



中国海洋大学
OCEAN UNIVERSITY OF CHINA

顺序号（硕）：SS030430
姓名：韩丽君
学号：'21100311060
学院：化学化工学院
专业：海洋化学

提交归档论文用

硕士学位论文

MASTER DISSERTATION

东黄海大气干湿沉降营养盐的化学组分
论文题目：特征和来源解析研究

Nutrient Characteristics and source apportionment in
英文题目：atmospheric deposition of the Yellow Sea and East China Sea

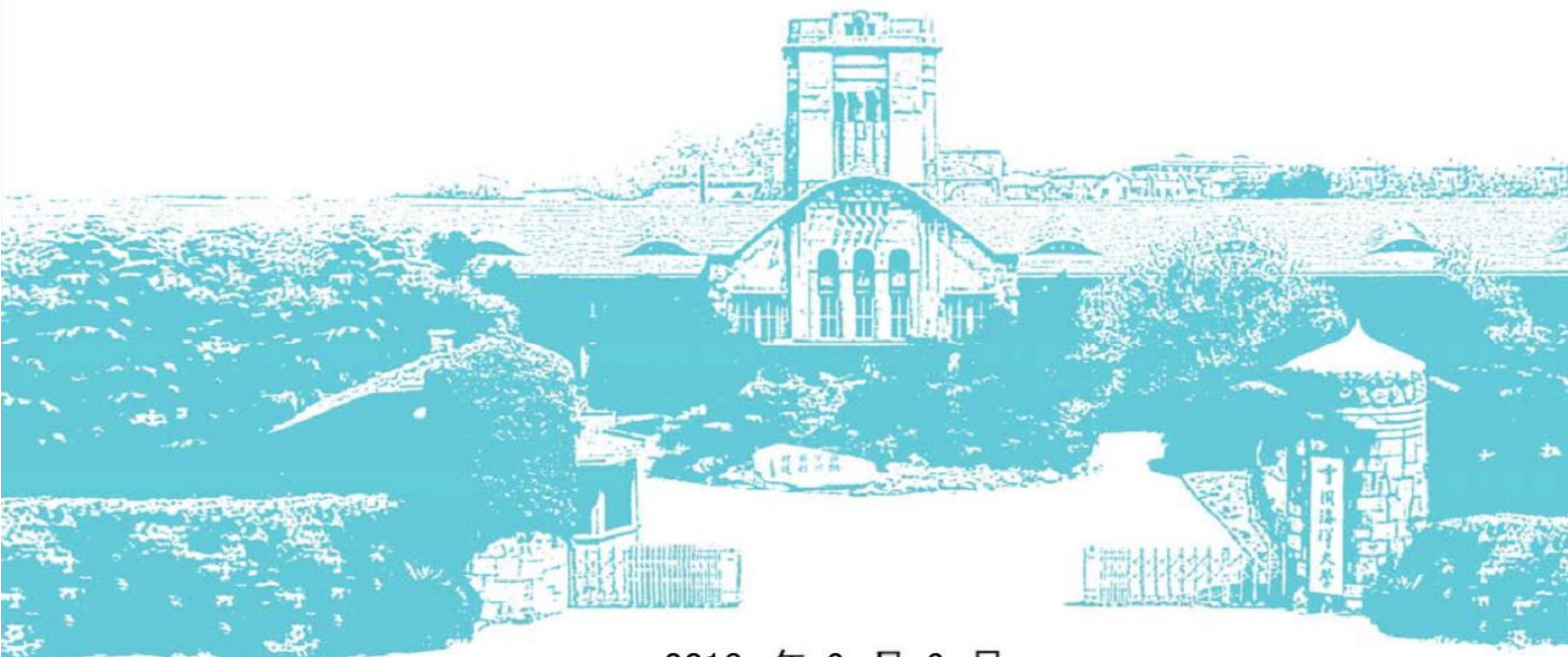
作者：韩丽君

指导教师：刘素美 教授

学位类别：全日制学术学位

专业名称：海洋化学

研究方向：海洋生物地球化学



2013 年 6 月 6 日

谨以此论文献给我尊敬的导师刘素美教授，
以及我亲爱的亲人和帮助过我的同学和朋友

-----韩丽君

东黄海大气干湿沉降营养盐的化学组分特征 和来源解析研究

学位论文完成日期: 2013年6月6日

指导教师签字:

答辩委员会成员签字:

刘书
张 经
孙振鹏
王 强
王 强
王 强

独 创 声 明

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

学位论文作者签名：韩丽君 签字日期：2013 年 6 月 6 日

学位论文授权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，并同意以下事项：

1、学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。

2、学校可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。同时授权清华大学“中国学术期刊(光盘版)电子杂志社”用于出版和编入 CNKI《中国知识资源总库》，授权中国科学技术信息研究所将本学位论文收录到《中国学位论文全文数据库》。

（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名：韩丽君

导师签字：



签字日期：2013 年 6 月 6 日

签字日期：2013 年 6 月 6 日

东黄海大气干湿沉降营养盐的化学组分特征

和来源解析研究

摘 要

采集了东海（黄龙岛）和黄海（千里岩）干湿沉降样品，并测定了其中的营养盐含量。利用后向运动轨迹法分析了我国东部沿海干湿沉降的不同来源以及营养盐的特点；利用淋溶实验了解气溶胶中营养盐溶解的动力学过程。对于千里岩的干沉降样品，测定了气溶胶中的水溶性营养盐（ $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 、 NH_4^+ 、 SiO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、DON 和 DOP）和酸溶性营养盐（ TiNH_4 、 $\text{Ti}(\text{NO}_3 + \text{NO}_2)$ 、TIP）以及颗粒态总磷（TPP）；对于千里岩和黄龙岛的湿沉降样品，测定了雨水中的溶解无机态营养盐（ $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 、 NH_4^+ 、 SiO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} ）。

对千里岩的干沉降样品分析表明，气溶胶样品中的总悬浮颗粒物（TSP）和营养盐浓度有明显的季节变化特征，春、冬两季浓度较高，夏季浓度最低。通过陆源和海源气溶胶中营养盐浓度的对比可以看出，气溶胶中营养盐各组分的含量主要受自然界沙尘暴和人类活动产生的大气排放物的影响。

气溶胶淋溶实验表明，无论在陈化海水还是在 Milli-Q 水中，在 pH 为 7.8 条件下， $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 已经完全溶出，降低 pH 值对离子的溶解无影响。春季气溶胶中的 NH_4^+ 在 pH 为 7.8 条件下大部分溶出，降低 pH 至 2 时，有少量继续溶出，而冬季气溶胶样品中的 NH_4^+ 在 pH 为 7.8 时几乎完全溶出。 SiO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 在 pH 为 7.8 时有部分溶出，pH 为 5.5 时，继续溶出迹象不明显，当 pH 值降低至 2 时，离子会有明显的继续溶出。

对千里岩和黄龙岛的湿沉降分析表明，千里岩以中性降水（ $5.6 < \text{pH} \leq 7.0$ ）为主，雨水 pH 加权平均值为 6.21；黄龙岛以较强酸性（ $\text{pH} \leq 4.5$ ）和弱酸性（ $4.5 < \text{pH} \leq 5.6$ ）降水为主，雨水 pH 加权平均值为 4.54。千里岩和黄龙岛雨水中的营养盐浓度均显示出明显的季节变化，春、冬两季浓度较高，夏、秋两季浓度较低。千里岩 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 、 NH_4^+ 、 SiO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 的大气总沉降通量分别为 83.1、68.0、3.04、0.71 $\text{mmol m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ 。大气沉降每年向黄海输入的 NH_4^+ 、 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 、 SiO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 分别占大气沉降和河流输入总量的 87%、53%、3%、50%，可知 DIN（ $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ ）主要以大气沉降输入为主， SiO_3^{2-} 以河流输入为主。黄龙岛湿沉降营养盐中 NH_4^+ 、 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 、 SiO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 平均沉降通量分别为 29.5、22.6、1.95、0.11 $\text{mmol m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ 。 NH_4^+ 、 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 、 SiO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 的大气总沉降通量分别

为 36.4、35.0、2.25、0.29 mmol m⁻² yr⁻¹。其中，DIN 和 SiO₃²⁻主要以湿沉降输入为主，PO₄³⁻以干沉降输入为主。

通过内陆和海域不同站点的湿沉降营养盐的对比发现，不同区域雨水中 DIN 浓度变化趋势大体上呈现内陆 > 近海 > 大洋区。和沙尘源的距离越近，受人类活动影响越高的地区，大气氮、磷的沉降通量越高，表明人类活动产生的大气排放物 and 自然界的沙尘暴对大气沉降中营养盐浓度有明显影响。而随着工农业的发展，人类活动对大气营养盐沉降的影响会越来越大。我国大部分地区大气中的 NH₄⁺比 NO₃⁻的浓度高，比较发达的国家的空气中 NH₄⁺比 NO₃⁻的浓度低。国内外不同地区气溶胶中 NH₄⁺与 NO₂⁻ + NO₃⁻的比值，与工农业在当地所占的比重有关。

关键词：营养盐；大气干湿沉降；初级生产力；东海；黄海

Nutrient Characteristics and source apportionment in atmospheric deposition of the Yellow Sea and East China Sea

Abstract

In this study, aerosol and rainwater samples were collected in the Yellow Sea (Qianliyan Island) and East China Sea (Huanglong Island), the nutrient concentrations were determined. Air mass back trajectories of aerosols and precipitation were used to track their sources and nutrient characteristics by using the NOAA HYSPLIT model. The re-circulation leaching system was developed to understand the dissolution dynamics of nutrients in aerosols. Dissolved nutrients ($\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$, NH_4^+ , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-}) were measured in wet deposition at two sites. Water-soluble nutrients ($\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$, NH_4^+ , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-}), acid-soluble nutrients (TiNH_4 , $\text{Ti}(\text{NO}_2 + \text{NO}_3)$, TIP) and total particle phosphorus (TPP) were determined in aerosol samples at Qianliyan Island.

At Qianliyan Island, dry deposition showed seasonal variations, the total suspended particulates (TSP) contents and nutrient concentrations in aerosols had obvious seasonal variation, which were higher in spring and winter while it were lower in summer. Compared nutrient levels in land-based with marine source aerosols, nutrient concentrations in atmospheric deposition should be affected by anthropogenic emissions and natural sand-dust storm.

It was observed in leaching experiments that the reduction of pH had no effect on dissolution of $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ whatever in seawater or Milli-Q water. NH_4^+ of the aerosol samples in spring was mostly dissolved in neutral condition ($\text{pH} = 7.8$), a little amount also was dissolved in acidic conditions ($\text{pH} = 2$), while nothing was dissolved in acidic conditions for aerosol samples in winter. In neutral conditions ($\text{pH} = 7.8$), little amount of SiO_3^{2-} and PO_4^{3-} was dissolved, while a large amount was dissolved in acidic conditions ($\text{pH} = 2$).

Rainfall was mostly neutral ($5.6 < \text{pH} \leq 7.0$) and the rainfall weighted pH was 6.21 at Qianliyan Island. At Huanglong Island, rainfall was mostly strong acid ($\text{pH} \leq 4.5$) and gentle acid ($4.5 < \text{pH} \leq 5.6$), average rainfall weighted pH was 4.54. For wet deposition of Qianliyan and Huanglong Islands, the concentrations of nutrients had obvious seasonal variation, which were higher in spring and winter than in summer and autumn. At Qianliyan Island, annual total

atmospheric deposition fluxes of $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$, NH_4^+ , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} were 83.1, 68.0, 3.04, 0.71 $\text{mmol m}^{-2} \text{yr}^{-1}$, respectively. Atmospheric dry and wet deposition of NH_4^+ , $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$, SiO_3^{2-} and PO_4^{3-} accounted for 87%, 53%, 3% and 50% of total terrestrial (atmospheric deposition and rivers) input respectively. At Huanglong Island, annual atmospheric wet deposition fluxes of NH_4^+ , $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$, SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} were 29.5, 22.6, 1.95, 0.11 $\text{mmol m}^{-2} \text{yr}^{-1}$, respectively. Annual total atmospheric dry and wet deposition fluxes of NH_4^+ , $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$, SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} were 36.4, 35.0, 2.25 and 0.29 $\text{mmol m}^{-2} \text{yr}^{-1}$, respectively.

Based on comparison of nutrient concentrations in atmospheric wet deposition at different regions in the world, inorganic nitrogen concentrations in rainwater decreased gradually from coastal urban stations to remote oceans. Nutrient concentrations in atmospheric deposition should be affected by anthropogenic emissions and natural sand-dust storm. Atmospheric deposition fluxes showed considerable temporal and spatial variations, there was a dramatic increase with the reduction of the distance from sand-dust source area and human settlements. With the development of industry and agriculture, the influence of anthropogenic emissions can be more and more significant in atmospheric deposition. NH_4^+ in atmospheric deposition was higher than NO_3^- in China, but it was opposite for the developed countries. The value of $\text{NH}_4^+ / (\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-)$ should be affected by conditions of industrial and agricultural development.

Key words: nutrients; atmospheric dry and wet deposition; primary productivity; the Yellow Sea; the East China Sea

目 录

0 前言	1
1 文献综述	2
1.1 大气干湿沉降中的营养盐	2
1.2 大气干湿沉降对海洋生态系统的影响	4
1.3 我国大气干湿沉降研究的现状	5
1.4 本文研究内容	6
2 材料和方法	7
2.1 样品采集和分析	7
2.1.1 采样点概况	7
2.1.2 雨水样品	7
2.1.3 气溶胶样品	8
2.2 数据处理	10
2.2.1 干湿沉降计算公式	10
2.2.2 后向运动轨迹分析	10
2.2.3 统计分析	11
2.3 主要仪器及试剂	11
3 黄海西部（千里岩）大气干湿沉降	13
3.1 千里岩气溶胶	13
3.1.1 营养盐浓度特点	13
3.1.2 营养盐浓度的月变化	14
3.1.3 营养盐浓度的季节变化	15
3.1.4 不同来源的气溶胶中营养盐浓度变化特点	16
3.1.5 气溶胶中不同形态的营养盐的相互关系分析	18
3.1.6 不同条件下的气溶胶淋溶实验	19
3.2 千里岩湿沉降	22
3.2.1 降雨量和 pH	22
3.2.2 营养盐浓度变化特征	22
3.2.3 气团后向轨迹分析	24
3.2.4 历年湿沉降营养盐平均浓度变化特征分析	27
3.3 黄海大气干湿沉降通量	27
3.4 大气沉降对黄海低营养级海洋生态系统的影响	29
3.5 小结	30
4 东海（黄龙岛）大气营养盐湿沉降	32
4.1 降雨量和 pH	32

4.2 营养盐浓度变化特征	33
4.3 气团后向轨迹分析	35
4.4 黄龙岛大气营养盐湿沉降通量	36
4.5 大气营养盐沉降对东海低营养级海洋生态系统的影响	38
4.6 小结	38
5 不同区域大气干湿沉降对比	40
5.1 不同区域大气湿沉降的对比	40
5.1.1 大气湿沉降中的营养盐浓度	40
5.1.2 大气营养盐湿沉降通量	43
5.2 不同区域大气干沉降的对比	44
5.2.1 大气干沉降中的营养盐浓度	44
5.2.2 大气营养盐干沉降通量	44
5.3 氮、磷大气干湿沉降总量对比	45
5.4 小结	46
6 主要结论	48
参考文献	53
致 谢	65

0 前言

过去的研究表明, 大气干湿沉降是陆源物质向海洋输送的重要途径之一, 为海洋输送了各种营养元素 (N、P、Si) 和微量元素 (Fe 和 Al), 并对海洋生态系统产生重要的影响 (Zhang et al., 1994)。近年来随着工农业的发展, 近海生态系统受到人为活动的影响越来越大, 有害赤潮频繁发生。近海生态环境保护和可持续发展的相关基础研究不仅关系着人类的生存和未来, 而且日益成为海洋科学研究的前沿和热点。

在以前的研究中, 着重分析了以下几个方面: ①分析东黄海大气干湿沉降中的营养盐浓度, 讨论其月变化和季节变化特征, 并计算其沉降通量以评估其对海洋初级生产力的影响; ②通过 NOAA HYSPLIT_4 软件对大气干沉降中的营养盐进行来源解析; ③通过淋溶实验分析气溶胶中不同形态营养盐的特点。④对不同区域的大气营养盐沉降进行对比分析。在实验室现有研究成果的基础上, 本论文又做了以下工作: ①通过在不同 pH 值条件下 ($\text{pH} = 7.8$; $\text{pH} = 5.5$; $\text{pH} = 2.0$) 以海水和 Milli-Q 水作为淋洗液做对比淋溶实验, 研究不同来源的气溶胶中营养盐的形态组成; ②将后向轨迹模型运用到湿沉降分析中, 探讨不同气团来源的降水的化学组成特征。通过以上的研究, 希望可以更深入地了解来源于大气干湿沉降的营养盐对海洋生态系统的影响和贡献。

三年来, 在导师和实验室成员的指导和帮助下, 科研及论文工作得以顺利的完成并取得了一定的成果。但由于本人学识有限, 对本课题研究的深度和广度还有待提高, 论文中还有很多不足之处, 敬请各位老师批评指导。

本论文的工作得到以下课题的资助: 国家重点基础研究发展计划 (973) 项目 (2011CB409802); 国家自然科学基金项目 (40925017)。

1 文献综述

陆架边缘海作为全球海洋生态系统重要的组成之一，为人类提供了大量的水产和矿产资源。同时沿海地区也是人类活动最集中的区域之一，全球约 66% 的人口在海岸带 400 km 的范围内生活，人口的增长和活动范围的扩大给生态系统造成的压力越来越大（李明等，2004）。因此合理利用和保护近海生态环境是可持续发展的必然要求。大气干湿沉降对陆地和海洋生态系统都有重要影响，并且在全球物质循环中扮演着重要角色。全球范围内大气中的 N、Si 和 P 向海洋真光层的沉降量分别占生物所需的 5.1%，0.21% 和 0.12%，如果有有机氮也可以被生物利用并计算在内的话，氮沉降量可能增加到 7~9%（Krishnamurthy et al., 2010）。

有研究者认为，近海往往是氮、磷比较丰富的区域，也是大气物质输入量较大的区域，无论是营养物质还是有毒污染物，其大气的输入往往表现为对海洋生态系统的负面影响（高会旺，2002）。突发性的营养盐的大量输入（尤其是氮的输入）甚至会引发赤潮（Zhang, 1994; Spokes, 2005）。而在有些远离大陆的开阔大洋中，大气干湿沉降则是海洋中营养物质的主要来源（Zhang, 1994; Migon and Sadroni, 1999），为浮游植物的生长提供了必需的营养元素，使贫瘠的“海洋沙漠”成为“海洋绿洲”。大气干湿沉降给太平洋提供的无机氮为 $64 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ，其中有 66~99% 来自于湿沉降，这表明湿沉降在无机氮的供应中扮演重要的角色（Jung et al., 2011）。

1.1 大气干湿沉降中的营养盐

大气气溶胶是指在大气中的液态和固态的悬浮颗粒物共同组成的多相体系。气溶胶化学成分很复杂，随地理位置和天气状况而改变。按气溶胶的来源划分，可以分为海源和陆源两种。陆源气溶胶主要包括地球表面的岩石和土壤风化、人类生产活动产生的大气排放物以及大气中的气体凝聚或发生化学反应而产生的固体和液体粒子等；海源气溶胶主要包括海洋生物活动产生的物质在大气中经过一系列的物理化学变化而产生的粒子以及海水泡沫飞溅所生成的海盐粒子（石金辉等，2006；郑利霞等，2008）。气溶胶负载的物质（营养盐和微量元素）可以通过气溶胶的沉降进入湖泊、河流以及海洋等水体中，并对水体环境及其生态系统产生显著的影响。

氮是构成生物体内氨基酸和蛋白质的主要组分，是生物生长和繁殖所需要的重要营养元素之一，对海洋生态系统结构、功能和生物多样性有重要作用（Vitousek et al., 1997）。

大气中的无机氮包括 NH_3 、 N_2O 、 NO 、 NO_2 、 N_2O_5 、硝酸盐、亚硝酸盐和铵盐（周福民等，2002）。大气中的 N_2O 含量很低，且性质不太稳定。天然的 N_2O 主要来源于海洋、土壤、雷电和淡水；人为源的 N_2O 主要来源于氮肥、化石燃料的燃烧以及工业产生的排放物。自然源的 NO_x 可通过大气中的 N_2 在高温下氧化成一氧化氮，进而转化为二氧化氮，火山爆发和森林大火都会产生氮氧化物。而人为源的 NO_x 主要由燃料燃烧排放的废气造成的。自然源的 NH_3 是由海洋、野生动植物碎屑的腐烂、分解作用产生。人为源的 NH_3 主要来自动物的养殖、农业施肥和工业生产的大气排放。固态的铵盐则是大气中的 NH_3 与 H_2S 、 H_2SO_4 、 HNO_3 、 HNO_2 等酸碱中和反应的结果。大气中有机氮包括氧化态和还原态两类，氧化态有机氮化合物在雨水中浓度较低，不易被清除，在大气中存留时间较长，可以远距离输送，从而对氮的地理分布和全球氮循环产生重要影响（Roberts, 1990）；尿素、氨基酸、挥发性氨等还原态有机氮化合物一般易溶于水，大部分随干湿沉降进入陆地和海洋生态系统，而且某些可以被生物直接利用，是雨水和气溶胶中有机氮的主要成分（Cornell, 1995; Krupa, 2002）。不过在短期内，无机氮比有机氮的生物可利用性高，对浮游植物的生长更为重要（Peierls and Paerl, 1997）。通过对我国 32 个站点调查可知，我国 DON 每年的沉降量平均为 $6.84 \text{ kg N ha}^{-1}$ ($1.01\sim 19.7 \text{ kg N ha}^{-1}$)，雨水中 DON 的加权平均为 $77 \text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ ($13\sim 190 \text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$)，远高于世界其他地区（Zhang et al., 2012）。

硅是海洋浮游植物（特别是硅藻）生长所必需的营养盐，自然界水体中的硅大部分以溶解态单体正硅酸盐 ($\text{Si}(\text{OH})_4$) 的形式存在。全球硅的总储量估算为 $9.5 \times 10^{16} \text{ mol}$ ，河流（84%）、风的传输（7%）、海底玄武岩侵蚀（6%）以及海底热液喷发（3%）是世界大洋中硅的主要输入途径（Treguer et al., 1995）。我国东部沿海雨水中的 SiO_3^{2-} 浓度范围为 $0.5\sim 15 \text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ ，东黄海硅的湿沉降通量总量为 $2.97 \times 10^9 \text{ mol yr}^{-1}$ ，由此估算世界海洋大气中 SiO_3^{2-} 每年的沉降量约为 $0.9 \times 10^{12} \text{ mol}$ （Zhang et al., 2005）。硅是研究海洋生物泵的重要参数之一，在全球碳循环中越来越受到人们的重视。

河流输送、海洋沉积物-水界面交换和大气沉降是世界大洋中磷的主要输入途径，河流向海洋中输送的主要是颗粒态的磷，大气沉降与河流的输入方式不同，主要以分散的方式输入（Martin and Meybeck, 1979; Meybeck, 1982; Paytan, 2007）。火山爆发、海盐粒子、生物和化石燃料的燃烧是大气中磷的主要来源（Mahowald et al., 2008）。在以往的研究中，相对于其他来源的磷，由大气沉降的带来的磷被人们忽略了。然而在磷来源少的生态环境中，大气磷的输入贡献不容忽视。比如在地中海东部，大气磷沉降估算为 $0.19 \text{ mmol (m}^2 \text{ a)}^{-1}$ ，

可以支持高达 38% 的新生产力；在地中海西北部由大气湿沉降输入到海水中的无机磷就已经超过浮游植物生长所需 (Markaki et al., 2003; Bartoli et al., 2005)。还有研究表明，大气磷沉降对于热带森林和草原生态系统的初级生产力也有重要的作用 (Okin et al., 2004)。Carbo et al. (2005) 通过实验发现，在撒哈拉沙漠沙尘暴期间，磷的大气沉降量增加显著。虽然氮磷是浮游植物生长的必需元素，但氮磷的过量输入也可能会直接导致水体的富营养化。如太湖地区 TN 和 TP 大气湿沉降每年的输入量分别为 30.2 kg hm^{-2} 和 1.1 kg hm^{-2} ，在调查期间，所有的降雨事件中无机氮浓度均超过了水体的富营养化阈值 (0.02 mg L^{-1})，92.5% 的降雨事件中无机磷的浓度大于了水体富营养化的阈值 (0.02 mg L^{-1}) (王小治等, 2009)。

1.2 大气干湿沉降对海洋生态系统的影响

河流是海洋营养物质的重要来源之一，但最近几十年的研究发现，大气沉降也是许多陆源物质向海洋输送的重要途径 (Duce et al., 1991; 2008)。就全球范围而言，河流和大气输入到海洋中的可溶性氮的量相当 (Duce et al., 1991; 杨正先, 2008)。据估计，全球每年沉降到海洋表面的活性氮可达 $27 \times 10^{12} \text{ g yr}^{-1}$ (Galloway and Cowling, 2002)。美国东海岸和墨西哥湾东部不同河口和海岸的相关研究表明，大气沉降占总氮输入量的 10%~40% (Paerl et al., 2002)。大气干湿沉降每年向黄海输入的 NH_4^+ 、 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 、 SiO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 分别占总陆源 (大气沉降和河流) 输入量的 87%、47%、3%、53% (韩丽君等, 2013)。而在开阔的大洋和缺乏营养盐的局部海域，大气氮是海洋初级生产力所需要的氮的主要来源 (Migon et al., 1999)。有研究表明，排放到空气中的氮 70%~80% 又以大气干湿沉降的方式返回到陆地和水体 (Galloway, 2005; 谢迎新等, 2010)。

大气沉降对海洋生态系统产生重要影响，如每年的大气氮沉降会给日本海带来 10% 的新生产力，在夏秋两季可达 25% (Kang et al., 2010)。在过去的研究中可以发现，大气中 N/P 普遍很高，如大西洋北部大气干沉降中的 N/P 一般大于 30，有的区域 $\text{N/P} > 1000$ (Baker et al., 2007; Duarte et al., 2006)；亚喀巴海湾大气干沉降中 N/P 大于 500 (Chen et al., 2007)。大气干湿沉降中的 DIN 和 N/P 较高，对低营养盐海区的新生产力有重要贡献，能够缓解水体中的氮限制或磷限制 (Baker et al., 2007; Zhang et al., 2007)。Markaki et al. (2010) 对地中海海区的研究表明，从西部到东部湿沉降中的 DIN/DIP 逐渐增加，这种变化趋势与相应海区海水中的 DIN/DIP 的变化趋势一致，这表明大气湿沉降可以直接影响到海水中的 DIN/DIP。湿沉降不仅可以直接降临到海洋，也可以降临到陆地通过地面径流间接输入到海洋中，同时引起其他降水效应，如降水的浸溶、冲刷等作用加速地面营养盐向河流或河

口区输入, 形成非点源污染 (李旭东等, 2003; 刘清玉和戴雪莹, 2003; 赵卫红和王江涛, 2007)。在人类活动比较集中的近岸区域, 大气营养盐的输入会导致或加剧水体的富营养化, 甚至也可能成为赤潮的诱发因子 (Zhang, 1994; Jickells et al., 2005)。

1.3 我国大气干湿沉降研究的现状

在大气和海洋生物地球化学领域, 目前国外讨论营养元素中的氮沉降和金属元素的文章较多, 硅和磷的研究较少, 主要集中在讨论气溶胶中营养盐的含量、来源及其对初级生产力的影响 (Anderson and Downing, 2006; Cornell et al., 2003; Bartoli et al., 2005; Dentener et al., 2006; Delon et al., 2012; Gao, 2002; Jung et al., 2009, 2011; Keene et al., 2002; Kouvarakis et al., 2001; Krishnamurthy et al., 2010; Spokes and Jickells, 2005; Van, 2002)。

近年来国内关于大气化学和海-气相互作用的研究也越来越多, 主要集中在对酸雨成因、氮、金属以及放射性元素等问题的分析 (李佩佩等, 2009; 林爱兰等, 2011; 石金辉等, 2011; 张修峰, 2006; 赵艳霞, 2008; 周婕成等, 2009; 王文兴, 2009; Chen et al., 2007, 2011; Li and Dag, 2004; Pan et al., 2012)。自 20 世纪 80 年代以来, 我国国家环保总局和气象总局分别在全国建立了酸雨监测网, 从而积累了大量的相关数据, 这对我国酸雨问题的研究和控制起到了重要的作用 (唐孝炎, 2006)。我国主要的酸雨分布区是南方各省, 而且我国目前已经成为继欧洲和北美之后的世界第三大酸雨区 (王文兴, 2009)。我们近十几年的研究也发现, 黄龙岛雨水的 pH 远远小于千里岩 (张国森, 2004; 毕言锋, 2006; 朱玉梅, 2011)。已有研究表明, 大气降水的化学组成特征在一定程度上可以反映大气的污染特征和大气污染物的来源; 由化石燃料的燃烧和汽车尾气带来的 SO_2 和 NO_x 是降水中的主要酸性离子 (硫酸根和硝酸根) 的前体物 (艾东升, 2010)。

我国近海大气干湿沉降的研究虽起步较晚, 但目前也有不少研究成果。王文兴等 (1997) 指出, 我国北部沿海图门和凤凰山地区, 酸雨主要来自朝鲜半岛和日本, 东部和东南部的酸雨来源比较复杂, 冬春季既受到东部大陆的影响, 也受到日本和韩国的影响。Zhang (1994) 研究表明, 在黄海海域, 有 65% 的 DIN 和 70% 的 DIP 通过大气湿沉降输送, 大气沉降是无机氮、磷向黄海输入的主要途径。黄海和东海的降水中 5 种营养组分的浓度大小顺序是 $\text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{SiO}_3^{2-} > \text{NO}_2^- > \text{PO}_4^{3-}$, 而 N/P (摩尔比) 分别是 394 (千里岩岛) 和 1319 (嵎泗列岛), 远高于海水中 N/P (刘昌龄, 2003)。东海大气气溶胶中 NH_4^+ 和 NO_3^- 的浓度分别为 $2.6\sim646.9 \text{ nmol m}^{-3}$ 和 $5.5\sim281.5 \text{ nmol m}^{-3}$, 受人类活动和天气条件的影响, NH_4^+ 和 NO_3^- 的浓度冬季较高, 夏季较低; 冬季 NH_4^+ 和 NO_3^- 的贡献相当, 春季和夏季以 NH_4^+ 的贡献为

主(石金辉等, 2010)。Zhang et al. (2011) 通过对 2000~2005 年间东黄海大气干湿沉降的样品分析表明人类活动产生的大气排放物对气溶胶中氮含量有明显影响, 尤其在西北季风盛行时。崇明东滩的降水主要受海洋源的影响, 东北、西南方向而来的污染物质和长江三角洲人为排放的大气污染物是形成酸雨的主要原因, 东亚和台湾地区的污染也不容忽视(马琳等, 2011)。石金辉等(2006)研究表明, 东海气溶胶中的有机氮占总氮的 $39.6 \pm 14.7\%$, 雨水中有有机氮占总氮的 $30.2 \pm 15.0\%$, 而在海洋上的降水中的有机氮占总氮的 $62.8 \pm 3.3\%$ 。

通过在珠江横门的大气沉降样品的分析, NH_4^+ 、 NO_3^- 、TN 和 TP 的大气干湿沉降通量分别为 1.584、1.142、4.295、0.055 $\text{g m}^{-2} \text{yr}^{-1}$, 其中 NH_4^+ 、 NO_3^- 、TN 干湿沉降通量相当, 而 TP 以湿沉降为主(樊敏玲等, 2010)。大亚湾属于低营养盐海域, 对于 NO_3^- 和 TP 而言, 大气沉降输入量分别为河流输入量的 568.27% 和 84.09% (邹伟, 2010)。九龙江流域各县区大气氮沉降通量为 8.5~11.2 kg hm^{-2} , 平均为 9.9 kg hm^{-2} , 占干湿沉降总量的 66%, 其中春夏 2 季约占全年沉降量的 91%, 这主要与降雨量和氮的排放状况有关(陈能汪, 2008)。

虽然目前大气干湿沉降的研究和成果很多, 但还存在一些问题。

(1) 目前陆地上有关酸雨的监测和研究比较多, 近海海域酸雨的研究却很欠缺。酸雨对海洋酸化的影响程度和机制还需要人们进一步的探讨。

(2) 大气氮的干湿沉降研究很多, 硅和磷的实测数据还比较少。海洋中大气干湿沉降的监测数据还不全面, 无法准确评估大气干湿沉降对海洋生态系统的影响。

(3) 虽然我们已经知道大气干湿沉降对海洋生态系统有重要影响, 但是它对海洋初级生产力的贡献到底占多少尚不明确。

(4) 大气沉降中有机氮和有机磷占总氮和总磷的比重很大, 但有关的监测数据还较少。需要人们进一步的研究。

1.4 本文研究内容

对东黄海大气干湿沉降样品中的营养盐含量进行测定, 并分析其季节变化特征, 计算沉降通量并评估其对海洋生态系统中低营养级初级生产力的影响; 通过 NOAA HYSPLIT_4 软件对大气干湿沉降中的营养盐进行来源解析; 利用不同条件下的淋溶实验分析气溶胶中营养盐在不同介质和 pH 条件下的溶解动力学过程; 通过对不同区域的干湿沉降进行对比, 了解人类活动产生的大气排放物和自然界沙尘活动对大气干湿沉降的影响。希望通过以上工作使我们能够更深入地了解大气干湿沉降对海洋生态系统的影响。

2 材料和方法

2.1 样品采集和分析

2.1.1 采样点概况

本文选取千里岩 ($36^{\circ}16'N$, $121^{\circ}23'E$) 作为黄海的采样点, 它现隶属于烟台海阳市, 为烟台市最南端。岛形似哑铃状, 南北长约 0.82 公里, 东西宽约 0.24 公里, 面积大约为 1.04 平方公里, 最高海拔 93.5 m。岛上居住的只有海洋监测站的工作人员, 人为影响较小, 属于温带海洋性季风气候。东海的采样点位于舟山市嵊泗列岛东北部的黄龙岛 ($30^{\circ}55'N$, $122^{\circ}56'E$), 它位于长江口和东海的交汇处, 海拔为 224m, 面积为 5.12 km², 和上海的距离大约为 70 km², 属于亚热带海洋性季风气候。两个采样点的地理位置如图 2-1 所示。

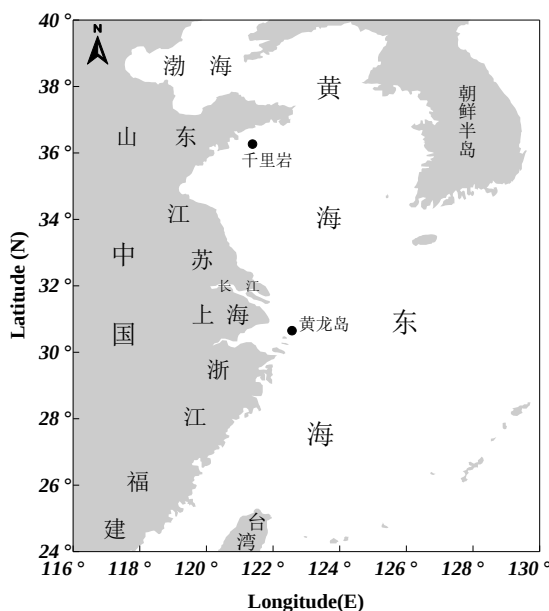


图 2-1 黄海和东海采样点位置示意图

2.1.2 雨水样品

用洗净的树脂玻璃采雨器采集雨水样品, 收集后的雨水装入洗净的聚乙烯瓶中。聚乙烯瓶事先用体积比为 1:5 的 HCl 浸泡 3 天, 然后依次用去离子水、Milli-Q 水冲洗干净, 干燥后用洁净的聚乙烯塑料袋包好备用。将采雨器安装在距离地面约 1.5 m 的高处, 采雨器只在降水之前打开, 降雨结束后立即取回。向雨水样品中加入 0.4% (V/V) 体积的氯仿, 振荡混匀, 然后放置在阴凉干燥处保存。采样的同时要详细记录当时的气象条件 (如天气状况、降雨时间、降雨量、风向以及风速等)。分析雨水样品时, 先用孔径为 0.45 μm 的醋酸

纤维膜将样品过滤，测定其 pH 值，然后再测定水溶性无机营养盐的浓度 ($\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ 、 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 和 SiO_3^{2-})。

2.1.3 气溶胶样品

用崂山电子仪器厂生产的大流量 TSP 采样器采集气溶胶样品，2011 年 1 月至 7 月样品膜使用的为聚碳酸酯膜，2012 年 3 月到 10 月使用的是 Whatman 41 滤膜（有效膜面积 $18.2 \times 23 \text{ cm}$ ），2011 年 8 月至 2012 年 2 月岛上施工，另采样器损坏，没有采样。采样器一般安装在距离建筑物比较远的高处。采样频率为每周一次，采样时间约为 20 h/次。使用的样品膜事先在 pH 为 2 的盐酸中浸泡 24 h，然后用 Milli-Q 水冲洗数次直至中性。在烘箱内 45°C 烘干 4 天，转入平衡器内放置两天至恒重后，用分析天平称取样品膜的初重。样品膜采集并烘干平衡后，用分析天平称样品的末重，从而求得气溶胶中 TSP 浓度 ($C_{\text{TSP}} = (m_{\text{末}} - m_{\text{初}}) / V$ ，V 为样品膜采集大气的标况体积)。样品膜密封避光保存直至分析。

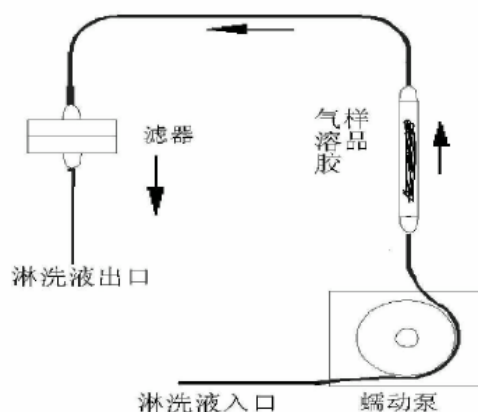
气溶胶样品营养盐测定时，先将样品膜裁剪成直径为 47 mm 的小膜，然后分别用以下四种方法进行处理，以测定气溶胶中营养盐的含量 (Markaki et al., 2003; Carbo et al., 2005)。

(1) 超声提取水溶性营养盐：在 15 ml 离心管中加入裁剪好的小膜和 10 ml 的 Milli-Q 水，超声提取 1 h，超声方法参见张国森 (2004)。提取液用针筒式一次性滤头（聚醚砜材质，孔径为 $0.45 \mu\text{m}$ ）过滤，然后测定滤液中的 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 、 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 、 SiO_3^{2-} 、DON、DOP 的含量。

(2) 超声提取总无机氮 (TI($\text{NO}_2 + \text{NO}_3$))、 TiNH_4) 和总无机磷 (TIP)：取一小膜于 15 ml 的离心管中，加入 10 ml 的 1 mol L^{-1} 的盐酸超声波提取 1 h，提取液用针筒式一次性滤头（聚醚砜材质，孔径为 $0.45 \mu\text{m}$ ）过滤，滤液中加入适量的 NaOH (10 mol L^{-1}) 调节 pH 至 2~10 范围内，然后测定 TI($\text{NO}_2 + \text{NO}_3$)、 TiNH_4 、TIP。

(3) 高温氧化提取颗粒态总磷 (TPP)：将小膜放入洗净的坩埚内，在 550°C 下高温氧化 2 h，冷却后转移至 50 ml 的离心管内，并加入 20 ml 浓度为 1 mol L^{-1} 的盐酸，拧紧盖子在振荡机上提取 16 h，然后离心 10 min，取上层清液 5 ml 于 25 ml 的比色管中，加入 450~460 μL 的 NaOH (10 mol L^{-1}) 调节 pH 至 2~10 范围内，加 Milli-Q 水定容至 25 ml，测定 PO_4^{3-} 。

(4) 选取不同季节的气溶胶样品做淋溶实验。气溶胶样品的淋溶系统简易装置如图 2-2 (Eyckmans et al., 2001)。在做此淋溶实验时，以一定的流速对气溶胶样品进行连续的淋洗，同时依次收集一定体积（相同淋溶时间）的淋洗液，然后测定淋洗液的营养盐浓度，从而研究气溶胶中营养盐溶解的动力学过程。

图 2-2 淋溶系统装置示意图 (Eyckmans, *et al.*, 2001)

为更深入地了解气溶胶中的营养盐在不同条件下的溶解动力学过程, 根据张国森 (2003) 和毕言峰 (2006) 的实验方法并加以改进, 设定淋溶液流速为 2.5 ml min^{-1} , 每个淋溶样品收集 90 s ($\sim 4 \text{ ml}$), 先用 pH 为 7.8 的淋溶液淋洗 45 min, 再用 pH 为 5.5 的淋溶液淋洗 30 min, 最后用 pH 为 2.0 的淋溶液淋洗 37.5 min, 共得淋溶样品 75 个。淋溶液选取陈化海水和 Milli-Q 水做对照实验。

样品处理后, 用荷兰 SKALAR SAN^{plus} 营养盐自动分析仪测定 NH_4^+ 、 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 、 SiO_3^{2-} 的含量, PO_4^{3-} 用磷钼蓝法手工测定 (实验室的荷兰 SKALAR SAN^{plus} 营养盐自动分析仪的磷检测器达不到样品中 PO_4^{3-} 的检测要求)。营养盐测定的精密度和检出限如表 2-1 所示。采用过硫酸钾高温氧化法将可溶性有机氮和有机磷高温氧化为无机态以测定总溶解态氮 (TDN) 和总溶解态磷 (TDP) (Grasshoff *et al.*, 1983; Cornell *et al.*, 1999;)。其中 DON 等于 TDN 减去 DIN, DOP 等于 TDP 与 DIP 之差。

表 2-1 营养盐测定方法的精密度和检出限

离子	方法	精密度 (%)	检出限 ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
$\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$	Cd-Cu 还原法	2.20	0.20
NH_4^+	靛酚蓝法	2.58	0.23
PO_4^{3-}	磷钼蓝法	1.20	0.01
SiO_3^{2-}	硅钼蓝法	1.40	0.10
TDN	过硫酸钾高温氧化法	2.50	0.20
TDP	过硫酸钾高温氧化法	2.40	0.04
TPP	高温氧化提取	3.83	0.01

表 2-2 Whatman 41 滤膜空白 ($\mu\text{mol}/\text{m}^3$)

营养盐	$\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$	NH_4^+	SiO_3^{2-}	PO_4^{3-}
含量	2.00	3.50	0.01	0.002

2.2 数据处理

2.2.1 干湿沉降计算公式

雨水中的营养盐的平均浓度(C_{VWM})是指其降雨量的加权平均, 计算公式如下:

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

其中 n 为降雨次数, C 为营养盐的浓度 ($\mu\text{mol L}^{-1}$), Q 为降水量 (mm)。pH 的平均值根据氢离子的降雨量加权平均浓度计算。

湿沉降通量计算公式为:

$$F_{\text{W}} = C_{\text{VWM}} \times R \quad (2-b)$$

公式中 F_{W} 是湿沉降通量, R 为年降雨量。

气溶胶干沉降中营养盐的沉降通量根据公式 (2-c) 来计算:

$$F_{\text{d}} = C \times V_{\text{d}} \quad (2-c)$$

C 为气溶胶中营养盐组分的浓度 (nmol m^{-3}), V_{d} 为营养盐颗粒物的沉降速率 (cm s^{-1})。

海洋表面的气溶胶颗粒物的沉降速率 (V_{d}) 受海平面的气象条件、空气湿度以及粒径大小影响, 很难准确测定, 通常用模型来估算 (Duce et al., 1991; Jickells and Spokes, 2001)。所以 SiO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 的沉降速率采用 2.0 cm s^{-1} , NO_3^- 和 NH_4^+ 的沉降速率分别采用 1.2 cm s^{-1} 和 0.6 cm s^{-1} , DON 和 DOP 的沉降速率近似为 1.2 cm s^{-1} 和 2.0 cm s^{-1} 。(Carbo et al., 2005; Duce et al., 1991; Prospero et al., 1996; Spokes et al., 2005)。

2.2.2 后向运动轨迹分析

气流轨迹是指大气气团在一定时间内的运动路径, 据此可以分析气团的来源和传输途径。目前, 后向运动轨迹模式分析已经广泛应用于大气化学、环境科学以及气候学等领域 (Chiapello et al., 1997; Stohl, 1998; Draxler, 2000; Wotawa, 2000)。许多研究表明, 分析气团后向运动轨迹对于了解大气干湿沉降可能的污染物来源是一个非常有效的工具 (Baumann and Schlager, 2012; Calvo et al., 2012; Segura et al., 2013)。本文利用美国海洋与大气局 (NOAA) 空气资源实验室 (ARL) 和澳大利亚墨尔本气象研究中心联合开发的混合型单

粒子拉格朗日综合轨迹模式 HYSPLIT 进行后推气流轨迹模拟 (Draxler and Rolph, 2003)。通过网站 http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php 在线运行。

干沉降后向轨迹运行的起始时间为每次采集气溶胶的起始时间 (UTC 时间), 起始高度选择 500 m (500 m 的高度能够反应出边界层平均流场的特征), 后向延伸 72 h 得出气团后向运行轨迹。以期获得低层大气传输特征。

我们将湿沉降强度最大的时刻 (每次降雨事件的中间时刻) 作为后向轨迹运行的起始时间, 起始高度选择 1500 m, 后向延伸 72 h 得出气团后向运行轨迹 (Baumann and Schlager, 2012; Calvo et al., 2012)。关于起始高度的选取, 我们出于以下考虑: 雨层云云底的高度大约在 600~3000 m, 当云层笼罩在空中, 一般情况下就会有降雨过程; 而一般研究认为, 最大水汽输送量出现在距离地面 2 km 高度附近 (张学文, 2009)。所以我们选择雨层云云底的中间位置 1500 m 来进行气团的后向轨迹分析, 以期尽可能的推测出降水气团的来源。用 HYSPLIT 模式获得气团轨迹会有 15~30% 的运行距离误差, 随着运行时间的增加不确定性也会加大 (Stohl, 1998)。所以我们选取轨迹运行时间为 72 小时。

2.2.3 统计分析

使用统计分析方法可以了解不同化学组分间的相互关系以及差别。本文使用的相关性分析是指对两个或多个具有相关性的变量元素进行分析, 从而衡量出不同变量元素之间的相关密切程度。

2.3 主要仪器及试剂

本论文所使用主要仪器和试剂明细信息如表 2-3 和表 2-4 所示。

表 2-3 使用的主要仪器

仪器	型号或参数	厂家
JY10001 型电子天平	精度为 0.1 g, 量程为 0~1000 g	上海精密科学仪器有限公司天平仪器厂
Satorrius 电子天平	精度为 0.00001 g, 量程为 0~42 g	北京恒科电子有限公司
Milli-Q 超纯水系统	--	美国 Millipore 公司
分光光度计	7230 G 可见分光光度计	上海菁华科技仪器有限公司
高压灭菌器	--	上海博讯实业有限公司医疗设备厂
营养盐自动分析仪	SKALAR SAN ^{plus}	荷兰 SKALAR SAN ^{plus} 营养盐自动分析仪
振荡器	HY-3 型多功能振荡器	常州国华电器有限公司
离心机	TDL-40B	上海安亭科学仪器厂

表 2-4 使用药品明细

药品	纯度	厂家
钼酸铵	分析纯	中国医药(集团)上海化学试剂公司
草酸	优级纯	国药集团化学试剂有限公司
硫酸	优级纯	上海振兴化工二厂有限公司
盐酸	优级纯	北京化工厂
抗坏血酸	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
酒石酸锑钾	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
磺胺	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
次氯酸钠	分析纯	天津广成试剂有限公司
氢氧化钠	分析纯	北京化工厂
N-1-萘乙二胺盐酸盐	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
磷酸	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硼酸	优级纯	Sigma-Aldrich (上海) 贸易有限公司
过硫酸钾	纯度大于 99.0%	Sigma-Aldrich (上海) 贸易有限公司
柠檬酸三钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
苯酚	优级纯	北京鼎国生物技术有限责任公司
氯化铵	优级纯	国药集团化学试剂有限公司
酒石酸钾钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
亚硝基铁氰化钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氨水	分析纯	国药集团化学试剂有限公司

3 黄海西部（千里岩）大气干湿沉降

黄海位于中国和朝鲜半岛之间，平均水深 44 m，是半封闭性浅海，面积为 $3.80 \times 10^5 \text{ km}^2$ 。我国的淮河、鸭绿江、黄河以及朝鲜半岛的汉江、大同江等共 30 多条河流注入黄海。韩国的济州岛和中国的长江口连线是东黄海的分界线。黄海和渤海的分界线是蓬莱的田横山和大连的老铁山连线。黄海冬季比较寒冷干燥，夏季比较温暖，降雨量主要集中在夏季，每年的 10 月至次年的 3 月盛行北风和西北风，风速比较大，4 月季风交替风向不稳，5~8 月盛行东南或南风，南部降雨量比较大（约为 1000 mm），北部降雨量小（约为 500 mm）（冯士筭等, 1999）。

2011 年 1 月至 2012 年 10 月，在千里岩采集气溶胶样品 39 个，测定了气溶胶样品中的水溶性营养盐($\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 、 NH_4^+ 、 SiO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、DON 和 DOP)和酸溶性营养盐(TiNH_4 、 $\text{Ti}(\text{NO}_2 + \text{NO}_3)$ 、TIP)以及颗粒态总磷(TPP)。2011 年 1 月至 2012 年 8 月，共采集雨水样品 37 个，测定了样品中的无机营养盐(NH_4^+ 、 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 、 PO_4^{3-} 、 SiO_3^{2-})的含量。

3.1 千里岩气溶胶

3.1.1 营养盐浓度特点

NH_4^+ 的浓度范围为 11.5~340 nmol m^{-3} ，最高值出现在冬季，最低值出现在夏季，年平均浓度为 $151 \pm 90.2 \text{ nmol m}^{-3}$ 。 $\text{TiNH}_4 / \text{NH}_4^+$ 的平均值为 1.20，说明有部分 NH_4^+ 在酸性条件下可以继续溶出。

$\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 的浓度范围为 8.56~284 nmol m^{-3} ，较高值出现在冬季，最低值出现在夏季，年平均浓度为 $129 \pm 92.1 \text{ nmol m}^{-3}$ ，略低于 NH_4^+ 。 $\text{Ti}(\text{NO}_2 + \text{NO}_3) / \text{DI}(\text{NO}_2 + \text{NO}_3)$ 的平均值约等于 1，说明 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 在 Milli-Q 水 (pH=5.5) 中可以基本溶解。气溶胶中的 DON 年平均浓度为 $105 \pm 69.2 \text{ nmol m}^{-3}$ ，是 TDN 的 27% 左右。

SiO_3^{2-} 的浓度范围为 0.17~1.57 nmol m^{-3} ，年平均浓度为 $0.53 \pm 0.35 \text{ nmol m}^{-3}$ ；DIP 的浓度范围为 0.08~1.23 nmol m^{-3} ，年平均浓度为 $0.49 \pm 0.29 \text{ nmol m}^{-3}$ ，TIP/DIP 的平均值为 2.51，说明气溶胶中的无机磷在酸性条件下可以继续溶出。DOP 的年平均浓度比 DIP 的略高，占 TDP 的 55% 左右。

TPP 的年平均浓度为 2.14 nmol m^{-3} ，DIP/TPP 的平均值为 0.23，说明气溶胶中的磷大部分以难溶性颗粒态存在。TIP 的年平均浓度为 1.23 nmol m^{-3} 。

3.1.2 营养盐浓度的月变化

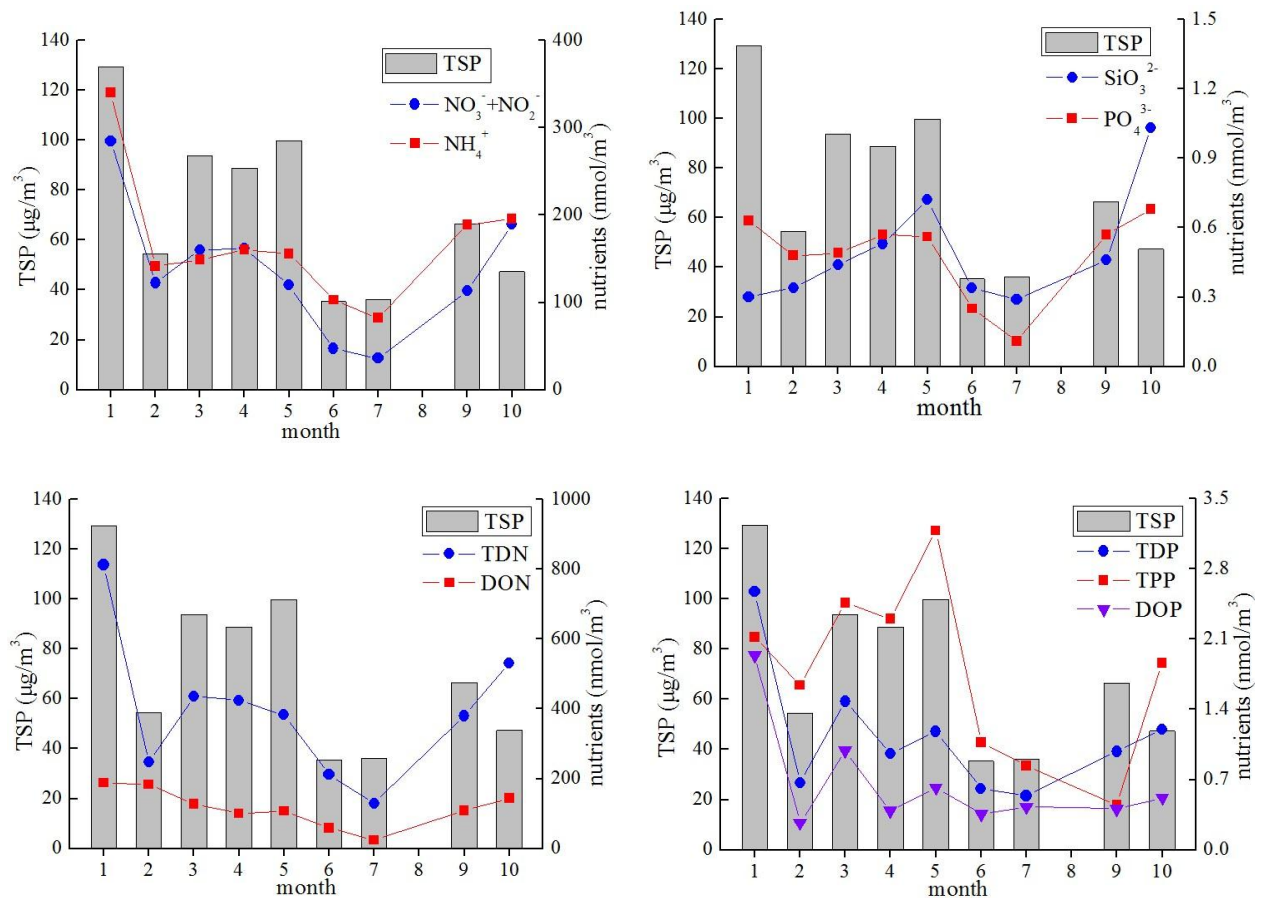


图 3-1 千里岩气溶胶中 TSP 和营养盐浓度的月变化

图 3-1 为千里岩气溶胶中 TSP 和营养盐浓度的月变化关系图,从图中可以看出,营养盐浓度与 TSP 的浓度有着很好的对应关系,当 TSP 的浓度高时,营养盐的浓度也较高。 NH_4^+ 在 1 月和 5 月份浓度较高,10 月次之,6~8 月最低。其中 5 月份 $\text{TINH}_4/\text{DINH}_4$ 的平均值最高,这说明沙尘气溶胶中的一部分 NH_4^+ 在酸性条件下可以继续水解溶出。 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 与 TDN 和 DIN 的月变化趋势相似,10 月到次年 1 月浓度较高,3~5 月次之,6~8 月最低。DON 在 1 月达到最高值,7 月份最低。5 月和 10 月采集的气溶胶中含有大量的硅酸盐,显示出明显的土壤源的特点。我国北方 3 到 5 月之间一般沙尘天气较多,2011 年春季共出现 7 次沙尘天气,其中 3 月份出现 3 次,4 月份出现 3 次,5 月份出现 1 次(段海霞等,2013)。TPP 和 TIP 在 5 月份达到最高值,TPP/DIP 为 5.7,可能跟 5 月出现的强沙尘暴有关,气溶胶中含有较多的颗粒态磷。TPP 在 6~8 月的浓度较低可能是因为这几个月降雨较大,大气中的气溶胶颗粒物大部分被去除,另一方面,也可能是受东南季风的影响,来自海源的气溶胶比较洁净。DOP 在 1 月和 3 月浓度较高,2 月较低。

3.1.3 营养盐浓度的季节变化

以季节为单位统计千里岩气溶胶中 TSP 和营养盐浓度的变化如图 3-2。如图可以看出, TSP 浓度有明显的季节变化特征, 春、冬两季浓度较高, 秋季次之, 夏季浓度最低。千里岩岛夏季受北太平洋副热带高压控制, 盛行南风 and 东南风, 大气中的物质主要来自西北太平洋上空, 受人为源和自然源的影响较小, 再加上夏季降雨次数和降雨量比较大, 雨水的冲刷使大气比较洁净, 大气中 TSP 的浓度比较小, 营养盐浓度也明显小于其他季节。

在我国北方地区, 春季(3~5 月)和秋季(9~11 月)多发沙尘暴, 受西北风和北风的影响, 千里岩气溶胶中的硅和磷的浓度较高。其中 TPP 在春季浓度最高, DIP/TPP 的平均值为 0.19, 说明沙尘气溶胶中含有较多的难溶性磷酸盐。 SiO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 的浓度在春、秋两季均较高, 显示出明显的土壤源的特点。

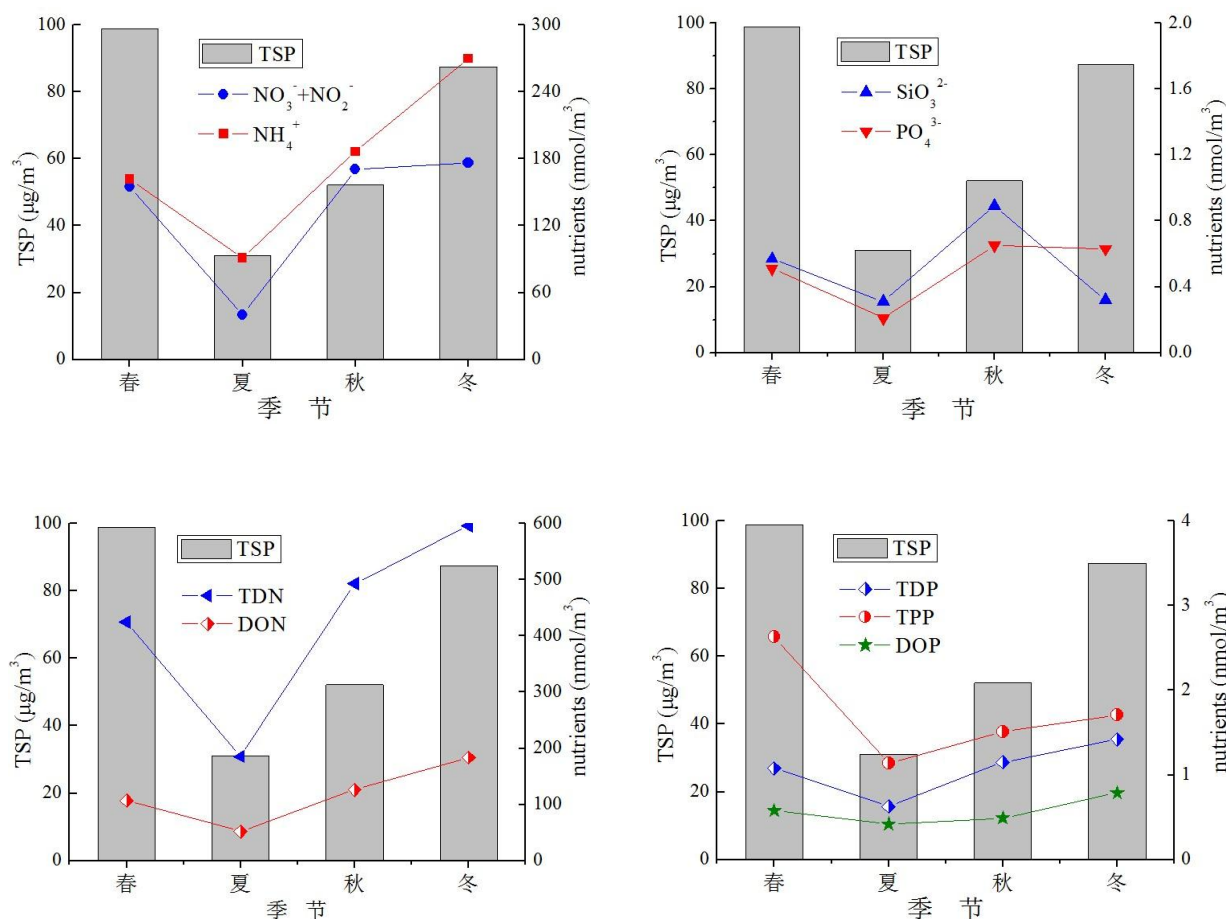


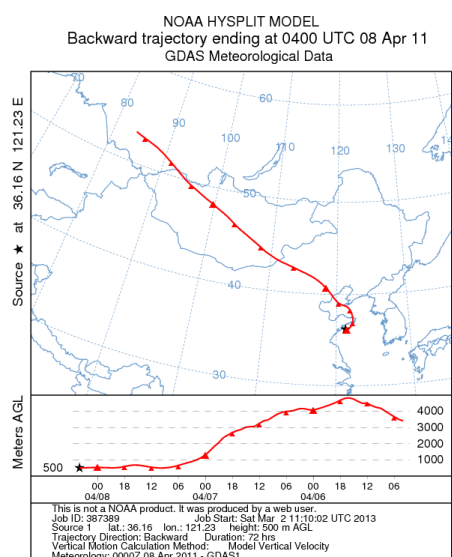
图 3-2 千里岩气溶胶中 TSP 和营养盐浓度的月变化

在西北风和北风盛行的冬季, 气溶胶中的 N、P、Si 均较高, 这是因为在季风的作用下, 来自陆源的大气污染物和自然界的沙尘都输送到了黄海。其中 NH_4^+ 的浓度在冬季最

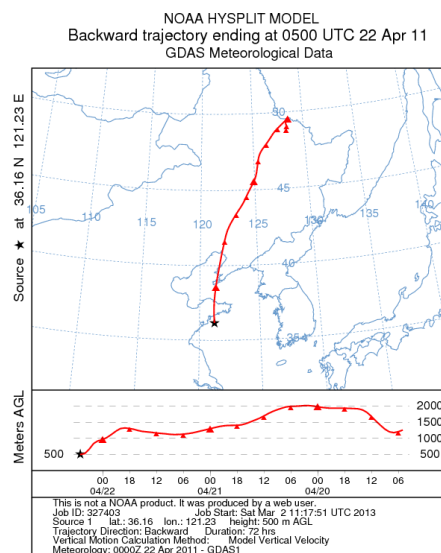
高, 平均浓度为 269 nmol m^{-3} , 是春季沙尘期的 1.60 倍左右, 是夏季的 3 倍左右。冬季 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 的浓度是夏季的 4 倍左右, 春季的 1.14 倍。春季是沙尘暴的多发季节, 气溶胶的 TSP 也是最高, 然而 DIN 却小于取暖期的冬季, 这说明气溶胶中的无机氮受人为源的影响较大。在北方大多数地区, 冬季人们常常利用煤炭等化石燃料来提供热量。燃料的大量使用造成 NO_x 和 SO_x 排放量急剧增多, 在化学作用下, 更多的 NH_3 进入气相颗粒物中。有研究表明, 海盐粒子更有利于吸附 $\text{SO}_2(\text{g})$ 和 $\text{HNO}_3(\text{g})$, 粒子表面被酸化后可以吸收更多的碱性气体比如 $\text{NH}_3(\text{g})$, 尤其是在大气污染严重的沿海地区, 大气中的高浓度酸性气体可以使气溶胶中的 NH_4^+ 增多 (Pryor and Sorensen, 2002)。

3.1.4 不同来源的气溶胶中营养盐浓度变化特点

本文利用美国海洋与大气局 (NOAA) 空气资源实验室 (ARL) 和澳大利亚墨尔本气象研究中心联合开发的混合型单粒子拉格朗日综合轨迹模式 (HYSPLIT) 分析采样期间气团移动路径。通过对调查期间所有气团的后向轨迹统计, 将气团大致分为 4 类: A 类气团来自千里岩的西北方向, 来自沙尘源区, 代表的是沙尘源气溶胶样品 (图 3-3-a)。B 类气团来自千里岩的东北方向, (图 3-3-b)。C 类气团来自千里岩的西南方向 (图 3-3-c)。B 类和 C 类代表的是受人类活动影响较大的气溶胶样品。D 类气团来自千里岩的南或东南方向, 代表的是海源气溶胶样品 (图 3-3-d)。(A-C) 均为陆地源, (D) 为海源。



(a)



(b)

图 3-3 千里岩气溶胶不同方向的气团后向轨迹图

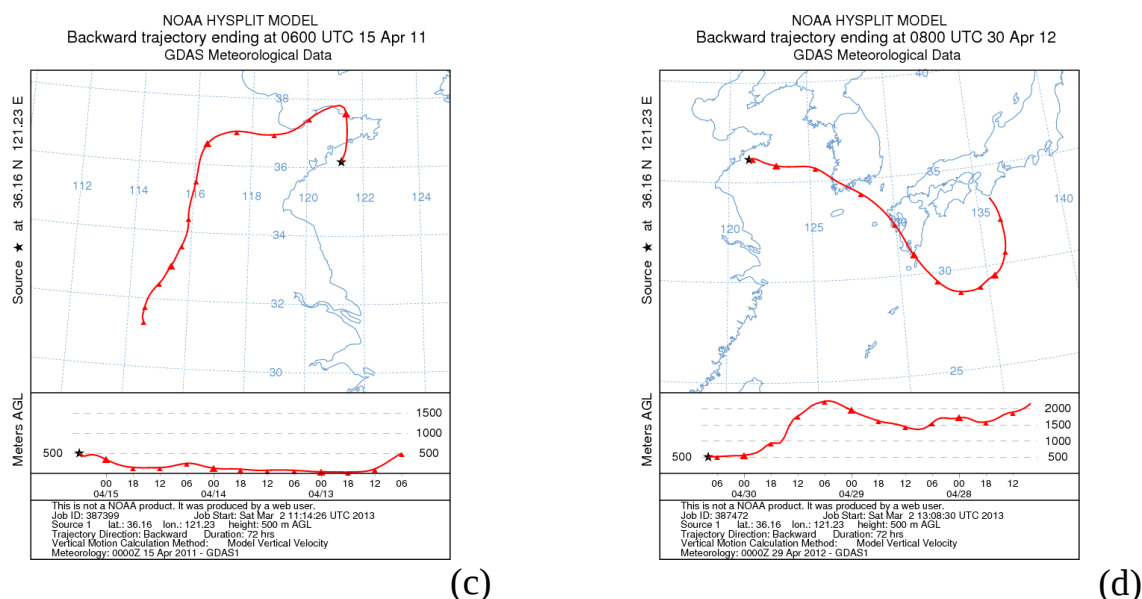


图 3-3 续

根据不同方向的气团来源分类, 统计不同气团来源气溶胶的化学组成特征如表 3-1 所示。从表中可以看出, 来自 A 区沙尘发源地的气溶胶样品中的 TSP 浓度最高, B 区和 C 区次之, D 区最低。有研究表明, 渤海和黄海频繁爆发的赤潮可能与沙尘暴活动相关(邢磊等, 2004)。我国西北部的沙漠地区是全球第二大沙尘源区, 释放的沙尘约占亚洲总量的 70%(张小曳, 2007)。受西北或西南季风影响, 来自陆源的污染物可以随着大气运动到达千里岩, 使大气中的悬浮颗粒物浓度较高, 而来自海洋方向的气溶胶受陆源和人为源的影响相对较小, 大气比较洁净, 采集到的样品 TSP 浓度较小。

来自 A 区的气溶胶样品中的无机氮浓度最高, B 区和 C 区的大致相当, 其中 B 区气溶胶中的 NH_4^+ 浓度略高于 C 区。陆源的气溶胶中的污染物可以随大气运动长距离输到达千里岩, 另外在沿海地区, 大气中的气态氨可以与海盐发生非均相反应: $\text{HNO}_3(\text{g}) + \text{NaCl}(\text{s}) \rightarrow \text{NaNO}_3(\text{s}) + \text{HCl}(\text{g})$; $\text{HCl}(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$, 使气溶胶中的 DIN 增加(Ottley and Harrison, 1992)。大气中的 NH_4^+ 主要来源于动植物的腐烂分解以及工农业生产中的大气排放物, $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 主要来源于化石燃料的燃烧和工业生产的排放物, 受人类活动的影响较大。四个地区的气溶胶样品中数 A 区的 TPP 的浓度最高, 说明来自沙尘源的气溶胶中含有较多的难溶性磷酸盐, 气溶胶中的 TPP 主要受自然源的影响。

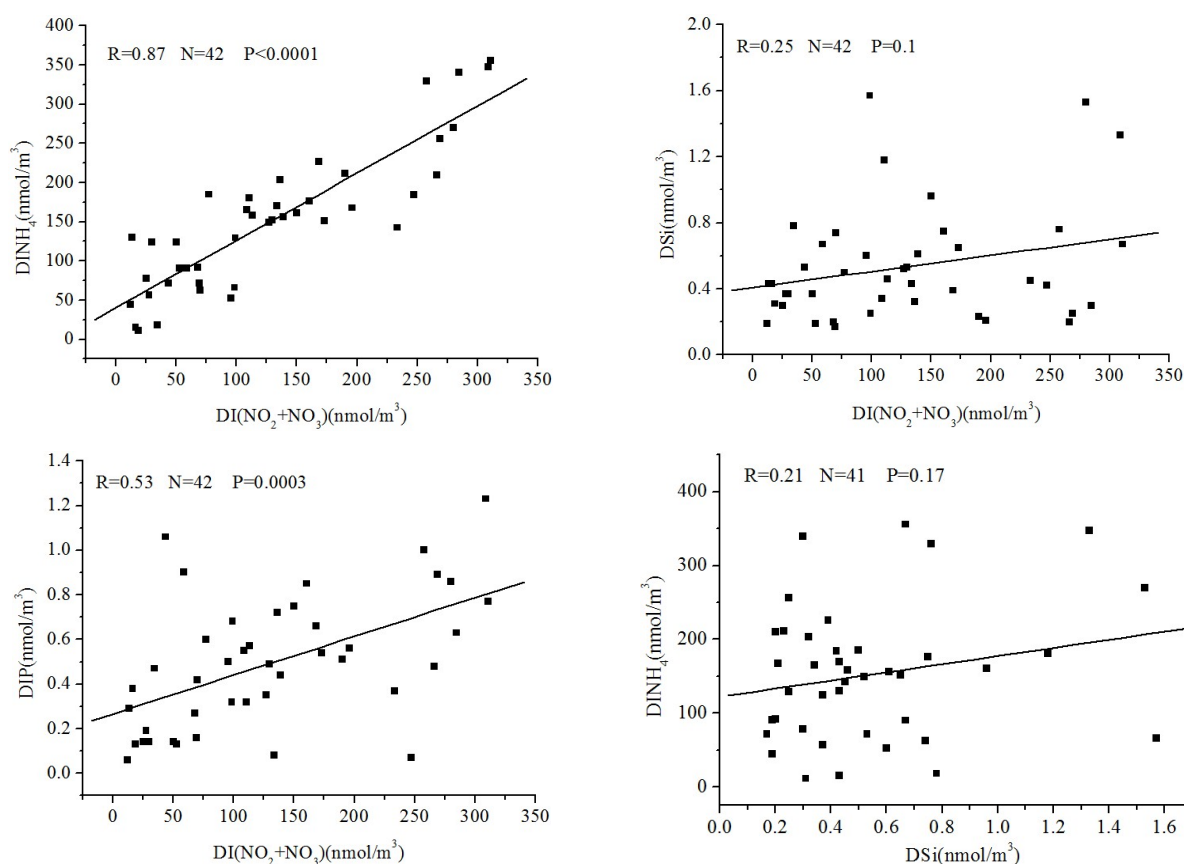
通过陆源(A 区、B 区和 C 区)和海源(D 区)气溶胶中营养盐浓度的对比也可以看出, 气溶胶中 TSP 和营养盐的含量主要受自然界的沙尘源以及人类活动产生的大气污染物的影响。

表 3-1 千里岩不同来源气溶胶中 TSP ($\mu\text{g m}^{-3}$) 和营养盐 (nmol m^{-3}) 的浓度

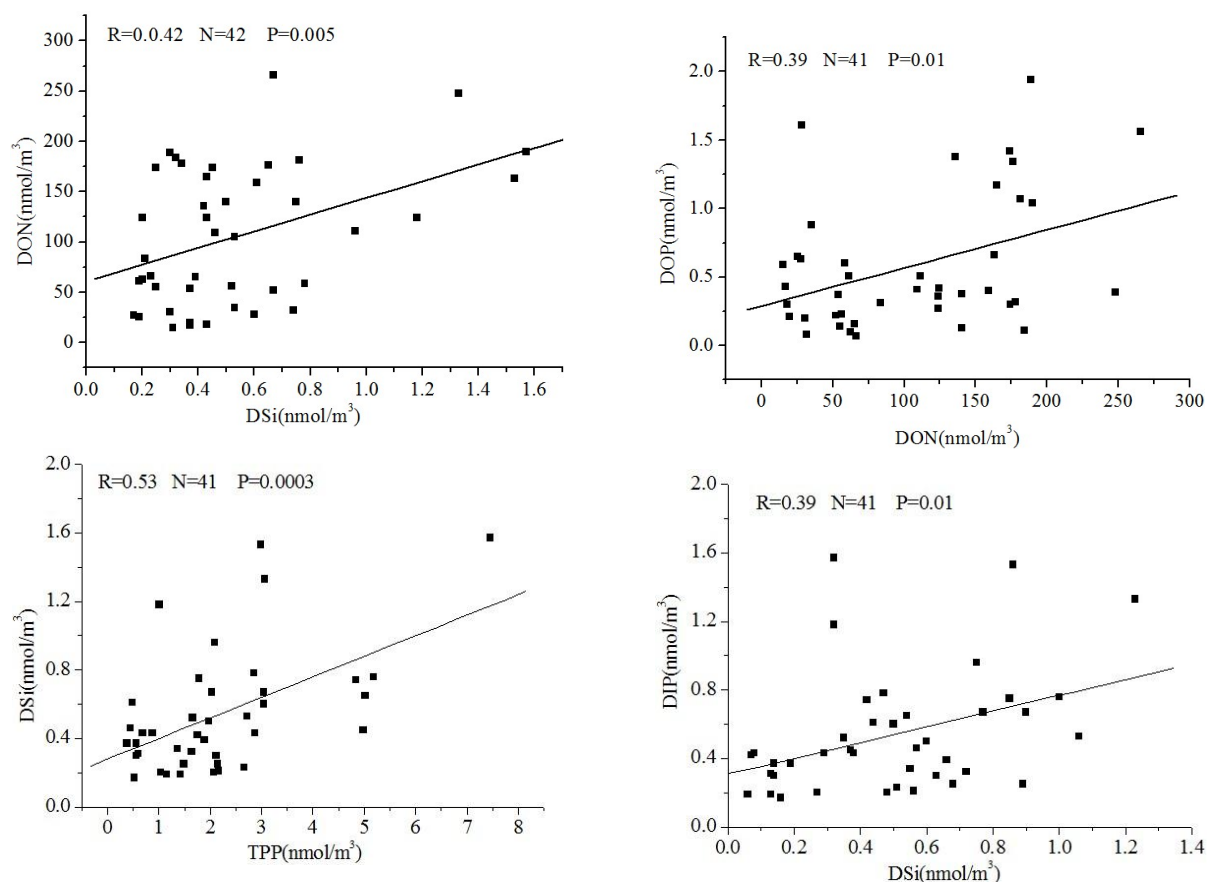
来源类型	TSP	$\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$	NH_4^+	SiO_3^{2-}	PO_4^{3-}	TPP
A	117±49.0	199±84.9	205±108	0.62±0.38	0.62±0.19	3.17±1.08
B	71.6±26.2	165±78.4	192±62.9	0.55±0.43	0.62±0.23	2.13±1.03
C	86.1±36.1	168±137	180±164	0.95±0.33	0.85±0.38	2.24±0.55
D	67.9±49.5	101±80.1	133±42.1	0.41±0.12	0.25±0.20	1.44±1.14

3.1.5 气溶胶中不同形态的营养盐的相互关系分析

我们可以通过统计的方法来判断不同元素之间的相互关系，图 3-4 就是千里岩气溶胶中不同形态的营养盐之间的线性回归结果。从图中我们可以看出， NH_4^+ 和 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 呈显著性相关 ($R = 0.87$, $P < 0.0001$)，它们与 SiO_3^{2-} 都没有相关性 ($P > 0.05$)。气溶胶中的 NH_4^+ 和 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 主要来自于人类生产生活产生的大气排放物， SiO_3^{2-} 主要来源于土壤和岩石的风化产生的沙尘，主要受自然源影响。 SiO_3^{2-} 与 PO_4^{3-} 和 TPP 均呈显著性相关 ($P < 0.05$)，可能有相同的来源。 PO_4^{3-} 与 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 呈显著相关 ($R = 0.53$, $P = 0.003$)。DOP 和 DON 呈显著相关 ($R = 0.39$, $P = 0.01$)。



3-4 千里岩气溶胶中不同形态营养盐的线性回归结果



3-4 续

3.1.6 不同条件下的气溶胶淋溶实验

选取不同季节的气溶胶样品做淋溶实验。图 3-5 为千里岩春季和冬季的气溶胶样品，在同等条件下（流速和 pH 设置）分别以陈化海水和 Milli-Q 水作为淋溶液做淋溶对比试验。由图 3-5 可知，无论淋溶液是陈化海水还是 Milli-Q 水，经过 pH 为 7.8 的淋洗液淋洗 45 分钟后， $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 已经完全溶出，继续淋溶并降低 pH 值对离子的溶解无影响；春季气溶胶中的 NH_4^+ 在 pH 为 7.8 条件下大部分溶出，再用 pH 为 5.5 的淋洗液淋洗 30 分钟，再溶出现象不明显，降低 pH 至 2 时，有少量的继续溶出；而冬季气溶胶样品中的 NH_4^+ 在 pH 为 7.8 时几乎完全溶出，继续降低 pH 无溶出；毕言峰（2006）和朱玉梅（2011）的淋溶结果也发现沙尘暴样品中的 NH_4^+ 在 pH 值降低至 2 时，会有少量继续溶出的现象。这可能是沙尘气溶胶中含有少量还原态的有机氮化合物，在酸性条件下水解成了可溶性铵盐（Cornell et al., 1995; Neff et al., 2002）。在陈化海水和 Milli-Q 水中， SiO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 在 pH 为 7.8 时有部分溶出，pH 为 5.5 时，继续溶出迹象不明显，当 pH 值降低至 2 时，离子会有明显的继

续溶出。由此可知，影响气溶胶中营养盐溶解量的主要因素是 pH 值，而酸性降低对气溶胶中的硅酸盐和磷酸盐的作用比较明显。所以对气溶胶中的硅酸盐和磷酸盐在不同酸度条件下的溶解过程进行深入分析。

我们选取了四个季节的气溶胶样品做淋溶实验，选取陈化海水作为淋溶液，以探讨不同季节的气溶胶中的硅酸盐和磷酸盐在酸性条件下的营养盐溶出增加量。图 3-6 是以陈化海水为淋溶液，千里岩不同季节的气溶胶样品在不同 pH 条件下的淋溶实验结果。从图中可以看出，春、夏、秋、冬四个季节的气溶胶样品中的硅酸盐和磷酸盐在中性条件下达到溶解平衡后，继续降低 pH 为 2 时，都有再溶出过程，不过再溶出的量有所不同。硅酸盐在酸性条件下溶出增加量是春季>秋季>夏季>冬季。磷酸盐在酸性条件下溶出增加量是冬季>春季>秋季>夏季。所以说不同季节气溶胶样品中的硅和磷在酸性条件下的再溶出比例均不同，但总的来讲，夏季气溶胶中的硅和磷再溶出量较小。目前酸雨和海洋酸化问题也是人们关注的焦点，雨水或海水 pH 的降低是否会增加大气干湿沉降中硅和磷的溶出量，这一点也是值得人们继续探讨的。

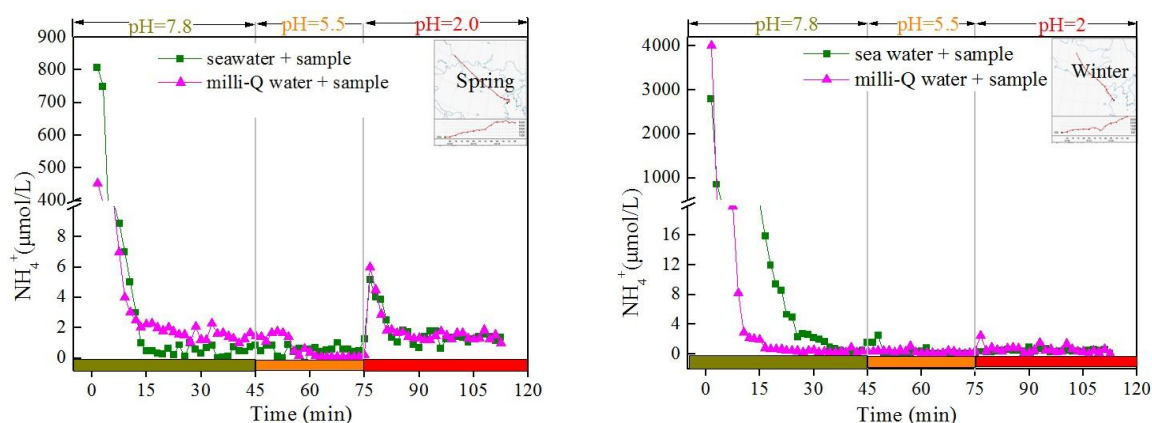


图 3-5-1 春季和冬季气溶胶中的 NH_4^+ 在不同淋溶液（陈化海水& Milli-Q 水）条件下的淋溶曲线

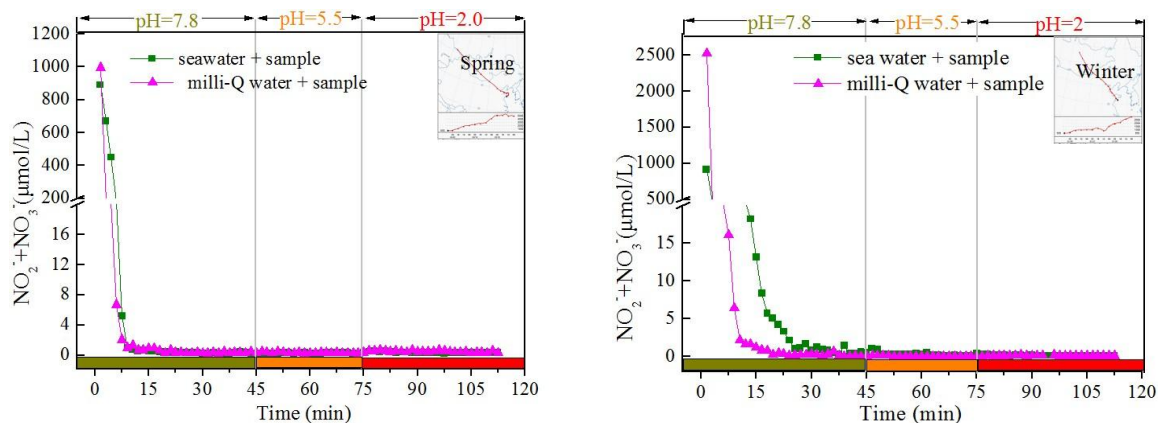
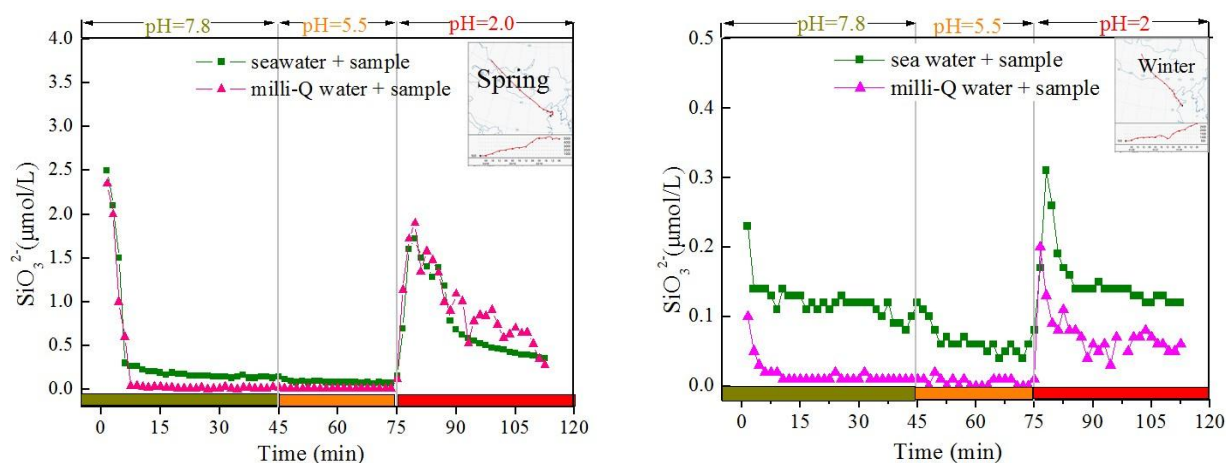
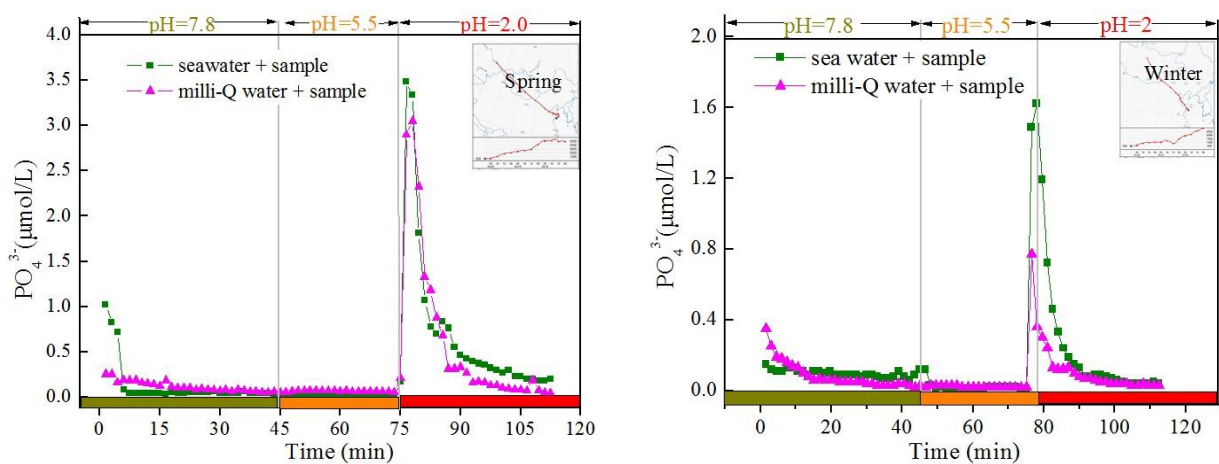
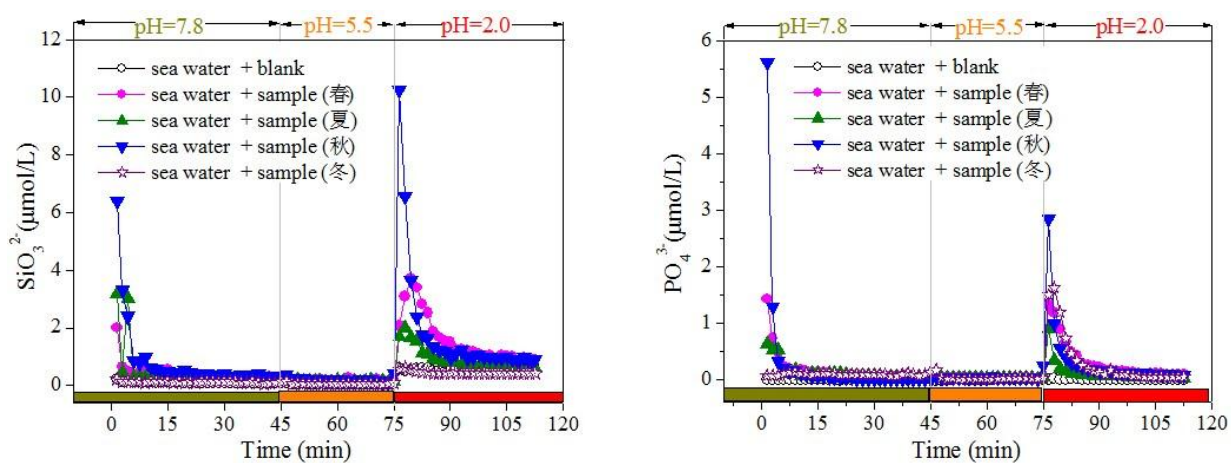


图 3-5-2 春季和冬季气溶胶中的 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 在不同淋溶液（陈化海水& Milli-Q 水）条件下的淋溶曲线


 图 3-5-3 春季和冬季气溶胶中的 SiO_3^{2-} 在不同淋溶液（陈化海水& Milli-Q 水）条件下的淋溶曲线

 图 3-5-4 春季和冬季气溶胶中的 PO_4^{3-} 在不同淋溶液（陈化海水& Milli-Q 水）条件下的淋溶曲线

 图 3-6 不同季节气溶胶中的 SiO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 以陈化海水为淋溶液的淋溶曲线

3.2 千里岩湿沉降

3.2.1 降雨量和 pH

受季风影响, 黄海冬季寒冷而干燥, 夏季温暖而潮湿。年均降雨量为 518 mm, 降雨大部分集中在夏季, 占全年总降雨量的 57%, 冬季降雨较少, 在调查期间没有收集到降雨。

千里岩雨水的 pH 范围为 4.53~7.23, 加权平均值为 6.21。根据中国气象局《酸雨观测业务规范》(2004) 中酸雨强度划分标准, 其中 $4.5 < \text{pH} \leq 5.6$ (弱酸性的降水) 占 16%, $5.6 < \text{pH} \leq 7.0$ (中性的降水) 占 60%, $\text{pH} > 7.0$ (碱性的降水) 占 24%。由此可知千里岩主要以中性降水为主。图 3-7 为千里岩降雨量和雨水 pH 随时间的变化关系图。通过分析可知, pH 和降雨量没有明显的相关性 ($R^2 = 0.08$)。SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺和 Ca²⁺是我国降水中的主要离子, 大气酸性和碱性物质相对排放量的变化以及气溶胶的来源将决定降水的酸度(王文兴和许鹏举, 2009)。林雨霏等(2005)认为陆源的 Ca²⁺和海源的 Mg²⁺是千里岩春、夏季降水酸度的主要中和因素, NH₄⁺的作用并不明显。夏季海水中浮游植物释放的 DMS 对雨水酸化的作用也不容忽视(马奇菊等, 2004)。雨水 pH 的最低值出现在秋季, 对气团进行后向轨迹模拟, 发现气团来自千里岩西南方向的沿海地区。这可能是因为大气悬浮物的化学成分与酸雨关系比较复杂, 我国酸雨地区分布差异性显著: 南方地区的气溶胶可促进酸雨的形成, 北方地区的气溶胶却抑制酸雨的形成(王文兴, 1994; 邓伟等, 2009)。

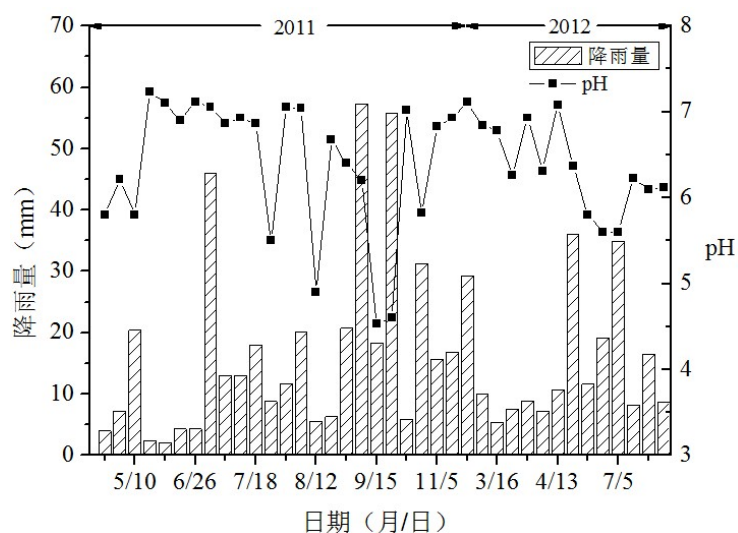


图 3-7 2011-2012 年千里岩降雨量和降雨 pH 随时间变化的关系

3.2.2 营养盐浓度变化特征

千里岩雨水中 DIN 的浓度范围为 31.0~485 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ，其中 NH_4^+ 的范围为 18.0~261 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ， $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 为 13.00~223 $\mu\text{mol L}^{-1}$ 。雨水中 SiO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 的浓度分别在 1.30~53.3 和 0.02~3.80 $\mu\text{mol L}^{-1}$ 之间。当降雨量大于 40 mm 时，雨水中 DIN 的浓度相对较低(45~52 $\mu\text{mol L}^{-1}$)，而当降雨量小于 10 mm 时，雨水中的营养盐浓度均较高。对雨水的 pH、降雨量和营养盐各组分进行相关性分析如表 3-2 所示，发现降雨量和雨水中的营养盐组分有一定的相关性，除了 PO_4^{3-} ，其余均呈负相关。 NH_4^+ 和 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 之间相关性明显 ($P < 0.0001$)。

表 3-2 千里岩雨水的 pH、降雨量和营养盐组分的相关性分析

	pH	降雨量	NH_4^+	$\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$	SiO_3^{2-}	PO_4^{3-}
pH	1.00					
降雨量	-0.28	1.00				
NH_4^+	0.23	-0.44	1.00			
$\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$	0.25	-0.53	0.89	1.00		
SiO_3^{2-}	0.23	-0.41	0.71	0.67	1.00	
PO_4^{3-}	-0.12	-0.09	0.27	0.17	0.41	1.00

从图 3-8 中可以看出，营养盐月平均浓度及降雨量随时间的变化比较明显，就 2009 和 2010 年而言，8 月降雨量最大，雨水中营养盐各组分的平均浓度均比较低。 NH_4^+ 、 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 和 SiO_3^{2-} 的月平均浓度变化趋势相似，在 3 月、5 月和 10 月出现浓度较大值，7 月、8 月和 9 月份出现浓度较小值。 PO_4^{3-} 全年浓度较低，在降雨量最少的 10 月出现最大值。

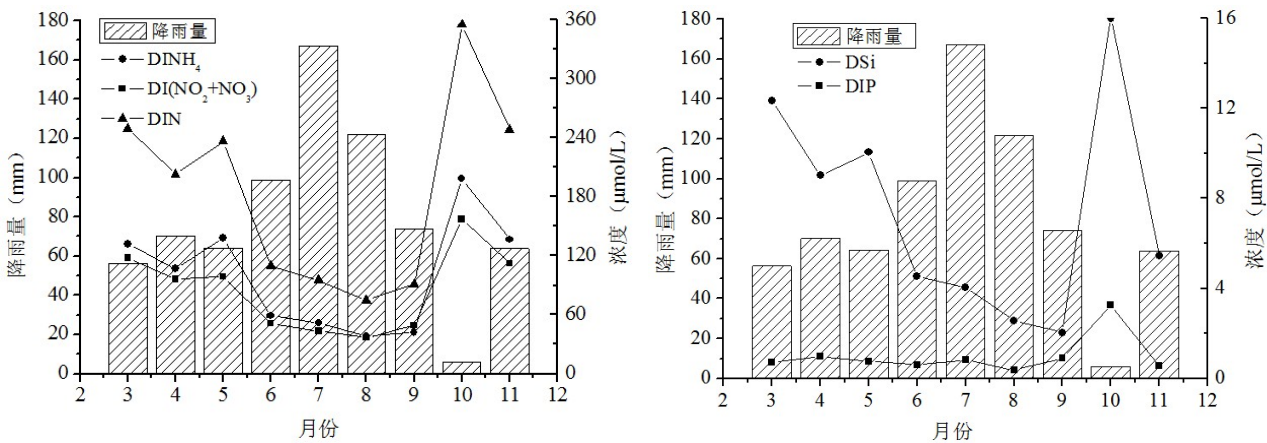


图 3-8 千里岩湿沉降营养盐月平均浓度变化

以季节为统计单位计算营养盐各组分的平均浓度，从图 3-9 可以看出，春季营养盐的浓度较高，夏、秋两季的浓度较低。春季雨水中的 NH_4^+ 和 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 分别是夏季的 2.2 和 2.0 倍。降水中 NH_4^+ 的浓度较高，主要受工农业产生的排放物的影响 (Whitall et al., 2003)。 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 主要来源于化石燃料的燃烧 (Chen and Chen et al., 2008)。如果样品中有充足的 O_2 和 O_3 ， NH_4^+ 会被氧化成亚硝酸盐和硝酸盐 (王明星, 1999)。春季雨水中的 SiO_3^{2-} 是夏季的 2.6 倍，年平均浓度为 $5.20 \mu\text{mol L}^{-1}$ 。磷全年的浓度均较低，年平均浓度为 $0.77 \mu\text{mol L}^{-1}$ 。

总体而言，千里岩春季因受季风带来的西北地区的沙尘影响，气溶胶离子浓度高，加上降雨量小，所以降水中离子浓度比较高；而夏、秋两季降雨量大，雨水对大气颗粒物的清除和稀释作用高，降水中的离子浓度比较低。

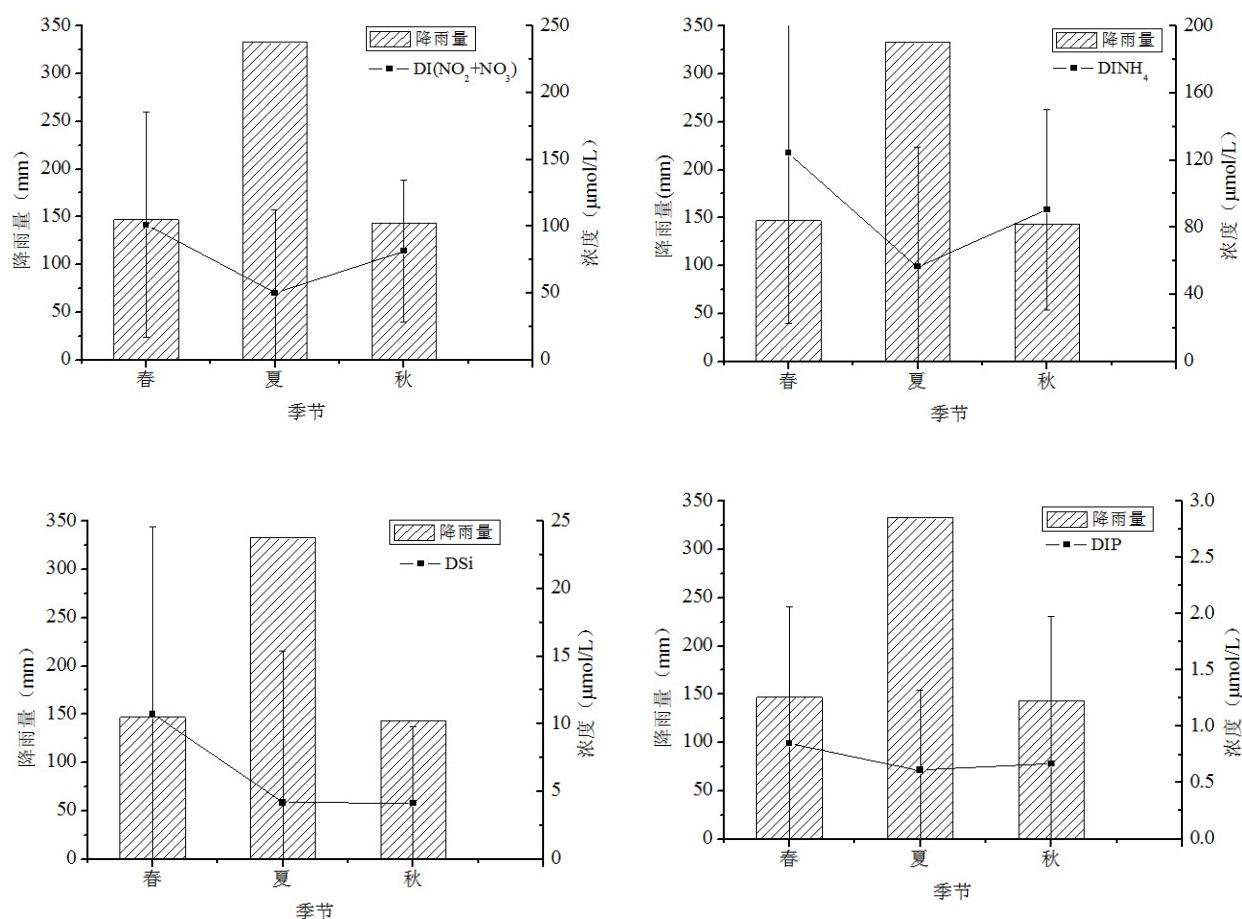


图 3-9 千里岩湿沉降营养盐浓度的季节变化

3.2.3 气团后向轨迹分析

对于沉降而言，春、冬两季主要受亚欧大陆的荒漠地区和西伯利亚的沙尘以及土壤源

影响,而在由东南季风主导的夏季则主要受到来自海洋气团的影响,所以春、冬季比夏、秋两季的气溶胶浓度高 (Zhang et al., 2002)。除了降雨量,气团运动轨迹和气溶胶的浓度对雨水中的组分也可能有影响 (Zhang et al., 2007)。不少研究表明,陆地来源的气团会导致高氮沉降 (Avila and Alarcon, 1999; Harrison et al., 2000; 王茜等, 2009)。

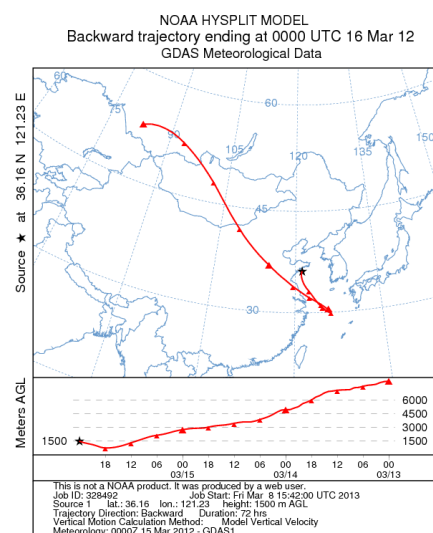
我们对调查期间所有的降雨事件进行后向运行轨迹分析,部分气团后向运行轨迹见图 3-10。发现影响千里岩降水的气团大致可以分为 4 类: A 类气团来自西北方向的西伯利亚、蒙古高原、中东地区或黄土高原 (图 3-10a)。B 类气团来自东北、韩国、日本或华中地区 (图 3-10b)。C 类气团来自西南方向 (图 3-10c)。D 类气团来自海洋 (图 3-10d)。(A-C) 为陆地源, (D) 为海源。

根据不同方向的气团来源分类,统计不同气团来源影响的降水的化学组成特征如表 3-3 所示。A 类气团来自西北方向,影响的降水主要发生在受西北季风主导的春、冬两季,这类气团一般源于 3000 m 以上的高空,经由欧亚地区的沙漠、戈壁滩的长距离输送,经过东北或华中地区到达千里岩,沿途携带了大量的碱性气溶胶 (Mg^{2+} 和 Ca^{2+}),很好的中和了降水中的酸性物质 (马琳等, 2011)。雨水 pH 加权平均值为 6.87,偏中性。因受沙尘和人类活动排放的大气污染物双重影响,降水中的营养盐含量均比较高 (肖红伟等, 2010; 马琳等, 2011)。B 类气团来自重工业区的东北、韩国和土壤源较多的华中地区,这类气团主要发生在 3~7 月,降雨次数较多。此类气团影响的降水中 $NO_2^- + NO_3^-$ 和 PO_4^{3-} 的含量最高。C 类气团来自于我国南部、越南或马来西亚地区,经过中国沿海城市到达千里岩。此类降水的 pH 加权平均值为 6.16。我国南方气溶胶偏酸性,雨水中 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 等矿物气溶胶浓度较低,对降水酸度的中和作用弱 (吴兑等, 2006; 邓伟等, 2009)。因气团经过地区的沙尘、土壤源较少,雨水中磷的含量较低。由 B 类和 C 类气团带来的降水营养盐浓度均较高,表明由人类活动而排放的大气污染物不容忽视。D 类气团主要是受从西太平洋吹来的暖湿气流影响,途经台湾或日本到达千里岩。这部分降水主要发生在夏季,降雨量大,因以海源影响为主,大气污染物较少,雨水中营养盐含量也较低,这与太平洋走航所得数据有相似之处 (Jung et al., 2011)。

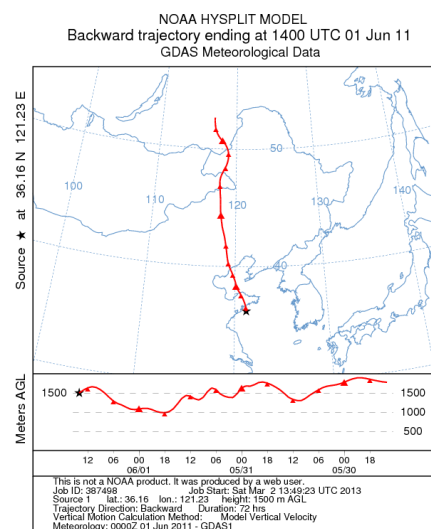
总的来说,以来自陆地方向的气团,带来的降水中营养盐含量较高,而以海源影响为主的气团带来的降水中营养盐含量较低。雨水中的营养盐含量主要受自然源和人为源的影响。

表 3-3 不同气团来源的降水的化学组成

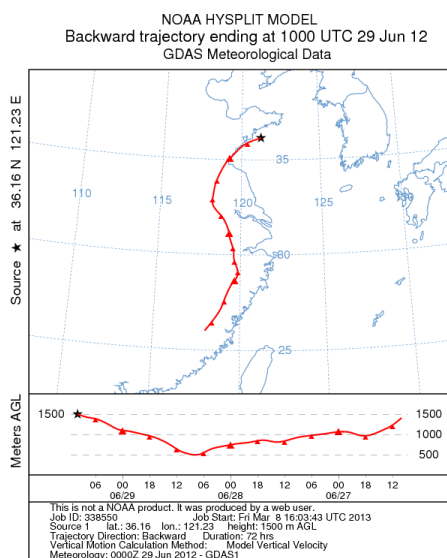
类别	降雨量(mm)	pH	NH_4^+ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	$\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	SiO_3^{2-} ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	PO_4^{3-} ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
A	7.4	6.87±0.23	212±22.9	201±25.1	13.4±3.34	0.77±1.68
B	173	5.98±0.72	83.8±79.5	80.3±65.35	7.95±17.23	0.86±1.24
C	190	6.16±0.81	89.4±58.13	66.9±55.23	6.28±7.48	0.83±0.71
D	217	6.50±0.47	47.5±34.15	47.3±33.93	3.29±1.94	0.40±0.41



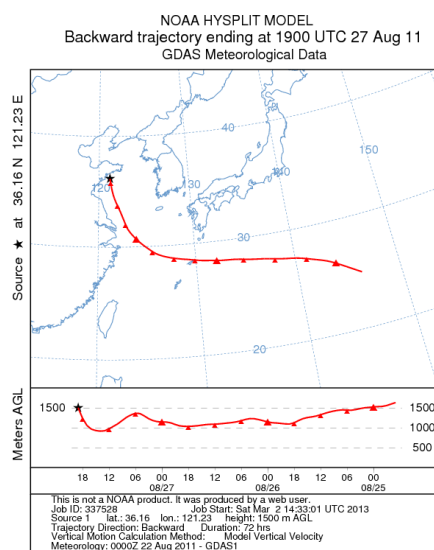
(a)



(b)



(c)



(d)

图 3-10 部分气团后向运行轨迹图

3.2.4 历年湿沉降营养盐平均浓度变化特征分析

我国是沙尘暴多发的国家之一，沙尘暴向大气中排放大量的气溶胶并远距离运输，产生直接或间接的气候效应（Jickells et al., 2005; 王鹏祥等, 2007; 岳平等, 2008）。根据实验室历年观测结果统计黄海西部 2000~2011 年间（2006~2008 年数据缺失）营养盐平均浓度的变化特征（图 3-11）。我们发现，营养盐的年平均浓度变化和沙尘暴活动有一定的对应关系。从 2000 到 2002 年，沙尘暴活动相对增多，之后逐年呈振荡性下降后回升，其中 2001 年是自 1983 年以后出现沙尘暴次数和强度最多的年份（周自江和章国材, 2003; 王存忠等, 2010）。从图 3-11 中也可以看出，2001 年和 2002 年 DIN 和 NH_4^+ 浓度均较高，之后有所下降。Bartoli et al. (2005) 研究发现，受撒哈拉沙尘暴影响的雨水中的硅和磷的浓度显著增加。2004 年硅和磷的浓度均很高，可能也与当年 2 月到 5 月间我国西北部地区持续的沙尘天气有关。另外，汽车尾气的排放、化石燃料的燃烧以及工农业生产活动排放出的大气污染物对雨水中的离子浓度也有重要的贡献（Whitall et al., 2003; Chen and Chen, 2008; 谢迎新等, 2010）。因此，人类活动产生的大气排放物和自然界的沙尘暴对大气湿沉降中的营养盐浓度有明显影响。

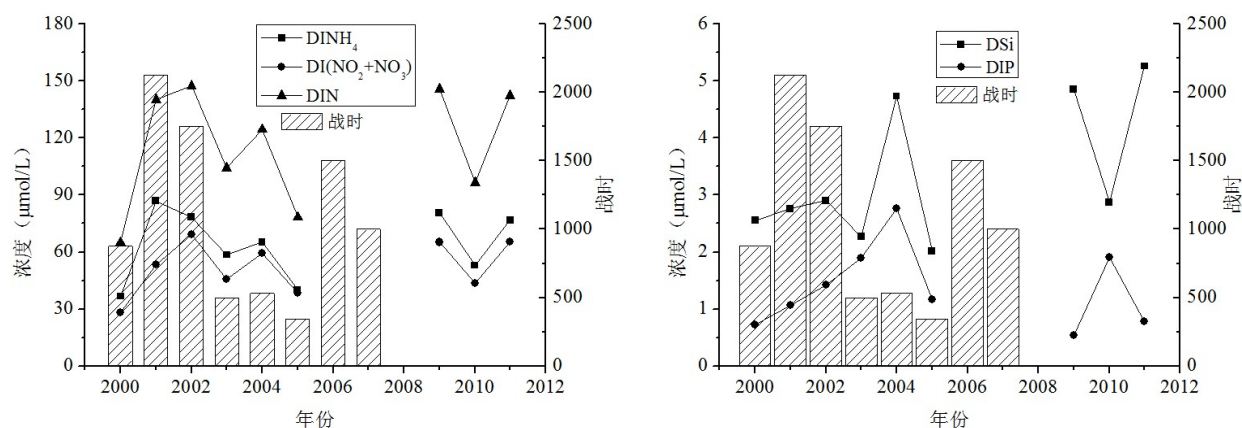


图 3-11 2000-2011 年黄海湿沉降营养盐年平均浓度和沙尘暴战时的变化趋势

注：一段时间内全国发生的沙尘暴度量以战时为单位，定义 1 个站发生沙尘暴 1 小时为 1 个战时。战时的多少可以反映出沙尘暴的持续时间、频次和范围（王存忠等, 2010）

3.3 黄海大气干湿沉降通量

根据通量公式计算黄海的干湿沉降通量，并做以比较。黄海大气干湿沉降通量季节变化如图 3-12 所示。对于干沉降而言，各项营养盐夏季的沉降通量最小，其他季节沉降通量

较大。受季风影响,夏季气溶胶的来源主要是海源,大气受人为活动排放和自然界的沙尘活动的影响较小,空气比较洁净,TSP含量较低。而其他季节大气中的TSP受陆源影响严重,气溶胶中的营养盐浓度较高。干沉降中 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 的沉降速率是 NH_4^+ 的2倍,尽管 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 小于 NH_4^+ 的平均浓度,但 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 大于 NH_4^+ 沉降通量。

而对于湿沉降而言,夏季营养盐的沉降通量占全年的比重很大,这是因为尽管千里岩岛夏季营养盐浓度最低,但降雨量最大,占全年降雨量的57%左右。夏季 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 、 NH_4^+ 、 SiO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 湿沉降通量分别占全年的43%,40%,47%和40%。春季的干沉降中的 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 、 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 均比湿沉降的大,但 SiO_3^{2-} 却小于湿沉降。除 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 以外,黄海大气营养盐沉降(NH_4^+ 、 SiO_3^{2-} 和 PO_4^{3-})均以湿沉降为主,这与以前的结果相似。干沉降中的DON的沉降通量秋季最高,夏季最低。DOP的沉降通量冬季最低,秋季最高。

对于大气总沉降而言,DIN和 PO_4^{3-} 在冬季的沉降量最低,秋季最高。 SiO_3^{2-} 在冬季的沉降量最低,夏季最高。 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 、 NH_4^+ 、 SiO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 的大气总沉降通量分别为83.1、68.0、3.07和0.71 $\text{mmol m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ 。大气干沉降中的DON和DOP年沉降通量分别为39.8和0.36 $\text{mmol m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ 。

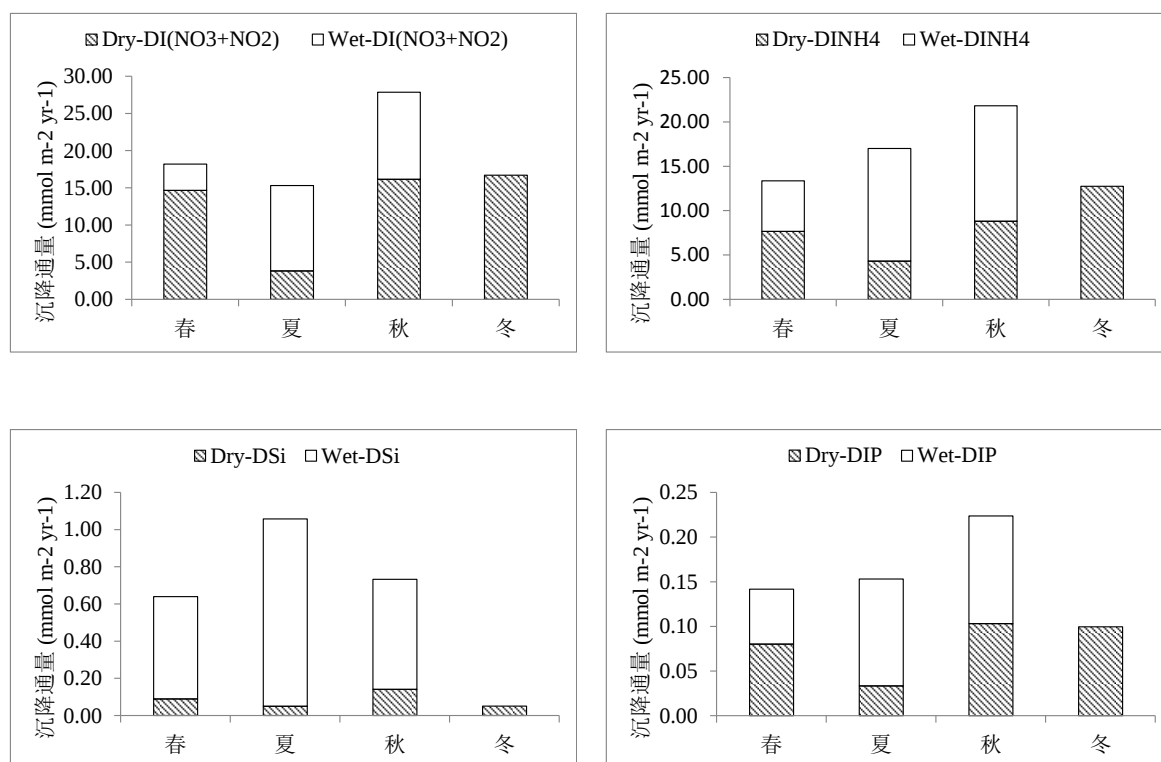


图 3-12 黄海大气干湿沉降通量季节变化

表 3-4 黄海西部大气干、湿沉降通量 ($\text{mmol m}^{-2} \text{yr}^{-1}$)

	$\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$	NH_4^+	SiO_3^{2-}	PO_4^{3-}	DON	DOP
干沉降	49.2	28.7	0.34	0.31	39.8	0.36
湿沉降	33.9	39.2	2.73	0.40	--	--

3.4 大气沉降对黄海低营养级海洋生态系统的影响

黄海东、西部面积分别为 $1.93 \times 10^{11} \text{ m}^2$ 、 $1.87 \times 10^{11} \text{ m}^2$ 。东、西部湿沉降数据分别采用 Chung et al. (1998) 和本文结果, 因干沉降数据较少, 仅以千里岩数据代表黄海, 由此估算大气干湿沉降每年向黄海的营养盐输入量。并与河流输入量对比。从表 3-5 可以看出, 湿沉降中除 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 向黄海的输入量略低于干沉降外, 其余向黄海输入的营养盐各组分的量均高于干沉降。大气干湿沉降每年向黄海输入的 NH_4^+ 、 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 、 SiO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 分别占大气沉降和河流输入总量的 87%、53%、3%、50%。黄海表层海水 $\text{DIN}/\text{PO}_4^{3-}$ 范围为 6~24, 黄海湿沉降中 N/P 平均值约为 83, 远高于 Redfield (C/N/P) 和表层海水的 N/P (Liu et al., 2003)。雨水中较高的 DIN 和 N/P 值在一定程度上可以改变表层海水中的营养盐结构, 缓解浮游植物生长的 N 限制。由真光层外输入的营养盐支持的那部分初级生产力被称为新生产力, 可以根据 Redfield 比值 (C/N = 106/16) 计算 (Dugdale et al., 1967)。我们这里用大气湿沉降向黄海输入的 DIN 所带来的新生产力来估算大气湿沉降对初级生产力的影响。假设湿沉降中的 DIN 可以被浮游植物完全吸收, 那么仅 2011 年 5 月份的一次降水中的 DIN 带来的新生产力就可达 $375 \text{ mg C m}^{-2} \text{d}^{-1}$ 。赤潮的发生受生物 (物种)、物理 (海流和盐度等)、化学以及气象条件等多方面因素的影响 (周名江和朱明远, 2007)。在 1998 年深圳湾和胶州湾的两次赤潮爆发之前均有强降雨过程, 较强的降雨过程使水体成为高温、低盐和富营养化的环境, 有利于浮游植物的快速增殖并导致赤潮的爆发 (霍文毅等, 2001; 王朝晖等, 2001)。在氮为浮游植物生长限制性因素的海区, 突发性的降水或沙尘导致的大量氮营养盐的输入可能会使藻类迅速繁殖, 甚至引发赤潮 (Zhang, 1994)。通过在黄海的现场雨水添加实验也发现, 在培养瓶中加入 10% 的雨水, 24 h 后叶绿素的含量增加了 2.6 倍, 这表明雨水对浮游植物生长的刺激作用十分显著 (Zou et al., 2000)。因此, 强降水在短时间内可以显著提高表层海水的初级生产力, 甚至可能成为赤潮的诱发因子。

近几年来, 黄海中部 5~7 月均出现浒苔大范围迅速增殖现象。张苏平等 (2009) 研究表明 2008 年 5 月底的浒苔爆发与前期沿海地区降水异常偏多有关, 衣立等 (2010) 通过对黄海绿潮浒苔爆发与漂移的水文气象环境的研究也发现, 2009 年黄海西部降水明显增多的

时间较 2008 年晚 15 天左右, 是 2009 年绿潮浒苔爆发比 2008 年晚 15 天左右的重要原因。通过以上分析表明, 研究大气湿沉降对黄海水华的预警和防治也有重要的意义。

表 3-5 大气沉降和河流营养盐向黄海的输入量 ($\times 10^9 \text{ mol yr}^{-1}$)

		NH_4^+	$\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$	SiO_3^{2-}	PO_4^{3-}	文献
大气沉降						
湿沉降	东部	12.2	4.40	0.14	0.11	Chung et al., 1998
	西部	7.4	6.3	0.5	0.075	本文
干沉降		10.9	18.60	0.13	0.12	本文
总沉降		30.5	29.3	0.77	0.305	本文
河流输入						Liu et al., 2003, 2009
	淮河	0.43	2.10	1.00	0.10	
	鸭绿江	0.30	11.7	6.37	0.0015	
	汉河	3.00	1.70	0.77	0.073	
	keum	0.15	0.93	0.50	0.008	
	yeongsan	0.010	0.070	0.025	0.017	
	长江	0.48	9.14	13.30	0.11	
	其它	0.07	0.416	0.49	0.0029	
	总计	4.44	26.06	22.45	0.31	

注: 黄海湿沉降东、西部分别以韩国安山和千里岩(2011~2012)采集数据代表,干沉降数据较少, 仅以千里岩(2011-2012)调查结果代表黄海, 干沉降年通量计算公式是: $F_d = C \times V_d$, C 为气溶胶中可溶解态营养盐的浓度 (nmol m^{-3}), V_d 为营养盐颗粒物的沉降速率 (cm s^{-1})。向黄海的年沉降量计算公式为: $Q = F_d \times S$, S 为黄海的面积.河流输入量来自 Liu et al., 2003, 2009。河流包括鸭绿江、淮河、长江(向黄海注入量占总输入量的 14.1%)和韩国南部的汉河、keum、Yeongsan 以及其它一些小河流。

3.5 小结

气溶胶样品中 NH_4^+ 的浓度范围为 $11.5\sim 340 \text{ nmol m}^{-3}$, 年平均浓度为 $151\pm 90.1 \text{ nmol m}^{-3}$ 。 $\text{TiNH}_4 / \text{NH}_4^+$ 的平均值为 1.20, 说明有部分 NH_4^+ 在酸性条件下可以继续溶出。 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 的浓度范围为 $8.56\sim 284 \text{ nmol m}^{-3}$, 年平均浓度为 $129\pm 92.1 \text{ nmol m}^{-3}$ 。 $\text{Ti}(\text{NO}_2 +$

$\text{NO}_3^-/\text{DI}(\text{NO}_2 + \text{NO}_3^-)$ 的平均值约等于 1, 说明 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 在 Milli-Q 水 ($\text{pH}=5.5$) 中可以基本溶解, 酸性条件对其溶解无影响。气溶胶中的 DON 年平均浓度为 $105 \pm 69.2 \text{ nmol m}^{-3}$, 是 TDN 的 27% 左右。 SiO_3^{2-} 的浓度范围为 $0.17 \sim 1.57 \text{ nmol m}^{-3}$, 年平均浓度为 $0.53 \pm 0.35 \text{ nmol m}^{-3}$, PO_4^{3-} 的浓度范围为 $0.08 \sim 1.06 \text{ nmol m}^{-3}$, 年平均浓度为 $0.49 \pm 0.29 \text{ nmol m}^{-3}$, TIP/DIP 的平均值为 2.51, 说明气溶胶中的 PO_4^{3-} 在酸性条件下可以继续溶出。DOP 的年平均浓度比 PO_4^{3-} 的略高, 占 TDP 的 55% 左右。TPP 的年平均浓度为 2.14 nmol m^{-3} , DIP/TPP 的平均值为 0.23。

千里岩气溶胶样品中 TSP 浓度有明显的季节变化特征, 春、冬两季浓度较高, 秋季次之, 夏季浓度最低, 营养盐浓度也明显小于其他季节。在西北风和北风盛行的冬季, 气溶胶中的 N、P、Si 均较高。在我国北方地区, 春季 (3~5 月) 和秋季 (9~11 月) 多发沙尘暴, 千里岩气溶胶中的硅和磷的浓度较高。其中 TPP 在春季浓度最高, SiO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 的浓度在春、秋两季均较高。通过陆源和海源气溶胶中营养盐浓度的对比也可以看出, 气溶胶中营养盐的含量主要受自然界沙尘活动和人类活动产生的大气排放物的影响。

无论在陈化海水还是 Milli-Q 水中, 在 pH 为 7.8 条件下, $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 已经完全溶出, 降低 pH 值对离子的溶解无影响。春季气溶胶样品中的 NH_4^+ 在 pH 为 7.8 条件下大部分溶出, 降低 pH 至 2 时, 有少量继续溶出, 而冬季气溶胶样品中的 NH_4^+ 为 pH 在 7.8 时几乎完全溶出, 降低 pH 继续溶出不明显。 SiO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 在 pH 为 7.8 时有部分溶出, pH 为 5.5 时, 继续溶出迹象不明显, 当 pH 值降低至 2 时, 离子会有明显的继续溶出。所以影响气溶胶中的营养盐的主要因素是 pH , 酸性降低对气溶胶中的硅酸盐和磷酸盐的作用更为明显。

千里岩雨水的 pH 范围为 4.53~7.23 之间, 加权平均值为 6.21, 以中性降水为主。千里岩岛营养盐浓度有明显的季节变化, 春季浓度较高, 夏、秋两季浓度较低。对降雨事件的气团后向轨迹模拟分析以及历年湿沉降营养盐平均浓度变化特征的探讨, 可以发现湿沉降中的营养盐和沙尘活动有一定的对应关系。

对于干沉降而言, 各项营养盐夏季的沉降通量最小, 其他季节沉降通量较大; 而对于湿沉降而言, 夏季营养盐的沉降通量占全年的比重很大。 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 、 NH_4^+ 、 SiO_3^{2-} 、和 PO_4^{3-} 的大气年沉降通量分别为 83.1、68.0、3.04 和 $0.71 \text{ mmol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ 。大气干沉降中的 DON 和 DOP 年沉降通量分别为 39.8 和 $0.36 \text{ mmol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ 。大气干湿沉降每年向黄海输入的 NH_4^+ 、 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 、 SiO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 分别占大气沉降和河流输入总量的 87%、53%、3%、50%。

4 东海（黄龙岛）大气营养盐湿沉降

东海，中国三大边缘海之一，它北靠黄海，东临太平洋，面积大约 $7.7 \times 10^{11} \text{ m}^2$ ，平均水深为 370 m。盐度平均为 31~32‰，海水温度平均为 9.2 ℃。不少研究表明，东海近岸区域尤其是长江口地区，海水污染严重，近年来赤潮频发（李道季等, 2002; Li et al., 2004; Chen et al., 2007）。长江口东北部大部分海域的硝酸盐常年处于高值，夏季的营养盐来源主要是长江冲淡水，冬季的营养盐主要是由部分长江冲淡水和贴岸南下的苏北沿岸的高营养盐海水混合所致（王保栋等, 2002）。也有监测结果显示，东海水质污染范围最远可达距海岸 200 公里处，但是外海水质总体良好（Li et al., 2004; 国家海洋局, 2007）。

2010 年 1 月至 2011 年 12 月，我们在舟山嵊泗县的黄龙岛收集到湿沉降样品 85 个，测定了雨水的 pH，以及样品中的营养盐（ NH_4^+ 、 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 、 PO_4^{3-} 和 SiO_3^{2-} ）的含量，分析了降水中营养盐的化学组分特征并用后向轨迹法探讨了降水的来源，以期了解湿沉降对东海营养盐的输入量以及对海洋生态系统的影响。

4.1 降雨量和 pH

在调查期间，黄龙岛采样点共收集降雨 1690 mm，春季和夏季降雨量较大，分别占全年降雨量的 21.9%和 43.7%，秋季和冬季降雨量较小，分别占全年降雨量的 20.4%和 13.8%。降水的 pH 范围为 3.4~7.1，加权平均值为 4.54。根据中国气象局《酸雨观测业务规范》（2004）中酸雨强度划分标准，其中 $\text{pH} \leq 4.0$ （强酸性的降水）占 17.6%， $4.0 < \text{pH} \leq 4.5$ （较强酸性的降水）占 41%， $4.5 < \text{pH} \leq 5.6$ （弱酸性的降水）占 34%， $5.6 < \text{pH} \leq 7.0$ （中性的降水）占 2.2%， $\text{pH} > 7.0$ （碱性的降水）占 1.2%。由此可知黄龙岛以较强酸性和弱酸性降水为主。图 4-1 反映了 pH 值以及降雨量随时间的变化关系，由此可知降雨量和 pH 没有明显相关性。我国大部分地区属于硫酸型降雨（王文兴等, 1997; 王赞红等, 2006）。由长江三角洲和珠江三角洲地区降水离子组分特征可以看出我国大气污染类型正由燃煤型污染向煤油混合型转变，雨水的酸化是本地污染源和外地污染源共同作用的结果（Huang et al., 2008; Huang et al., 2009）。

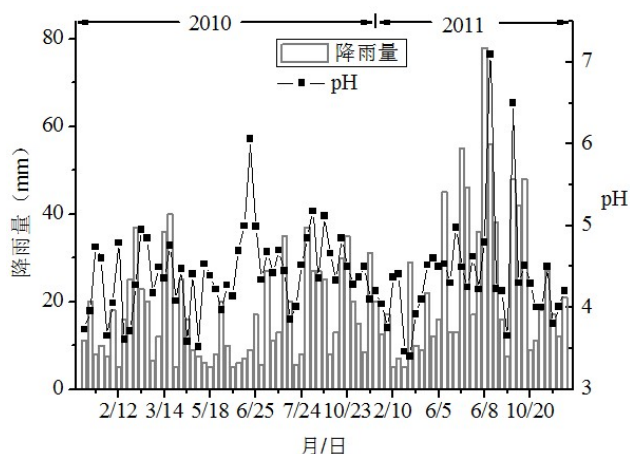


图 4-1 2010-2011 年黄龙岛降雨量和降雨 pH 随时间变化的关系

4.2 营养盐浓度变化特征

黄龙岛雨水中 DIN 的浓度范围为 $1.42\sim 357\ \mu\text{mol L}^{-1}$, 其中 NH_4^+ 的范围为 $1.06\sim 180\ \mu\text{mol L}^{-1}$, $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 为 $0.36\sim 189\ \mu\text{mol L}^{-1}$ 。雨水中 SiO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 的浓度分别在 $0.18\sim 21.3$ 和 $0.01\sim 2.03\ \mu\text{mol L}^{-1}$ 之间。当降雨量大于 $20\ \text{mm}$ 时, 雨水中营养盐的浓度相对比较低, 而当降雨量小于 $10\ \text{mm}$ 时, 雨水中的营养盐浓度均较高。

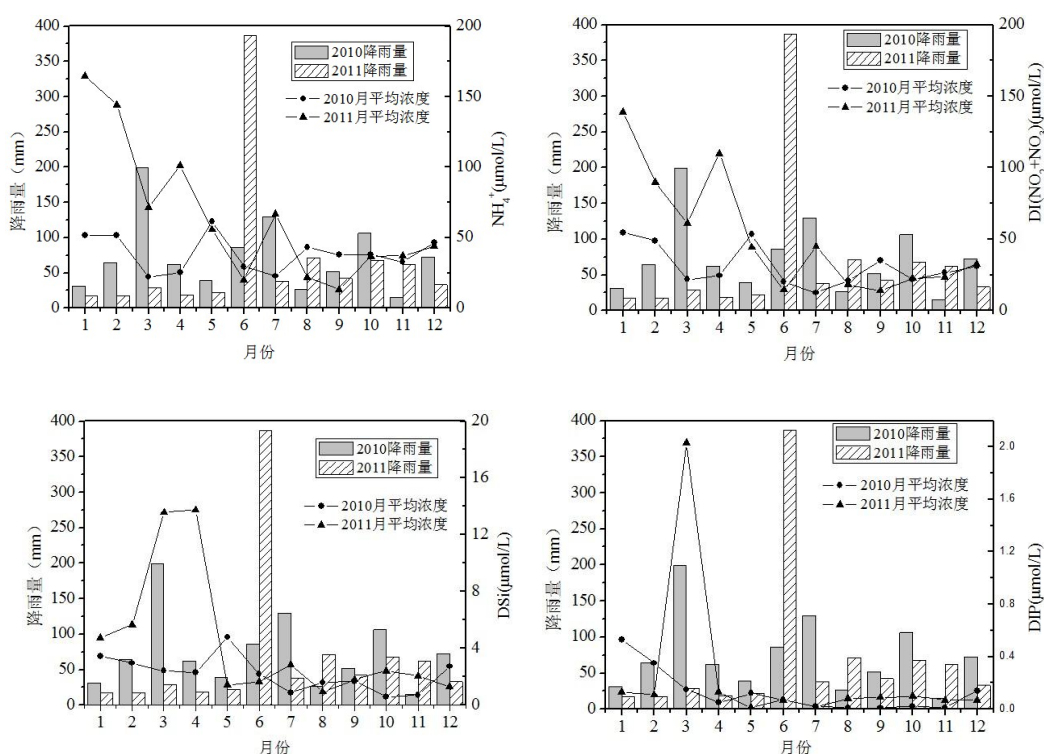


图 4-2 黄龙岛湿沉降营养盐月平均浓度变化

从图 4-2 中可以看出, 黄龙岛雨水中的营养盐月平均浓度及降雨量随时间的变化比较明显, 就 2010 和 2011 年而言, 6 月降雨量比较大, 雨水中营养盐的平均浓度均比较低。

NH_4^+ 和 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 的月平均浓度变化趋势相似,在1月、2月和4月容易出现最大值,之后月平均浓度逐渐下降,到10月开始回升。 SiO_3^{2-} 一般在3月、4月或5月份会出现浓度较大值,7月、8月和9月份出现浓度较小值。 PO_4^{3-} 全年浓度较低,在2010年的1月和2011年的3月出现了全年最大值。

以季节为统计单位计算营养盐各组分的平均浓度。从图4-3可以看出,夏季降雨量较大,营养盐各组分浓度都较低。两年中春季和秋季平均降雨量相当,但春季营养盐浓度一般略大于秋季。这是因为我国春季多风沙天气,沙尘气溶胶影响到雨水的化学组成。在2010和2011年之间, NH_4^+ 、 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 的浓度季节变化相似,春、冬两季的浓度较高,夏、秋两季的浓度较低。 SiO_3^{2-} 在调查期间冬季的平均浓度最高, PO_4^{3-} 春季的平均浓度最高,但在2011年春季 SiO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 同时出现浓度最大值,这可能是受春季土壤源气溶胶的影响。总体而言,黄龙岛雨水中的营养盐浓度为春、冬两季较高,夏、秋两季较低,雨水中的营养盐浓度受降雨量和空气中悬浮颗粒物的浓度的双重影响。

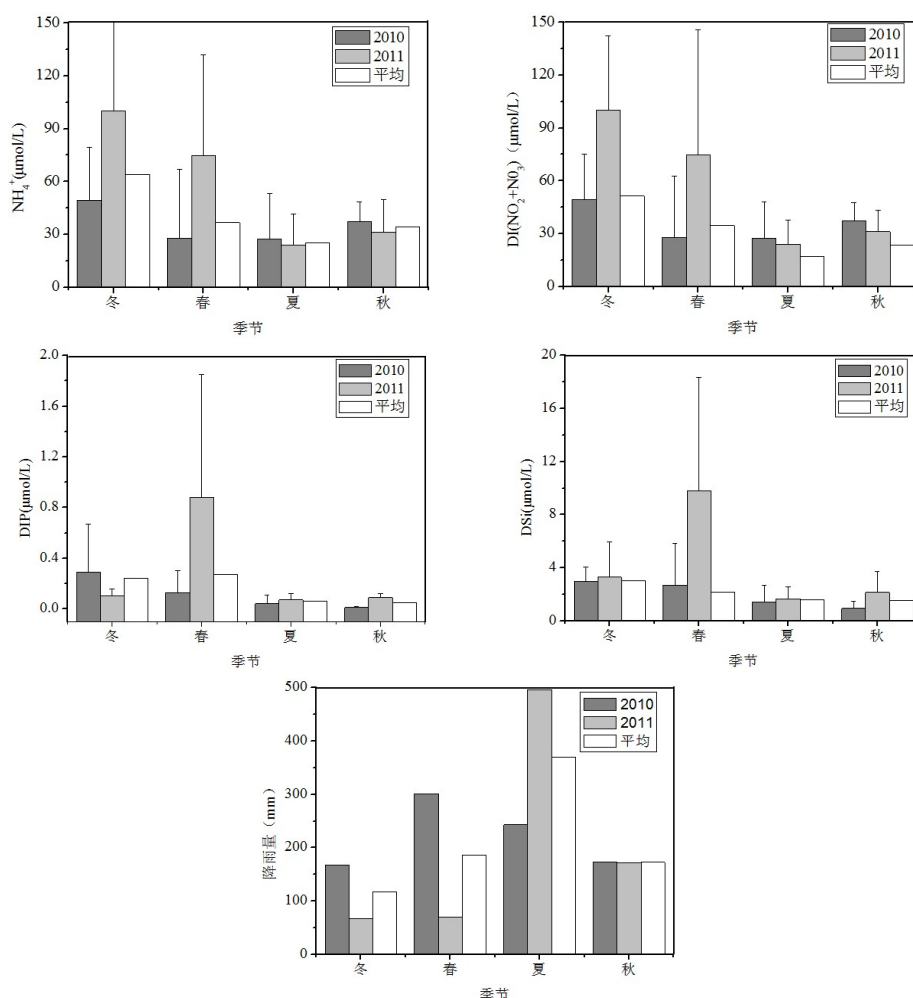


图 4-3 黄龙岛湿沉降降雨量和营养盐浓度的季节变化

4.3 气团后向轨迹分析

我们将湿沉降强度最大的中间时刻（每次降雨事件的中间时刻）作为起始时间，起始高度选择 1500 m，后向延伸 72 h 得出气团后向运行轨迹。部分气团后向运行轨迹见图 4-4。通过对调查期间所有降水气团的后向轨迹分析，将气团大致可以分为 4 类（图 4-4）：A 类气团来自黄龙岛的西北方向（图 4-4a），B 类气团来自东北方向或华中地区（图 4-4b），C 类气团来自西南方向（图 4-4c），D 类气团主要来自海洋（图 4-4d）。（A-C）为陆地源，（D）为海源。

表 4-1 不同气团来源的降水的化学组成

方向	气团 个数	降雨量 (mm)	pH	NH_4^+ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	$\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	SiO_3^{2-} ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	PO_4^{3-} ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
A	9	125	4.37 $\pm$ 0.44	45.1 $\pm$ 21.4	36.4 $\pm$ 15.6	2.39 $\pm$ 1.19	0.08 $\pm$ 0.13
B	13	123	4.23 $\pm$ 0.38	63.9 $\pm$ 48.8	47.1 $\pm$ 29.0	3.36 $\pm$ 2.60	0.15 $\pm$ 0.33
C	25	498	4.21 $\pm$ 0.43	42.4 $\pm$ 45.7	32.6 $\pm$ 43.4	3.24 $\pm$ 4.87	0.22 $\pm$ 0.44
D	37	937	4.74 $\pm$ 0.71	24.3 $\pm$ 17.9	17.8 $\pm$ 13.5	1.60 $\pm$ 1.22	0.08 $\pm$ 0.08

根据不同方向的气团来源分类，统计不同气团来源影响的降水的化学组成特征如表 4-1 所示。A 类气团来自黄龙岛的西北方向，这类气团一般起源于 3000 m 以上的高空，经过长距离运输到达黄龙岛，主要发生在 12 月至次年的 2 月。相对于千里岩，黄龙岛的降水受西北方向沙尘源的影响较小。B 类气团来自于黄龙岛的东北或华中方向，主要发生在 10 月至次年的 4 月。A 类和 B 类带来的降雨量均较少，雨水中的营养盐浓度含量均较高。C 类气团主要来自黄龙岛的西南方向，此类气团发生时间比较平均，全年都有分布，带来的降水量较多，为 498 mm，雨水中的营养盐含量小于 A 区和 B 区，雨水中的 pH 最低。D 类气团主要来自于海洋，受季风影响从西太平洋吹来的暖流经过台湾岛或浙江东部海域到达黄龙岛，此类气团带来的降水量最大，为 937 mm，主要发生在 6-10 月，受海源的影响较大，人为源的影响较小。降水中的营养盐浓度最小，pH 值最大。华南地区台风登陆主要集中在 6~11 月，该类降水可能受台风的影响较大（乐群等, 2000）。

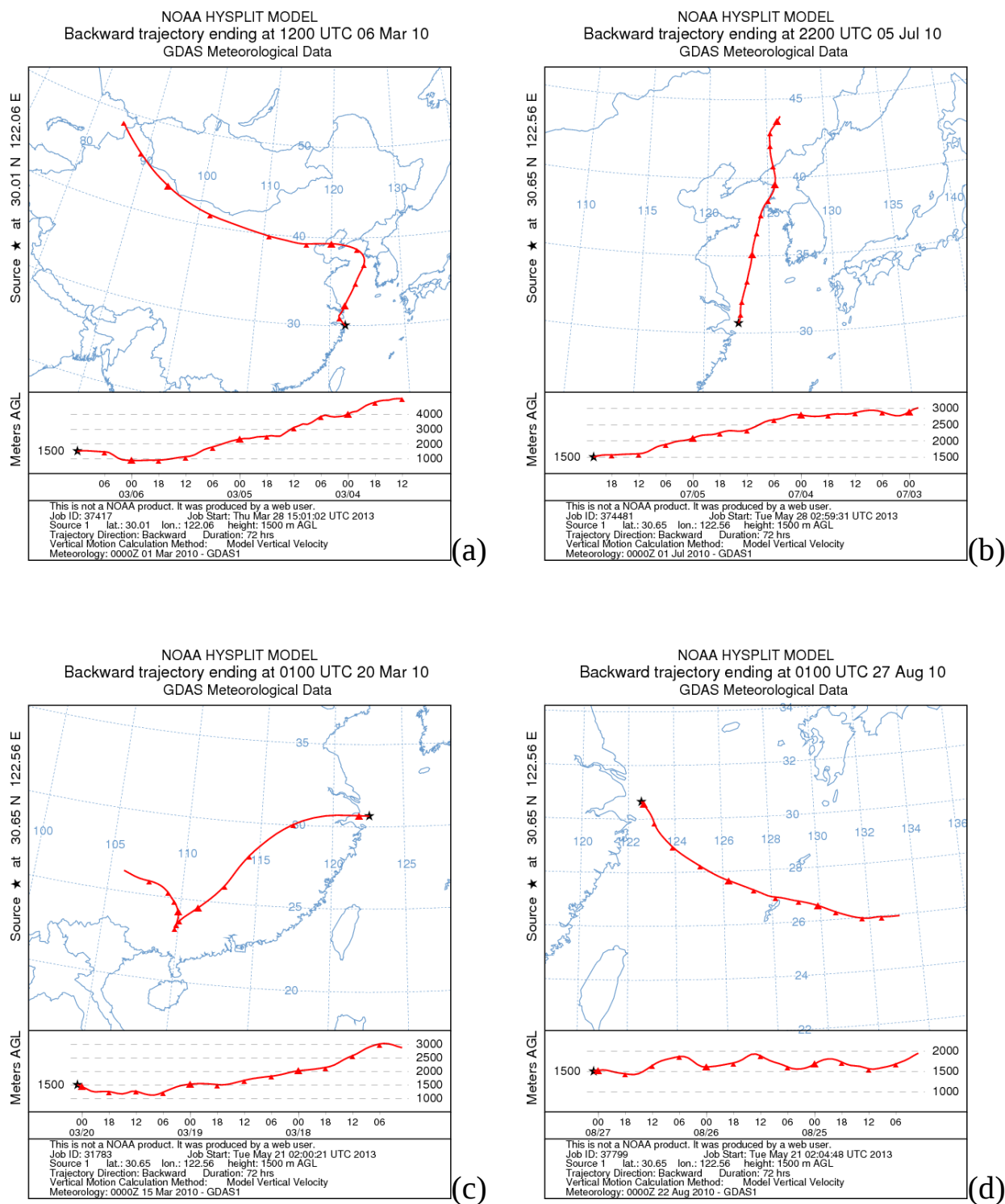


图 4-4 主要气团后向运行轨迹

4.4 黄龙岛大气营养盐湿沉降通量

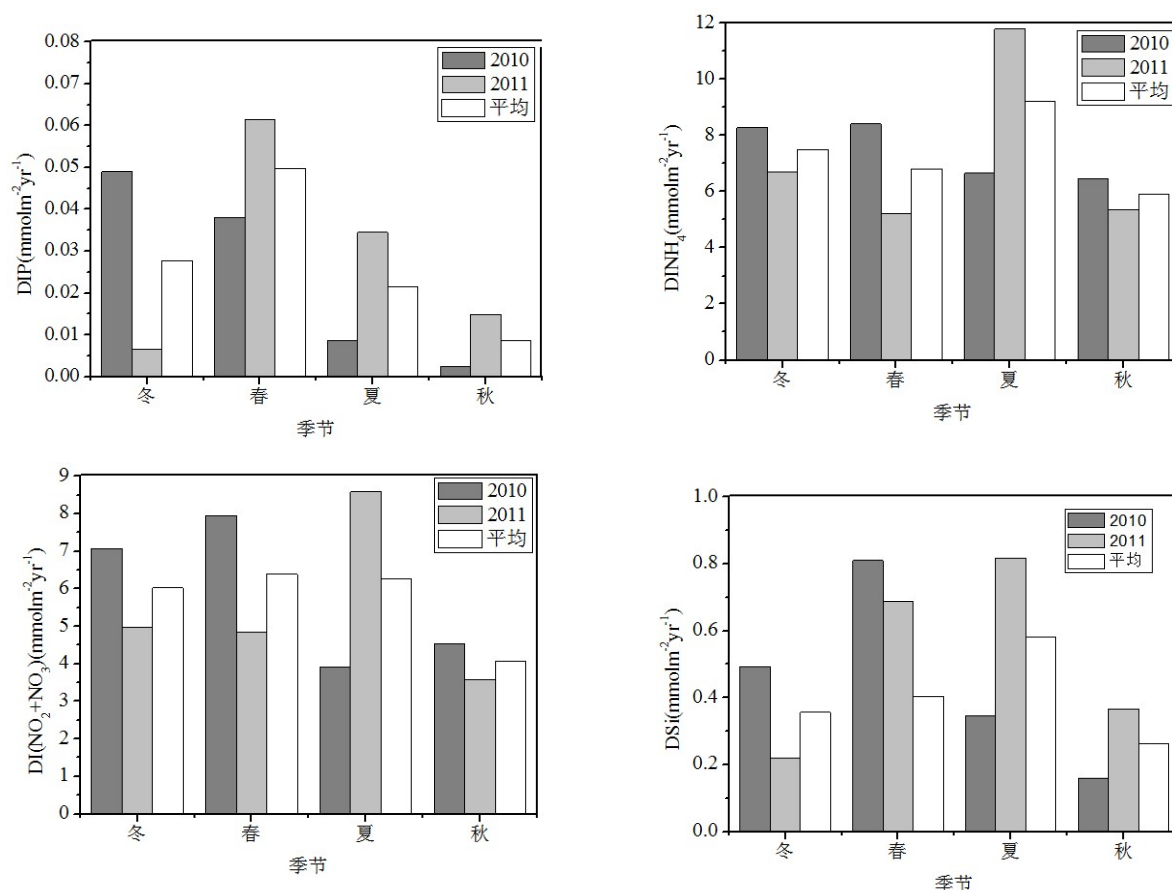


图 4-5 黄龙岛湿沉降营养盐季节沉降通量

图 4-5 为黄龙岛营养盐的季节湿沉降通量,从图中我们可以看出夏季营养盐的沉降通量并不是最低。这是因为黄龙岛属于亚热带海洋性气候,夏季降雨量大,营养盐沉降通量比较可观。 NH_4^+ 和 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 四季的沉降通量相差不大,在调查期间秋季的平均沉降通量最低。 SiO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 的沉降通量季节性比较明显, SiO_3^{2-} 的沉降通量是夏季最高,秋季最低。 PO_4^{3-} 的沉降通量是春季最高,秋季最低。

两年中湿沉降营养盐年沉降通量变化不是很大,2010 年 DIN 的年沉降通量略大于 2011 年,而 SiO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 的年沉降通量略小于 2011 年。2010~2011 年间湿沉降营养盐中 NH_4^+ 、 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 、 SiO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 年平均沉降通量分别为 29.5、22.6、1.95、0.11 mmol m⁻² yr⁻¹。

4-2 黄龙岛湿沉降年降雨量 (mm) 和营养盐沉降通量 (mmol m⁻² yr⁻¹)

	降雨量	NH_4^+	$\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$	SiO_3^{2-}	PO_4^{3-}	DIN
2010	884.5	29.8	23.3	1.81	0.098	53.1
2011	805.5	29.1	22.0	2.09	0.12	51.0
平均	845	29.5	22.6	1.95	0.11	52.1

4.5 大气营养盐沉降对东海低营养级海洋生态系统的影响

由表 4-3 可知, $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 、 NH_4^+ 、 SiO_3^{2-} 、和 PO_4^{3-} 的大气总沉降通量分别为 35.0、36.4、2.25 和 0.29 $\text{mmol m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ 。大气沉降每年向东海陆架海区 (面积为 $5.5 \times 10^{11} \text{m}^2$) 输入的 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 、 NH_4^+ 、 SiO_3^{2-} 、和 PO_4^{3-} 分别为 $19.3 \times 10^{11} \text{mol}$ 、 $20.0 \times 10^{11} \text{mol}$ 、 $1.23 \times 10^{11} \text{mol}$ 和 $0.17 \times 10^{11} \text{mol}$ 。其中, DIN 和 SiO_3^{2-} 主要以湿沉降输入为主, PO_4^{3-} 以干沉降输入为主。

自 20 世纪 90 年代以来, 我国近海赤潮发生的频率和范围都呈现逐年上升趋势。长江口和临近海域富营养化范围越来越大, 东海已经成为我国赤潮发生最严重的区域 (张传松等, 2008)。尽管东海海水中的营养盐受长江径流等陆源输入影响较大, 但大气沉降带来的影响也不能忽视。和河流向东海营养盐的年输入量相比, 大气沉降量确实相对较小。但大气传输过程具有突发性的特点, 在沉降过程中还可以带来其他效应 (如降水的浸溶和冲刷作用), 使地面的营养物质进入河流或海洋, 加速水体短期的富营养化 (刘清玉和戴雪莹, 2003; 赵卫红和王江涛, 2007)。根据 2011 年在黄东海的调查结果发现, 春季黄东海叶绿素浓度与 N/P 呈显著正相关, 与磷酸盐呈显著负相关, 由此得出磷酸盐可能成为春季浮游植物生长的限制因子 (文雯等, 2012)。大气湿沉降中较高的 N/P 可能会加剧这种磷限制。

4-3 黄龙岛营养盐大气干湿沉降通量 ($\text{mmol m}^{-2} \text{yr}^{-1}$)

	NH_4^+	$\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$	SiO_3^{2-}	PO_4^{3-}	DIN	文献
干沉降	6.9	12.4	0.3	0.18	19.3	毕言锋, 2006
湿沉降	29.5	22.6	1.95	0.11	52.1	本文
总沉降	36.4	35.0	2.25	0.29	71.4	本文

4.6 小结

在调查期间, 黄龙岛采样点共收集降雨 1690 mm, 春、夏季降雨量较大, 秋、冬降雨量较小。降水的 pH 范围为 3.4~7.1, 加权平均值为 4.54。黄龙岛以较强酸性和弱酸性降水为主。

黄龙岛雨水中 NH_4^+ 的范围为 1.06~180 $\mu\text{mol L}^{-1}$, $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 为 0.36~189 $\mu\text{mol L}^{-1}$ 。雨水中 SiO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 的浓度分别在 0.18~21.3 和 0.01~2.03 $\mu\text{mol L}^{-1}$ 之间。黄龙岛雨水中的营养盐浓度为春、冬两季较高, 夏、秋两季较低, 雨水中的营养盐浓度受降雨量和空气中悬浮颗粒物浓度的双重影响。

不同方向的气团带来的降水的 pH 和化学组成不同。来自黄龙岛的北方或西北方向的气团主要发生在 10 月至次年的 4 月, 带来的降雨量最少, 雨水中的营养盐浓度均较高, 雨水的 pH 值也略高于西南方向气团的降水。来自于黄龙岛的西方或西南方向的气团带来的降水最多, 雨水的 pH 值最低。来自东或东南方向的气团, 主要受海源影响, 人为源的影响相对较小。降水中的营养盐浓度最小, pH 值最大。

两年湿沉降营养盐中 NH_4^+ 、 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 、 SiO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 年平均沉降通量分别为 29.5、22.6、1.95、0.11 $\text{mmol m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ 。大气沉降每年向东海陆架海区 (面积为 $5.5 \times 10^{11} \text{m}^2$) 输入的 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 、 NH_4^+ 、 SiO_3^{2-} 、和 PO_4^{3-} 分别为 $19.3 \times 10^{11} \text{mol}$ 、 $20.0 \times 10^{11} \text{mol}$ 、 $1.23 \times 10^{11} \text{mol}$ 和 $0.17 \times 10^{11} \text{mol}$ 。其中, DIN 和 SiO_3^{2-} 主要以湿沉降输入为主, PO_4^{3-} 以干沉降输入为主。

5 不同区域大气干湿沉降对比

5.1 不同区域大气湿沉降的对比

5.1.1 大气湿沉降中的营养盐浓度

2011 年 5 月到 6 月东海陆架暨长江口毗邻海区背景场调查和 2011 年 8 月在长江口缺氧航次通过走航的形式共收集到雨水样品 9 个, 相关站位和雨水样品信息如表 5-1 和图 5-1 所示。从表 5-1 可以看出, F7—G8、F1—F7、CJ—C9, 这几个采样区域距离大陆的距离相对较远, 雨水中的无机氮浓度均较低。而相对于距离大陆位置较近的采样区域如珠江口附近, 长江口附近, D2 和 T3 采样区域, 雨水中的无机氮浓度相对较高。T3、G2 和 F1 位于台湾海峡附近, 受夏季东南季风影响, 雨水中的营养盐浓度受大陆和台湾岛的大气排放物的双重影响。长江口附近采集样品和同期黄龙岛雨水中的营养盐浓度相差不大。雨水中的 SiO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 相较于无机氮来讲, 和地理位置的相关关系不大。

表 5-1 2011 年 5 月和 8 月采集雨水站位、时间信息和雨水中营养盐的浓度 ($\mu\text{mol L}^{-1}$)

站位	采样时间	NH_4^+	$\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$	SiO_3^{2-}	PO_4^{3-}
珠江口新洲码头	2011/05/11,18:00—2011/05/12,06:00	24.7	22.5	4.95	0.10
泥洲头锚地	2011/05/13,10:00—16:30	1.04	7.96	4.63	0.06
T3 站	2011/05/14, 08:00—15:00	43.88	27.8	6.36	0.30
G2—G7	2011/05/14,20:00—2011/05/15,17:10	7.22	39.5	2.84	0.14
F7—G8	2011/05/15,17:10—2011/05/16,04:00	0.95	2.67	2.84	0.18
F1—F7	2011/05/16,04:00—2011/05/17,03:00	1.44	0.11	3.15	0.22
CJ—C9	2011/05/23,09:30—20:00	1.15	1.44	1.68	0.09
D2	2011/06/02,20:00—2011/06/03,16:00	80.1	76	8.84	0.13
长江口附近	2011/8/11—2011/8/12	26.7	46.2	2.63	0.03

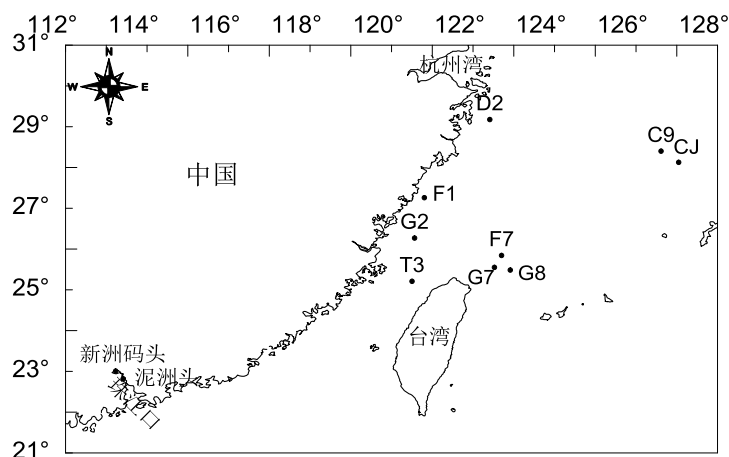


图 5-1 2011 年 5 月和 8 月长江口缺氧航次采集雨水站位图

自 1980 年以来, 濒临亚洲大陆的西北太平洋边缘海, 相对于磷而言, 硝酸盐的含量增加, 这些海域的生物可利用性氮的增加很大程度跟气溶胶中氮沉降的增加有关 (Kim et al., 2011)。为具体了解氮沉降地域分布特征, 本文选择了不同地域雨水中的无机氮浓度进行对比分析。表 5-2 是不同区域雨水中无机氮平均浓度的比较。从表中可以看出, 在近海和太平洋海域的几个站点中千里岩样品的 DIN 浓度最高, 而位于我国内陆几个站点的雨水中 DIN 含量大多高于千里岩。不同区域雨水中 DIN 浓度变化趋势大体上呈现内陆>近海>大洋区。所以降水中的无机氮浓度一方面与降雨量大小有关。另一方面, 不同地理位置的大气悬浮物含量和气团运动轨迹不同, 也可能影响到降水的化学组成。亚欧大陆的沙尘暴和人类活动产生的大气排放物对西北太平洋的干湿沉降产生重要影响, 离风沙源和人类排放物的距离越远, 受到的影响越小 (Zhang et al., 2011)。在人类活动密集的内陆区域, 大气氮的干湿沉降量均比较大, 如太湖流域土地肥沃, 人口稠密, 降水中的 NH_4^+ 主要来源于农业活动 (养殖活动和施肥) 和工业排放, NO_3^- 主要来源于汽车尾气和核电厂 (宋玉芝等, 2005)。与日本相比, 中国雨水中的离子浓度受陆地影响较大, 而影响日本雨水中离子浓度最大的因素是海洋 (黄美元等, 1993)。在远离大陆的大洋区, 氮沉降则主要来源于远距离的大气输送, 人类活动的影响较小, 雨水中的氮浓度较低 (Jung et al., 2011)。从东亚到北太平洋之间大气氮沉降通量呈现出逐渐递减的梯度特点, 这种梯度反映了大气排放物、降雨量以及雨水的清除作用和大气的运动轨迹等的变化 (Zhang et al., 2011)。

表 5-2 不同区域雨水中无机氮平均浓度的对比 ($\mu\text{mol L}^{-1}$)

区域	地点	时间	NH_4^+	NO_3^-	参考文献
内陆	太湖	2009-2010	85.1	72.1	余辉等, 2011
	北京	2005	289	173	胡敏等, 2005
	深圳	2004	48.2	63.6	牛文等, 2005
中国近海	黄海	2011-2012	80.3	69.3	本文
	东海	2010-2012	34.8	26.8	本文
	珠江口	2007	44.3	29.3	王茜等, 2009
韩国沿海	安山	2004-2005	51.0	23.0	Jung et al., 2009
	济州岛	2004	36.0	24.8	Network Center for EANET, 2005
日本	北海道	2004	17.1	11.6	Network Center for EANET, 2005
	冲绳	2003-2005	9.52	7.01	Sakihama et al., 2008
大洋区	太平洋走航	2008-2009	1.70-15.0	0.16-18.0	Jung et al., 2011

目前有关湿沉降中硅和磷的研究不多, 就我国东部沿海而言, 黄海雨水中硅和磷的浓度都大于东海, 这是因为黄海一方面属于半封闭海域, 离风沙源又相对较近, 受陆源影响比较大, 另一方面降雨量又少, 所以雨水中硅和磷的浓度高(毕言峰, 2006)。而黄龙岛离风沙源的距离相对较远, 年降雨量又比较大, 雨水中的离子浓度比较低。千里岩雨水中 SiO_3^{2-} 是黄龙岛的 2.3 倍左右, PO_4^{3-} 是黄龙岛的 5.6 倍左右。

表 5-3 我国东部沿海雨水中硅和磷的浓度 ($\mu\text{mol L}^{-1}$)

地区	SiO_3^{2-}	PO_4^{3-}	参考文献
千里岩(黄海)	5.20	0.77	本文
黄龙岛(东海)	2.30	0.13	本文

表 5-4 不同区域雨水中 DON 平均浓度 ($\mu\text{mol L}^{-1}$) 和 DON/TDN(%)

时间	地点	区域	DON	DON/TDN	参考文献
2005-2007	西藏林芝	森林、高山	43	67	邵伟等, 2009
2009	武夷山	森林、高山	37	37	
2007	简阳市	农业种植区	128	58	
2007	成都	农业种植区	49	49	
2008-2009	固原市	草原	98	28	Zhang et al., 2012
2006-2009	大连	滨海城市	88	47	
2006-2009	青岛	滨海	70	27	
2009	福州	滨海	17	18	
2005-2008	东北旺	郊区	110	21	
2008	青山湖	郊区, 丘陵	--	25.8	倪婉敏等, 2012
2005-2006	南京	郊区	--	50.7	邓君俊等, 2009
2004-2005	黄海	近海	36.7	24.0	毕言峰, 2006
2004-2005	东海	近海	27.9	24.0	
1997-1999	Delaware, USA	沿海城市	4.20	--	Keene et al., 2002
1998	Hawaii, USA	大洋	2.80	--	Cornell et al., 2001
2003-2006	Mediterranean Basin	偏远海域	23.0	--	Violaki et al., 2010
1998-2001	Belgium	森林	25.0~40.7	--	Vandenbruwane et al., 2007
2000-2002	英国北部	远郊	31.0~35.0	--	Cape et al., 2004

雨水中 DON 的浓度和 DON/TDN 受降雨量和当地环境条件的影响比较大。由表 5-4 我们可以看出, 在西藏林芝地区 DON 的浓度相对于农业种植区和城市而言, 并不高, 但 DON/TDN 却是最高, 这可能是因为当地污染源非常少, 气溶胶中的无机氮浓度比较低。其次农业种植区的 DON 浓度和 DON/TDN 比较高, 这可能与肥料(有机和无机)的使用有关。城市的 DON 含量均较高, 但受人为活动影响大气中的 DIN 也相对较高, 所以 DON/TDN 的比例一般小于 30%。和国外陆地上的降水相比, 我国陆地上的雨水中的 DON 浓度普遍偏高。我国雨水中的有机氮平均占可溶性总氮的 28%, 这和国外的研究结果相似, 这其中的原因和发生机制还需要人们继续探讨 (Zhang et al., 2012)。

5.1.2 大气营养盐湿沉降通量

表 5-5 为不同区域的营养盐湿沉降通量的对比。由图可知, 东海和大亚湾的 DIN 湿沉

降通量相差不大。胶州湾的 DIN 沉降通量最小。黄海 SiO_3^{2-} 的沉降量和东海相差不大。珠江口氮的沉降通量和黄海千里岩的大致相同。

表 5-5 不同区域营养盐湿沉降通量 ($\text{mmol m}^{-2} \text{yr}^{-1}$)

时间	区域	NH_4^+	NO_3^-	SiO_3^{2-}	PO_4^{3-}	DIN	参考文献
2007	珠江口	40.8	30	--	--	70.8	王茜等, 2009
2008-2009	大亚湾	25.3	30	--	--	55.3	邹伟等, 2011
2009-2010	胶州湾	28.3	18.8	2.65	0.07	47.1	朱玉梅, 2011
2010-2011	东海	29.5	22.6	1.95	0.11	52.1	本文
2011	黄海	39.8	33.9	2.7	0.4	73.7	本文

5.2 不同区域大气干沉降的对比

5.2.1 大气干沉降中的营养盐浓度

从表 5-6 可以看出, 在三个站点中, 干沉降中的营养盐浓度均是伏龙山 > 千里岩 > 舟山。全球沙尘源主要分布在撒哈拉沙漠, 澳大利亚西部、阿拉伯半岛、拉丁美洲南部以及中亚地区, 其中亚洲的沙尘在 3 到 5 月有非常强烈的向东传输的过程, 可以影响到整个北太平洋地区 (罗淦和王自发, 2006)。伏龙山和千里岩位于亚洲地区的沙尘向太平洋输送的通道上, 受到陆源和海源的双重影响。但伏龙山位于青岛市市南区, 受人为活动的影响比较大, 千里岩位于距青岛 73 公里处的海域, 受的人为影响相对较少。舟山位于东海长江口处, 受到沙尘天气的影响相对较小。

表 5-6 不同区域干沉降中营养盐年平均浓度的对比 (nmol m^{-3})

地点	NH_4^+	$\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$	SiO_3^{2-}	PO_4^{3-}	DON	DOP	TPP	参考文献
伏龙山	267	179	0.95	0.95	123	0.26	4.42	朱玉梅, 2011
千里岩	152	129	0.53	0.49	105	0.58	2.14	本文
舟山	42.9	36.9	0.41	0.33	--	--	--	毕言锋, 2006

5.2.2 大气营养盐干沉降通量

我们将世界各地氮磷的大气干沉降通量汇总如表 5-7, 从表中可以看出, 和沙尘源的距离越近, 人类活动密集的地区, 大气氮、磷的沉降通量越高。青岛气溶胶中的 DIN 沉降通

量是美国科罗拉多高山冻园气溶胶中 DIN 沉降通量的 3 倍左右。张凯等 (2005) 通过对沙尘的来源和移动路径的分析, 发现来源于我国和蒙古国沙尘源区的沙尘暴有 30.9% 会影响到黄海气溶胶中营养盐的组成。我国近海是亚欧大陆的大气污染物及沙漠、干旱地区发生浮尘、扬沙、沙尘暴向西北太平洋输送的通道, 从黄海、东海至日本以南海域气溶胶中的地壳元素浓度逐渐减小 (刘毅等, 1999)。青岛和千里岩地理位置相近, 西北沙尘活动对两地的影响差别不大, 但青岛气溶胶中的氮磷高于千里岩, 这是因为青岛人口比较密集, 工农业发达, 人类活动对气溶胶的组成影响较大 (毕言锋, 2006)。而位于我国近海的千里岩岛上只有部分科研人员, 人为活动较少, 大气中的营养盐主要受陆源的远距离输送和海源的影响 (毕言锋, 2006)。

表 5-7 世界各地氮、磷大气干沉降通量对比 ($\text{gm}^{-2} \text{yr}^{-1}$)

地区	NH_4^+	NO_3^-	TN	TP	参考文献
青岛 (伏龙山)	0.71	0.95	2.31	0.087	朱玉梅, 2011
黄海西部 (千里岩)	0.40	0.68	1.65	0.063	本文
东海 (黄龙岛)	0.097	0.17	--	--	毕言锋, 2006
大亚湾	0.31	0.19	0.6	0.032	邹伟等, 2011
九龙江流域	0.10-0.30	0.076-0.17	--	0.34-0.76	陈能汪等, 2006
瑞典针叶林	0.22	0.27	--	--	Ferm et al., 1999
美国科罗拉多高山冻园	0.032	0.024	--	--	Rattray et al., 2001
美国切萨皮克湾	0.30-0.48	--	--	--	Sheeder et al., 2002
欧洲北海湾	0.088	0.086	0.17	--	Hertel et al., 2002

5.3 氮、磷大气干湿沉降总量对比

与世界各地氮、磷的大气干湿沉降总量对比如表 5-8, 我们可以发现, 黄海和东海大气氮沉降量均处于较高水平, 黄海西部大气无机氮沉降总量与我国内陆榆林相当, 东海大气无机氮沉降总量与洛川相当。珠江口横门氮、磷的大气干沉降总量都最高, 这是由于珠江三角洲工业比较发达, 大气污染比较严重。我国大部分地区大气中的 NH_4^+ 比 NO_3^- 的浓度高, 而国外一般的研究区域大气中 NH_4^+ 比 NO_3^- 的浓度低。大气中 $\text{NH}_4^+ / (\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-)$ 的比值与当地人类活动产生的大气排放物的组成有很大的关系。一般农业活动较多的地区 $\text{NH}_4^+ / (\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-)$ 的值较高, 工业比较发达的地区 $\text{NH}_4^+ / (\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-)$ 的值较低。Huang et al. (2013) 发现深圳地区在过去的二十年里, 雨水中 NO_3^- 的浓度有明显的上升的趋势, 而 NH_4^+ 却呈现相反的情况, 这可能与工业水平提高有关。所以国内外不同地区 $\text{NH}_4^+ / (\text{NO}_2^-$

+ NO_3^-) 的比值, 与工、农业在当地所占的比重有关。

从 1961 年到 2030 年间, 亚洲地区每年由人类活动每年产生的活性氮从 1961 年的 14.4 Tg N 急剧增加, 到 2030 年有可能达到 105 Tg N, 其中约 50% (1961 年) 到 27% (2030 年) 的活性氮可以经过反硝化生成 N_2 释放出来, 剩余的活性氮则参与整个生态系统中的氮循环 (Zheng et al., 2002)。由此看出, 亚洲地区产生的活性氮量增加是十分明显的, 这些氮增加有可能对海洋生态系统产生重要影响, 有关问题还需要人们继续探讨和研究。

5-8 世界各地氮、磷大气干湿沉降总量对比 ($\text{gm}^{-2} \text{yr}^{-1}$)

地区	NH_4^+	NO_3^-	TN	TP	参考文献
榆林	0.99	1.22	--	--	魏样等, 2010
洛川	0.77	0.92	--	--	魏样等, 2010
太湖	--	--	4.23	0.31	杨龙元等, 2007
黄海西部	0.96	1.02	--	--	本文
东海	0.80	0.61	--	--	毕言锋, 2006
大亚湾	0.66	0.62	1.35	0.11	邹伟等, 2011
横门	1.58	1.14	4.30	0.055	樊敏玲等, 2010
Barnegat Bay, USA	0.28	0.46	--	--	Gao et al., 2002
Tampa Bay Estuary, USA	0.42	0.31	--	--	Poor et al., 2001
Long Island Sound, USA	--	--	0.66	0.0037	Hu et al., 1998
North Sea	0.37	0.59	0.99	--	Herut et al., 1999

5.4 小结

不同区域雨水中 DIN 浓度变化趋势大体上呈现内陆>近海>大洋区。所以降水中的化学组成一方面与降雨量大小有关, 另一方面, 不同地理位置的大气悬浮物含量和气团运动轨迹不同, 也可能影响到降水的化学组成。千里岩雨水中 SiO_3^{2-} 是黄龙岛的 2.5 倍左右, PO_4^{3-} 是黄龙岛的 5.6 倍左右。

和沙尘源的距离越近, 人类活动越频繁的地区, 大气中氮和磷的沉降通量越高。我国北部沿海地区的氮磷沉降量相对高于我国南部沿海地区。黄龙岛采样点的氮干沉降量小于九龙江流域和大亚湾。

黄海和东海大气氮沉降量处于较高水平, 黄海西部大气无机氮沉降总量与我国内陆榆林相当, 东海大气无机氮沉降总量与洛川相当。我国大部分地区大气中的 NH_4^+ 比 NO_3^- 的浓度高, 国外的研究区域大气中 NH_4^+ 比 NO_3^- 的浓度低。国内外不同地区 $\text{NH}_4^+/\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$

的比值，与工农业在当地所占的比重有关。亚洲地区产生的活性氮量增加是十分明显的，这些氮增加有可能对海洋生态系统产生重要影响，有关问题还需要人们继续探讨和研究。

6 主要结论

本文对东海（黄龙岛）和黄海（千里岩）干湿沉降样品营养盐进行了研究，分析了我国东部沿海干湿沉降的不同来源以及营养盐的特点，并利用淋溶实验了解气溶胶溶解的动力学过程。估算了大气干湿沉降对东黄海生态系统的影响。以期使我们更深入的了解我国近海大气营养盐干湿沉降对海洋生态系统的影响。取得的主要结论如下：

对千里岩的干沉降样品分析表明，气溶胶样品中 TSP 浓度有明显的季节变化特征，春、冬两季浓度较高，秋季次之，夏季浓度最低，营养盐浓度也明显小于其他季节。通过陆源和海源气溶胶中营养盐浓度的对比也可以看出，气溶胶中营养盐的含量主要受自然源和人类活动的影响。

气溶胶淋溶实验表明，无论在陈化海水还是在 Milli-Q 水中，在 pH 为 7.8 条件下， $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 已经完全溶出，降低 pH 值对离子的溶解无影响。春季气溶胶中的 NH_4^+ 在 pH 为 7.8 条件下大部分溶出，降低 pH 至 2 时，有少量继续溶出，而冬季气溶胶样品中的 NH_4^+ 在 pH 为 7.8 时几乎完全溶出。 SiO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 在 pH 为 7.8 时有部分溶出，pH 为 5.5 时，继续溶出迹象不明显，当 pH 值降低至 2 时，离子会有明显的继续溶出。

千里岩以中性降水为主。千里岩营养盐浓度有明显的季节变化，春季浓度较高，夏、秋两季浓度较低。人类活动产生的大气排放物和自然界的沙尘暴对大气湿沉降中营养盐浓度有明显影响。

千里岩 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 、 NH_4^+ 、 SiO_3^{2-} 、和 PO_4^{3-} 的大气年总沉降通量分别为 83.1、68.0、3.07 和 $0.71 \text{ mmol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ 。大气干湿沉降每年向黄海输入的 NH_4^+ 、 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 、 SiO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 分别占大气沉降和河流输入总量的 87%、53%、3%、50%。

黄龙岛以较强酸性和弱酸性降水为主。黄龙岛雨水中的营养盐浓度为春、冬两季较高，夏、秋两季较低，雨水中的化学组分浓度受降雨量和空气中悬浮颗粒物的浓度的双重影响。不同方向的气团带来降水的 pH 和化学组成不同。两年湿沉降营养盐中 NH_4^+ 、 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 、 SiO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 年平均沉降通量分别为 29.5、22.6、1.95、 $0.11 \text{ mmol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ 。大气沉降每年向东海陆架海区（面积为 $5.5 \times 10^{11} \text{ m}^2$ ）输入的 $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ 、 NH_4^+ 、 SiO_3^{2-} 、和 PO_4^{3-} 分别为 $19.3 \times 10^{11} \text{ mol}$ 、 $20.0 \times 10^{11} \text{ mol}$ 、 $1.23 \times 10^{11} \text{ mol}$ 和 $0.17 \times 10^{11} \text{ mol}$ 。其中，DIN 和 SiO_3^{2-} 主要以湿沉降输入为主， PO_4^{3-} 以干沉降输入为主。

通过内陆和海域不同站点的大气湿沉降营养盐的对比发现，不同区域雨水中 DIN 浓度变化趋势大体上呈现内陆 > 近海 > 大洋区。和沙尘源的距离越近，人类密度越高的地区，

大气氮、磷的沉降通量越高，表明人类活动产生的大气排放物 and 自然界的沙尘暴对大气沉降中营养盐浓度有明显影响。我国大部分地区大气中的 NH_4^+ 比 NO_3^- 的浓度高，比较发达的国家的研究区域中大气的 NH_4^+ 比 NO_3^- 的浓度低。国内外不同地区气溶胶中 $\text{NH}_4^+ / (\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-)$ 的比值，与工农业在当地所占的比重有关。亚洲地区产生的活性氮量增加是十分明显的，这些氮增加有可能对海洋生态系统产生重要影响，有关问题还需要人们继续研究。

参考文献

- [1] Anderson K A, Downing J A. Dry and wet deposition atmospheric deposition of nitrogen phosphorus and silicon in an agricultural region. *Water, Air & Soil Pollution*, 2006, 176: 351-374
- [2] Avila A, Alarcon M. Relationship between precipitation chemistry and meteorological situations at a rural site in NE Spai. *Atmospheric Environment*, 1999, 33(11): 1663-1677
- [3] Baker A R, Weston K, Kelly S D, *et al.* Dry and wet deposition of nutrients from the tropical Atlantic atmosphere: links to primary productivity and nitrogen fixation. *Deep-Sea Research Part I*, 2007, 54(10): 1704-1720
- [4] Baumann R, Schlager H. Lagrangian modeling of transport and dispersion of air constituents. *Research Topics in Aerospace*, 2012, 2: 381-399
- [5] Bartoli G, Migon C, Losno R, *et al.* Atmospheric input of dissolved inorganic phosphorous and silicon to the coastal northwestern Mediterranean Sea Fluxes variability and possible impact on phytoplankton dynamics. *Deep-Sea Research Part I*, 2005, 52(11): 2005-2016
- [6] Calvo A I, Pont V, Olmo F J, *et al.* Air masses and weather types: a useful tool for characterizing precipitation chemistry and wet deposition. *Aerosol and Air Quality Research*, 2012, 12: 856-878
- [7] Carbo P, Krom M D, Homoky W B, *et al.* Impact of atmospheric deposition on N and P geochemistry in the southeastern Levantine basin. *Deep-Sea Research*, 2005, 52: 3041-3053
- [8] Cape J N, Anderson M, Rowland A P, *et al.* Organic nitrogen in precipitation across the United Kingdom. *Water, Air & Soil Pollution: Focus* 4, 2005, 4(6): 25-35
- [9] Chen Y, Street D, Golan A, *et al.* Estimates of atmospheric dry deposition and associated input of nutrients to Gulf of Aqaba seawater. *Journal of Geophysical Research*, 2007, 112, D04309, doi:10.1029/2006JG007858
- [10] Chen H Y, Chen L D. 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*, 2008, 113, D11303, doi:10.1029/2007JD009491
- [11] Chen N W, Hong H S, Huang Q J, *et al.* Atmospheric nitrogen deposition and its long-term dynamics in a southeast China coastal area. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92, 1663-1667
- [12] Chiapello I, Bergametti G, Chatenet B, *et al.* Origins of African dust transported over the northeastern tropical Atlantic. *Journal of Geophysical Research*, 1997, 102(12): 13701-13709

- [13] Chung C S, Hong G H, Kim S H, *et al.* Shore based observation on wet deposition of inorganic nutrients in the Korean Yellow Sea coast. *The Yellow Sea*, 1998, 4: 30-39
- [14] Chen C C, Gong G C, Shiah F K. Hypoxia in the East China Sea: One of the largest coastal low-oxygen areas in the world. *Marine Environmental Research*, 2007, 64(4): 399-408
- [15] Cornell S E, Rendell A, Jickells T. Atmospheric inputs of dissolved organic nitrogen to the oceans. *Nature*, 1995, 376, 243-246
- [16] Cornell S E, Jickells T D. Water-soluble organic nitrogen in atmosphere aerosol: a comparison of UV and persulfate oxidation methods. *Atmosphere Environment*, 1999, 33: 833-840
- [17] Cornell S E, Mace K A, Coeppicus S, *et al.* Organic nitrogen in Hawaii rain and aerosol. *Journal of Geophysical Research*, 2001, 106(D8): 7973-7978
- [18] Cornell S E, Jickells T D, Cape J N, *et al.* Organic nitrogen deposition on land and coastal environments a review of methods and data. *Atmospheric Environment*, 2003, 37: 2173-2191
- [19] Dentener F, Drevet J, Lamarque J F, *et al.* Nitrogen and sulfur deposition on regional and global scales: A multimodel evaluation. *Global Biogeochemical Cycles*, 2006, 20, GB4003, doi: 10.1029/2005GB002672
- [20] Delon C, Galy-Lacaux C, Adon M. Nitrogen compounds emission and deposition in West African ecosystems: comparison between wet and dry savanna. *Biogeosciences*, 2012, (9): 385-402
- [21] Duce R A, Liss P S, Merrill J T, *et al.* The atmospheric input of trace species to the world ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 1991, 5(3): 193-259
- [22] Duce R A, LaRoche J, Altieri K, *et al.* Impacts of Atmospheric Anthropogenic Nitrogen on the Open Ocean. *Science*, 2008, 320(5878): 893-897
- [23] Duarte C M, Dachs J, Llabrés P, *et al.* Aerosol inputs enhance new production in the subtropical northeast Atlantic. *Journal of Geophysical Research*, 2006, 111, G04006, doi:10.1029/2005JG000140
- [24] Dugdale R C, Goering J J. Uptake of new and regenerated forms of nitrogen in primary productivity. *Limnology and Oceanography*, 1967, 12(2): 196-206
- [25] Draxler R R. Meteorological factors of ozone predictability at Houston, Texas. *Air and Waste Management Association*, 2000, 50: 259-271
- [26] Draxler R R, Rolph G D. HYSPLIT Model access via NOAA ARL READY Website, <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>, NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD, 2003

- [27] Eyckmans K, Zhang J, Hoog J D, *et al.* Leaching of nutrients and trace metals from aerosol samples: a comparison between a re-circulation and an ultrasound system. *International Journal of Environment Analytical Chemistry*, 2001, 80(3): 227-243
- [28] Ferm M, Hultberg H. Dry deposition and internal circulation of nitrogen, sulphur and base cations to a coniferous forest. *Atmospheric Environment*, 1999, 33(27): 4427-4430
- [29] Galloway J N, Cowling E B. Reactive nitrogen and the world: 200 years of change. *Ambio*, 2002, 31: 64-71
- [30] Galloway J N. The global nitrogen cycle: past, present and future. *Science in China Series C: Life Sciences*, 2005, 48(Supplement 2): 669-678
- [31] Gao Y. Atmospheric nitrogen deposition to Barnegat Bay. *Atmospheric Environment*, 2002, 36: 5783-5794
- [32] Grasshoff K, Ehrhardt M, Kremling K. *Methods of Seawater Analysis*. Verlag Chemie Gmbh, Weinheim, 1983
- [33] Harrison R M, Grenfell J L, Peak J D, *et al.* Influence of air mass back trajectory upon nitrogen compound composition. *Atmospheric Environment*, 2000, 34(10), 1519-1527
- [34] Herut B, Krom M D, Pan G, *et al.* Atmospheric Input of Nitrogen and Phosphorus to the Southeast Mediterranean: Sources, Fluxes, and Possible Impact. *Limnology and Oceanography*, 1999, 44(70): 1681-1692
- [35] Hertel O, Skjæth C A, Frohn L M, *et al.* Assessment of the atmospheric nitrogen and sulphur inputs into the North Sea using a Lagrangian model. *Physics and Chemistry of the Earth*, 2002, 27(35): 1507-1515
- [36] Hu H L, Chen H M, Nikolaidis N P, *et al.* Estimation of Nutrient Atmospheric Deposition to LONG Island Sound. *Water Air and Soil Pollution*, 1998, 105: 521-538
- [37] Huang K, Zhuang G S, Xu C, *et al.* The chemical of the severe acidic precipitation in Shanghai, China. *Atmospheric Research*, 2008, 89(122): 149-160
- [38] Huang D L, Xu G Y, Peng P A, *et al.* Chemical composition and seasonal variation of acid deposition in Guangzhou, South China: Comparison with precipitation in other major Chinese cities. *Environment Pollution*, 2009, 157: 35-41
- [39] Huang Y L, Liu X X, Chen K. Wet deposition of nitrogen: 20 years measurement in Shenzhen City, China. *Environmental monitoring and assessment*, 2013, 185: 113-122
- [40] Jickells T D, An Z S, Andersen K K, *et al.* Global iron connections between desert dust, ocean

- p biogeochemistry and climate.
- Science*
- , 2005, 308(5718): 67-71
- [41] Jung J Y, Jang Y W, Arimoto R, *et al.* Atmospheric nitrogen deposition and its impact to Lake Sihwa in Korea from January 2004 to September 2005. *Geochemical Journal*, 2009, 43(5): 305-314
- [42] Jung J Y, Furutani H, Uematsu M. Atmospheric inorganic nitrogen in marine aerosol and precipitation and its deposition to the North and South Pacific Oceans. *Atmosphere Chemistry*, 2011, 68(2): 157-181
- [43] Kang J, Cho B C, Lee C B. Atmospheric transport of water soluble ions (NO_3^- , NH_4^+ and SO_4^{2-}) to the southern East Sea (Sea of Japan). *Science of the Total Environment*, 2010, 408(11): 2369-2377
- [44] Keene W C, Montag J A, Maben J R, *et al.* Organic nitrogen in precipitation over Eastern North America. *Atmospheric Environment*, 2002, 36: 4529-4540
- [45] Kim T, Lee K, Najjar R G, *et al.* Increasing N abundance in the Northwestern Pacific Ocean due to atmospheric nitrogen deposition. *Science*, 2011, 334(6055): 505-509
- [46] Krishnamurthy A, Moore K J, Mahowald N, *et al.* Impact of atmospheric nutrient inputs on marine biogeochemistry. *Journal of Geophysical Research*, 2010, 115, G01006, doi:10.1029/2009JG001115
- [47] Krupa S V. Sampling and physical chemical analysis of precipitation: A review. *Environment Pollution*, 2002, 120: 565-594
- [48] Kouvarakis G, Mihalopoulos N. On the importance of atmospheric inputs of inorganic nitrogen species on the productivity of the eastern Mediterranean Sea. *Global Biogeochemical Cycles*, 2001, 4, 805-817
- [49] Li D J, Dag D. Ocean pollution from land-based sources: East China Sea, China. *Ambio*, 2004, 33(1): 107-113
- [50] Liu S M, Zhang J, Chen S Z, *et al.* Inventory of nutrient compounds in the Yellow Sea. *Continental Shelf Research*, 2003, 23(11-13): 1161-1174
- [51] Liu S M, Hong G H, Zhang J, *et al.* Nutrient budgets for large Chinese estuaries. *Biogeosciences*, 2009, 6: 2245-2263
- [52] Liu X J, Ju X T, Zhang Y, *et al.* Nitrogen deposition in agroecosystem in the Beijing area. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 2006, 113: 370-377
- [53] Mahowald N M, Engelstaedter S, Luo C, *et al.* Atmospheric iron deposition: Global distribution, variability, and human perturbations. *Annual Review of Marine Science*, 2009, doi:10.1146/annurev.marine.010908.163727
- [54] Markaki Z, Oikonomou K, Kocak M, *et al.* Atmospheric deposition of inorganic phosphorous in the Levantine Basin, eastern Mediterranean: spatial and temporal variability and its role in seawater

- productivity. *Limnology Oceanography*, 2003, 48: 1557-1568
- [55] Markaki Z, Loye-Pilot M D, Violaki K, *et al.* Variability of atmospheric deposition of dissolved nitrogen and phosphorus in the Mediterranean and possible link to the anomalous seawater N/P ratio. *Marine Chemistry*, 2010, 120: 187-194
- [56] Martin J M, Meybeck M. Elemental mass-balance of material carried by major world river. *Marine Chemistry*, 1979, 7: 173-206
- [57] Meybeck M. Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world rivers. *American Journal Science*, 1982, 282: 401-450
- [58] Migon C, Sadroni V. Phosphorus in rainwater: Partiton, inputs and impact an the surface coastal ocean. *Limnology and Oceanography*, 1999, 44: 1160-1165
- [59] Neff J C, Holland E A, Dentener F J, *et al.* The origin composition and rates of organic nitrogen deposition: a missing piece of the nitrogen cycle? *Biogeochemistry*, 2002, 57/58: 99-136
- [60] Network Center for EANET, 2005. Data Report on the Acid Deposition in the East Asian Region, 2004
- [61] Okin G S, Mahowald N, Chadwick OA, *et al.* Impact of desert dust on the biogeochemistry of photosphorus in terrestrial ecosystems. *Global Biogeochemical Cycles*, 2004, 18, GB2005, dio:10.1029/2003GB002145
- [62] Ottley C J, Harrison R M. The spatial-distribution and particle-size of some inorganic nitrogen sulfur and chlorine species over the North-Sea. *Atmospheric Environment*, 1992, 26: 1689-1699
- [63] Paerl H W, Whitall D R. Anthropogenically-derive atmospheric nitrogen deposition marine eutrophication and harmful algal bloom expansion: is there a link? *Ambio*, 1999, 28: 307-311
- [64] Pan Y P, Wang Y S, Tang G Q, *et al.* Wet and dry deposition of atmospheric nitrogen at ten sites in Northern China. *Atmospheric Chemistry*, 2012, 12, 6515-6535
- [65] Park S U, Lee Y H. Spatial distribution of wet deposition of nitrogen in South Korea. *Atmospheric Environment*, 2002, 36: 619-628
- [66] Paytan A, Mclaughlin K. The Oceanic Phosphorus Cycle. *Chemical Reviews-Columbus*, 2007, 107: 563-576
- [67] Pryor S C, Sorensen L L. Dry deposition of reactive nitrogen to marine environments: recent advance and remaining uncertainties. *Marine Pollution Bulletin*, 2002, 44: 1336-1340
- [68] Peierls B, Paerl H W. Bioavailability of atmospheric organic nitrogen deposition to coastal phytoplankton. *Limnology and Oceanography*, 1997, 42: 1819-1823

- [69] Poor N, Pribble R, Greening H. Direct wet and dry deposition of ammonia, nitric acid, ammonium and nitrate to the Tampa Bay Estuary, FL, USA. *Atmospheric Environment*, 2001, 35: 3947-3955
- [70] Rattray G, Sievering H. Dry deposition of ammonia, nitric acid, ammonium, and nitrate to alpine tundra at Niwot Ridge, Colorado. *Atmospheric Environment*, 2001, 35(6): 1105-1109
- [71] Ridame C, Guieu C. Saharan input of phosphate to the oligotrophic water of the open western Mediterranean sea. *Limnology and Oceanography*, 2002, 47(3): 856-869
- [72] Roberts J M. The atmospheric chemistry organic nitrates. *Atmosphere Environment*, 1990, 24A: 243-287
- [73] Sakihama H, Ishiki M, Tokuyama A. Chemical characteristics of precipitation in Okinawa Island, Japan. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(10): 2320-2335
- [74] Segura S, Estelles V, Utrillas M P, *et al.* Proposal of a simple model for the characterization of aerosols in relation to the dominant air masses. *International Journal of Remote Sensing*, 2013, 34(9-10): 3625-3635
- [75] Sheeder S A, Lynch J A, Grimm J. Modeling atmospheric nitrogen deposition and transport in the Chesapeake Bay watershed. *Journal of Environmental Quality*, 2002, 31(40): 1194-1206
- [76] Stohl A. Computation, accuracy and applications of trajectories – a review and bibliography. *Atmospheric Environment*, 1998, 32(6), 947-966
- [77] Spokes L J, Jickells T D. Is the atmospheric really an important source of reactive nitrogen to coastal waters. *Continental Shelf Research*, 2005, 25: 2022-2035
- [78] Tréguer P, Nelson D M, Van Bennekorn A J, *et al.* The silica balance in the world ocean: A reestimate. *Science*, 1995, 268: 3785-3791
- [79] Van B N. Nitrogen cycle: Natural organic tendency. *Nature*, 2002, 415: 381-382
- [80] Vandenbruwane J, Neve S D, Qualls R G, *et al.* Optimization of dissolved organic nitrogen (DON) measurements in aqueous samples with high inorganic nitrogen concentrations. *Science of the Total Environment*, 2007, 386(1-3), 103-113
- [81] Vitouseck P M, Aber J D, Howarth R W, *et al.* Human alteration of the global nitrogen cycle: source and consequence. *Ecological Applications*, 1997, 7(3): 737-750
- [82] Whittall D, Hendrickson B, Paerl H. Importance of atmospherically deposited nitrogen to the annual nitrogen budget of the Neuse River estuary, North Carolina. *Environment International*, 2003, 29(2): 393-399

- [83] Wotawa G, Kroger H, Stohl A. Transport of ozone towards the Alps-result from trajectory analysis and photochemical model studies. *Atmospheric Environment*, 2000, 34: 1366-1377
- [84] Zekster L S, Loaicaiga H A. Groundwater fluxes in the global hydrologic cycle-past present and future. *Journal of Hydrology*, 1993, 144: 405-427
- [85] Zhang G S, Zhang J, Liu S M. Characterization of nutrients in the atmospheric wet and dry deposition observed at the two monitoring sites over Yellow Sea and East China Sea. *Atmospheric Chemistry*, 2007, 57: 41-57
- [86] Zhang J. Atmospheric wet deposition of nutrient elements: correlation with harmful biological blooms in northwest Pacific coastal zones. *Ambio*, 1994, 23(8): 464-468
- [87] Zhang J, Wu Y, Liu C L, *et al.* Major components of aerosols in North China: desert region and the Yellow Sea in the spring and summer of 1995 and 1996. *Journal of the atmospheric Science*, 2002, 59: 1515-1532
- [88] Zhang J, Zhang G S, Liu S M. Dissolved silicate in coastal marine rainwater: Comparison between the Yellow Sea and the East China Sea on the impact and potential link with primary production. *Journal of Geophysical Research*, 2005, 110, D16304, doi:10.1029/2004JD005411
- [89] Zhang J, Zhang G S, Bi Y F, *et al.* Nitrogen species in rainwater and aerosols of the Yellow and East China seas: Effects of the East Asian monsoon and anthropogenic emissions and relevance for the NW Pacific Ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 2011, 25, GB3020, doi:10.1029/2010GB003896
- [90] Zhang Y, Zheng L X, Liu X J, *et al.* Evidence for organic N deposition and its anthropogenic sources in China. *Atmospheric Environment*, 2008, 42, 1035-1041
- [91] Zhang Y, Song L, Liu X J, *et al.* Atmospheric organic deposition in China. *Atmospheric Environment*, 2012, 46, 195-204
- [92] Zheng X H, Fu C B, Xu X K, *et al.* The Asian Nitrogen Cycle Case Study. *Ambio*, 2002, 31(2): 79-87
- [93] Zou L, Chen H T, Zhang J. Experimental examination of the effects of atmospheric wet deposition on primary production in the Yellow Sea. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 2000, 249(1): 111-121
- [94] 艾东升, 郑祥民, 周立昊, 等. 近 2 年上海市夏季大气降水地球化学特征. *环境科学*, 2010, 31(9): 2002-2009
- [95] 毕言峰. 中国东部沿海的大气营养盐干湿沉降及其对海洋初级生产力的影响[硕士学位论文]. 2006, 中国海洋大学

- [96] 陈能汪, 洪华生, 肖健, 等. 九龙江流域大气氮干沉降. 生态学报, 2006, 26(8): 2602-2607
- [97] 陈能汪, 洪华生, 张洛平. 九龙江流域大气氮湿沉降研究. 环境科学, 2008, 29(1): 38-46
- [98] 邓君俊, 王体健, 李树, 等. 南京郊区大气氮化物浓度和氮沉降通量的研究. 气象科学, 2009, 29(1): 25-30
- [99] 邓伟, 刘荣华, 熊杰伟, 等. 当前国内酸雨研究进展. 气象环境科学, 2009, 32(1): 82-87
- [100] 段海霞, 赵建华, 李耀辉. 2011 年春季中国北方沙尘天气过程及其成因. 中国沙漠, 2013, 33(1): 179-186
- [101] 樊敏玲, 王雪梅, 王茜, 等. 珠江口横门大气氮、磷干湿沉降的初步研究. 热带海洋学报, 2010, 29(1): 51-56
- [102] 冯士筌, 李凤岐, 李少菁. 海洋科学导论. 高等教育出版社, 北京, 1999
- [103] 高会旺, 张英娟, 张凯. 大气污染物向海洋的输入及其生态生态环境效应. 地球科学进展, 2002, 17(3): 326-330
- [104] 国家海洋局. 2006 年中国海洋环境质量公报. 北京, 国家海洋局, 2007
- [105] 韩丽君, 朱玉梅, 刘素美, 等. 黄海千里岩岛大气湿沉降的营养盐研究. 中国环境科学, 2013
- [106] 胡敏, 张静, 吴志军. 北京降水化学组成特征及其对大气颗粒物的去除作用. 中国科学 B 辑, 2005, 35(2): 169-176
- [107] 黄美元, 植田洋匡, 刘帅仁. 中国和日本降水化学特性的分析比较. 大气科学, 1993, 17(1): 27-38
- [108] 霍文毅, 俞志明, 邹景忠, 等. 胶州湾中勒骨条藻赤潮与环境因子的关系. 海洋与湖沼, 2001, 32(3): 311-318
- [109] 乐群, 董谢琼, 马开玉. 西北太平洋台风活动和中国沿海登陆台风暴雨及大风的气候特征. 南京大学学报(自然科学), 2000, 36(6): 741-749
- [110] 李道季, 张经, 黄大吉, 等. 长江口外氧亏损. 中国科学 D 辑, 2002, 32(8): 686-694
- [111] 李明, 侯春梅, 张志强, 等. 地球系统科学中海洋研究: 未来 10 年海洋全球变化研究前景—IGBP 与 SCOR 提出建立新的“海洋计划”. 地球科学进展, 2004, 19(6): 918-920
- [112] 李佩佩, 张桂玲, 赵静, 等. 胶州湾及周边海域大气和海水中 N₂O 和 CH₄ 的分布及海气交换通量. 中国海洋大学学报. 2009, 39(4): 805-814
- [113] 林爱兰, 李春晖, 梁建茵. 热带海气相互作用对大气 BSISO 年际振荡的影响. 海洋学报, 2011, 33(4): 62-73
- [114] 林雨霏, 刘素美, 纪雷, 等. 黄海西部春、夏季湿沉降常量离子化学特征研究. 环境监测, 2005, 24(5): 617-619

- [115] 刘昌龄, 陈洪涛, 任宏波, 等. 黄海及东海海域大气湿沉降(降水)中的营养元素. 海洋环境科学, 2003, 22(3): 26-30
- [116] 刘清玉, 戴雪荧. 江西省水环境的非点源污染及其控制对策. 国土与自然资源研究, 2003, 4: 65-66
- [117] 刘毅, 周明煜. 中国东部海域大气气溶胶入海通量的研究. 海洋学报, 1999, 21(5): 38-45
- [118] 罗淦, 王自发. 全球环境大气输送模式(GEATM)的建立及其验证. 大气科学, 2006, 30(3): 504-51
- [119] 马琳, 杜建飞, 闫丽丽, 等. 崇明东滩湿地降水化学特征及来源解析. 中国环境科学, 2011, 31(11): 1768-1775
- [120] 马奇菊, 胡敏, 田旭东, 等. 青岛近岸海域二甲基硫排放和大气中二甲基硫浓度变化. 环境科学, 2004, 25: 20-24
- [121] 倪婉敏, 朱蕊, 张建英. 大气氮湿沉降对青山湖富营养化的影响. 环境化学, 2012, 31(5): 631-635
- [122] 牛文, 何凌燕. 深圳大气降水的化学组成特征. 环境科学, 2005, 35(2): 169-176
- [123] 邵伟, 张颖, 宋玲, 等. 西藏林芝大气有机氮沉降. 生态学报, 2009, 29(10): 5586-5597
- [124] 石金辉, 高会旺, 张经. 大气有机氮沉降及其对海洋生态系统的影响. 地球科学进展, 2006, 21(7): 721-726
- [125] 石金辉, 范得国, 韩静, 等. 青岛大气气溶胶中氨基化合物的分布特征. 环境科学, 2010, 31(11): 2547-2554
- [126] 石金辉, 韩静, 范得国, 等. 青岛大气气溶胶中水溶性有机氮对总氮的贡献. 环境科学, 2011, 32(1): 1-8
- [127] 宋玉芝, 秦伯强, 杨龙元, 等. 大气湿沉降向太湖水生生态系统输送氮的初步估算. 湖泊科学, 2005, 17(3): 226-230
- [128] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学. 北京: 高等教育出版社, 2006. 332-333
- [129] 王保栋, 战闰, 藏家业. 长江口及其邻近海域营养盐的分布特征和输送途径. 海洋学报, 2002, 24(1): 53-58
- [130] 王存忠, 牛生杰, 王兰宁. 中国 50a 来沙尘暴变化特征. 中国沙漠, 2010, 20(4): 933-939
- [131] 王明星. 大气化学(第二版). 北京: 气象出版社, 1999. 67-68
- [132] 王赞红, 李纪标. 石家庄市冬季降雪化学成分及其不溶颗粒形态特征. 河北师范大学学报(自然科学版), 2006, 30(2): 240-244
- [133] 王朝晖, 齐雨藻, 尹伊伟, 等. 1998 年春深圳湾环沟藻赤潮及其发生原因的探讨. 海洋科学, 2001, 25(5): 47-50

- [134] 王文兴. 中国酸雨成因研究. 中国环境科学, 1994, 14(5): 323-329
- [135] 王文兴, 刘红杰, 张婉华, 等. 我国东部沿海地区酸雨研究来源研究. 中国环境科学, 1997, 17(5): 387-392
- [136] 王文兴, 许鹏举. 中国大气降水化学研究进展. 化学进展, 2009, 21(2/3): 266-281
- [137] 王鹏祥, 孙兰东, 岳平, 等. 盐池地区沙尘暴期间风沙运动若干特征研究. 中国沙漠, 2007, 27(6): 1077-1099
- [138] 王茜, 王雪梅, 钟流举, 等. 珠江口无机氮湿沉降规律及大气输送的研究. 环境科学学报, 2009, 29(6): 1156-1163
- [139] 王小治, 尹微琴, 单玉华, 等. 太湖地区湿沉降中氮磷输入量—以常熟生态站为例. 应用生态学报, 2009, 20(10): 2487-2492
- [140] 王晓蓉. 环境化学 (第一版). 南京, 南京大学出版社, 1993. 64-65
- [141] 文雯, 孙晓燕, 郑珊, 等. 2011 年春、夏季黄、东海叶绿素 *a* 和初级生产力的时空变化特征. 海洋与湖沼, 2012, 43(3): 438-444
- [142] 魏样, 同延安, 段敏, 等. 陕北典型农区大气干湿氮沉降季节变化. 应用生态学报, 2010, 21(1): 255-259
- [143] 吴兑, 邓雪娇, 叶燕翔, 等. 岭南山地气溶胶物理化学特征研究. 高原气象, 2006, 25(5): 877-885
- [144] 肖红伟, 肖红云, 王燕丽. 贵阳大气降水化学特征及来源分析. 中国环境科学, 2010, 30(12): 1590-1596
- [145] 谢迎新, 张淑利, 冯伟, 等. 大气氮素沉降研究进展. 中国生态农业学报, 2010, 18(4): 897-904
- [146] 刑磊, 张正斌, 林彩, 等. 我国沙尘暴与赤潮的相关性研究. 中国海洋大学学报, 2004, 34(1): 245-252
- [147] 徐龙君, 兰劲涛. 重庆市酸雨规律分布及防治对策. 矿土安全与环保, 2005, 32(5): 16-19
- [148] 杨龙元, 秦伯强, 胡维平, 等. 太湖大气氮、磷营养元素干湿沉降率研究. 海洋与湖沼, 2007, 38(2): 104-110
- [149] 杨正先. 海洋大气 N 沉降通量研究进展. 海洋环境科学, 2008, 27(2): 160-164
- [150] 衣立, 张苏平, 殷玉奇. 2009 年黄海绿潮浒苔爆发与漂移的水文气象环境. 中国海洋大学学报, 2010, 40(10): 15-22
- [151] 余辉, 张璐璐, 燕姝雯, 等. 太湖氮磷营养盐大气湿沉降特征及入湖贡献率. 环境科学研究, 2011, 24(11): 1210-1219
- [152] 岳平, 牛生杰, 刘晓云. 浑善达克沙地春季沙尘暴期间沙尘启动及传输特性研究. 中国沙漠, 2008,

- 28(2): 227-230
- [153] 张凯, 高会旺, 张仁健, 等. 我国沙尘的来源移动途径及对东部海域的影响. 地球科学进展, 2005, 20(6): 627-636
- [154] 张传松, 王江涛, 朱德弟, 等. 2005 年春夏季东海赤潮过程中的营养盐作用初探. 海洋学报, 2008, 30(2): 153-159
- [155] 张国森. 大气的干、湿沉降以及对东、黄海海洋生态系统的影响: [硕士学位论文]. 2004, 中国海洋大学
- [156] 张小曳. 有关中国黄土高原黄土物质的源区及其输送方式的再评述. 第四纪研究, 2007, 27(2): 181-186
- [157] 张修峰. 上海地区大气氮湿沉降及其对湿地水环境的影响. 应用生态学报, 2006, 17(60): 1099-1102
- [158] 张学文. 气流对物质和能量输送量的垂直分布. 沙漠与绿洲气象, 2009, (3): 1-5
- [159] 张苏平, 刘应辰, 张广泉, 等. 基于遥感资料的 2008 年黄海绿潮浒苔水文气象条件分析. 中国海洋大学学报: 自然科学版, 2009, 39(5): 870-876
- [160] 赵卫红, 王江涛. 大气湿沉降对营养盐向长江口输入及水域富营养化的影响. 海洋环境科学, 2007, 26(3): 208-217
- [161] 赵艳霞, 侯青. 1993-2006 年中国区域酸雨变化特征及成因分析. 气象学报, 2008, 66(6): 1032-1042
- [162] 郑利霞, 刘学军, 张福锁. 大气有机氮沉降研究进展. 生态学报, 2007, 27(9): 3828-3834
- [163] 周名江, 朱明远. “我国近海有害赤潮发生的生态学、海洋学机制及预测防治” 研究进展. 地球科学进展, 2007, 21(7): 673-679
- [164] 周自江, 章国材. 中国北方的典型强沙尘暴事件 (1954~2002 年). 科学通报, 2003, 48(6): 1224-1228
- [165] 周福民, 邵可声, 胡敏. 广州大气气溶胶部分无机组分及相关气体逐时变化测量. 北京大学学报 (自然科学版), 2002, 38(2): 185-191
- [166] 周婕成, 史贵涛, 陈振楼, 等. 上海大气氮湿沉降的污染特征. 环境污染与防治, 2009, 31(110): 30-34
- [167] 邹伟, 王珩逾, 高建玲. N、P 通过大气干湿沉降方式向大亚湾输入量研究. 海洋环境科学, 2011, 30(6): 843-846
- [168] 朱玉梅. 东、黄海大气沉降中营养盐的研究: [硕士学位论文]. 2011, 中国海洋大学

致 谢

本论文是在尊敬的刘素美教授的悉心指导和帮助下完成的。导师严谨求实的治学态度和不断进取的科学态度和专研精神让我们钦佩万分。在跟随导师学习的这三年里，我受益匪浅，所学到的知识和做人准则让我终身受用。在此，谨对老师这三年来在学习和生活中给予的关心、帮助和敦促表示最衷心的感谢！

在这三年里，任景玲、张桂玲和张国玲老师也在学习和生活上给予了许多无私的帮助。论文中的样品由北海分局千里岩海洋监测站的工作人员和黄龙岛的江菊红大姐采集，在此感谢他们的辛勤劳动和热心合作。

感谢海洋生物地球化学实验室的宋国栋（大）、宋国栋（小）和江辉煌师兄，金杰、李瑞环、吴彬、宁晓燕和陈沛沛师姐在实验和写作上给予我的建议和指导；感谢同学康绪明在学习和生活上给予的鼓励；感谢宁志铭、董书航、徐昭萌、黄金师弟，王玲燕、徐文琦、张云燕、齐丽君师妹在学习和生活上的帮助。三年里我们朝夕相伴、互相关怀、情同家人。三年的时光悄然而逝，这里给我留下了太多的美好回忆。

特别感谢我的父母和兄嫂对我学业的支持和鼓励。

再次衷心祝愿我爱的和爱我的家人和朋友平安、健康、幸福、美满！

本论文的工作得到以下课题的资助：国家重点基础研究发展计划（973）项目（2011CB409802）；国家自然科学基金项目（40925017）。再次表示感谢！

个人简历

1986 年 5 月 27 日出生于河南省许昌县。

2006 年 9 月考入商丘师范学院化学系, 2010 年 7 月本科毕业并获得理学学士学位。

2010 年 9 月考入中国海洋大学化学化工学院海洋化学专业, 2013 年 6 月硕士毕业并获得理学硕士学位。

论文发表情况

韩丽君, 朱玉梅, 刘素美, 张经, 李瑞环. 黄海千里岩岛大气湿沉降营养盐的研究. 中国环境科学. 已接收.