

黄海近岸大气降水中磷溶解度及其影响因素

王志文¹,郭浩¹,谷涵¹,孔毅¹,高会旺^{1,2},姚小红^{1,2},石金辉^{1,2*} (1.中国海洋大学,海洋环境与生态教育部重点实验室,山东 青岛 266100; 2.青岛海洋科学与技术试点国家实验室,海洋生态与环境科学功能实验室,山东 青岛 266237)

摘要: 于2020年6~9月在黄海近岸城市青岛采集31场降水69个样品,分析其中总磷(TP)、溶解态总磷(DTP)及溶解态无机磷(DIP)和有机磷(DOP),探讨P浓度和溶解度的变化特征及其影响因素.降水中TP浓度为 $(6.2\pm 1.0)\mu\text{g/L}$,DTP浓度为 $(3.8\pm 0.6)\mu\text{g/L}$,P溶解度为 $(64.8\pm 18.0)\%$. DTP中以DIP为主,其贡献为 $(56.5\pm 21.6)\%$.降水中TP和DTP与降水量呈负幂指数关系,TP清除指数大于DTP.降水量 $<10\text{mm}$ 时,降水对气溶胶P的清除和稀释作用显著影响降水中P浓度,但降水量 $>40\text{mm}$ 时,这种作用对P浓度的影响不大.降水对气溶胶P的清除作用以云下清除为主,占总清除效率的70%~85%.酸化作用显著促进降水中颗粒态P溶解,且无机P溶解效率高于有机P.对降雨量 $<5\text{mm}$ 及 $>30\text{mm}$ 降水,pH值是影响P溶解度的主要因素,降水量和气团来源对P溶解度也有一定影响.当pH值相近时,降水量越大,P溶解度越高;当pH值相近且降水量 $<5\text{mm}$ 时,海洋源贡献越大,P溶解度越高.对降水量5~30mm的降水,P溶解度受到降水量、pH值及气团来源等因素的共同影响.

关键词: 磷(P); 溶解度; 大气降水; pH值; 降水量; 气团来源

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2021)11-5060-09

Solubility of phosphorus in rainwater collected in the coastal area of the Yellow sea and influencing factors. WANG Zhi-wen¹, GUO Hao¹, GU Han¹, KONG Yi¹, GAO Hui-wang^{1,2}, YAO Xiao-hong^{1,2}, SHI Jin-hui^{1,2*} (1.Key Laboratory of Marine Environmental Science and Ecology, Ministry of Education of China, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2.Laboratory for Marine Ecology and Environmental Science, Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology (Qingdao), Qingdao 266237, China). *China Environmental Science*, 2021,41(11): 5060~5068

Abstract: 69 rainwater samples were collected in Qingdao during 31 precipitation events from Jun. to Sep. 2020. Total phosphorus (TP), dissolved total phosphorus (DTP), dissolved inorganic phosphorus (DIP) and dissolved organic phosphorus (DOP) were characterized in terms of concentrations, solubility and influencing factors. The averaged concentrations of TP and DTP in rainwater were $(6.2\pm 1.0)\mu\text{g/L}$ and $(3.8\pm 0.6)\mu\text{g/L}$, respectively, with the P solubility at $(64.8\pm 18.0)\%$. DIP dominantly contributed to DTP with the percentage of $(56.7\pm 15.7)\%$. Both TP and DTP had a negative power correlation with precipitation while the TP scavenging index was larger. For rainwater samples collected at the precipitation $<10\text{mm}$, precipitation significantly affected the P concentrations via scavenging and dilution effects. However, these effects were not detectable in samples collected at precipitation $>40\text{mm}$. The measured P in rainwater was derived from the washout process, which scavenged 70%~85% of particulate P to rainwater. Acidification processes significantly promoted the dissolution of particulate P with a higher efficiency of inorganic P than that of organic P. For the recorded two types of precipitation, i.e., $<5\text{mm}$ and $>30\text{mm}$, pH mainly determined the P solubility with precipitation and backward air mass history to some extent. For the rainwater samples with a similar pH, the P solubility increased with increasing precipitation. For the rainwater samples with a similar pH and collected at the precipitation $<5\text{mm}$, the P solubility was higher with air mass history from oceans to the continent. For rainwater samples collected at 5~30mm precipitation, the single factor effect, e.g., precipitation, pH, and air mass source, on the P solubility cannot be isolated out.

Key words: phosphorus; solubility; atmospheric precipitation; pH; rainwater; air mass source

磷(P)是海水中重要的生源要素,与海洋初级生产、碳循环以及固氮作用密切相关^[1].大气P的干湿沉降是海洋外源性P的重要来源之一,其中湿沉降作为一种短时、脉冲式输入源,与干沉降的连续输入相比,对海洋生态系统的影响可能更为显著.在青岛近海海域研究显示,溶解态总P(DTP)的湿沉降通量对总沉降通量贡献达73%^[2];一次强降水事件带来的P可使青岛近海表层海水中DTP浓度升高

0.9%,明显高于沙尘事件0.3%的贡献^[3].

大气沉降到表层海水中的P只有溶解态部分可以被海洋生物所利用^[4].因此,这一来源的P是否具有生物可利用性决定于溶解态P在总P(TP)中的比例,即P溶解度^[5].P溶解度大小主要与气溶胶P的来

收稿日期: 2021-03-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41876131)

* 责任作者, 教授, engroup@ouc.edu.cn

源和大气酸化过程有关^[6].不同来源气溶胶 P 溶解度差异主要归因于 P 化学形态差异.地壳源 P 中 54%~74%以钙结合态 P 的形式存在、11%~23%以铁铝结合态 P 形式存在^[7],这些结合态 P 相对稳定,在海水中的溶解度仅为 5%~10%^[8].人为源 P 通常与微粒结合松散而更易于溶解^[9].模式估计人为源排放 P 中约 50%以溶解态形式存在^[10].大气酸化过程可提升气溶胶 P 溶解度,其作用机理可能是 H^+ 与矿物气溶胶(主要为磷灰石)表面的 PO_4 和 OH 发生反应,削弱与 Ca^{2+} 键合,从而使磷酸盐从晶体中释放^[11].据估计,全球排放颗粒态 P 经历大气酸化过程可使其中约 14% 转化为 DIP, P 溶解度从约 10% 升高到 22%~23%^[12].

与 P 干沉降经历气溶胶-海水过程不同, P 湿沉降经历气溶胶-雨水-海水过程.因此,湿沉降中 P 溶解度还可能与降水对颗粒态 P 的清除作用以及液相化学反应有关. Colin 等^[13]报道气溶胶中溶解态组分可以作为凝结核优先被降水清除.李茜等^[14]研究发现 pH 值是控制青岛降水中 Fe 等微量元素溶解度的主要因子.目前,对气溶胶中 P 溶解度及其影响因素已经有了一定的认识^[6,15],但对降水中 P 溶解度及其影响因素尚缺乏认识.

目前研究报道降水中 P 溶解度为 29%~90%,溶解态 P 仅考虑了溶解态无机 P(DIP),未考虑溶解态有机 P(DOP)的贡献^[16-18].但有研究发现海水中 DOP 亦可以作为初级生产的营养盐来源^[19].

青岛位于黄海之滨,处于西北沙尘源区和华北城市群的下风向.近年来,工农业废水和生活污水中 P 营养盐向黄海的排放量不断减少,但大气污染日趋严峻^[6].因此,大气 P 沉降对黄海表层海水中 P 营养盐的贡献可能会越来越突出.6~9 月是青岛降雨多发季节,全年约 70% 的降水发生在该季节,且该季节表层海水温度较高,海洋层化现象严重,表层海水中 P 营养盐供给更依赖于外部输入^[20].故本文于 2020 年 6~9 月采集青岛近岸降水样品,分析其中 TP、DTP、DIP 和 DOP 浓度,认识不同形态 P 浓度及 P 溶解度的变化特征,研究降水中 P 溶解度的影响因素,以期为准评价大气 P 沉降对黄海生物可利用性 P 的贡献以及对海洋生态系统的影响提供参考.

1 材料与方法

1.1 样品采集

于 2020 年 6~9 月逢雨采集降水样品,采样地点位于青岛中国海洋大学崂山校区气象观测子站(36°6'N, 120°19'),距黄海海岸约 7km.采雨器由聚丙烯漏斗和聚四氟乙烯样品瓶构成,采样口距地面 1.8m.每次降水发生时打开采雨器,结束后及时取回样品.对时长超过 2h 的连续降水,每 2h 左右收集一次分时段样品,共收集 31 场降雨中 69 个样品,包括 7 场连续降雨的分时段样品.采样期间,标准雨量计同步记录降雨量.

采集的每个样品分为四份:一份即刻测定 pH 值;一份直接保留,用于 TP 分析;两份经 0.45 μ m 滤膜过滤后保留水样,分别用于溶解态 P 及水溶性离子分析.所有保留样品于 -20℃ 冷冻保存,30d 内完成分析.现场空白采用 100mL 超纯水(18.2M Ω ·cm)在现场淋洗采雨器收集.采样过程中所用器皿均预先经酸洗处理.

1.2 样品分析

分别取 25mL 未过滤和已过滤样品,加入 2.5mL 碱性过硫酸钾消解液,于 120℃ 高压灭菌锅中消解 30min,用于 TP 和 DTP 测定.直接取 25mL 已过滤样品,用于 DIP 分析.样品中 TP、DTP、DIP 浓度采用磷钼蓝比色法测定(10cm 比色皿),DOP 浓度为 DTP 与 DIP 浓度差值,具体测定方法详见文献[21].方法检出限为 0.6 μ g/L,样品中 P 浓度低于检出限时以检出限的一半计.每批样品中不同形态 P 的测定均做加标回收实验(磷酸盐标准物质, BW07787, 北京盛世康普化工技术研究院),加标回收率为 95%~104%.每分析 10 个样品加测一标准样品,样品重复分析的标准偏差 < 6%($n=10$).

样品中水溶性离子(SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 等)采用离子色谱法测定(Dionex ICS-1000),具体测定方法及质量控制详见文献[22];样品 pH 值采用 Mettler Toledo S20pH 计 InLab Micro 微电极测定.

1.3 数据分析

1.3.1 加权平均浓度 由于每场降水中降水量不同,因此文中化学组分浓度及 pH 值平均值未特殊说明均为加权平均值,计算公式分别为:

$$\overline{C_v} = \sum_{i=1}^n (C_i \cdot Q_i) / \sum_{i=1}^n Q_i$$

$$\overline{pH_v} = -\log_{10} \left[\sum_{i=1}^n (Q_i \times 10^{-pH_i}) / \sum_{i=1}^n Q_i \right]$$

式中: $\overline{C_v}$ 和 $\overline{pH_v}$ 分别代表一定降水时间内加权平均值; n 为降水次数; C_i 为一次降水中化学组分浓度, $\mu\text{g/L}$; Q_i 为一次降水的降水量, mm ; pH_i 代表一次降水的 pH 值。

1.3.2 云内、云下清除对降水中 P 浓度的相对贡献
降水过程中,云下、云内清除对大气 P 的清除效率不同,从而引起降水不同阶段 P 浓度的差异.云水中 P 浓度在降水期间基本保持不变,故云下和云内清除对降水中 P 浓度的贡献常采用降水前、后期 P 浓度差值法来估算^[23-24]:

$$F_d = (C_d - C_u) / C_d \times 100$$

$$F_u = 100 - F_d$$

式中: F_d 和 F_u 分别代表云下、云内清除的贡献,%; C_d 表示降水前期 P 浓度的加权平均, $\mu\text{g/L}$,该浓度代表云水中 P 与降水冲刷气溶胶 P 的浓度之和; C_u 表示降水后期 P 浓度的最低浓度, $\mu\text{g/L}$,该浓度代表云水中 P 浓度.以往研究表明降水量 $<5.0 \sim 6.6 \text{mm}$ 时,降水对颗粒物的清除以云下清除为主;降水量 $>5 \text{mm}$ 时,则以云内清除为主^[24].因此,连续降水中前期和后期的划分以降水量达到 5mm 为界。

2 结果与讨论

2.1 青岛大气降水中不同形态 P 浓度及 P 溶解度

观测期间,青岛降水总量为 772.6mm ,高于近 30 年历史同期 445.5mm 平均降雨量.降水样品中 TP 浓度为 $0.8 \sim 90.6 \mu\text{g/L}$,DTP 浓度为 $0.6 \sim 66.6 \mu\text{g/L}$ (图 1).TP 和 DTP 之间有很好的相关关系($r=0.95$, $P<0.01$),二者浓度高值均多出现在降水量低的样品中,而浓度低值多出现在降水量高的样品中.降水样品中 TP 和 DTP 的算数平均浓度分别为 $(11.6 \pm 14.9) \mu\text{g/L}$ 和 $(7.1 \pm 9.2) \mu\text{g/L}$,明显高于加权平均浓度 $(6.2 \pm 1.0) \mu\text{g/L}$ 和 $(3.8 \pm 0.6) \mu\text{g/L}$,其中 P 浓度大于算数平均浓度的样品其降水量权重不超过全部样品总降水量的 10%,也显示高浓度的 TP 和 DTP 主要出现在降水量较低的样品中.相关性分析进一步显示 TP 和 DTP 与降雨量呈现显著负相关关系($r=-0.31$, $P<0.01$).这些结果表明降水中 TP 和 DTP 浓度受到降水对大气颗粒物的清除和稀释作用的影响.世界各地已报道的降水中 TP 浓度范围很宽,从 $0.03 \sim 1500 \mu\text{g/L}$ ^[25-31],但多数处于 $10 \sim 50 \mu\text{g/L}$,与青岛降水中 TP 浓度范围基本相当。

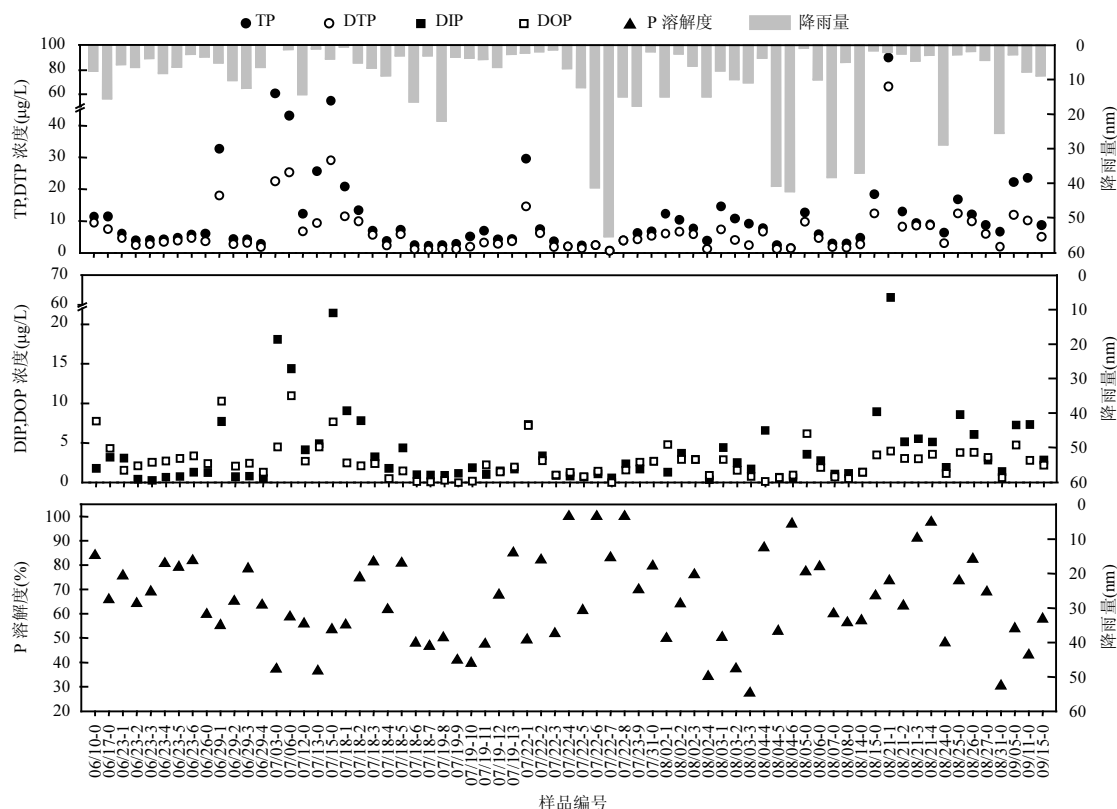


图 1 2020 年 6~9 月青岛降水中不同形态 P 浓度及 P 溶解度

Fig.1 Various forms of P concentrations and P solubility in precipitations in Qingdao from Jun. to Sep. 2020

样品编号为采样开始日期-数字,其中-0 代表未分段采集的一场降水样品,-1、-2、-3.....代表一场雨分段采集的第 1、2、3.....段样品

在 DTP 中, DIP 浓度为 $0.3\sim 62.6\mu\text{g/L}$, 平均为 $(2.1\pm 0.4)\mu\text{g/L}$. DOP 浓度为 $(0.01\sim 11.0)\mu\text{g/L}$, 平均为 $(1.7\pm 0.3)\mu\text{g/L}$. DIP 对 DTP 贡献略高于 DOP, 为 $(56.5\pm 21.6)\%$, 与青岛气溶胶中 DIP 对 DTP 约 60% 的贡献基本相当^[6,15].

青岛降水样品中 P 溶解度为 $27.4\%\sim 100\%$, 平均为 $(64.8\pm 18.0)\%$ (图 1). 与不同形态 P 浓度不同, P 溶解度与降水量之间无相关关系, 这可能是由于不同形态 P 的湿清除效率不同造成的. 青岛降水中 P 溶解度在数值上与在挪威和坦桑尼亚主要受人为活动影响的内陆站点采集的降水中的约 60% 的 P 溶解度一致^[17-18], 但这些研究中溶解态 P 仅考虑了 DIP. 若包括 DOP, 则 P 溶解度将会高于青岛. 在挪威和法国的沿海站点采集的降水中 P 溶解度分别为 29% 和 36%^[16,18], 这些研究中 P 溶解度也仅考虑了 DIP. 若考虑 DOP 可能有 50% 的贡献, 则这些沿海降水中 P 溶解度约为 60%~70%, 与青岛降水中的结果相当. 与青岛夏季气溶胶中 P 溶解度相比, 降水中 P 溶解度显著高于气溶胶中的 $(30.9\pm 11.0)\%$ ^[21]. 这可能是降水对溶解态 P 的湿清除效率比颗粒态 P 更高或者颗粒态 P

经历了气溶胶-雨水过程中的二次转化造成的^[13-14].

2.2 连续降水过程中不同形态 P 浓度及 P 溶解度的变化特征

不同形态 P 浓度在 7 场连续降水中变化趋势一致, 总体呈现随降水量增加 P 浓度急剧降低、后期趋于平稳的变化趋势 (图 2, 以时长最长的 2 场连续降水为例). 降水前、后期 TP 和 DTP 降低幅度基本在 70% 以上. TP 降低幅度略高于 DTP, 这可能与 DTP 多分布在 $<1.0\mu\text{m}$ 颗粒物上、而 TP 多分布在 $>1\mu\text{m}$ 颗粒物上有关^[32-33]. 因为颗粒粒径越大, 越容易与雨滴发生惯性碰并而被清除^[34]. 前、后期降水中 DIP 和 DOP 降低幅度多数超过 65%, DIP 降低幅度略高于 DOP. 降水后期, 有些场次降水中不同形态 P 浓度出现略微升高的趋势. 这可能是降水后期颗粒物浓度、尤其是细粒子浓度快速回升^[35], 故大气中含 P 颗粒物可能得以积累, 从而引起后期降水中不同形态 P 浓度的升高. 利用分段样品数量最多的 2 场连续降水, 估算云下、云内清除作用对降水中 P 的贡献, 发现云下清除对青岛降水中不同形态 P 的贡献为 70%~85%, 云内清除的贡献为 15%~30%.

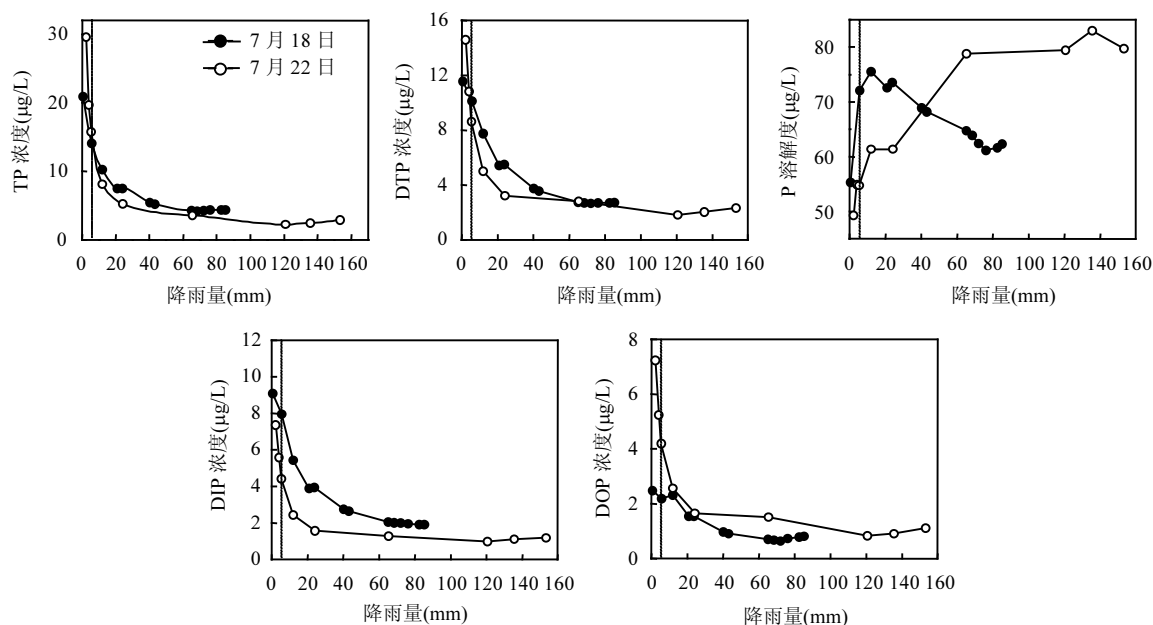


图 2 连续降水过程中不同形态 P 浓度及 P 溶解度的变化

Fig.2 Various forms of P concentrations and P solubility during continuous precipitation events

图中虚线为降水前期与后期分界线(降雨量为 5mm)

与 P 浓度不同, P 溶解度在 7 场连续降水中并没有呈现出一致的变化规律 (图 2). 5 场降水过程中 P 溶解度随着降水量增加呈现逐渐增大的趋势, 而 2

场降水过程中 P 溶解度呈现先升高后降低的变化趋势. 总体上, P 溶解度在云下清除为主的降水前期低于以云内清除为主的降水后期. 7 月 18 日和 7 月 22

日两场连续降水样品中,降水初期 P 溶解度分别为 55%和 50%,后期为 62%和 80%.云内和云下的清除机制不同,云下清除主要以>1μm 颗粒物为主,云内清除则主要以<1μm 颗粒物为主.研究显示青岛细粒子气溶胶中 P 溶解度为(42±18.6)%,高于粗粒子中的 (18.1±16.6)%,这可能是导致云下清除阶段 P 溶解度低于云内清除阶段的原因^[15,36].

2.3 不同形态 P 浓度及 P 溶解度的影响因素

2.3.1 降水量及降水前颗粒物浓度 降水中 P 主要来自降水对大气气溶胶 P 的清除,降水量不同,清除效率和稀释作用不同.显然,降水量是控制降水中不同形态 P 浓度的因子之一.分析采集的 31 场降水中 TP 和 DTP 浓度与降水量的关系,对分段采集样品的 7 场连续降水,以一场降水中各段样品 P 浓度的加权平均为该场降水中 P 浓度.TP 和 DTP 浓度与降水量均呈现负幂函数关系(图 3),当降水量较小时,气溶胶 P 被少量降水冲刷导致降水中较高的 TP 和 DTP 浓度,而当降水量较大时,大量降水的稀释作用导致降水中较低的 TP 和 DTP 浓度.这种函数关系的幂指数常被称为清除指数,用来表征降水对气溶胶的清除效率,清除指数越大,降水的清除作用越明显^[37].降水对 TP 的清除指数为 0.35,高于 DTP 的 0.26,表明降水对 TP 的清除效率高于 DTP,这与连续降水研究中得到的结果一致.

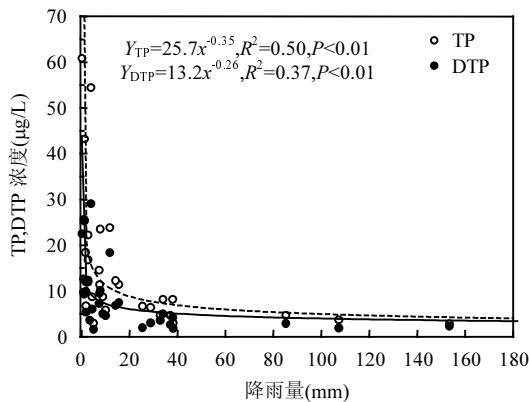


图3 青岛 31 场降水中 TP 和 DTP 与降雨量的关系
Fig.3 Relationships of TP and DTP with rainfall amount in 31precipitation events in Qingdao

当降水量<10mm 时,TP 和 DTP 浓度随降水量增加急剧降低;当降水量>10mm 时,随降水量增加,TP 和 DTP 浓度降低幅度逐渐减缓;当降水量>40mm 时,TP 和 DTP 浓度随降水量增加而降低的幅度趋近

于零.这些结果表明 10~40mm 的降水对气溶胶 P 的清除基本达到完全,>40mm 的降水其冲刷和稀释作用对 TP 和 DTP 浓度影响不再显著.依据降水量不同将 31 场降水划分为大雨(>40mm)、中雨(10~40mm)和小雨(<10mm)三种强度降水^[38].小雨中 TP 和 DTP 平均浓度分别为(15.7±3.4)μg/L 和(8.3±1.6)μg/L,显著高于中雨中的(6.4±1.3)μg/L 和(3.7±1.0)μg/L,及大雨中的(3.6±0.3)μg/L 和(2.4±0.2)μg/L(图 4).尽管降水量对 TP 和 DTP 浓度影响显著,但对 P 溶解度影响不显著.P 溶解度在小雨中平均为(61.9±15.4)%,略高于中雨中的(58.0%±14.4)%,略低于大雨中的(64.8±14.1)%,三者之间无显著性差异.

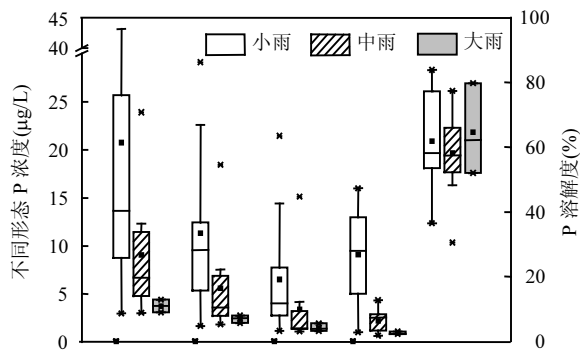


图4 不同强度类型的降水中 P 浓度及 P 溶解度
Fig.4 Concentrations and solubility of P in precipitations with different intensities

表 1 降水中 P 浓度及 P 溶解度与降水前 1h、3h、6h 的 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 平均浓度的相关关系

Table 1 Correlation matrix of P concentrations and P solubility in precipitation versus PM _{2.5} and PM ₁₀ mass concentrations in 1,3,6hours before precipitation						
P	PM _{2.5} -1h	PM _{2.5} -3h	PM _{2.5} -6h	PM ₁₀ -1h	PM ₁₀ -3h	PM ₁₀ -6h
TP	0.42*	0.41*	0.35	0.38*	0.33	0.31
DTP	0.52**	0.48**	0.40*	0.46**	0.38*	0.35
P 溶解度	-0.03	-0.11	-0.12	0.07	-0.08	-0.12

注:**P<0.01,*P<0.05.

考虑到降水对大气颗粒物的清除作用,进一步分析降水中 TP 和 DTP 浓度及 P 溶解度与降水前 1h、3h、6h 颗粒物平均浓度之间的关系(表 1).PM_{2.5}、PM₁₀ 的数据为距离采样点约 6km 的崂山监测站数据 (<http://hbj.qingdao.gov.cn/slairhour.aspx>, 青岛生态环境局公开发布).降水中 TP 和 DTP 浓度与降水前 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 浓度之间具有一定的正相关关系,

且 TP 和 DTP 浓度与降水前 1h 的 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 浓度的相关性强于降水前 3h、6h 颗粒物平均浓度的关系.但 P 溶解度与降雨前颗粒物浓度之间均没有相关关系.这些结果表明降水前颗粒物浓度是影响降水中不同形态 P 浓度的因素之一,但对 P 溶解度无显著影响.

2.3.2 来源 气团来源和迁移路径的差异会影响气溶胶中不同形态 P 浓度及 P 溶解度^[15].采用 HYSPLIT 气团后向轨迹模式(<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>),计算 31 场降水事件期间每隔 1h 气团在 500m 高度处 72h 后向轨迹.Trajstat 轨迹聚类分析发现,降水期间影响青岛的气团分为 4 类(图 5),包括来自北方(N)、东方(E)、西南(SW)和东南(SE)方向的气团,分别影响 5、10、10 和 6 场降水样品.TP 和 DTP 浓度在 4 类气团影响的降水之间均无显著差异(独立样品 T 检验, $P>0.05$).平均而言,受来自 N 气团影响的降水中 TP 和 DTP 浓度最高,分别为 $(21.6\pm5.6)\mu\text{g/L}$ 和 $(13.4\pm3.4)\mu\text{g/L}$,这些样品中代表地壳源的 Ca^{2+} 、人为源的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 及海洋源的 Na^+ 和 Cl^- 的浓度也最高.这可能与该类气团起源自北方内陆,途径人口密集的华北城市群以及渤海海域有关,也可能和(或)该类降水的场均降水量最低

(8.3mm)、降水的稀释作用较小有关.TP 和 DTP 浓度在受来自 SW 和 SE 气团影响的降水中最低,分别为 $(4.8\pm1.1)\mu\text{g/L}$ 、 $(2.8\pm0.5)\mu\text{g/L}$ 和 $(5.6\pm3.7)\mu\text{g/L}$ 、 $(3.2\pm1.9)\mu\text{g/L}$;在受 E 气团影响的降水中较低,为 $(6.4\pm1.3)\mu\text{g/L}$ 、 $(4.1\pm0.6)\mu\text{g/L}$.SW 气团主要来自受陆源影响的华东地区,SE 气团主要来自受海洋源影响的东南沿海,前者 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度均高于后者, Na^+ 和 Cl^- 浓度则明显低于后者.二者较为一致的 P 浓度可能是由于 SW 样品的场均降水量(36.8mm)明显高于 SE(15.6mm),稀释作用较为显著的缘故.E 气团也主要来自海洋源,途经日本或韩国,受到一定的陆源影响.E 气团影响的降水场均降水量(19.0mm)略高于 SE, Na^+ 和 Cl^- 对水溶性离子的贡献比 SE 降水中的低 30%~41%, Ca^{2+} 、 NO_3^- 的贡献则高 38%~48%,显示 E 气团受到海洋源的影响的程度比 SE 气团的小,这可能是 E 降水样品中 TP 和 DTP 浓度高于 SE 的原因.上述结果表明气团来源对降水中 P 浓度有一定影响,但其影响程度明显小于降水量.

受不同气团影响的降水中 P 溶解度无显著性差异($P>0.05$),总体上,SE 降水中 P 溶解度最高,为 $(67.4\pm16.5)\%$,这可能与该气团受到海洋源影响最为显著有关.气溶胶 P 溶解度的研究显示,

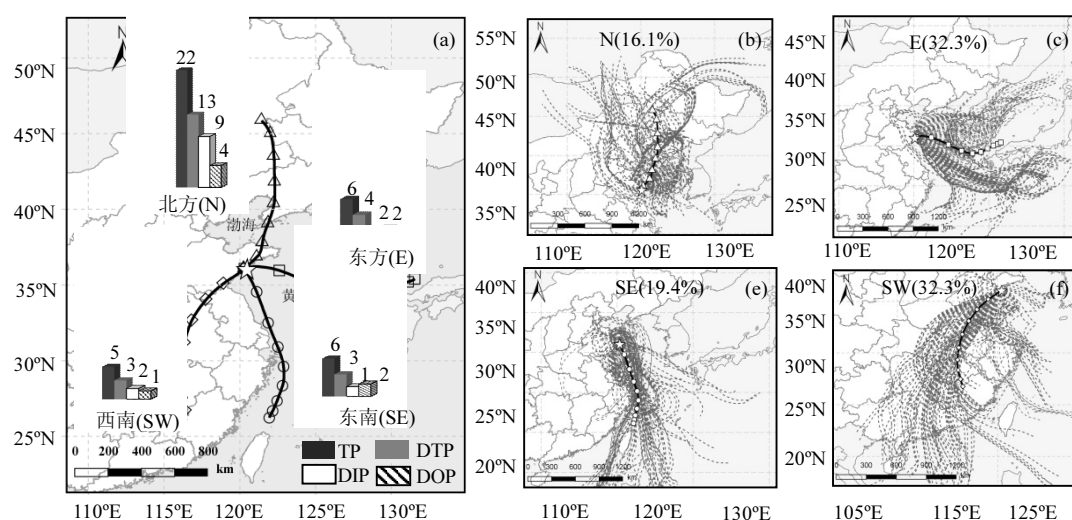


图 5 青岛降水样品采集期间气团后向轨迹聚类及所影响降水中 P 浓度($\mu\text{g/L}$)(a)和不同来源气团轨迹(b~e)

Fig.5 Cluster analysis of air mass back trajectories with P concentrations ($\mu\text{g/L}$) (a) and trajectories of air mass from different sources (b~e) during the collection of precipitation samples in Qingdao

海洋源气溶胶中 P 溶解度可达 100%、人为源 P 溶解度可达 50%^[10,20],地壳源 P 溶解度较低,通常为 5%~10%^[7-8].SW 降水中 P 溶解度相对最低,为 $(55.3\pm$

$12.8)\%$;N 和 E 降水中的溶解度相当,为 62%~63%.SW 和 N 降水中 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的相对贡献基本一致,表明二者受地壳源和人为源的影响程度相

当,因此,二者 P 溶解度的差异更可能是降水量不同对 TP 和 DTP 的相对湿清除效率和稀释作用不同造成的.可见,降水中 P 溶解度受到气溶胶来源及降水的湿清除和稀释作用的共同影响.

2.3.3 降水 pH 值 pH 值变化会引起气溶胶中溶解态 P 释放量的差异.降水过程中 NO_x 和 SO_2 发生的非均相反应以及气溶胶颗粒携带的酸组分可以改变降水 pH 值. SO_4^{2-} 和 NO_3^- 是气溶胶中主要的酸性组分,考虑到海盐对于 SO_4^{2-} 贡献,计算非海盐(nss)- SO_4^{2-} 浓度. nss-SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度、或者二者当量浓度之和 $[2\text{nss-SO}_4^{2-}+\text{NO}_3^-]$ 常用于表征气溶胶酸度^[39],气溶胶中 DTP 浓度与酸度往往呈现很好的相关关系^[6,15].降水中 DTP 与 nss-SO_4^{2-} 和 NO_3^- 存在显著正相关关系($r>0.62$, $P<0.01$),且与 $[2\text{nss-SO}_4^{2-}+\text{NO}_3^-]$ 之间的正相关关系更为显著($r=0.86$, $P<0.01$),表明与 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 形成有关的酸化过程促进了降水中颗粒态 P 溶解,进而提高 P 溶解度.分析降水中 DIP 和 DOP 与 $[2\text{nss-SO}_4^{2-}+\text{NO}_3^-]$ 之间相关关系(图 6),发现 DIP 的拟合直线斜率明显高于 DOP,表明降水中酸化溶解(或水解)可以促进颗粒态无机 P 和有机 P 转化为相应的 DIP 和 DOP,且无机 P 酸转化效率高于有机 P.

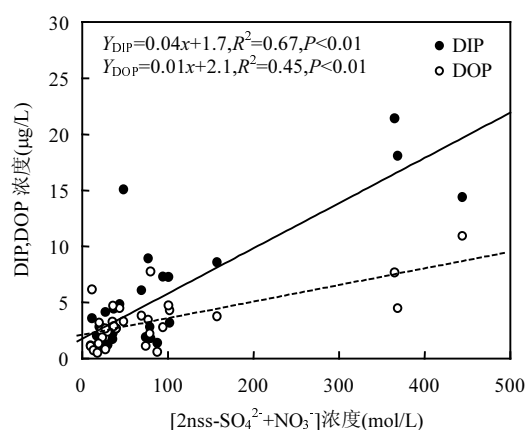


图 6 降水中 DIP、DOP 与 $[2\text{nss-SO}_4^{2-}+\text{NO}_3^-]$ 的关系
Fig.6 Correlations of DIP and DOP with $[2\text{nss-SO}_4^{2-}+\text{NO}_3^-]$ in precipitation

进一步分析 P 溶解度与降水 pH 值之间的关系,二者呈现显著负相关关系($r=-0.45$, $P<0.01$, $n=31$),表明 pH 值是影响降水中 P 溶解度的主要因子之一. Shi 等^[6]研究发现气溶胶中 P 溶解度受到气溶胶酸化程度、相对湿度和气溶胶 P 的来源三者协同效应的影

响.分析降水中 P 溶解度与 pH 值、降水量和气团来源之间关系(图 7),发现 P 溶解度与 pH 值之间的负相关关系只出现在降水量 $<5\text{mm}$ ($r=-0.83$, $P<0.01$, $n=13$)和 $>30\text{mm}$ ($r=-0.79$, $P<0.01$, $n=8$)降水中;在 5~30mm 的降水中, P 溶解度与 pH 值并无相关关系.降水量为 5~30mm 时, P 浓度随降水量变化的负幂指数曲线出现拐点,拐点前后 TP 和 DTP 浓度随降水量的非线性变化使 P 溶解度变化复杂,这可能是 5~30mm 降水中 P 溶解度与 pH 值不相关的原因.在 pH 值相近的降水中,若降雨量 $<5\text{mm}$, P 溶解度在受海洋源影响的降水中明显高于受陆源影响的降水;若降雨量 $>30\text{mm}$, P 溶解度在不同来源气团影响的降水中差别不大.这些结果表明,在降水量 $<5\text{mm}$ 及 $>30\text{mm}$ 时, P 溶解度主要受降水 pH 值影响,其次是降水对颗粒物的清除和稀释作用的影响.气团来源对 P 溶解度也有一定影响,这种影响在降水量小、对颗粒物以清除作用为主的降水中比较明显,但在降水量大、降水的清除和稀释作用可以忽略的降水中影响不明显.在降水量为 5~30mm 时, pH 值、降水量和气团来源等因素对 P 溶解度的影响无法独立区分开来, P 溶解度可能受到这些因素相互制约或协同作用的影响.

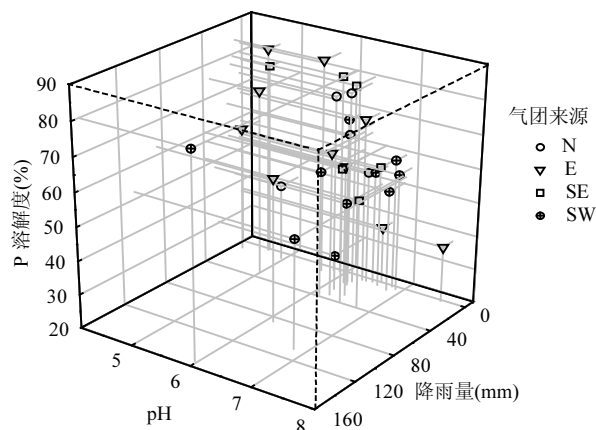


图 7 降水中 P 溶解度与 pH 值、降雨量和气团来源关系
Fig.7 Relationships of P solubility with pH and rainfall in precipitations with different air mass sources

3 结论

3.1 观测期间,青岛降水中 TP 浓度平均为 (6.2 ± 1.0) $\mu\text{g/L}$,约 65%以 DTP 的形式存在.其中 DIP 浓度为 (2.1 ± 0.4) $\mu\text{g/L}$,DOP 浓度为 (1.7 ± 0.3) $\mu\text{g/L}$,DOP 对

DTP 的贡献为 $(43.5 \pm 21.6)\%$ 。

3.2 连续降水过程中,不同形态 P 浓度均呈现降水前期急剧降低、后期趋于平稳的变化趋势。降水前、后期 P 浓度的降低幅度在 65%以上。P 溶解度在降水前期低于降水后期,升高幅度为 3%~38%。

3.3 降水对颗粒物的清除和稀释作用及降水前颗粒物浓度是影响降水中 P 浓度的主要控制因子。其对 P 浓度的影响在<10mm 降水中尤为显著,在>40mm 降水中影响较小。降水中颗粒态 P 的酸化溶解也是影响溶解态 P 浓度的主要机制。

3.4 降水中 P 溶解度主要受降水 pH 值影响,这种影响仅在<5mm 及>30mm 降水中显著,当 pH 值相近时,P 溶解度随降水量增大而升高。5~30mm 降水中 P 溶解度随 pH、降水量及气团来源等因素变化复杂。

参考文献:

- [1] Elser J J, Bracken M E S, Cleland E E, et al. Global analysis of nitrogen and phosphorus limitation of primary producers in freshwater, marine and terrestrial ecosystems [J]. *Ecology Letters*, 2007,10(12): 1135–1142.
- [2] Xing J, Song J, Yuan H, et al. Water-soluble nitrogen and phosphorus in aerosols and dry deposition in Jiaozhou Bay, North China: Deposition velocities, origins and biogeochemical implications [J]. *Atmospheric Research*, 2018,207:90–99.
- [3] Xing J, Song J, Yuan H, et al. Fluxes, seasonal patterns and sources of various nutrient species (nitrogen, phosphorus and silicon) in atmospheric wet deposition and their ecological effects on Jiaozhou Bay, North China [J]. *Science of The Total Environment*, 2017,576: 617–627.
- [4] Carbo P, Krom M D, Homoky W B, et al. Impact of atmospheric deposition on N and P geochemistry in the southeastern Levantine basin [J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2005,52(22–23):3041–3053.
- [5] 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.
- [6] Shi J, Wang N, Gao H, et al. Phosphorus solubility in aerosol particles related to particle sources and atmospheric acidification in Asian continental outflow [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, 19(2):847–860.
- [7] O'Day P A, Nwosu U G, Barnes M E, et al. Phosphorus speciation in atmospherically deposited particulate matter and implications for terrestrial ecosystem productivity [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020,54(8):4984–4994.
- [8] Gu C, Hart S C, Turner B L, et al. Aeolian dust deposition and the perturbation of phosphorus transformations during long-term ecosystem development in a cool, semi-arid environment [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019,246:498–514.
- [9] Hsu S C, Gong G C, Shiah F K, et al. Sources, solubility, and acid processing of aerosol iron and phosphorous over the South China Sea: East Asian dust and pollution outflows vs. Southeast Asian biomass burning [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2014, 14(15):21433–21472.
- [10] Kanakidou M, Duce R A, Prospero J M, et al. Atmospheric fluxes of organic N and P to the global ocean [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2012,26(3):GB3026, doi:10.1029/ 2011GB004277.
- [11] Christoffersen R, Christoffersen J. Kinetics of dissolution of calcium hydroxyapatite IV. The effect of some biologically important inhibitors [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1981,53:42–54.
- [12] Herbert R J, Krom M D, Carslaw K S, et al. The effect of atmospheric acid processing on the global deposition of bioavailable phosphorus from dust [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2018,32(9):1367–1385.
- [13] Colin J L, Jaffrezo J L, Gros J. Solubility of major species in precipitation: Factors of variation [J]. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 1990,24(3):537–544.
- [14] 李 茜,石金辉,李鹏志,等.青岛大气降水中微量元素的浓度及溶解度 [J]. *环境科学*, 2018,39(4):1520–1526.
Li Q, Shi J H, Li P Z, et al. Concentrations and solubility of trace elements in atmospheric precipitation in Qingdao [J]. *Environmental Science*, 2018,39(4):1520–1526.
- [15] 马 淼,石金辉,高会旺,等.冬季青岛不同气团来源气溶胶中磷浓度及溶解度 [J]. *中国环境科学*, 2020,40(9):3748–3755.
Ma M, Shi J H, Gao H W, et al. Concentration and solubility of atmospheric aerosol phosphorus in different types of air mass in Qingdao in winter [J]. *China Environmental Science*, 2020,40(9): 3748–3755.
- [16] Migon C, Sandroni V. Phosphorus in rainwater: Partitioning inputs and impact on the surface coastal ocean [J]. *Limnology and Oceanography*, 1999,44(4):1160–1165.
- [17] Tamatamah R A, Hecky R E, Duthie H. The atmospheric deposition of phosphorus in Lake Victoria (East Africa) [J]. *Biogeochemistry*, 2005, 73(2):325–344.
- [18] Vet R, Artz R S, Carou S, et al. A global assessment of precipitation chemistry and deposition of sulfur, nitrogen, sea salt, base cations, organic acids, acidity and pH, and phosphorus [J]. *Atmospheric Environment*, 2014,93:3–100.
- [19] Mackey K R M, Mioni C E, Ryan J P, et al. Phosphorus cycling in the red tide incubator region of Monterey Bay in response to upwelling [J]. *Front in Microbiology*, 2012,3(3):1–14.
- [20] Myriokefalitakis S, Nenes A, Baker A R, et al. Bioavailable atmospheric phosphorous supply to the global ocean: a 3-D global modeling study [J]. *Biogeosciences*, 2016,13(24):6519–6543.
- [21] 王 楠,马 淼,石金辉,等.夏季青岛大气气溶胶中不同形态磷的浓度、来源及沉降通量 [J]. *环境科学*, 2018,39(9):4034–4041.
Wang N, Ma M, Shi J H, et al. Concentrations, sources, and dry deposition fluxes of different forms of phosphorus in Qingdao aerosols in summer [J]. *Environmental Science*, 2018,39(9):4034–4041.
- [22] Shi J, Zhang J, Gao H, et al. Concentration, solubility and deposition flux of atmospheric particulate nutrients over the Yellow Sea [J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2013,97:43–50.

- [23] Hitznerberger R, Berner A, Giebl H, et al. Black carbon (BC) in alpine aerosols and cloud water—concentrations and scavenging efficiencies [J]. *Atmospheric Environment*, 2001,35(30):5135–5141.
- [24] 徐丹卉,葛宝珠,王自发,等.2014 年北京地区云内云下的降水化学分析 [J]. *环境科学学报*, 2017,37(9):3289–3296.
- Xu D B, Ge B Z, Wang Z F, et al. Below-cloud/in-cloud scavenging and chemical components in precipitation of Beijing in 2014 [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017,37(9):3289–3296.
- [25] Gao Y, Hao Z, Yang T, et al. Effects of atmospheric reactive phosphorus deposition on phosphorus transport in a subtropical watershed: A Chinese case study [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 226:69–78.
- [26] Luo L, Qin B, Yang L, et al. Total inputs of phosphorus and nitrogen by wet deposition into Lake Taihu, China [J]. *Hydrobiologia*, 2007, 581:63–70.
- [27] Zhang X, Lin C, Zhou X, et al. Concentrations, fluxes, and potential sources of nitrogen and phosphorus species in atmospheric wet deposition of the Lake Qinghai Watershed, China [J]. *Science of The Total Environment*, 2019,682:523–531.
- [28] Koelliker Y, Totten L A, Gigliotti C L, et al. Atmospheric wet deposition of total phosphorus in New Jersey [J]. *Water, air, and soil pollution*, 2004,154(1):139–150.
- [29] He J, Balasubramanian R, Burger D F, et al. Dry and wet atmospheric deposition of nitrogen and phosphorus in Singapore [J]. *Atmospheric Environment*, 2011,45(16):2760–2768.
- [30] Pollman C D, Landing W M, Perry J J, et al. Wet deposition of phosphorus in Florida [J]. *Atmospheric Environment*, 2002,36(14): 2309–2318.
- [31] Bartoli G, Migon C, Losno R. 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: Oceanographic Research Papers*, 2005,52(11):2005–2016.
- [32] Gross A, Turner B L, Goren T, et al. Tracing the sources of atmospheric phosphorus deposition to a tropical rain forest in Panama using stable oxygen isotopes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016,50(3):1147–1156.
- [33] Fan S, Gao Y, Sherrell R M, et al. Concentrations, particle-size distributions, and dry deposition fluxes of aerosol trace elements over the Antarctic Peninsula in austral summer [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2021,21(3):2105–2124.
- [34] Blanco-Alegre C, Castro A, Calvo A I, et al. Below - cloud scavenging of fine and coarse aerosol particles by rain: The role of raindrop size [J]. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 2018,144(717):2715–2726.
- [35] 李瑞芃,石金辉,张代洲.天气条件及气团来源对青岛春季大气颗粒物数浓度谱分布的影响 [J]. *中国环境科学*, 2012,32(8):1392–1399.
- Li R P, Shi J H, Zhang D Z. Size distribution of atmospheric particles in number concentration in relation to meteorological conditions and air mass origins in Qingdao in spring [J]. *China Environmental Science*, 2012,32(8):1392–1399.
- [36] 管 阳,石金辉.雾霾天对青岛 $PM_{2.5}$ 中铁、磷浓度及溶解度的影响 [J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)*, 2021,51(4):117–125.
- Guan Y, Shi J H. Concentrations and solubility of iron and phosphorus in Qingdao $PM_{2.5}$ under haze and fog weather conditions [J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2021,51(4):117–125.
- [37] Vlasov D, Kasimov N, Eremina I, et al. Partitioning and solubilities of metals and metalloids in spring rains in Moscow megacity [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2021,12(1):255–271.
- [38] 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 [J]. *海洋与湖沼*, 2007,(2):104–110.
- Yang L Y, Qin B Q, Hun W P, et al. The atmospheric depositon of nitrogen and phosphorus nutrients in Taihu lake [J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2007,(2):104–110.
- [39] Buck C S, Landing W M, Resing J A, et al. Aerosol iron and aluminum solubility in the northwest Pacific Ocean: Results from the 2002 IOC cruise [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2006,7(4): Q04M07,doi:10.1029/2005GC000977.

作者简介: 王志文(1994-),男,山东烟台人,中国海洋大学硕士研究生,主要从事海洋大气环境化学研究。