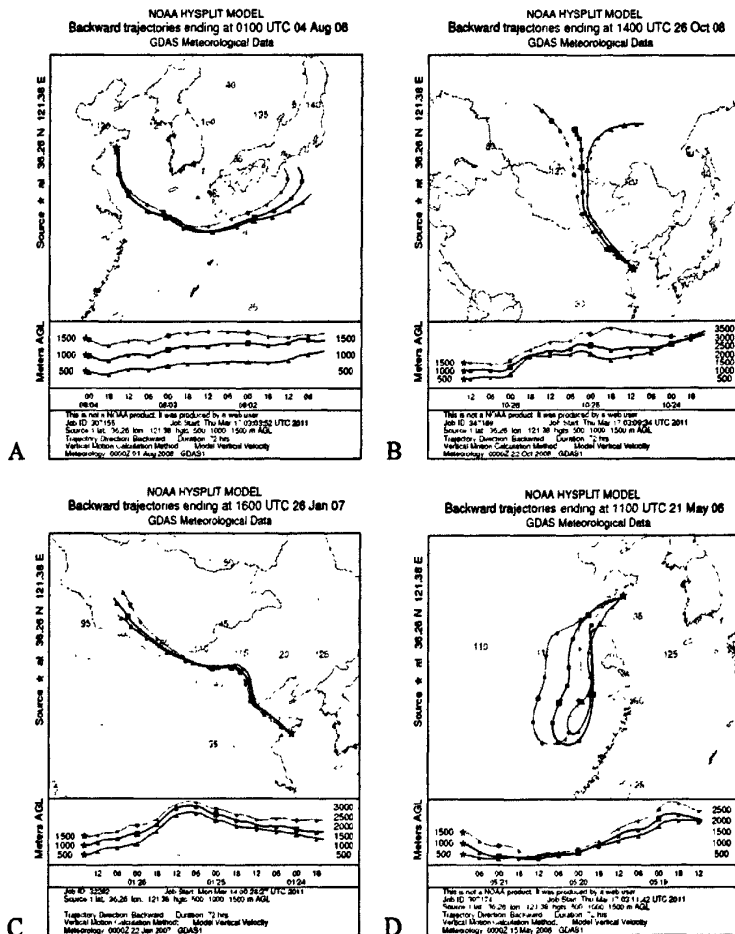


图 4-13 样品采集期间气团的 72h 后向轨迹

A. T060803; B. T061026; C. T070126; D. T060520

(<http://www.arl.noaa.gov/ready/traj4a.html>.)

4.5.2 千里岩气溶胶中尿素氮对总溶解有机氮的贡献

2006~2007 年观测期间，千里岩大气气溶胶中尿素氮对总溶解有机氮的贡献为 0.2%~17.0%，中值为 4.7%，平均值为 $5.3 \pm 3.8\%$ ，低于青岛气溶胶中的 $8.6 \pm 6.2\%$ 。千里岩气溶胶中尿素氮对总溶解有机氮的相对贡献低于青岛，这可能与气溶胶中尿素和溶解有机氮在迁移过程中被清除的速率不同有关。气溶胶中尿素和溶解有机氮的粒径分布明显不同。Cornell 等 (1998) 的研究表明气溶胶中尿素在粗、细粒子上的分布各占 50%。伯绍毅等 (2009) 在研究东中国海气溶胶中的尿素时发现春季 60% 的尿素出现在 $>2.1 \mu\text{m}$ 粗粒子上，冬季这一比例达到

70%。Cornell 等 (2001) 的研究表明夏威夷气溶胶中约 80% 的 ON 出现在 $<1\ \mu\text{m}$ 细粒子上。Nakamura 等 (2006) 在研究西北太平洋气溶胶中的 ON 时发现超过 90% 的 ON 集中在 $<2.5\ \mu\text{m}$ 细粒子上。可见, 气溶胶中 ON 更多的分布在细粒子上, 而尿素则更多的分布在粗粒子上。由于粗粒子气溶胶在迁移的过程中被更快的清除, 而细粒子气溶胶则可以迁移更远的距离, 因此, 气溶胶在从陆地向海上迁移的过程中, 粗粒子上尿素的清除速率快于细粒子上的 ON, 从而使得千里岩气溶胶中尿素氮在 ON 中的相对贡献小于青岛。

2006~2007 年观测期间, 千里岩大气气溶胶中氮组分的相对贡献如图 4-14。在总溶解氮中, 氨氮是最重要的组分, 对总氮的贡献为 51.1%, 硝氮与有机氮的贡献相当, 分别为 26.1% 和 22.8%。在总溶解有机氮中, 尿素氮贡献了 5.3%, 氨基化合物氮贡献了 12.4%, 还有 82.4% 的有机氮尚未被认识。这一结果与青岛的完全一致。

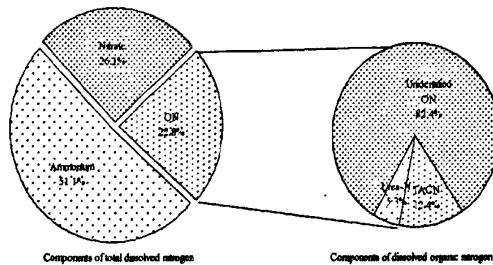


图 4-14 千里岩大气气溶胶中氮组分的贡献

4.6 千里岩雨水中的总溶解有机氮和尿素氮

千里岩雨水中有机氮的浓度为 $2.7\sim49.2\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (图 4-15), 平均为 $18.9\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。除冬季采样期间没有降雨外, 其他季节采集的雨水样品中有机氮的平均浓度没有明显的季节差异。总体而言, 春季略高, 夏季次之, 秋季略低。同一场降雨分为前、中、后不同时段采集时, 降雨初期到后期的样品中有机氮浓度基本呈现递减的趋势, 但 8 月 1 日和 8 月 7 日的降水并不完全符合这一规律。千里岩雨水中有机氮对总氮贡献的变化范围很大, 为 $1.8\%\sim54.7\%$, 平均值为 27.7% 。总体而言, 有机氮对总氮的贡献在夏季较高, 春季较低。千里岩雨水中有机氮浓度与土耳其地中海近岸和东地中海克里特岛的基本相当 (Mace et al., 2003c; Violaki et al. 2010a), 但高于在夏威夷、爱丁堡和佛罗里达采集的雨水样品中的浓度 (Cornell, et al., 1998; Benitez, et al, 2009; Calderon, et al., 2007) (表 4-6)。雨水中有机氮对总氮的贡献与世界其他沿海和海岛地区的平均值 ($29.8\pm20.9\%$, 表 1-3) 基本一致。

千里岩雨水中尿素氮的浓度为 $0.7\sim12.0\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (图 4-15), 平均为 3.9 ± 3.1

$\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。尿素氮浓度的高值常常出现在春季，低值出现在夏季，这与气溶胶样品中尿素氮的季节分布趋势相同。千里岩雨水中尿素氮对总溶解有机氮的贡献为9.3%~36.8%，平均值为20.7%。与世界其他地区相比（表4-6），千里岩雨水中尿素氮浓度高于在土耳其Erdemli采集的雨水中的浓度（Mace et al., 2003c），与新西兰和夏威夷雨水中的浓度相当（Timperley et al., 1985; Cornell, et al., 1998），但低于日本雨水中的浓度（Timperley et al., 1985）。与千里岩气溶胶中尿素的浓度明显高于世界其他地区不同，千里岩雨水中尿素的浓度与很多地区的基本相当，这可能是由于采集的20个雨水样品中有12个采集于大气中尿素浓度较低的夏季，从而使得总体的平均值降低。伯绍毅等（2009）报道冬、春季节东中国海雨水中尿素氮的浓度分别为 $11.4\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $21.4\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，显示了我国高的尿素排放源强对近海海域大气干湿沉降中尿素浓度分布的影响。

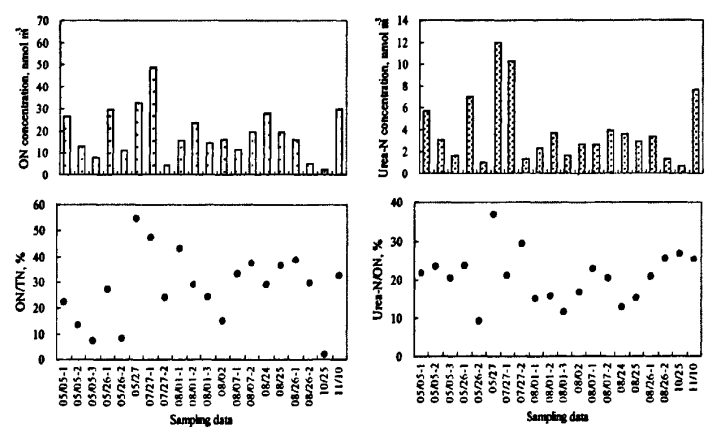


图4-15 千里岩雨水中有机氮、尿素的浓度及对总氮、有机氮的贡献

表 4-6 世界各地雨水中有机氮浓度比较

采样地点	采样时间	ON, $\mu\text{mol L}^{-1}$	ON/TN, %	尿素氮, $\mu\text{mol L}^{-1}$	尿素氮/ON, %	文献
Lewes Delaware	1993.5~1994.1 2	0~26.2	~13			Russell et al., 1998
土耳其地中海 海岸 (Erdemli)	2000.3~2000.5	15.0±31.3	17±30	1.6±1.8	11±29	Mace et al., 2003c
克里特岛	2003~2006	18.6±26.9	22.7			Violaki et al. 2010a
Tampa Bay, 佛 罗里达	2005.7~2005.9	4.7±2.7	8.9±5.8			Calderon, et al., 2007
爱丁堡	2005.6~2007.3	7.2±0.8	47±33			Benitez, et al, 2009
Papeete,Tahiti	1996.11	4.8±1.8		3.1±2.5	>40	Cornell, et al., 1998
UEA,Norwich	1996.11	33±26		3.7±2.5	<10	Cornell, et al., 1998
日本,琵琶湖	夏季			9.4		Timperley et al., 1985
新西兰	1981			4.2		Timperley et al., 1985
千里岩	2007	18.9±11.4	27.7±13.7	3.9±3.1	20.7±6.5	本研究

4.7 小结

(1) 千里岩大气气溶胶中有机氮的浓度为 $14\sim391\text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ ($241\sim2926\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$), 平均值为 $111\text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ ($1088\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$), 明显高于世界其他地区的结果, 但低于青岛气溶胶中有机氮的浓度。有机氮对总氮的贡献与青岛及世界其它地区的平均值相当, 为 $22.8\pm12.9\%$ 。千里岩上风向上京津、青岛等城市高浓度污染物的远距离输送可能是造成其气溶胶中有机氮浓度较高的主要原因。

(2) 与青岛相似, 千里岩大气气溶胶中有机氮浓度的季节变化显示: 冬、春季节较高, 秋、夏季节较低。但有机氮对总氮贡献的季节变化趋势不明显, 除春季较低外, 其他季节基本相似。

(3) 与青岛不同, 在不同天气状况下, 千里岩气溶胶中有机氮浓度的变化幅度较小。与晴天样品相比, 受烟霾影响的气溶胶中有机氮浓度升高了 52% , 受降雨影响的气溶胶中有机氮浓度降低了 38% , 但雾天时气溶胶中有机氮浓度与晴天时的差别不大。烟霾和雾天时, 大气稳定度较高可能是造成千里岩气溶胶中有机氮的升幅明显小于青岛的主要原因。

(4) 千里岩气溶胶中总溶解氨基化合物对总溶解有机氮的贡献为 $1.7\%\sim51.0\%$, 平均值为 12.4% 。氨基化合物主要以结合态的形式存在, 在总溶解氨基化合物中的贡献为 85% 左右。游离态和结合态氨基化合物的浓度变化因子分别为 20 和 25, 平均浓度为 $0.99\pm0.84\text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $7.74\pm6.34\text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 。季节变化显示 FAC 浓度以夏季最高, 春季次之, 秋、冬季节最低, CAC 浓度以夏、秋季较高, 冬、春季较低, 但不同季节 FAC 和 CAC 的浓度变化并没有显著性差异。

(5) 千里岩气溶胶中氨基化合物以蛋白质型为主, 在 FAC 和 CAC 中的贡献分别为 60% 和 80% 。蛋白质型氨基化合物以 Arg、Ala、Gly、Thr 和 Ser 为主, 非蛋白质型氨基化合物以 MA 为主。气溶胶中蛋白质型氨基化合物的相对贡献在夏、秋季节普遍高于冬、春季节。

(6) 相关性分析表明, 气溶胶中有机氮与 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Cl^- 和 Ca^{2+} 之间存在显著正相关关系, 表明千里岩大气有机氮主要来自于人为活动排放及地表扬尘的贡献。MA 与 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 之间存在一定的相关关系, 表明了千里岩气溶胶中 MA 主要来自人为源的贡献。Arg 与 Orn、尿素和 NH_4^+ 存在相关关系, 表明了千里岩气溶胶中的 Arg 与农业生产和畜牧业以及土壤颗粒物携带的尿素有关。各种游离氨基化合物和 ON 之间均不存在相关关系, 表明气溶胶中氨基化合物和其他有机氮组分可能具有不同的源或在大气中的寿命不同。

(7) 千里岩大气气溶胶中尿素氮的浓度为 $0.3\sim9.9\text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均为 $4.3\text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$, 高于世界其他地区未受污染大气的结果, 但低于青岛气溶胶中尿素氮的浓度。季节变化趋势与青岛的一致, 为春、冬季较高, 夏、秋季较低。

(8) 气溶胶中各种氮组分的相对贡献显示, 在总溶解氮中, 氨氮是最重要的组分, 对总氮的贡献为 51.1%, 硝氮与有机氮的贡献相当, 分别为 26.1%和 22.8%。在总溶解有机氮中, 尿素氮贡献了 5.3%, 氨基化合物氮贡献了 12.4%, 还有 82.4%的有机氮尚未被认识。

(9) 千里岩雨水中有机氮的浓度为 $2.7\sim 49.2\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 对总氮的平均贡献为 $27.7\pm 13.7\%$ 。雨水中尿素氮的浓度为 $0.7\sim 12.0\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 对总溶解有机氮的贡献为 $9.3\%\sim 36.8\%$ 。尿素氮浓度的高值常常出现在春季, 低值出现在夏季, 与气溶胶中尿素氮的季节分布趋势相同。

5 中国近海大气气溶胶中氮组分的分布及来源解析

5.1 前言

有机氮是大气气溶胶中重要的氮组分,对大气氮循环和海洋生态系统有重要贡献。已有的研究表明有机氮对总氮的贡献为 12%~64% (Spokes et al., 2000; Cornell et al., 2001; Mace, 2003b; Nakamura, 2006; Benítez, 2009)。在近海水体中的平均贡献为 30%~40% (Duce, 1998)。大气沉降入海的有机氮对海洋生态系统的作用取决于其来源、组成和沉降通量,然而目前对大气有机氮的认识还很不足 (Cornell et al., 2003; Nakamura et al., 2006; Benítez et al., 2009)。

大气中的有机氮来自自然源和人为源。自然源包括陆地的植被释放、地表扬尘和海洋表层的气泡破碎;人为源包括畜牧业、家禽、农业化肥的释放,以及化石燃料和生物质的燃烧。二次有机氮化合物可以通过 NO_x 和 NH_3 与飞灰或其他挥发性有机化合物的气-粒转化反应产生 (Atkinson et al., 2000; Neff et al., 2002)。气溶胶中有机氮的粒径谱分布可以提供大气有机氮的来源和生成途径的信息,但遗憾的是,很少有研究讨论有机氮在分级气溶胶样品中的浓度分布 (Cornell, 2001; Nakamura, 2006)。

大气有机氮化合物种类繁多,这些化合物无论从其环境中的作用还是反应特性上都有很大的不同 (Neff et al., 2002)。其中氨基酸和尿素由于其在生物活动中具有潜在作用而受到广泛的关注 (Mace et al., 2003b; Zhang et al., 2003; Matsumoto et al., 2005; Wedyan and Preston, 2008)。Zhang Q.等 (2003) 报道加里福尼亚北部 $\text{PM}_{2.5}$ 中游离氨基化合物对溶解有机氮的贡献为 2%~4%,包括游离态和结合态在内的总溶解氨基化合物对有机氮的贡献为 23%。在土耳其地中海近岸,氨基酸对气溶胶中有机氮的贡献约为 1%,尿素氮在雨水和气溶胶中的贡献分别为 11%左右和<1% (Mace et al., 2003c)。在日本和新西兰,尿素对雨水中有有机氮的贡献为 30%~60% (Timperley et al., 1985)。在英国这一比例小于 10% (Cornell et al., 1998)。然而,目前大气气溶胶中大部分有机氮尚未被认识。

黄海是西北太平洋的半封闭边缘海,总面积为 $3.80 \times 10^5 \text{ km}^2$,位于中国大陆与朝鲜半岛之间。青岛是濒临黄海的海滨城市,处于亚洲沙尘从中国西部向东部沿海甚至西太平洋传输的通道上。Zhang G.S. 等 (2007) 报道黄海大气总无机氮的沉降通量为 $10.8 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{yr}^{-1}$,与河流的贡献相当。Zhang Y 等 (2008) 报道中国内陆来自人为源排放的有机氮沉降通量为 $8.6 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{yr}^{-1}$,高于世界其他地区。南海是世界上最大的陆架边缘海,面积为 $3.5 \times 10^6 \text{ km}^2$,是西太平洋的重要海域之一。迄今未止,有关黄海和南海大气有机氮的研究尚未见报道。

本章主要讨论在中国近海采集的气溶胶中水溶性有机氮、尿素和氨基化合

物, 重点关注亚洲沙尘对大气有机氮的影响。亚洲沙尘可以携带 N、Fe、P 和 Si 等重要的营养盐, 已有研究显示沙尘沉降可以引发水华 (Jo, et al., 2007)。本章拟回答的问题为: (1) 中国近海大气有机氮的时空分布和粒径分布特征; (2) 氨基化合物和尿素氮对总溶解有机氮的贡献; (3) 海洋气溶胶中有机氮的来源; (4) 亚洲沙尘对中国近海大气有机氮的影响。

5.2 样品采集

于 2005 年 3 月 19 日至 26 日在黄海海域 (CH-SOLAS-1 航次)、2005 年 4 月 28 日至 5 月 20 日在南中国海及黄海海域 (CH-SOLAS-2 航次)、2006 年 4 月 17 日至 28 日在黄海海域 (CH-SOLAS-2 航次) 采集总悬浮颗粒物样品 (TSP) 和 Anderson 分级样品, 样品采集航迹图见图 5-1。所有样品均在东方红 II 考察船的最顶层甲板上采集, 距海平面约 8 m。样品仅在船航行过程中采集。为了与海上样品对比, 于 2006 年 3 月 6 日至 4 月 28 日在青岛八关山观测站采集 TSP 和 Anderson 分级样品。共采集 TSP 样品 26 个, Anderson 样品 11 套。在 26 个 TSP 样品中, 2 个采集于南海, 13 个采集于黄海, 11 个采集于青岛, 其中 3 个黄海 TSP 样品和 5 个青岛 TSP 样品受到沙尘影响。在 11 套 Anderson 样品中, 1 套采集于南海, 3 套采集于黄海, 7 套采集于青岛, 其中 2 套黄海样品和 4 套青岛样品受到沙尘影响。对采集的 TSP 分析了其中总溶解氮、氨氮、硝氮、溶解有机氮、尿素和游离氨基酸的浓度, 对 Anderson 样品分析了其中总溶解氮、氨氮、硝氮、溶解有机氮和尿素的浓度。

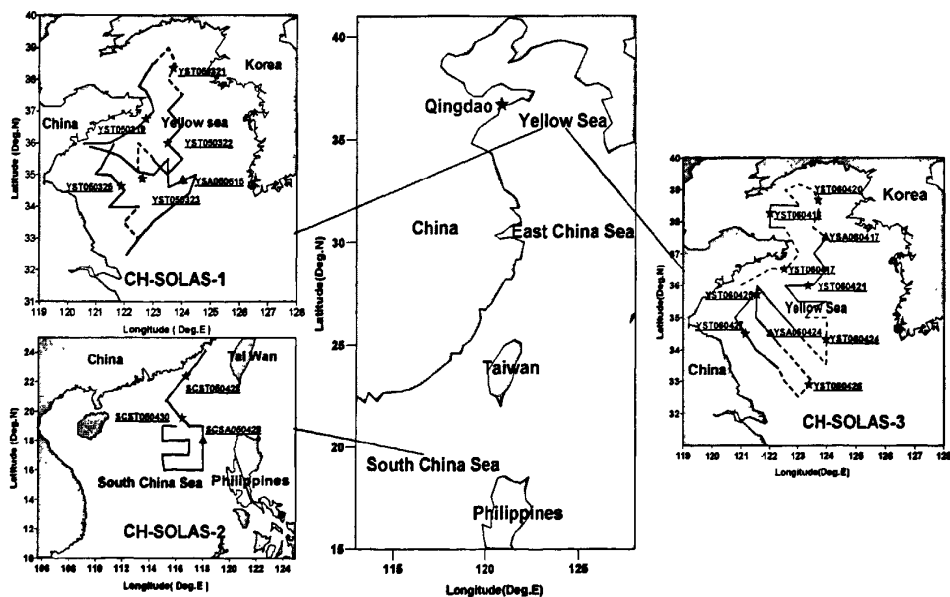


图5-1 CH-SOLAS-1, CH-SOLAS-2和CH-SOLAS-3航次气溶胶样品采集航迹图

图中▲和★分别代表Anderson分级样品和TSP样品的采样中点

于2009年2月13日至2月20日、3月24日至4月15日利用北斗科学调查船在黄海海域采集气溶胶样品，采用两台 KC-1000 大流量气溶胶采样器（青岛崂山电子公司）同步采集样品，一个采样器放置 Whatman QM-A 石英滤膜，用于有机氮及常量离子分析，一个采样器放置 Whatman 41[#]玻璃纤维滤膜，用于微量元素分析，每个样品累计采样时间为 15 h。共采集 TSP 样品 20 个，其中 2 月份采集样品 7 个、三月份采集 8 个、四月份采集 5 个。样品的采集航迹如图 5-2。对采集 Whatman QM-A 滤膜上的 20 个样品分析了其中的总溶解氮、氨氮、硝氮、溶解有机氮和其他常量阴阳离子（包括 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Na^+ ）的浓度。对采集在 Whatman 41[#]滤膜上的 20 个样品分析了其中 Al、Pb、Mn、Ti、Co、Cr、Ni、Cu、Zn、Cd、V 等 20 种元素。气溶胶中元素分析采用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$ 消解、ICP-AES 方法（ULTIMA ICP-AES, JOBIN-YVON Company, France）测定（Zhuang et al., 2001）。

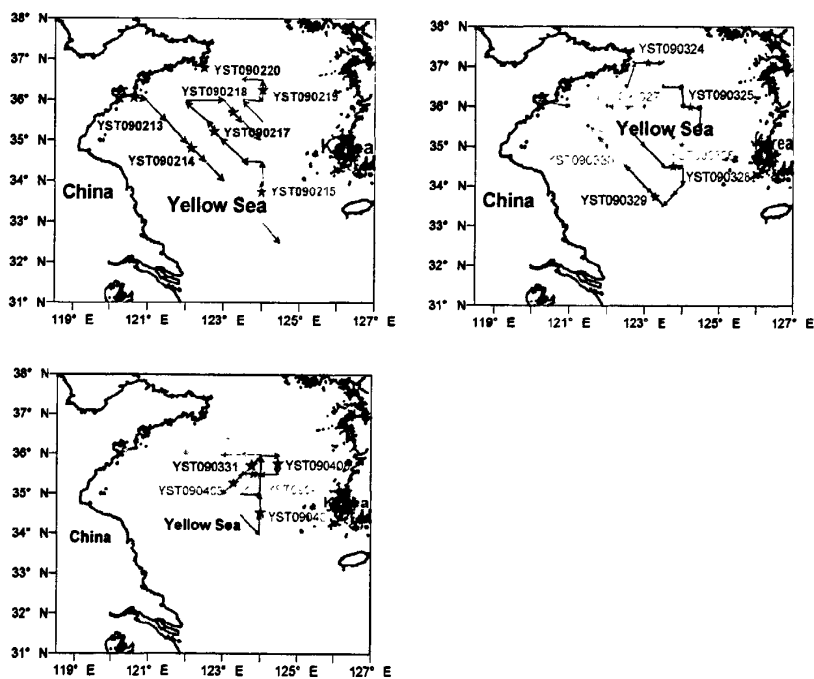


图5-2 2009年黄海冬季、春季航次气溶胶样品采集航迹图

图中★代表TSP样品的采样中点

5.3 2005 和 2006 年春季航次

5.3.1 中国近海 TSP 中有机氮的空间分布特征

2005 年 4 月在南海采集的 TSP 样品中溶解无机氮 (IN) 和溶解有机氮 (ON) 的平均浓度分别为 $131 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $65 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ (图 5-3 和表 5-1)。ON 对总氮 (TN) 的贡献与在开阔大洋清洁海洋环境中所观测的有机氮对总氮的贡献为

31%的结果相一致 (Cornell et al., 2001)。在黄海 (2005 年 3 月, 2006 年 4 月), TSP 中 IN 和 ON 的浓度分别为 $665 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $132 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$, 高于在南海的观测值, 但有机氮对总氮的贡献低于南海, 约为 17%。分析其原因可能是由于黄海处于 NO_x 强排放源的下风向 (Zhang Q. et al., 2007), 污染大气带来了高浓度的无机氮, 从而使有机氮在总氮中的贡献相对较低。2006 年 3-4 月在青岛采集的 TSP 中, IN 和 ON 的浓度分别为 $783 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $180 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$, 高于同一时期在黄海采集的样品中 ON 的浓度。有机氮对总氮的贡献也高于黄海, 约为 20%。这一结果高于在东中国海观测的 10% (Nakamura et al., 2006), 但低于在爱尔兰以及受陆源污染气团影响时的夏威夷观测到的 29% 和 64% (Spokes et al., 2000; Cornell et al., 2001)。在南海、黄海和青岛近岸, 颗粒物的质量浓度也显示与氮组分相似的空间分布规律。青岛 IN、ON 和颗粒物质量的高浓度是由于气溶胶中含有大量的风生尘和人为污染物质的缘故 (Guo et al., 2004)。黄海同时受到陆源和海源的影响, 所以陆源物质对气溶胶的这种影响被稀释。而南海远离大陆, 主要表现为海洋大气背景特征和相对较小的人为污染及陆源污染特征。据报道仅包括无机氮的气溶胶氮干沉降通量在黄海为 $732 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ (Zhang Q. et al., 2007), 在东中国海为 $316 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ (Nakamura, 2006)。在中国近海有机氮对总氮的贡献为 20%~30%, 表明了目前仅包括无机氮的大气氮干沉降通量在黄海可能被低估了五分之一, 在南海被低估了三分之一。

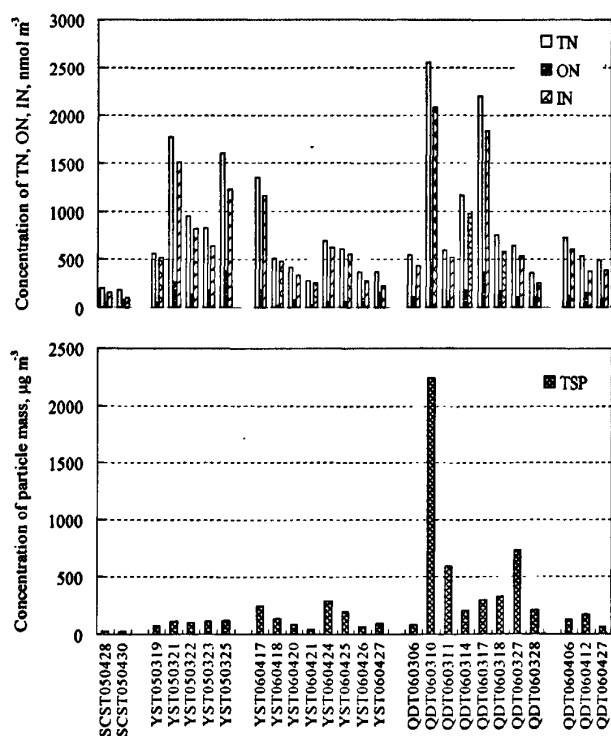


图 5-3 春季中国近海大气气溶胶中颗粒物和氮组分的区域分布

表 5-1 气溶胶样品中颗粒物的质量浓度和氮组分的平均浓度^a

采样区域	采样日期	样品数	颗粒物质量	ON	IN	TN	ON, % TN ^b
南中国海	2005, 4	2	26.6	65	131	196	33.7
黄海	2005, 3	5	107.1	204	945	1149	16.8
黄海	2006, 4	8	147.4	87	490	577	16.6
青岛	2006, 3	8	588.5	199	905	1104	19.0
青岛	2006, 4	3	119.9	129	458	587	22.6

^a 对颗粒物质量浓度的单位为 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 对氮组分的浓度为 $\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$;

^b 为每一个样品中 ON/TN 的平均值

在黄海和青岛采集的气溶胶中有机氮的浓度普遍高于世界其他地区所报道的数据(表 5-2), 仅与 1997 年 5 月爱尔兰西海岸的结果相当($130 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$, Spokes et al., 2000)。这个采样地点受到来自英格兰南部和欧洲北部的污染气团的影响。南中国海气溶胶中有机氮的浓度接近 2002 年 9~10 月东中国海气溶胶中的 $54 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$, 但高于 2004 年 3 月西北太平洋气溶胶中的 $16 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ (Nakamura et al., 2006), 也高于 1998 年上半年在夏威夷采集的气溶胶中有机氮的浓度 ($\sim 29 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$, Cornell et al., 2001)。中国边缘海高浓度的有机氮表明这些海域处于强有机氮排放源的下风向。其中大气有机氮一个潜在的重要源与春季在中国频繁发生的沙尘暴有关 (Mori et al., 2003; Kim et al., 2007)。沙尘粒子可以作为载体携带有毒污染物 (Mori et al., 2003; Kim et al., 2007)。沙尘发生时伴随的强风, 使得上风向上排放的有机氮前体物质如 NO_x 、 NH_3 、飞灰和挥发性有机碳 (VOC) 等增多, 进而可能促进了二次有机氮的生成 (Atkinson et al., 2000; Neff et al., 2002; Zhang et al., 2007; Chan and Yao, 2008)。最近, Galloway 等 (2009) 报道硫酸铵气溶胶中吸收的乙二醛能够生成 C-N 化合物。而中国大都市高浓度的硫酸铵气溶胶和 VOC 则有利于促进 C-N 化合物的二次生成 (Chan and Yao, 2008)。但有机氮对总氮的贡献低于世界其他地区, 这可以解释为中国无机氮的排放源更强 (Zhang et al., 2007; Chan and Yao, 2008)。

表 5-2 不同区域气溶胶中总溶解有机氮及有机氮组分的比较^a

采样区域	采样时间	ON	ON/TN, %	Urea N	UreaN/ON, %	FAA-N	FAA-N/ON, %	参考文献
澳大利亚 Tasmania (非背景)	2000, 11	3.2	~19	0.9	~28	0.1	~3	Mace et al., 2003a
澳大利亚 Tasmania (背景)	2000, 11	0.92	~18	0.02	~3	0.11	~12	Mace et al., 2003a
土耳其, Erdemli	2000, 3-5	29±42	~26±28	0.11±0.13	~0.4±0.3	0.37±0.27	~1+3	Mace et al., 2003c
加利福尼亚, Davis	1997, 8 ~1998, 7	18.9±13.6	~20			0.58±0.59	4.0±4.2	Zhang et al., 2002
夏威夷 (污染大气)	1998, 1-6	28.8±25	~64	4.5				Cornell et al.,

									2001
夏威夷 (清洁大气)	1998,1-6	3.3±2.0	~31	1.8±1.4	46				Cornell et al., 2001
东中国海	2002, 9-10	54±36	~24						Nakamura et al., 2006
西北太平洋	2004, 3	16±19	~10						Nakamura et al., 2006
爱尔兰, Mace Head	1997, 5	130	40.9						Spokes et al., 2000
爱尔兰, Mace Head	1996, 6	44	33.8						Spokes et al., 2000
黄海	2005, 3	204±127	~17	8.3±2.6	6.2±5.0	0.87±0.5	0.60±0.57	本研究	
黄海	2006, 4	87±58	~17	7.8±3.4	12.1±6.9	1.00±0.39	2.12±2.38	本研究	
青岛	2006, 3-4	180±126	~20	14.4±7.3	9.5±5.5	1.56±1.09	0.94±0.39	本研究	
南中国海	2005, 4	65±20	~34	3.9±1.9	5.8±1.0	0.33±0.14	0.49±0.06	本研究	

^a 对所有氮组分的浓度单位均为 $\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$

5.3.2 沙尘和非沙尘气溶胶中有机氮的特征

2006 年 4 月 17~28 日在黄海采集了 8 个 TSP 样品, IN 和 ON 的浓度分别为 $219\sim1166 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $24\sim187 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ (图 5-3), 氮组分和颗粒物质质量的最低浓度出现在 4 月 21 日和 26 日采集的样品中, 这可能是由于湿沉降的清除作用 (4 月 21 日和 26 日均有降雨) 和采样地点离陆地较远的缘故 (图 5-1)。氮组分和颗粒物质质量的最高浓度出现在 4 月 17 日、24 日和 25 日采集的样品中, 这可能与沙尘暴的爆发有关。根据中国气象局的报告, 2006 年 4 月 17 日和 23 日在中国西北爆发了 2 次沙尘暴, 天气图 (图 5-4a) 以及现场观测数据 (采集于 4 月 17 日、24 日和 25 日的 3 个样品中 Ca^{2+} 的平均浓度为其他样品浓度的 4 倍) 均表明了 2006 年 4 月 17 日、24 日和 25 日黄海受到了沙尘天气的影响。2006 年 3 月在青岛采集的 8 个样品中有 5 个也受到了沙尘天气的影响。IN、ON 和颗粒物质质量的最高浓度出现在 2006 年 3 月 10 日, 这个样品 (QDT060310) 中 IN 的浓度为 $2080 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$, ON 的浓度为 $475 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$, 相应的颗粒物质质量浓度为 $2244 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (图 5-3)。该沙尘样品中 Ca^{2+} 的浓度达到 $659 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$, 为沙尘发生前样品中的 14 倍。气象数据也支持了 2006 年 3 月 10 日青岛和黄海出现了浮尘 (图 5-4b)。据报道沙尘在长距离迁移过程中能被 NO_x 、 SO_2 和海盐之间发生化学反应所生成的有毒物质污染 (Kim et al., 2003; He et al., 2003), 这解释了为什么在 QDT060310 样品中氮组分和颗粒物质质量出现浓度最高值。

在黄海, 沙尘发生期间气溶胶中 IN 和 ON 的平均浓度约为非沙尘期间气溶胶中浓度的 2.5 和 1.5 倍。在青岛, 沙尘发生期间 IN 和 ON 的平均浓度约为非沙尘期间的 2 倍 (图 5-5)。另外, 沙尘气溶胶中 ON 在 TN 中所占的比例相对较低, 这可能是由于沙尘发生期间 IN 的释放强度强于 ON 的缘故。

参考最近 Chen 等 (2008) 的研究方法, 计算了氮组分在单位质量颗粒物上

摩尔浓度 ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$), 记为摩尔/质量比。据报道化学组分在单位体积大气中的高浓度 ($\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$) 是由于源强强造成的, 而在单位质量颗粒物上的高浓度则是大气中细粒子多的缘故, 因为细粒子具有较轻的质量和较大的比表面积。理论上, 组分在大气中和颗粒物上的浓度都高代表由二次生成的细颗粒带来的强污染; 在大气中的浓度高而在颗粒物中的浓度低是粗的一次气溶胶强排放的结果; 在大气中的浓度低而在颗粒物中的浓度高一般发生在颗粒物经过长距离迁移的远离源的地区; 在大气中和颗粒物中的浓度都低代表气溶胶来自清洁的大气。

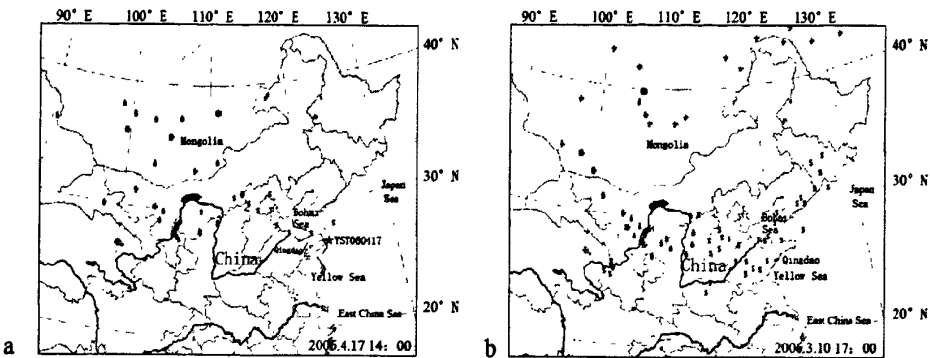


图5-4 Micaps天气图

a. 2006年4月17日 b. 2006年3月10日

图中点划线代表YST060417样品采集航迹, ★代表采样的中点。4月16~18日沙尘暴爆发期间, 黄海在4月17日14:00至4月18日14:00出现浮尘, YST060417样品采集开始时间为4月17日13:33, 结束时间为4月18日13:51。3月9~12日沙尘暴爆发期间, 青岛沙尘天气持续的时间从3月10日17:00至3月11日20:00, QDT060310样品采集开始时间为3月10日13:01, 结束时间为3月11日08:18。

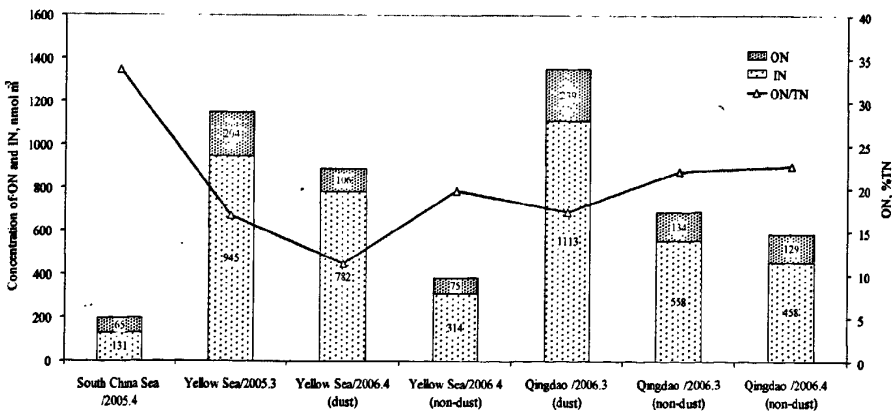


图5-5 沙尘和非沙尘期间海洋和近岸气溶胶中ON对TN的贡献

在南中国海, ON 在单位体积大气中的浓度较低, 但在单位质量颗粒物上的

浓度较高, 平均分别为 $65 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $2565 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在黄海, 非沙尘期间 ON 在大气中和颗粒物上的浓度均较高, 在 2005 年 3 月平均浓度分别为 $204 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $1799 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, 在 2006 年 4 月分别为 $75 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $926 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。沙尘期间, ON 在单位体积大气中的浓度较高, 而在单位质量颗粒物上的浓度较低, 平均分别为 $106 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $431 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在青岛也观测到相似的结果, 如沙尘气溶胶中 ON 的浓度平均为 $239 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ ($444 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$), 非沙尘气溶胶为 $132 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ ($1057 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)。沙尘暴带来的这种影响也反映在 IN 上, 沙尘气溶胶中出现高的摩尔浓度而低的摩尔/质量比 (图 5-6)。在黄海, IN 的摩尔浓度和摩尔/质量比在 2006 年 4 月沙尘气溶胶中为 $782 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ ($3183 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$), 在非沙尘气溶胶中为 $314 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ ($3909 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)。在青岛, 沙尘期间 IN 的浓度为 $1113 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ ($2084 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$), 而非沙尘期间为 $508 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ ($4083 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)。

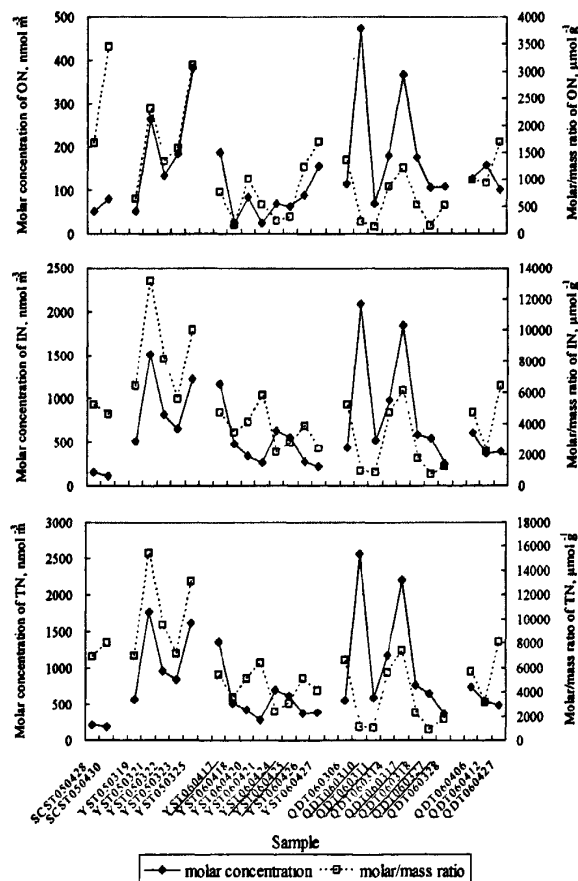


图 5-6 沙尘和非沙尘气溶胶中氮组分的摩尔浓度和摩尔/质量比

图中下划线代表沙尘气溶胶样品

图 5-6 显示了 ON 的最大摩尔浓度出现在受到 2006 年最大沙尘暴影响的 QDT060310 样品中, 72h 后向轨迹显示气团源自内蒙古, 在到达采样地点之前经过了一些污染区域 (图 5-7A), 沙尘暴带来了大量的陆源物质, 使得 ON 在单位

体积大气中的摩尔浓度升高。但是, 由于较重的沙尘颗粒如硅铝酸盐的存在, 使得 ON 的摩尔/质量比较低。ON 的最大摩尔/质量比出现在 SCST050430 样品中, 后向轨迹显示气团源自菲律宾临近海域 (图 5-7B)。在气溶胶长距离迁移过程中, 粗、细粒子都经历清除过程, 但是粗粒子能更有效地被降雨清除, 且其具有相对更快的干沉降速率 (Kane et al., 1994; Galloway et al., 1993), 因此更多的粗粒子在大气中将被移除。该样品中 ON 的摩尔浓度因此降低而摩尔/质量比升高。ON 的摩尔浓度和摩尔/质量比均为最高出现在 YST050325 样品中, 该样品的后向轨迹显示气团源自中国北部, 经过了长三角地区 (图 5-7C), 该区域受到较重的人为污染影响 (Wang et al., 2006)。ON 的摩尔浓度和摩尔/质量比均为最低出现在 YST060418 样品中, 该样品的后向轨迹显示气团也源自中国北部, 但经过了人为污染较轻的经济不发达区域 (图 5-7D), 而且, 气团在到达采样地点前在海上迁移了大约 1 天的时间, 因此显示了相对清洁的背景特征。

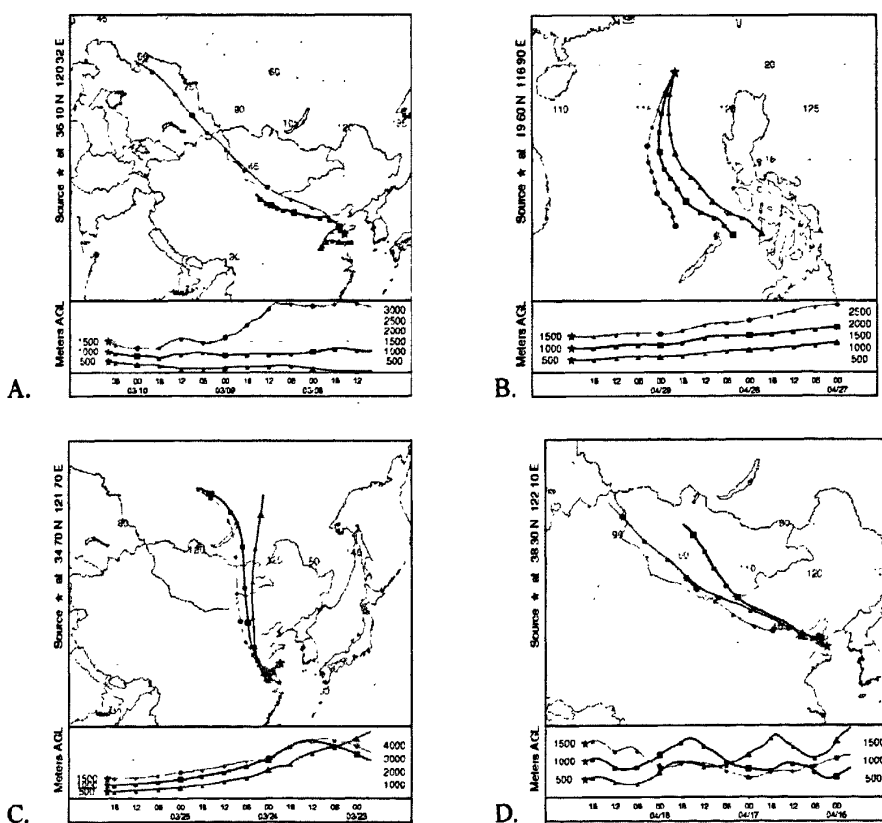


图 5-7 气溶胶样品采集期间气团 72h 后向轨迹

<http://www.arl.noaa.gov/ready/traj4a.html>.

A. ON 摩尔浓度最大 (QDT060310); B. ON 摩尔/质量比最大 (SCST050430); C. ON 摩尔浓度和摩尔/质量比均最大 (YST050325); D. ON 摩尔浓度和摩尔/质量比均最小 (YST060418)

5.3.3 春季中国近海大气气溶胶中有机氮的粒径谱分布和来源分析

2005~2006 年在南海、黄海和青岛共采集了 11 个 Anderson 分级样品, 在黄海采集的 3 个样品中有 2 个受到沙尘暴的影响, 在青岛采集的 7 个样品中有 4 个受到沙尘暴的影响, 这为我们提供了比较沙尘和非沙尘气溶胶中有机氮粒径分布的机会。

在非沙尘气溶胶中, 有机氮的粒径谱分布在海洋大气中呈双峰模态、在海岸大气中呈单峰模态(图 5-8)。在海洋大气中, ON 峰值粒径分别出现在 $0.43\sim 2.1\ \mu\text{m}$ 和 $7.0\sim 11\ \mu\text{m}$, 大多数有机氮出现在细粒子上, 小于 30% 的有机氮出现在粗粒子上。据报道细粒子上的有机氮是通过气-粒反应生成的 (Nakamura et al., 2006), 或者通过 NO_x 和 VOC 在气相中的二次反应以及随后的气-粒转化生成 (Atkinson, 2000; Neff et al., 2002)。

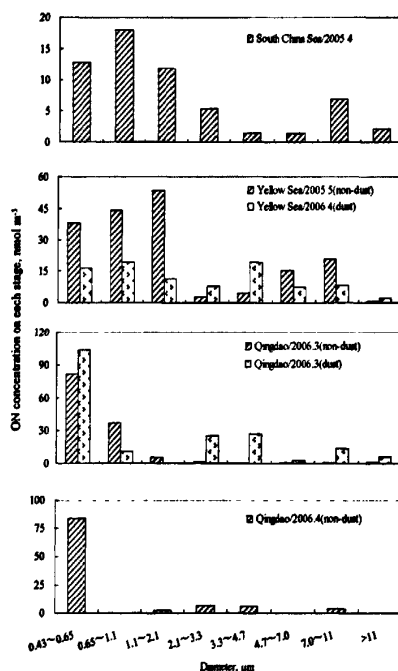


图 5-8 中国近海大气气溶胶中有机氮的粒径谱分布

在南海, 气溶胶中的有机氮主要集中在 $0.7\sim 1.0\ \mu\text{m}$ 的细粒子上, 该粒子是与云过程相关的液滴模态 (图 5-8)。在黄海, 有机氮主要集中在 $1.0\sim 2.0\ \mu\text{m}$ 的细粒子上, 该粒子则与雾过程有关 (Yao et al., 2002; Yao et al., 2003; Mochida et al., 2007; Zhao and Gao, 2008; Dall'Osto et al., 2009)。粗粒子中的有机氮可能来自土壤和矿物沙尘, 或者是大的海盐颗粒 (Cornell et al., 2001; Mace et al., 2003a)。在海洋气溶胶中, 约 10% 的有机氮出现在 $7.0\sim 11.0\ \mu\text{m}$ 粒径范围内可能与海盐粒子有关, 因为这些样品采集期间气团的后向轨迹显示其在海上迁移了 6~24h。

在青岛近岸气溶胶中, 有机氮的峰值粒径为 $0.43\sim 0.65\ \mu\text{m}$, 超过 80% 的有机

氮出现在 $<1\ \mu\text{m}$ 的细粒子上(图 5-8),该粒径范围的粒子通常被认为来自初级排放和/或气-粒凝结。

沙尘期间,有机氮在细粒子中所占的比例降低,但在粗粒子中的比例升高。在青岛近岸气溶胶中,约 40%的有机氮出现在粗粒子上,其中的 70%左右出现在 $2.1\sim 4.7\ \mu\text{m}$ 粒径段上,20%左右出现在 $7.0\sim 11\ \mu\text{m}$ 粒径段上(图 5-8)。同样,在海洋大气中,约 50%的有机氮出现在粗粒子上,在 $2.1\sim 4.7\ \mu\text{m}$ 峰值粒径上的贡献约为 30%。一般而言,与非沙尘气溶胶相比,沙尘气溶胶中有机氮在粗粒子中所占的比例升高 20%。

另外,采用因子分析的方法确定气溶胶中有机氮可能的源。表 5-3 给出了方差最大旋转矩阵因子分析的结果。根据各组分的载荷大小,确定中国近海气溶胶主要来自 3 个因子的贡献,其累积贡献率为 95.8%,说明选择 3 个因子包含了气溶胶中各组分的绝大部分信息,可以解释气溶胶的主要来源。

表 5-3 中国近海大气气溶胶中化学组分的因子矩阵和可能来源

项目	因子1	因子2	因子3
TSP	-0.50	—	0.82
ON	0.82	0.33	0.41
NO_2^-	0.73	0.35	0.48
NO_3^-	0.93	-0.25	—
NH_4^+	1.00	—	—
F^-	-0.80	0.56	—
Cl^-	-0.25	0.96	—
Br^-	—	0.98	—
PO_4^{3-}	0.85	-0.31	—
SO_4^{2-}	0.98	—	—
Na^+	—	0.97	0.26
K^+	0.92	—	-0.23
Mg^{2+}	0.38	0.90	—
Ca^{2+}	—	—	0.98
特征值	9.10	3.80	3.40
因子贡献率, %	52.4	22.5	20.8
累积贡献率, %	52.4	74.9	95.8
可能来源	人为污染源	海洋源	地表扬尘

因子 1 对 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 K^+ 有高的载荷(表 5-3), NO_3^- 、 SO_4^{2-} 主要来自化石燃料的燃烧, K^+ 主要来自生物质燃烧(Gabriel et al, 2002; Kocak et al, 2004), NH_4^+ 来自化肥的使用和动物的释放(Zhao et al, 1994), 因此因子 1 代表人为污染源; 因子 2 对 Cl^- 、 Br^- 、 Na^+ 和 Mg^{2+} 有高的载荷(表 5-3), 其他组分的载荷均较小, 表明其代表海洋源; 因子 3 只对 Ca^{2+} 和 TSP 有高的载荷, Ca^{2+} 可来自地壳风化(如 CaCO_3), 土壤颗粒对大气颗粒物质量有较大贡献, 因此因子 3 代表地表扬尘源。3 个因子对气溶胶样品中化学组分总变化的贡献分别为

52.4%、22.5% 和 20.8%，有机氮在 3 个因子中的载荷分别为 0.82、0.33 和 0.41，表明中国边缘海中的有机氮主要来自人为源的贡献，海洋源和地表扬尘源的贡献较小。这一结果与前面讨论的有机氮粒径谱分布的结果一致。相似地，Nakamura 等 (2006) 报道了东中国海和西北太平洋气溶胶中的有机氮主要来自人为污染物质的气-粒转化过程。

5.3.4 TSP 中尿素和游离氨基酸对有机氮的贡献

南中国海和黄海气溶胶中尿素氮的浓度分别为 $2.6\sim5.2\text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $3.6\sim14.6\text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ ，对 ON 的贡献约为 6% 和 8% (图 5-9)。青岛气溶胶中尿素氮的平均浓度在沙尘期间为 $19.8\text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ ，非沙尘期间为 $10.6\text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ ，对 ON 的贡献为 8% 左右。中国近海气溶胶中尿素的浓度高于夏威夷气溶胶中的浓度 (受污染气团影响的样品中为 $1.3\sim6.3\text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ ，洁净大气背景下的为 $0.7\sim2.2\text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ ，Cornell et al., 2001) (表 5-2)，但尿素对总溶解有机氮 8% 的贡献低于夏威夷的 46%。中国近海气溶胶中尿素的浓度也高于南半球 Tasmania 岛受局地源影响的气溶胶样品 ($0.9\text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ ，对 ON 的贡献平均约为 28%) (Mace et al., 2003a)，远高于受沙哈拉沙尘影响的东地中海气溶胶样品中的浓度 ($0.11\text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ ，对 ON 的贡献平均为 0.4% 左右) (Mace et al., 2003c)。我国是世界上最主要的尿素生产和消费大国，2004 年尿素的年产量为 $1.9\times10^7\text{ t}$ ，但是仅有 30%~35% 的尿素化肥能够被有效利用，而在欧洲和北美地区尿素化肥的利用率为 70%~80% (王文善，2004)。大量的尿素释放到大气中导致中国近海气溶胶中尿素氮的高浓度。气溶胶中尿素的浓度与每个样品采集期间的风向有一定的关系，来自陆源的气溶胶中尿素的浓度明显高于来自海洋源的。

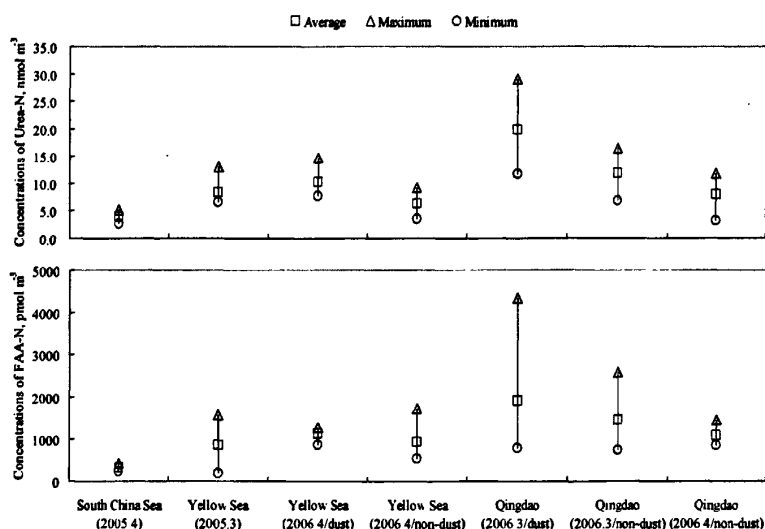


图 5-9 沙尘和非沙尘期间气溶胶中尿素和游离氨基酸的浓度

气溶胶中游离氨基酸 (FAA) 的浓度在南中国海和黄海分别为 226~425 $\text{pmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 201~1737 $\text{pmol}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均为 325 $\text{pmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 959 $\text{pmol}\cdot\text{m}^{-3}$, 在青岛, FAA 的浓度在沙尘期间平均为 1907 $\text{pmol}\cdot\text{m}^{-3}$, 在非沙尘期间为 1265 $\text{pmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 。其他研究也报道了相似的结果。在北大西洋气溶胶中 FAA 的浓度为 0~1610 $\text{pmol}\cdot\text{m}^{-3}$ (Gorzelska and Galloway, 1990); 在土耳其地中海近岸的 Erdemli, FAA 的浓度为 0~1120 $\text{pmol}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均为 370 $\text{pmol}\cdot\text{m}^{-3}$ (Mace et al., 2003c); 在受陆源影响的北加利福尼亚, FAA 的浓度为 63~1720 $\text{pmol}\cdot\text{m}^{-3}$ (Zhang Q. et al., 2003)。但在西北太平洋的清洁海洋大气中, 观测到 FAA 浓度仅为 1.5~30.8 $\text{pmol}\cdot\text{m}^{-3}$ (Matsumoto et al., 2005)。FAA 对总溶解有机氮的贡献一般为 1% 左右, 这表明在中国近海气溶胶中 FAA 仅是 ON 中的少量组分, 在氮的收支平衡中尿素比 FAA 更为重要, 因为本研究显示尿素对 ON 的贡献比 FAA 的贡献大约高一个数量级。

尿素和 FAA 与其它化学组分的相关性分析显示, 尿素与颗粒物的质量、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 存在显著的相关关系 (表 5-4)。 K^+ 和 Ca^{2+} 被认为主要来自农业活动和地壳源 (Larssen and Carmichael, 2000; Chen et al., 2008), 在中国, 农业活动和地壳源也是气溶胶中 Mg^{2+} 和颗粒物质量的主要贡献者 (Chan and Yao et al., 2008), 因此土壤尘和农业活动被认为是尿素的两个主要源。尿素与 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和 Na^+ 也存在一定的相关关系, 这表明尿素还可能来自海盐气溶胶, 也可能经历了与 NH_3 和 SO_2 相似的气-粒转化过程。FAA 与颗粒物质量、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 K^+ 和 Ca^{2+} 存在显著的相关关系, 这表明土壤尘、生物质燃烧和人为源是 FAA 的主要贡献者, FAA 与 Na^+ 也存在一定的相关关系, 表明海洋源对气溶胶中的 FAA 也有少量的贡献。

表 5-4 TSP 数据的 Pearson 相关系数矩阵

TSP	TSP	ON	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	AA-N	Urea-N
TSP	1.0000															
ON	0.5683	1.0000														
NO ₂ ⁻	0.0025		1.0000													
	-0.0940	0.2221														
0.6478	0.2755		1.0000													
NO ₃ ⁻	0.5101	0.8274	0.0821													
	0.0078	<0.001	0.6902													
NH ₄ ⁺	0.6074	0.8885	0.1150	1.0000												
	0.0010	<0.001	0.5760	<0.001												
F ⁻	0.8382	0.5082	-0.0512	0.4830	0.5917	1.0000										
	<0.001	0.0080	0.8039	0.0124	0.0015											
Cl ⁻	0.4667	0.4960	-0.0741	0.5800	0.6775	0.6400	1.0000									
	0.0162	0.0100	0.7192	0.0019	0.0001	0.0004										
Br ⁻	0.2137	0.2491	-0.2693	0.2866	0.3171	0.4141	0.5544	1.0000								
	0.2946	0.2198	0.1835	0.1558	0.1145	0.0355	0.0033									
PO ₄ ³⁻	0.2276	0.5130	0.3355	0.5299	0.4939	-0.0098	-0.0499	-0.0091	1.0000							
	0.2635	0.0074	0.0938	0.0054	0.0103	0.9622	0.8086	0.9649								
SO ₄ ²⁻	0.8357	0.7398	-0.0695	0.7171	0.8304	0.6538	0.5758	0.2489	0.4383	1.0000						
	<0.001	<0.001	0.7359	<0.001	<0.001	0.0003	0.0021	0.2202	0.0251							
Na ⁺	0.7639	0.5194	0.0733	0.5378	0.6111	0.7016	0.7464	0.3744	0.0720	0.7378	1.0000					
	<0.001	0.0065	0.7221	0.0046	0.0009	<0.001	<0.001	0.0595	0.7268	<0.001						
K ⁺	0.9556	0.6389	-0.0061	0.5805	0.6745	0.8259	0.4958	0.2322	0.2859	0.8397	0.7724	1.0000				
	<0.001	0.0004	0.9766	0.0019	0.0002	<0.001	0.0100	0.2538	0.1569	<0.001	<0.001					
Mg ²⁺	0.8413	0.6533	-0.0607	0.6500	0.7693	0.7924	0.7647	0.4596	0.2384	0.9055	0.8747	0.8442	1.0000			
	<0.001	0.0003	0.7683	0.0003	<0.001	<0.001	<0.001	0.0182	0.2408	<0.001	<0.001	<0.001				
Ca ²⁺	0.9283	0.6196	-0.1360	0.6079	0.6879	0.8619	0.5661	0.4220	0.2141	0.8784	0.7940	0.8910	0.9139	1.0000		
	<0.001	0.0007	0.5076	0.0010	0.0001	<0.001	0.0026	0.0318	0.2937	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001			
AA-N	0.7775	0.6223	-0.1054	0.6891	0.7234	0.6202	0.3646	0.0944	0.2729	0.7172	0.5746	0.7914	0.6345	0.7233	1.0000	
	<0.001	0.0007	0.6083	<0.001	<0.001	0.0007	0.0671	0.6463	0.1774	<0.001	0.0021	<0.001	0.0005	<0.001		
Urea-N	0.7820	0.5916	-0.1040	0.5013	0.5907	0.8415	0.6137	0.3939	0.1125	0.6177	0.6442	0.7040	0.7237	0.7912	0.6002	1.0000
	<0.001	0.0015	0.6131	0.0091	0.0015	<0.001	0.0009	0.0465	0.5843	0.0008	0.0004	<0.001	<0.001	<0.001	0.0012	

5.3.5 春季中国近海大气气溶胶中尿素的粒径谱分布

黄海气溶胶中尿素在各粒级的分布都没有明显的优势（图 5-10）。约 50%的尿素出现在<2.1 μm 的细粒子上，另外 50%出现在>2.1 μm 的粗粒子上。据报道尿素可通过升华进入大气，而后经历与氨类似的气-粒转化过程而形成细粒子（Cornell et al., 1998）。在 3.3 μm ~11 μm 粗粒子上的尿素则与海盐气溶胶和（或）风生土壤尘有关(Timperley et al., 1985; Cornell et al., 1998)。

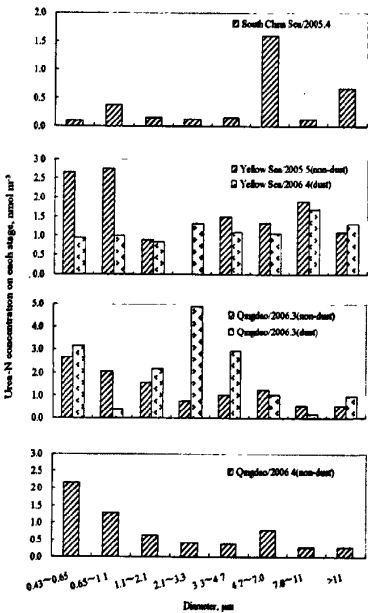


图 5-10 中国近海大气气溶胶中尿素的粒径谱分布

南海气溶胶中的尿素约 50%出现在 4.7~7.0 μm 的粒子上。72 h 后向轨迹分析表明气团主要来自海洋，因此，伴随海盐气溶胶的尿素导致在粗粒子上检测到尿素的高浓度。

青岛气溶胶中尿素的浓度峰值出现在 0.43~0.65 μm 细粒子上，对总尿素的贡献在 2006 年 3 月约为 25%，4 月约为 30%。4 月更高比例的尿素出现在细粒子上可以归于 4 月更高的环境温度（平均而言，4 月比 3 月的气温高 5℃），因为高的环境温度有利于尿素升华（Timperley et al., 1985）。尿素在 4.7~7.0 μm 粗粒子上有一个小的峰值，约为总尿素的 10%，可能与风生土壤尘有关(Timperley et al., 1985)。

沙尘期间，气溶胶中尿素浓度在<1.1 μm 的细粒子上下降，在 2.1~4.7 μm 的粗粒子上升高。在近海气溶胶中，约 65%的尿素出现在粗粒子上，其中的 80%出现在 2.1~4.7 μm 的粒径段上。在海洋大气气溶胶中，约 70%的尿素出现在粗粒子上，仅在 2.1~4.7 μm 粒径段上的贡献即为 25%。总体而言，相对于非沙尘气溶胶，沙尘气溶胶中的尿素在粗粒子上的贡献将升高 20%~25%。

5.4 2009 年航次

5.4.1 黄海气溶胶中氮组分的浓度及其与气团的关系

2009 年 2-4 月黄海大气气溶胶中有机氮的浓度为 $51.9\sim 253.2\text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ (图 5-11), 平均为 $87.9\text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ (表 5-5), 总氮的浓度为 $143.3\sim 1106.8\text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均为 $423.5\text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$, 与 2006 年黄海航次的观测结果相当。有机氮和总氮的浓度最高值出现在 4 月份, 分析每个样品采集期间气团的后向轨迹, 发现氮组分的浓度分布与气团的来源和迁移路径有关。2 月 17 日、20 日和 3 月 27 日采集的黄海气溶胶样品中氮组分的浓度最低, 分析其后向轨迹, 这 3 个样品均受到来自北方气团的影响, 2 月 17 日和 3 月 27 日样品采集期间气团在到达采样点前在海上传输的时间超过 24h (图 5-12A, B), 因此陆源污染物在海上的长距离输送过程中不断地被清除, 使得这两个样品中氮组分的浓度最低, 颗粒物的质量浓度也最低, 如 2 月 17 日样品中颗粒物的质量浓度为 $38.22\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。但 2 月 20 日采集的样品中颗粒物的质量浓度在所有样品中最高, 达到 $350.68\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 为 2-4 月采集的所有样品平均值的 3.5 倍。根据中国气象局的报告, 2009 年 2 月 19-20 日我国北方爆发沙尘暴, 受其影响黄海, 东海, 日本海, 朝鲜海峡等出现浮尘, 这使得 2 月 20 日采集的样品中颗粒物质量浓度最高。但该样品中氮组分的浓度很低, 分析其气团的传输路径, 发现气团起源自浑善达克沙地, 经高空快速传递到黄海 (图 5-12C), 在传输过程中未与地表污染大气混合, 因此该样品基本反映了源地沙尘的化学特征。氮组分浓度最高值出现在 4 月 3 日和 8 日采集的样品中, 样品采集期间的后向轨迹显示气团均源自南方, 途径了人为污染较严重的长三角地区, 且为近地表传输 (图 5-12D, F), 大气颗粒物与污染气体充分混合, 使得颗粒物表面吸收或吸附了大量污染物, 致使采集到的这两个样品中氮组分的浓度最高。

在黄海采集的气溶胶样品中, 氨氮对总氮的贡献最大, 平均约为 54%, 其次是有机氮和硝氮, 分别为 24%和 21%, 亚硝氮的贡献最小, 仅为 0.4%。在 2 月 17 日、20 日和 3 月 27 日采集的样品中, 有机氮的相对贡献最大, 分别为 52%、55%和 37% (图 5-11), 由前面的分析可知这三个样品基本未受到人为活动的影响, 这暗示了在开阔大洋远离人为污染源的海域, ON 在大气氮沉降中的相对贡献将更为重要。另外, 2 月 20 日样品基本反映了源地沙尘的特征, 而该样品中 ON 对总氮 55%的贡献, 表明沙尘是大气有机氮的源。已有研究显示亚洲沙尘携带的孢子可以输送数千公里到达台湾岛 (Ho et al., 2005), 沙哈拉沙尘可携带细菌跨海输送 5000km 沉降到加勒比海 (Prospero et al., 2005), 这些研究结果均表明了沙尘是大气有机氮的源。

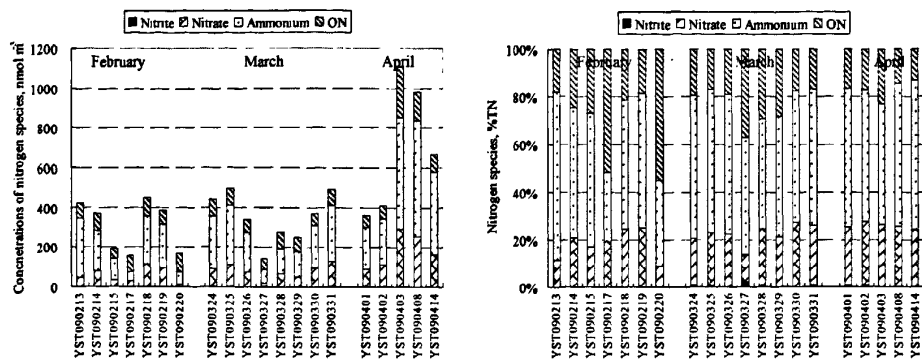


图 5-11 2009 年 2-4 月黄海大气气溶胶中氮组分的浓度及相对贡献

表 5-5 黄海大气气溶胶中氮组分的平均浓度

Data	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	ON	TN
2009.2	n.a.	58.6	167.5	80.2	306.3
2009.3	2.3	78.7	196.5	73.2	350.8
2009.4	1.5	181.0	399.2	122.4	704.2
2009.2-4	1.3	97.3	237.0	87.9	423.5

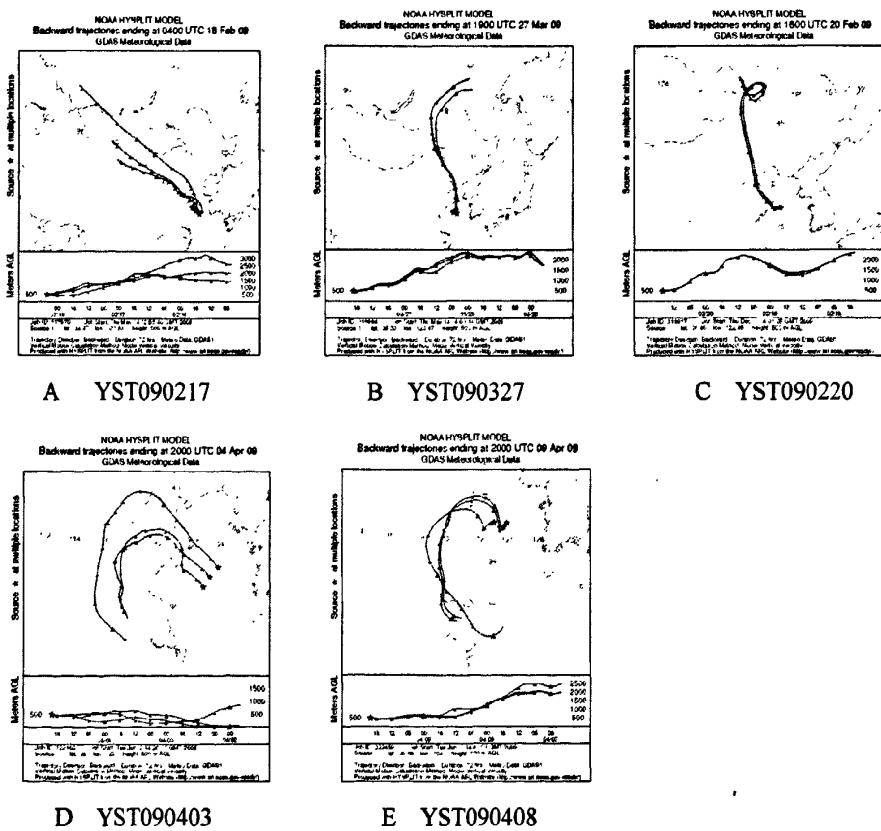


图 5-12 2009 年黄海样品采集期间气团的后向轨迹

(<http://www.arl.noaa.gov/ready/traj4a.html>)

5.4.2 黄海大气气溶胶中有机氮的来源解析

PMF (positive matrix factorization) 方法是由 Paatero 和 Tapper (1994) 提出的一种有效的数据分析方法, 广泛应用于 $\text{PM}_{2.5}$ 、气溶胶、干湿沉降以及 VOCs 等数据的源解析 (e.g. Song et al., 2007; Brown et al., 2008; 于国光等, 2008), 是当前一种有效的源解析方法。与以往 PCA (principal component analysis)、FA (factor analysis) 等因子分析方法相比, PMF 方法克服了解析结果会出现负值的缺点, 结果确定、唯一。此外, PMF 方法还引入了对计算结果的错误估计, 提高了分析结果的准确性。因此本文采用 PMF 方法对黄海气溶胶的来源进行分析 (模型选用美国 EPA PMF 3.0)。考虑到样品中一些化学组分的浓度常低于检测下限, 因此在分析中将化学成分规范为: 颗粒物质量, Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , ON, Al, Pb 共 12 种。通过比较分析, 确定选择 4 个因子比较合理, 此时 Q 理论值= Q 真值=140.5 (加权残数平方和); 解析结果的残数值均在 -3.0~3.0 之间; 计算结果趋于稳定 (Q 值变化幅度降低); 模型分析的结果与实测值基本相当, $R>0.9$, 源解析结果可以真实反映气溶胶的来源。

模型分析结果表明黄海气溶胶主要受到 4 个因子的影响 (图 5-13), 因子 1 中 Cl^- , Na^+ 和 Mg^{2+} 的贡献最大, 而其他组分的贡献均较小, Na^+ 、 Cl^- 是主要来自海盐源 (Kocak et al., 2004), 因此因子 1 代表海洋源; 因子 2 中 Ca^{2+} 、Al 和颗粒物 (PM) 的贡献最大, 地壳源是气溶胶中 Ca^{2+} 、Al 和颗粒物质量的主要贡献者 (Chan and Yao et al., 2008), 因此因子 2 代表地表扬尘源; 因子 3 中只有 Pb^{2+} 的贡献较大, 大气中的 Pb 主要来自机动车的尾气排放 (Hao et al., 2007), 因此因子 3 代表机动车排放源; 因子 4 中 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 、 K^+ 和 ON 的贡献最大, 而其他组分的贡献均较小, NO_3^- 、 SO_4^{2-} 主要来自化石燃料的燃烧, K^+ 主要来自生物质燃烧 (Gabriel et al, 2002; Kocak et al, 2004), NH_4^+ 来自化肥的使用和动物的释放 (Zhao et al, 1994), 因此因子 4 代表人为污染源 (化石燃料、生物质燃烧和农业源)。可见, 黄海气溶胶主要有四个来源: 海洋源、地表扬尘、机动车排放和人为污染源。

这四个源对颗粒物质量的贡献分别为 31.5%、46.7%、11.2%和 10.7% (图 5-14)。黄海气溶胶中有机氮主要来自人为污染源的贡献, 为 41.7%, 地表扬尘和海洋源也有一定的贡献, 分别为 25.3%和 18.0%, 这一结果与前面关于 ON 来源的讨论结果一致。气溶胶中 70%左右的氨氮、硝氮来自人为污染源的贡献, 地表扬尘和海洋源对硝氮的贡献很低, 仅为 5.2%和 2.4%。海洋源对氨氮的贡献比对硝氮的贡献大, 为 12.5%, 地表扬尘对氨氮的贡献与对硝氮的贡献相当, 为 6.2%。机动车排放对气溶胶中各种氮组分的贡献为 15%左右。

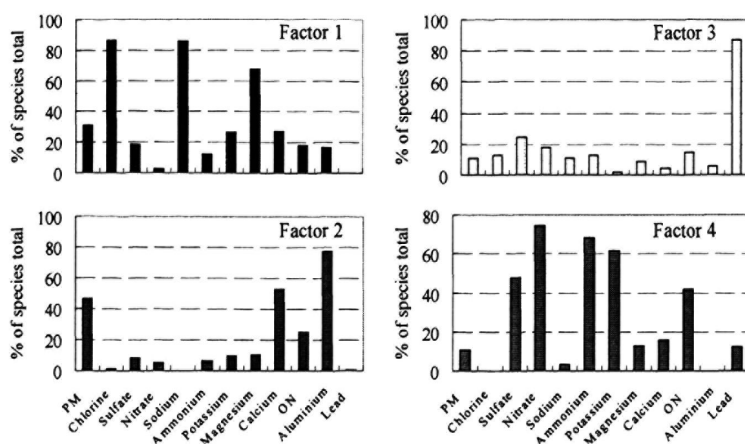


图5-13 正矩阵因子分解的源轮廓图

因子1：海洋源；因子2：地表扬尘；因子3：机动车排放；因子4：人为污染

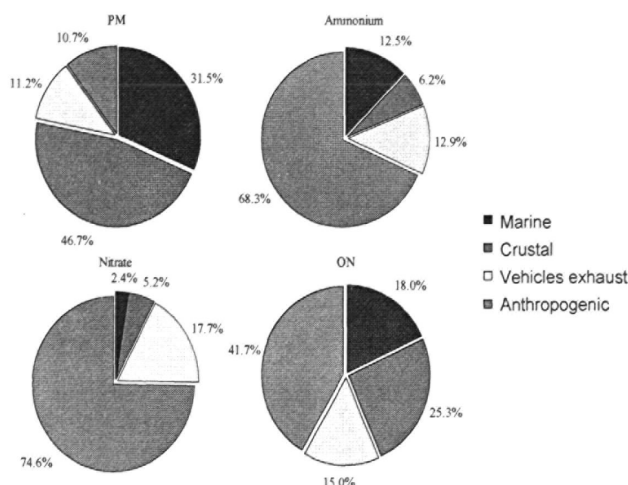


图 5-14 各主要源对颗粒物和氮组分的贡献

5.4.3 黄海大气氮组分的沉降通量

根据 2009 年 2~4 月在黄海观测的气溶胶中氮组分的浓度，估算大气氮的入海通量，沉降通量计算公式为：

$$F_d = 0.864 \times V_d \times C_d$$

式中沉降通量 F_d 的单位为 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ， V_d 代表组分的沉降速率，单位为 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ； C_d 代表该组分浓度，单位为 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

大气颗粒物的沉降速率受到各种因素的影响，包括粒径、风速、相对湿度、海面粗糙度等 (Duce et al., 1991)，因此在实际工作中测定沉降速率非常困难。Duce 等 (1991) 依据实验和模式结果估计在距离陆地 1000 km 以内的海洋大气中超细粒子的沉降速率为 $0.1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 、矿物气溶胶的沉降速率为 $2 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。在近岸

和海洋大气中， NO_3^- 主要出现在 $>1\ \mu\text{m}$ 粗粒子气溶胶中，而 NH_4^+ 则主要集中在 $<1\ \mu\text{m}$ 细粒子气溶胶中（Spokes et al., 2000），上面关于有机氮的粒径谱分布研究已经表明 ON 主要出现在细粒子上。因此参考文献值，本文中取颗粒物的沉降速率为 $2\ \text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ （Duce et al., 1991）， NO_3^- 和 NH_4^+ 的沉降速率分别为 $1.15\ \text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $0.6\ \text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ （Spokes et al., 2000）。考虑 ON 的粒径分布与 NH_4^+ 的相似，主要集中在细粒子上，故取与 NH_4^+ 相同的沉降速率，为 $0.6\ \text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。这些估计结果的不确定性为计算的沉降通量的 2~3 倍（Duce et al., 1991）。

计算的沉降通量结果显示（表 5-6），2009 年 2~4 月黄海大气颗粒物沉降通量为 $66\sim606\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ ，平均为 $181.2\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ ，总氮的沉降通量为 $3.7\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ ，在总颗粒物沉降通量中占 2%左右。总氮沉降中，有机氮的贡献为 17.2%，氨氮和硝氮的贡献分别为 46.4%和 36.5%。可见，在黄海以往仅包括无机氮的入海通量被低估了近五分之一。

在总氮沉降中，来自化石燃料和生物质燃烧以及农业生产等人为污染源的氮沉降通量为 $2.45\pm1.05\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ （表 5-7），对总氮沉降通量的贡献为 $66.0\pm28.2\%$ ，来自地表扬尘和海洋源的氮沉降通量分别为 $0.34\pm0.12\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ 和 $0.36\pm0.15\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ ，对总氮沉降通量的贡献相当，分别为 $9.2\pm3.1\%$ 和 $9.8\pm4.0\%$ 。来自机动车排放源的氮沉降通量为 $0.56\pm0.23\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ ，在总氮沉降中的贡献为 $15.0\pm6.1\%$ 。可见，人类活动的扰动对黄海氮的生物地球化学循环有重要影响。

表 5-6 2009 年 2~4 月黄海大气颗粒物和氮组分的沉降通量

	沉降通量, $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$					
	颗粒物	$\text{NO}_3\text{-N}$	$\text{NH}_4\text{-N}$	IN	ON	TN
平均值	181.2	1.35	1.72	3.07	0.64	3.71
最大值	606.0	4.09	4.24	8.33	1.84	10.17
中间值	161.2	1.20	1.55	2.75	0.59	3.35
最小值	66.0	0.20	0.33	0.53	0.38	0.91

表 5-7 不同源对黄海大气颗粒物和氮组分干沉降通量的贡献

2009 年 2~4 月	沉降通量, $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$					
	颗粒物	$\text{NO}_3\text{-N}$	$\text{NH}_4\text{-N}$	IN	ON	TN
总沉降量	181.2 ± 107.9	1.35 ± 0.99	1.72 ± 1.07	3.07 ± 1.46	0.64 ± 0.32	3.71 ± 1.49
海洋源	57.1 ± 34.0	0.03 ± 0.02	0.22 ± 0.13	0.25 ± 0.14	0.11 ± 0.06	0.36 ± 0.15
地表扬尘	84.6 ± 50.4	0.07 ± 0.05	0.11 ± 0.07	0.18 ± 0.08	0.16 ± 0.08	0.34 ± 0.12
机动车排放	20.2 ± 12.0	0.24 ± 0.18	0.22 ± 0.14	0.46 ± 0.22	0.10 ± 0.05	0.56 ± 0.23
人为污染	19.3 ± 11.5	1.01 ± 0.74	1.18 ± 0.73	2.18 ± 1.04	0.27 ± 0.13	2.45 ± 1.05

5.5 小结

(1) 平均而言, 气溶胶中 ON 对总水溶性氮的贡献在南中国海约为 30%, 在黄海和青岛约为 20%。在中国近海, 超过 70% 的 ON 出现在细粒子上, 约 10% 的 ON 出现在 $7.0\sim 11.0\ \mu\text{m}$ 的粗粒子上, 表明部分有机氮可能来自海盐气溶胶。分析 ON 在单位体积大气中和单位质量颗粒物上的浓度, 并结合后向轨迹判断 ON 的来源, 结果表明气溶胶中的 ON 主要来自大气反应/气-粒转化和陆源的长距离输送。

(2) 在沙尘期间, 气溶胶中 ON 的浓度显著升高, 但是 ON 对总氮的贡献降低。在沙尘气溶胶中, ON 在粗粒子上的贡献升高约 20%, 表明 ON 包含在大的土壤颗粒和沙尘粒子中、或/和吸附在粗的矿物气溶胶表面。因子分析结果表明人为污染源对气溶胶中化学组分总变化的贡献为 52.4%, 海洋源的贡献为 22.5%, 地表扬尘的贡献为 20.8%。ON 在人为污染因子中的载荷为 0.82, 在其他两个因子中的载荷分别为 0.33 和 0.41。这些结果进一步证实了中国近海气溶胶中 ON 主要来自人为污染源, 海洋源和地表扬尘的贡献相对较小。

(3) 尿素对总溶解有机氮的贡献约为 8%。中国近海气溶胶中尿素的浓度高于世界其他地区, 这可能是由于中国具有尿素的强排放源。尿素在粗、细粒子上的分布相当, 在沙尘期间, 尿素的浓度在粗粒子上显著升高。

(4) FAA 是 ON 中的少量组分, 对 ON 的贡献仅为 1% 左右。前面的研究已经表明结合态氨基酸是气溶胶中氨基化合物的主要存在形态, 其浓度约为 FAA 的 3-8 倍, 因此溶解游离氨基酸不能代表气溶胶中的总溶解氨基酸。

(5) 黄海气溶胶主要有四个源: 海洋源、地表扬尘, 人为污染、机动车排放。对有机氮的贡献分别为 18.0%、25.3%、41.7%、15.0%; 对氨氮的贡献分别为 12.5%、6.2%、68.3%、12.9%; 对硝氮的贡献分别为 2.4%、5.2%、74.6%、17.7%。

(6) 2009 年 2~4 月黄海大气总氮沉降通量为 $3.71\pm 1.49\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, 其中有机氮、氨氮和硝氮的贡献分别为 17.2%、46.4% 和 36.5%。在黄海以往仅包括无机氮的入海通量被低估了近五分之一。在总氮沉降通量中, 化石燃料、生物质燃烧和农业生产等人为污染源贡献了 $66.0\pm 28.2\%$, 海洋源贡献了 $9.8\pm 4.0\%$, 地表扬尘贡献了 $9.2\pm 3.1\%$, 机动车排放贡献了 $15.0\pm 6.1\%$ 。

6 大气氮沉降对黄海春季水华的影响

6.1 前言

近些年来,由于沙尘沉降的脉冲式输入为海洋生物生长提供了大量的营养盐(N、P等)以及微量元素(如Fe),能够提高海洋初级生产力,而得到了科学家们的广泛关注(e.g. Boyd et al., 1998; Bishop et al., 2002; Gabric et al., 2002; Yuan and Zhang, 2006; Cassar et al., 2007; Jo et al. 2007; Meskhidze et al., 2007; Mackie et al., 2008; Hung et al., 2009)。Bishop等(2002)观测到2001年4月一次强沙尘暴影响北太平洋PAPA时间序列站(145°W, 50°N)附近海区后,该海域混合层中的生物量加倍,这提供了海洋生物对沙尘输入带来的氮、铁加富响应的直接证据。另外,Neuer等(2004)也报道了在寡营养的时间序列站ESTOC(29°11'N, 15°27'W)海洋生物对沙尘沉降的响应。Jo等(2007)报道了亚洲沙尘事件、尤其是伴随着降雨的沙尘沉降,能够使日本海北部水华发生的时间提前。

最近,Boyd等(2010)重新检查了在寡营养海域和HNLC海域报道的“所谓”沙尘带来的海洋生物响应信号的观测证据,发现大多数研究中报道的沙尘暴与海洋初级生产力之间的相关关系并不真的存在,仅有少部分事例中沙尘输入与生物响应间存在因果关系。这表明了当把沙尘输入与不寻常的生物响应信号相联系时,应仔细考虑各种影响因素,包括控制生物生长的环境因子以及沙尘气溶胶中元素的溶解性。

由于沙尘暴发生的随机性,在海上捕捉到沙尘沉降及随后的生物响应信号是很困难的,因此关于沙尘沉降对海洋生物影响的研究几乎很少依据直接观测数据(Young et al., 1991)。在本研究中,对春季黄海发生的沙尘事件及随后的水华事件进行了现场直接观测,这些数据为调查沙尘输入在随后爆发的水华事件中的作用提供了机会。本章主要研究了大气气溶胶中营养盐的特征,测定了气溶胶中金属元素的溶解性,比较了沙尘带来的氮、磷和溶解性铁的沉降通量、海洋底层向表层输送的营养盐通量,以及水华生物对营养物质的需求量,并采用格兰杰因果关系检验方法分析沙尘沉降与水华发生之间的关系。

6.2 样品采集和分析

6.2.1 样品采集

于2007年3月31日~4月24日利用“北斗号”科学考察船在黄海中部海域进行观测。由于天气原因,航次被中断了3次,避风的时间分别是4月1日20:00至4月3日10:00;4月11日4:00至14日10:00;4月17日17:00至22日13:00。采用两台KC-1000大流量气溶胶采样器(青岛崂山电子公司)同步采集样品,

一个采样器放置 Whatman QM-A 石英滤膜（采样前 500℃下灼烧 4h），用于有机氮及常量离子分析，一个采样器放置 Whatman 41[#]滤膜，用于微量元素分析，每个样品累计采样时间为 15~20 h，采样流量为 1.0 m³·min⁻¹。另外，采集 Anderson 分级气溶胶样品，详细采样方法见 2.1.3。采样航迹见图 6-1，详细地采样信息见表 6-1。

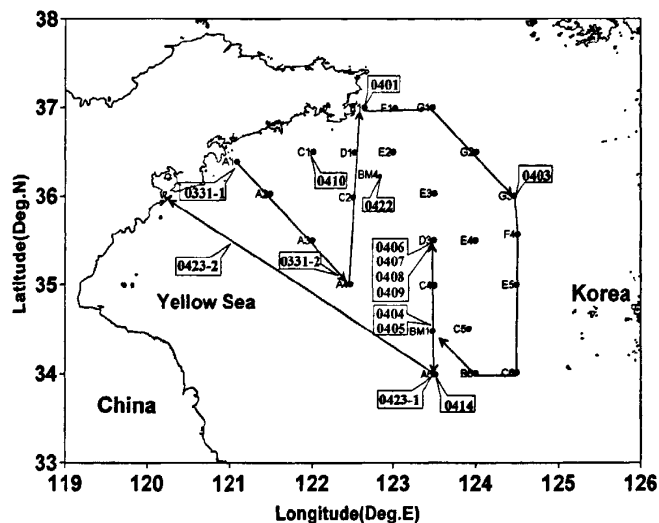


图 6-1 2007 年春季黄海采样站位和气溶胶样品采集航迹图

气溶胶样品标记的时间代表每个样品采集开始时间，箭头所指的位置为采样终点站位。海水样品在大面站和 25h 连续站（BM1）采集，4 月 5-11 日沿 A6-BM1-C4-D3 进行了反复观测

表 6-1 TSP 和 Anderson 分级样品采集详细信息

样品	样品编号	采样时间		采样区域	
		开始	结束	开始	结束
TSP	YS070331-1	03-31T 12:25	03-31T20:07	36.1°N 120.2°E	36.4°N 121.1°E
	YS070331-2	03-31 T20:09	04-01T10:06	36.4°N 121.1°E	35.0°N 122.5°E
	YS070401	04-01T 10:56	04-01T22:53	35.0°N 122.5°E	36.9°N 122.5°E
	YS070403	04-03 T10:25	04-04T08:09	36.9°N 122.5°E	36.0°N 124.5°E
	YS070404	04-04T 09:00	04-05T07:03	36.0°N 124.5°E	34.5°N 123.5°E
	YS070405	04-05T 08:01	04-06T15:31	34.5°N 123.5°E	34.5°N 123.5°E
	YS070406	04-06T15:33	04-07T11:50	34.5°N 123.5°E	35.5°N 123.5°E
	YS070407	04-07 T12:34	04-08T22:02	35.5°N 123.5°E	35.5°N 123.5°E
	YS070408	04-08T 22:56	04-09T11:52	35.5°N 123.5°E	35.5°N 123.5°E
	YS070409	04-09T 17:15	04-10T12:52	34.5°N 123.5°E	35.5°N 123.5°E
	YS070410	04-10T 13:17	04-11T04:16	35.5°N 123.5°E	36.5°N 122.0°E
	YS070414	04-14 T10:41	04-15T12:45	37.0°N 122.6°E	34.0°N 123.5°E
	YS070422	04-22T 13:30	04-22T23:55	36.9°N 122.5°E	36.4°N 122.8°E
	YS070423-1	04-23 T00:25	04-23T14:15	36.0°N 122.1°E	34.0°N 123.5°E
Anderson	YS070423-2	04-23T 14:40	04-24T09:22	34.0°N 123.5°E	36.1°N 120.2°E
	YSA070331	03-31 T12:25	04-06T15:31	36.1°N 120.2°E	34.5°N 123.5°E
	YSA070406	04-06 T15:33	04-10T04:16	34.5°N 123.5°E	36.5°N 122.0°E
	YSA070414	04-14 T10:41	04-24T09:22	37.0°N 122.6°E	36.0°N 124.5°E

6.2.2 样品分析

气溶胶中元素分析参考文献方法 (Zhuang et al., 2001)。将样品膜放入聚四氟乙烯高压消化罐中, 加入 5mL $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$ 混酸(体积比为 3:1:1)在 170℃ 下消化 4h, 消化后, 在 60℃ 下将消化液蒸至近干, 自然冷却, 加入 1.0 mL HCl , 定容至 10mL。采用 ICP-AES 方法 (ULTIMA ICP-AES, JOBIN-YVON Company, France) 分析样品中 Fe、Al、P、Pb、Mn、Ti、Co、Cr、Ni、Cu、Zn、Cd、V 等 21 种元素。同时分析空白样品, 并从样品浓度中扣除空白。气溶胶中元素的溶出浓度采用醋酸铵缓冲溶液 (pH4.7) 为溶出介质, 室温下震荡萃取 1 h (Hsu et al., 2005) 后 ICP-AES 方法分析。文中讨论的元素溶解度为元素溶出浓度与总浓度的比值。

6.3. 2007 年春季沙尘和南黄海水华观测

在 2007 年 3 月 30 日至 4 月 24 日航次执行期间, 3 月 31 日和 4 月 1 日黄海出现沙尘天气。据中国气象局报告, 强沙尘暴于 3 月 30 日下午在蒙古形成, 其中一部分沙尘快速经过内蒙古沙漠西部, 于 3 月 31 日 8:00 左右到达山东半岛, 并在几个小时后到达采样地点。另一部分沙尘经过内蒙古沙漠东部, 在 3 月 31 日 8:00 进一步加强, 然后穿过辽东半岛和朝鲜半岛, 于 4 月 1 日到达黄海, 4 月 1 日 11:00 在黄海的东、西岸观测到最强的沙尘信号。船上的观测数据显示在 3 月 31 日和 4 月 1 日黄海受到了沙尘事件的显著影响。气溶胶指数数据也清楚地显示 3 月 31 日黄海受到沙尘的影响 (图 6-2), 这次强的沙尘于 4 月 2~3 日影响到亚热带西北太平洋海域 (123.15°E, 25.10°N), 使得该海域 PM_{10} 浓度达到 $500 \mu\text{g m}^{-3}$ 左右 (Hung et al., 2009)。

据中国气象局报告, 这次起源于蒙古的强沙尘暴影响了我国北方大部分地区, 且由于蒙古气旋向东发展和冷暖空气的交汇的共同影响, 这次沙尘事件还伴随着降雨。卫星数据显示黄海 3 月 31 日和 4 月 1 日发生降雨, 在南黄海中部 (122°~126°E, 34°~36°N), 3 月 31 日的降雨量为 $12.6 \text{ mm}\cdot\text{day}^{-1}$ 、4 月 1 日为 $14.2 \text{ mm}\cdot\text{day}^{-1}$ (图 6-3)。我国东部沿海城市也报道了这两天降下了泥雨, 这表明了降雨对沙尘气溶胶具有明显的清除作用。

在沙尘过境的几天后, 研究区域观测到大规模硅藻水华, 4 月 4-5 日在 123°29'~124°31'E, 34°00'~35°34'N 海域表层水中叶绿素浓度达到 $10 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 左右, 4 月 6 日在 34°27'N, 123°32'E 站叶绿素浓度保持在 $4 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 左右, 4 月 8 日后 122°31'~124°30'E, 34°00'~37°00'N 海域表层叶绿素浓度降到 $0.24\sim 2.87 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 之后再未观测到水华信号。卫星遥测 (SeaWiFS) 叶绿素数据也清楚地显示了沙尘过境后的 3~4 天黄海发生了水华, 4 月 3 日和 4 日, 在 123°~126°E, 33.5°~36°N 海域,

SeaWiFS叶绿素浓度超过 $5\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ （图6-4），表明这次南黄海春季水华从4月3日开始爆发。由于天气的原因，现场观测在4月1日晚终止，直到4月3日下午观测才在 $123^{\circ}01'\sim 123^{\circ}29'\text{E}$, $36^{\circ}59.5'\sim 36^{\circ}59.9'\text{N}$ 区域重新开始。因此，现场观测没有捕捉到4月3日水华在南黄海中部开始发生的信号。结合卫星资料和现场观测资料，水华持续的时间应为4月3~8日。

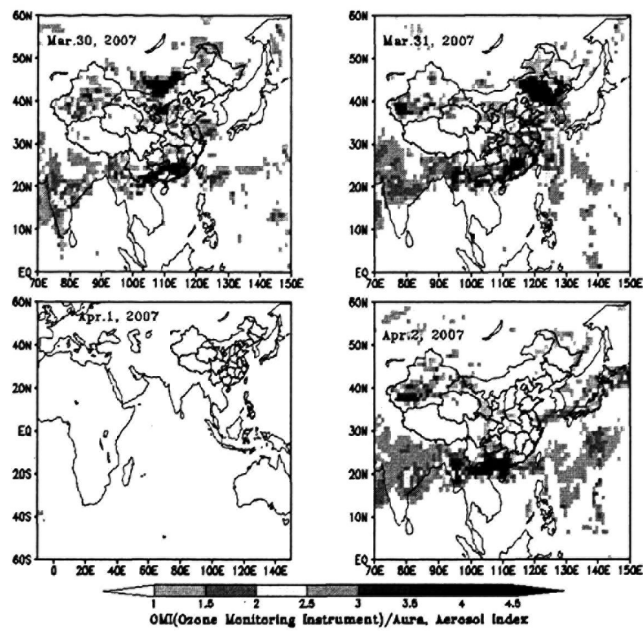


图6-2 2007年3月30日~4月2日OMI气溶胶指数
数据来自NASA GSFC Ozone Processing Team (OPT)，4月1日无数据

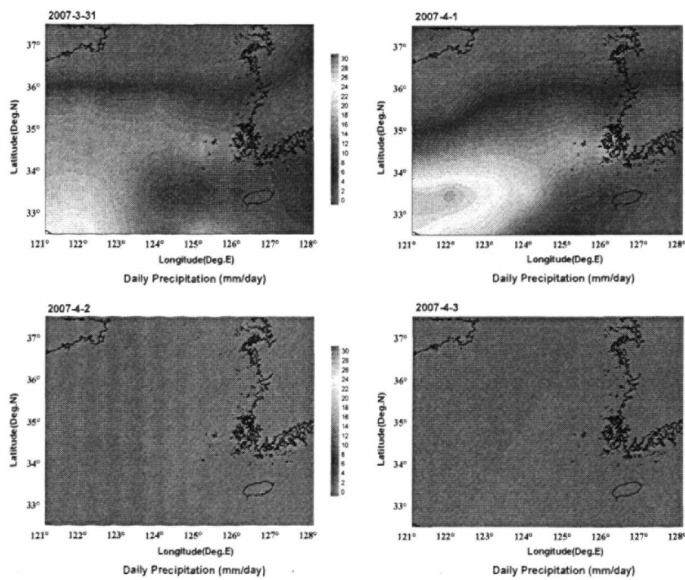


图6-3 3月31日~4月3日黄海海域日均降雨量（mm）
数据来自Asia-Pacific Data-Research Center (APDRC)

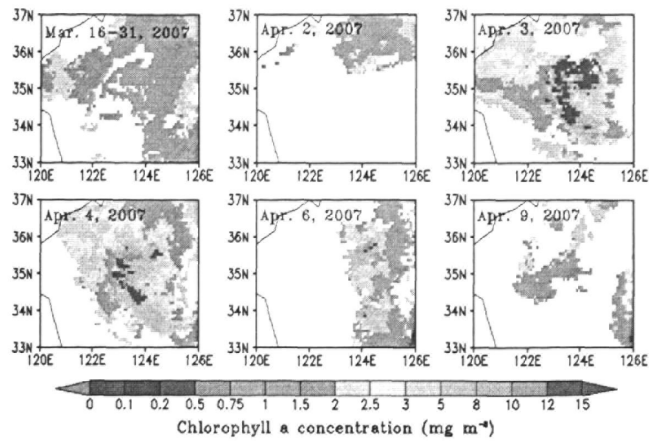


图6-4 2007年3月16日~4月9日黄海调查海域卫星遥测叶绿素数据

数据来自美国航空航天局 (NASA GSFC OBPG); 白色区域代表数据缺失

6.4 大气颗粒物、营养盐和铁的浓度及干、湿沉降通量

6.4.1 大气颗粒物和营养元素的浓度和粒径分布

图 6-5 给出了 TSP 中颗粒物质量、总磷、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和总 Fe 的浓度分布,可以看出由于沙尘暴的影响,在 3 月 31 日至 4 月 1 日采集的三个样品中颗粒物的质量浓度超过了 $800 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。在 3 月 31 日沙尘事件中颗粒物的质量浓度比 4 月 1 日沙尘事件中的浓度高 20%,但气溶胶指数显示了相反的变化(图 6-2)。可能的解释是第二支沙尘羽在进入黄海后被降雨清除。然而,在 3 月 31 日沙尘进入黄海起初的 8 h 里没有受到降雨的影响。

三个沙尘样品中颗粒物质量平均浓度为 $1498 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,为非沙尘样品中的 10 倍左右。沙尘期间,TSP 中总磷和无机氮(NH_4^+ , NO_2^- 和 NO_3^-)的浓度分别为 $0.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $4.9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,为非沙尘期间的 7 倍和 2 倍。在沙尘和非沙尘气溶胶中, NH_4^+ 都是最重要的氮组分,对总无机氮的贡献为 67%,而 NO_2^- 是含量最低的氮组分,对总无机氮的贡献小于 1%。在三个沙尘样品中,Fe 和 P 的浓度与 TSP 的质量浓度变化一致(图 6-5),表明 Fe 和 P 与沙尘粒子相关。在 YS070331-2 样品中,尽管颗粒物、Fe 和 P 的浓度较高,但 NH_4^+ 的浓度相对较低,这是由于该样品采集前,较强的降雨清除了海洋边界层中的污染物。高空的沙尘降至海洋边界层与海表面大气混合,因此该样品中沙尘粒子与人为污染物的相互作用较小,基本反映了沙尘源的特征。

在黄海采集了 3 套 Anderson 分级样品,其中 1 套受到了沙尘暴的影响。在所有 3 个样品中颗粒物质量均呈现双峰分布,沙尘期间,峰值粒径为 $2.1\sim 3.3 \mu\text{m}$ 和 $7.0\sim 11 \mu\text{m}$,非沙尘期间,峰值粒径为 $0.43\sim 1.1 \mu\text{m}$ 和 $2.1\sim 4.7 \mu\text{m}$ (图 6-6)。在同一沙尘事件中,颗粒物质量很少出现双粗模态分布。而在 YSA070331 沙尘

样品中出现的双粗模态分布可能反映了上面讨论的两个沙尘事件的影响。但因为该沙尘样品采集的时间是从3月31日至4月6日,所以我们无法区分这两个模态相应的沙尘事件的影响。沙尘样品中,颗粒物在 $> 1.1\text{ }\mu\text{m}$ 粒子上的质量分数相对于非沙尘样品升高了50%。大多数的 NH_4^+ 主要出现在细粒子上,在沙尘期间, NH_4^+ 在 $7.0\sim 11\text{ }\mu\text{m}$ 的粗粒子上出现峰值。在沙尘气溶胶表面不太可能通过非均相反应生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4NO_3 ,因此这一粗模态上的 NH_4^+ 可能是由于颗粒物的碰并和凝结。在非沙尘期间,约50%的 NO_3^- 出现在 $< 2.1\text{ }\mu\text{m}$ 的细粒子上,另外50%出现在 $> 2.1\text{ }\mu\text{m}$ 粗粒子上,而在沙尘期间,超过70%的 NO_3^- 出现在 $> 2.1\text{ }\mu\text{m}$ 粗粒子上。

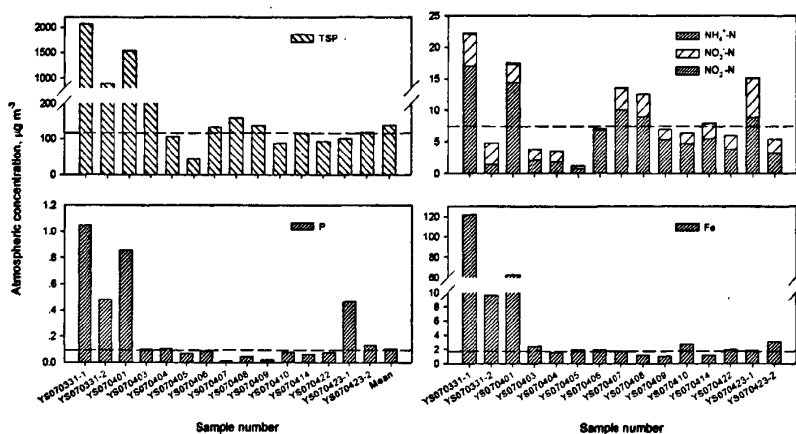


图 6-5 2007 年春季黄海气溶胶中颗粒物和营养盐的浓度分布
虚线为非沙尘气溶胶样品中颗粒物和营养盐的平均浓度

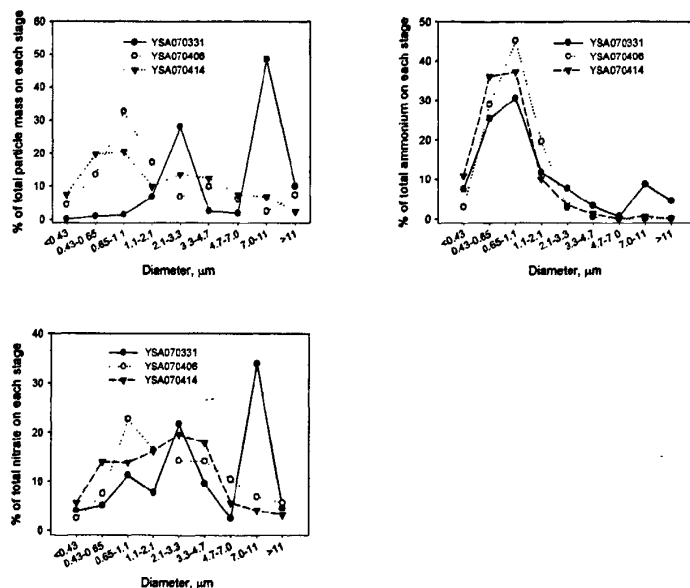


图 6-6 气溶胶中颗粒物质量、 NH_4^+ 和 NO_3^- 的粒径谱分布

6.4.2 沙尘气溶胶中的总铁和溶解态铁

海水中溶解态 Fe 支持着海洋浮游植物的生长 (e.g., Sunda and Huntsman, 1997), 但 Fe 在海水中仅微量溶解 (Baker, 2006; Hsu, 2010)。因此, 除了总 Fe 的沉降通量外, Fe 的溶解性在评价大气 Fe 的输入对海洋生态系统影响时也是非常重要的。

图 6-7 给出了气溶胶中 Fe 的浓度和溶解度。总 Fe 浓度为 $1.01\sim121.8\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 最高值与强沙尘暴的发生有关 (3 月 31 日至 4 月 1 日)。沙尘期间, 总 Fe 的平均浓度 ($64.6\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 是非沙尘期间的 35 倍 ($1.87\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)。虽然本航次采集的气溶胶样品中 Fe 溶解度的范围较宽, 为 1%~20%, 但在沙尘期间, 气溶胶中 Fe 溶解度的范围很窄, 为 1.0%~2.6%, 平均为 1.65%, 这一结果与沙哈拉沙尘中的 1.7% 基本一致 (e.g. Baker et al., 2006)。在非沙尘期间, YS070407 样品中 Fe 的溶解度最大, 该样品采集期间的 48 h 后向轨迹显示, 气团在到达采样点前经过了北京、天津等大城市, 这些城市 SO_2 和 NO_x 排放量很高 (Chan and Yao, 2008)。Zhuang 等 (1992a) 的研究认为沙尘与硫酸盐的耦合能够显著提高 Fe 的溶解度。Meskhidze 等 (2005) 的研究也认为与高浓度水平的人为 SO_2 混合的沙尘羽中颗粒物 Fe 的溶解度往往较高。在 YS070407 样品中 nss-SO_4^{2-} 的浓度为 $29.6\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 为本航次采集的所有样品中的浓度最高值。酸性组分的存在不仅能提高了沙尘 Fe 的溶解度, 也能提高气溶胶中很多自然和人为源元素的溶解度 (Hsu et al., 2010), 例如, 在 YS070407 样品中地壳元素 Al 的溶解度为 15.2%, 也为所有样品中的最高值。

气溶胶样品中总 Fe 与总 Al 存在显著相关关系 (图 6-8), 这是因为 3 个沙尘样品中总 Fe 和总 Al 的极高浓度且具有很好的相关性。Fe/Al 比值为 0.59, 与中国北部沙漠和黄土高原地区所测得的 0.60 一致 (Zhang et al., 2003), 这表明沙尘可能起源于戈壁沙漠和黄土高原, 气团的后向轨迹分析结果支持了这一点。溶解态的 Fe 和 Al 之间也存在强的相关关系, Fe/Al 比值为 0.68 (图 6-8), 略高于总 Fe 与总 Al 的比值, 这表明 Fe 的溶解度高于 Al 的 (沙尘期间为 1.2%, 非沙尘期间为 5.1%)。Baker 等 (2006) 和 Hsu 等 (2010) 也发现气溶胶中溶解态的 Fe 和 Al 之间存在相关关系。表层海水中溶解态 Al 可作为沙尘沉降的标志物 (Measures and Vink, 2000; Han, 2008), 因此, 沙尘输入 Fe 的量可以由表层海水中 Al 的浓度及测得的溶解态 Fe/Al 的比值推算。本文中大气总沉降通量将采用这种反推的方法计算。

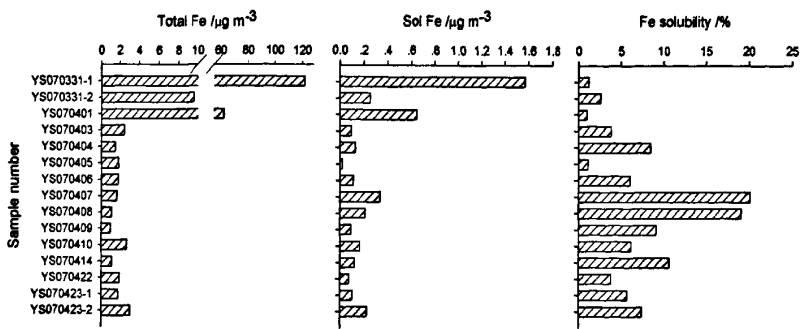


图 6-7 春季黄海气溶胶中总 Fe 和溶解性 Fe 的浓度

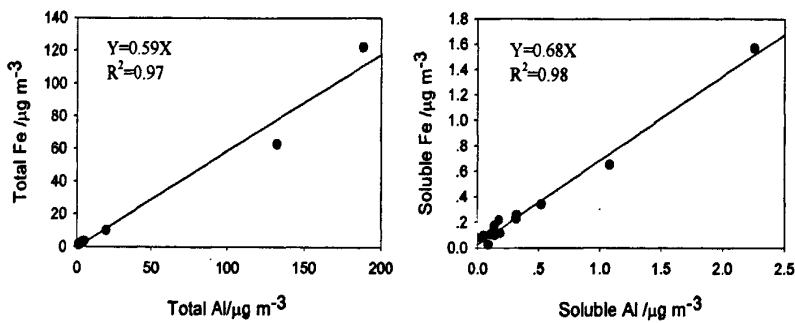


图 6-8 总的 Fe 与 Al 以及溶解性的 Fe 与 Al 之间的相关关系

6.4.3 氮、磷和溶解态铁的干沉降通量

基于在黄海采集的总悬浮颗粒物和 Anderson 分级样品，估计沙尘和非沙尘期间 Fe 和 N、P 等营养盐的大气输入通量，干沉降通量（F）可有以下式计算：

$$F = V_d \times C_a$$

式中 V_d 为干沉降速率 ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)， C_a 气溶胶中组分的浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)。在本研究中各个组分的干沉降速率没有如很多研究那样假设为一个恒定值 (e.g. Zhang et al., 2007; Chen et al., 2008; Hsu et al., 2010)，而是利用不同粒径粒子的沉降速率 (Caffery et al., 1998; Zufall et al., 1998) 和在本航次中观测到的颗粒物和各种化学组分的粒径谱分布数据计算总沉降速率，TSP、 NO_3^- 和 NH_4^+ 的沉降速率在沙尘期间分别为 $0.68 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $0.43 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $0.21 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ，在非沙尘期间分别为 $0.27 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $0.28 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $0.02 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。本文中没有分析 Fe 和 P 的粒径分布，由于它们是地壳元素，所以假设它们与颗粒物具有相同的沉降速率。

各组分的干沉降通量列于表 6-2 中，非沙尘期间，总无机氮 ($\text{NO}_3^- \cdot \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- \cdot \text{N}$ 和 $\text{NH}_4^+ \cdot \text{N}$ 之和) 的干沉降通量为 $0.64 \pm 0.30 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ ，这一结果与 Zhang G.S. 等 (2007) 报道的黄海无机氮的沉降通量为 $0.73 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ 的结果基本一致。但在沙尘期间，氮的沉降通量达到 $3.48 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ ，为非沙尘期间的 5 倍。

沙尘和非沙尘期间，总 Fe 的干沉降通量分别为 $37.96 \pm 22.38 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ 和

$0.44 \pm 0.11 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$, 溶解态 Fe 的沉降通量分别为 $0.48 \pm 0.29 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 $0.03 \pm 0.01 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 。沙尘和非沙尘期间总 Fe 沉降通量的比值为 87, 溶解态 Fe 的为 15, 二者之间这种差异是由于 Fe 在沙尘和非沙尘期间溶解度存在较大的差异。本研究中, 沙尘期间和非沙尘期间 Fe 的溶解度平均分别为 $1.65\% \pm 0.65\%$ 和 $8.46\% \pm 4.57\%$, 这表明 Fe 的溶解性是评价大气 Fe 的输入对海洋生态系统影响时的一个关键不确定因子, 尤其是考虑到目前很宽的 Fe 溶解度的估计 ($0.001\% \sim 80\%$) (Zhuang et al., 1992b; Spokes and Jickells, 1996; Bonnet and Guieu, 2004)。在黄海, 非沙尘天气下溶解性 Fe 的沉降通量与中国近海模式计算的沉降通量数值相当 (Gao et al., 2003), 与东中国海 $0.039 \pm 0.050 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 的溶解性 Fe 沉降通量相似 (Hsu et al., 2010)。

P 也仅微溶于海水中 (Graham and Duce, 1982; Baker et al., 2006), 但本研究没有测定 P 的溶解度。大西洋气溶胶中 P 溶解度的中值为 32% (Baker et al., 2006), 近岸海域采集的起源自沙哈拉的沙尘气溶胶中 P 的溶解度为 25%、起源自欧洲的气溶胶中的为 45% (Herut et al., 1999)。在东中国海, P 溶解度为 40%~60%, 溶解度与总 P 浓度之间存在递减幂函数关系 (Hsu et al., 2010)。黄海大气气溶胶中 P 的浓度为 $0.01 \sim 1.05 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 因此非沙尘气溶胶中 P 的溶解度折中文献值设为 40%, 沙尘气溶胶中 P 的溶解度取与 Sahara 沙尘相同的数值为 25%。计算溶解态 P 的沉降通量, 沙尘期间平均为 $0.12 \pm 0.01 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$, 非沙尘期间为 $0.010 \pm 0.006 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 。Zhang G.S. 等 (2007) 报道黄海沙尘带来的 PO_4^{3-} 干沉降通量为 $9.8 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$, 本研究中非沙尘期间溶解态 P 的通量与这一结果一致。

表 6-2 沙尘和非沙尘期间铁和营养盐的干沉降通量 ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)

2007	Fe	Sol-Fe	P	Sol-P	NH_4^+-N	NO_2^--N	NO_3^--N	TIN-N
沙尘								
平均值	37.96	0.48	0.47	0.12	1.99	0.087	1.40	3.48
最大值	71.54	0.92	0.62	0.15	3.08	0.153	1.90	5.09
中间值	36.71	0.38	0.50	0.13	2.62	0.109	1.27	3.82
最小值	5.64	0.15	0.28	0.07	0.26	0.000	1.05	1.53
非沙尘								
平均值	0.44	0.03	0.02	0.010	0.09	0.000	0.55	0.64
最大值	0.71	0.08	0.11	0.043	0.17	0.002	1.50	1.65
中间值	0.43	0.03	0.02	0.007	0.09	0.000	0.46	0.53
最小值	0.24	0.01	0.00	0.001	0.01	0.000	0.07	0.11

6.4.4 氮、磷和溶解态铁的湿沉降通量

尽管在 3 月 31 日和 4 月 1 日黄海有降雨记录, 但在本研究中没有采集到雨水样品, 所以不能利用雨水中溶解态 Fe 和营养盐的浓度及降雨量直接估计其湿

沉降通量。Ren 等 (2011) 观测到 3 月 31 日和 4 月 1 日黄海上混合层 (30 m) 中溶解态 Al 的水柱积分浓度平均为 $112 \pm 12 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 明显高于沙尘沉降前该海域的背景浓度值 ($34 \pm 16 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 上混合层水体中溶解态 Al 的浓度增加了 $78 \pm 20 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 归因于沙尘的输入。

Al 是沙尘沉降到表层海水中理想的示踪元素 (Han et al., 2008), 因此沙尘事件中表层海水中溶解态 Al 的增量可用于推算沙尘的沉降量。由溶解态 Al 的增量为 $78 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和混合层深度为 30 m, 推算本次沙尘事件中溶解态 Al 的总沉降量为 $63.18 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ 。与溶解态 Fe 相似 (6.4.3 节), 我们估算沙尘期间溶解态 Al 的沉降量为 $1.44 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ 。显然, 由大气和由海洋推算的溶解态 Al 的干沉降通量不匹配, 这种差异是由于沙尘期间发生的降雨对大气沙尘粒子的湿清除作用造成的。因此, 溶解态 Al 的湿沉降量可由二者差减得到, 为 $61.7 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ 。可见, 在这次伴随着降水的沙尘事件中, 湿沉降带来的溶解态 Al 在总沉降中占主导, 为总溶解态 Al 的 97.8%。

依此类推, 我们推算了沙尘的沉降量为 $77.2 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$, 其中湿清除带来的沙尘沉降量为 $75.4 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ (表 6-3)。值得注意的是, 目前的估计是沙尘沉降量的下限, 因为本研究中采用酸性缓冲溶液为溶出介质, 故测得的 Al 的溶解度要高于其在海水中的实际溶解度。根据沙尘气溶胶中 N、P 和 Fe 等营养元素的质量百分比, 还计算了溶解性 Fe、P 和总无机氮的总沉降量和湿沉降量 (表 6-3)。Fe 和 P 的干沉降量仅约为总沉降量的 2%, 无机氮的干沉降量仅为总沉降量的 1% 左右。由于这次伴随降雨的沙尘输入, 黄海上混合层 (本航次期间约为 30m) 中溶解态 Fe、P 和无机氮的浓度估计分别增加了 $25.3 \pm 6.5 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $11.0 \pm 2.8 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.84 \pm 0.47 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

表 6-3 伴随降雨的沙尘事件中颗粒物、溶解态 Al、Fe、P 和无机氮的干湿沉降通量 ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$)

沉降通量	颗粒物	Sol-Al	Sol-Fe	Sol-P	TIN-N
干沉降	1759.6 $\pm$ 335.5	1.44 $\pm$ 0.56	0.97 $\pm$ 0.40	0.23 $\pm$ 0.04	6.96 $\pm$ 1.84
湿沉降	75442.9 $\pm$ 19798.3	61.7 $\pm$ 16.2	41.5 $\pm$ 10.9	10.0 $\pm$ 2.6	765.1 $\pm$ 198.0
总沉降	77202.5 $\pm$ 19795.5	63.2 $\pm$ 16.2	42.5 $\pm$ 10.9	10.3 $\pm$ 2.6	772.0 $\pm$ 198.0

6.5 沙尘沉降与春季水华的关系

6.5.1 大气沉降通量与海洋垂直扩散通量的比较

黄海表层营养盐的来源包括沿岸流的输送、大气输入和海洋底层向上的输送。春季, 大气输入是黄海中部表层水中营养盐的主要来源, 因为这一海域在春季很少受到长江冲淡水的影响 (Wang et al., 2003), 且这一时期由于温度跃层的出现阻碍了营养盐从底层向上层水体的运输 (Wang, 2000)。在本航次中, 海洋

表层的温度和盐度基本与冬天在相同的范围内 (Fu et al., 2009), 在近岸的浅水区, 垂直混合充分, 在黄海中部由于黄海暖流的影响逐渐消退, 水柱稳定并开始层化。为计算黄海中部底层向上混合层扩散的营养盐通量, 采用 Fick 第一扩散定律,

$$F_{NP} = Kz \times \frac{dc}{dz}$$

式中 Kz 是垂直扩散系数, dc/dz 是 N、P 营养盐的浓度梯度。依据在南黄海中部现场观测的 ^{224}Ra 和 ^{223}Ra 从底层到上层水体的衰减速率, 计算扩散系数为 $1.0\sim 12.7 \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ (Su et al., 2011), 本文取平均值 $5.42 \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 。水华发生期间, 在 30 m 混合层附近 NO_3^- 的浓度梯度为 $0.004\sim 0.247 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{m}^{-1}$, PO_4^{3-} 的浓度梯度为 $0.0027\sim 0.0086 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{m}^{-1}$ 。因此, NO_3^- 和 PO_4^{3-} 的向上扩散通量分别为 $0.19\sim 11.56 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ 和 $0.13\sim 0.40 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, 平均分别为 $4.25 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ 和 $0.24 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ 。这一结果高于 2009 年 6 月黄海中部的垂直扩散通量 (NO_3^- 的为 $0.99 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, PO_4^{3-} 的为 $0.12 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, Su et al., 2011)。2007 年春季营养盐向上的扩散通量更高, 可能是由于沙尘带来的强风使得混合加剧以及相比于 6 月层化较弱使得垂直输送的营养盐量增大的缘故。

非沙尘期间, N 和 P 的大气干沉降通量分别为 $46.7 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ 和 $0.77 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, 较之营养盐从底层向上的输送通量低了约 100 倍。然而, 在这次伴随降水的沙尘事件中, 大气 N 的输入通量 ($27.57 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$) 约为海洋从底层输入通量的 6 倍, P 的大气输入 ($0.17 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$) 与海洋底层的输入通量相当。即使考虑沿岸流向黄海中部水平扩散的营养盐通量 (NO_3^- 的水平扩散通量为 $871.0 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, PO_4^{3-} 的为 $3.3 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$), 在这次伴随降雨的沙尘沉降事件中, 大气沉降仍然是控制黄海中部表层海水中生物活动的主要因素。

本航次中, 由于技术上的原因没有分析海水中 Fe 的浓度, 因此本研究不能比较大气 Fe 的输送通量与海洋从底层向上的输送通量的大小。但 Ren 等 (2011) 报道这次沙尘事件期间, 海洋底层向表层输送的 Al 的通量相比于沙尘的输入是微不足道的。而 Fe 和 Al 同为地壳元素, 来源相似, 因此可以想见, 在沙尘期间 Fe 从海洋底层向上的输送通量与 Al 相似, 将低于大气沉降 Fe 的输送通量。

6.5.2 大气沉降通量与水华生物需要量的比较

黄海位于亚洲沙尘向北太平洋输送的通道上, 每年春天沙尘沉降带来了大量的营养物质。黄海春季表层海水中会出现浮游植物生长的 N 限制问题 (Wang et al., 2003; Liu et al., 2003b), 但 Fe 通常被认为不是限制性营养元素。然而考虑到黄海中部 Fe 添加的现场培养实验显示 Fe 加富可以显著促进浮游植物的生长 (Zou et

al., 2000), 同时考虑到沙尘沉降的偶发性, 因此有必要比较大气 Fe 沉降通量和浮游植物生长的需要量以评价是否存在限制性问题。表 6-4 比较了解析态 Fe 的沉降通量与初级生产同化 Fe 的量, 相应的总无机氮和溶解态 P 的数据也列于表 6-4。在本航次中, 仅观测了 4 月 1 日、4 月 3~8 日、4 月 14~16 日和 4 月 22 日所经过的 11 个站位的初级生产力, 但我们发现初级生产力 (PP) 和表层叶绿素 (Chl-a) 浓度之间存在明显的相关关系, 线性拟合方程为 $PP = 323 + 325Chl-a$ ($R^2=0.88, p<0.01$)。在日本海南部高生产力海区也发现了这种相关关系 (费尊乐等, 1990)。因此, 本文利用现场观测的表层海水中叶绿素浓度的平均值, 并结合拟合方程估算每一天的初级生产力。依据初级生产力和 Fe:C 的比值 $50\mu\text{mol/mol}$ (Sunda and Huntsman, 1997) 及 Redfield 比值, 计算生物生长所需要的 Fe 和营养盐的量。对于干沉降通量, 如果一天采集了 2 个气溶胶样品则取平均值 (如 3 月 31 日); 如果这一天没有采集气溶胶样品, 则采用前一天的数值 (如 4 月 11-13 日和 4 月 15-18 日)。3 月 31 日和 4 月 1 日的湿沉降通量由这两天总的湿沉降通量和日均降雨量的比例估算。

大气沉降的营养盐通量与浮游植物需要量的比值变化范围较大 (表 6-4)。非沙尘期间、尤其是水华期间, 大气 Fe 沉降量不能满足浮游植物生长的需求, 70%~90% 的浮游植物生长所需 Fe 要通过 Fe 的再循环或其他来源补充。与 Fe 相似, 非沙尘期间, 大气 N 和 P 的输入也不能满足生物生长的需要, 大气输入仅提供了生物生长所需 N 的 0.02%~1.16%, 平均为 0.45%, 在水华发生期间, 这一数值降为 0.28% (表 6-4)。大气 P 的输入与生物生长的需求相比几乎可以忽略不计。

然而, 在沙尘期间, 溶解态 Fe 和 N 的输入量较大, 远超过浮游植物生长的需求。大气 P 的输入也可以满足生物生长需求量的 30%。我们注意到, 如果有 3~4 天的时间滞后, 则沙尘带来的 N 几乎可以满足水华生物开始生长时的需求, 这表明了沙尘沉降后可能的生物响应。沙尘带来的 Fe 远超过水华生物的需求量, 约为水华发生期间水华生物总需求量的 20 倍, 这暗示了沙尘发生时大量 Fe 的脉冲式输入不仅在短时间尺度上能促进初级生产力的增长, 而且可以在长时间尺度上影响海洋初级生产力。最近, Tan 等 (2011) 报道在强沙尘年初级生产力水平不仅在春天较高, 而且在全年都较高, 这可能就是沙尘带来的长期效应的结果。Visser 等 (2003) 利用南大洋海水进行添加沙尘的培养实验, 加入的沙尘量为 1mg, 其所含 Fe 的量相当于南大西洋和南太平洋全年的 Fe 沉降量, 结果显示沙尘加入后大型硅藻 *Actinocyclus* sp. 的生长速率升高 2.5~4 倍。Ditullio 和 Laws (1991) 及 Young 等 (1991) 也报道了相似的结果。这些结果表明了沙尘沉降带来的营养盐不仅能够提高生物量, 还可以提高水华期间浮游植物的碳同化速率。

1

表 6-4 大气沉降通量与浮游植物同化量的比较

日期	大气沉降, $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$			初级生产力 $\text{mol C}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$		生物同化, $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$			大气沉降/生物同化		
	Sol Fe	TIN-N	Sol P			Fe	N	P	Fe	N	P
070331	359.97	26010.6	156.75	0.052	2.62	7905	494	137.47	3.2904	0.3173	0.2966
070401	395.23	29064.0	173.84	0.062	3.11	9378	586	127.23	3.0993	0.0046	0.0007
070403	0.40	31.2	0.29	0.045	2.23	6747	422	0.18	0.0014	0.0002	0.0001
070404	0.53	31.2	0.31	0.153	7.63	23028	1439	0.07	0.0002	0.0007	0.00003
070405	0.09	7.6	0.20	0.238	11.88	35875	2242	0.01	0.0007	0.0007	0.0001
070406	0.46	13.3	0.26	0.123	6.17	18641	1165	0.08	0.0007	0.0007	0.00003
070407	1.40	71.6	0.03	0.101	5.05	15247	953	0.28	0.0047	0.0001	0.00003
070408	0.89	71.9	0.13	0.095	4.74	14321	895	0.19	0.0050	0.0001	0.0001
070409	0.38	35.1	0.06	0.071	3.53	10662	666	0.11	0.0033	0.0001	0.0001
070410	0.69	34.0	0.23	0.062	3.12	9428	589	0.22	0.0036	0.0004	0.0004
070411	0.69	34.0	0.23	0.068	3.41	10288	643	0.20	0.0033	0.0004	0.0004
070412	0.69	34.0	0.23	0.063	3.16	9545	597	0.22	0.0036	0.0004	0.0004
070413	0.69	34.0	0.23	0.041	2.07	6243	390	0.34	0.0055	0.0006	0.0006
070414	0.50	48.9	0.18	0.043	2.16	6510	407	0.23	0.0075	0.0004	0.0004
070415	0.50	48.9	0.18	0.053	2.67	8047	503	0.19	0.0061	0.0004	0.0004
070416	0.50	48.9	0.18	0.067	3.36	10134	633	0.15	0.0048	0.0003	0.0003
070417	0.50	48.9	0.18	0.055	2.77	8353	522	0.18	0.0059	0.0003	0.0003
070418	0.50	48.9	0.18	0.064	3.20	9663	604	0.16	0.0051	0.0003	0.0003
070422	0.31	41.4	0.22	0.058	2.89	8735	546	0.11	0.0047	0.0004	0.0004
070423	0.68	79.4	0.89	0.045	2.27	6866	429	0.30	0.0116	0.0021	0.0021

6.5.3 沙尘沉降与水华生物响应的关系

为了进一步检验在这次事件中大气沉降及随后的生物响应之间是否存在因果关系,采用格兰杰因果关系检验方法进行分析。格兰杰因果关系检验方法已广泛应用于实验研究领域,可以用于检验一个时间序列是否可以预测另一个时间序列(Kaufmann and Stern, 1997; Wessa, 2010)。结果显示,当滞后 2 期时,沙尘带来的 N、Fe 和 P 是黄海初级生产力的格兰杰原因的概率为 96%,而当滞后 3、4 期时这一概率几乎接近 100% (表 6-5)。滞后期与沙尘过境后的天数相对应,因为时间序列中没有 4 月 2 日(避风,未作业)的数据,因此滞后 2 期代表沙尘过境后 3 天,滞后 3 期代表沙尘过境后的 4 天,依此类推。总之,这些统计数据显示 3 月 31 日至 4 月 1 日的沙尘沉降是 4 月 3~5 日生物响应的格兰杰原因,而 4 月 3~5 日刚好是航次中观测到的水华开始爆发的时间。这表明了伴随降雨的沙尘沉降引发了随后的春季水华,而沙尘带来的 N、P 和 Fe 加富效应是触发水华发生的关键因子。相似的结论也在日本海北部的研究中发现,Jo 等(2007)利用卫星遥测叶绿素数据分析沙尘过境后浮游植物的响应,发现亚洲沙尘事件、尤其是伴随降雨的沙尘事件可以使春季水华发生的时间提前。

表 6-5 黄海大气沉降与海洋生物响应的格兰杰因果关系分析

零假设	概率			
	滞后 1 期	滞后 2 期	滞后 3 期	滞后 4 期
$N \neq PP$	0.6248	0.0356**	$2 \times 10^{-7***}$	0.0004***
$P \neq PP$	0.6273	0.0352**	$2 \times 10^{-7**}$	0.0003**
$Fe \neq PP$	0.6276	0.0359**	$2 \times 10^{-7***}$	0.0002***

零假设($A \neq B$)代表 A 不是 B 的格兰杰原因

N、P 和 Fe 分别代表大气 N、P 和 Fe 沉降通量, PP 代表海洋初级生产力

***, ** 和 * 分别代表不是格兰杰因果关系的零假设在 1%、5% 和 10% 显著性水平被拒绝

6.6 小结

2007 年春季黄海航次执行过程中,调查海域受到了沙尘暴的影响,在沙尘过境后观测到水华的发生,本章对比了沙尘和非沙尘期间气溶胶中营养盐(包括微量元素铁)的浓度、溶解性、粒径分布和沉降通量,探讨了沙尘沉降与水华发生是否存在必然的联系,得到的主要结论如下:

(1) TSP 中总磷、总铁和总无机氮(NH_4^+ , NO_2^- 和 NO_3^-)的浓度分别为 $0.01 \sim 1.05 \mu g \cdot m^{-3}$, $1.0 \sim 121.8 \mu g \cdot m^{-3}$ 和 $1.21 \sim 22.28 \mu g \cdot m^{-3}$, 最高值均出现在沙尘发生期间采集的气溶胶样品中。平均而言,铁在沙尘和非沙尘气溶胶中的溶解性分别为 1.65 % 和 8.46 %。颗粒物、 NO_3^- 和 NH_4^+ 的粒径分布显示,沙尘期间它们在粗粒子上的贡献较之非沙尘期间分别升高了 50%、20% 和 20%。

(2) 在沙尘发生期间(3月31日至4月1日), 溶解性铁、溶解性磷和总无机氮的沉降通量分别为非沙尘时的15倍、13倍和5倍左右。沙尘发生期间降雨对沙尘气溶胶的湿清除通量通过表层海水中铝的增量推算, 结果显示, 在这次沙尘事件中, 溶解性铁、溶解性磷和无机氮的总沉降通量分别 $42.5 \pm 10.9 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$, $10.3 \pm 2.6 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ 和 $772 \pm 198 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$, 其中湿沉降在总沉降中占主导。

(3) 与海洋底层向表层输送的营养盐通量相比, 沙尘发生期间, 大气氮沉降是黄海中部表层营养盐的主要来源, 约为海洋向上输送通量的6倍。比较营养盐的大气输入和浮游植物的需求, 发现沙尘沉降带来的氮几乎可以满足水华开始时生物生长的需要, 沙尘带来的Fe则远超过水华生物生长的需要量。

(4) 格兰杰因果关系检验的结果显示沙尘沉降带来的氮、磷和铁是沙尘发生3~5天后水华生物响应的格兰杰原因, 因此, 在这次事件中, 沙尘沉降与水华的发生存在因果关系, 沙尘带来的营养盐的加富效应是沙尘过境几天后水华发生的主要原因。

7 结论

本论文对青岛近岸、千里岩海岛和黄海大气气溶胶中的氮组分进行了研究,重点认识了气溶胶中水溶性有机氮的分布特征、组成和来源,以及大气沉降对黄海氮营养物质的贡献及其与海洋生物响应之间的关系,为评价大气输入在海洋生物地球化学过程中的作用提供了科学基础。本论文的主要结论如下:

(1) 青岛大气气溶胶中有机氮对总氮的贡献为 $23.7\% \pm 16.5\%$, 其平均浓度为 $256 \pm 303 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$, 显著高于世界其他地区, 我国具有较强的 NO_x 、 NH_3 、挥发性有机物等有机氮前体排放源是造成气溶胶中有机氮浓度较高的主要原因。季节变化显示, 有机氮的浓度在冬、春季节较高, 秋、夏季节较低。不同天气状况下气溶胶中有机氮浓度存在显著性差异, 烟霾和雾天时有有机氮浓度为晴天时的 2~3 倍, 表明气溶胶中有机氮主要来自二次生成气溶胶, 有机氮与 NO_3^- 和 NH_4^+ 之间存在显著正相关关系支持了这一结论。冬季采暖期间有机氮浓度较之采暖前有统计意义上的升高, 提供了大气有机氮来自化石燃料燃烧的直接证据。溶解性氨基化合物对有机氮的贡献为 $7.5\% \pm 5.0\%$, 结合态是氨基化合物的主要存在形态, 约为游离态的 3 倍。精氨酸、甲胺、丙氨酸是青岛气溶胶中最主要的氨基化合物, 气团来源和天气条件不同影响氨基化合物的浓度和组成。尿素氮对有机氮的贡献为 $8.6\% \pm 6.2\%$, 与世界其他地区相比较, 青岛气溶胶中尿素浓度较高, 我国尿素的大量使用是造成这一结果的主要原因。

(2) 千里岩气溶胶中有机氮对总氮的贡献为 $22.8\% \pm 12.9\%$, 与青岛及世界其它地区的平均值相当。有机氮的平均浓度为 $111 \pm 81 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$, 明显高于世界其他地区, 但低于青岛的结果。千里岩上风向上京津等城市高浓度污染物的远距离输送是造成这一结果的主要原因。千里岩大气有机氮的季节变化趋势与青岛相同, 但不同天气状况下有机氮浓度的变化幅度小于青岛。有机氮与 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Cl^- 和 Ca^{2+} 之间存在正相关关系, 表明千里岩大气有机氮主要来自人为污染及地表扬尘的贡献。溶解性氨基化合物对有机氮的贡献为 $12.4\% \pm 12.6\%$, Arg 和 MA 是最主要的氨基化合物, MA 与 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 之间的相关关系表明其主要来自人为源的贡献。千里岩大气尿素氮对有机氮的贡献为 $5.3\% \pm 3.8\%$, 其浓度高于世界其他地区未受污染大气中的结果, 但低于青岛。季节变化趋势为春冬季较高、夏秋季较低, 与青岛的一致。

(3) 气溶胶中有机氮对总氮的贡献在南海约为 30%, 在黄海、青岛约为 20%。有机氮浓度在青岛最高, 黄海次之, 南海最低。在中国近海, 超过 70% 的有机氮出现在 $< 2.1 \mu\text{m}$ 细粒子上。沙尘期间, 有机氮在 $> 2.1 \mu\text{m}$ 粗粒子上的贡献升高约 20%。因子分析结果表明有机氮主要来自人为污染源, 海洋源和地表扬尘的贡献相对较小。在中国近海, 气溶胶中尿素对有机氮的贡献约为 8%。在非沙尘气溶

胶中, 50%左右的尿素出现在细粒子上, 而在沙尘气溶胶中, 这一比例下降为30%。游离氨基酸是有机氮中的少量组分, 对有机氮的贡献仅为1%左右。PMF分析表明黄海气溶胶主要有四个源: 海洋源、地表扬尘, 人为污染和机动车排放。对有机氮的贡献分别为18.0%、25.3%、41.7%、15.0%。估计了2009年2~4月黄海大气总氮的沉降通量, 其中人为污染源贡献了66%, 海洋源和地表扬尘分别贡献了10%左右, 机动车排放贡献了15%。

(4) 2007年春季在黄海调查期间, 调查海域受到了沙尘暴的影响, 沙尘过境后观测到水华发生。对比沙尘和非沙尘期间气溶胶中营养盐的浓度、溶解性、粒径分布和沉降通量, 发现沙尘期间, 大气颗粒物质量浓度和营养物质浓度较之非沙尘时有显著升高, 沙尘气溶胶铁的溶解性低于非沙尘气溶胶, 粒径谱分布显示沙尘期间颗粒物和氮组分在粗粒子上的贡献明显增大。沙尘发生时伴随的降雨对沙尘粒子有明显的清除作用, 通过沙尘期间表层海水中铝的增量推算总沉降通量, 结果显示, 在这次沙尘事件中, 溶解性的铁、磷和无机氮的总沉降通量分别 $42.5 \pm 10.9 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$, $10.3 \pm 2.6 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ 和 $77.2 \pm 19.8 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$, 湿沉降在总沉降中占主导。沙尘期间, 大气氮沉降是黄海中部表层营养盐的主要来源, 约为海洋向上输送通量的6倍, 磷的大气输入与海洋输入相当。沙尘沉降带来的氮几乎可以满足水华发生时生物生长的需要, 沙尘带来的Fe则远超过水华生物生长的需要量。格兰杰因果关系检验结果显示, 在这次事件中, 沙尘沉降与水华发生存在因果关系, 沙尘带来的营养盐的加富效应是沙尘过境几天后水华发生的主要原因。

本论文的特色和创新之处在于:

1. 率先在中国近海开展大气气溶胶中有机氮的研究工作, 揭示中国近海大气气溶胶中有机氮对总氮的贡献为20%-30%, 以往只包括无机氮的入海通量被低估了三分之一左右。对气溶胶中有机氮的来源进行了深入研究, 发现有机氮主要来自人为源, 对有机氮粒径谱分布的研究结果显示, 70%的有机氮存在于细颗粒中, 这决定了有机氮气溶胶可以从内陆传送到中国近海、甚至开阔大洋, 此研究填补了我国近海有机氮沉降研究的空缺。

2. 青岛位于黄海之滨, 千里岩岛位于黄海中部西海岸, 黄海是北太平洋的陆架边缘海, 这些区域均处于华北城市群和亚洲沙尘源区的下风带, 不仅受到陆源污染物远距离输送的影响, 每年春季西北风盛行时还常常受到亚洲沙尘的影响。本文对比研究了从海岸、到海岛、再到海上这一传输路径上有机氮的浓度和组成的空间变化, 认识到从海岸到海上的传输过程中大气有机氮的浓度不断递减, 但海上的浓度仍然高于世界其他地区, 显示了我国具有强的有机氮排放源。对比研究了沙尘和非沙尘气溶胶中有机氮的分布特征, 认识到沙尘是大气有机氮

的一个源。这些结果对认识大气有机氮的来源和迁移转化过程提供了宝贵资料。

3. 发现了亚洲沙尘沉降与黄海春季水华相关的直接观测证据。利用 2007 年春季在黄海沙尘和水华发生时的现场观测资料, 计算了沙尘及其所携带的营养元素的沉降通量、海洋底层向表层输送的营养盐通量, 以及水华生物对营养物质的需求量, 定量描述了沙尘沉降与春季水华的关系, 采用格兰杰因果关系检验方法分析沙尘沉降与生物响应的关系, 结果证明在这次事件中沙尘沉降与水华发生存在因果关系。这一结果为认识沙尘沉降在近海海域水华发生中的作用提供了有力的证据。

参考文献

1. Akimoto H, Narita H. 1994. Distribution of SO₂, NO_x and CO₂ emissions from fuel combustion and industrial activities in Asia with 1°×1° resolution. *Atmospheric Environment*, 28(2): 213-225
2. Akimoto H. 2003. Global air quality and pollution. *Science*, 302(5651): 1716-1719
3. Allen S E, Carlisle A, White E J, Evans C C. 1968. The plant nutrient content of rainwater. *Journal of Ecology*, 56: 497-504
4. Alongi D M, Boto K G, Robertson A I. 1992. Nitrogen and phosphorus cycles. In: Robertson, A.I., Alongi, D.M. (Eds.), *Tropical Mangrove Ecosystems*. American Geophysical Union Press, Washington DC
5. Anastasio C, McGregor K G. 2000. Photodestruction of dissolved organic nitrogen species in fog waters. *Aerosol Science and Technology*, 32:106-119
6. Angelino St, Suess D T, Prather K. 2001. Formation of aerosol particles from reactions of secondary and tertiary alkylamines: characterization by aerosol time-of-flight mass spectrometry. *Environmental Science & Technology*, 35: 3130-3138
7. Ansorena D, Momtel M C, Rokka M, Talon R, Eerola S, Rizzo A, Raemaekers M, Demeyer D. 2002. Analysis of biogenic amines in northern and southern European sausages and role of flora in amine productions. *Meat Science*, 61: 141-147
8. Antia N J, Berkand B R, Bonin D J, Maestrini S Y. 1980. Allantoin as nitrogen source for growth of marine benthic microalgae. *Phycologia*, 19: 103-109
9. Antia N J, Harrison P J, Oliveira L. 1991. The role of dissolved organic nitrogen in phytoplankton nutrition, cell biology and ecology. *Phycologia*, 30: 1-89
10. Armstrong F B. 1989. *Biochemistry*. Oxford University Press, New York, p. 675
11. Atkinson R. 2000. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmospheric Environment*, 34: 2063-2101
12. Atkinson R. 2007. Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review. *Atmospheric Environment*, 41: S200-S240
13. Atlas E. 1988. Evidence for C₃ alkyl nitrates in rural and remote atmospheres. *Nature*, 331: 426-428
14. Baker A R, Jickells T D, Witt M, Linge K L. 2006. Trends in the solubility of iron, aluminium, manganese and phosphorus in aerosol collected over the Atlantic Ocean. *Marine Chemistry*, 98: 43-58
15. Baker A R, Kelly S D, Biswas K F, Witt M, Jickells T D. 2003. *Geophysical Research Letter*. 30: 2296
16. Baron P, Willeke K. 2005. *Aerosol measurement*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
17. Beddows D C S, Donovan R J, Harrison R M, Heal M R, Kinnersley R P, King M D, Nicholson D H, Thompson K C. 2004. Correlations in the chemical composition of rural background atmospheric aerosol in the UK determined in real time using time-of-flight mass spectrometry. *Environmental Monitoring*, 6: 124-133
18. Beine H J, Jaffe D A, Blake D R, Atlas E, Harris J. 1996. Measurements of PAN, alkyl nitrates, ozone, and hydrocarbons during spring in the interior Alaska. *Journal of Geophysical Research*, 101: 12, 613-12, 619
19. Bencs L, Krata A, Horemans B, Buczynska A J, Dirtu A C, Godoi A F L, Godoi R H M, Potgieter-Vermaak S, van Grieken R. 2009. Atmospheric nitrogen fluxes at the Belgian coast: 2004-2006. *Atmospheric Environment*, 43: 3786-3798
20. Benítez J M G, Cape J N, Heal M R, van Dijk N, Diez A V. 2009. Atmospheric nitrogen deposition in southeast Scotland: quantification of the organic nitrogen fraction in wet, dry and bulk deposition. *Atmospheric Environment*, 43: 4087-4094
21. Benítez J M G, Cape J N, Heal M R. 2010. Gaseous and particulate water-soluble organic and inorganic nitrogen in rural air in southern Scotland. *Atmospheric Environment*, 44:

1506-1514

22. Berg G M, Gilbert P M, Lomas M W. 1997. Organic nitrogen up take and growth by the chrysophyte *Aureococcus anophagefferens* during a brown tide event. *Marine Biology*, 129(2): 377-387
23. Bishop J K B, Davis R E, Sherman J T. 2002. Robotic Observations of Dust Storm Enhancement of Carbon Biomass in the North Pacific. *Science*, 298(5594): 817-821, doi: 10.1126/science.1074961.
24. Biswas K F, Ghauri B M, Husain L. 2008. Gaseous and aerosol pollutants during fog and clear episodes in South Asian urban atmosphere. *Atmospheric Environment*, 42(33): 7775-7785
25. Bonnet S, Guieu C. 2004. Dissolution of atmospheric iron in seawater. *Geophysical Research Letters*, 31, L03303, doi:10.1029/2003GL018423.
26. Bourne R G. 1976. Water Quality Effects of Sewage Effluent on a Cypress Dome System. MS Thesis, University of Florida, Gainesville.
27. Bowden R D. 1991. Inputs, outputs, and accumulations of nitrogen in an early successional moss (*Polytrichum*) ecosystem. *Ecological Monographs*, 61: 207-223
28. Boyd P W, Jickells T, Law C S, Blain S, Boyle E A, Buesseler K O, Coale K H, Cullen J J, de Baar H J W, Follows M, Harvey M, Lancelot C, Levasseur M, Owens N P J, Pollard R, Rivkin R B, Sarmiento J, Schoemann V, Smetacek V, Takeda S, Tsuda A, Turner S, Watson A J. 2007. Mesoscale Iron Enrichment Experiments 1993–2005: Synthesis and Future Directions. *Science*, 315, 612; DOI:10.1126/science.1131669.
29. Boyd P W, Mackie D S, Hunter K A. 2010. Aerosol iron deposition to the surface ocean — Modes of iron supply and biological responses. *Marine Chemistry*, 120, 128-143, doi:10.1016/j.marchem.2009.01.008.
30. Boyd, P. W., Mackie D., 2008. Comment on the Southern Ocean biological response to aeolian iron deposition, *Science*, 319 (5860): 159
31. Boyd, P.W., Wong, C.S., Merrill, J., Whitney, F., Snow, J., Harrison, P.J., Gower, J., 1998. Atmospheric iron supply and enhanced vertical carbon flux in the NE subarctic Pacific: Is there a connection? *Global Biogeochemical Cycles*, 12 (3): 429–441
32. Brezonik P L, Morgan W H, Shannon E E, Putnam H D. 1969. Eutrophication Factors in North Central Florida Lakes. In: Univ. Florida Engineering & Industrial Experiment Station Bulletin Series, 133, pp. 101
33. Bronk D A, Lomas M W, Gilbert P M, Schukerta K J, Sandersona M P. 2000. Total dissolved nitrogen analysis: comparisons between the persulfate, UV and high temperature oxidation methods. *Marine Chemistry*, 69: 163–178
34. Bronk D A, See J H, Bradley P, Killberg L. 2007. DON as a source of bioavailable nitrogen for phytoplankton. *Biogeochemistry*, 4: 283–296
35. Brown S.G., Frankel A., Raffuse S.M., Roberts P.T., Hafner H.R., Anderson D.J., 2007. Source apportionment of fine particulate matter in phoenix, AZ, using positive matrix factorization. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 57(6): 741-752.
36. Buhr M P, Parrish D D, Norton R B, Fehsenfeld F C, Sievers R E, Roberts J M. 1990. Contribution of Organic Nitrates to the Total Reactive Nitrogen Budget at Rural Eastern U.S. Site. *Journal of Geophysical Research*, 95: 9809–9816
37. Butler A, Hussain I, Leitch E. 1981. The chemistry of diacetylmonoxime assay of urea in biological fluids. *Clinica Chimica Acta*, 112: 357-360
38. Butler T J, Likens G E. 1995. A direct comparison of throughfall plus stemflow to estimates of dry and total deposition for sulfur and nitrogen. *Atmospheric Environment*, 29:1253-1265
39. Cadle S H, Mulawa P A. 1980. Low-molecular-weight aliphatic amines in exhaust from catalyst-equipped cars. *Environmental Science & Technology*, 14: 718-723
40. Caffery, P.F., Ondov, J.M., Zufall, M.J., Davidson, C.I., 1998. Determination of size-dependent dry particle deposition velocities with multiple intrinsic tracers, *Environment Science & Technology*, 32(11): 1615-1622

41. Calderon S M, Poor N D, Campbell S W. 2007. Estimation of the particle and gas scavenging contributions to wet deposition of organic nitrogen. *Atmospheric Environment*, 41: 4281-4290
42. Canfield D E, Glazer A N, Falkowski P G. 2010. The Evolution and Future of Earth's Nitrogen Cycle. *Science*, 330: 193-196, 10.1126/science.1186120
43. Cape J N, Kirika A, Rowland A P, Wilson D S, Jickells T D, Cornell S. 2001. Organic nitrogen in precipitation: real problem or sampling artefact. *The Scientific World* 1. doi:10.1100/tsw.2001.278.
44. Cariñanos P, Cariñanos P, Galán C, Alcázar P, Domínguez E. 2004. Analysis of the particles transported with dust-clouds reaching Cordoba, southwestern Spain. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 46: 141-146
45. Carlisle A, Brown A H F, White E J. 1967. The nutrient content of tree stem flow and ground flora litter and leachates in a sessile oak (*Quercus petraea*) woodland. *Journal of Ecology*, 55: 615-627
46. Carlucci A F, Wolgast D M, Craven D B. 1992. Microbial populations in surface films: Amino acid dynamics in nearshore and offshore waters off southern California. *Journal of Geophysical Research*, 97: 527-5280
47. Carrillo J H, Hastings M G, Sigman D M, Huebert B J. 2002. Atmospheric deposition of inorganic and organic nitrogen and base cations in Hawaii. *Global Biogeochemical Cycles*, 16, 1076.
48. Cassar, N., Bender, M.L., Barnett, B.A., Fan, S., Moxim, W.J., Levy, H., Tilbrook B., 2007. The southern ocean biological response to aeolian iron deposition, *Science*, 317(5841): 1067-1070
49. Chan C K, Yao X H. 2008. Air Pollution in Mega Cities in China, a review. *Atmospheric Environment*, 42(1): 1-42
50. Chen C T A, Andreev A, Kim K R, Tamamoto M. 2004. Role of continental shelves and marginal seas in the biogeochemical cycles of the North Pacific Ocean. *Journal of Oceanography*, 60: 17 - 44, doi:10.1023/B:JOCE. 0000038316.56018.d4.
51. Chen H Y, Chen L D. 2008. Importance of anthropogenic inputs and continental-derived dust for the distribution and flux of water-soluble nitrogen and phosphorus species in aerosol within the atmosphere over the East China Sea. *Journal of Geophysical Research*, 113(D11): D11303, doi:10.1029/2007JD009491
52. Chen H Y, Preston M. 2004. Dissolution of azaarenes from urban aerosols. *Atmospheric Environment*, 38: 1023-1028
53. Chen L Q, Wang Z H, Yang X L, Yu Q. 1999. Characteristics of metals in atmosphere over the western Taiwan Strait II. Sources and fluxes. *Acta Oceanologica Sinica*, 21 (1): 23-31.
54. Chen N W, Hong H S, Zhang L P. 2008. Wet deposition of atmospheric nitrogen in Jiulong River watershed. *Huanjing Kexue*, 29: 38-46
55. Chen Y, Siefert R L. 2003. Determinations of various types of labile atmospheric iron over remote oceans. *Journal of Geophysical Research*, 108(D24), 4774, doi: 10.1029/ 2003JD 003515
56. Chen Y, Siefert R L. 2004. Seasonal and spatial distributions of atmospheric total and labile iron over the tropical and subtropical North Atlantic Ocean. *Journal of Geophysical Research*, 109, D09305, doi: 10.1029/2003JD003958
57. Chen Y. 2004. Sources and fate of atmospheric nutrients over the remote oceans and their role on controlling marine diazotrophic microorganisms, University of Maryland, College Park
58. Cheng Y, Li S M, Leithead A. 2006. Chemical characteristics and origins of nitrogen containing organic compounds in PM_{2.5} aerosols in the Lower Fraser Valley. *Environmental Science & Technology*, 40: 5846-5852
59. Christopher L. 2003. Preface to the NASA Global Tropospheric Experiment Transport and Chemical Evolution Over the Pacific (TRACE-P): Measurements and analysis. *Journal of Geophysical Research*, 108(D20), 8780, doi:10.1029/2003JD003851

60. Chunk A L, Turner S M, Liss P S. 2002. Direct evidence for a marine source of C_1 and C_2 alkyl nitrates. *Science*, 297: 1151-1154
61. Clark H, Kremer J. N. 2005. Estimating direct and episodic atmospheric nitrogen deposition to a coastal waterbody. *Marine environmental research*, 59: 349-366
62. Cornell S E, Jickells T D, Cape J N, Rowland A P, Duce R A. 2003. Organic nitrogen deposition on land and coastal environments: a review of methods and data. *Atmospheric Environment*, 37: 2173-2191
63. Cornell S E, Jickells T D. 1999. Water-soluble organic nitrogen in atmospheric aerosol: a comparison of UV and persulfate oxidation methods. *Atmospheric Environment*, 33: 833-840
64. Cornell S E. 2010. Atmospheric nitrogen deposition: Revisiting the question of the importance of the organic component. *Environmental Pollution*, doi: 10.1016/j.envpol.2010.11.014
65. Cornell S, Mace K, Coeppicus S, Duce R, Huebert B, Jickells T, Zhuang L Z. 2001. Organic nitrogen in Hawaiian rain and aerosol. *Journal of Geophysical Research - Atmospheres*, 106 (D8): 7973-7983
66. Cornell S, Rendell A, Jickells T. 1995. Atmospheric inputs of dissolved organic nitrogen to the oceans. *Nature*, 376: 243-246
67. Cornell, S.E., Jickells, T.D., Thornton, C.A., 1998. Urea in rainwater and atmospheric aerosol. *Atmospheric Environment*, 32: 1903-1910.
68. Correll D L, Ford D. 1982. Comparison of precipitation and land runoff as sources of estuarine nitrogen. *Estuarine and Coastal Shelf Science*, 15: 45-56
69. Creed D. 1984. The photophysics and photochemistry of the near-UV absorbing amino acids—I. Tryptophan and its simple derivatives. *Photochemistry and Photobiology*, 39 (4): 537-562
70. Crockford R H, Richardson D P, Sageman R. 1996. Chemistry of rainfall, throughfall, and stemflow in a Eucalypt forest and a pine plantation in southeastern Asia: 1. Rainfall. *Hydrological Processes*, 10: 10-11
71. Crutzen P J. 1990. Biomass burning: A large factor in the photochemistry and ecology of the tropics, paper presented at Chapman Conference on Global Biomass Burning: Atmospheric, Climate and Biospheric Implications, AGU, Williamsburg, Va.
72. Dall'Osto M., Harrison R.M., Coe H., Williams P., 2009. Real-time secondary aerosol formation during a fog event in London, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9: 2459-2469
73. Darmenova K., Sokolik I. N., Darmenov A., 2005. Characterization of east Asian dust outbreaks in the spring of 2001 using ground-based and satellite data, *Journal of Geophysical Research*, 110, D02204, doi:10.1029/2004JD004842
74. Daum P H, Kelly T J, Tanner R L, Tang X, Anlauf K, Bottenheim J, Brice K A, Wiebe H A. 1989. Winter measurements of trace gas and aerosol composition at a rural site in southern Ontario. *Atmospheric Environment*, 23: 161-173
75. de Baar H J W, Boyd P W. 2000. The role of iron in plankton ecology and carbon dioxide transfer of the global oceans, in *The Dynamic Ocean Carbon Cycle: A Midterm Synthesis of the Joint Global Ocean Flux Study*. International Geosphere-Biosphere Program, 5: 61-140
76. Denman K, Brasseur G, Chidthaisong A, Ciais P, Cox P M, Dickinson R E, Hauglustaine D, Heinze C, Holland E, Jacob D, Lohmann U, Ramachandran S, Dias P S, Wofsy S C, Zhang X Y. 2007. 'Couplings Between Changes in the Climate System and Biogeochemistry' in IPCC, *Climate Change 2007: The Physical Science Basis*, Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. Averyt, M. Tignor and H. Miller (eds.)], Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and United States. pp. 544-547.
77. Dentener F, Drevet J, Lamarque J F, Bey I, Eickhout B, Fiore A M, Hauglustaine D, Horowitz L W, Krol M, Kulshrestha U C, Lawrence M, Galy-Lacaux C, Rast S, Shindell D, Stevenson D, Van Noije T, Atherton C, Bell N, Bergman D, Butler T, Cofala J, Collins B, Doherty R, Ellingsen K, Galloway J, Gauss M, Montanaro V, Mueller J F, Pitari G, Rodriguez J,

- Sanderson M, Solmon F, Strahan S, Schultz M, Sudo K, Szopa S, Wild O. 2006. Nitrogen and sulfur deposition on regional and global scales: a multimodel evaluation. *Global Biogeochemical Cycles*, 20, GB4003
78. Desboeufs K, Losno V R, Colin J L. 2001. Factors influencing aerosol solubility during cloud processes. *Atmospheric Environment*, 35: 3529–3537
 79. Dillon P J, Molot L A, Scheider W A. 1991. Phosphorus and nitrogen export from forested stream catchments in Central Ontario. *Journal of Environmental Quality*, 20: 857–864
 80. Ditullio, G.R., Laws E.A., 1991. Impact of an atmospheric oceanic disturbance on phytoplankton community dynamics in the North Pacific Central Gyre, *Deep-Sea Research part A*, 38 (10), 1305–1329, doi:10.1016/0198-0149(91)90029-F
 81. Downes M T, Howard-Williams C, Vincent W F. 1986. Sources of organic nitrogen, phosphorus and carbon in Antarctic streams. *Hydrobiologia*, 134: 215–225
 82. Duan F K, Liu X D, He K B, Dong S P. 2009. Measurements and characteristics of nitrogen-containing compounds in atmospheric particulate matter in Beijing, China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 82: 332–337
 83. Duce R A, LaRoche J, Altieri K, Arrigo K R, Baker A R, Capone D G, Cornell S, Dentener F, Galloway J, Ganeshram R S, Geider R J, Jickells T, Kuypers M M, Langlois R, Liss P S, Liu S M, Middelburg J J, Moore C M, Nickovic S, Oschlies A, Pedersen T, Prospero J, Schlitzer R, Seitzinger S, Sorensen L L, Uematsu M, Ulloa O, Voss M, Ward B, Zamora L. 2008. Impacts of Atmospheric Anthropogenic Nitrogen on the Open Ocean. *Science*, 320: 893–897; DOI: 10.1126/science.1150369
 84. Duce R A, Liss P S, Merrill J T, Atlas E L, Buat-Menard P, Hicks B B, Miller J M, Prospero J M, Arimoto R, Church T M, Ellis W, Galloway J N, Hansen L, Jickells T D, Knap A H, Reinhardt K H, Schneider B, Soudine A, Tokos J J, Tsunogai S, Wollast R, Zhou M. 1991. The atmospheric input of trace species to the world ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 5(3): 193–259
 85. Duce R A, Tindale N W. 1991. Atmospheric transport of iron and its deposition in the ocean. *Limnology and Oceanography*, 36: 1715–1726
 86. Duce R A. 1986. The impact of atmospheric nitrogen, phosphorous, and iron species on marine biological productivity, in *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*, edited by P. Buat-Menard, pp. 497–529, Springer, New York.
 87. Duce R., 1998. The input of atmospheric chemicals to the ocean, *Bulletin of the World Meteorological Organization*, 47: 51–60
 88. Edwards R, Sedwick P. 2001. Iron in East Antarctic snow: Implications for atmospheric iron deposition and algal production in Antarctic waters. *Geophysical Research Letters*, 28(20): 3907–3910
 89. Eklund T J, McDowell W H, Pringle C M. 1997. Seasonal variation of tropical precipitation chemistry: La Selva, Costa Rica. *Atmospheric Environment*, 31: 3903–3910
 90. Emmett B A, Anderson J M, Horning M. 1991. The controls on dissolved nitrogen losses following two intensities of harvesting in a Sitka spruce forest (N.Wales). *Forest Ecology and Management*, 41: 65–80
 91. Eriksson E. 1952. Composition of atmospheric precipitation, 1. Nitrogen compounds. *Tellus* 4: 215–232
 92. Facchini M C, Decesari S, Rinaldi M, Carbone C, Finessi E, Mircea M, Fuzzi S, Moretti F, Tagliavini E, Ceburnis D, O'Dowd C D. 2008. Important source of marine secondary organic aerosol from biogenic amines. *Environmental Science & Technology*, 42: 9116–9121
 93. Facchini M C, Fuzzi S, Zappoli S, Andracchio A, Gelencsér A, Kiss G, Krivácsy Z, Mezőszáros E, Hansson H-C, Alsberg T, Zebunir Y. 1999. Partitioning of organic aerosol component between fog droplets and interstitial air. *Journal of Geophysical Research*, 104: 26821–26832
 94. Fahey T J, Yavitt J B, Pearson J A, Knight D H. 1985. The nitrogen cycle in lodgepole pine forests, Southeastern Wyoming. *Biogeochemistry*, 1: 257–275

95. Falkowski P, Scholes R J, Boyle E, Canadell J, Canfield D, Elser J, Gruber N, Hibbard K, Högberg P, Linder S, Mackenzie F T, Moore B, Pedersen T, Rosenthal Y, Seitzinger S, Smetacek V, Steffen W. 2000. The global carbon cycle: A test of our knowledge of earth as a system. *Science*, 290: 291-296
96. Fitznar H P, Lobbes J M, Kattner G. 1999. Determination of enantiomeric amino acids with high-performance liquid chromatography and pre-column derivatisation with o-phthalaldehyde and N-isobutyrylcysteine in seawater and fossil samples (mollusks). *Journal of Chromatography, A* 832 (1-2): 123-132
97. Fu M Z, Wang Z L, Li Y, Li R X, Sun P, Wei X H, Lin X Z, Guo J S. 2009. Phytoplankton biomass size structure and its regulation in the Southern Yellow Sea (China): Seasonal variability. *Continental Shelf Research*, doi:10.1016/j.csr.2009.08.010
98. Gabriel R, Mayol-Bracero O L, Andreae M O. 2002. Chemical characterization of submicron aerosol particles collected over the Indian Ocean. *Journal of Geophysical Research*, 107(D19): 8005, doi:10.1029/2000JD000034
99. Galloway J N, Cowling E B. 2002. Reactive nitrogen and the world: 200 years of change. *Ambio*, 31: 64-71
100. Galloway J N, Dentener F J, Capone D G, Boyer E W, Howarth R W, Seitzinger S P, Asner G P, Cleveland C C, Green P A, Holland E A, Karl D M, Michael A F, Porter J H, Townsend A R, Vörösmarty C J. 2004. Nitrogen cycles: Past, present, and future. *Biogeochemistry*, 70: 153-226
101. Galloway J N, Dentener F J, Marmer E, Cai Z, Abrol Y, Dadhwal V K, Vel Murugan A. 2009. The environmental reach of Asia. *Annual Review of Environment and Resources*, 33: 461-481
102. Galloway J N, Schlesinger W H, Levy H, Michaels A, Schnoor J L. 1995. Nitrogen fixation: anthropogenic enhancement—environmental response. *Global Biogeochemical Cycles*, 9: 235-252
103. Galloway J N, Townsend A R, Willem Erisman J, Bekunda M, Cai Z, Freney J R, Martinelli L A, Seitzinger S P, Sutton M A. 2008. Transformation of the nitrogen cycle: Recent trends, questions and potential solutions. *Science*, 320: 889-892.
104. Galloway J N. 1995. Acid deposition: Perspectives in time and space. *Water Air Soil Pollution*, 85(1): 15-24
105. Galloway J.N, Savoie D.L., Keene W.C., Prospero J.M., 1993. The temporal and spatial variability of scavenging ratios for nss-sulfate, nitrate, methanesulfonate and sodium in the atmosphere over the North Atlantic Ocean, *Atmospheric Environment*, 27: 235-250
106. Galloway M M, Chhabra P S, Chan A W H, Surratt J D, Flagan R C, Seinfeld J H, Keutsch F N. 2009. Glyoxal uptake on ammonium sulphate seed aerosol: reaction products and reversibility of uptake under dark and irradiated conditions. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9: 3331-3345
107. Gao Y, Arimoto R, Duce R A, Lee D S, Zhou M Y. 1992. Input of atmospheric trace elements and mineral matter to the Yellow Sea during the spring of a low-dust year. *Journal of Geophysical Research*, 97 (D4): 3767-3777
108. Gao Y., Fan S.M., Sarmiento J.L., 2003. Aeolian iron input to the ocean through precipitation scavenging: A modeling perspective and its implication for natural iron fertilization in the ocean, *Journal of Geophysical Research*, 108(4221), 13, doi:10.1029/2002JD002420
109. Garrison V H, Foreman W T, Genualdi S, Griffin D W, Kellogg C A, Majewski M S, Mohammed A, Ramsubhag A, Shinn E A, Simonich S L, Smith G W. 2006. Saharan dust – a carrier of persistent organic pollutants, metals and microbes to the Caribbean? *Revista de Biología Tropical*, (Int. J. Trop. Biol. ISSN-0034-7744) Vol. 54 (Suppl. 3): 9-21
110. Gibb S W, Mantoura R F C, Liss P S, Barlow R G. 1999. Distributions and biogeochemistries of methylamines and ammonium in the Arabian Sea. *Deep-Sea Research II*, 46: 593-615
111. Glavin D P, Schubert M, Botta O, Kminek G, Bada J L. 2001. Detecting pyrolysis products from bacteria on Mars. *Earth and Planetary Science Letters*, 185: 1-5
112. Glibert P M, Magnien R, Lomas M W, Alexander J, Fan G, Haramoto E, Trice M, Kana T M. 2001. Harmful algal blooms in the Chesapeake and Coastal Bays of Maryland, USA:

- Comparison of 1997, 1998, and 1999 events. *Estuaries and Coasts*, 24(6): 875-883
113. Glibert P M, Terlizzi D E. 1999. Co-occurrence of elevated urea levels and dinoflagellate blooms in temperate estuarine aquaculture ponds. *Applied and Environmental Microbiology*, 65: 5594-5596
114. Gore A J P. 1968. The supply of six elements by rain to an upland peat area. *Journal of Ecology*, 56: 483-495
115. Gorzelska K, Galloway J N, Watterson K, Keene W C. 1992. Water soluble primary amine compounds in rural continental precipitation. *Atmospheric Environment*, 26 (6): 1005-1018
116. Gorzelska K, Galloway J N. 1990. Amine nitrogen in atmospheric environment over North Atlantic ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 4: 309-333
117. Gorzelska K, Talbot R W, Klemm K, Lefer B, Klemm O, Gregory G L, Anderson B, Barrie L A. 1994. Chemical composition of the atmospheric aerosol in the troposphere over the Hudson Bay lowlands and Quebec-Labrador regions of Canada. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 99 (D1): 1763-1779
118. Graham, W.F., Duce, R.A., 1982. The atmospheric transport of phosphorus to the western North Atlantic, *Atmospheric Environment*, 16: 1089-1097
119. Grant M C, Lewis Jr W M. 1982. Chemical loading rates from precipitation in the Colorado Rockies. *Tellus*, 34: 74-88
120. Griffin D W, Garrison V H, Herman J R, Shimm E A. 2001. African desert dust in the Caribbean atmosphere: microbiology and public health. *Aerobiologia*, 17: 203-213
121. Grönberg L, Lövkvist P, Jönsson J A. 1992. Measurement of aliphatic-amines in ambient air and rainwater. *Chemosphere*, 24 (10): 1533-1540
122. Gruber N, Galloway J N. 2008. An Earth-system perspective of the global nitrogen cycle. *Nature*, 451: 293-296, doi:10.1038/nature06592
123. Gruber N. 2004. The dynamics of the marine nitrogen cycle and its influences on atmospheric CO₂ variations, in *The Ocean Carbon Cycle and Climate*, edited by M. Follows and T. Oguz, pp. 97- 148, Springer, New York.
124. Guo Z G, Feng J L, Fang M, Chen H Y, Lau K H. 2004. The elemental and organic characteristics of PM_{2.5} in Asian dust episodes in Qingdao, China, 2002. *Atmospheric Environment*, 38: 909-919
125. Guo Z G, Sheng L F, Feng J L, Fang M. 2003. Seasonal variation of solvent extractable organic compounds in the aerosols in Qingdao, China. *Atmospheric Environment*, 37: 1825-1834
126. Ham Y S, Tamiya S. 2006. *Water Air Soil Pollution*, 177: 45-57
127. Ham Y S, Tamiya S. 2007. Contribution of dissolved organic nitrogen deposition to total dissolved nitrogen deposition under intensive agricultural activities. *Water, Air and Soil Pollution*, 178: 5-13
128. Hameed S, Dignon J. 1988. Changes in the geographical distributions of global emissions of NO_x and SO_x from fossil-fuel combustion between 1966 and 1980. *Atmospheric Environment*, 22: 441-449
129. Han, Q., Moore, J.K., Zender, C., Measures, C., Hydes, D., 2008. Constraining oceanic dust deposition using surface ocean dissolved Al, *Global Biogeochemical Cycles*, 22(GB2003), 14, doi:10.1029/2007GB002975.
130. Hao Y C, Guo Z G, Yang Z S, Fang M, Feng J L. 2007. Seasonal variations and sources of various elements in the atmospheric aerosols in Qingdao, China. *Atmospheric Research*, 85: 27-37
131. Harrison W G, Head E J H, Conover R J, Longhurst A R , Sameoto D D. 1985. The distribution and metabolism of urea in the Eastern Canadian Arctic. *Deep sea Research*, 32: 23-42
132. Hauff K, Fischer G R, Ballschmiter K. 1998. Determination of C₁-C₅ alkyl nitrates in rain, snow, white frost, lake and tap water by combined codistillation head-space gas chromatography technique. Determination of Henry's low constants by headspace GC.

- Chemosphere, 37: 2599-2615
133. Hayashi K, Komada M, Miyata A. 2007. Atmospheric deposition of reactive nitrogen on turf grassland in Central Japan: comparison of the contribution of wet and dry deposition. *Water, Air and Soil Pollution*, 7: 119-129
134. Hayashi K, Yan X. 2010. Airborne nitrogen load in Japan and China. *Soil Science and Plant Nutrition*, 56: 2-18
135. He, Z., Kim Y.J., Ogunjobi K.O., Hong C.S., 2003. Characteristics of PM_{2.5} species and long-range transport of air masses at Taejeon background station, South Korea, *Atmospheric Environment*, 37: 219-230
136. Hendry C D, Brezonik P L. 1984. Chemical composition of softwater Florida lakes and their sensitivity to acid precipitation. *Water Resources Bulletin*, 20: 75-86
137. Herut, B., Krom, M.D., Pan, G., Mortimer, R., 1999. Atmospheric input of nitrogen and phosphorus to the Southeast Mediterranean: Sources, fluxes, and possible impact, *Limnology and Oceanography*, 44(7): 1683-1692
138. Hill K A, Shepson P B, Galbacy E S, Anastasio C, Kourtev P S, Konpka A, Stirr B H. 2007. Processing of atmospheric nitrogen by clouds above a forest environment. *Journal of Geophysical Research – Atmospheres*, 112 Art No D11301
139. Ho H M, Rao C Y, Hsu H H, Chiu Y H, Liu C M, Chao H J. 2005. Characteristics and determinants of ambient fungal spores in Hualien, Taiwan. *Atmospheric Environment*, 39: 5839-5850
140. Holland E A, Braswell B H, Lamarque J F, Townsend A, Sulzman J, Müller J F, Dentener F, Brasseur G, Levy II H, Penner J E, Roelofs G J. 1997. Variations in the predicted spatial distribution of atmospheric nitrogen deposition and their impact on carbon uptake by terrestrial ecosystems. *Journal of Geophysical Research*, 102: 15, 849-15, 866
141. Hsu S C, Wong G T F, Gong G C, Shiah F K, Huang Y T, Kao S J, Tsai F, Lung S C C, Lin F J, Lin I I, Hung C C, Tseng C M. 2010. Sources, solubility, and dry deposition of aerosol trace elements over the East China Sea. *Marine Chemistry*, 120: 116-127, doi: 10.1016/j.marchem. 2008.10.003
142. Hsu, S.C., Lin, F.J., Jeng, W.L., 2005. Seawater solubility of natural and anthropogenic metals within ambient aerosols collected from Taiwan coastal sites, *Atmospheric Environment*, 39(22): 3989-4001
143. Hu M, He L Y, Zhang Y H, Wang M, Kim Y P, Moon K C. 2002. Seasonal variation of ionic species in fine particles at Qingdao, China. *Atmospheric Environment*, 36: 5853-5859
144. Huebert B J, Bates T, Russell P B, Shi G, Kim Y J, Kawamura K, Carmichael G, Nakajima T. 2003. An overview of ACE-Asia: Strategies for quantifying the relationships between Asian aerosols and their climatic impacts. *Journal of Geophysical Research*, 108(D23): 8633, doi:10.1029 /2003JD003550
145. Huh C A, Chen H Y. 1999. History of lead pollution recorded in East China Sea sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 38: 545-549, doi:10.1016 / S0025-326X(98)00111-8
146. Hung, C.C., Gong, G.C., Chung, W.C., Kuo, W.T., Lin, F.C., 2009. Enhancement of particulate organic carbon export flux induced by atmospheric forcing in the subtropical oligotrophic northwest Pacific Ocean. *Marine Chemistry*, 113(1-2): 19-24
147. Hur H B, Jacobs G A, Teague W J. 1999. Monthly water mass analyses in the Yellow and East China Seas. *Journal of Oceanography*, 55:171-184
148. Huygens D, Boeckx P, Vermeulen J, de Paepe X, Park A, Barker S, Pullan C, van Cleemput O. 2005. Advances in coupling a commercial total organic carbon analyser with an isotope ratio mass spectrometer to determine the isotopic signal of the total dissolved nitrogen pool. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 19: 3232-3238
149. In H J, Park S U. 2002. A simulation of long-range transport of yellow sand observed in April 1998 in Korea. *Atmospheric Environment*, 36: 4173-4187
150. Jassby A D, Reuter J E, Axler R P, Goldman C R, Hackley S H. 1994. Atmospheric deposition of nitrogen and phosphorus in the annual nutrient load of Lake Tahoe (California-Nevada). *Water Resources Research*, 30(7): 2207-2216

151. Jickells T D. 2005. External inputs as a contributor to eutrophication problems. *Journal of Sea Research*, 54: 58-69
152. Jickells T. 2002. Emissions from the oceans to the atmosphere, deposition from the atmosphere to the oceans and the interactions between them, in *Challenges of a Changing Earth*, edited by W. Steffen et al., pp. 93-96, Springer, New York.
153. Jickells, T., 2006. The role of air-sea exchange in the marine nitrogen cycle, *Biogeosciences*, 3(3): 271-280.
154. Jo C O, Lee J Y, Park K A, Kim Y H, Kim K R. 2007. Asian dust initiated early spring bloom in the northern East/Japan Sea. *Geophysical Research Letters*, 34(L05602), 5, doi:10.1029/2006GL027395
155. Johansen A M, Siefert R L, Hoffmann M R. 2000. Chemical composition of aerosols collected over the tropical North Atlantic Ocean, *Journal of Geophysical Research*, 105(D12): 15,277-15,312
156. Jones B N, Paabo S, Stein S. 1981. Amino acid analysis and enzymatic sequence determination of peptides by an improved o-phthaldialdehyde precolumn labeling procedure. *Journal of Liquid Chromatography*, 4: 565-586
157. Jordan C E, Talbot R W. 2000. Direct atmospheric deposition of water-soluble organic nitrogen to the Gulf of Maine. *Global Biogeochemical Cycles*, 14: 1315-1329
158. Jordan T E, Correll D L, Miklas J, Weller D E. 1991. Nutrients and chlorophyll at the interface of a watershed and an estuary. *Limnology and Oceanography*, 36: 251-267
159. Jordan T E, Correll D L, Weller D E, Goff N M. 1995. Temporal variation in precipitation chemistry on the shore of the Chesapeake Bay. *Water, Air, and Soil Pollution*, 83: 263-284
160. Jordan T E, Correll D L, Whigham D F. 1983. Nutrient flux in the Rhode River: tidal exchange of nutrients by brackish marshes. *Estuarine and Coastal Shelf Science*, 17: 651-667
161. Kane, M.M, Rendell A.R., Jickells T.D., 1994. Atmospheric scavenging processes over the North Sea, *Atmospheric Environment*, 28: 2523-2530.
162. Karthikeyan S, He J, Palan S, Balasubramanian R, Burger D. 2009. Determination of total nitrogen in atmospheric wet and dry deposition samples. *Talanta*, 77: 979-984
163. Kaufmann, R.K., Stern D.I., 1997. Evidence for human influence on climate from hemispheric temperature relations, *Nature*, 388: 39-44.
164. Keene W C, Montag J A, Maben J R, Southwell M, Leonard J, Church T M, Moody J L, Galloway J N. 2002. Organic nitrogen in precipitation over eastern North America. *Atmospheric Environment*, 36: 4529-4540
165. Kellogg C A, Griffin D W. 2006. Aerobiology and the global transport of desert dust. *TRENDS in Ecology and Evolution*, 21(11): 638-644
166. Kelly S D, Stein C, Jickells T D. 2005. Carbon and nitrogen isotopic analysis of atmospheric organic matter. *Atmospheric Environment*, 39: 6007-6011
167. Kieber R J, Long M S, Willey J D. 2005. Factors influencing nitrogen speciation in coastal rainwater. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 52: 81-99
168. Kim W, Doh S J, Yu Y, Lee M. 2008. Role of Chinese wind-blown dust in enhancing environmental pollution in Metropolitan Seoul. *Environment Pollution*, 153(2): 333-341
169. Kim, K.H., Choi G.H., Kang C.H., Lee J.H., Kim J.Y., Youn Y.H., Lee S.R., 2003. The chemical composition of fine and coarse particles in relation with the Asian Dust events, *Atmospheric Environment*, 37: 753-765.
170. Kim, W., Doh S.J., Yu Y., Lee M., 2007. Role of Chinese wind-blown dust in enhancing environmental pollution in Metropolitan Seoul, *Environment Pollution*, 153 (2): 333-341
171. Knap A, Jickells T, Pszenny A, Galloway J. 1986. Significance of atmospheric derived fixed nitrogen on productivity of the Sargasso Sea. *Nature*, 320: 158-160
172. Kocak M, Kubilay N, Mihalopoulos N. 2004. Ionic composition of lower tropospheric aerosols at a Northeastern Mediterranean site: Implications regarding sources and long-range transport. *Atmospheric Environment*, 38: 2067-2077
173. Kopacek J, Prochazkova L, Hejzlar J, Blazka P. 1997. Trends and seasonal patterns of bulk

- deposition of nutrients in the Czech Republic. *Atmospheric Environment*, 31: 797-808
174. Kram K J. 2008. Nitrogen deposition and flux through birch stands (*Betula Pubescens* Ehrh.) in the Kampinos national Park (central Poland). *Polish Journal of Ecology*, 56:605-612
175. Krishnamurthy A, Moore J K, Zender C S, Luo C. 2007. Effects of atmospheric inorganic nitrogen deposition on ocean biogeochemistry. *Journal of Geophysical Research*, 112, G02019, doi:10.1029/2006JG000334
176. Larssen, T., Carmichael G.R., 2000. Acid rain and acidification in China: the importance of base cation deposition, *Environment Pollution*, 110: 89-102.
177. Leach J, Blanch A, Bianchi A C. 1999. Volatile organic compounds in an urban airborne environment adjacent to a municipal incinerator, waste collection centre and sewage treatment plant. *Atmospheric Environment*, 33: 4309-4325
178. Lee B K, Hong S H, Lee D S. 2000. Chemical composition of precipitation and wet deposition of major ions on the Korean peninsula. *Atmospheric Environment*, 34: 563-575
179. Lestari P, Oskouie A K, Noll K E. 2003. Size distribution and dry deposition of particulate mass, sulfate and nitrate in an urban area. *Atmospheric Environment*, 37(18): 2507-2516
180. Lesworth T, Baker A R, Jickells T. 2010. Aerosol organic nitrogen over the remote Atlantic Ocean. *Atmospheric Environment*, 44: 1887-1893
181. Lewis Jr W M. 1981. Precipitation chemistry and nutrient loading by precipitation in a tropical watershed. *Water Resources Research*, 17: 169-181
182. Lie H J, Cho C H, Lee J H, Lee S. 2001. Does the Yellow Sea warm current really exist as a persistent mean flow? *Journal of Geophysical Research*, 106: 22199-22210
183. Lin C, Ning X, Su J, Lin Y, Xu B. 2005. Environmental changes and the responses of the ecosystems of the Yellow Sea during 1976-2000. *Journal of Marine Systems*, 55: 223-234
184. Lin M, Walker J, Geron C, Khlystov A. 2010. Organic nitrogen in PM_{2.5} aerosol at a forest site in the Southeast US. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10: 2145-2157
185. Lindroth P, Mopper K. 1979. High-performance liquid-chromatographic determination of subpicomole amounts of amino acids by precolumn fluorescence derivitization with ortho-phthalaldehyde. *Analytical Chemistry*, 51: 1667-1674
186. Liu S M, Zhang J, Chen H T, Wu Y, Xiang H, Zhang Z F. 2003a. Nutrients in the Changjiang and its tributaries. *Biogeochemistry*, 62: 1-18
187. Liu Y, Zhou M Y. 1999. Temporal and spatial characteristic of aerosols over the East China Sea. *Acta Oceanologica Sinica*, 21 (1): 32-40
188. Liu Z L, Wei H, Lozovatsky I D, Fernando H J S. 2008. Late summer stratification, internal waves, and turbulence in the Yellow Sea. *Journal of Marine Systems*, doi: 10.1016 / j.jmarsys. 2008.11.001.
189. Liu, S. M., J. Zhang, S. Z. Chen, H. T. Chen, G. H. Hong, H. Wei, and Q. M. Wu (2003b), Inventory of nutrient compounds in the Yellow Sea, *Continental Shelf Research*, 23, 1161-1174, doi:10.1016/S0278-4343(03)00089-X.
190. Logan J A. 1983. Nitrogen oxides in the troposphere: Global and regional budgets. *Journal of Geophysical Research*, 88:10,785-10,807
191. Luo C, Zender C S, Bian H, Metzger S. 2007. Role of ammonia chemistry and coarse mode aerosols in global climatological inorganic aerosol distributions. *Atmospheric Environment*, 41: 2510-2533
192. Luo Y Z, Yang X S, Carley R J, Perkins C. 2002. Atmospheric deposition of nitrogen along the Connecticut coastline of Long Island Sound: a decade of measurements. *Atmospheric Environment*, 36: 4517-4528
193. Mace K A, Artaxo P, Duce R A. 2003b. Water-soluble organic nitrogen in Amazon Basin aerosols during the dry (biomass burning) and wet seasons. *Journal of Geophysical Research - Atmospheres*, 108: 4512, doi:10.1029/2003JD003557
194. Mace K A, Duce R A, Tindale W N. 2003a. Organic nitrogen in rain and aerosol at Cape Grim, Tasmania, Australia. *Journal of Geophysical Research*, 108 (D11): 4338, doi:10.1029 /2002JD003051

195. Mace K A, Duce R A. 2002. On the use of UV photo-oxidation for the determination of total nitrogen in rainwater and water-extracted atmospheric aerosol. *Atmospheric Environment*, 36: 5937-5946
196. Mace K A, Kubilay N, Duce R A. 2003c. Organic nitrogen in rain and aerosol in the eastern Mediterranean atmosphere: an association with atmospheric dust. *Journal of Geophysical Research*, 108, doi:10.1029/2002JD002997
197. Mace K A. 2002a. Atmospheric organic nitrogen - origin, speciation, and significance in marine biogeochemistry. Dissertation D., Texas A&M University
198. Mackie, D.S., Boyd, P.W., McTainsh, G.H., Tindale, N.W., Westberry, T.K., Hunter, K.A., 2008. Biogeochemistry of iron in Australian dust: From eolian uplift to marine uptake, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 9, Q03Q08, doi:10.1029/2007GC001813.
199. Mahowald N M, Baker A R, Bergametti G, Brooks N, Duce R A, Jickells T D, Kubilay N, Prospero J M, Tegen I. 2005. Atmospheric global dust cycle and iron inputs to the ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 19, GB4025, doi:10.1029/2004GB002402
200. Malloy Q G J, Li Q, Warren B, Cocker III D R, Erupe M E, Silva P J. 2009. Secondary organic aerosol formation from primary aliphatic amines with NO₃ radical. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9: 2051-2060
201. Martin J H. 1990. Glacial - interglacial CO₂ change: The iron hypothesis. *Paleoceanography*, 5: 1-13
202. Mask A C, O'Brien J J, Preller R. 1998. Wind-driven effects on the Yellow Sea Warm Current. *Journal of Geophysical Research*, 103: 30713-30729
203. Matsumoto K, Uematsu M. 2005. Free amino acids in marine aerosols over the western North Pacific Ocean. *Atmospheric Environment*, 39: 2163-2170
204. McGregor K G, Anastasio C. 2001. Chemistry of fog waters in California's Central Valley: 2. Photo chemical transformations of amino acids and alkyl amines. *Atmospheric Environment*, 35 (6): 1091-1104
205. Measures, C.I., Vink, S., 2000. On the use of dissolved aluminum in surface waters to estimate dust deposition to the ocean, *Global Biogeochemistry*, 14: 317-327.
206. Meskhidze N, Chameides W L, Nenes A, Chen G. 2003. Iron mobilization in mineral dust: Can anthropogenic SO₂ emissions affect ocean productivity? *Geophysical Research Letters*, 30(21): 2085, doi:10.1029/2003GL018035.
207. Meskhidze, N., Chameides, W.L., Nenes, A., 2005. Dust and pollution: A recipe for enhanced ocean fertilization? *Journal of Geophysical Research*, 110, D03301, doi:10.1029/2004JD005082.
208. Meskhidze, N., Nenes, A., Chameides, W.L., Luo, C., Mahowald, N., 2007. Atlantic Southern Ocean productivity: Fertilization from above or below? *Global Biogeochemistry Cycles*, 21, GB2006, doi:10.1029/2006GB002711.
209. Michaels A F, Siegel D A, Johnson R J, Knap A H, Galloway J N. 1993. Episodic inputs of atmospheric nitrogen to the Sargasso Sea: Contributions to new production and phytoplankton blooms. *Global Biogeochemical Cycles*, 7: 339-352
210. Mikami M, Shi G Y, Uno I, Yabuki S, Iwasaka Y, Yasui M, Aoki T, Tanaka T Y, Kurosaki Y, Masuda K, Uchiyama A, Matsuki A, Sakai T, Takemi T, Nakawo M, Seino N, Ishizuka M, Satake S, Fujita K, Hara Y, Kai K, Kanayama S, Hayashi M, Du M, Kanai Y, Yamada Y, Zhang X Y, Shen Z, Zhou H, Abe O, Nagai T, Tsutsumi Y, Chiba M, Suzuki J. 2006. Aeolian dust experiment on climate impact: An overview of Japan-China joint project ADEC. *Global and Planetary Change*, 52:142-172
211. Milne P J, Zika R G. 1993. Amino Acid Nitrogen in Atmospheric Aerosols: Occurrence, Sources and Photochemical Modification. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 16: 361-398
212. Miyazaki Y, Kawamura K, Sawano M. 2010. Size distributions of organic nitrogen and carbon in remote marine aerosols: evidence of marine biological origin based on their isotopic ratios. *Geophysical Research Letters*, 37: 5
213. Mochida, M., Umemoto N., Kawamura K., Lim H-J., Turpin B.J., 2007. Bimodal size distributions of various organic acids and fatty acids in the marine atmosphere: Influence of

- anthropogenic aerosols, Asian dusts, and sea spray off the coast of East Asia, *Journal of Geophysical Research*, 112, D15209, doi:10.1029/2006JD007773.
214. Mopper K, Zika R G. 1987. Free amino acids in marine rain: evidence for oxidation and potential role in nitrogen cycling. *Nature*, 325: 246-249
215. Morales J A, Albornoz A, Socorro E, Morillo A. 2001. An estimation of the nitrogen and phosphorus loading by wet deposition over Lake Maracaibo, Venezuela. *Water, Air and Soil Pollution*, 128: 207-221
216. Mori I, Nishikawa M, Tanimura T, Quan H. 2003. Change in size distribution and chemical composition of kosa (Asian dust) aerosol during long-range transport. *Atmospheric Environment*, 37(30): 4253~4263.
217. Mulvenna P F, Savidge G. 1992. A modified manual method for the determination of urea in seawater using diacetylmonoxime reagent *Estuarine and Coastal Shelf Science*, 34: 429-438
218. Myhre G, Grini A, Metzger S. 2006. Modelling of nitrate and ammonium containing aerosols in presence of sea salt. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6: 4809-4821
219. Nagata Y, Fukuda A, Sakai M, Iida T, Kawaguchi K. 2001. D-amino acid contents of mitochondria and some purple bacteria. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 12:109- 113
220. Nakajima T, Sekiguchi M, Takemura T, Uno I, Higurashi A, Kim D, Sohn B J, Oh S N, Nakajima T Y, Ohta S, Okada I, Takamura T, Kawamoto K. 2003. Significance of direct and indirect radiative forcings of aerosols in the East China Sea region. *Journal of Geophysical Research*, 108(D23), 8658, doi:10.1029 /2002JD003261.
221. Nakamura T, Matsumoto K, Uematsu M. 2005. Chemical characteristics of aerosols transported from Asia to the East China Sea: An evaluation of anthropogenic combined nitrogen deposition in autumn. *Atmospheric Environment*, 39:1749-1758, doi:10.1016/j.atmosenv. 2004.11.037.
222. Nakamura T, Ogawa H, Maripi D K, Uematsu M. 2006. Contribution of water soluble organic nitrogen to total nitrogen in marine aerosols over the East China Sea and western North Pacific. *Atmospheric Environment*, 40(37):7259-7264.
223. Neff J C, Holland E A, Dentener F J, McDowell W H, Russell K M. 2002. The origin, composition and rates of organic nitrogen deposition: a missing piece of the nitrogen cycle? *Biogeochemistry*, 57/58: 99-136
224. Neuer S, Torres-Padron M E, Gelado-Caballero M D, Rueda M J, Hernandez-Brito J, Davenport R, Wefer G. 2004. Dust deposition pulses to the eastern subtropical North Atlantic gyre: does ocean's biogeochemistry respond? *Global Biogeochemical Cycles*, 18(4), GB4020
225. Newell B S, Morgan B, Cundy J. 1967. The determination of urea in seawater. *Journal of Marine Research*, 25: 201-202
226. Nicholls K H, Cox C M. 1978. Atmospheric nitrogen and phosphorus loading to Harp Lake, Ontario, Canada. *Water Resources Research*, 14: 14589-14592
227. Nixon S W. 1995. Coastal marine eutrophication—A definition, social causes, and future concerns. *Ophelia*, 41:199-219
228. Osborne P J, Preston M R, Chen H Y. 1997. Azaarenes in sediments, suspended particles and aerosol associated with the River Mersey estuary. *Marine Chemistry*, 58: 73-83
229. Paatero P., Tapper U., 1994. Positive matrix factorization: a nonnegative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics*, 1994, 5(2): 111-126.
230. Pacheco M, Sanhueza E, Romero J. 2005. Atmospheric chemistry in La Gran Sabana II: size distribution and composition of water soluble aerosols. *Interciencia*, 30: 611
231. Paerl H W, Dennis R L, Whitall D R. 2002. Atmospheric deposition of nitrogen: Implications for nutrient over-enrichment of coastal waters. *Estuaries*, 25: 677-693
232. Paerl H W, Whitall D R. 1999. Anthropogenically-derived atmospheric nitrogen deposition, marine eutrophication and harmful algal bloom expansion: is there a link? *AMBIO*, 28(4): 307-311
233. Paerl H W. 1985. Enhancement of marine primary productivity by nitrogen enriched acid rain.

- Nature, 315: 747-749
234. Paerl H W. 1993. Emerging role of atmospheric nitrogen deposition in coastal eutrophication—Biogeochemical and trophic perspectives. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 50(10): 2254-2269
235. Paerl H W. 1997. Coastal eutrophication and harmful algal blooms: importance of atmospheric deposition and groundwater as “new” nitrogen and other nutrient sources. *Limnology and Oceanography*, 42(5): 1154-1165
236. Paerl H.W. 1995. Coastal eutrophication in relation to atmospheric nitrogen deposition Current perspectives. *Ophelia*, 41: 237-259
237. Peierls B, Paerl H W. 1997. Bioavailability of atmospheric organic nitrogen deposition to coastal phytoplankton. *Limnology and Oceanography*, 42:1819-1823
238. Persson G, Bromberg O. 1985. Nutrient concentrations in the acidified Lake Gardsjon: the role of transport and retention of phosphorus, nitrogen and DON in watershed and lake. *Ecological Bulletins*, 37: 158-175
239. Peters N E, Reese R S. 1995. Variations of weekly atmospheric deposition for multiple collectors at a site on the shore of Lake Okeechobee, Florida. *Atmospheric Environment*, 29:179-187
240. Price N, Harrison P. 1987. Comparison of methods for analysis of dissolved urea in seawater. *Marine Biology*, 94: 307-317
241. Prospero J M, Barrett K, Church T, Dentener F, Duce R A, Galloway J N, Levy H, Moody J, Quinn P. 1996. Atmospheric deposition of nutrients to the North Atlantic Basin. *Biogeochemistry*, 35: 27-73
242. Prospero J M, Blades E, Mathison G, Naidu R. 2005. Interhemispheric transport of viable fungi and bacteria from Africa to the Caribbean with soil dust. *Aerobiologia*, 21: 1-19. doi:10.1007/s10453-004-5872-7
243. Pryor S C, Sorensen L L. 2002. Dry deposition of reactive nitrogen to marine environments: Recent advances and remaining uncertainties. *Marine Pollution Bulletin*, 44: 1336-1340
244. Qiao F, Ma J, Xia C, Yang Y, Yuan Y. 2006. Influence of the surface wave induced and tidal mix in gonvertical temperature of the Yellow and East China Seas in summer. *Progress in Natural Science*, 16(7): 739-746
245. Rabaud N E, Ebeler S E, Ashbaugh L L, Flocchini R G. 2003. Characterization and quantification of odorous and non-odorous volatile organic compounds near a commercial dairy in California. *Atmospheric Environment*, 37: 933-940
246. Rahmatullah M, Boyde T. 1980. Improvements in the determination of urea using diacetylmonoxime. *Clinica Chimica Acta*, 107: 3-9
247. Ramsperger B, Peinemann N, Stahr K. 1998. Deposition rates and characteristics of Aeolian dust in the semi-arid and sub-humid regions of the Argentinean Pampas. *Journal of Arid Environments*, 39: 467-476
248. Ren, J.L., Zhang, G.L., Zhang, J., Liu, S.M., Shi, J.H., Li, F.M., Jin J., Liu, C.G., 2011. Distribution of dissolved aluminum in the Southern Yellow Sea: Influence of dust storm and spring bloom, *Marine Chemistry*, doi:10.1016/j.marchem.2011.02.004.
249. Rendell A R, Ottley C J, Jickells T D, Harrison R M. 1993. The atmospheric input of nitrogen species to the North Sea. *Tellus*, 45B: 53-63
250. Reyes-Rodriguez G J, Gioda A, Mayol-Bracero O L, Collett J. 2009. Organic carbon, total nitrogen, and water-soluble ions in clouds from a tropical montane cloud forest in Puerto Rico. *Atmospheric Environment*, 43: 4171-4177
251. Reynolds B, Edwards A.1995. Factors influencing dissolved nitrogen concentrations and loadings in upland streams of the UK. *Agricultural Water Management*, 27: 181-202
252. Richter D D, Ralston C W, Harms W R. 1983. Chemical composition and spatial variation of bulk precipitation at a coastal plain watershed in South Carolina. *Water Resources Research*, 19: 134-140
253. Roberts J M. 1990. The atmospheric chemistry of organic nitrates. *Atmospheric Environment*,

24A: 243-287

254. Rogora M, Minella M, Orru A, Tartari G A. 2006. A comparison between catalytic oxidation and persulphate oxidation for the determination of total nitrogen in freshwater. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 86:1065-1078
255. Rolff C, Elmgren R, Voss M. 2008. Deposition of nitrogen and phosphorus on the Baltic Sea: seasonal patterns and nitrogen isotope composition. *Biogeosciences*, 5: 1657-1667.
256. Russell E J, Richards E H. 1919. The amount and composition of rain falling at Rothamsted. *Journal of Agricultural Science*, 9: 321-337
257. Russell K M, Galloway J N, Macko S A, Moody J L, Scudlark J R. 1998. Sources of nitrogen in wet deposition to the Chesapeake Bay region. *Atmospheric Environment*, 32: 2453-2465
258. Russell K. 2002. Characterization and dry deposition of atmospheric nitrogen at the Mid-Atlantic U.S. coast. [Dissertation D] University of Virginia.
259. Rypien K L. 2008. African dust is an unlikely source of *Aspergillus sydowii*, the causative agent of sea fan disease. *Marine ecology progress series*, 367: 125-131
260. Sandroni V, Raimbault P, Migon C, Garcia N, Gouze E. 2007. Dry atmospheric deposition and diazotrophy as sources of new nitrogen to northwestern Mediterranean oligotrophic surface waters. *Deep-Sea Research I*, 54: 1859-1870
261. Sarthou, G., Baker A.R., Blain S., Achterberg E. P., Boye M., Bowie A. R., Croot P., Laan P., de Baar H.J.W., Jickells T.D., Worsfold P.J., 2003. Atmospheric iron deposition and sea-surface dissolved iron concentrations in the East Atlantic, *Deep-Sea Research, Part I* 50, 1339-1352., doi:10.1016/S0967-0637(03)00126-2.
262. Sarthou, G., Baker, A.R., Blain, S., Achterberg, E.P., Boye, M., Bowie, A.R., Croot, P., Laan, P., de Baar, H.J.W., Jickells, T.D., Worsfold, P.J., 2003. Atmospheric iron deposition and sea-surface dissolved iron concentrations in the East Atlantic, *Deep-Sea Research, Part I*, 50(10-11), 1339-1352.
263. Sato K. 2008. Detection of nitrooxypolyols in secondary organic aerosol formed from the photooxidation of conjugated dienes under high-NO_x conditions. *Atmospheric Environment*, 42: 6851-6861
264. Saxena P, Hildemann L M. 1996. Water-soluble organics in atmospheric particles: a critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 24: 57-109
265. Schade G W, Crutzen P J. 1995. Emission of aliphatic amines from animal husbandry and their reactions: potential source of N₂O and HCN. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 22: 319-346
266. Scheller E. 2001. Amino acids in dew-origin and seasonal variation. *Atmospheric Environment*, 35: 2179-2192
267. Schlesinger W H. 2009. On the fate of anthropogenic nitrogen. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(1): 203-208
268. Schüssler W, Nitschke L. 2001. Nitrophenols in precipitation. *Chemosphere*, 42: 277-283
269. Scudlark J R, Russell K M, Galloway J N, Church T M, Keene W C. 1998. Organic nitrogen in precipitation at the mid-Atlantic US coast-methods evaluation and preliminary measurements. *Atmospheric Environment*, 32: 1719-1728
270. Seinfeld J, Pandis S. 1998. *Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change*. John Wiley & Sons, Inc., New York
271. Seitzinger S P, Sanders R W. 1999. Atmospheric inputs of dissolved organic nitrogen stimulate estuarine bacteria and phytoplankton. *Limnology and Oceanography*, 44:721-730
272. Seto S, Nakamura A, Noguchi I, Ohizumi T, Fukuzaki N, Toyama S, Maeda M, Hayashi K, Hara H. 2002. Annual and seasonal trends in chemical composition of precipitation in Japan during 1989-1998. *Atmospheric Environment*, 36: 3505-3517
273. Seto S, Sato M, Hara H. 2001. Source identification of rural precipitation chemistry in Japan. *Water, Air and Soil Pollution*, 130: 493-498
274. Shaw R D, Trimbee A M, Minty A, Fricker H, Prepas E E. 1989. Atmospheric deposition of

- phosphorus and nitrogen in central Alberta with emphasis on Narrow Lake. *Water, Air, and Soil Pollution*, 43:119-134
275. Shinn E A, Smith G W, Prospero J M, Betzer P, Hayes M L, Garrison V, Barber R T. 2000. African dust and the demise of Caribbean coral reefs. *Geophysical Research Letters*, 27(19): 3029-3032
276. Shon Z H. 1994. Atmospheric input of nitrogen to the coastal region of southeastern Texas. MS Thesis, Department of Oceanography, Texas A&M University, College Station, Texas, USA.
277. Sidle A B. 1967 Amino acid content of atmospheric precipitation. *Tellus*, 19: 128-135
278. Siefert R, Johansen A, Hoffman M. 1999. Chemical characterization of ambient aerosol collected during the southwest monsoon and intermonsoon seasons over the Arabian Sea: Labile-Fe(II) and other trace metals. *Journal of Geophysical Research*, 104(D3): 3511-3526
279. Simcik M F, Eisenreich S J, Liou P J, 1999. Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan, *Atmospheric Environment*, 33: 5071-5079.
280. Smith J N, Barsanti K C, Friedli H R, Ehn M, Kulmala M, Collins D R, Scheckman J H, Williams B J, McMurry P H. 2010. Observations of aminium salts in atmospheric nanoparticles and possible climatic implications. *Proceedings of the National Academy of Sciences, U. S. A.*, 107: 6634-6639
281. Smith J N, Dunn M J, VanReken T M, Iida K, Stolzenburg M R, McMurry P H, Huey L G. 2008. Chemical composition of atmospheric nanoparticles formed from nucleation in Tecamac, Mexico: Evidence for an important role for organic species in nanoparticle growth. *Geophysical Research Letters*, 35: L04808
282. Song C H, Carmichael G R. 2001. A three-dimensional modeling investigation of the evolution processes of dust and sea-salt particles in east Asia. *Journal of Geophysical Research*, 106: 18131-18154
283. Song Y, Shao M, Liu Y, Lu S H, Kuster W, Goldan P, Xie S D, 2007. Source apportionment of ambient volatile organic compounds in Beijing. *Environmental Science & Technology*, 41(12): 4348-4353.
284. Spokes L J, Yeatman S G, Cornell S E, Jickells T D. 2000. Nitrogen deposition to the eastern Atlantic Ocean. The importance of south-easterly flow. *Tellus*, 52B: 37-49
285. Spokes L, Jickells T D, Lim Bo. 1994. Solubilization of aerosol trace-metals by cloud-processing-a laboratory study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58: 3281-3287
286. Spokes L J, Jickells T D, 1996. Factors controlling the solubility of aerosol trace metals in the atmosphere and on mixing into sea-water, *Aquatic Geochemistry*, 1: 355-374.
287. Su N, Du J Z, Liu S M, Zhang J, 2011. Nutrient fluxes from the coast to offshore and from the seafloor to upper water after the Spring Bloom in the Yellow Sea, 2009 by Ra isotopes, *Deep-Sea Research, Part II*
288. Sunda, W G, Huntsman S A, 1997. Interrelated influence of iron, light and cell size on marine phytoplankton growth, *Nature*, 390: 389-392.
289. Sundarambal P, Balasubramanian R, Tkalic P. 2009. Atmospheric fluxes of nutrients onto Singapore Strait. *Water Science and Technology*, 11: 2287-2295
290. Tan J H, Duan J C, Chen D H, Wang X H, Guo S J, Bi X H, Sheng G Y, He K B, Fu J M. 2009. Chemical characteristics of haze during summer and winter in Guangzhou. *Atmospheric Research*, 94(2): 238-245
291. Tan P V, Evans G J, Tsai J, Owega S, Fila M S, Malpica O, Brook J R. 2002. On-line analysis of urban particulate matter focusing on elevated wintertime aerosol concentrations. *Environmental Science & Technology*, 36: 3512-3518
292. Tan, S C, Shi G Y, Shi J H, Gao H W, Yao X H, 2011. Correlation of Asian dust with chlorophyll and primary productivity in coastal seas of China during the period 1997 to 2008, *Journal of Geophysical Research – Biogeosciences*, 2010JG001456.
293. Tang Q S, Su J L, Zhang J. 2008. China GLOBEC II: a case study of the Yellow Sea and East

China Sea ecosystem dynamics. Deep-Sea Research II: special issue.

294. Tarr M A, Wang W W, Bianchi T S, Engelhaupt E. 2001. Mechanisms of ammonia and amino acid photoproduction from aquatic humic and colloidal matter. , *Water Research*, 35 (15): 3688-3696
295. Tarrant R F, Lu K C, Chen C S, Bollen W B. 1968. Nitrogen content of precipitation in a coastal Oregon forest opening. *Tellus*, 20: 554-556
296. Taylor S R, McLennan S M. 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*, 312 pp., Blackwell, Malden, Mass.
297. Tegen I, Fung I. 1995. Contribution to the atmospheric mineral aerosol load from land surface modification. *Journal of Geophysical Research*, 100: 18707-18726
298. Timperley M H, Vigor-Brown R J, Kawashima M, Ishigami M. 1985. Organic nitrogen compounds in atmospheric precipitation: their chemistry and availability to phytoplankton. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Science*, 42: 1171-1177
299. Tsapakis M, Stefanou E. 2007. Diurnal cycle of PAHs, nitro-PAHs and oxy-PAHs in high oxidation capacity marine background atmosphere. *Environmental Science & Technology*, 41: 8011-8017
300. Uematsu M, Toratani M, Kajino M, Narita Y, Senga Y, Kimoto T. 2004. Enhancement of primary productivity in the western North Pacific caused by the eruption of the Miyake-jima Volcano. *Geophysical Research Letter*, 31, L06106, doi: 10.1029/2003GL018790
301. Urban N R, Eisenreich S J. 1988. Nitrogen cycling in a forested Minnesota bog. *Canadian Journal of Botany*, 66: 435-449
302. Valiela I, Collins G, Kremer J, Lajtha K, Geist M, Seely B, Brawley J, Sham C H. 1997. Nitrogen loading from coastal watersheds to receiving estuaries: new method and application. *Ecological Applications*, 7: 358-380
303. Valiela I, Teal J M, Volkmann S, Shafer D, Carpenter E J. 1978. Nutrient and particulate fluxes in a saltmarsh ecosystem: tidal exchanges and inputs by precipitation and groundwater. *Limnology and Oceanography*, 23: 798-812
304. Valiela I, Teal J M. 1979. The nitrogen budget of a saltmarsh ecosystem. *Nature*, 280: 652-656
305. Van Neste A, Duce A R, Lee C. 1987. Methylamines in the marine atmosphere. *Geophysical Research Letters*, 14 (7): 711-714
306. Vant W, Gibbs M. 2006. Nitrogen and Phosphorus in Taupo Rainfall. Environment Waikato, Document 1108685. www.ew.govt.nz/PageFiles/6018/tr06e46.pdf (accessed 16 April 2010).
307. Verry E S, Timmons D R. 1982. Waterborne nutrient flow through an uplandpeatland watershed in Minnesota. *Ecology*, 63:1456-1467
308. Violaki K, Mihalopoulos N. 2010. Water-soluble organic nitrogen (WSON) in size-segregated atmospheric particles over the Eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment*, 44: 4339-4345
309. Violaki K, Zarbas P, Mihalopoulos N. 2010. Long-term measurements of dissolved organic nitrogen (DON) in atmospheric deposition in the Eastern Mediterranean: Fluxes, origin and biogeochemical implications. *Marine Chemistry*, 120: 179-186
310. Visser, F, Gerringa L J A, VanderGaast S J, Debaar H J W, Timmermans K.R., 2003. The Role of the reactivity and content of iron of aerosol dust on growth rates of two Antarctic diatom species, *Journal of Phycology*, 39: 1085-1094.
311. Walsh T W. 1989. Total dissolved nitrogen in seawater: a new high-temperature combustion method and a comparison with photo-oxidation. *Marine Chemistry*, 26: 295-311
312. Wanek W, Hoffman J, Feller I C. 2007. Canopy interactions of rainfall in an offshore mangrove ecosystem dominated by *Rhizophora mangle* (Belize). *Journal of Hydrology*, 345: 70-79
313. Wang Y, Zhuang G S, Zhang X Y, Huang K, Xu C, Tang A H, Chen J M, An Z S. 2006. The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of PM_{2.5} and TSP aerosol in Shanghai. *Atmospheric Environment*, 40: 2935-2952

314. Wang B. D., Wang X. L., Zhan R., 2003. Nutrient conditions in the Yellow Sea and the East China Sea, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 58:127-136, doi:10.1016/S0272-7714 (03) 00067-2.
315. Wängberg I, Barnes I, Becker K H. 1997. Product and mechanistic study of the reaction of NO₃ radicals with alpha-pinene. *Environmental Science and Technology*, 31: 2130-2135
316. Weathers K C, Lovett G M, Likens G E, Caraco N F M. 2000. Cloudwater inputs of nitrogen to forest ecosystems in southern Chile: forms, fluxes, and sources. *Ecosystems*, 3: 590-595
317. Wedyan M A, Fandi K G, Al-Rousan S. 2007. Bioavailability of atmospheric dissolved organic nitrogen in the marine aerosols over the Gulf of Aqaba. *Australian Journal Basic and Applied Sciences*, 1 (3): 208-212
318. Wedyan M A, Preston M R. 2008. The coupling of surface seawater organic nitrogen and the marine aerosol as inferred from enantiomer-specific amino acid analysis. *Atmospheric Environment*, 42: 8698-8705
319. Wessa, P., 2010. Free Statistics Software, Office for Research Development and Education, version 1.1.23-r6, URL <http://www.wessa.net/>.
320. Whitall D R, Paerl H W. 2001. Spatiotemporal variability of wet atmospheric nitrogen deposition to the Neuse River estuary, North Carolina. *Journal of Environmental Quality*, 30: 1508-1515
321. Wiedinmyer C, Friedfeld S, Baugh W, Greenberg J, Guenther A, Fraser M, Allen D. 2001. Measurement and analysis of atmospheric concentrations of isoprene and its reaction products in central Texas. *Atmosphere Environment*, 35: 1001-1013
322. Williams M R, Fisher T R, Melack J M. 1997. Chemical composition and deposition of rain in the central Amazon, Brazil. *Atmospheric Environment*, 31: 207-217
323. Williams P M. 1967. Sea-surface chemistry: organic carbon and inorganic nitrogen and phosphorus in surface films and subsurface waters. *Deep-Sea Research*, 14: 791-800
324. Wilson A T. 1959. Organic nitrogen in New Zealand snows. *Nature*, 183: 318-319
325. Wong G T, Tseng C M, Wen L S, Chung S W. 2007. Nutrient dynamics and N-anomaly at the SEATS station. *Deep-Sea Research II*, 54 :1528-1545
326. Xiao H, Carmichael G R, Durchenwald J. 1997. Long-range transport of SO_x and dust in East Asia during the PEMB Experiment. *Journal of Geophysical Research*, 102: 28,589- 28,612
327. Xu L L, Wu D X, Lin X P, Ma C. 2009. The study of the Yellow Sea Warm Current and its seasonal variability. *Journal of Hydrodynamics*, 21(2): 159-165
328. Yan X Y, Ohara T, Akimoto H. 2006. Bottom-up estimate of biomass burning in mainland China. *Atmospheric Environment*, 40(27): 5262-5273
329. Yao, X.H., Fang M., Chan C.K., 2002. Size Distributions and formation of dicarboxylic ions in atmospheric particles, *Atmospheric Environment*, 36: 2099-2107.
330. Yao, X.H., Lau A.P.S., Fang M., Chan C.K., Hu M., 2003. Size distributions and formation of ionic species in atmospheric particulate pollutants in Beijing, China: 1-inorganic ions, *Journal of Geophysical Research*, 37: 2991-3000.
331. Young, R.W., Carder, K.L., Betzer, P.R., Costello, D.K., Duce, R.A., DiTullio, G.R., Tindale, N.W., Laws, E.A., Uematsu, M., Merrill, J. T., Feely, R.A., 1991. Atmospheric iron inputs and primary productivity: Phytoplankton responses in the North Pacific, *Global Biogeochemistry Cycles*, 5 (2):119-134.
332. Yu Z, Zhang Q, Kraus T E C, Dahlgren R A, Anastasio C, Zasoski R J. 2002. Contribution of amino compounds to dissolved organic nitrogen in forest soils. *Biogeochemistry*, 61:173-198
333. Yuan W, Zhang J. 2006. High correlations between Asian dust events and biological productivity in the western North Pacific. *Geophysical Research Letters*, 33, L07603, doi: 10.1029 /2005GL025174
334. Yuan Y, Su J. 1984. Numerical modeling of the circulation in the East China Sea. In: Ichiye, T., (Ed.), *Ocean Hydrodynamics of the Japan and East China Seas*, vol.39. Elsevier Oceanography Series, pp. 167-176.
335. Zappoli S, Andracchio A, Fuzzi S, Facchini M C, Gelencse'r A, Kiss G, Kriva'csy Z, Molnar

- A, Me'sza'ros E, Hansson H C, Rosman K, Zebu'hr Y. 1999, Inorganic, organic and macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility. *Atmospheric Environment*, 33: 2733-2743
336. Zhang D Z, Shi G Y, Iwasaka Y, Hu M. 2000. Mixture of sulfate and nitrate in coastal atmospheric aerosols: individual particle studies in Qingdao, *Atmospheric Environment*, 34: 2669-2679
337. Zhang D Z, Zang J Y, Shi G Y, Iwasaka Y, Matsuki A, Trochkin D. 2003. Mixture state of individual Asian dust particles at a coastal site of Qingdao, China. *Atmospheric Environment*, 37: 3895-3901
338. Zhang G S, Zhang J, Liu S M. 2007. Characterization of nutrients in the atmospheric wet and dry deposition observed at the two monitoring sites over Yellow Sea and East China Sea. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 57: 41-57
339. Zhang J M, Wang T, Ding A J, Zhou X H, Xue L K, Poon C N, Wu W S, Gao J, Zuo H C, Chen J M, Zhang X C, Fan S J. 2009. Continuous measurement of peroxyacetyl nitrate (PAN) in suburban and remote areas of western China. *Atmospheric Environment*, 43: 228-237
340. Zhang J, Chen S Z, Yu Z G. 1999. Factors influencing changes in rain water composition from urban versus remote regions of the Yellow Sea. *Journal of Geophysical Research*, 104: 1631-1644
341. Zhang J, Huang W W, Liu S M. 1992. Transport of particulate heavy metals towards the China Sea: a preliminary study and comparison. *Marine Chemistry*, 40: 161-178
342. Zhang J, Liu S M, Ren J L, Wu Y, Zhang G L. 2007. Nutrient gradients from the eutrophic Changjiang (Yangtze River) Estuary to the oligotrophic Kuroshio waters and re evaluation of budgets for the East China Sea Shelf. *Progress in Oceanography*, 74: 449-478
343. Zhang J, Wu Y, Liu C L, Shen Z B, Yua Z G, Zhang Y. 2001. Aerosol characters from the desert region of Northwest China and the Yellow Sea in spring and summer: observations at Minqin, Qingdao, and Qianliyan in 1995-1996. *Atmospheric Environment*, 35: 5007-5018
344. Zhang J. 1994. Atmospheric wet deposition of nutrient elements: correlation with harmful biological blooms in Northwest Pacific coastal zones. *Ambio*, 23(8): 464-468
345. Zhang K, Gao H W. 2007. The characteristics of Asian-dust storms during 2000-2002: From the source to the sea. *Atmospheric Environment*, 41(39): 9136-9145
346. Zhang Q, Anastasio C, Jimenez-Cruz M. 2002. Water-soluble organic nitrogen in atmospheric fine particles (PM_{2.5}) from Northern California. *Journal of Geophysical Research -Atmospheres*, 107(D11), 10.1029/2001JD000870.
347. Zhang Q, Anastasio C. 2001. Chemistry of fog waters in California's Central Valley, 3: concentrations and speciation of organic and inorganic nitrogen. *Atmospheric Environment*, 35: 5629-5643
348. Zhang Q, Anastasio C. 2003. Free and combined amino compounds in atmospheric fine particles (PM_{2.5}) and fog waters from Northern California. *Atmospheric Environment*, 37: 2247-2258
349. Zhang Q, Streets D G, He K, Wang Y X, Richter A, Burrows J P, Uno I, Jang C J, Chen D, Yao Z L, Lei Y.. 2007. NO_x emission trends for China, 1995-2004: The view from the ground and the view from space. *Journal of Geophysical Research*, 112(D22306): 10.1029/2007JD008684
350. Zhang R J, Wang M X, Sheng L F, Kanai Y, Ohta A. 2004. Seasonal characterization of dust days, mass concentration and dry deposition of atmospheric aerosols over Qingdao, China. *China Particology*, 2(5): 196-199
351. Zhang S W, Wang Q Y, Lü Y, Cui H, Yuan Y L. 2008b. Observation of the seasonal evolution of the Yellow Sea Cold Water Mass in 1996-1998. *Continental Shelf Research*, 28: 442-457
352. Zhang T, Claeys M, Cachier H, Dong S P, Wang W, Maenhaut W, Liu X D. 2008c. Identification and estimation of the biomass burning contribution to Beijing aerosol using levoglucosan as a molecular marker. *Atmospheric Environment*, 42(29): 7013-7021
353. Zhang Y, Zheng L X, Liu X J, Jickells T, Cape J N, Goulding K, Fangmeier A, Zhang F S. 2008a. Evidence for organic N deposition and its anthropogenic sources in China.

- Atmospheric Environment, 42: 1035-1041
354. Zhang Z G, Friedlander S K. 2000. A comparative study of chemical database for fine particle Chinese aerosols. *Environmental Science and Technology*, 34: 4687-4694
 355. Zhang J, Zou L, Wu Y, Lin Y A. 2004. Atmospheric wet deposition and change in phytoplankton biomass in the surface ocean. *Geophysical Research Letters*, 31: L11310, doi:10.1029/2004GL019464
 356. Zhang Q, Streets D G, He K, Wang Y, Richter A, Burrows J P, Uno I, Jang C J, Chen D, Yao Z, Lei Y. 2007. NO_x emission trends for China, 1995–2004: The view from the ground and the view from space. *Journal of Geophysical Research*, 2007, 112 (D22): D22306-1-D22306-18
 357. Zhang X Y, Gong S L, Shen Z X, Mei F M, Xi X X, Liu L C, Zhou Z J, Wang D, Wang Y Q, Cheng Y. 2003. Characterization of soil dust aerosol in China and its transport and distribution during 2001 ACE-Asia: 1. Network observations. *Journal of Geophysical Research*, 108, 4261, doi:10.1029/2002JD002632.
 358. Zhao D, Wang A. 1994. Estimating of anthropogenic ammonia emissions in Asia. *Atmospheric Environment*, 28A: 689-694
 359. Zhao M, Gao Y. 2008. Mass size distributions of water-soluble inorganic and organic ions in size-segregated aerosols over metropolitan Newark in the US east coast. *Atmospheric Environment*, 42: 4063-4078.
 360. Zheng X H, Fu Z B, Xu X K, Yan X D, Huang Y, Han S H, Hu F, Chen G X. 2002. The Asian Nitrogen Cycle Case Study. *Ambio*, 31(2): 79-87
 361. Zhu X R, Prospero J M, Millero F J. 1997. Diel variability of soluble Fe (II) and soluble total Fe in North African dust in the trade winds at Barbados. *Journal of Geophysical Research*, 102(D17): 21,297 -21,305
 362. Zhu X, Prospero J M, Savoie D L, Millero F J, Zika R G, Saltzman E S. 1993. Photoreduction of iron (III) in marine mineral aerosol solutions. *Journal of Geophysical Research*, 98(D5) : 9039-9046
 363. Zhuang G, Yi Z, Duce R A, Brown P R. 1992a. Link between Iron and sulfur cycles suggested by detection of Iron (II) In remote marine aerosols. *Nature*, 355 (6360) : 537-539
 364. Zhuang, G S, Guo J H, Yuan H, Zhao C Y. 2001. The compositions, sources, and size distribution of the dust storm from China in spring 2000 and its impact on the global environment. *China Science Bulletin*, 46(11): 895-901.
 365. Zhuang G S, Yi, Z, Duce R A, Brown P R. 1992b. Chemistry of iron in marine aerosols. *Global Biogeochemistry Cycles*, 6(2): 161– 173.
 366. Zhuang H, Chan K C, Fang M, Wexler A S. 1999. Size distributions of particulate sulfate, nitrate, and ammonium at a coastal site in Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 33: 843-853.
 367. Zou L, Chen H T, Zhang J. 2000. Experimental examination of the effects of atmospheric wet deposition on primary production in the Yellow Sea. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 249 (2000): 111-121, doi:10.1016/S0022-0981(00)00186-6 .
 368. Zufall M J, Davidson C I, Caffery P F, Ondov J M. 1998. Airborne Concentrations and dry deposition fluxes of particulate species to surrogate surface deployed in southern Lake Michigan. *Environmental Science & Technology*, 32(11): 1623-1628.
 369. 陈兴茂,冯丽娟,张安慧,祁建华,张曼平,李先国. 2003. 青岛地区总悬浮颗粒物中金属元素沉降通量. *海洋环境科学*, 22(4): 18-20
 370. 丁永胜,牟世芬. 2004. 氨基酸的分析方法及其应用进展. *色谱*, 22(3): 210-215
 371. 费尊乐, 李宝华. 1990. 叶绿素 a 与初级生产力之间的相关关系. *青岛海洋大学学报*, 20 (1) : 73-80
 372. 冯士筌,李凤岐,李少菁. 1999. 海洋科学导论. 高等教育出版社,北京
 373. 韩永翔,张强,董光荣,宋连春,奚晓霞. 2006. 沙尘暴的气候环境效应研究进展. *中国沙漠*, 26(2): 307-311

374. 高会旺, 祁建华, 石金辉, 石广玉, 冯士筭. 2009. 亚洲沙尘的远距离输送及对海洋生态系统的影响. 地球科学进展, 24(1): 1-10
375. 刘昌岭, 陈洪涛, 任宏波, 张国森. 2003a. 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, 22(3): 26-30
376. 刘昌岭, 任宏波, 陈洪涛, 夏宁. 2003b. 黄海及东海海域大气降水中的重金属. 海洋科学, 27(9): 64-68
377. 刘昌岭, 张经, 于志刚. 1998. 黄海海域大气气溶胶特征及重金属的大气输入量研究. 海洋环境科学, 17(4): 1-6
378. 乔佳佳, 祁建华, 刘苗苗, 范得国, 石金辉, 高会旺. 青岛采暖期不同天气状况下大气颗粒态无机氮分布研究. 环境科学, 2010, 31(1): 29-35
379. 盛立芳, 耿敏, 王园香, 高会旺, 石广玉, 于鹏. 2003. 2002年春季沙尘暴对青岛大气气溶胶的影响. 环境科学研究, 16(5): 11-17
380. 石金辉, 高会旺, 张经. 2006. 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, 21(7): 721-729
381. 王珉, 胡敏. 2000. 青岛沿海大气气溶胶中海盐源的贡献. 环境科学, 21(9): 83-85
382. 王珉, 胡敏. 2001a. 青岛沿海地区大气气溶胶浓度与主要无机化学组成. 环境科学, 22(1): 6-9
383. 王珉, 胡敏. 2001b. 青岛沿海大气气溶胶中无机组分在粗、细粒子上的分布. 环境科学, 22(5): 35-37
384. 王文善. 2005. 世界化肥供需概况及我国化肥工业现状. 化肥工业, 32(6): 1-5
385. 王文兴, 刘宏杰, 张万华, 丁国安. 1997. 我国东部沿海地区酸雨来源研究. 中国环境科学, 17(5): 387-392
386. 王跃思, 周立, 王明星, 郑循华, 张仁健. 2000. 北京大气中可形成气溶胶的有机物—现状及变化规律的初步研究. 气候与环境研究, 5(1): 13-19.
387. 许卉, 张经. 2002. 山东半岛近岸大气降水中的铝. 海洋科学, 26(8): 64-67
388. 于国光, 王铁冠, 朱先磊, 吴大鹏. 2008. 北京市西北郊大气气溶胶中多环芳烃的源解析. 环境化学, 27(2): 245-250
389. 于泓, 牟世芬. 2005. 氨基酸分析方法的研究进展. 分析化学, 33(3): 398-404
390. 于丽敏, 祁建华, 石金辉, 高会旺, 郭新宇, 姚翔. 2010. 青岛大气气溶胶中无机氮组分的粒径分布特征. 海洋环境科学, 29(4): 457-463
391. 于丽敏, 祁建华, 孙娜娜, 石金辉, 高会旺, 郭新宇. 2007. 南、黄海及青岛地区大气气溶胶中无机氮组分的研究. 环境科学学报, 27(2): 319-325
392. 张金良, 陈宁, 于志刚, 张经. 2000. 黄海西部大气湿沉降(降水)的离子平衡及离子组成研究. 海洋环境科学, 19(2): 10-13
393. 张仁健, 浦一芬, 徐永福, 盛立芳, 金井, 太田充恒. 2004. 青岛大气气溶胶的浓度分布和干沉降的观测研究. 气候与环境研究, 9(2): 390-395

致谢

论文完成之际，如释重负，感慨良多。

在我来海大工作之前，就很仰慕张经教授在学术上的造诣，渴望有朝一日能投入其门下攻读博士学位。在这一夙愿终于可以如愿以偿之时，张经教授已经离开了海大，于是我有幸成为了高会旺教授和张经教授共同指导的博士生。一直以来我很感念命运的这种安排，使我得到了两位学识渊博、视野雄阔的导师的引领，进入了大气科学和海洋科学的研究领域。一路走来，两位导师无论是在学业上或工作上，都给予了悉心的指导和帮助。导师们在学术上特有的敏感、深刻、睿智和卓识使我受益匪浅，忘我投入的科研热情与兢兢业业的工作态度使我深受感染，这些将会影响和指导我的一生。在博士学业即将完成之际，谨向两位导师表示衷心的感谢！您的教导学生将铭记于心。

论文完成期间得到了高会旺教授领导的课题组及张经教授领导的 973 项目组众多老师的关怀和帮助。感谢姚小红老师在论文写作过程中提出的许多建设性意见，姚老师以其深厚的学术功底和精到的研究思路为我指点迷津，促我恍然大悟。在英文写作方面，姚老师耐心细致的修改和教导也令我感念于心。感谢祁建华老师自始至终对我的关心和支持，与她携手并进、合作无间的情谊为我求学的道路上增添了一份力量。感谢刘素美老师、张桂玲老师和任景玲老师对我学业、工作和生活上的诸多关照，与她们在学术上的有益讨论使我在学业上不断进步，她们的激励也使我不再有了不断克服困难、积极进取的勇气。感谢与我朝夕共事的邹立老师和罗先香老师，感谢她们在我情绪低落时所给予的勉励、懈怠时所给予的鼓舞、迷茫时所给予的警醒。谢谢！

本论文中全部样品的野外采集工作是由中国海洋大学环境科学与工程学院海洋与大气环境实验室全体师生的辛勤劳动共同完成的。特别感谢邹涛、闫涵、薛宇欢、石睿、王琦、王仁磊、孙娜娜、于丽敏、伯绍毅、刘苗苗、范得国、乔佳佳、韩静、张云、李瑞芃等同学在海上观测及实验室工作中所给予的热情帮助。感谢陈静在论文数据统计方面所给予的帮助。感谢“东方红 II 号”和“北斗号”科学考察船上的全体工作人员、以及共同承担项目的其他兄弟单位科研人员在航次执行期间所给予的帮助。论文第 3-4 章及第 5.3 节中无机氮的数据是由祁建华老师提供的，第 6 章中海水中营养盐数据是由刘素美老师提供的、叶绿素数据是

由国家海洋局第二海洋研究所的刘诚刚博士提供的、卫星遥测气溶胶指数和叶绿素图是由中国科学院大气物理研究所檀赛春博士提供。在此对这些给予我无私帮助的老师 and 同学们致以深深的谢意！

最后要感谢给予我默默支持和无限温暖的家人，他们在生活上的关心、理解与支持是我顺利完成学业的动力和基础。在论文搁笔之际，回想起生活中的点滴，暖意沁浸全身，感激之情萦绕于心。无以为报，谨以此文献给一直以来关爱我并对我寄予厚望的家人们！

本论文得到了国家自然科学基金项目“青岛近岸大气气溶胶和雨水中溶解有机氮的组成和季节变化特征”（40776063）、国家自然科学基金重大项目“上层海洋-低层大气生物地球化学与物理过程耦合研究”中第二子课题“大气沉降对中国近海氮营养物的贡献”（40490262）和国家基础研究发展规划项目“近海生态系统食物生产的关键过程及其可持续机理”中第一课题“物质沿食物网传递的生物地球化学基础研究”（2006CB400601）的资助。

博士在读期间主要的学术论文成果

1. Shi, J.H., H.W. Gao, J.H. Qi, J. Zhang, and X.H. Yao, 2010. Sources, compositions, and distributions of water-soluble organic nitrogen in aerosols over the China Sea, *Journal of Geophysical Research*, 115, D17303, doi:10.1029/2009JD013238.
2. Shi, J.H., H.W. Gao and J. Zhang, 2008. Water-soluble organic nitrogen in aerosols over the marginal seas of China in spring, *SOLAS News Letter*, issue 8: 11-12.
3. Tan S.C., G.Y. Shi, J.H. Shi, H.W. Gao, and X.H. Yao, 2011. Correlation of Asian dust with chlorophyll and primary productivity in the coastal seas of China during the period from 1998 to 2008, *Journal of Geophysical Research*, 2010JG001456, accepted.
4. Ren J.L., G.L. Zhang, J. Zhang, J.H. Shi, S.M. Liu, F.M. Li, J. Jin, C.G. Liu, 2011. Distribution of dissolved aluminum in the Southern Yellow Sea: Influences of a dust storm and the spring bloom, *Marine Chemistry*, doi:10.1016/j.marchem.2011.02.004.
5. 石金辉, 李瑞芃, 祁建华, 高会旺, 2011. 青岛大气气溶胶中游离氨基化合物的浓度、组成和来源, *环境科学学报*, 31 (已接受)
6. 石金辉, 张云, 高会旺, 张经, 2011. 东海大气气溶胶的化学特征及来源, *环境科学学报*, 31 (已接受)
7. 石金辉, 韩静, 范得国, 祁建华, 高会旺, 2011. 青岛大气气溶胶中水溶性有机氮对总氮的贡献, *环境科学*, 32(1): 1-8.
8. 石金辉, 张云, 李瑞芃, 高会旺, 张经, 2010. 东海大气气溶胶中无机氮组分的分布特征, *环境科学*, 31(12): 2835-2843.
9. 石金辉, 范得国, 韩静, 张云, 祁建华, 高会旺, 2010. 青岛大气气溶胶中氨基化合物的分布特征, *环境科学*, 31(11): 2547-2554.
10. 伯绍毅, 石金辉, 高会旺, 张经, 2009. 冬、春季东海气溶胶和雨水中尿素氮的研究, *环境科学*, 30(1): 14-22.
11. 石金辉, 高会旺, 张 经, 2006. 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*, 21(7): 721-729
12. 石金辉, 高会旺, 石广玉, 冯士筌, 2006. 上层海洋—低层大气生物地球化学与物理过程耦合研究及其进展, 《上层海洋与低层大气研究的前沿科学问题》, 冯士筌、石广玉、高会旺、王辉、曲建升主编, 气象出版社, 2006, pp.185-197