

冬、春季东海气溶胶和雨水中尿素氮的研究

伯绍毅^{1, 2}, 石金辉^{1, 2*}, 高会旺^{1, 2}, 祁建华^{1, 2}, 乔佳佳^{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: 有机氮是海洋大气气溶胶和雨水中的重要氮组分, 其中的尿素氮由于具有生物可利用性以及广泛的自然源和人为源, 故其沉降入海后可能对海洋生态系统产生重要影响. 利用 2006 年 11 ~ 12 月和 2007 年 2 ~ 3 月在东海航次中采集的 23 个总悬浮颗粒物样品、4 套安德森分级样品以及 10 个雨水样品, 分析了其中尿素氮、氨氮和硝氮的浓度. 在冬、春季节, 气溶胶中尿素氮的浓度分别为 $0.2 \sim 17.7 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $6.5 \sim 14.6 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$, 雨水中的浓度分别为 $7.8 \sim 18.1 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $12.1 \sim 35.3 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 在气溶胶和雨水中, 尿素氮的浓度均表现为春季高于冬季. 相对于氨氮和硝氮, 尿素氮在气溶胶中对氮组分的贡献约为 5%, 在雨水中的贡献接近 20%. 与氨氮、硝氮的粒径谱分布不同, 尿素氮在各粒径段所占的比例相差不大. 春季, 尿素氮在 $0.43 \sim 0.65 \text{ } \mu\text{m}$ 细粒子上的贡献稍高, 为 19.8%, 冬季, 在 $3.3 \sim 4.7 \text{ } \mu\text{m}$ 粗粒子上的贡献稍高, 为 20.0%. 因子分析结果表明气溶胶中尿素的浓度在冬季主要来自土壤尘的贡献, 春季则主要与土壤中尿素的升华有关.

关键词: 尿素氮; 气溶胶; 雨水; 东海; 有机氮

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)01-0014-09

Urea in Aerosol and Rainwater over the East China Sea in Winter and Spring

BO Shao-yi^{1, 2}, SHI Jin-hui^{1, 2}, GAO Hui-wang^{1, 2}, QI Jian-hua^{1, 2}, QIAO Jia-jia^{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: Organic nitrogen is a quantitatively important component of fixed nitrogen in atmospheric aerosol and rainwater. Urea as a possible candidate of organic nitrogen component might have a significant influence to the marine ecosystem since its bioavailability and broad range of natural and anthropogenic sources. 23 total suspended particulate samples, 4 size-segregated particles samples and 10 rainwater samples collected over the East China Sea from Nov. to Dec., 2006 and Feb. to Mar., 2007 were applied to analyze the concentrations of urea, nitrate and ammonium in aerosols and rainwater, respectively. In winter and spring, the concentrations of urea nitrogen were from $0.2 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ to $17.7 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ and $6.5 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ to $14.6 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ in bulk aerosols, respectively and the corresponding concentrations were from $7.8 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ to $18.1 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ and $12.1 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ to $35.3 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in rainwater. In both aerosols and rainwater over the East China Sea, the concentrations of urea nitrogen were higher in spring than those in winter. Urea nitrogen in aerosols contributed about 5% to the three measured nitrogen species and it was about 20% in rainwater. The size distribution of urea was markedly different from those of nitrate and ammonium, which had no pronounced difference among cascade stages. A slightly enhance urea contribution presented in the range of $0.43 \sim 0.65 \text{ } \mu\text{m}$ in spring, which was 19.8%. In contrast, an enhancement presented in the range of $3.3 \sim 4.7 \text{ } \mu\text{m}$ in winter, which was 19.8%. Factor analysis indicated that the sources of urea in aerosols were dominated by wind-blown soils in winter and sublime of urea in soils in spring, respectively.

Key words: urea; aerosol; rainwater; the East China Sea; organic nitrogen

大气氮可分为无机氮和有机氮, 其沉降入海不仅能够促进海洋初级生产力的增长^[1], 还可能影响海洋生态系统的结构和功能^[2]. 近年来的研究显示, 在近海区域, 大气有机氮沉降可占到总氮沉降的 30% ~ 40%^[3~6], 在开阔大洋, 这一比例可达到 60% 左右^[7,8].

大气有机氮对海洋生态系统的影响主要取决于其来源、存在形态和生物可利用性. 有机氮的种类繁多, 其中的尿素氮由于其生物可利用性及广泛的自然源和人为源, 可能对海洋生态系统产生重要影响. 但迄今为止, 有关大气中尿素氮浓度的数据和研究

还很有限, 这些零星的数据多来自于欧美地区^[3,8], 在亚洲, 仅在日本有过报道^[9]. 目前, 这些有限的研究显示, 在日本和新西兰, 尿素氮在雨水中的浓度分别为 $9.4 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $4.2 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[9], 而在夏威夷的瓦胡岛其浓度仅为 $1.1 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[3], 在爱尔兰低于

收稿日期: 2008-01-21; 修订日期: 2008-04-02

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(40490262, 40776063); 国际科技合作项目(2006DF21950)

作者简介: 伯绍毅(1980 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为大气环境科学, E-mail: sybo@ouc.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: enggroup@ouc.edu.cn

$0.4 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ [8], 这一结果可能是由于亚洲和世界其他一些地区尿素化肥使用量较大造成的地区性高浓度 [8]。如果这一假设成立的话, 那么中国由于在化肥生产和化肥使用上均居世界首位 [10], 则随大气入海的尿素氮对中国近海和西北太平洋生态系统的影响将不容忽视。因此, 认识尿素氮在大气中的浓度、来源及对我国近海大气氮的贡献具有重要意义。

本研究利用 2006 年 11 ~ 12 月和 2007 年 2 ~ 3 月东海航次采集的雨水、大气气溶胶 TSP(总悬浮颗粒物)和 Anderson(安德森)分级样品, 分析了其中尿素氮、氨氮和硝氮的浓度, 讨论了雨水和气溶胶中尿素氮的浓度分布以及尿素氮的粒径谱分布, 并采用因子分析法初步探讨了气溶胶中尿素氮的来源, 以期为进一步研究尿素氮在中国近海的沉降通量及其对海洋生态系统的贡献奠定基础。

1 材料与方法

1.1 样品采集

2006-11-20 ~ 2006-12-15 和 2007-02-23 ~ 2007-03-10 随“北斗号”科学调查船在东海采集了大气气溶胶和雨水样品, 其中 TSP 样品 23 个、Anderson 分级样品 4 套和雨水样品 10 个。气溶胶和雨水采样器安

装在船头驾驶甲板前沿, 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。样品的采集地点和采样的详细信息分别见图 1 和表 1。

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 $1.0 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, 每个样品累计采样时间为 15 ~ 20 h。Anderson 分级样品采用 AN-200 型安德森采样器(日本柴田科学株式会社)采集, 采样流量为 $28.3 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 每套样品累计采样时间为 60 ~ 90 h。Anderson 样品按照气溶胶的空气动力学直径分为 8 级, 粒径范围为 $> 11 \mu\text{m}$ 、 $7.0 \sim 11 \mu\text{m}$ 、 $4.7 \sim 7.0 \mu\text{m}$ 、 $3.3 \sim 4.7 \mu\text{m}$ 、 $2.1 \sim 3.3 \mu\text{m}$ 、 $1.1 \sim 2.1 \mu\text{m}$ 、 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 、 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$, 分别对应 0、1、2、3、4、5、6、7 级。TSP 采样膜为 Whatman QM-A 石英滤膜(采样前经 450°C 灼烧处理 5 h); Anderson 分级样品采样膜为聚四氟乙烯滤膜。雨水样品采集所用的采雨容器和高密度聚乙烯瓶均用 1:5 的 HCl 溶液浸泡 72 h 后, 用 Milli-Q 水冲洗干净, 干燥后用洁净的塑料袋包好。采雨容器只在降雨时打开, 结束后立即取回。在所有样品采集前后的处理过程中, 使用洁净的不锈钢镊子和一次性塑料手套以防玷污样品。

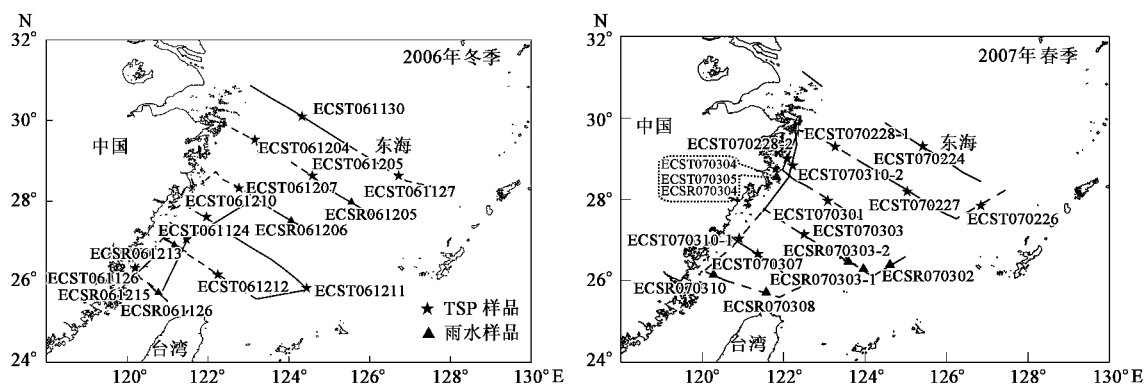


图 1 样品采集航迹

Fig. 1 Cruise tracks for sampling

1.2 样品保存及预处理

采样结束后, 气溶胶样品膜用高温灼烧过的铝箔包好后, 放入装有硅胶的样品盒中在 -80°C 下冷冻保存。分析前经恒温恒湿条件下称量至恒重, 计算大气颗粒物浓度, 然后任意截取一定面积的样品膜, 加入 10 mL Milli-Q 水, 在 0°C 下超声波萃取 40 min, 用 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤, 滤液用于尿素氮的分析。另取一定面积的样品膜, 经同样程序处理, 滤液用于 NH_4^+ 、 NO_3^- 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。

雨水样品采集后立即用 Whatman GF/F 膜 (450°C , 灼烧 5 h) 过滤, 分装在高密度聚乙烯瓶中, -20°C 冷冻保存, 分析前解冻分别用于尿素氮和无机氮组分的测定。雨水空白为 100 mL Milli-Q 水淋洗采雨容器后得到。

1.3 样品分析

气溶胶和雨水中尿素氮的分析采用二乙酰一肟

表 1 东海气溶胶和雨水样品的采样信息¹⁾

Table 1 Sampling information of aerosol and rainwater over the East China Sea

时间	样品形式	样品编号	采样时间		采样区域		气象参数			
			开始	结束	开始	结束	平均温度/℃	平均湿度/%	平均风速/m•s ⁻¹	主导风向
2006 冬季	TSP	ECST061124	11-24 T 14: 27	11-26 T 12: 52	30.8°N, 122.6°E	27.9°N, 123.0°E	20.9	81.0	5.9	东北-西南
		ECST061126	11-26 T 14: 30	11-27 T 15: 31	25.7°N, 120.8°E	27.3°N, 121.1°E	16.8	69.6	6.8	东北
		ECST061127	11-27 T 15: 52	11-30 T 18: 24	27.3°N, 121.1°E	29.3°N, 125.5°E	16.2	62.3	7.9	东北
		ECST061130	11-30 T 20: 32	12-01 T 17: 54	29.3°N, 125.5°E	30.8°N, 123.0°E	12.4	58.4	8.9	西北
		ECST061204	12-04 T 08: 33	12-05 T 00: 39	29.9°N, 122.3°E	28.9°N, 124.0°E	17.5	70.4	7.3	东北
		ECST061205	12-05 T 01: 42	12-06 T 19: 59	28.9°N, 124.0°E	28.2°N, 125.1°E	19.7	86.1	8.2	东北-西北
		ECST061207	12-07 T 07: 35	12-07 T 23: 03	27.8°N, 123.5°E	28.5°N, 121.9°E	16.7	71.1	5.8	偏北
		ECST061210	12-10 T 15: 39	12-11 T 05: 42	27.8°N, 121.1°E	27.1°N, 122.6°E	21.6	66.5	9.5	东南-东北
		ECST061211	12-11 T 07: 44	12-12 T 12: 33	27.1°N, 122.6°E	25.5°N, 123.2°E	24.2	68.3	6.7	东-东南
		ECST061212	12-12 T 14: 04	12-13 T 09: 53	25.5°N, 123.2°E	26.7°N, 121.3°E	15.3	72.0	10.5	东北
		ECST061215	12-15 T 08: 30	12-15 T 16: 23	26.5°N, 120.5°E	25.7°N, 119.8°E	—	—	12.2	偏北
	Anderson 分级样品	ECSA061121	11-21 T 07: 03	12-01 T 17: 54	36.1°N, 120.2°E	30.8°N, 123.0°E	16.7	67.7	8.3	东北-西北
		ECSA061204	12-04 T 08: 33	12-13 T 09: 53	29.9°N, 122.3°E	26.7°N, 121.3°E	19.6	70.3	7.9	东北-东
	雨水	ECSR061126	11-26 T 17: 00	11-26 T 23: 00	25.4°N, 121.2°E	25.8°N, 122.6°E	19.9	67.0	9.0	东北
		ECSR061205	12-05 T 08: 00	12-05 T 23: 00	28.2°N, 124.9°E	27.5°N, 126.3°E	21.7	80.3	10.2	东北-东
		ECSR061206	12-06 T 21: 00	12-07 T 01: 00	27.1°N, 124.5°E	27.5°N, 124.0°E	21.2	71.2	8.3	西北
		ECSR061213	12-13 T 10: 00	12-14 T 12: 00	26.7°N, 121.3°E	26.9°N, 120.3°E	—	—	7.1	东北
2007 春季	TSP	ECST070224	02-24 T 18: 18	02-26 T 09: 59	31.2°N, 122.5°E	28.5°N, 126.9°E	18.1	61.4	9.03	东北
		ECST070226	02-26 T 16: 49	02-27 T 01: 24	28.5°N, 126.9°E	27.5°N, 126.3°E	17.6	82.6	9.41	偏北
		ECST070227	02-27 T 04: 56	02-27 T 23: 02	27.5°N, 126.3°E	28.9°N, 124.0°E	14.3	82.0	7.74	东北-东
		ECST070228-1	02-27 T 23: 58	02-28 T 13: 04	28.9°N, 124.0°E	29.8°N, 122.5°E	14.2	89.3	5.56	东北-东
		ECST070228-2	02-28 T 13: 36	03-01 T 06: 12	29.8°N, 122.5°E	28.4°N, 122.6°E	18.0	81.3	9.92	东北-东
		ECST070301	03-01 T 06: 24	03-01 T 15: 09	28.4°N, 122.6°E	27.6°N, 123.8°E	20.3	73.1	9.98	东北-东南
		ECST070303	03-03 T 10: 50	03-04 T 05: 44	26.5°N, 123.5°E	27.8°N, 121.5°E	14.9	95.7	3.09	西北-西
		ECST070304	03-04 T 09: 42	03-05 T 14: 56	28.5°N, 121.9°E	28.5°N, 121.9°E	8.4	61.9	7.73	东北-西南
		ECST070305	03-05 T 16: 00	03-06 T 12: 44	28.5°N, 121.9°E	28.5°N, 121.9°E	6.4	52.0	5.23	东北-西
		ECST070307	03-07 T 13: 50	03-08 T 10: 10	27.2°N, 120.7°E	26.2°N, 122.1°E	15.0	80.5	11.29	东北-东
	Anderson 分级样品	ECST070310-1	03-10 T 03: 00	03-10 T 14: 30	26.3°N, 120.1°E	27.7°N, 121.5°E	6.6	56.5	12.5	偏北
		ECST070310-2	03-10 T 15: 00	03-11 T 09: 02	27.7°N, 121.5°E	29.9°N, 122.3°E	6.6	56.5	7.43	北-西北
	雨水	ECSA070225	02-25 T 13: 47	03-01 T 15: 09	29.9°N, 124.5°E	29.8°N, 122.4°E	17.1	77.0	8.6	东北-东
		ECSA070303	03-03 T 10: 50	03-11 T 09: 02	27.8°N, 122.8°E	27.6°N, 121.2°E	10.8	71.5	7.7	西北-东北
		ECSR070302	03-02 T 11: 00	03-02 T 17: 00	26.6°N, 125.5°E	26.2°N, 124.2°E	22.4	85.2	7.7	北-东北
		ECSR070303-1	03-02 T 22: 00	03-03 T 08: 00	26.2°N, 124.2°E	26.4°N, 123.8°E	21.0	88.9	4.6	东南
		ECSR070303-2	03-03 T 09: 00	03-03 T 10: 33	26.5°N, 123.5°E	27.8°N, 122.8°E	15.9	98.0	1.2	东南-西北
		ECSR070304	03-04 T 12: 00	03-04 T 20: 00	28.5°N, 121.9°E	28.5°N, 121.9°E	10.7	55.0	6.7	西北
		ECSR070308	03-08 T 10: 00	03-09 T 12: 00	26.1°N, 122.1°E	26.1°N, 120.5°E	15.2	88.2	8.3	西北-东北
		ECSR070310	03-10 T 04: 30	03-10 T 09: 00	26.1°N, 120.5°E	26.0°N, 119.9°E	10.3	77.1	14.3	东北-北

1)“—”表示仪器故障,温度、湿度数据缺失

-氨基硫脲分光光度浓度法测定^[8], 该方法的检出限为 0.4 μmol•L⁻¹, 线性范围为 0.5 ~ 20 μmol•L⁻¹, 线性相关系数为0.999 2, 样品重复分析的相对标准偏差($n = 6$)在尿素氮的浓度低于 2 μmol•L⁻¹时 < 7%, 浓度高于 2 μmol•L⁻¹时 < 3%, 样品的加标回收率为 92% ~ 101%. 大气气溶胶和雨水样品中 NH₄⁺、NO₃⁻ 以及其他常量离子包括 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻ 等采用离子色谱法分析^[11]. 文中所提到的氮组分浓度即为所分析的尿素氮、氨氮和硝氮这 3 种氮

组分的浓度之和.

2 结果

东海气溶胶和雨水中尿素氮的浓度值见图 2、3, 尿素氮浓度总的变化趋势是春季高于冬季, 雨水样品中这种趋势更为显著. 气溶胶和雨水中所测定 3 种氮组分的相对贡献见图 4, 可以看出冬季以硝氮的贡献最大, 春季以氨氮的贡献最大, 尿素氮的贡献在冬、春季节均低于无机氮. 不同季节东海气溶胶中

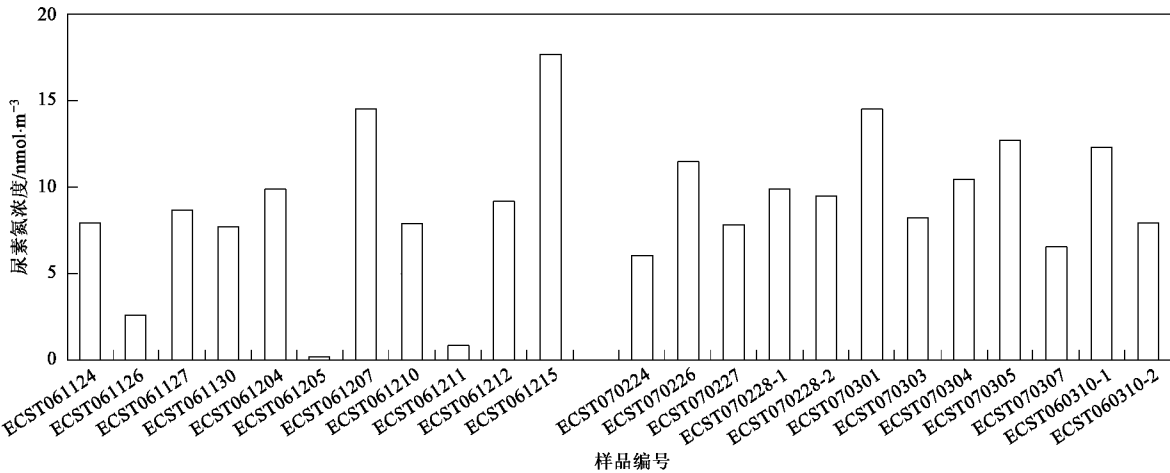


图 2 东海大气气溶胶中尿素氮的浓度

Fig.2 Concentration of urea nitrogen in aerosols over the East China Sea

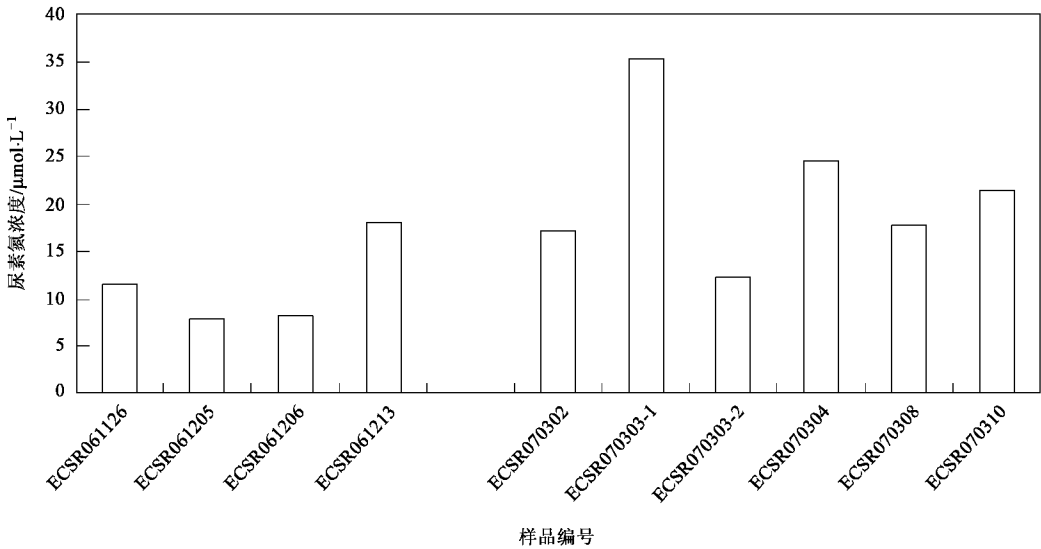


图 3 东海雨水中尿素氮的浓度

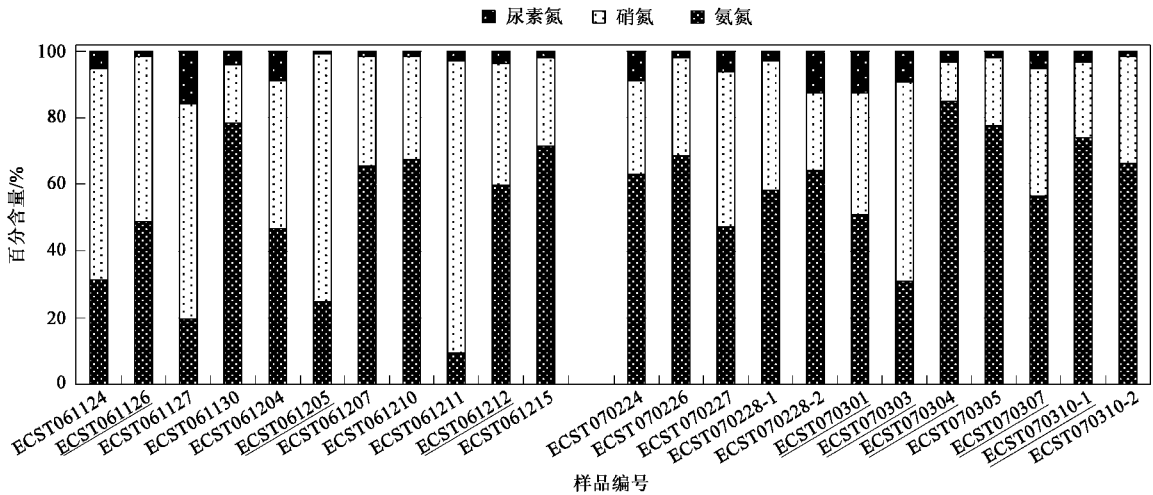
Fig.3 Concentration of urea nitrogen in rainwater over the East China Sea

尿素氮、 NO_3^- -N和 NH_4^+ -N这 3 种氮组分的粒径谱分布见图 5,尿素氮与 NO_3^- -N、 NH_4^+ -N的粒径谱分布有显著不同,冬季 NH_4^+ -N主要集中在 $<0.65\ \mu\text{m}$ 的细粒子上, NO_3^- -N主要集中在 $<2.1\ \mu\text{m}$ 的细粒子上;春季 NH_4^+ -N则主要集中在 $<1.1\ \mu\text{m}$ 的细粒子上,而 NO_3^- -N的峰值出现在 $2.1\sim3.3\ \mu\text{m}$ 的粒径范围内.冬、春季节尿素氮在各粒径上的分布没有明显的差别,每级都可以检测到一定数量的尿素氮,各级尿素氮所占比例相差不大.

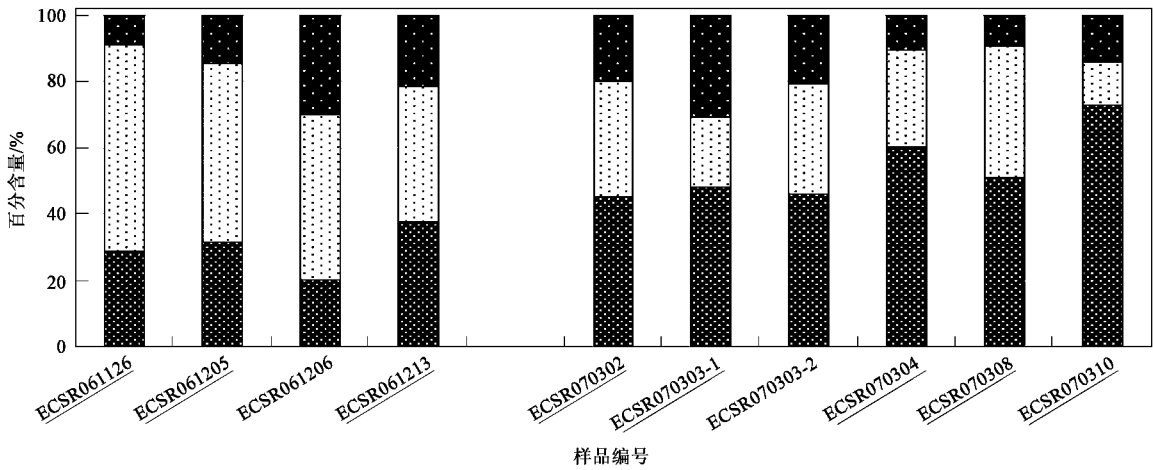
3 讨论

3.1 气溶胶和雨水中尿素氮的浓度

在东海采集的气溶胶中(图 2),冬季样品尿素氮的浓度变化较大,为 $0.2\sim17.7\ \text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$,平均浓度为 $7.9\ \text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$.其中 ECST061205 样品中尿素氮的浓度值最低,为 $0.2\ \text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$,这是因为采样当天有降雨过程,对颗粒物有较大的清除作用. ECST061211 样品中尿素氮浓度也较低,为 $0.8\ \text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$,分析其原因是采样期间风向始终为东风和东南风($90^\circ\sim135^\circ$),该样品主要受到海洋源的影响.样品中颗粒物的浓度为 $25.97\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, NH_4^+ -N和 NO_3^- -N浓度分别为 $2.6\ \text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $24.2\ \text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$,均为所采集样品中的最低值,这进一步表明了该样品基本不受人为活动的影响,表现出明显的海洋背



(a) 气溶胶中氮组分比例



(b) 雨水中氮组分比例

标记下划线的样品为计算清除速率时所用样品

图 4 气溶胶和雨水中氮组分的贡献

Fig.4 Proportion of nitrogen components in aerosol and rainwater

景特征. ECST061215 样品中尿素氮的浓度最高, 为 $17.7 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$, $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度也达到所采集样品中的最高值, 分别为 $646.9 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $237.9 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$, 呈现出明显的陆源污染特征. 这是由于该样品采集于福建沿岸, 且采样期间为偏北风 ($353^\circ \sim 35^\circ$)、平均风速达到 $12.0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 可以将更多的陆源污染物输送到海洋上空的缘故. 春季样品中尿素氮的浓度为 $6.5 \sim 14.6 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$, 平均浓度为 $9.8 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$. 总体上, 气溶胶中尿素氮的浓度呈现春季高于冬季的季节变化特征, 这与气溶胶中尿素氮的来源有关. 大气中尿素氮可来自农业施肥尿素氮的挥发^[9]、从产地到消费地运输途中的尿素损失、陆生和海洋哺乳动物新陈代谢最终氮产物的排泄^[12]、蛋白类物质和其他有机氮化合物的降解产物^[13], 另外

尿素还可随土壤颗粒和海盐气溶胶进入大气^[8]. 春季是农作物生长的季节, 农业肥料的需求也进入旺季, 较高的源强造成春季气溶胶中尿素氮的浓度增高.

冬、春季节, 东海雨水中尿素氮的浓度分别为 $7.8 \sim 18.1 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $12.1 \sim 35.3 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (图 3), 平均值分别为 $11.4 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $21.4 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 与气溶胶相似, 也表现为春季浓度高于冬季. 雨水中尿素氮主要来自降水对气相和颗粒态尿素氮的清除作用.

降水过程中, 雨水对气相和颗粒物中尿素氮的清除效率 S 可用下式计算:

$$S = \frac{c_r \rho}{c_a}$$

式中, c_r 为尿素氮在雨水中的浓度 ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), c_a

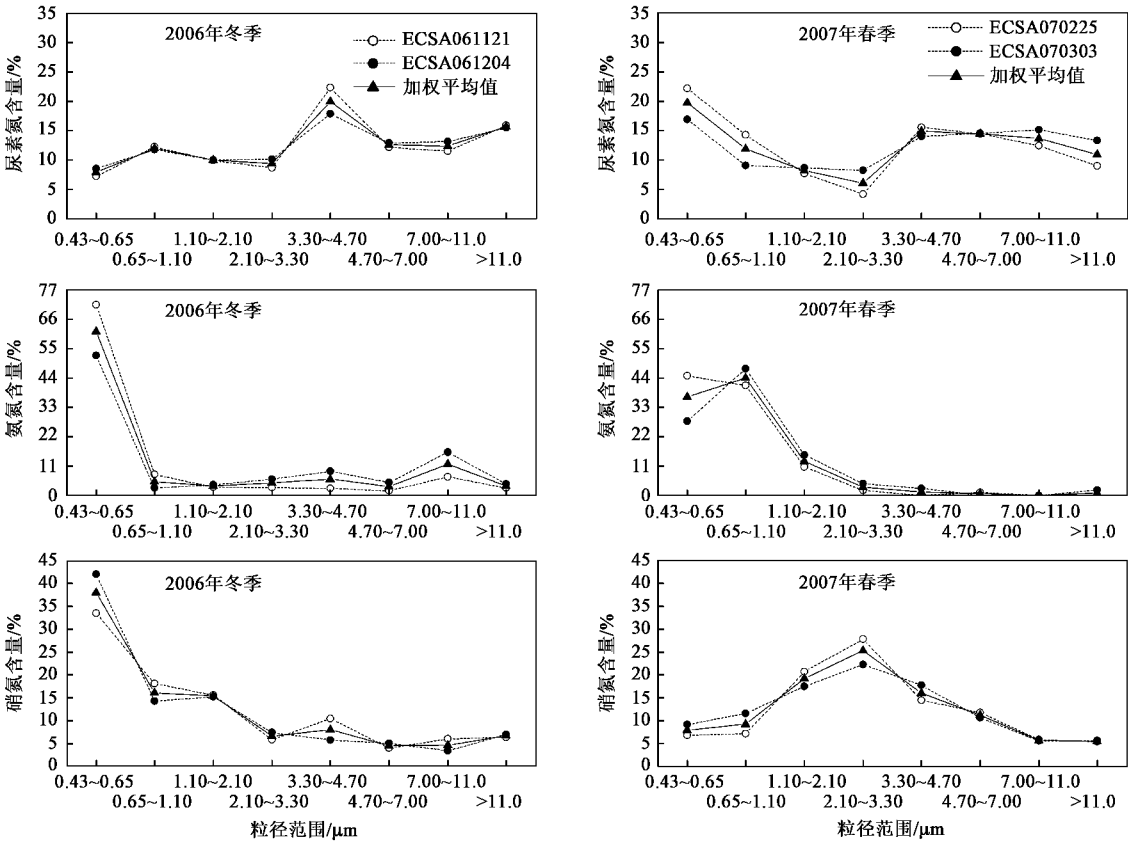


图 5 东海气溶胶中尿素氮、氨氮和硝氮的粒径分布

Fig.5 Distribution of urea-N, NH_4^+ -N and NO_3^- -N in different size fractions of aerosol collected from the East China Sea

为大气中尿素氮的浓度($\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$), ρ 为空气密度, 在1013 hPa, 20℃时, 为 $1.2\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

当采集的气溶胶和雨水样品时间匹配时, 可依据上式得到雨水对尿素氮的清除效率. 根据采样时间共有 8 对气溶胶和雨水样品基本符合要求, 分别取这些气溶胶和雨水样品尿素氮浓度的平均值计算清除效率, 尿素氮的平均清除效率 S 约为 2 900, 一般大气中矿物元素和其他组分的湿清除效率为 200 ~ 2 000^[14], 尿素氮高于其他组分的清除效率是由于尿素易溶于水, 且尿素是两性物质, 既含有弱碱基团又含有弱酸基团^[15], 故不论雨水的 pH 值为多少, 都可以被雨水有效地清除.

表 2 比较了东海与世界其他地区大气样品中尿素氮的浓度, 可以看出除了日本雨水中尿素氮的浓度为 $9.4\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 外, 其他地区均显著低于东海近岸气溶胶和雨水中尿素氮的浓度. 这一结果表明我国具有较高的尿素源强. 中国是化肥生产和消费大国, 使用量已居世界之首, 2004 年我国尿素产量达到 1 923.5 万 t^[10]. 正是由于尿素的大量使用, 且较高的损失率(美国和欧盟国家氮肥的利用率为 70% ~

80%, 而我国尿素的利用率仅为 30% ~ 35%^[10]), 造成了局地高源强, 也因此造成了近海大气中的高浓度.

3.2 气溶胶和雨水中尿素氮对氮组分的贡献

在东海采集的气溶胶样品中, 尿素氮相对于氨氮和硝氮对氮组分的贡献不大(图 4). 冬季气溶胶中尿素氮的相对贡献为 0.8% ~ 15.8%, 平均值为 4.4%. 氨氮和硝氮的平均贡献相当, 分别为 47.6% 和 48.1%. 春季气溶胶中尿素氮的贡献在 1.5% ~ 12.6% 之间, 均值为 5.8%, 3 种氮组分以氨氮的贡献最大, 为 61.8%, 其次是硝氮, 为 32.2%. 春季大气气溶胶中尿素氮的贡献略高于冬季的现象与春季农业施肥量增多有关.

雨水中尿素氮的相对贡献高于气溶胶, 在采样时间基本匹配的 8 对气溶胶和雨水样品中(图 4), 均表现为这种变化趋势, 表明这与尿素氮具有较高的湿清除效率有关. 冬季雨水中 3 种氮组分的相对贡献以硝氮为主, 平均值为 51.7%, 其次是氨氮, 为 29.5%, 尿素氮的贡献在 9.1% ~ 30.0% 之间, 均值为 18.8%. 春季雨水中氮组分的贡献则以氨氮为

主,为 54.0%,硝氮的贡献次之,为 28.5%。尽管尿素氮的浓度在春季明显高于冬季,但由于春季大气中氨氮的浓度也显著增加(表 2),因此,尿素氮的贡献与冬季相比变化不大,为 17.5%。

表 2 不同采样地区气溶胶和雨水中尿素氮的浓度

Table 2 Summary of concentrations of urea nitrogen and inorganic nitrogen in aerosol and rainwater in different regions

项目	采样地点/时间	尿素氮含量	硝氮含量	氨氮含量	文献
气溶胶/nmol·m ⁻³	东海/冬季	7.9±5.3	105.9±87.6	216.5±241.8	本研究
	东海/春季	9.8±2.6	80.3±57.1	192.0±165.2	本研究
	瓦胡岛,夏威夷/7~8月	1.8±1.4	4.9	2.7	[3]
	Erdemli,东地中海/3~5月	0.11±0.13	36±20	49±3	[16]
雨水/μmol·L ⁻¹	东海/冬季	11.4±4.8	38.7±27.6	22.6±14.1	本研究
	东海/春季	21.4±8.0	39.6±25.5	78.5±44.8	本研究
	瓦胡岛,夏威夷/7~8月	1.1±0.9	6.2±4.6(总无机氮)		[3]
	诺里奇,英格兰东部	3.7±2.5	34±9	28±12	[8]
	帕皮提,塔希提岛	3.1±2.5	<0.5	2.6±0.9	[8]
	Erdemli,东地中海/3~5月	1.6±1.8	32.4±21	40.3±22.2	[16]
	Mace Head,爱尔兰	<0.4	4.3±3.0	1.3±1.2	[8]
	琵琶湖,日本/夏季	9.4	47.5	24.7	[9]
	新西兰/1981年平均	4.2	0.8	0.7	[9]

总体而言,硝氮和氨氮在 3 种氮组分中的贡献具有明显的季节特征,无论在气溶胶还是雨水中均表现为:冬季硝氮的贡献最大,春季氨氮的贡献最大,而尿素氮的相对贡献季节变化特征不明显,冬春季节变化很小。在气溶胶中尿素氮的贡献较小,约为 5%,在雨水中的贡献较高,接近 20%。

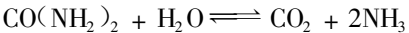
3.3 气溶胶中尿素氮的粒径谱分布

东海气溶胶中尿素氮在各粒级的分布都没有明显的优势,但尿素氮的粒径谱分布在冬、春季节呈现不同的变化特征,且同一季节采集的 2 套样品均表现出一致的变化趋势(图 5)。春季,在 0.43~0.65 μm 细粒子上尿素氮的比例均稍有增高是由于春季尿素施用量增多,农田土壤中更多的尿素升华到大气中,并通过与氨类似的气-粒转化过程而形成细粒子^[8]。冬季,在 3.3~4.7 μm 粗粒子上,尿素氮的比例略有升高则主要与扬尘有关^[9]。冬、春季,尿素氮在 >7 μm 粗粒子上都有一定的贡献可以解释为来自海洋源的释放。尿素在大洋水中的浓度 <0.6 μmol·L⁻¹^[17],但在近岸、港湾地区浓度可以达到 10 μmol·L⁻¹^[18],因此表层海水中的尿素可随海盐气溶胶进入大气。总体而言,冬季尿素氮在 <2.1 μm 细粒子上的贡献约为 30%,春季高于冬季,约占 40%。在 2.1~7.0 μm 粗粒子上尿素氮的贡献为冬季高于春季,分别为 42%和 35%左右。尿素氮粒径分布的这种季节变化特征是由于冬季东海沿岸农田多施用农家肥,而尿素的用量减少,加之天气干燥多风,故气溶胶中的尿素更多地来自土壤颗粒的携带,因此在粗粒子上的分布有所提高;而在春季,尿素施用量增多,农田

土壤中更多的尿素升华并经过气-粒转化过程生成二次气溶胶,因此在细粒子上的分布相对较高。

与尿素氮的粒径分布不同,硝氮在冬季主要分布在 <2.1 μm 细粒子上,所占的比例约为 70%,这说明冬季气溶胶中硝氮主要来自化石燃料燃烧产生的 NO_x 和 SO₂(或 NH₃)通过气-粒转化而来的二次气溶胶^[19]。春季气溶胶中硝氮主要分布在 1.1~2.1 μm、2.1~3.3 μm 和 3.3~4.7 μm 3 个粒径段上,大约可占总硝氮的 60%左右。硝氮在粗粒子上的比例增加是由于春季相对湿度高于冬季(采样期间春季的平均相对湿度为 74.1%,冬季的为 68.9%),NO_x 和 HNO₃ 更易于直接在粗粒子上反应,或细粒子中的硝酸铵分解后被粗粒子中的碱性物质中和而覆盖在粗粒子的表面^[19,20]。

氨氮主要分布在 <1.1 μm 细粒子上。冬季气溶胶中氨氮在 0.43~0.65 μm 粒径段出现峰值,其所占的比例为 61.5%。春季,氨氮在 0.43~0.65 μm 和 0.65~1.1 μm 粒径段均有较大的贡献,分别为 37.0%和 44.1%。这种粒径分布特征说明气溶胶中的氨氮主要来自 NH₃ 的气-粒转化生成的二次气溶胶^[21]。尿素氮对气溶胶中的氨氮也会有一定的贡献。Matthews^[22]研究表明尿素是大气中 NH₃ 的重要前体,环境中尿素可发生如下水解反应:



由尿素分解产生的 NH₃ 通过气-粒转化可生成颗粒态氨氮。尿素氮在细粒子上的分布没有明显优势是否是由于细粒子中的尿素在长距离迁移过程中分解成 NH₃,并进一步转化为细颗粒态氨氮所致,还有待

于进一步的研究.

3.4 气溶胶中尿素氮的来源

因子分析法可用来帮助鉴别气溶胶的来源及其贡献^[23~25].对在东海采集的不同季节气溶胶样品采

用样本相关系数矩阵进行因子分析,公因子数的确定准则为特征值>1,使用方差最大的正交旋转方法对因子载荷矩阵进行正交旋转^[26].气溶胶中9种化学组分的因子分析结果如表3.

表3 冬春季节气溶胶中化学组分的因子分析结果

项目	冬季		春季		
	因子1	因子2	因子1	因子2	因子3
Na ⁺	0.263	0.951	0.965	0.246	0.060
NH ₄ ⁺	0.979	0.109	-0.14	0.929	0.281
K ⁺	0.936	0.165	0.274	0.859	0.324
Mg ²⁺	0.044	0.982	0.945	0.307	0.082
Ca ²⁺	0.862	0.230	0.5	0.847	0.031
Cl ⁻	0.206	0.957	0.929	0.159	0.278
NO ₃ ⁻	0.950	0.067	0.147	0.916	0.004
SO ₄ ²⁻	0.957	0.163	-0.763	0.438	0.365
尿素	0.845	0.234	0.126	0.198	0.962
因子贡献率/%	65.2	25.8	54.3	30.3	10.5
累计贡献率/%	65.2	91.0	54.3	84.6	95.1

冬季气溶胶主要来自2个因子的贡献,累计贡献率为91.0%.因子1对NH₄⁺、K⁺、NO₃⁻、SO₄²⁻有高的载荷,分别为0.979、0.936、0.950、0.957,对Ca²⁺的载荷也较高,为0.862. NO₃⁻、SO₄²⁻可来自化石燃料的燃烧,K⁺可来自基建工地以及垃圾处理和生物质燃烧,NH₄⁺来自化肥的使用和动物的释放^[27],Ca²⁺既可以来自基建工地(如CaSO₄)也可以来自地壳风化(如CaCO₃)^[28],因此因子1代表土壤尘和污染源;因子2对Na⁺、Mg²⁺和Cl⁻有高的载荷,分别为0.951、0.982、0.957,其他组分的载荷均较小,表明其代表海洋源^[28,29].由因子的贡献率可知:土壤尘和污染源对冬季气溶胶样品的贡献为65.2%,海洋源的贡献为25.8%.尿素在因子1和因子2中的载荷分别为0.845和0.234,说明冬季东海气溶胶中尿素主要来自土壤尘的贡献,海洋源的贡献相对较小.

春季气溶胶主要来自3个因子的贡献,累计贡献率为95.1%.因子1对Na⁺、Mg²⁺和Cl⁻有高的载荷,分别为0.965、0.945、0.929,代表海洋源;因子2对NH₄⁺、NO₃⁻有高的载荷,分别为0.929和0.916,对K⁺、Ca²⁺的载荷也较高,分别为0.859和0.847,代表土壤尘和污染源;因子3对尿素的载荷为0.962,其他组分的载荷较小,说明因子3主要代表尿素来源的特征.尿素除了可以伴随海盐气溶胶(因子1)和扬尘(因子2)进入大气外,还可通过升华进入大气,再经气-粒转化过程生成气溶胶,故因子3表征了尿素的升华对气溶胶中尿素的贡献.对于春季气溶胶,来自海洋源的贡献为54.3%,土壤尘和

污染源的贡献为30.3%,另有10.5%来自与尿素有关的源.尿素在因子1、因子2和因子3中的载荷分别为0.126、0.198和0.962,说明春季东海气溶胶中尿素主要受土壤中尿素升华作用的影响.

可见,因子分析的结果与气溶胶中尿素氮的粒子谱分布结果是一致的:冬季气溶胶中尿素氮在粗粒子上的浓度较高,主要来自于土壤尘的贡献;春季气溶胶中尿素氮在细粒子上的浓度较高,主要原因是春季尿素的施用量增多,更多的尿素升华到大气中,进而通过气-粒转化作用增加了细粒子上尿素氮的浓度.

4 结论

(1)与世界其他地区相比较,东海气溶胶和雨水中均含有较高浓度的尿素氮.气溶胶中尿素氮的浓度冬季为7.9 nmol·m⁻³、春季为9.8 nmol·m⁻³;雨水中尿素氮的浓度冬季为11.4 μmol·L⁻¹、春季为21.4 μmol·L⁻¹.我国尿素的大量使用可能是造成东海大气样品中尿素氮高浓度的主要原因.

(2)相对于氨氮和硝氮,尿素氮在东海气溶胶中对氮组分的贡献较小,约为5%.但由于尿素氮具有较高的湿清除效率,因此在雨水中对氮组分的贡献较高,接近20%左右.尿素氮在氮组分中的相对贡献没有明显的季节变化,冬、春季节贡献相当,硝氮和氨氮则无论在气溶胶还是雨水中均表现为冬季硝氮的贡献大,春季氨氮的贡献大的季节变化特征.

(3)东海气溶胶中尿素氮在各粒级的分布没有

明显的差异.春季,尿素氮的比例在 $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ 细粒子上稍有增高,冬季,在 $3.3 \sim 4.7 \mu\text{m}$ 粗粒子上略有升高.氨氮主要分布在 $< 1.1 \mu\text{m}$ 细粒子上.硝氮在冬季主要分布在 $< 2.1 \mu\text{m}$ 细粒子上,春季主要分布在 $1.1 \sim 4.7 \mu\text{m}$ 的粒径范围内.

(4)气溶胶中尿素氮的浓度在冬、春季节受不同的因子支配.因子分析结果表明冬季气溶胶中尿素氮主要来自土壤尘的贡献,海洋源的贡献相对较小.春季,气溶胶中尿素氮的浓度主要受与土壤中尿素的升华并继而进行的气-粒转化过程所控制.

参考文献:

- [1] Peierls B, Paerl H W. Bioavailability of atmospheric organic nitrogen deposition to coastal phytoplankton [J]. *Limnology and Oceanography*, 1997, **42**: 1819-1823.
- [2] Seitzinger S P, Sanders R W. Atmospheric inputs of dissolved organic nitrogen stimulate estuarine bacteria and phytoplankton [J]. *Limnology and Oceanography*, 1999, **44**: 721-730.
- [3] Cornell S E, Mace K, Coeppicus S, *et al.* Organic nitrogen in Hawaiian rain and aerosol [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2001, **106**: 7973-7983.
- [4] Duce R. The input of atmospheric chemicals to the ocean [J]. *World Meteorological Organization Bulletin*, 1998, **47**: 51-60.
- [5] Eklund T J, McDowell W H, Pringle C M. Seasonal variation of tropical precipitation chemistry: La Selva, Costa Rica [J]. *Atmospheric Environment*, 1997, **31**: 3903-3910.
- [6] 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 [J]. *地球科学进展*, 2007, **21**(7): 721-729.
- [7] Cornell S E, Rendell A, Jickells T D. Atmospheric inputs of dissolved organic nitrogen to the oceans [J]. *Nature*, 1995, **376**: 243-246.
- [8] Cornell S E, Jickells T D, Thornton C A. Urea in rainwater and atmospheric aerosol [J]. *Atmospheric Environment*, 1998, **32**: 1903-1910.
- [9] Timperley M H, Vigor-Brown R J, Kawashima M, *et al.* Organic nitrogen compounds in atmospheric precipitation: Their chemistry and availability to phytoplankton [J]. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Science*, 1985, **42**: 1171-1177.
- [10] 王文善. 世界化肥供需概况及我国化肥工业现状 [J]. *化肥工业*, 2005, **32**(6): 1-5.
- [11] 于丽敏,祁建华,孙娜娜,等. 南、黄、海及青岛地区大气气溶胶中无机氮组分的研究 [J]. *环境科学学报*, 2007, **27**(2): 319-325.
- [12] Antia N J, Harrison P J, Oliveira L. The role of dissolved organic nitrogen in phytoplankton nutrition, cell biology and ecology [J]. *Phycologia*, 1991, **30**: 1-89.
- [13] Harrison W G, Head E J H, Conover R J, *et al.* The distribution and metabolism of urea in the Eastern Canadian Arctic [J]. *Deep sea Research*, 1985, **32**: 23-42.
- [14] 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**: 193-259.
- [15] Sidgwick N V. The Organic Chemistry of Nitrogen [M]. Sidgwick: Clarendon Press, 1966. 411-425.
- [16] Kimberly A M, Nilgün K, Robert A D. Organic nitrogen in rain and aerosol in the eastern Mediterranean atmosphere: An association with atmospheric dust [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2003, **108** (D10): 1-11.
- [17] McCarthy J J. The uptake of urea by natural populations of marine phytoplankton [J]. *Limnology and Oceanography*, 1972, **17**: 738-748.
- [18] Kaulman Z G, Lively J S, Carpenter E J. Uptake of nitrogenous nutrients in barrier island estuary: Great South Bay, New York [J]. *Estuarine and Coastal Shelf Science*, 1983, **17**: 483-493.
- [19] 王珉,胡敏. 青岛沿海地区大气气溶胶无机组分在粗、细粒子上的分布 [J]. *环境科学*, 2001, **22**(5): 35-37.
- [20] Parungo F, Li X S, Zhou M Y, *et al.* Asian dust storms and their effects on radiation and climate, Part I, STC Technical Report [R]. USA Virginia: Science and Technology Corporation, 1995. 1-55.
- [21] 王珉,胡敏. 青岛沿海地区大气气溶胶浓度与主要无机化学组成 [J]. *环境科学*, 2001, **22**(1): 6-9.
- [22] Matthew S E. Nitrogenous fertilizers: global distribution of consumption and associated emissions of nitrous oxide and ammonia [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1994, **8**: 411-439.
- [23] 黄自强,暨卫东,杨绪林,等. 南极中山站大气气溶胶的化学组成及其来源判别 [J]. *台湾海峡*, 2003, **22**(2): 237-241.
- [24] Tokalioelu S, Kartal S. Multivariate analysis of the data and speciation of heavy metals in street dust samples from the Organized Industrial District in Kayseri [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**: 2797-2805.
- [25] HaoY C, Guo Z G, Yang Z S, *et al.* Seasonal variations and sources of various elements in the atmospheric aerosols in Qingdao, China [J]. *Atmospheric Research* 2007, **85**: 27-37.
- [26] 黄润龙. 数据统计与分析技术——SPSS 软件实用教程 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2004.
- [27] Zhao D, Wang A. Estimating of anthropogenic ammonia emissions in Asia [J]. *Atmospheric Environment*, 1994, **28A**: 689-694.
- [28] Kang G, Collett J R, Jeffrey L, *et al.* Comparison of the chemical composition of precipitation on the western and eastern coasts of Korea [J]. *Water Air Soil Pollution*, 2004, **151**: 11-34.
- [29] Lee B K, Hong S H, Lee D S. Chemical composition of precipitation and wet deposition of major ions on the Korean peninsula [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**: 563-575.