

黄海千里岩岛大气湿沉降营养盐的研究

韩丽君¹,朱玉梅¹,刘素美^{1*},张 经²,李瑞环¹ (1.中国海洋大学化学化工学院,海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室,山东 青岛 266100; 2.华东师范大学河口海岸学国家重点实验室,上海 200062)

摘要: 于 2009~2010 年对黄海千里岩岛的雨水进行了收集,测定了其 pH 值、 NH_4^+ 、 $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ 、 SiO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 的含量,讨论了黄海西部湿沉降的酸雨状况、营养盐各组分浓度的变化特征、沉降通量以及对黄海初级生产力的贡献.结果表明,大气湿沉降中 58%的样品 $5.6 < \text{pH} < 7.0$,以中性降水为主.营养盐浓度有明显的季节变化,春、冬两季浓度较高,夏、秋两季浓度较低.对不同区域雨水中 $\text{DIN}(\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-)$ 浓度的对比和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,均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湿沉降有明显影响.大气干湿总沉降向黄海输入的 NH_4^+-N 、 $\text{DI}(\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-)$ 、 $\text{SiO}_3^{2-}-\text{Si}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 分别占大气沉降和河流输入总量的 87%、47%、3%、53%.强降雨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.

关键词: 营养盐; 湿沉降; 初级生产力; 气团后向轨迹分析; 黄海

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2013)07-1174-11

Nutrients of atmospheric wet deposition from the Qianliyan Island of the Yellow Sea. HAN Li-jun¹, ZHU Yu-mei¹, LIU Su-mei^{1*}, ZHANG Jing², LI Rui-huan¹ (1.Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2.State Key Laboratory of Estuarine and Coastal Research, East China Normal University, Shanghai 200062, China). *China Environmental Science*, 2013,33(7): 1174~1184

Abstract: Rainwater samples were collected at the Qianliyan Island of the Yellow Sea for the period of 2009-2010 and analysed for pH and nutrient concentrations (i.e. NH_4^+ , $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$, SiO_3^{2-} and PO_4^{3-}). The results showed that the pH values in 58% samples ranged from 5.6 to 7.0, dominated by neutral depositions. Concentrations of nutrients had seasonal variations, higher in spring and winter but relatively low in summer and autumn. Based on comparison of inorganic nitrogen concentrations in rainwater at different regions, the air-mass back-trajectory and annual variations, atmospheric wet depositions over the Yellow Sea were affected by the anthropogenic emissions as well as sand-dust storms. Furthermore, the historical overview of existing data indicated that atmospheric dry and wet depositions of NH_4^+-N , $\text{DI}(\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-)$, $\text{SiO}_3^{2-}-\text{Si}$ and $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ account for 87%, 47%, 3% and 53%, respectively, of total terrestrial (i.e. atmospheric depositions and riverine influx) input. Rainfall in this region can dramatically increase surface water nutrient level that enhance the primary productivity.

Key words: nutrients; wet deposition; primary productivity; air-mass back-trajectory analysis; Yellow Sea

河流是海洋物质的重要来源,但最近几十年的研究发现,大气沉降也是许多陆源污染物和营养物质从陆地输送到海洋的重要途径^[1-3].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^[4-6].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给日本海带来 10%的新生产力,在夏、秋两季可达到 25%^[7].雨水中的总无机氮(DIN)和 N/P 值较高,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^[8-9],而在地中海西北部通过大气湿沉降到海水中的无机磷已超过浮游植物生长所需^[10].大气干湿沉降给太平洋提供的无机氮为 $64\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$,其中有 66%~99%来自于湿沉降,这表明湿沉降在无机氮

收稿日期: 2012-11-20

基金项目: 国家“973”项目(2011CB409802);国家自然科学基金资助项目(40925017,41221004)

* 责任作者, 教授, sumeilu@ouc.edu.cn

的供应中起重要的作用^[11]。

本文通过分析 2009~2010 年在千里岩收集的雨水样品,再结合历史数据,讨论雨水中营养盐浓度与沉降通量的变化特征,对每一次降水事件进行后向轨迹模拟分析,判断不同的气团来源对降水组分的影响,并估算湿沉降对黄海初级生产力的贡献。

1 材料与方法

1.1 采样时间、地点和方法

千里岩岛位于黄海西北部(36°16'N,121°23'E),海拔 75m,现隶属于烟台海阳市.用洗净的树脂玻璃采雨器收集雨水样品后转移至聚乙烯瓶中,采雨器和聚乙烯瓶事先在实验室内用 1/5(V/V)的 HCl 浸泡 3d,然后依次用去离子水、Milli-Q 水冲洗,干燥后用洁净的塑料袋包好.采雨器安装在距离地面约 1.5m 的高处,只在降水之前打开,结束后立即取回.根据采集雨水样品的体积加入 0.4%(V/V)的氯仿,振荡混匀,于阴凉干燥处保存.同时记录好采样时的环境条件(风向、风速、降水量、大气压等).

样品取回实验室后,用 0.45μm 的醋酸纤维素膜(使用前先在 pH 2 的 HCl 中浸泡 24h,再用 Milli-Q 水冲洗至中性)过滤后,测定 pH 值,用荷兰 SKALAR SAN^{plus} 营养盐自动分析仪测定 NH₄⁺、NO₃⁻ + NO₂⁻、SiO₃²⁻,用磷钼蓝法手工测定 PO₄³⁻.营养盐测定的精密度和检出限如表 1 所示.

表 1 营养盐测定的精密度、检出限
Table 1 The accuracy and detection limit of nutrients determination

离子	方法	精密度(%)	检出限(μmol/L)
NH ₄ ⁺	靛酚蓝法	1.10	0.20
NO ₃ ⁻ + NO ₂ ⁻	Cd-Cu 还原法	1.10	0.12
PO ₄ ³⁻	磷钼蓝法	1.20	0.01
SiO ₃ ²⁻	硅钼蓝法	1.20	0.09

1.2 数据处理

雨水中营养盐的平均浓度(C_{VWM})是指其降水量的加权平均值,计算公式如下:

$$C_{VWM} = \sum_{i=1}^n C_i \times Q_i / \sum_{i=1}^n Q_i$$
 (1)

其中:n 为一定时间段内降水的次数,C 为营养盐的浓度(μmol/L),Q 为降水量(mm),pH 值的平均值根据 H⁺的加权平均浓度计算.

湿沉降通量(F_w)计算公式为:

$$F_w = \sum_{i=1}^n C_i \times Q_i$$
 (2)

1.3 后向运动轨迹模拟

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.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^[12-13].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)对每次降水事件进行后推气流轨迹模拟^[14].通过网站 http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php 在线运行.

2 结果与讨论

2.1 降雨量和 pH 值

2009 年 3 月至 2010 年 12 月,在千里岩岛共收集到 53 个雨水样品(降雨量小于 1mm 的未收集,一天连续下几次雨的合并为一次降雨).全部样品对应的降雨量为 1167.4mm,约占整个观测期实际降雨总量的 90%.降雨主要集中在夏季,占全年降雨量的 59%,冬季降雨量最少,只占 3%,2009 年的 12 月和 2010 年的 1 月、11 月和 12 月降雨量很少,未收集到降雨.雨水样品的 pH 值在 3.70~7.08 之间,加权平均值为 5.86.根据酸雨强度划分标准^[15],其中 pH<4.0(强酸性的降水)占 10%,4<pH<4.5(较强酸性的降水)占 15%,4.5<pH<5.6(弱酸性的降水)占 13%,5.6<pH<7.0(中性的降水)占 58%,pH>7.0(碱性的降水)占 4%.由此可知千里岩岛以中性降水为主.由图 1 可见,pH 值和降雨量没有明显的相关性(R²=0.0049).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

及沙尘来源将决定降水的酸度^[16].林雨霏等^[17]认为陆源的 Ca^{2+} 和海源的 Mg^{2+} 是千里岩岛春、夏季降水酸度的主要中和因素, NH_4^+ 的作用并不明显.2 年中雨水 pH 的最低值均出现在夏季(2009 年 8 月 7 日和 2010 年 7 月 10 日)而不是西北季风盛行、燃煤量较多的冬季,一方面可能是受来自朝鲜半岛和日本的气团的影响,雨水中的碱性组分相对较低;另一方面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^[18].也有研究表明,因为大气悬浮物的化学成分与酸雨的关系尤为复杂,所以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^[19-20].

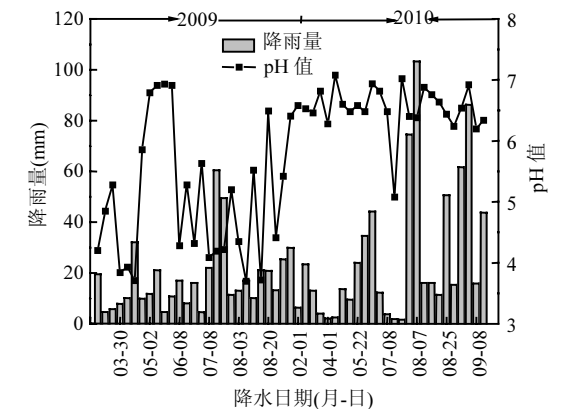


图 1 2009~2010 年黄海降雨量和降雨 pH 值随时间的变化

Fig.1 Rainfall and the pH values of the precipitation in 2009~2010

2.2 营养盐浓度变化特征

千里岩岛雨水中 $\text{DIN}(\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-)$ 的浓度范围为 $1.95\sim436\mu\text{mol/L}$,其中 NH_4^+ 占 55%, $(\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-)$ 占 45% 左右.雨水中 SiO_3^{2-} 和

PO_4^{3-} 的浓度分别在 $0.75\sim95.58,0.01\sim9.08\mu\text{mol/L}$ 之间.当降雨量大于 40mm 时,雨水中 DIN 的浓度相对较低($1.95\sim70\mu\text{mol/L}$),而当降雨量小于 10mm 时,雨水中的营养盐浓度均较高.对雨水的 pH 值、降雨量和营养盐各组分进行相关性分析如表 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 $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ 相关性明显,可能是同一来源.

从图 2 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,在降雨量最大的 8 月,雨水中营养盐平均浓度均比较低. $\text{NH}_4^+、\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ 的月平均浓度变化趋势相似,在 5 月和 6 月出现最大值,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、4 月份出现浓度较大值,7、8、9 月份出现浓度较小值. PO_4^{3-} 全年浓度较低,在 2、5、11 月出现较大值.

从图 3 可见,在 2009 和 2010 年之间, $\text{NH}_4^+、\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ 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.降水中 NH_4^+ 的浓度较高,主要来自于工业生产排放的废弃物、农业生产使用的氮肥和动物排泄物的挥发等^[21]. $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ 主要来源于化石燃料的燃烧^[22].如果样品中有充足的 O_2 和 O_3 , NH_4^+ 会被氧化成硝酸盐和亚硝酸盐^[23]. SiO_3^{2-} 在调查期间均是春季的平均浓度最高. PO_4^{3-} 在 2009 年秋、冬季的平均浓度比春、夏季的高,而在 2010 年春、冬两季的浓度相对较高,夏、秋两季较低. PO_4^{3-} 在 2010 年各季节的平均浓度均比 2009 年的高,年平均浓度是 2009 年的 4 倍左右.大气中的磷来源较少,主要以颗粒态存在,矿物沙尘是大气中磷的主要来源^[24-25].

表 2 雨水的 pH 值、降雨量和营养盐组分的相关性分析

Table 2 Pearson correlation coefficients (r) for pH, rainfall and nutrient concentrations

项目	pH 值	降雨量	NH_4^+	$\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$	SiO_3^{2-}	PO_4^{3-}
pH 值	1.0000					
降雨量	0.0675	1.0000				
NH_4^+	0.1137	-0.4713	1.0000			
$\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$	0.1657	-0.4970	0.8530	1.0000		
SiO_3^{2-}	-0.1048	-0.3041	0.0884	0.2325	1.0000	
PO_4^{3-}	0.1963	0.1781	0.0101	-0.1737	-0.1705	1.0000

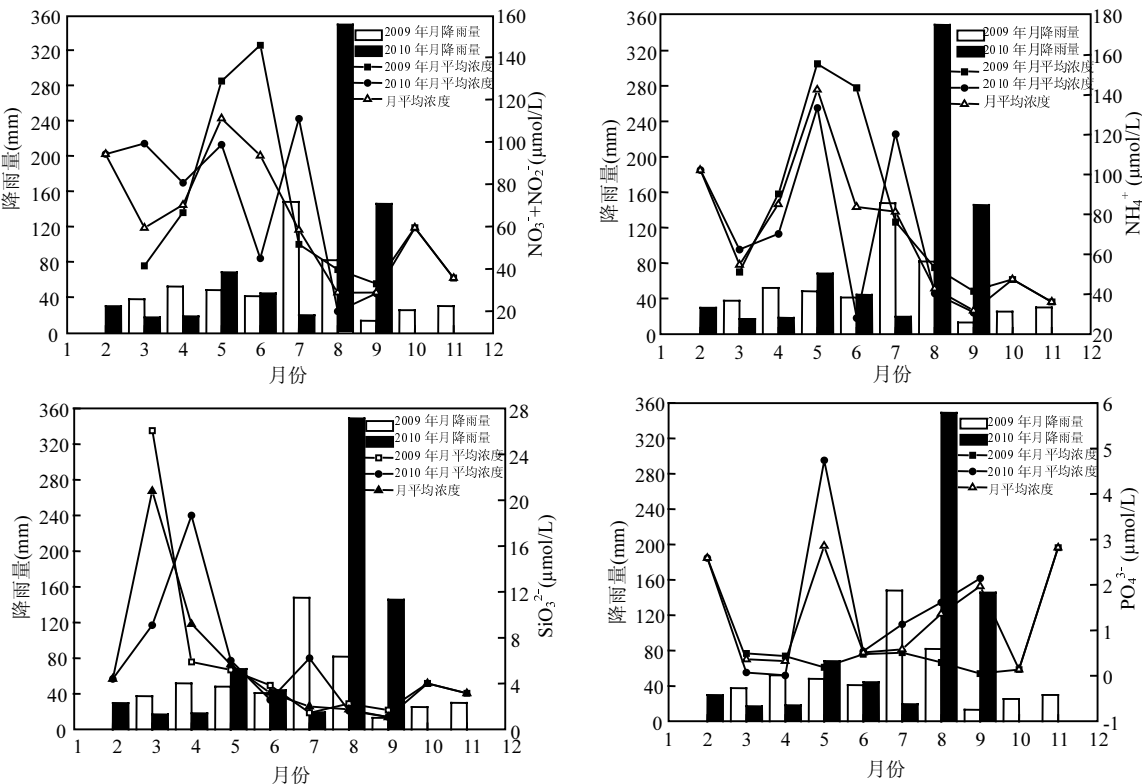


图 2 营养盐月平均浓度变化

Fig.2 Monthly average concentrations of nutrients

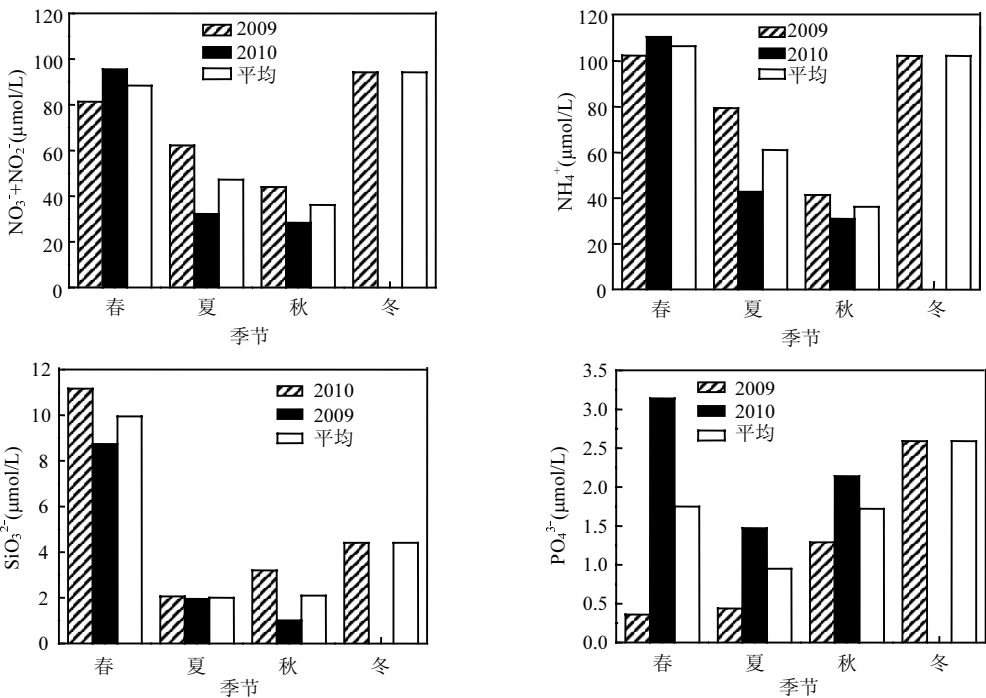


图 3 营养盐浓度的季节变化

Fig.3 Seasonal average concentrations of nutrients

总体而言,千里岩岛春、冬两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.

2.3 不同区域雨水中无机氮的对比

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^[26].为具体了解氮沉降地域分布特征,选择了 11 个不同站点的雨水进行分析.表 3 是千里岩和其他区域雨水中营养盐平均浓度的比较.从表 3 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.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^[27].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 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 主要来源于农业活动(养殖活动和施肥)和工业排放, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 主要来源于汽车尾气和核电厂^[28],而位于我国近海的千里岩岛上除部分科研人员外,没有常住居民,因此基本没有本地污染,大气中的营养盐主要来自于陆地和海洋的物质输送^[29].通过对我国沙尘的来源和移动路径的分析,发现源自我国西北地区和蒙古国南部的沙尘暴有 30.9%会影响到黄海^[30].而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^[31].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^[32].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^[11].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^[27].

表 3 不同区域雨水中无机氮平均浓度的对比
Table 3 Comparison of the average concentrations of inorganic nitrogen in rainwater at different regions

区域	地点	年份	平均浓度($\mu\text{mol/L}$)	
			NH_4^+	NO_3^-
内陆	太湖 ^[33]	2009~2010	85.11	72.10
	北京 ^[34]	2005	288.9	173.1
	深圳 ^[35]	2004	48.20	63.60
中国近海	黄海(本文)	2009~2010	64.24	52.42
	东海 ^[36]	2009~2010	33.40	24.30
	珠江口 ^[37]	2006~2007	58.57	37.14
韩国沿海	安山 ^[38]	2004~2005	51.00	23.00
	济州岛 ^[39]	2004	36.00	24.80
日本沿海	北海道 ^[39]	2004	17.10	11.60
	冲绳 ^[40]	2003~2005	9.52	7.01
大洋	太平洋 ^[11]	2008~2009	1.70~15.0	0.16~18.0

注:由于雨水中 NO_2^- 浓度较小,在本表中不予考虑

2.4 气团后向轨迹分析

对干沉降而言,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^[41].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^[8].不少研究表明,陆地来源的气团会导致高氮沉降^[42-44].大气输送过程决定了气团的来源路径,一般研究认为,最大水汽输送量出现在距离地面 2km 高度附近^[45].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 1500m,后向延伸 72h 得出气团后向运行轨迹.部分气团后向运行轨迹模拟见图 4.通过对调查期间所有降水气团的后向轨迹分析,发现影响千里岩降水的气团大致可以分为 4 类(图 5):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.B 类气团来自东北、韩国、日本或华中地区.C 类气

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 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,约占总降水次数的 34%,这类气团一般源于 3000m 以上的高空,经由亚欧地区的沙漠、戈壁滩或西伯利亚地区的长距离输送,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,雨水 pH 值加权平均值为 6.21,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较高^[46-47].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,降雨量最少.此类气团影响的降水中 NO_3^-

+ NO_2^- 和 DSi 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.此类降水的酸性较强,pH 值加权平均值为 4.80,这主要是由于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^[19,48-49].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出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^[11].

表 4 不同气团来源的降水的化学组成
Table 4 Chemical component of different back-trajectory sources

类别	次数	pH 值	降雨量 (mm)	NH_4^+ ($\mu\text{mol/L}$)	$\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ ($\mu\text{mol/L}$)	SiO_3^{2-} ($\mu\text{mol/L}$)	PO_4^{3-} ($\mu\text{mol/L}$)
A	18	6.21±0.85	289.8	85.69±51.25	77.33±64.79	5.34±10.10	1.38±1.14
B	7	5.81±0.91	82.30	67.55±49.32	86.04±90.07	13.12±31.98	4.42±3.57
C	14	4.80±1.23	276.0	97.06±54.65	77.29±83.40	3.55±7.19	0.69±0.96
D	12	6.23±1.21	519.3	29.55±15.02	21.08±10.69	1.33±0.69	1.20±1.17

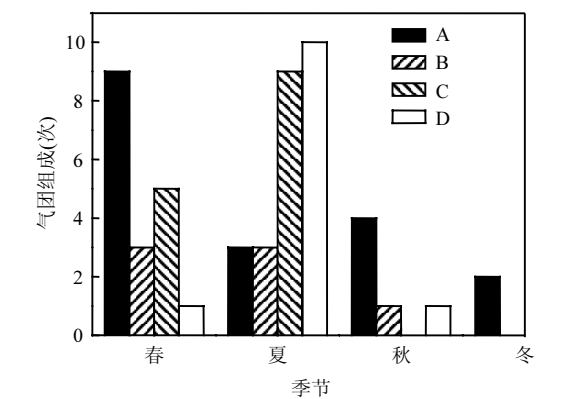


图 5 气团后向轨迹类型和季节变化
Fig.5 Air mass trajectories types and seasonal average

总的来说,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.

2.5 历年湿沉降营养盐平均浓度变化特征

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^[50-52].根据实验室历年 观测结果统计黄海西部 2000~2010 年间(2006~ 2008 年数据缺失)营养盐平均浓度的变化特征 (图 6)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^[53-54].2001 年和 2002 年 DIN 和 NH_4^+ 浓度均较高,之后有所下降.Bartoli 等^[10]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 2~5 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^[6,21-22].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.

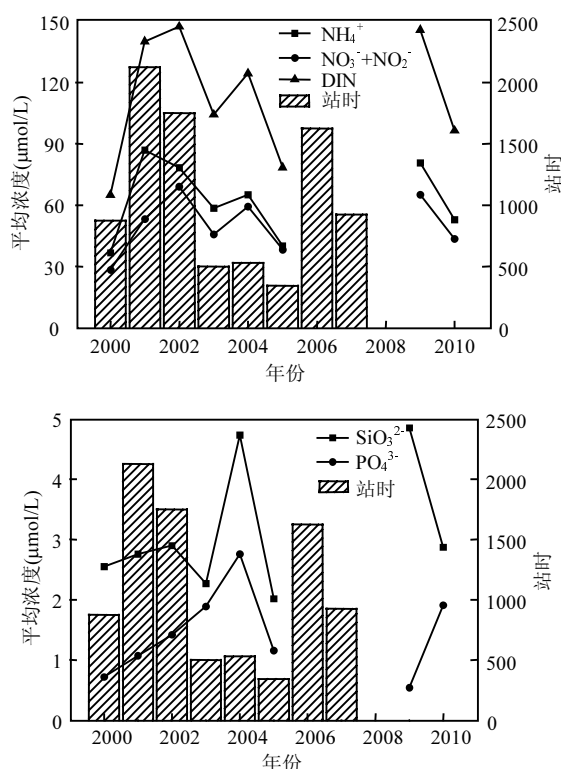


图6 2000~2010年黄海湿沉降营养盐年平均浓度和沙尘暴站时的变化趋势

Fig.6 Annual average concentrations of wet deposition nutrients in the west of Yellow sea and station-hours changes of sand-dust in China during 2000~2010

沙尘暴站时数据由王存忠等^[54]文中的图2估算.以站时来度量一段时间内全国发生的沙尘暴,1个站发生沙尘暴1h为1个站时,站时的多少可以表征出沙尘暴的频次、持续时间和范围^[54]

2.6 大气湿沉降对黄海生态系统的影响

黄海东、西部面积分别为 193.3×10^9 , $186.70 \times 10^9 \text{m}^2$.东、西部湿沉降数据分别采用 Chung 等^[55]和本文结果,因干沉降数据较少,仅以千里岩数据代表黄海^[36],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5可以看出,湿沉降中除 $\text{DI}(\text{NO}_3^-$

+ $\text{NO}_2^-)$ 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.大气干湿总沉降每年向黄海输入的 NH_4^+-N 、 $\text{DI}(\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-)$ 、 $\text{SiO}_3^{2-}-\text{Si}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 分别占大气沉降和河流输入总量的 87%、47%、3%、53%.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表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^[56-58].黄海表层海水 DIN/DIP 范围为 6~24,黄海湿沉降中 N/P 平均值约为 83,远高于 Redfield(N/P)和表层海水的 N/P^[59].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,缓解浮游植物的 N 限制.新生产力是由真光层外输入的营养盐支持的那部分初级生产力,可以根据 Redfield 比值 ($\text{C/N}=106/16$)计算^[60].本研究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.例如在 2010 年 5 月 30 日,千里岩岛一天内降雨 34.6mm,假设湿沉降中的 DIN 可以被浮游植物完全吸收,那么雨水中 DIN 带来的新生产力为 $687 \text{mgC}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$.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^[61-62].也有不少的监测结果发现一些赤潮发生前伴有强降雨过程^[63-64].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,24h 后叶绿素的含量增加了 2.6 倍,表明雨水对浮游植物生长的刺激作用十分明显^[65].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^[66]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^[67]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 15d 左右,是 2009 年绿潮浒苔爆发比 2008 年晚 15d 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意义.

表 5 大气沉降和河流营养盐向黄海的输入量
($\times 10^9$ mol/a)
Table 5 Nutrient discharges($\times 10^9$ mol/a) from atmosphere
and river to the Yellow Sea

项目		NH_4^+-N	$\text{DI}(\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-)$	$\text{SiO}_3^{2-}-\text{Si}$	$\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$
湿沉降	东部 ^[55]	12.20	4.40	0.14	0.11
	西部	7.00	5.70	0.40	0.15
干沉降 ^[68]		10.10	13.30	0.12	0.09
总沉降		29.30	23.40	0.66	0.35
河流输入 ^[59,69]	淮河	0.43	2.10	1.00	0.10
	鸭绿江	0.30	11.70	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	0.07	0.03	0.017
	长江	0.48	9.14	13.30	0.11
	其他	0.07	0.42	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(2009~2010)采集的数据代表,干沉降数据较少,仅以千里岩(2009~2010)调查结果代表黄海,为未发表数据,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)。黄海的年沉降量(Q)计算公式为: $Q=F_d+S$, S 为黄海的面积。河流输入量来源于Liu等,2003,2009文中,河流包括鸭绿江、淮河、长江(向黄海注入量占总河口输入量的14.1%)和韩国南部的汉河、keum、Yeongsan,以及其它一些小河流等

3 结论

3.1 在调查期间,千里岩岛年均降雨量为 583.7mm,降雨主要集中在夏季,占全年降雨量的 59%,冬季降雨量最少,只占 3%。雨水样品的 pH 值在 3.70~7.08 之间,加权平均值为 5.86,以中性降水为主。

3.2 千里岩雨水中总无机氮浓度范围为 1.95~436 $\mu\text{mol}/\text{L}$,其中 NH_4^+ 占 55%, $(\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-)$ 占 45%左右。 SiO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 的浓度分别在 0.75~95.58、0.01~9.08 $\mu\text{mol}/\text{L}$ 之间。降水中营养盐各组分的浓度有明显的季节性,营养盐平均浓度在春、冬两季较高,夏、秋两季较低。

3.3 对不同区域雨水中总无机氮浓度的对比和本文调查期间降水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,均表明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。

3.4 大气干湿沉降每年向黄海输入的 NH_4^+-N 、 $\text{DI}(\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-)$ 、 $\text{SiO}_3^{2-}-\text{Si}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 分别占总陆源(大气沉降和河流)输入量的 87%、47%、3%、53%。强降雨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。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。

参考文献:

[1] 高会旺,张英娟,张 凯.大气污染物向海洋的输入及其生态环境效应 [J]. 地球科学进展, 2002,17(3):326-330.

[2] Duce R A, Liss P S, Merrill J T, et al. The atmospheric input of trace species to the world ocean [J]. Global Biogeochemical Cycles, 1991,5(3):193-259.

[3] Duce R A, LaRoche J, Altieri K, et al. Impacts of Atmospheric Anthropogenic Nitrogen on the Open Ocean [J]. Science, 2008, 320(5878):893-897.

[4] Asman W A H, Sutton M A, Schjorring J K. Ammonia: emission, atmospheric transport and deposition [J]. New Phytologist, 1998, 139(1):27-48.

[5] Galloway J N. The global nitrogen cycle: past, present and future [J]. Science in China Series C: Life Sciences, 2005, 48 (Supplement 2):669-677.

[6] 谢迎新,张淑利,冯 伟,等.大气氮素沉降研究进展 [J]. 中国生态农业学报, 2010,18(4):897-904.

[7] 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) [J]. Science of the Total Environment, 2010, 408(11):2369-2377.

[8] 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 [J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 2007(1),57:41-57.

[9] 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 [J]. Deep Sea Research Part I, 2007,54(10):1704-1720.

[10] Bartoli G, Migon C, Losno R, et al. Atmospheric input of dissolved inorganic phosphorus and silicon to the coastal northwestern Mediterranean Sea Fluxes variability and possible impact on phytoplankton dynamics [J]. Deep Sea Research Part I, 2005,52(11):2005-2016.

[11] 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 [J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 2011,68(2):157-181.

- [12] 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 [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2012,12: 856-878.
- [13] Segura S, Estellés V, Utrillas M P, et al. Proposal of a simple model for the characterization of aerosols in relation to the dominant air masses [J]. *International Journal of Remote Sensing*, 2013,34(9/10):3625-3635.
- [14] Draxler R R, Rolph G D. HYSPLIT Model access via NOAA ARL READY Website, http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php [Z]. NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD, 2010.
- [15] 中国气象局. 酸雨观测业务规范 [M]. 北京: 气象出版社, 2005.
- [16] 王文兴, 许鹏举. 中国大气降水化学研究进展 [J]. *化学进展*, 2009,21(2/3):266-281.
- [17] 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 [J]. *环境化学*, 2005,24(5):617-619.
- [18] 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 [J]. *环境科学*, 2004,25:20-24.
- [19] 邓伟, 刘荣花, 熊杰伟, 等. 当前国内酸雨研究进展 [J]. *气象环境科学*, 2009,32(1):82-87.
- [20] 王文兴. 中国酸雨成因研究 [J]. *中国环境科学*, 1994,14(5): 323-329.
- [21] Whittall D, Hendrickson B, Paerl H. Importance of atmospherically deposited nitrogen to the annual nitrogen budget of the Neuse River estuary, North Carolina [J]. *Environment International*, 2003,29(2):393-399.
- [22] 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 [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2008,113,D11303,doi:10.1029/2007JD009491.
- [23] 王明星. 大气化学(第二版) [M]. 北京: 气象出版社, 1999:67-68.
- [24] Ridame C, Guieu C. Saharan input of phosphate to the oligotrophic water of the open western Mediterranean sea [J]. *Limnology and Oceanography*, 2002, 47(3):856-869.
- [25] Anderson L D, Faul K L, Paytan A. Phosphorus associations in aerosols: What can they tell us about P bioavailability? [J]. *Marine Chemistry*, 2010, 120(1-4):44-56.
- [26] Kim T-W, Lee K, Najjar R G, et al. Increasing N abundance in the Northwestern Pacific Ocean due to atmospheric nitrogen deposition [J]. *Science*, 2011,334(6055):505-509.
- [27] 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 [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2011, 25, GB3020, doi: 10.1029/2010GB003896.
- [28] 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 [J]. *湖泊科学*, 2005,17(3):226-230.
- [29] 毕言峰. 中国东部沿海的大气营养盐干、湿沉降及其对海洋初级生产力的影响 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2006.
- [30] 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 [J]. *地球科学进展*, 2005,20(6):627-636.
- [31] 刘毅, 周明煜. 中国东部海域大气气溶胶入海通量的研究 [J]. *海洋学报*, 1999,21(5):38-45.
- [32] 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 [J]. *大气科学*, 1993,17(1):27-38.
- [33] 余辉, 张璐璐, 燕姝雯, 等. 太湖氮磷营养盐大气湿沉降特征及入湖贡献率 [J]. *环境科学研究*, 2011,24(11):1210-1219.
- [34] 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 [J]. *中国科学 B 辑*, 2005,35(2):169-176.
- [35] 牛彧文, 何凌燕, 胡敏. 深圳大气降水的化学组成特征 [J]. *环境科学*, 2008,29(4):1014-1019.
- [36] 朱玉梅, 刘素美. 东海大气湿沉降中营养盐的研究 [J]. *环境科学*, 2011,32(9):2724-2731.
- [37] 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 [J]. *热带海洋学报*, 2010,29(1):51-56.
- [38] 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 [J]. *Geochemical Journal*, 2009, 43(5):305-314.
- [39] Network Center for EANET. Data Report on the Acid Deposition in the East Asian Region 2004 [Z]. Niigata: Network Center for EANET, 2005.
- [40] Sakihama H, Ishiki M, Tokuyama A. Chemical characteristics of precipitation in Okinawa Island, Japan [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(10):2320-2335.
- [41] 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 [J]. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 2002,59(9): 1515-1532.
- [42] Avila A, Alarcón M. Relationship between precipitation chemistry and meteorological situations at a rural site in NE Spain [J]. *Atmospheric Environment*, 1999,33(11):1663-1677.
- [43] Harrison R M, Grenfell J L, Peak J D, et al. Influence of air mass back trajectory upon nitrogen compound composition [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34(10):1519-1527.
- [44] 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 [J]. *环境科学学报*, 2009,29(6):1156-1163.
- [45] 张学文. 气流对物质和能量输送量的垂直分布 [J]. *沙漠与绿洲气象*, 2009,3(2):1-5.
- [46] 肖红伟, 肖化云, 王燕丽. 贵阳大气降水化学特征及来源分析 [J]. *中国环境科学*, 2010,30(12):1590-1596.
- [47] 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 [J]. 中国环境科学, 2011,31(11):1768-1775.
- [48] 吴 兑,邓雪娇,叶燕翔,等.岭南山地气溶胶物理化学特征研究 [J]. 高原气象, 2006,25(5):877-885.
- [49] 樊 琦,范绍佳,钟流举,等.华南地区典型酸雨过程气象条件的数值模拟 [J]. 中国环境科学, 2008,28(3):279-383.
- [50] Jickells T D, An Z S, Andersen K K, et al. Global iron connections between desert dust, ocean biogeochemistry and climate [J]. Science, 2005,308(5718):67-71.
- [51] 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 [J]. 中国沙漠, 2007,27(6):1077-1079.
- [52] 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 [J]. 中国沙漠, 2008,28(2):227-230.
- [53] 周自江,章国材.中国北方的典型强沙尘暴事件(1954~2002) [J]. 科学通报, 2003,48(11):1224-1228.
- [54] 王存忠,牛生杰,王兰宁.中国 50a 来沙尘暴变化特征 [J]. 中国沙漠, 2010,30(4):933-939.
- [55] 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 [J]. The Yellow Sea, 1998,4:30-39.
- [56] 刘清玉,戴雪荣.江西省水环境的非点源污染及其控制对策 [J]. 国土与自然资源研究, 2003,4:65-66.
- [57] 李旭东,李广贺,张 旭,等.沸石床处理农田暴雨径流氮磷中试研究 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2003,4(9):22-26.
- [58] 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 [J]. 海洋环境科学, 2007,26(3):208-217.
- [59] Liu S M, Zhang J, Chen S Z, et al. Inventory of nutrient compounds in the Yellow Sea [J]. Continental Shelf Research, 2003,23(11-13):1161-1174.
- [60] Dugdale R C, Goering J J. Uptake of new and regenerated forms of nitrogen in primary productivity [J]. Limnology and Oceanography, 1967, 12(2): 196-206.
- [61] 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 [J]. 地球科学进展, 2006,21(7):673-679.
- [62] 曹 婧,张传松,王江涛.2006 年春季东海近海海域赤潮高发区溶解态营养盐的时空分布 [J]. 海洋环境科学, 2009,28(6):643-647.
- [63] 霍文毅,俞志明,邹景忠,等.胶州湾中肋骨条藻赤潮与环境因子的关系 [J]. 海洋与湖泊, 2001,32(3):311-318.
- [64] 王朝晖,齐雨藻,尹伊伟,等.1998 年春深圳湾环节环沟藻赤潮及其发生原因的探讨 [J]. 海洋科学, 2001,25(5):47-50.
- [65] Zou L, Chen H T, Zhang J. Experimental examination of the effects of atmospheric wet deposition on primary production in the Yellow Sea [J]. Journal of Experimental Marine Biology and Ecology, 2000, 249(1):111-121.
- [66] 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 [J]. 中国海洋大学学报:自然科学版, 2009,39(5):870-876.
- [67] 衣 立,张苏平,殷玉齐.2009 年黄海绿潮浒苔爆发与漂移的水文气象环境 [J]. 中国海洋大学学报, 2010,40(10):15-23.
- [68] 朱玉梅.东、黄海大气沉降中营养盐的研究 [D]. 青岛:中国海洋大学, 2011.
- [69] Liu S M, Hong G H, Zhang J, et al. Nutrient budgets for large Chinese estuaries [J]. Biogeosciences, 2009, 6:2245-2263.

致谢: 本实验的现场采样工作由国家海洋局北海分局千里岩监测站的工作人员协助完成,在此表示感谢。

作者简介: 韩丽君(1986-),女,河南许昌人,中国海洋大学硕士研究生,主要研究方向为海洋生物地球化学。

《中国环境科学》2011 年度引证指标

根据《2012 年版中国科技期刊引证报告(核心版)》,《中国环境科学》2011 年度引证指标继续位居环境科学技术、安全科学技术类科技期刊前列,核心影响因子 1.523,学科排名第 1,综合评价总分 79.2,学科排名第 2;在被统计的 1998 种核心期刊中影响因子列第 18 位,综合评价总分列第 52 位。《中国科技期刊引证报告》每年由中国科学技术信息研究所编制,统计结果被科技管理部门和学术界广泛采用。