

青岛大气气溶胶中水溶性有机氮对总氮的贡献

石金辉^{1,2}, 韩静², 范得国², 祁建华^{1,2}, 高会旺^{1,2}

(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)

摘要:有机氮是大气气溶胶中重要的氮组分,其沉降入海后不仅能够促进海洋初级生产力的增长,还可能影响海洋生态系统的群落结构. 利用 2008 年 1~12 月在青岛采集的 64 个总悬浮颗粒物样品,分析了其中水溶性有机氮的浓度. 气溶胶中有机氮的浓度为 $30 \sim 2\,073 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ($100 \sim 12\,157 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$),以 12 月浓度最高,3、4 月次之,6~9 月最低,年平均浓度为 $430 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ($2\,323 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$). 有机氮对总氮的平均贡献为 $(37.5 \pm 21.6)\%$,其中 12 月的贡献最大,9 月最小. 不同天气过程显著影响气溶胶中有机氮的浓度分布,烟霾和雾天时气溶胶中有机氮的浓度分别为 $789 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $412 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$,约为晴天时的 4 倍和 2 倍,但颗粒物的浓度与晴天时相比并没有明显地增加;沙尘天气时大气颗粒物浓度约为晴天时的 5 倍,但有机氮的浓度仅为晴天时的 1.4 倍;降雨对气溶胶中有机氮具有明显的清除作用,雨后样品中有机氮的浓度为 $57 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$,较之雨前降低了 80%.

关键词:有机氮;气溶胶;青岛;总氮;中国近海

中图分类号:X513 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2011)01-0001-08

Contribution of Water Soluble Organic Nitrogen to Total Nitrogen in Atmospheric Aerosols in Qingdao

SHI Jin-hui^{1,2}, HAN Jing², FAN De-guo², QI Jian-hua^{1,2}, GAO Hui-wang^{1,2}

(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)

Abstract:Organic nitrogen (ON) is a quantitatively important component of reactive nitrogen in atmospheric aerosols. Deposition of ON in seawater from atmosphere could enhance primary productivity, as well as with the changes in the phytoplankton community composition. 64 total suspended particles (TSP) samples collected at Qingdao from January to December in 2008 were applied to analyze the concentrations of water soluble organic nitrogen in aerosols. Concentrations of ON in Qingdao aerosols ranged from 30 to $2\,073 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ($100 \sim 12\,157 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$), with the highest values occurring in December, followed in March and April and the lowest values in June to September. ON mean concentration in TSP in 2008 was $430 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ($2\,323 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$). The contribution of ON to total nitrogen (TN) was $(37.5 \pm 21.6)\%$, with the maximum presenting in December and the minimum in September. The distribution of organic nitrogen in aerosols was significantly affected by the weather conditions. During haze and fog episodes, the concentrations of ON in the aerosols were $789 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ and $412 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$, respectively, 4 times and twice higher than that during clear episodes. However, the particle mass concentrations in haze and fog days were comparable with that in clear days. During dust episodes, the concentration of particles was 5 times higher than that during clear episodes while ON concentration slightly enhanced 0.4 times. The ON concentration in aerosols after raining was $57 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$, decreased 80% than that before raining due to the efficient wet scavenging.

Key words:organic nitrogen; aerosol; Qingdao; total nitrogen; the marginal seas of China

有机氮是大气气溶胶中重要的氮组分,已有的研究表明其对总氮的贡献为 $12\% \sim 64\%$ ^[1-5]. 大气沉降入海的有机氮可被海洋生物所利用,如 Peierls 等^[6]报道大气沉降中超过 30% 的有机氮可被浮游生物在数小时或数天后利用;Seitzinger 等^[7]报道湿沉降中 45%~75% 的有机氮可以被海洋细菌很快利用. Berg 等^[8]报道了有机氮是定鞭藻优先利用的氮源,尿素是引起其增长的主要营养物质. Glibert^[9]和 Chen^[10]等报道了有机氮可促进海洋硅藻的生长. 这些研究表明了大气有机氮沉降不仅可以促进海洋初级生产力的增长,还可能使具有同化有机氮

功能的物种成为优势种群,进而影响海洋生态系统的群落结构. 但迄今为止,有关大气有机氮沉降的研究在时间和空间上都很有有限,且这些有限的研究多集中在欧美地区^[11,12],在中国近海的研究鲜见报道^[13]. 为正确评价大气有机氮沉降在总氮沉降中的贡献及其海洋生态学效应,在更大的范围内开展大气有机氮沉降的研究是十分必要的.

收稿日期:2010-01-30;修订日期:2010-03-20

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

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

青岛位于山东半岛南端,濒临黄海,大气气溶胶中有机氮的浓度分布受到大陆和海洋的共同影响,且青岛是亚洲沙尘向西北太平洋输送的重要通道之一^[4],因此本研究选择青岛作为目标区域,利用2008年1~12月在青岛采集的大气总悬浮颗粒物样品(total suspended particles, TSP),分析了其中的水溶性有机氮(water-soluble organic nitrogen, WSON),讨论了气溶胶中有机氮对总氮的贡献和季节变化特征.这项工作对认识中国近海大气有机氮对总氮的贡献及对海洋生态系统的影响具有重要意义.

1 材料与方法

1.1 样品采集与保存

青岛大气气溶胶样品的采集地点设在中国海洋大学八关山气象站办公楼顶(36°6'N, 120°19'E),

海拔高度为65 m,距离最近海岸线约为620 m,该采样点视野开阔,人为干扰因素少(图1).2008年1~12月,每月上、中、下旬各采集一个气溶胶样品,遇沙尘、雾天、烟霾等特殊天气时,加大采样频次,全年共采集样品64个.TSP样品的采集由KC-1000型大流量气溶胶采样器(青岛崂山电子公司)完成,采样流量为 $1.05 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$,每个样品持续采集4h左右.采样期间记录同期气象参数,包括温度、湿度、风向、风速和降雨量等.

采样膜为Whatman QM-A石英膜,采样前石英膜需经过450℃高温灼烧处理5 h,并在恒温恒湿条件下称重.采样结束后小心取下滤膜夹,加盖,立即带回实验室,在洁净室中小心取下样品膜,用预先高温灼烧过的铝箔包好后,放入装有硅胶的样品盒中,于-80℃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手套以防沾污样品.

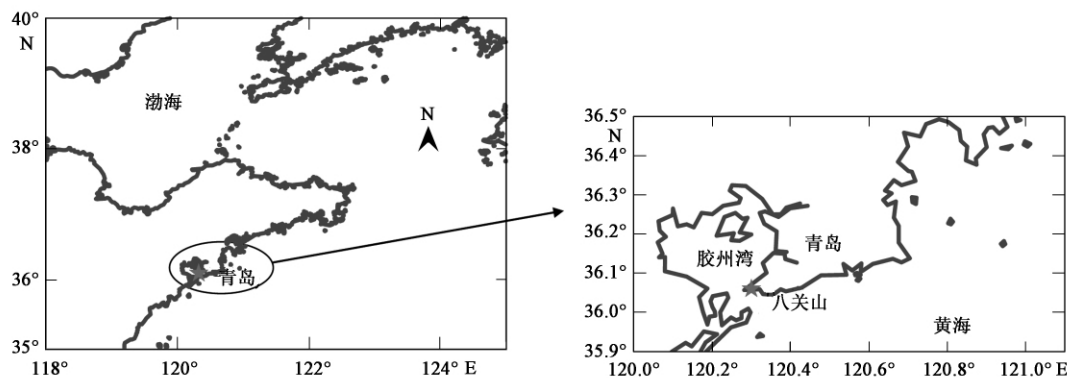


图1 青岛大气气溶胶采样位置示意

Fig.1 Location of land-based aerosol sampling site in Qingdao

1.2 样品预处理

分析前,气溶胶样品膜先在恒温、恒湿条件下称量至恒重,计算大气颗粒物浓度,然后截取一定面积的样品膜,加入一定量的 Milli-Q 水,在0℃下超声波萃取40 min,用高温灼烧处理过的Whatman GF/F膜过滤,用Milli-Q水淋洗样品膜5~6次,淋洗液过滤后,与萃取液合并定容.滤液用于有机氮的分析.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

气溶胶中有机氮(organic nitrogen, ON)浓度采用总氮(total nitrogen, TN)浓度与总无机氮(inorganic nitrogen, IN)浓度差减得到^[3, 15-17].总无机氮浓度为氨氮、硝氮和亚硝氮的浓度之和,这3种无机氮组分采用离子色谱法分析(ICS-3000

离子色谱仪,美国戴安公司)^[18].总氮采用碱性条件下过硫酸盐氧化-分光光度法分析(UV-2550紫外分光光度计,日本岛津公司)^[15].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 TN 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 NO_2^- 分别为2.7%、2.6%、0.2%和2.5%,ON分析的不确定性为 TN 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 NO_2^- 这4个独立分析参量的不确定性之和,因此ON分析的相对标准偏差约为5%.空白膜中TN含量约为气溶胶样品中TN浓度的0.08%~3.2%, NH_4^+ 和 NO_3^- 的含量为TSP样品中的0.04%~0.12%, NO_2^- 在空白膜中未检出.

2 结果与分析

本研究有机氮的浓度采用2种浓度单位表

达,即有机氮在单位体积大气中的浓度($\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$)和在单位质量颗粒物中的浓度($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$),见图 2. 有机氮在单位体积大气中的浓度为 $30 \sim 2\,073 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$,平均值为 $430 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$,在单位质量颗粒物中的浓度为 $100 \sim 12\,157 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$,平均值为 $2\,323 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$. 图 3 给出了气溶胶中有机氮浓度的月均变化,其中 12 月的浓度最高,为 $758 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ ($6\,529 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$),9 月的浓度最低,为 $66 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$

($427 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$). 气溶胶中有机氮对总氮的贡献也显示 12 月最大、9 月最小(图 4),分别为 13.5% 和 72.8%,其他月份有机氮对总氮的贡献在 21% ~ 50% 之间. 不同天气过程对气溶胶中有机氮浓度分布有显著影响(图 5 和图 6),雨后样品中有机氮的浓度为 $57 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$,较之雨前降低了 80%,烟霾、雾、沙尘天气下气溶胶中有机氮的浓度分别为 789、412 和 $256 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$,均高于晴天时的 $183 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$.

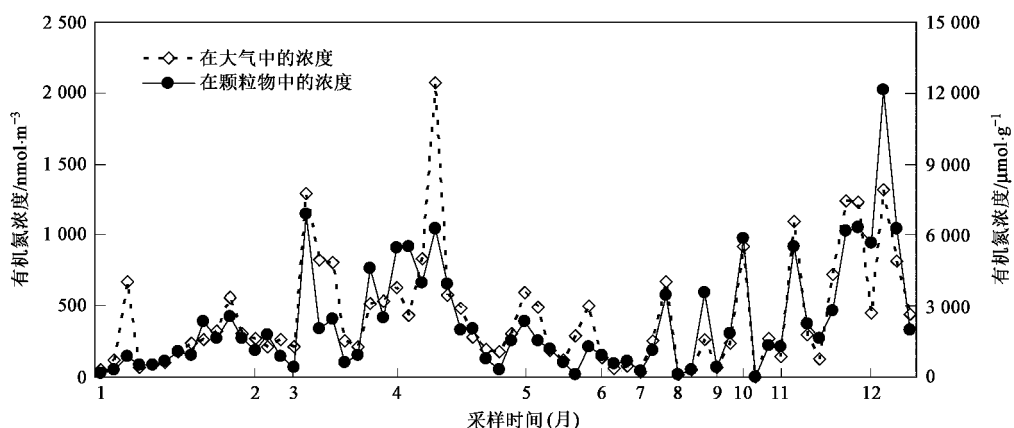


图 2 青岛气溶胶中有机氮在大气中和颗粒物中浓度的时间分布

Fig. 2 Temporal variation of organic nitrogen concentration per unit volume atmosphere ($\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$) and per unit mass particle ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$) in aerosols in Qingdao

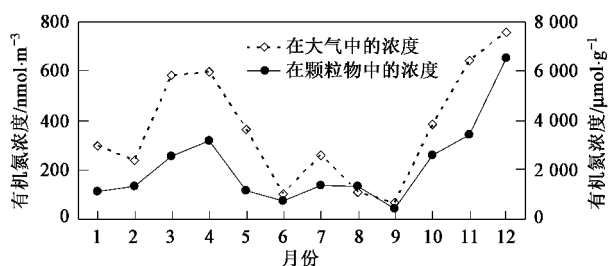


图 3 青岛气溶胶中有机氮浓度的月均变化

Fig. 3 Temporal trends in the monthly mean concentrations of ON in the atmospheric aerosols in Qingdao

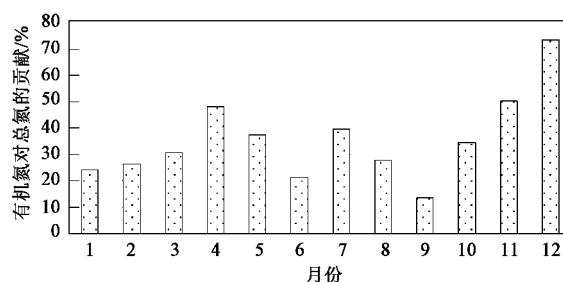


图 4 青岛大气气溶胶中有机氮对总氮的贡献

Fig. 4 Contribution of organic nitrogen to total nitrogen pool in the aerosols in Qingdao

3 讨论

3.1 青岛大气气溶胶中有机氮浓度分布特征

2008 年青岛大气气溶胶中有机氮的平均浓度为 $(430 \pm 397) \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ [$2\,323 \pm 2\,314 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$]. 气溶胶中有机氮浓度的变化范围较大(图 2),其在大气中的浓度最大值出现在 4 月 14 日,为 $2\,073 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$,最小值出现在 7 月 19 日、8 月 5 日和 18 日、9 月 5 日、10 月 25 日,约为 $30 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$;有机氮在颗粒物中的浓度最大值出现在

12 月 11 日,为 $12\,157 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$,最小值出现在 5 月 28 日、7 月 19 日、8 月 5 日、10 月 25 日,约为 $100 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$. 这些结果显示了源强和大气颗粒物性质对气溶胶中有机氮浓度分布的影响. 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.

4 月 14 日和 12 月 11 日有机氮在大气中和颗粒物中的浓度均很高,气团的后向轨迹显示这 2 个

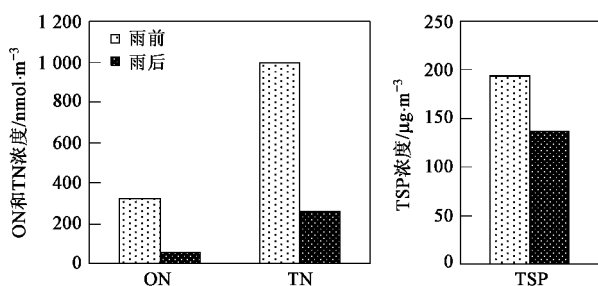


图5 降雨前后 ON、TN 和颗粒物浓度对比

Fig. 5 Comparison of ON, TN and TSP concentrations in aerosols before and after raining

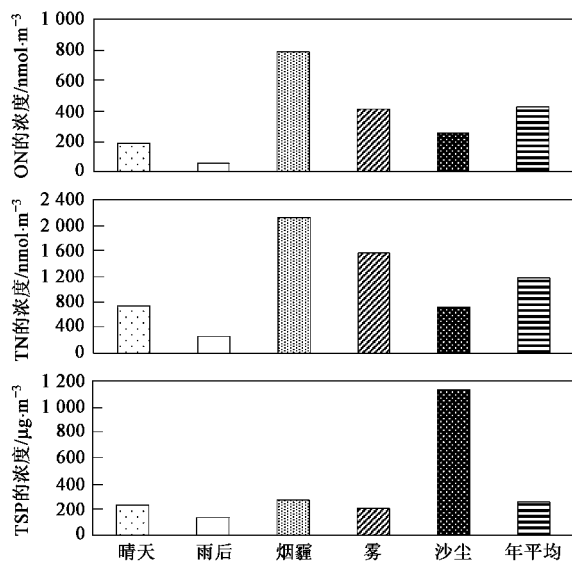


图6 不同天气状况下 ON、TN 和颗粒物浓度对比

Fig. 6 Comparison of ON, TN and TSP concentrations in aerosols during different weather conditions

样品采集期间受陆源影响显著 [图 7(a) 和 7(b)]。4 月 14 日气团在污染较重的华东地区近地表传输,带来了大量的陆源污染物,使得有机氮在大气中的浓度达到全年的最高值,但有机氮在颗粒物中的浓度并不是最高,这是由于春季大气中的颗粒物多为一次排放的粗粒子,具有较重的质量和较小的比表面积。12 月 11 日气团途经京津地区,同样带来了大量的陆源污染物,因冬季燃煤污染多生成二次细粒子,其较轻的质量和较大的比表面积使得有机氮在颗粒物中的浓度达到最高值。7 月 19 日、8 月 5 日等采集的样品中有机氮在大气中和颗粒物中的浓度均最低,这些样品的后向轨迹显示采样期间气团来自海洋大气 [图 7(c)],基本没有受到人为源的影响。5 月 28 日有机氮在颗粒物中的浓度最低,但在大气中的浓度相对较高,后向轨迹显示气团起源自浑善达

克沙地,经锡林郭勒盟迁移到青岛 [图 7(d)],中国气象局国家卫星气象中心发布的沙尘监测报告显示 5 月 28 日青岛出现沙尘天气,该样品颗粒物的浓度超过了 $2\,000\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,也说明了样品明显受到沙尘天气的影响,较重的粗粒子沙尘气溶胶使得有机氮在颗粒物中的浓度最低,但沙尘期间高浓度的颗粒物(约为大气颗粒物年平均浓度的 11 倍)也携带了一定的污染物,因此有机氮在大气中的浓度不是最低值。

3.2 气溶胶中有机氮浓度的月变化及其对总氮的贡献

青岛大气气溶胶中有机氮浓度的月变化较明显(图 3)。有机氮在大气中的浓度以 11 月、12 月最高,3 月、4 月次之,6 月、8 月、9 月最低;有机氮在颗粒物中的浓度以 12 月最高,3 月、4 月、11 月次之,6 月、9 月最低。11~12 月、3~4 月冬春季节青岛受冬季季风控制,北风和西北风带来了大量陆源污染物,加之冬季采暖的缘故,燃煤释放了大量的氮污染物^[6],且 11~12 月采暖期采样时风速较小($3\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$),易于污染物累积,从而使得冬、春季节大气中有机氮的浓度较高,但 3~4 月有机氮在颗粒物中的浓度明显低于 12 月,这是由于春季浮尘、沙尘天气较多,使得较重的粗粒子矿物气溶胶增多的缘故。1~2 月也为冬季采暖期,但相对而言有机氮在大气中和颗粒物中的浓度均较低,分析其原因可能是由于 1~2 月多个样品均采自降雨/降雪之后,湿清除作用较为明显的缘故。6~9 月青岛因受夏季季风的影响,盛行的南风、东南风带来了大量的海洋暖湿空气,人为污染的影响减少,同时 6~9 月也是降雨较多的月份,2008 年这 4 个月的降雨量占全年总降雨量的 63.2%,湿清除作用显著,因此夏季及秋初大气气溶胶中有机氮在大气中和颗粒物中的浓度均最低。总体而言,青岛冬、春季,有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,夏季,有机氮在大气中和在颗粒物中的浓度均最低。

青岛气溶胶中有机氮对总氮的贡献月变化明显(图 4),以 12 月份有机氮的贡献最大,为 72.8%,9 月份的贡献最小,为 13.5%。季节变化显示冬季有机氮对总氮的贡献最大,春季次之,夏秋季最低,分别为 50.8%、36.3% 和 26.8%。全年平均值为 $37.5\% \pm 21.6\%$ 。这一结果与世界其他地区 39.6% 的平均值相当^[12],但有机氮的年均浓度 [$430 \pm 397\ \text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$] 远高于在东海 ($54\ \text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$)、西北太平洋 ($16\ \text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$)、夏威夷 [28.8 ± 25)]

$\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$] 和土耳其 [29 ± 42] $\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$] 采集的气溶胶中有机氮的浓度(表 1) [2~4], 仅与黄海、青岛(2006 年)以及受英格兰和北欧污染大气影响的爱尔兰西海岸的结果较为接近 [1, 13]. 青岛大气气溶胶中有机氮的浓度远高于世界其他地区, 表明了其上风向地区有强的有机氮排放源. 据报道沙尘粒子作为载体可携带污染物长距离迁移 [1, 22], 因此中国春季频繁发生的沙尘暴可能是大气有机氮的一个潜在

的源. 化石燃料燃烧、农业活动等释放的 NO_x 、 NH_3 和挥发性有机物(VOC)之间可发生反应生成二次有机氮气溶胶 [23~26]. 最近, Galloway 等 [27] 发现了大气中乙二醛与硫酸铵气溶胶反应生成 C—N 键化合物的直接证据, 而在中国, 大城市大气中硫酸铵气溶胶和 VOC 的浓度均很高 [26]. 因此这些有机氮及有机氮前体的强排放源造成了青岛大气气溶胶中有机氮的高浓度.

表 1 不同地区大气气溶胶中的有机氮

Table 1 Comparison of organic nitrogen in aerosols in different regions

采样地点	采样时间	ON 浓度/ $\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$	ON 对 TN 的贡献/%	文献
爱尔兰, Mace Head	1996-06	44	33.8	[1]
爱尔兰, Mace Head	1997-05	130	40.9	[1]
夏威夷(污染大气)	1998-01 ~ 1998-06	28.8 ± 25	~ 64	[2]
夏威夷(洁净大气)	1998-01 ~ 1998-06	3.3 ± 2.0	~ 31	[2]
加利福尼亚, Davis	1997-08 ~ 1998-07	18.9 ± 13.6	~ 20	[6]
澳大利亚, Tasmania(非洁净大气)	2000-11	3.2	~ 19	[7]
澳大利亚, Tasmania(洁净大气)	2000-11	0.92	~ 18	[7]
土耳其, Erdemli	2000-03 ~ 2000-05	29 ± 42	~ 26 ± 28	[3]
东中国海	2002-09 ~ 2002-10	54 ± 36	~ 24	[4]
西北太平洋	2004-03	16 ± 19	~ 10	[4]
黄海	2005-03	204 ± 127	~ 17	[3]
南海	2005-04	65 ± 20	~ 34	[3]
黄海	2006-04	87 ± 58	~ 17	[3]
青岛	2006-03 ~ 2006-04	180 ± 126	~ 20	[3]
青岛	2008-01 ~ 2008-12	430 ± 397	37.5 ± 21.6	本研究

3.3 不同天气过程对气溶胶中有机氮浓度分布的影响

利用中国气象局 MICAPS 天气图资料, 将气溶胶样品按采样期间的天气状况分类, 分析降雨、烟霾、雾和沙尘天气前后青岛气溶胶中有机氮浓度的变化.

图 5 给出了降雨前后气溶胶中有机氮、总氮和颗粒物的浓度变化, 可以看出降雨对大气具有明显的冲刷作用. 降雨后大气中有机氮和总氮的浓度分别为 57 $\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 257 $\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$, 与降雨前样品相比, 降低了约 80% 和 75%; 降雨后大气颗粒物浓度也有一定程度的减小, 约为降雨前浓度的 70%.

烟霾天气期间, 大气中有机氮和总氮浓度很高, 平均值分别为 789 $\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 2 122 $\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$, 为晴天时有机氮和总氮浓度的 4 倍和 3 倍, 但大气颗粒物的浓度与晴天相比只略有升高(图 6). Tan 等 [28] 最近的研究表明烟霾天气时大气颗粒物质量的粒径分布主要以细粒子为主, 有机碳(OC)、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 等二次污染物是气溶胶中主要的化学成分, 二次有机气溶胶的浓度较之正常天气成倍增加.

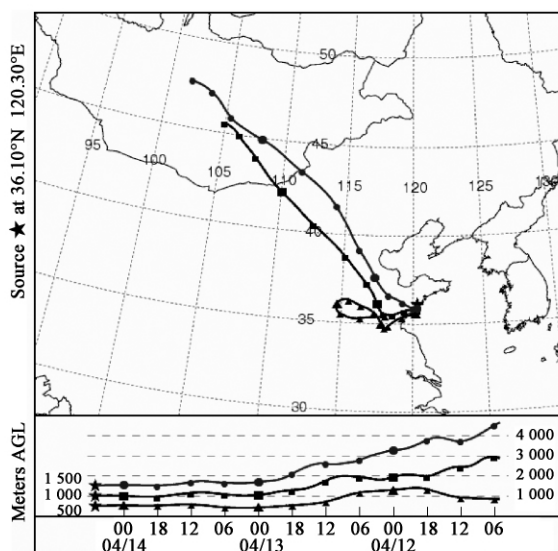
正是由于烟霾天气时大气中积聚了大量的 NO_x 、 NH_3 、有机碳氢化合物以及硫酸铵粒子等有机氮前体, 且这些人为污染物通过气粒转化过程生成质量轻的二次细粒子 [26~29], 从而使得烟霾天气时青岛大气气溶胶中有机氮和总氮的浓度成倍增长, 但颗粒物的质量浓度却变化不大, 与晴天时基本相当.

雾天时, 气溶胶中有机氮和总氮的浓度也较高, 平均值分别为 412 $\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 1 572 $\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$, 约为晴天时有机氮和总氮浓度的 2 倍(图 6). 类似的结果在其他研究中也有报道, 如王跃思等 [30] 发现阴雾天气时大气中有机污染物浓度为晴天时的 1 ~ 2 倍; 乔佳佳等 [20] 报道气溶胶中 NH_4^+ 和 NO_3^- 的浓度在雾天时约为晴天时的 3 倍和 2 倍. 这些结果是由于雾天时大气稳定度高, 污染物聚集不易扩散, 加之空气的相对湿度较高, 颗粒物表面潮解, 使得 NH_3 、 NO_x 、 HNO_3 等污染气体易于吸收或吸附在颗粒物表面 [31], 从而使得气溶胶中氮组分的浓度增加. 雾天时大气颗粒物的平均浓度为 207 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 比晴天时低约 15%, Biswas 等 [31] 也报道南亚城市大气中 $\text{PM}_{2.5}$ 的质量浓度在雾天时比晴天低 14%, 认为这是雾水形成时对大气颗粒物有一定清除作用的.

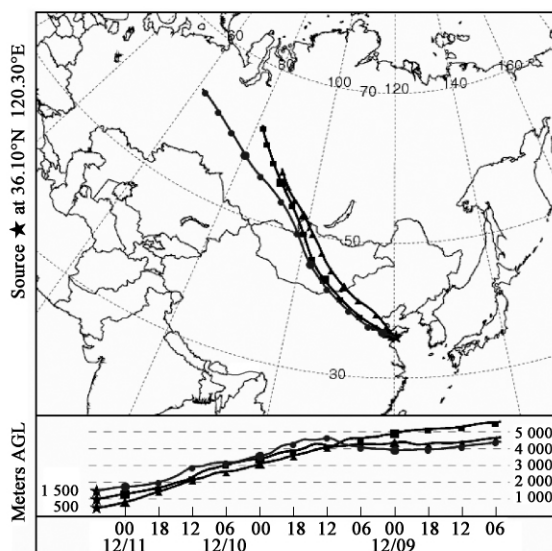
缘故.

沙尘天气时,大气颗粒物浓度平均为 $1\,134\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,比非沙尘天气时的浓度增加显著,约为晴天时的 5 倍(图 6).气溶胶中总氮的浓度为 $717\ \text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$,与晴天时相当,但有机氮的浓度比晴天时增加约 40%,为 $256\ \text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$.分析沙尘气溶胶样品采集期间气团的后向轨迹发现[如图 7(d)],大气气团从蒙古国经高空快速输送到青岛,输运途中很少经过污染较重的区域,大气中 NH_3 、 NO_x 、 HNO_3 、 SO_2 等污染气体在粗的沙尘气溶胶表面发生气粒转化反应的机会减少,因此所采集的沙尘气溶

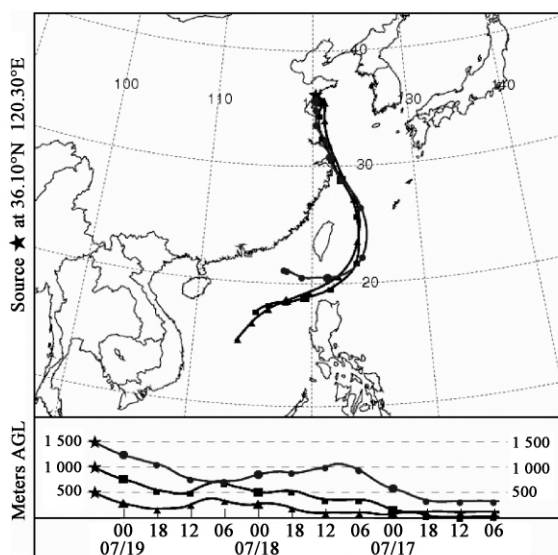
胶中二次生成的 NH_4^+ 、 NO_3^- 浓度低于晴天.有机氮在沙尘气溶胶中的浓度较之晴天时有所增加可能是来自大量的沙尘粒子所携带的一次排放的有机氮.有研究表明沙哈拉沙尘可携带细菌跨海输送 5 000 km 沉降到加勒比海^[82],也有研究显示亚洲沙尘携带的孢子可以输送数千公里到达台湾岛^[83],另外沙尘暴伴随的大风天气引起的土壤再悬浮也可以将其中所含的腐殖质和细菌等带入大气^[2, 17].在沙尘天气时,这些有机氮(如细菌、孢子、腐殖质)的一次排放源强的增加,造成了所采集的沙尘气溶胶中有机氮的浓度增高.



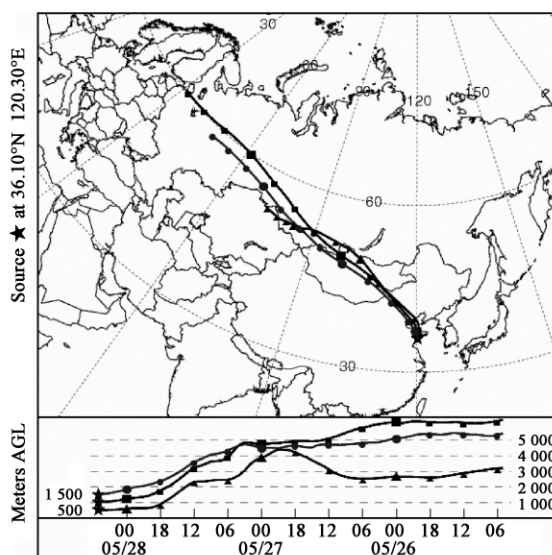
(a) 有机氮在大气中浓度最大(4月14日)



(b) 有机氮在颗粒物中浓度最大(12月11日)



(c) 有机氮在大气中和颗粒物中的浓度均最小(7月19日)



(d) 有机氮在颗粒物中浓度最小(5月28日)

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

图7 样品采集期间气团的 72 h 后向轨迹

Fig. 7 72 h air mass back trajectories for aerosol samples

4 结论

(1) 与世界其他地区相比较,青岛大气气溶胶中有机氮的浓度较高,为 $30 \sim 2\,073 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ($100 \sim 12\,157 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$),平均值为 $430 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ($2\,323 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)。我国具有较强的 NO_x 、 NH_3 、挥发性有机物等有机氮前体排放源可能是造成青岛气溶胶样品中有机氮高浓度的主要原因。

(2) 青岛大气气溶胶中有机氮浓度月变化明显,以 12 月浓度最高,3、4 月次之,6~9 月较低。季节变化显示冬、春季有机氮的浓度较高,秋季次之,夏季较低。

(3) 有机氮对青岛气溶胶中总氮的平均贡献为 $37.5\% \pm 21.6\%$,以冬季的贡献最大,约为 51%,春季次之,为 36%,夏秋季最低,为 27%。

(4) 在不同天气状况下,大气气溶胶中有机氮的浓度差别显著。烟霾天气时气溶胶中有机氮的浓度最高,为晴天时的 4 倍;雾天时有有机氮的浓度也较高,为晴天时的 2 倍;沙尘天气时有有机氮的浓度为晴天时的 1.4 倍。雨后采集的气溶胶样品中有机氮的浓度最低,较之雨前其浓度降低了 80%。

参考文献:

- [1] Spokes L J, Yeatman S G, Cornell S E, *et al.* Nitrogen deposition to the eastern Atlantic Ocean. The importance of south-easterly flow [J]. *Tellus B*, 2000, **52**(1):37-49.
- [2] Cornell S E, Mace K, Coeppicus S, *et al.* Organic nitrogen in Hawaiian rain and aerosol [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2001, **106**(D8):7973-7983.
- [3] Mace K A, Kubikay N, Duce R A. Organic nitrogen in rain and aerosol in the eastern Mediterranean atmosphere: An association with atmospheric dust [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2003, **108**(D10):4320-4330.
- [4] Nakamura T, Ogawa H, Maripi D K, *et al.* Contribution of water soluble organic nitrogen to total nitrogen in marine aerosols over the East China Sea and western North Pacific [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(37):7259-7264.
- [5] Benítez J M G, Cape J N, Heal M R, *et al.* Atmospheric nitrogen deposition in south-east Scotland: Quantification of the organic nitrogen fraction in wet, dry and bulk deposition [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(26):4087-4094.
- [6] Peierls B, Paerl H W. Bioavailability of atmospheric organic nitrogen deposition to coastal phytoplankton [J]. *Limnology and Oceanography*, 1997, **42**(8):1819-1823.
- [7] Seitzinger S P, Sanders R W. Atmospheric inputs of dissolved organic nitrogen stimulate estuarine bacteria and phytoplankton [J]. *Limnology and Oceanography*, 1999, **44**(3):721-730.
- [8] Berg G M, Glibert P M, Lomas M W. Organic nitrogen up take and growth by the chrysophyte *Aureococcus anophagefferens* during a brown tide event [J]. *Marine Biology*, 1997, **129**(2):377-387.
- [9] Glibert P M, Magnien R, Lomas M W, *et al.* Harmful algal blooms in the Chesapeake and Coastal Bays of Maryland, USA: Comparison of 1997, 1998, and 1999 events [J]. *Estuaries and Coasts*, 2001, **24**(6):875-883.
- [10] Chen Y L, Chen H Y, Karl D M, *et al.* Nitrogen modulates phytoplankton growth in spring in the South China Sea [J]. *Continental Shelf Research*, 2004, **24**(4-5):527-541.
- [11] Cornell S E, Jickells T D, Cape J N, *et al.* Organic nitrogen deposition on land and coastal environments: a review of methods and data [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, **37**(16):2173-2191.
- [12] 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*, 2006, **21**(7):721-729.
- [13] Shi J H, Gao H W, Qi J H, *et al.* Sources, compositions and distributions of water-soluble organic nitrogen in aerosols over the China Sea [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2010, **115**, (D17303) doi:10.1029/2009JD013238.
- [14] Zhang K, Gao H W. The characteristics of Asian-dust storms during 2000-2002: From the source to the sea [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(39):9136-9145.
- [15] Cornell S E, Jickells T D. Water-soluble organic nitrogen in atmospheric aerosol: a comparison of UV and persulfate oxidation methods [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, **33**(5):833-840.
- [16] Zhang Q, Anastasio C, Jimenez-Cruz M. Water-soluble organic nitrogen in atmospheric fine particles ($\text{PM}_{2.5}$) from northern California [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2002, **107**(D11):10.1029/2001JD000870.
- [17] Mace K A, Duce R A, Tindale N W. Organic nitrogen in rain, aerosol at Cape Grim, Tasmania, Australia [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2003, **108**(D11):4338, 10.1029/2002JD003051.
- [18] 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.
- [19] 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**(D11):10.1029/2007JD009491.
- [20] 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.
- [21] Mori I, Nishikawa M, Tanimura T, *et al.* Change in size distribution and chemical composition of kosa (Asian dust) aerosol during long-range transport [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, **37**(30):4253-4263.
- [22] Kim W, Doh S J, Yu Y, *et al.* Role of Chinese wind-blown dust in enhancing environmental pollution in Metropolitan Seoul [J].

- Environmental Pollution, 2008, **153**(2):333-341.
- [23] Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x [J]. Atmospheric Environment, 2000, **34**(12-14):2063-2101.
- [24] Neff J C, Holland E A, Dentener F J, *et al.* The origin, composition and rates of organic nitrogen deposition: A missing piece of the nitrogen cycle? [J]. Biogeochemistry, 2002, **57-58**(1):99-136.
- [25] Zhang Q, Streets D G, He K, *et al.* NO_x emission trends for China, 1995-2004: The view from the ground and the view from space [J]. Journal of Geophysical Research, 2007, **112**(D22306) doi:10.1029/2007JD008684.
- [26] Chan C K, Yao X H. Air Pollution in Mega Cities in China, a review [J]. Atmospheric Environment, 2008, **42**(1):1-42.
- [27] Galloway M M, Chhabra P S, Chan A W H, *et al.* Glyoxal uptake on ammonium sulphate seed aerosol: reaction products and reversibility of uptake under dark and irradiated conditions [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009, **9**: 3331-3345.
- [28] Tan J H, Duan J C, Chen D H, *et al.* Chemical characteristics of haze during summer and winter in Guangzhou [J]. Atmospheric Research, 2009, **94**(2):238-245.
- [29] Wang Y, Zhuang G S, Sun Y, *et al.* The variation of characteristics and formation mechanisms of aerosols in dust, haze, and clear days in Beijing [J]. Atmospheric Environment, 2006, **40**(34):6579-6591.
- [30] 王跃思, 周立, 王明星, 等. 北京大气中可形成气溶胶的有机物——现状及变化规律的初步研究 [J]. 气候与环境研究, 2000, **5**(1):13-19.
- [31] Biswas K F, Ghauri B M, Husain L. Gaseous and aerosol pollutants during fog and clear episodes in South Asian urban atmosphere [J]. Atmospheric Environment, 2008, **42**(33):7775-7785.
- [32] Prospero J M, Blades E, Mathison G, *et al.* Interhemispheric transport of viable fungi and bacteria from Africa to the Caribbean with soil dust [J]. Aerobiologia, 2005, **21**(1):1-19.
- [33] Ho H M, Rao C Y, Hsu H H, *et al.* Characteristics and determinants of ambient fungal spores in Hualien, Taiwan [J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**(32):5839-5850.