

大气有机氮沉降及其对海洋生态系统的影响

石金辉¹, 高会旺¹, 张 经^{2,3}

(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 266003; 2·中国海洋大学化学与化工学院, 山东 青岛 266003; 3·华东师范大学河口与海岸国家重点实验室, 上海 200062)

摘要: 有机氮是大气中含氮物质的重要组成部分。大气中有机氮化合物的种类繁多, 按其存在的形态可分为: 氧化型、还原型以及生物/颗粒型有机氮。这些有机氮可来自自然源和人为源的直接释放, 也可来自于无机氮与碳氢化合物间的大气化学反应。大气有机氮对海洋的输入不仅可以促进海洋初级生产力的增长, 进而增加二氧化碳的吸收速率, 还可能影响海洋生态系统的结构和功能。分析了海洋大气有机氮沉降的最新研究进展, 结果表明: 气溶胶中的有机氮在总氮中所占的比例为 $39.6\% \pm 14.7\%$, 陆地雨水中以有机形式存在的溶解氮为 $30.2\% \pm 15.0\%$, 而海洋上溶解有机氮可达到雨水中总氮的 $62.8\% \pm 3.3\%$ 。可见, 目前仅包括无机氮沉降的入海通量可能低估了 $1/3$ 。因此, 开展大气有机氮沉降的研究, 有助于评价有机氮在全球氮循环中的作用, 以及对海洋生态系统的短期和长期的影响。

关键词: 有机氮; 大气沉降; 有机气溶胶; 雨水; 氮循环
中图分类号: X145 文献标识码: A

氮是控制海洋生态系统结构、功能、物种组成和生物多样性的关键元素之一。海洋中的外源性“新氮”可来自陆地径流、大气的干湿沉降和海洋生物的固氮作用, 其中大气输入可占总“新氮”(无机氮)的 $<10\% \sim >60\%$ ^[1]。因此大气氮输入将会对海洋生态系统产生显著影响, 而定量认识大气中各种形式的氮对揭示大气氮沉降造成海洋生态系统的响应与反馈具有十分重要的意义。以往对大气氮沉降研究重点强调了无机氮^[2-4], 然而, 近年来世界各地的监测数据表明有机氮在大气颗粒物、雨水和凝聚相中普遍存在^[5-8], 尤其在开阔大洋, 有机氮是大气湿沉降中的重要氮组分, 可占总氮的 62% ^[9]。大气沉降中的有机氮具有潜在的生物可利用性, 雨水中的溶解有机氮(DON, Dissolved Organic Nitrogen)可促进细菌和浮游植物的生长^[9]。因此目前仅包括无机氮的入海通量可能低估了大气氮沉降对海洋生态

系统的影响。迄今为止, 有关大气有机氮沉降的研究在时间和空间上都都很有限, 测定大气有机氮的分析方法也还没有很好地确定, 尤其是对大气有机氮化学组成的认识不足, 阻碍了对大气氮沉降的海洋生态学效应的认识, 因此进一步研究大气有机氮沉降对认识其在大气氮循环中的作用和对海洋生态系统的影响等方面具有十分重要的科学意义。本文主要就近岸和海洋的大气有机氮沉降研究现状进行分析, 讨论其来源、组成、通量、分析方法以及对海洋生态系统的影响等。

1 大气沉降中有机氮的来源和存在形态

大气中的有机氮来自自然源和人为源。自然源包括生物的释放、扬尘和海洋表层的气泡破碎; 人为源包括工业生产、化肥使用、化石燃料及生物物质的燃烧。无机氮与碳氢化合物间的反应也是大气有机

* 收稿日期: 2005-12-26, 修回日期: 2006-05-24。

* 基金项目: 国家自然科学基金重大项目“上层海洋—低层大气生物地球化学与物理过程耦合研究”(编号: 40490262), 新世纪优秀人才支持计划(编号: NCET-04-0639)资助。

作者简介: 石金辉(1968-), 女, 山东桓台人, 副教授, 主要从事海洋环境和大气环境的研究工作。E-mail: shijinhuigt@yahoo.com

氮的来源之一。

生物本身可以通过直接或间接的方式向大气排放有机氮^[10]。细菌、花粉和生物碎屑是有机氮的直接来源, Scheller^[12]曾指出在德国春季的露水中高浓度的氨基酸主要来自于植物花粉。植物本身释放的挥发性有机物(VOC 如萜烯)与 NO_x 的反应可生成有机氮化物^[12]。动物释放的大量含氮废物在微生物的降解作用下也可产生有机氮化合物^[13]。土壤的再悬浮把其中所含的腐殖质和细菌等带入大气, 构成大气有机氮的一个来源, Eklund 等^[14]报道的雨水中 DON 和地壳物质的统计关系支持了这一观点。海洋表层是大气有机氮的另一个来源, 生活在海洋表层的细菌产生的有机氮通过海洋表面的气泡破碎释放到了大气中^[15, 16]。Weathers 等^[8]认为智利南部云水中的有机氮即来自与毗邻的上升流区有关的海洋源。

化石燃料和生物物质的燃烧可直接释放或通过大气中的气相、气-粒反应间接产生有机氮^[10, 17], 如燃料燃烧释放的 NO_x 与生物或人为源释放的挥发性有机碳通过光化学反应可形成有机氮化合物^[18]。烟尘与 NO_x 或 NH₃ 的低温反应也可生成有机

氮化合物^[5]。化肥工业和农业化肥的使用是大气有机氮的另一个源, 迄今为止, 化肥释放到大气中的有机氮还没有得到很好的研究, 但 Comel^[6, 19]曾指出亚洲地区尿素化肥的使用可能是雨水中尿素的主要来源。

大气沉降中各种来源的有机氮按其存在形态的不同可以分成 3 种形式: 氧化型、还原型和生物/颗粒型^[20]。

氧化型的有机氮包括含氮的多环芳烃、杂环化合物^[21]和硝酸酯类化合物^[22]。硝酸酯类化合物是污染大气中的 NO_x(NO + NO₂) 与碳氢化合物反应的最终产物, 是通过光化学反应在现场逐渐形成的, 包括硝酸酯、硝酸二脂、羟基硝酸酯、过氧硝酸酯和过氧乙酰硝酸酯等^[22]。还原型的有机氮包括烷基氰化物、氨基酸、脂族胺和尿素, 除烷基氰化物外, 其他的还原型有机氮主要来自海洋、森林和农业等环境的直接释放^[23, 24]。生物/颗粒型有机氮包括细菌、粉尘、花粉和生物碎屑等, 实际上这种形式的有机氮也可以包括在氧化型或还原型中。表 1 总结了不同种类的有机氮及其来源。

表 1 大气中不同种类的有机氮及其来源^[20, 25]

Table 1 Summarizes sources and compositions of organic nitrogen in atmospheric deposition^[20, 25]

有机氮类型	有机氮种类	来源
氧化型 粒径小于 0.45 μm 的溶解有机氮	硝酸酯类化合物 芳香族氮化物 杂环氮化合物	大气化学反应 柴油燃烧、铝制造业 烟草、植被和化石燃料燃烧
还原型 粒径小于 0.45 μm 的溶解有机氮	烷基氰化物 脂族胺 氨基酸 尿素	工业(橡胶制造业)、燃料燃烧 有机物降解、工业(溶剂)、烟草燃烧 海洋气溶胶、陆源释放(农业或天然植被) 化肥工业、农业施肥、牲畜
生物/颗粒有机氮 生物有机氮 粒径大于 0.2 μm 的还原有机氮 颗粒有机氮 粒径大于 0.45 ~1 μm 的有机氮	溶解或颗粒形式的多种胺 颗粒形式的硝酸酯或胺类化合物	细菌、花粉、生物碎屑 粉尘、有机碎屑

2 大气沉降中有机氮的贡献

2.1 大气沉降中的总溶解有机氮

早在 20 世纪 50 年代就首次检测了雨水和雪水中的 DON^[26, 27], 但直到最近一二十年, 大气有机氮的研究才逐渐得到重视。按照采样地点和采样形式的不同, 对数十篇最近发表的大气沉降中有机氮的数

据进行总结, 计算了不同采集区域的雨水和气溶胶中有机氮在总氮中的比例及浓度的平均值 ±标准偏差, 归纳了在不同有机氮贡献率的范围内文献的数据量, 结果见图 1、2 和表 2(数据主要取自文中的参考文献, 部分文献因篇幅限制未列出)。

目前, 大气有机氮沉降的研究主要集中在欧美地区, 在亚洲、非洲、大洋洲和开阔大洋公开发表的

数据很少。但这些研究结果已经表明世界各地的湿沉降中均含有一定浓度的 DON (图 1)。由于大气有机氮沉降研究的采样时间、采样地点和分析方法的不同,直接比较这些数据存在一定的困难,但从所有的研究结果中仍然可以看出大致的趋势。世界各地大气沉降中的溶解有机氮对总氮的贡献为 3% ~ 94%,虽然有机氮的比例变化范围很大,但 70% 的数据显示有机氮的贡献在 10% ~ 50% 的范围内(图 2)。陆地湿沉降(雨/雪)中有机氮的浓度比大洋和沿海/海岛的高(均值为 18.8 $\mu\text{mol/L}$),其有机氮的

比例接近总氮的 1/3,而在大洋中,尽管有机氮的浓度较低(均值为 6.8 $\mu\text{mol/L}$),但有机氮在总氮中所占的比例却高达 60%,这可能是由于远离污染源的大洋上空无机氮的含量较低,使得有机氮在总氮中的贡献显得更为重要。气溶胶中有机氮的研究数据较少,有机氮的平均浓度为 47.0 nmol/m^3 ,在总氮中所占的比例为 39.6% $\pm 14.7\%$ (表 2)。

2.2 大气沉降中的有机氮化合物

有机氮化合物种类繁多,但在大气中能够被定量认识的只有非常少的一部分。过氧乙酰硝酸酯

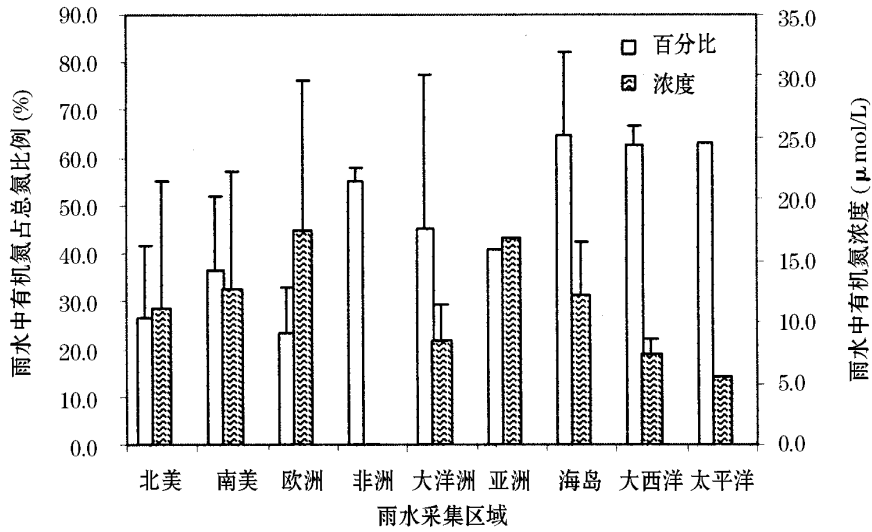


图 1 世界各地雨水中溶解有机氮的浓度和在总氮中的比例(平均值 \pm 标准偏差)

Fig.1 Rainwater DON concentrations and percent of total N in different regions worldwide(mean \pm standard deviation)

注 亚洲和太平洋只有一个数据,非洲坎帕拉雨水中有机氮的浓度异常高,所以未在图中标出

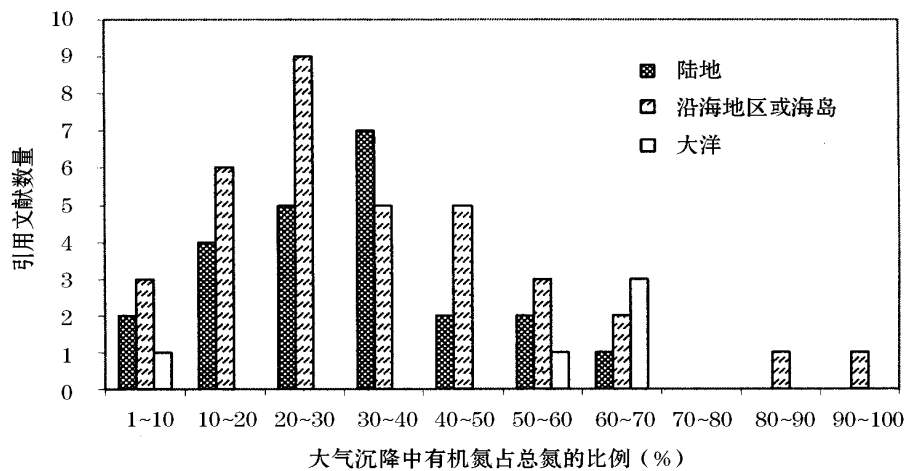


图 2 大气沉降中溶解有机氮对总氮的贡献趋势图

Fig.2 Histogram of DON percent contributions to the total nitrogen pool in atmospheric depositions

表 2 不同地区大气沉降中的溶解有机氮

Table 2 Summary statistics for the atmospheric deposition DON data set

地区	湿沉降中有机氮的浓度 ($\mu\text{mol/L}$)			湿沉降中有机氮在总氮中的比例 (%)		
	平均值 \pm 标准偏差	中值	数据量	平均值 \pm 标准偏差	中值	数据量
陆地	18.8 \pm 11.4 ^a 195 ^a	19	12	30.2 \pm 15.0	30	23
大洋	6.8 \pm 1.2	6.4	5	62.8 \pm 3.3 6.4 ^b	62	4
沿海地区或海岛	9.5 \pm 7.0	7.5	22	35.0 \pm 21.6	30	28
世界	12.0 \pm 7.9	8.0	39	35.0 \pm 19.8	32	55
	气溶胶中有机氮的浓度 (nmol/m^3)			气溶胶中有机氮在总氮中的比例 (%)		
世界	47.0 \pm 47.8	29	5	39.6 \pm 14.7	33.8	5

注: ^a 为坎帕拉样品, ^b 为北海的样品, 二者未计入平均值

(PAN) 因在对流层中最为丰富及在大气化学中的重要意义而得到广泛研究^[28]。Roberts^[22]总结了 48 篇文献中 PAN 的浓度, 结果显示城市大气中的 PAN 平均浓度为 40 nmol/m^3 , 非城市大气中的 PAN 平均浓度为 20 nmol/m^3 , 非污染环境下的 PAN 浓度大约为污染环境下的 50%。在美国科罗拉多州和加拿大的非城市环境中, PAN 对大气中总氮的贡献为 15% ~ 30%^[29, 30]。尽管 PAN 在大气中的浓度较高, 但因其在水中的溶解度很低, 所以在湿沉降中对总有机氮的贡献很小。除 PAN 外, 对其它硝酸酯类化合物的认识很少, 一些报道表明低碳链的烷基硝酸酯的浓度一般低于 1 nmol/m^3 , 对总氮的贡献不超过 1.5%^[31, 32]。含氮的多环芳烃和杂环化合物在雨水中含量也很低, 对总有机氮的贡献也很小^[33, 34]。

由于相对较低的水溶性, 大气中的烷基氰化物不是雨水中的主要成分。雨水中的还原型有机氮主要是氨基酸、脂族胺和尿素。虽然在同一样品中同

时测定总溶解有机氮和个别含氮化合物的数据还相当少, 但这些化合物可能是雨水中 DON 的最重要贡献者(表 3)。Sidle^[35]曾对英国海岸带附近雨水中的氨基酸做过最早的研究, 游离氨基酸浓度普遍低于 $0.1 \mu\text{mol/L}$, 总游离氨基酸仅占总 DON 的 2% ~ 3%。最近有研究表明游离氨基酸对气溶胶中有机氮的贡献不到 1%^[36], 在西北太平洋海洋气溶胶中的浓度仅为 $1.5 \sim 30.8 \text{ nmol/m}^3$ ^[37]。另有研究显示游离氨基酸为细颗粒气溶胶中有机氮的 2% ~ 4%, 但总氨基酸(包括游离和结合的)占有相当大的比例, 平均为 23%^[38]。在加利福尼亚中部地区雾水中氨基酸占总 DON 的 22%^[39]。尿素对雨水中总 DON 的贡献在英国和美国东部均 <10%^[19, 40], 但在其它地区却占很高的比例, 如在日本和新西兰, 尿素占总 DON 的 30% ~ 60%^[41], 在塔希提岛(Tahiti)雨水中尿素的浓度为 $1 \sim 8 \mu\text{mol/L}$, 超过总 DON 的 40%^[19]。

表 3 陆地及沿海地区雨水中溶解有机氮化合物的浓度^[42]Table 3 Rainwater concentrations of DON compound classes from continental and coastal sites^[42]

化合物种类	脂族胺	游离氨基酸	总水解氨基酸	尿素	含氮杂环化合物	含氮多环芳烃	PAN	乙腈
浓度范围 ($\mu\text{mol/L}$)	<0.002 ~ 2.7	<0.002 ~ 6.4 3 ~ 120 雾水	<0.002 ~ 14 7 ~ >250(雾水)	<0.4 ~ 10	0.2	<0.03	<0.08	<0.02

注: PAN 和乙腈的浓度是由它们的环境浓度和亨利系数计算得到的

2.3 大气有机氮的沉降通量

由于计算干沉降通量时需要的干沉降速度很难准确得到, 因此目前有机氮沉降通量的计算绝大多数只涉及了湿沉降。Cornell 等^[5]根据海洋上全球每年降水量为 $360 \times 10^{12} \text{ m}^3$, 计算了溶解有机氮的湿沉降量为 $28 \sim 84 \text{ Tg/a}$, 而通常认为大气溶解无机氮的湿沉降量为 $28 \sim 70 \text{ Tg/a}$ ^[43], 两值相当。因此,

估算大气氮入海通量时, 必须考虑有机氮的贡献。Neff 等^[20]总结了 31 篇文献中有机氮的湿沉降通量, 其范围从 $0.06 \sim 1.09 \text{ gN}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$, 平均值为 $0.31 \text{ gN}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$, 中值为 $0.22 \text{ gN}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ 。Clark^[44]最近估计了大气溶解有机氮在美国 Waquoit 湾的沉降通量为 $0.14 \sim 0.75 \text{ gN}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$, 这一数值与以往其他区域的研究结果相近。

在全球尺度上, Milne 等^[23] 估计氨基酸氮对海洋的输入通量为 0.6 Tg/a。Schade 等^[24] 估计全球动物饲养场释放的甲氨为 0.15 Tg/a, 生物燃烧释放的甲氨为 0.06 Tg/a。如果这两种估计能代表占支配地位的还原型有机氮的话, 则还原型大气有机氮的沉降通量将在 1 Tg/a 以下。然而, 基于目前的研究, 现在就排除其它形式或来源的还原型大气有机氮或估计这些物质对全球还原型大气有机氮的贡献还为时过早。但在局地尺度上还原型有机氮对氮沉降的贡献可能会更重要, 尤其是在受海洋和农业影响的区域。对氧化型有机氮, Neif 等^[20] 用 TM3 模型计算了 PAN 的沉降通量, 美国东北和欧洲的沉降通量的范围在 0.01 ~ 0.2 gN/(m² · a) 之间, 平均值为 0.03 ~ 0.06 gN/(m² · a)。全球 PAN 总沉降量为 2.5 Tg/a, 总硝酸酯类化合物的沉降量为 9.1 Tg/a。

由于人类活动的扰动, 全球的沙尘量正在逐年增大, 沙尘对大气有机氮的贡献就显得比较重要^[45]。沙尘颗粒的粒径范围从 0.1 μm 到大于 20 μm 不等, 目前还没有文献对不同粒径沙尘在大气有机氮沉降中的贡献做详细的评价, 然而一些研究表明沙尘颗粒中含有一定量的有机物。Ramsperger 等^[46] 观测到阿根廷西南部沙尘沉降通量为 40 ~ 80 g/(m² · a), 这些沙尘中约 6% ~ 8% 是有机物质, 其中氮含量为 8% ~ 10%, 推算出与沙尘有关的有机氮沉降通量为 0.2 ~ 0.64 g/(m² · a)。Neif 等^[20] 根据全球沙尘沉降通量为 10 ~ 200 g/(m² · a), 假设有机物的含量取较小值 2%, 其中的氮含量也取相对较低的数值(1%), 则保守估计沙尘中有机氮沉降通量约为 0.002 ~ 0.04 g/(m² · a)。大气中的含氮细菌对未过滤的湿沉降样品或干沉降中的总有机氮有贡献, 但是大气中细菌有机氮的贡献大小和沉降通量至今尚不清楚。

3 大气沉降中总溶解有机氮的分析方法

气溶胶和雨水中的溶解无机氮浓度在 μmol 单位数量级上, 所以很容易定量分析。但对于有机氮, 由于在溶液中共存成分很多, 所以准确分析 DON 将困难得多。总溶解有机氮的测定需要将有机分子中的氮释放出来, 可采用高温催化氧化法、湿法氧化法和紫外光氧化法等方法。将测得的总氮浓度与无机离子浓度相减即可得到总有机氮浓度。气溶胶和雨水中无机氮的采样及分析方法经过长时间的摸索, 已经比较可靠, 所以总有机氮测定的不确定性主要来自于总氮的分析。总氮分析的误差主要是 DON

向无机氮的转化不完全, 或者在采样和贮存或转化过程中的损失以及玷污造成的^[47]。另外, 在分析无机离子时, 一些有机氮化合物也会在检测波长下有吸收, 使分析结果产生负误差。如有些胺可能会对 NH₄⁺ 的测定有干扰^[48]。

紫外光氧化法的化学反应过程非常复杂, 对大气 DON 组成认识的缺乏限制了对紫外光解反应机理的探讨, 所以目前该反应的机理仍不十分清楚, 氧化效率也不确定^[47]。样品用量少和分析过程中加入的试剂量少是紫外光氧化法的优点, 但一些有机氮化合物, 如尿素、含硫氨基酸等不能被紫外光有效分解^[49, 50]。为了克服这个缺点, 有时加入化学氧化剂或光敏剂, 如 TiO₂^[51], 但这些试剂的加入会使空白值增大。湿法氧化法常使用过硫酸盐作为化学氧化剂, 该方法在海水的分析中应用广泛。Scudlark^[47]、Cornell^[52] 和 Cape^[48] 等改进了这个方法并用于雨水中总氮的分析。湿法氧化技术的空白值较大, 这主要是因为氧化剂过硫酸钾含有氮, 即使重结晶后其空白值仍为 0.6 ~ 3.0 μmol/L^[47]。该方法的氮回收率较高, 几乎所有的氮化合物都可以被完全氧化为 NO₃⁻^[53], 因此减少了分析的不准确性。然而, 过量氧化剂的存在降低了 NO₃⁻ 分析的灵敏度, 而且不能使用离子色谱, 所以一般需要采用比色法测定 NO₃⁻。20 世纪 80 年代发展起来的高温催化氧化技术是将氮化物燃烧使其完全转换成 NO, 然后用化学发光法测定氮。该方法空白值低、所需样品量少且分析时间短, 但仪器设备昂贵, 对操作人员的技术要求很高。表 4 总结了分析雨水和气溶胶中总溶解氮的 3 种氧化方法的优缺点。

迄今为止, 关于如何更准确地测定雨水和气溶胶中有机氮的讨论仍在继续。Cornell^[52] 指出紫外光氧化法优于过硫酸盐湿法氧化法, Scudlark^[47] 则认为过硫酸盐氧化法更好, 另有研究认为高温催化氧化法在测定液体样品中的总氮时是准确的^[48]。Sharp 等^[53] 对海水中 DON 的研究表明紫外光氧化法、过硫酸盐湿法氧化法以及高温催化氧化法测得的数据间没有系统误差。Cape 等^[48] 报道在测定雨水中 DON 时, 高温催化氧化法得到最高的测定值, 这暗示了其它两种方法可能低估了 DON 的量。随着分析仪器及计算机技术的进步, 高温催化氧化法可能是将来测定总氮最好的方法。然而在最近一二十年里, 这 3 种测定总氮的方法将受到实验室资源和研究地点的限制而并存^[54]。

表 4 雨水和气溶胶中总溶解氮氧化方法的优缺点比较^[49, 50, 52, 54]Table 4 Positive and negative aspects associated with the 3 oxidation methods typically utilized for total dissolved N within rainwater and aerosol^[49, 50, 52, 54]

方法	优点	缺点
紫外光氧化法	仪器体积小便于现场分析;样品用量少;分析过程中加入的试剂量少,空白值小;可用于离子色谱分析;消化过程中无体积损失	一些有机氮化合物不能被有效分解;标准回收率低;有机氮负载高时消化不完全;样品处理时间长(受紫外消化器中样品管数量的限制,每次只能处理少量样品)
湿法氧化法	氧化比较完全,氮回收率高;样品消化速度较快(一次可处理很多样品)	空白值较大,需对样品进行复杂处理,增大了样品沾污的可能性;过量的硫酸盐存在降低了 NO_3^- 分析的灵敏度;不能采用离子色谱法分析;高压下有时会有体积损失
高温催化氧化法	低的空白值;样品处理时间较短;有机氮转化完全;消化过程中无体积损失;消化过程中无需加入试剂,减小了加入误差	仪器的体积较大;搬运困难;仪器价格昂贵;对操作人员的技术要求高

4 大气沉降中有机氮对海洋生态系统的影响

海洋浮游生物可以利用至少一部分大气沉降中的有机氮。如 Peierls 等^[9]报道了雨水中超过 30% 的溶解有机氮可被浮游生物在数小时或数天后利用; Seitzinger 等^[40]也认为雨水中 45% ~75% 的有机氮可以被微生物很快利用。单一的有机氮化合物像尿素和氨基酸可被各种浮游生物所利用^[55]。其他有机氮化合物如尿囊素、尿酸(酰胺化合物)也可以被海洋浮游生物所利用^[56]。

由于在一定条件下大气沉降中的有机氮可以增加海洋初级生产力,进而增加 CO_2 的吸收速率并对全球的气候变化产生影响,因此大气有机氮入海通量的计算成为相对敏感的科学问题^[57]。但 Falkowski^[58]指出与全球碳循环系统相比较,大气输入到海洋生态系统中的氮是微不足道的,这一说法是建立在对化合态氮(主要指 NO_x)入海通量为 12 Tg 的估计基础上的,如果海洋浮游生物以固定的 C/N 吸收 CO_2 ,那么这些氮相当于 72 TgC,这仅为不到全球人为释放 CO_2 量的 1%。然而,这种估计没有考虑大气中各种来源的有机氮及其对海洋生态系统的影响。另外,这一观点受到质疑还因为它仅考虑了氮的直接吸收,而忽略了反馈作用。

如果我们按照大气中溶解有机氮的入海量为 28 ~84 Tg/a^[5],溶解无机氮的入海量为 28 ~70 Tg/a^[43]进行计算,并假设这些氮最终都能被生物所利用,则这些氮相当于 330 ~930 TgC,这一数值为全球人为释放 CO_2 量的 4% ~12%(全球人为 CO_2 释放量以 8 000 Tg/a 计)。考虑到气相有机氮存在的可

能性和大气有机氮干沉降数据的缺乏,上述对总氮通量的估计可能是一个保守值。因此,实际大气氮的入海通量和吸收 CO_2 的量还会有所增加。

大气有机氮沉降还可能影响海洋生态系统的结构。Seitzinger 等^[40]的实验研究表明,对相同浓度的有机氮和氨氮,海洋细菌和浮游植物生物量的响应大小是相似的,但是最终浮游植物的生物群落的组成却显著不同。在雨水有机氮培养组,硅藻和甲藻占浮游植物总量的 90% 以上,而在氨氮培养组,单细胞生物占生物量的 85% 以上。这表明了入海的有机氮还可能存在潜在的反馈作用,如近海地区浮游植物生态群落的改变可能导致有害赤潮的爆发,然而,由于目前大气有机氮沉降的数据尚不足,因此还不能充分认识大气有机氮对海洋生态系统的真正意义。

5 未来的研究方向

全球的观测数据已经清楚地表明了有机氮在大气氮沉降中的重要作用,一直仅考虑无机氮的入海通量可能比实际的低了 1/3。目前,对大气有机氮入海通量的估计仍然存在很大的不确定性,这不仅是由于大气有机氮的分析方法还没有很好地确定,而且海洋大气有机氮的数据也非常有限,另外对有机氮干沉降认识的缺乏也阻碍了准确评价大气有机氮的入海通量,因此建立大气有机氮准确的分析方法,在近海和大洋开展大气沉降中有机氮的研究是十分必要的。

大气有机氮沉降具有潜在的生物可利用性,能够对海洋生态系统产生影响。但大气有机氮对海洋生态系统将会产生怎样的短期和长期影响至今无法准确回答。这主要是由于大气中有机氮的种类繁

多,目前我们还不能清楚地描述有机氮的化学组成,所以也就不能充分评价其生物可利用性。氨基酸和尿素是易于被生物利用的有机氮,然而,大气有机氮进入生态系统经过各种化学和生物过程后,可能会有更多的有机氮成为生物可利用的氮,因此进一步研究大气有机氮的化学组成及其迁移、转化、降解过程对解答大气有机氮在海洋生态系统中的短期和长期作用这一关键问题具有重要意义。

大气中的有机氮存在很多源,海洋大气沉降中的有机氮可来自海源和陆源,至今还没有研究评价陆源和海源对海洋大气有机氮的相对贡献,所以海洋大气有机氮主要是来自海洋本身的再循环还是陆源性“新氮”还不清楚。进一步研究大气有机氮的来源将有助于讨论外源性“新氮”对海洋生态系统影响。

目前,无论是在时间上还是空间上有关大气有机氮沉降的研究都有限,已有的观测数据离散性很大,因此,大气有机氮沉降是否具有明显的地域分布以及是否随时间发生显著变化都还不清楚,对大气中有机氮含量受人类活动的影响程度也无法回答,而对这些问题的解答对评价有机氮在全球大气氮循环及海洋生态系统动力学中的作用是非常重要的。

参考文献(References):

- [1] Duce R. The input of atmospheric chemicals to the ocean [J]. *World Meteorological Organization Bulletin*, 1998, 47: 51-60.
- [2] Paerl H W. Enhancement of marine primary production by nitrogen-enriched acid rain [J]. *Nature*, 1985, 315: 747-749.
- [3] Prospero J M, Barrett K, Church T, et al. Atmospheric deposition of nutrients to the North Atlantic Basin [J]. *Biogeochemistry*, 1996, 35: 27-73.
- [4] Wiedinmyer C, Tilmann D. Influence of nitrogen loading and species composition on the carbon balance of grasslands [J]. *Science*, 1996, 274: 1720-1723.
- [5] Cornell S E, Rendell A, Jickells T. Atmospheric inputs of dissolved organic nitrogen to the oceans [J]. *Nature*, 1995, 376: 243-246.
- [6] 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.
- [7] Zhang Q, Anastasio C. Conversion of fogwater and aerosol organic nitrogen to ammonium, nitrate, and NO_x during exposure to simulated sunlight and ozone [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(16): 3522-3530.
- [8] Weathers K C, Lovett G M, Likens G E, et al. Cloudwater inputs of nitrogen to forest ecosystems in southern Chile: Forms, fluxes and sources [J]. *Ecosystems*, 2000, 3: 590-595.
- [9] Peierls B, Paerl H W. Bioavailability of atmospheric organic nitrogen deposition to coastal phytoplankton [J]. *Limnology and Oceanography*, 1997, 42: 1819-1823.
- [10] Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34: 2063-2101.
- [11] Scheller E. Amino acids in dew - origin and seasonal variation [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35: 179-2192.
- [12] Wiedinmyer C, Friedfield S, Baugh W, et al. Measurement and analysis of atmospheric concentrations of isoprene and its reaction products in central Texas [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35: 1001-1013.
- [13] Ansorena D, Mortelet M C, Rokka M, et al. Analysis of biogenic amines in northern and southern European sausages and role of flora in amine productions [J]. *Meat Science*, 2002, 61: 141-147.
- [14] Eklund T J, McDowell H, Pringle C M. Seasonal variation of tropical precipitation chemistry: La Selva, Costa Rica [J]. *Atmospheric Environment*, 1997, 31: 3903-3910.
- [15] Gorzelska K, Galloway J N. Amine nitrogen in the atmospheric environment over the North Atlantic Ocean [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1990, 4: 309-333.
- [16] Carlucci A F, Wolgast D M, Craven D B. Microbial populations in surface films: Amino acid dynamics in nearshore and offshore waters of southern California [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1992, 97: 527-528.
- [17] Haufler K, Fischer R G, Balschmitter K. Determination of C1-C5 alkyl nitrates in rain, snow, white frost, lake, and tap water by a combined codistillation head-space gas chromatography technique. Determination of Henry's law constants by head space GC [J]. *Chemosphere*, 1998, 37: 2599-2615.
- [18] Wengberg I, Barnes I, Becker K H. Product and mechanistic study of the reaction of NO₃ radicals with alpha-pinene [J]. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31: 2130-2135.
- [19] Cornell S E, Jickells T D, Thornton C A. Urea in rainwater and atmospheric aerosol [J]. *Atmospheric Environment*, 1998, 32: 1903-1910.
- [20] 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: 99-136.
- [21] Osborne P J, Preston M R, Chen H Y. Azaarenes in sediments, suspended particles and aerosol associated with the River Mersey estuary [J]. *Marine Chemistry*, 1997, 58: 73-83.
- [22] Roberts J M. The atmospheric chemistry of organic nitrates [J]. *Atmospheric Environment*, 1990, 24A: 243-287.
- [23] Milne P J, Zika R G. Amino acid nitrogen in atmospheric aerosols: Occurrence, sources and photochemical modification [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1993, 16: 361-398.
- [24] Schade G W, Crutzen P J. Emission of aliphatic amines from animal husbandry and their reactions: Potential source of N₂O and HCN [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1995, 22: 319-346.
- [25] Russell K. Characterization and Dry Deposition of Atmospheric

- Nitrogen at the Mid-Atlantic U.S. Coast [Dissertation D]. University of Virginia, 2002.
- [26] Fonselius S. Amino acids in rainwater [J]. *Tellus*, 1954, 6 : 90.
- [27] Wilson A T. Organic Nitrogen in New Zealand Snows [J]. *Nature*, 1959, 183 : 318-319.
- [28] Buhr M P, Parish D D, Norton R B, et al. Contribution of organic nitrates to the total reactive nitrogen budget at rural eastern U.S. site [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1990, 95 : 9 809-9 816.
- [29] Fahey T J, Yavitt J B, Pearson J A, et al. The nitrogen cycle in lodgepole pine forests, Southeastern Wyoming [J]. *Biogeochemistry*, 1985, 1 : 257-275.
- [30] Daum P H, Kelly T J, Tanner R L, et al. Winter measurements of trace gas and aerosol composition at a rural site in southern Ontario [J]. *Atmospheric Environment*, 1989, 23 : 161-173.
- [31] Atlas E. Evidence for C₃ alkylnitrates in rural and remote atmospheres [J]. *Nature*, 1988, 331 : 426-428.
- [32] Beine H J, Jaffe D A, Blake D R, et al. Measurements of PAN, alkylnitrates, ozone, and hydrocarbons during spring in the interior Alaska [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1996, 101 : 12 613-12 619.
- [33] Anastasio C, McGregor K G. Photooxidation of dissolved organic nitrogen species in fog waters [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2003, 2 (2) : 106-119.
- [34] Leuenburger C, Czuczwa J, Temp J, et al. Nitrated phenols in rain-atmospheric occurrence of phytoxic pollutants [J]. *Chemosphere*, 1988, 17 : 511-515.
- [35] Sidle A B. Amino acid content of atmospheric precipitation [J]. *Tellus*, 1967, 19 : 128-135.
- [36] 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) : 4320, doi:10.1029/2002JD002997.
- [37] Matsumoto K, Uematsu M. Free amino acid in marine aerosol over the western North Pacific Ocean [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39 : 2 163-2 170.
- [38] Zhang Q, Anastasio C, Jimenez-Cruz M. Water-soluble organic nitrogen in atmospheric fine particles (PM_{2.5}) from Northern California [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2002, 107 (D11) : 10.1029/2001JD000870.
- [39] Zhang Q, Anastasio C. Chemistry of fog waters in California's Central Valley-Part 3: Concentrations and speciation of organic and inorganic nitrogen [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35 (32) : 629-643.
- [40] Seitzinger SP, Sanders R W. Atmospheric inputs of dissolved organic nitrogen stimulate estuarine bacteria and phytoplankton [J]. *Limnology and Oceanography*, 1999, 44 : 721-730.
- [41] 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 : 1 171-1 177.
- [42] 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 : 2 173-2 191.
- [43] Galloway J N, Schlesinger W H, Levy H, et al. Nitrogen fixation: Anthropogenic enhancement-environmental response [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1995, 9 : 235-252.
- [44] Clark H, Kremer J N. Estimating direct and episodic atmospheric nitrogen deposition to a coastal water body [J]. *Marine Environmental Research*, 2005, 59 : 349-366.
- [45] Tegen I, Fung I. Contribution to the atmospheric mineral aerosol load from land surface modification [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1995, 100 : 18 707-18 726.
- [46] Ramspurger B, Peinemann N, Stahr K. Deposition rates and characteristics of Aeolian dust in the semi-arid and sub-humid regions of the Argentinean Pampas [J]. *Journal of Arid Environments*, 1998, 39 : 467-476.
- [47] Scudlark J R, Russell K M, Galloway J N, et al. Organic nitrogen in precipitation at the mid-Atlantic U.S. coast-methods evaluation and preliminary measurements [J]. *Atmospheric Environment*, 1998, 32 : 1 719-1 728.
- [48] Cape J N, Kirika A, Rowland A P, et al. Organic nitrogen in precipitation: Real problem or sampling artefact? [J]. *The Scientific World*, 2001, 1 (S2) : 230-237.
- [49] Walsh T W. Total dissolved nitrogen in seawater: A new high-temperature combustion method and a comparison with photo-oxidation [J]. *Marine Chemistry*, 1989, 26 : 295-311.
- [50] Bronk D A, Lucas M W, Gilbert P M, et al. Total dissolved nitrogen analysis: Comparisons between the persulfate, UV and high temperature oxidation methods [J]. *Marine Chemistry*, 2000, 69 : 163-178.
- [51] Takeda K, Fujiwara K. Characteristics on the determination of dissolved organic nitrogen compounds in natural waters using titanium dioxide and platinumized titanium dioxide mediated photocatalytic degradation [J]. *Water Research*, 1996, 30 : 323-330.
- [52] 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 : 833-840.
- [53] Sharp J H, Rinker K R, Sawdye K B, et al. A preliminary methods comparison for measurement of dissolved organic nitrogen in seawater [J]. *Marine Chemistry*, 2002, 78 : 171-184.
- [54] Kimberly A M, Robert A D. On the use of UV photo-oxidation for the determination of total nitrogen in rainwater and water-extracted atmospheric aerosol [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36 : 5 937-5 946.
- [55] 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.
- [56] Antia N J, Bekand B R, Bonin D J, et al. Allantoin as nitrogen source for growth of marine benthic microalgae [J]. *Phycologia*, 1980, 19 : 103-109.
- [57] Holland E A, Braswell B H, Lamarque J F, et al. Variations in the predicted spatial distribution of atmospheric nitrogen deposi-

tion and their impact on carbon uptake by terrestrial ecosystems [J]. Journal of Geophysical Research, 1997, 102: 15 849-15 866.

[58] Falkowski P, Scholes R J, Boyle E, et al. The global carbon cycle: A test of our knowledge of earth as a system [J]. Science, 2000, 290: 291-296.

Atmospheric Organic Nitrogen Deposition and Significance in Marine Ecosystem

SHI Jin-hui¹, GAO Hui-wang¹, ZHANG Jing^{2,3}

(1. Key Laboratory of Marine Environmental Science and Ecology, Ministry of Education of China, Ocean University of China, Qingdao 266003, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, 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 in the atmospheric deposition. These organic forms of nitrogen both in wet and dry deposition can be divided into three types: oxidized, reduced and biological/particulate atmospheric organic nitrogen. They could be released directly from both natural and anthropogenic sources including terrestrial vegetation, soils, oceans, fertilizers, biomass burning and fossil-fuel combustion, and also produced through atmospheric reactions between NO_x and volatile organic carbons. Atmospheric organic nitrogen may not only accelerate primary productivity and the corresponding enhanced anthropogenic CO₂ uptake, but also affect ecosystem composition or function by its substantive deposition to the oceans. This paper has reviewed the results in the recent studies of organic nitrogen in atmospheric deposition. The compiled data set shows that organic nitrogen contributes up to 39.6% ±14.7% of the total aerosol nitrogen. In rainwater from continental locations, 30.2% ±15.0% of the dissolved nitrogen is present in organic forms, while in remote marine rains, organic nitrogen makes up 62.8% ±3.3% of the total nitrogen in rain samples. Atmospheric nitrogen flux to the world's ocean would be one third more as compared to the previous estimation (only inorganic nitrogen) if organic nitrogen was considered. The studies of organic nitrogen in the atmospheric deposition would be helpful for evaluating the roles of organic nitrogen in the global atmospheric nitrogen budget and marine ecosystem on short or long time scale.

Key words: Organic nitrogen; Atmospheric deposition; Organic aerosol; Rainwater; Nitrogen cycle.