

东海大气气溶胶中无机氮组分的分布特征

石金辉^{1,2}, 张云², 李瑞芃², 高会旺^{1,2}, 张经³

(1. 中国海洋大学海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛 266100; 2. 中国海洋大学环境科学与工程学院, 青岛 266100; 3. 华东师范大学河口与海岸国家重点实验室, 上海 200062)

摘要: 利用 2006 年 11 ~ 12 月、2007 年 2 ~ 3 月及 2008 年 5 ~ 6 月在东海 4 个航次中采集的 33 个总悬浮颗粒物样品和 7 套 Anderson 分级样品, 分析了其中 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 NO_2^- 的浓度, 探讨了东海气溶胶中氮组分的季节变化和粒径分布. 气溶胶中 NH_4^+ 的浓度为 $2.6 \sim 646.9 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$, 冬、春季较高, 夏季较低. NO_3^- 的浓度为 $5.5 \sim 281.5 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$, 冬季较高, 春、夏季较低. NO_2^- 的浓度很低, $< 0.5 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$. 气溶胶中氮组分的相对贡献具有一定的季节变化趋势, 冬季 NH_4^+ 和 NO_3^- 的贡献相当, 春、夏季以 NH_4^+ 的贡献为主. NO_3^- 的粒径分布月变化明显, 11 ~ 12 月主要分布在 $< 2.1 \mu\text{m}$ 的细粒子上, 2 ~ 3 月、5 ~ 6 月分别集中在 $1.1 \sim 4.7 \mu\text{m}$ 和 $2.1 \sim 7.0 \mu\text{m}$ 的粗粒子上. NH_4^+ 的粒径分布无明显月季差异, 均主要分布在 $< 1.1 \mu\text{m}$ 的细粒子上. 后向轨迹分析表明气团的来源和迁移路径显著影响气溶胶中无机氮的分布. 气团来自污染较重的陆源, 无机氮在大气中的浓度 ($\text{nmol} \cdot \text{m}^{-3}$) 和在颗粒物中的浓度 ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$) 均较高; 气团来自清洁的海洋源, 无机氮在大气中和颗粒物中的浓度均较低. 气团起源自陆源但在海上经过长距离的迁移, 则无机氮在大气中的浓度相对较低, 在颗粒物中的浓度相对较高.

关键词: 无机氮; 气溶胶; 东海; 氨氮; 硝氮

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)12-2835-09

Distributions of Inorganic Nitrogen Species in Atmospheric Aerosols over the East China Sea

SHI Jin-hui^{1,2}, ZHANG Yun², LI Rui-peng², GAO Hui-wang^{1,2}, ZHANG Jing³

(1. Key Laboratory of Marine Environmental Science and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 3. State Key Laboratory of Estuarine and Coastal Research, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: 33 total suspended particle samples and 7 size-segregated particle samples were collected over the East China Sea from Nov. to Dec., 2006, Feb. to Mar., 2007 and May. to Jun., 2008. Concentrations of ammonium, nitrate and nitrite in aerosols were measured to investigate their seasonal variation and size distribution. The concentrations of ammonium in aerosols ranged from 2.6 to $646.9 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$, with the higher values observed in winter and spring, and the lower values in summer. Nitrate concentrations were from 5.5 to $281.5 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$, presenting the seasonal trend of winter $>$ spring $\approx$ summer. The concentrations of nitrite were very low, less than $0.5 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$. The relative contributions of nitrogen species to total nitrogen varied seasonally in some extent. The contribution of nitrate was comparable with that of ammonium in winter, while the contribution of ammonium was the predominant in spring and summer. The size distribution of nitrate presented clear monthly changes. Most of nitrate existed in the fine particles less than $2.1 \mu\text{m}$ in Nov. to Dec., and it predominated in the coarse particles with the size of $1.1 \sim 4.7 \mu\text{m}$ and $2.1 \sim 7.0 \mu\text{m}$, respectively, in Feb. to Mar. and May. to Jun.. The size distributions of ammonium in different months were similar, with one peak presenting in the $< 1.1 \mu\text{m}$ fine particles. The air mass back trajectories analysis indicated that the distributions of inorganic nitrogen in aerosols were significantly influenced by the sources and transport pathways of air mass. Both high nitrogen concentration per unit atmospheric volume ($\text{nmol} \cdot \text{m}^{-3}$) and per unit mass particle ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$) occurred when the air mass passed over severe pollution region. Both low concentration in atmosphere and particle occurred when the air mass came from clean marine atmosphere. Lower concentration in atmosphere and higher concentration in particle occurred when the air mass originated from the continent and transported long distances over the sea.

Key words: inorganic nitrogen; aerosol; East China Sea; ammonium; nitrate

东海是世界最大的陆架边缘海之一, 毗邻东亚大陆. 近二、三十年, 随着东亚经济的快速发展, 东亚地区人为污染物质的排放量正在急剧增加^[1~3]. Akimoto 等^[4, 5]报道 NO_x 的排放量在 1975 ~ 1987 年间已经增加了 65%, 到 2020 年将会比 1990 年增加约 5 倍. 这些大气氮化合物沉降入海后将会对海洋

生态系统产生重要影响, 从全球尺度看, 大气氮的输入约占海洋外源性“新氮”的 50%^[6]. 在东海, 大气

收稿日期: 2010-01-13; 修订日期: 2010-02-26

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (2006CB400601); 国家自然科学基金项目 (40776063); 国际科技合作项目 (2010DFA91350)

作者简介: 石金辉 (1968 ~), 女, 博士研究生, 副教授, 主要研究方向为大气环境化学, E-mail: engroup@ouc.edu.cn

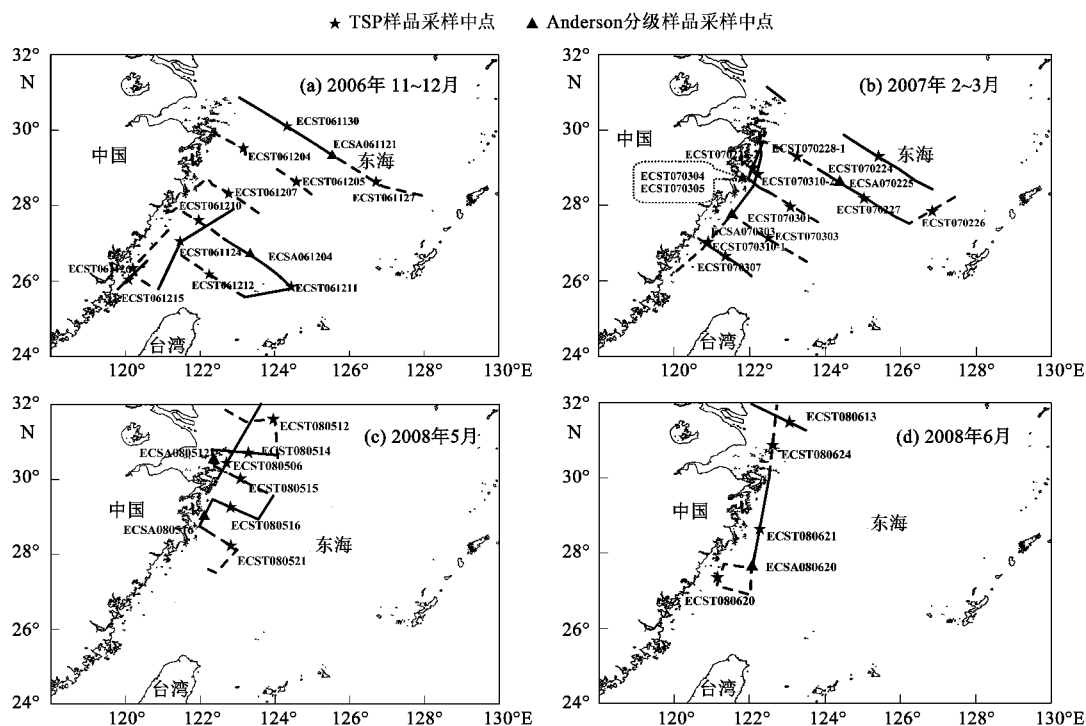
氮沉降在氮的生物地球化学循环中也起着重要作用. 模式计算的结果显示每年通过大气输入东海的总无机氮量为 $3 \times 10^{10} \text{ mol} \cdot \text{a}^{-1}$ [7]; 基于在东海西部嵊泗岛 (距上海约 70 km) 上的观测结果计算, 大气无机氮的总沉降通量为 $5.27 \times 10^{10} \text{ mol} \cdot \text{a}^{-1}$, 与河流的输入量相当 [8]. 利用在台湾岛的观测结果计算大气无机氮的干沉降通量为 $6.76 \times 10^{10} \text{ mol} \cdot \text{a}^{-1}$, 大气氮的输入对东海海洋新生产力的贡献约为 2% ~ 70% [9]. 目前, 东海大气氮沉降的数据多来自岛屿观测和模式计算的结果, 海上观测的数据非常有限 [10], 而认识氮组分在海洋大气气溶胶中的浓度和粒径谱分布, 对定量计算大气氮的沉降通量, 评价其对海洋初级生产力的贡献具有重要意义.

本研究利用 2006 年 11 ~ 12 月、2007 年 2 ~ 3 月、2008 年 5 ~ 6 月 4 个航次在东海海域采集的大气总悬浮颗粒物样品 (total suspended particles, TSP) 和 Anderson 分级样品, 分析了其中的氨氮、硝氮和亚硝氮的浓度, 讨论了气溶胶中无机氮组分的浓度分布以及粒径谱分布, 通过后向轨迹分析探讨了东海大气气溶胶中氮的分布与气团来源的关系, 以期为进一步定量研究大气氮在东海的沉降通量及其对海洋生态系统的影响奠定基础.

1 材料与方法

1.1 样品采集

分别于 2006 年 11 月 21 日 ~ 12 月 15 日、2007 年 2 月 23 日 ~ 3 月 11 日、2008 年 5 月 4 ~ 22 日和 2008 年 6 月 12 ~ 25 日, 随“北斗号”科学调查船在东海海域采集 33 个大气总悬浮颗粒物 (TSP) 样品和 7 套 Anderson 分级样品. TSP 样品采用 KC-1000 大流量气溶胶采样器 (青岛崂山电子公司) 采集, 流量为 $1.05 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, 每个样品累计采集时间为 15 ~ 20 h. 分级样品采用 AN-200 型 Anderson 采样器 (日本柴田株式会社) 采集, 采样流量为 $28.3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 每套样品累计采集时间约为 60 ~ 90 h. Anderson 分级样品按照气溶胶的空气动力学直径分为 9 级, 粒径范围为 $> 11 \mu\text{m}$ 、 $7.0 \sim 11 \mu\text{m}$ 、 $4.7 \sim 7.0 \mu\text{m}$ 、 $3.3 \sim 4.7 \mu\text{m}$ 、 $2.1 \sim 3.3 \mu\text{m}$ 、 $1.1 \sim 2.1 \mu\text{m}$ 、 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 、 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 和 $< 0.43 \mu\text{m}$, 分别对应 0、1、2、3、4、5、6、7 和 8 级, 其中 2006 年 11 ~ 12 月的分级样品未采集粒径 $< 0.43 \mu\text{m}$ 的超细粒子. 气溶胶采样器安装在船头最高层甲板前沿, 距海平面约 8 m. 为避免船体自身排放大气污染物的影响, 仅在船航行过程中采样. 样品的采集航迹见图 1.



TSP 样品采样膜为 Whatman QM-A 石英滤膜, 采样前经 450℃ 灼烧处理 5 h; Anderson 分级样品采样膜为 T60A20 聚四氟乙烯滤膜. 采样结束后, 滤膜夹和采样塔加盖立即带回实验室, 在洁净室中小心取下滤膜, 用预先高温灼烧处理过的铝箔包好后, 放入装有硅胶干燥剂的样品盒中 -80℃ 下冷冻保存. 在样品采集前后的处理过程中, 使用洁净的不锈钢镊子和一次性塑料手套以防玷污样品.

1.2 样品预处理

分析前取出样品膜, 在恒温恒湿条件下称量至恒重, 计算大气颗粒物的质量浓度. 任意截取一定面积的样品膜, 加入 10 mL Milli-Q 水, 在 0℃ 下超声波萃取 40 min, 用 0.45 μm 微孔滤膜过滤, 定容, 滤液用于 NH₄⁺、NO₃⁻、NO₂⁻ 以及其他常量离子分析. 同时取同批次空白采样膜, 采用上述方法得到空白样品滤液, 用于对比分析.

1.3 样品分析

大气气溶胶样品中 NH₄⁺、NO₃⁻、NO₂⁻ 以及其他常量离子包括 F⁻、Cl⁻、Br⁻、SO₄²⁻、PO₄³⁻、K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 等采用 ICS-3000 离子色谱仪(美国戴安公司)分析. 为保证分析质量, 每运行 10 个样品进行一次重复分析, 2 次分析结果的相对标准偏差, 对 NH₄⁺、NO₃⁻、NO₂⁻ 分别为 2.6%、0.2% 和 2.5%, 其他常量离子为 0.3% ~ 3.9%. TSP 空白膜中 NH₄⁺ 和 NO₃⁻ 的含量分别为 0.19 μmol 和 0.03 μmol, Anderson 空白膜中 NH₄⁺ 的含量为 0.04 μmol, NO₃⁻ 的含量为 0.004 μmol, NO₂⁻ 在 2 种空白膜中均未检出. 这些空白值约为 TSP 样品中 NH₄⁺ 和 NO₃⁻ 的

0.04% ~ 0.12%, 约为 Anderson 样品中 NH₄⁺ 的 0.6% ~ 2.0%, NO₃⁻ 的 0.1% ~ 0.3%.

1.4 后向轨迹分析

后向轨迹分析是一种常用的判别采样气团来源的方法. 尽管大气气溶胶由于清除和重力沉降作用, 其来源可能并不总是与计算的气团后向轨迹一致^[11], 但后向轨迹仍然可以提供气团迁移的背景数据和采样气团的可能来源, 尤其有利于判别在远离源地采集的一次气溶胶的来源^[12]. 采用美国国家海洋和大气局(NOAA)的 HYSPLIT 后向轨迹模式, 计算样品采集期间气团的 72 h 后向轨迹, 起始高度分别为 500、1 000 和 1 500 m. 由于气溶胶样品是在航行的船上采集, 而气团的后向轨迹在不同的时间(地点)会有不同程度的变化, 因此本研究中计算每个样品在采集开始, 期间和结束时的气团后向轨迹.

2 结果与分析

东海气溶胶中颗粒物和氮组分的浓度见图 2、3, 颗粒物浓度总的变化趋势呈现春季(81.79 μg·m⁻³) > 冬季(61.31 μg·m⁻³) > 夏季(54.12 μg·m⁻³). NH₄⁺ 的浓度冬、春、夏季分别为 197.5、193.0、135.8 nmol·m⁻³, 呈现冬、春季较高, 夏季较低的变化趋势, 但 NO₃⁻ 的浓度为冬季较高, 春、夏季较低, 分别为 98.4、67.7 和 69.3 nmol·m⁻³. NO₂⁻ 的浓度很低, 在多数样品中未检出. 气溶胶中 3 种氮组分的相对贡献见图 4, 可以看出冬季 NO₃⁻ 与 NH₄⁺ 的贡献相当, 春、夏季以氨氮的贡献相对较大, NO₂⁻ 在不同季节的贡献均最低, <0.5%. 气溶胶中总无

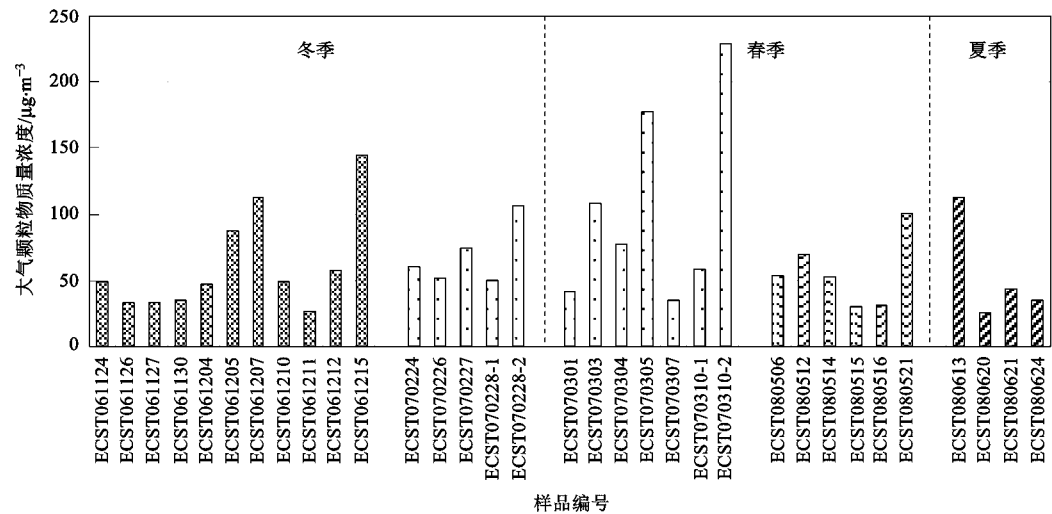


图 2 东海大气气溶胶中颗粒物的浓度
Fig. 2 Concentration of total suspended particles in aerosols over the East China Sea

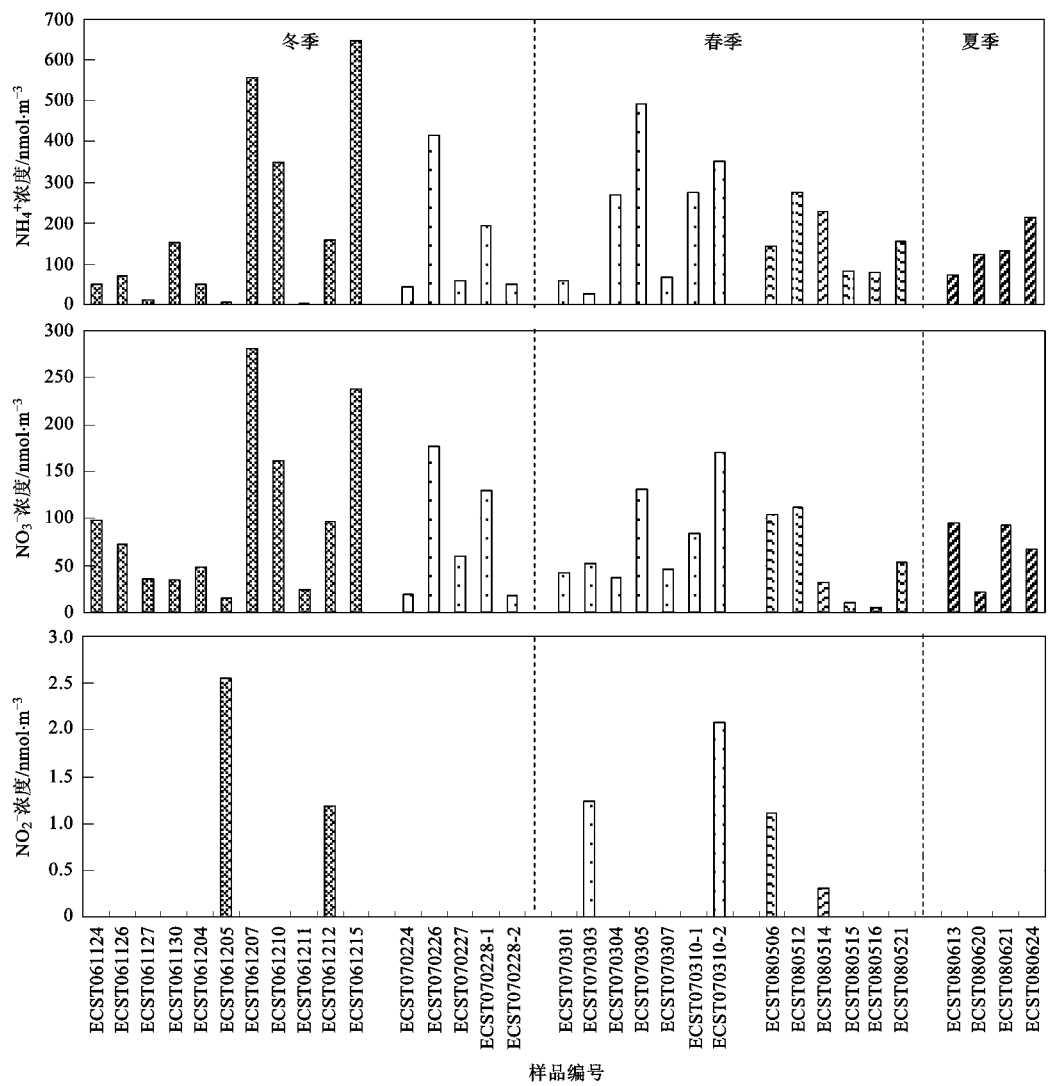


图 3 东海气溶胶中氮组分的浓度

Fig. 3 Concentrations of NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- in aerosols over the East China Sea

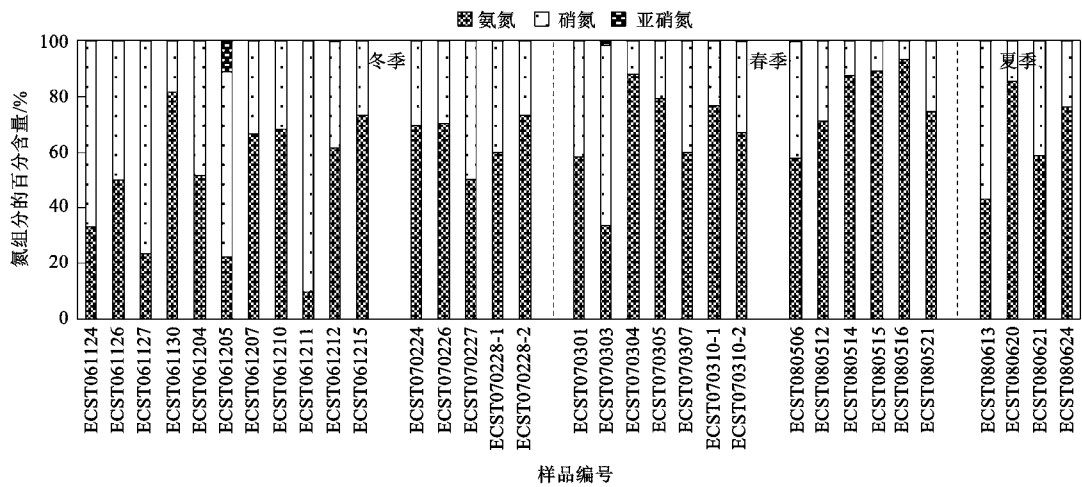


图 4 东海气溶胶中氮组分的贡献

Fig. 4 Contributions of NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- to nitrogen pool in aerosols over the East China Sea

机氮在大气中的浓度 ($\text{nmol} \cdot \text{m}^{-3}$) 和在大气颗粒物中的浓度 ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$) 见图 5, 大气中无机氮的浓度为冬季最高, 春季次之, 夏季最低, 但大气颗粒物中无机氮的浓度却是夏季 > 冬季 > 春季. 样品采集期间气团的 72 h 后向轨迹见图 6. 不同月份东海气溶胶中 NO_3^- 与 NH_4^+ 的粒径谱分布见图 7, NH_4^+ 主要集中在 $< 1.1 \mu\text{m}$ 的细粒子上, 11 ~ 12 月的峰值出现在 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 粒径范围内, 2 ~ 3 月、5 ~ 6 月的峰值出现在 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 粒径范围内. NO_3^- 的粒径谱分布 11 ~ 12 月与 2 ~ 3 月、5 ~ 6 月明显不同. 11 ~ 12 月 NO_3^- 主要分布在 $< 2.1 \mu\text{m}$ 的细粒子上, 2 ~ 3 月、5 ~ 6 月, NO_3^- 的峰值分别出现在 $1.1 \sim 4.7 \mu\text{m}$ 和 $2.1 \sim 7.0 \mu\text{m}$ 的粗粒子上.

3 讨论

3.1 东海大气气溶胶中颗粒物和氮组分的浓度

东海大气气溶胶中颗粒物的浓度为 $25.76 \sim 229.59 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (图 2), 季节变化较为明显. 2006 年 11 ~ 12 月冬季航次采集的气溶胶中颗粒物的平均浓度为 $62.97 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 2007 年 2 ~ 3 月春季航次大气颗粒物的浓度为 $93.13 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 2008 年 5 ~ 6 月春末夏初航次大气颗粒物的浓度分别为 $56.16 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $54.12 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. 总体上东海大气颗粒物的浓度呈现春季高于冬季, 冬季高于夏季的季节变化趋势. 春季颗粒物浓度较高是因为春季东亚沙尘频发, 且春季的主导风向为西北风, 来自西北方或北方的气团携带了大量的土壤尘迁移到东海近岸的缘故^[8, 13]. 夏季, 受西南季风控制, 气团主要源自赤道太平洋^[9], 海洋源是气溶胶的主要来源, 加之夏季降雨的湿清除作用, 使夏季大气颗粒物的浓度较低^[8].

东海气溶胶中 NH_4^+ 和 NO_3^- 的浓度变化范围较大, 分别为 $2.6 \sim 646.9 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $5.5 \sim 281.5 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ (图 3). 春季 NH_4^+ 的浓度较高, 平均为 $193.0 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$, 夏季 NH_4^+ 的浓度较低, 为 $135.8 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$. 中国是东亚地区最大的农业大国, 在春季, 农业活动和生物质燃烧向大气释放了大量的氨氮^[14, 15], 从而导致春季东海气溶胶中 NH_4^+ 的高浓度. NO_3^- 的浓度冬季较高, 为 $98.4 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$, 夏季较低, 为 $69.3 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$. 冬季低空逆温层⁺形成, 使得化石燃料燃烧排放的污染物聚集^[3], 冬季季风将这些陆源污染物带到海上^[8], 造成了冬季东海气溶胶中 NO_3^- 的浓度较高. NH_4^+ 和 NO_3^- 的浓度在夏季均较低

是由于受夏季季风的影响, 气溶胶主要来自海洋源, 并且夏季降雨频繁, 湿清除作用强于其它季节的缘故. 东海气溶胶中 NO_2^- 的浓度很低, 在多数样品中未检出, 这是由于 NO_2^- 不稳定, 在空气中易与其他化学成分发生反应, 或易转化为硝酸盐氮.

东海大气气溶胶中 3 种氮组分以 NH_4^+ 的相对贡献最大, 平均为 62.9%, NO_2^- 的贡献最小, 低于 0.5% (图 4). 春季和夏季气溶胶中 NH_4^+ 的贡献分别为 72.0% 和 65.8%, 但冬季气溶胶中 NH_4^+ 的贡献与 NO_3^- 的贡献相当, 为 55.3%. 氮组分相对贡献的季节差异是由源强和气象条件等因素造成的. 气溶胶中 NH_4^+ 主要来自农业化肥的使用和动物的排泄^[16], 海洋源也有一定程度的贡献^[17], NO_3^- 则主要来自化石燃料的燃烧^[9]. 冬季受季风的影响, 东海大气气溶胶主要来自陆源, 由于冬季是采暖季节, 化石燃料燃烧释放的污染物增多^[18], 而农业活动减少, 氨的排放量相对减少, 因此冬季 NO_3^- 的贡献相对较高, NH_4^+ 的贡献相对降低. 春季是农作物生长的季节, 农业化肥的使用也进入旺季, 因此 NH_4^+ 对氮组分的贡献也相对增高.

3.2 东海大气气溶胶中总无机氮的浓度及其与气团的关系

图 5 给出了总无机氮在单位体积大气中的浓度 ($\text{nmol} \cdot \text{m}^{-3}$) 和单位质量颗粒物中的浓度 ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$). 总无机氮在大气中的浓度以冬季最高, 平均为 $296 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$, 春季次之, 为 $261 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$, 夏季最低, 为 $205 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$. 但无机氮在颗粒物中的浓度却是夏季最高, 为 $5132 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, 冬季和春季次之, 分别为 $3863 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $3444 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$. Chen 等^[9]报道化学组分在大气中的高浓度是由于源强强造成的, 而在颗粒物中的高浓度则是大气中细粒子多的缘故, 因为细粒子具有较轻的质量和较大的比表面积. 理论上, 组分在大气中和颗粒物中的浓度都高代表由二次生成的细颗粒带来的强污染; 在大气中的浓度高而在颗粒物中的浓度低是粗的一次气溶胶强排放的结果; 在大气中的浓度低而在颗粒物中的浓度高一般发生在颗粒物经过长距离迁移的远离源的地区; 在大气中和颗粒物中的浓度都低代表气溶胶来自清洁的大气.

东海冬、春季, 无机氮在大气中的浓度均较高, 但在颗粒物中的浓度春季明显低于冬季, 这是由于冬季气溶胶多来自二次生成的细粒子, 而春季较重

的粗粒子矿物气溶胶增多的缘故. 分级气溶胶的数据显示, 冬季东海大气颗粒物约 75% 来自 $<2.1 \mu\text{m}$ 细粒子的贡献, 春季 $>2.1 \mu\text{m}$ 粗粒子对颗粒物总质量的贡献增大, 约为 50%. 夏季, 无机氮在大气中的浓度最低, 但在颗粒物中的浓度最高, 这主要是由于

夏季气溶胶多来自海洋源, 陆源颗粒物在海上经过了长距离迁移, 在迁移过程中较重的粗粒子不断被清除 (夏季分级样品显示 $>2.1 \mu\text{m}$ 粗粒子的贡献约为 38%), 从而造成了无机氮在颗粒物中的浓度较高.

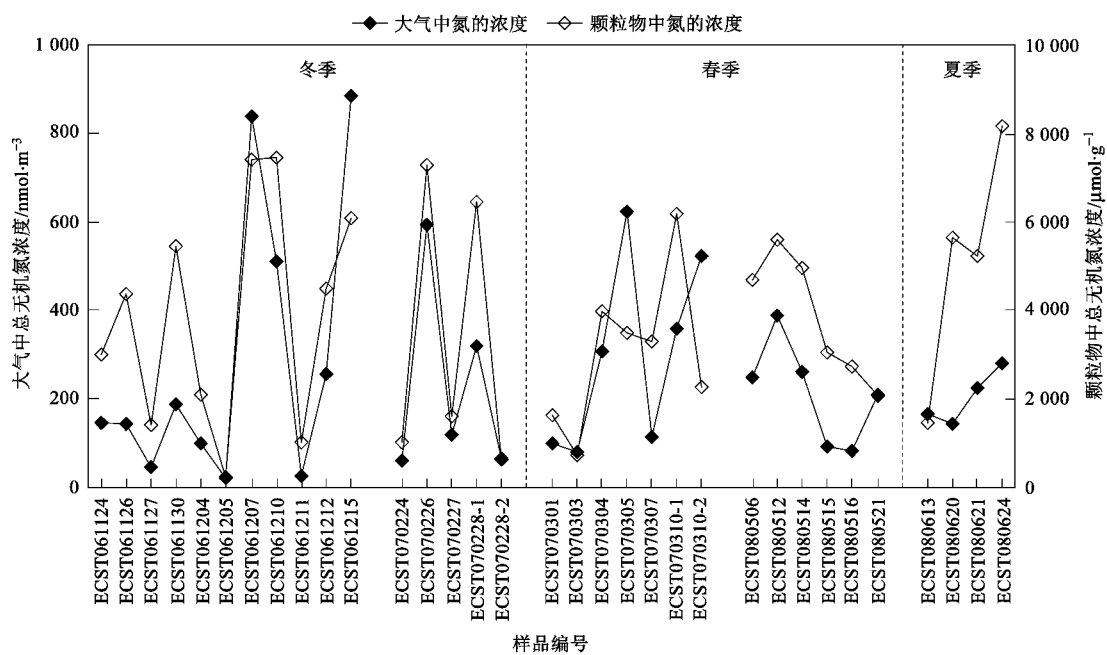


图 5 东海气溶胶中总无机氮在大气中和颗粒物中的浓度比较

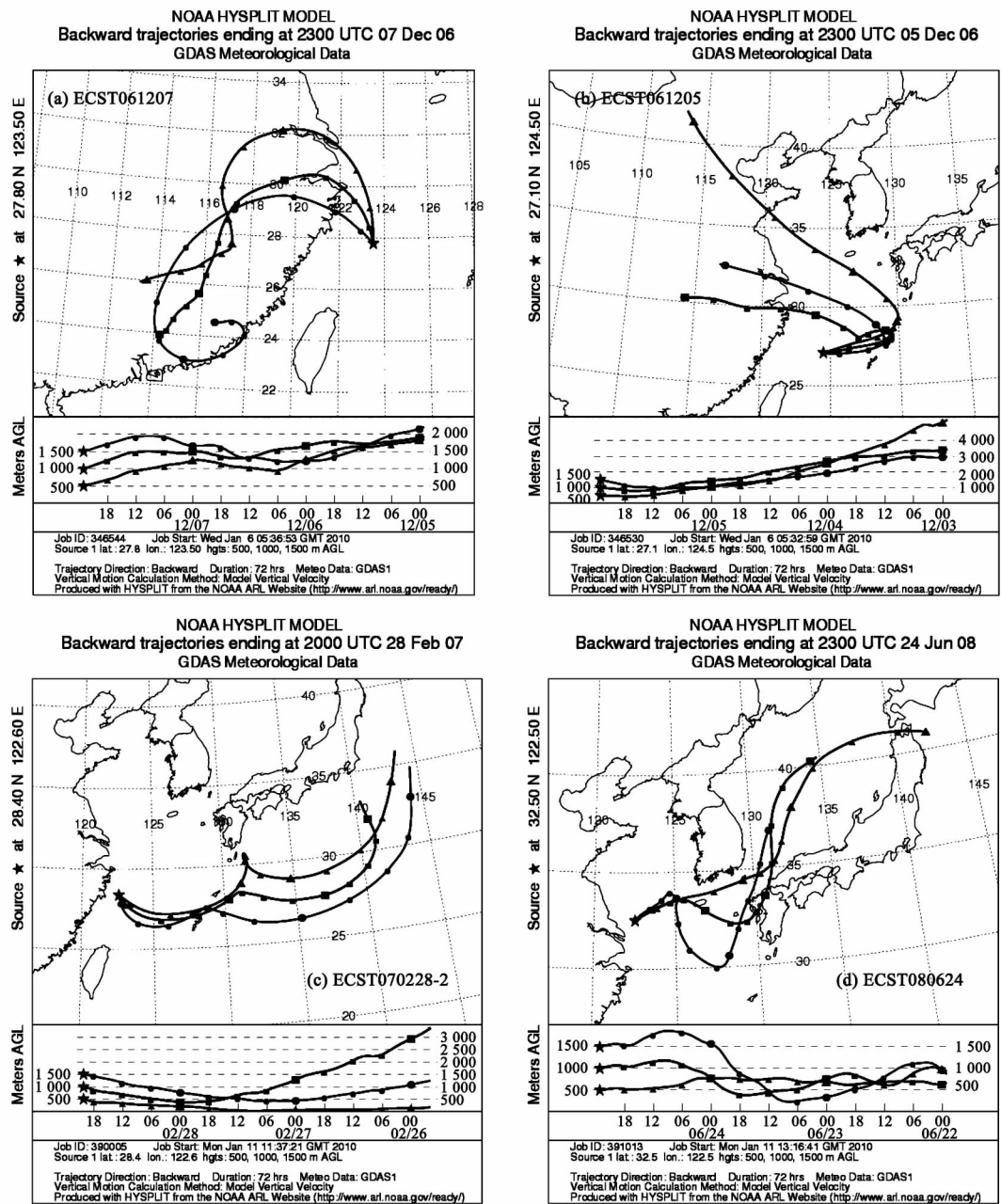
Fig. 5 Comparison of inorganic nitrogen concentration per unit volume atmosphere and per unit mass particle in aerosols over the East China Sea

分析每个样品采样期间气团的后向轨迹, 发现无机氮的浓度分布与气团的来源和迁移路径有关. ECST061207 样品中无机氮在大气中和颗粒物中的浓度都很高, 其后向轨迹显示气团来自陆源, 途经污染较重的浙闽沿岸 [图 6(a)]. 该样品中 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 、 K^+/Na^+ 、 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 的比值分别为 2.67、0.34、0.47, 远偏离海水中这 3 种离子与 Na^+ 的比值 (海水中的比值分别为 0.06、0.02、0.02), 也说明该样品受到了严重的人为污染. ECST061205 样品中无机氮在大气中和颗粒物中的浓度都最低, 其后向轨迹显示气团来自陆源 [图 6(b)], 但气团起源自 3~5 km 高空, 且经高空直接传输到海上, 并在海上迁移了约 60 h 到达采样地点, 因此该样品基本没有受到人为污染. 样品中 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 、 K^+/Na^+ 、 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 的比值很低 (分别为 0.16、0.06、0.10), 也说明样品来自较为清洁的大气. ECST070228-2、ECST070303、ECST080613 等样品中无机氮在大气中和颗粒物中的浓度也都很低, 其后向轨迹显示这些样品采集期间大气气团均来自海洋大气. 样品中 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 、

K^+/Na^+ 、 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 的比值也很低, 如 ECST070228-2 样品的后向轨迹见图 6(c), 该样品中 SO_4^{2-} 、 K^+ 、 Ca^{2+} 与 Na^+ 的比值分别为 0.14、0.02、0.03, 接近海水中的比值, 显示样品基本没有受到人为源的影响. ECST080624 样品中无机氮在颗粒物中的浓度最高, 但在大气中的浓度却相对较低, 其后向轨迹显示气团起源自日本 [图 6(d)], 近地表传输携带了一定的陆源污染物, 在海上长距离迁移的过程中粗粒子不断的被清除, 从而使该样品具有较低的大气氮浓度, 但颗粒物中氮的浓度最高. 样品中 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 、 K^+/Na^+ 、 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 的比值分别为 1.02、0.05、0.27, 也显示该样品受到了一定程度陆源的影响.

3.3 东海大气气溶胶中氮组分的粒径分布

东海气溶胶中 NH_4^+ 主要分布在 $<1.1 \mu\text{m}$ 的细粒子上 (图 7). 11~12 月气溶胶中 NH_4^+ 的峰值出现在 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 粒径范围内, 其所占的比例为 62.0%. 2~3 月、5~6 月 NH_4^+ 的峰值出现在 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 粒径范围内, 分别为 44.4% 和 43.1%.



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

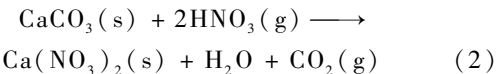
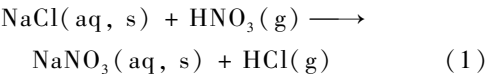
图 6 样品采集期间气团的 72 h 后向轨迹

Fig. 6 72 h air mass back trajectories for aerosol samples

>70% 的 NH_4^+ 出现在 $<1.1\ \mu\text{m}$ 的细粒子上,表明东海气溶胶中 NH_4^+ 主要来自 NH_3 与酸性气体 H_2SO_4 和 HNO_3 反应生成的二次气溶胶^[19]. 在 11~12 月气溶胶中,约 10% 的 NH_4^+ 出现在 $7.0\sim11\ \mu\text{m}$ 的粗粒子上,这可能是细模态的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4HSO_4 和 NH_4NO_3 粒子经过碰并、凝聚转化成粗模态粒子^[20],也可能是 NH_3 与海盐颗粒和土壤颗粒中的酸性组分 SO_4^{2-} 或 NO_3^- 中和反应的结果^[19].

东海气溶胶中 NO_3^- 的粒径谱分布月变化明显(图 7). 11~12 月, NO_3^- 主要分布在 $<2.1\ \mu\text{m}$ 的细粒子上,所占的比例约为 70%. 2~3 月, NO_3^- 主要分布在 $1.1\sim4.7\ \mu\text{m}$ 的粒径范围内,约为 60%. 5~6 月,约 90% 的 NO_3^- 出现在 $2.1\sim7.0\ \mu\text{m}$ 的粗粒子中. 这些粒径分布特征说明不同月份东海气溶胶中 NO_3^- 的形成机制不同. 11~12 月 NO_3^- 集中在细粒子上说明其主要来自气相反应,反应机制可能是大

气中 NO_2 氧化后凝结或吸附在颗粒相上^[3]. 2~3 月、5~6 月 NO_3^- 集中在粗粒子上是非均相反应的结果. HNO_3 气体与大的海盐粒子或矿物颗粒物可发生下面的反应生成粗模态 NO_3^- ^[10]:



Kerminen 等^[21]曾报道芬兰南部近海气溶胶中 NO_3^- 是 HNO_3 气体与海盐和矿物颗粒物反应生成的. 东海春季气溶胶主要受陆源的影响, 夏季主要受海洋源影响, 因此春季气溶胶中的 NO_3^- 可能主要来自 HNO_3 气体与矿物气溶胶的反应, 而夏季 NO_3^- 则可能主要来自 HNO_3 气体与海盐气溶胶的

反应. HNO_3 气体与海盐反应生成 HCl 气体会引起气溶胶氯亏损, 夏季东海气溶胶氯亏损现象较之春季显著 (夏、春季 Cl/Na 比值分别为 0.43 和 0.69), 且夏季 NO_3^- 出现在比春季更粗的粒子上, 都进一步表明夏季 NO_3^- 主要来自 HNO_3 和海盐的反应.

NH_4^+ 和 NO_3^- 的这种粒径谱分布特征可以解释不同季节氮组分在东海气溶胶中的相对贡献 (3.1). 在春、夏季节, NH_4^+ 主要出现在细粒子上, NO_3^- 主要出现在粗粒子上, 因此 NO_3^- 从大气中清除的速率快于 NH_4^+ , 相应地, 气溶胶中 NH_4^+ 对氮组分的贡献明显大于 NO_3^- . 冬季, NH_4^+ 和 NO_3^- 都主要出现在细粒子上, 从大气中清除的速率相当, 其在气溶胶中对氮组分的贡献也相当.

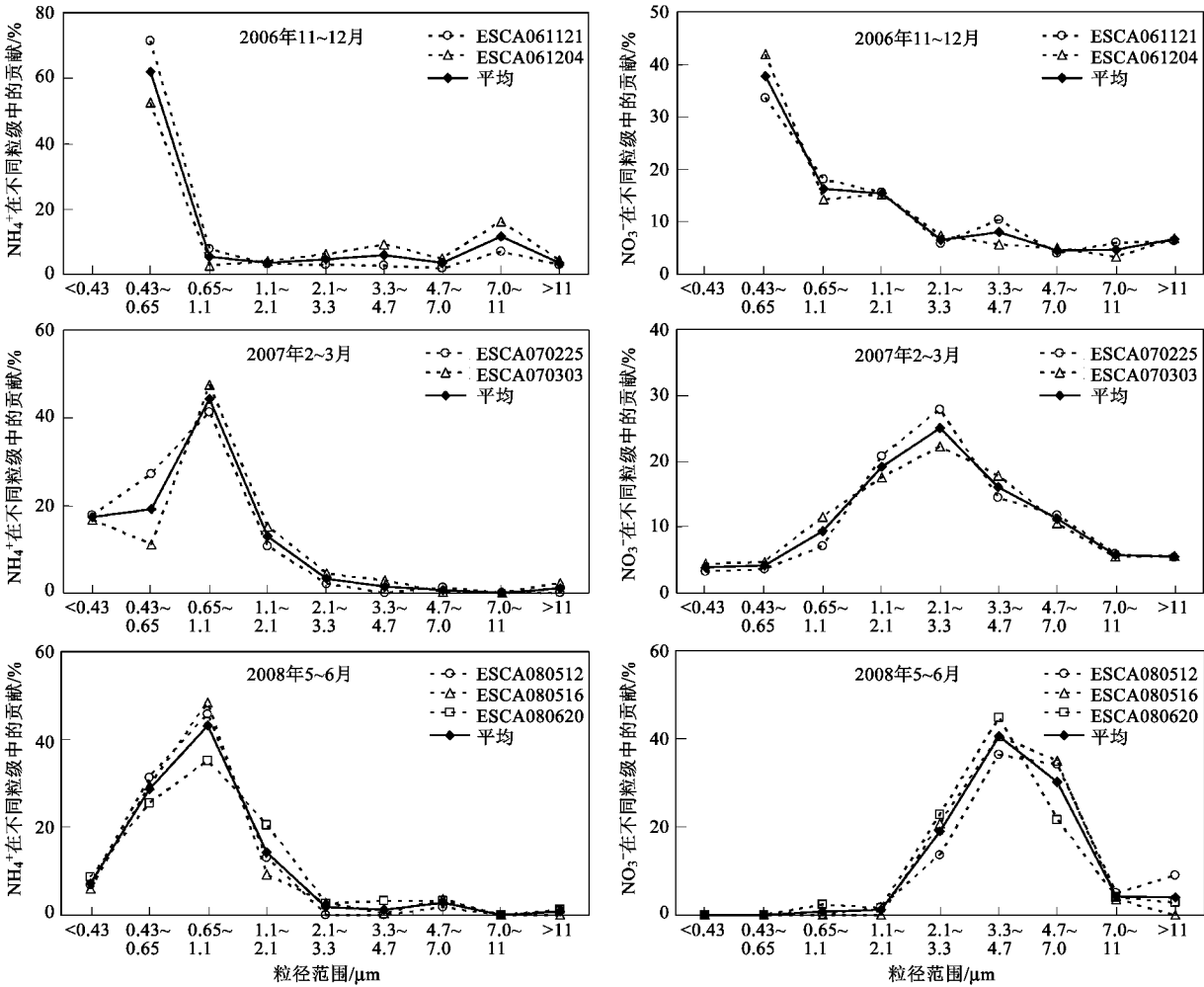


图 7 东海气溶胶中 NH_4^+ 和 NO_3^- 的粒径分布

Fig. 7 Distributions of NH_4^+ and NO_3^- in different size fractions of aerosols over the East China Sea

4 结论

(1) 东海大气气溶胶中 NH_4^+ 和 NO_3^- 的浓度分别为 $2.6 \sim 646.9 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $5.5 \sim 281.5 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$, NO_2^- 的浓度低于 $0.5 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$. 受人为活动和天气条件的影响, NH_4^+ 的浓度冬、春季较高, NO_3^- 的浓度冬季较高, 夏季 NH_4^+ 和 NO_3^- 的浓度均较低. 氮组分的相对贡献具有一定的季节变化趋势, 冬季 NH_4^+ 和 NO_3^- 的贡献相当, 春、夏季以 NH_4^+ 的贡献为主, 分别为 72% 和 66%.

(2) 气团的来源、迁移途经和颗粒物的性质影响气溶胶中无机氮的浓度分布. 冬、春季气团多来自陆源, 受人为污染的影响, 冬、春季气溶胶中总无机氮在大气中的浓度均较高, 春季因粗粒子矿物气溶胶增多, 无机氮在颗粒物中的浓度明显低于冬季. 夏季气团多来自海洋源或在海上经过长距离的迁移, 相应地气溶胶中总无机氮在大气中的浓度最低, 在颗粒物中的浓度最高.

(3) 不同月份气溶胶中的 NH_4^+ 均主要集中在 $< 1.1 \mu\text{m}$ 的细粒子上, 11 ~ 12 月的峰值出现在 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 粒径范围内, 2 ~ 3 月、5 ~ 6 月的峰值出现在 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$. NO_3^- 的粒径谱分布月变化明显, 11 ~ 12 月 NO_3^- 主要分布在 $< 2.1 \mu\text{m}$ 的细粒子上, 2 ~ 3 月、5 ~ 6 月, NO_3^- 的峰值分别出现在 $1.1 \sim 4.7 \mu\text{m}$ 和 $2.1 \sim 7.0 \mu\text{m}$ 的粗粒子上.

参考文献:

- [1] Galloway J N, Cowling E B. Reactive nitrogen and the world: 200 years of change[J]. *AMBIO*, 2002, **31**(2): 64-71.
- [2] Zheng X H, Fu C B, Xu X K, *et al.* The Asian nitrogen cycle case study[J]. *AMBIO*, 2002, **31**(2): 79-87.
- [3] Wang Y, Zhuang G S, Zhang X Y, *et al.* The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of $\text{PM}_{2.5}$ and TSP aerosol in Shanghai[J]. *Atmos Environ*, 2006, **40**: 2935-2952.
- [4] Akimoto H, Narita H. Distribution of SO_2 , NO_x and CO_2 emissions from fuel combustion and industrial activities in Asia with $1^\circ \times 1^\circ$ resolution[J]. *Atmos Environ*, 1994, **28**(2): 213-225.
- [5] Akimoto H. Global air quality and pollution[J]. *Science*, 2003, **302**(5651): 1716-1719.
- [6] Spokes L J, Jickells T D. Is the atmosphere really an important source of reactive nitrogen to coastal waters? [J]. *Cont Shelf Res*, 2005, **25**: 2022-2035.
- [7] Chen C T A, Andreev A, Kim K R, *et al.* Role of continental shelves and marginal seas in the biogeochemical cycles of the North Pacific Ocean[J]. *J Oceanogr*, 2004, **60**: 17-44.
- [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]. *Atmos Chem*, 2007, **57**: 41-57.
- [9] 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]. *J Geophys Res*, 2008, **113**(D11): D11303, doi:10.1029/2007JD009491.
- [10] Nakamura T, Matsumoto K, Uematsu M. Chemical characteristics of aerosols transported from Asia to the East China Sea: An evaluation of anthropogenic combined nitrogen deposition in autumn[J]. *Atmos Environ*, 2005, **39**: 1749-1758.
- [11] Chen Y, Siefert R L. Seasonal and spatial distributions and dry deposition fluxes of atmospheric total and labile iron over the tropical and subtropical North Atlantic Ocean[J]. *J Geophys Res*, 2004, **109**(D9): D09305, doi:10.1029/2003JD003958.
- [12] Chiapello I, Bergametti G, Chatenet B, *et al.* Origins of African dust transported over the northeastern tropical Atlantic[J]. *J Geophys Res*, 1997, **102**(D12): 13701-13709.
- [13] 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]. *Atmos Environ*, 2002, **59**: 1515-1532.
- [14] Aneja V P, Chauhan J P, Walker J T. Characterization of atmospheric ammonia emissions from swine waste storage and treatment lagoons[J]. *J Geophys Res*, 2000, **105**(D9): 11535-11545.
- [15] Andreae M O, Merlet P. Emission of trace gases and aerosols from biomass burning[J]. *Global Biogeochem Cycles*, 2001, **15**: 955-966.
- [16] Whittall D, Hendrickson B, Paerl H. Importance of atmospherically deposited nitrogen to the annual nitrogen budget of the Neuse River estuary, North Carolina[J]. *Environ Int*, 2003, **29**(2): 393-399.
- [17] Jickells T D, Kelly S D, Baker A R, *et al.* Isotopic evidence for a marine ammonia source[J]. *Geophys Res Lett*, 2003, **30**(7): 1374, doi:10.1029/2002GL016728.
- [18] 乔佳佳, 祁建华, 刘苗苗, 等. 青岛采暖期不同天气状况下大气颗粒态无机氮分布研究[J]. *环境科学*, 2010, **31**(1): 29-35.
- [19] Zhuang H, Chan K C, Fang M, *et al.* Size distributions of particulate sulfate, nitrate, and ammonium at a coastal site in Hong Kong[J]. *Atmos Environ*, 1999, **33**: 843-853.
- [20] Savoie D L, Prospero J M. Particle size distribution of nitrate and sulfate in the marine atmosphere[J]. *Geophys Res Lett*, 1982, **9**: 1207-1210.
- [21] Kerminen V M, Pakkanen T A, Hillamo R E. Interactions between inorganic trace gases and super-micrometer particles at a coastal site[J]. *Atmos Environ*, 1997, **31**: 2753-2765.