

中国近海大气有机氮干沉降通量的时空变化特征

贺慧泽¹, 张洁², 于淼¹, 黄蕾¹, 李恒¹, 刘晓环¹

(1.中国海洋大学 海洋环境与生态教育部重点实验室 环境科学与工程学院, 山东 青岛 266100; 2.齐鲁工业大学 (山东省科学院) 山东省计算中心 (国家超级计算济南中心) 算力互联网与信息安全教育部重点实验室, 山东 济南 250014)

摘要: 有机氮对大气氮循环及海洋生态系统具有重要意义。本研究利用空气质量模型 WRF-CMAQ 分析了 2013 年和 2017 年夏季、冬季中国近海大气有机氮干沉降通量时空变化特征, 探究了海盐非均相反应对有机氮干沉降通量的影响及光化学污染期间有机氮干沉降通量变化特征。结果表明: 2013 年、2017 年中国近海大气有机氮干沉降量为 0.06~0.25 mg N/(m²·d), 夏季有机氮干沉降通量由北向南逐渐减少 [渤海 0.15 mg N/(m²·d)、黄海 0.09 mg N/(m²·d)、东海 0.06 mg N/(m²·d)]; 冬季则相反, 东海最高 [0.22 mg N/(m²·d)], 渤海最低 [0.05 mg N/(m²·d)]。2013 年到 2017 年, 渤海和黄海近岸海域有机氮干沉降通量增加 (12%~17%), 其余海域降低 (4%~35%)。光化学污染期间, 大气有机氮干沉降通量增大 (3.1~3.5 倍)。海盐非均相反应使部分海域有机氮干沉降通量增加 4.2~9.2 μg N/(m²·d) (10%~40%)。

关键词: WRF-CMAQ; 中国近海; 光化学污染; 有机氮沉降; 非均相反应

中图分类号: X142; X16 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-6336(2025)02-0312-09

Characteristics of atmospheric dry deposition of organic nitrogen over China Seas

HE Huize¹, ZHANG Jie², YU Miao¹, HUANG Lei¹, LI Heng¹, LIU Xiaohuan¹

(1.College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2.Qilu Industrial University (Shandong Academy of Sciences), Shandong Province Computing Center (National Supercomputing Jinan Center), Key Laboratory of Computing Power Interconnection and Information Security, Jinan 250014, China)

Abstract: Organic nitrogen is a crucial component of atmospheric nitrogen compounds, playing a significant role in the nitrogen cycle and marine ecosystems. This study utilized the third-generation air quality model WRF-CMAQ to estimate the dry deposition flux of atmospheric organic nitrogen over the China offshore regions during summer and winter in 2013 and 2017. We analyzed the spatiotemporal variations, quantified the impact of sea salt heterogeneous reactions on the deposition flux of atmospheric organic nitrogen to the ocean, and explored the changes in deposition flux characteristics during photochemical pollution events. The results indicate that the average dry deposition flux of atmospheric organic nitrogen over the China offshore regions in 2013 and 2017 ranged from 0.06 to 0.25 mg N/(m²·d). During summer, the deposition flux gradually decreased from north to south [Bohai Sea: 0.15 mg N/(m²·d), Yellow Sea: 0.09 mg N/(m²·d), East China Sea: 0.06 mg N/(m²·d)], while the opposite trend was observed during winter, with the highest flux in the East China Sea [0.22 mg N/(m²·d)] and the lowest in the Bohai Sea [0.05 mg N/(m²·d)]. From 2013 to 2017, the

收稿日期: 2024-04-08, 修订日期: 2024-05-13

基金项目: 国家自然科学基金项目 (42175129)

作者简介: 贺慧泽 (2000—), 女, 山东潍坊人, 硕士研究生, 主要研究方向为海洋大气环境, E-mail: 1595027086@qq.com

通信作者: 刘晓环 (1983—), 女, 山东潍坊人, 副教授, 博士, 主要研究方向为陆源大气营养盐向海洋的长距离输送及沉降, E-mail: liuxh1983@ouc.edu.cn

deposition flux of organic nitrogen increased in the Bohai Sea and the western coastal areas of the Yellow Sea (12%-17%), while decreasing in other areas (4% - 35%). During photochemical pollution events, the deposition flux of atmospheric organic nitrogen significantly increased (3.1-3.5 times). Sea salt surface heterogeneous reactions could enhance the deposition flux of organic nitrogen by 4.2-9.2 $\mu\text{g N}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ (10% - 40%) in certain regions, with a higher impact during winter than summer.

Key words: WRF-CMAQ; Chinese marginal seas; photochemical air pollution; organic nitrogen deposition; heterogeneous reactions

大气氮沉降是海洋外源性氮的重要来源, 可为海洋浮游植物的生长提供高达 54% 的氮元素^[1]。有机氮 (organic nitrogen, ON) 是大气氮中的重要组分, 占大气总氮 (TN) 的 12% ~ 64%^[2-4]。有机氮可被海洋浮游植物吸收或经过化学和生物降解后转化为无机氮被吸收利用, 从而促进海洋初级生产力。Zhang 等^[5] 发现有机氮的输入使硅藻相对丰度增加约 5 倍。因此, 对海洋大气有机氮沉降的研究可进一步促进氮元素对海洋生态系统影响的研究。

海洋大气有机氮沉降时空分布显著^[2, 4, 6]。印度洋北部孟加拉湾近岸海域大气有机氮沉降通量为 5 ~ 7.5 $\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ ^[7], 相比之下, 西北太平洋大气有机氮沉降通量显著低于孟加拉湾, 仅为 (0.69±2.0) $\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ ^[8]。而位于东亚下风向的黄海海域, Qi 等^[9] 在 2005—2006 年发现大气水溶性有机氮 (DON) 沉降通量高达 (27.5±12.5) $\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$, 明显高于孟加拉湾和西太平洋等海域。Li 等^[2] 模拟的 2016 年全球大气有机氮沉降量表明, 中国近海是全球海洋大气有机氮沉降的高值区之一 [0.05 ~ 0.5 $\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{a})$, 1.0 ~ 11.4 $\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$], 与 Qi 等^[9] 2006 年黄海有机氮沉降量相比, 中国近海有机氮沉降量有所降低, 但仍是其他海域的 2 ~ 10 倍。2013 年以来, 中国严格的减排措施使得大气中含氮物种浓度降低^[10], 但 Li 等^[2] 发现我国大气有机氮在总氮浓度中的占比却有所增加^[2], 这可能造成有机氮对海洋生态系统相对贡献的增大。但在我国大气污染物减排背景下, 中国近海有机氮沉降对减排的响应研究却不多见。

除受源排放影响, 大气中有机氮的浓度和沉降通量特征还与大气中有机气体在 NO_x 存在下被羟基自由基 (OH)、硝基自由基 (NO₃) 等自由基的氧化生成等反应有关^[2-3, 11]。因此, 当大气氧

化性强时 (如光化学污染期间), 二次有机氮的生成也会增加^[12]。Qiu 等^[13]、邹宇等^[14] 指出, 光化学污染期间过氧乙酰硝酸酯 (PAN) 浓度较晴朗天分别增大约 10.6 倍、5 倍。除了 OH、NO₃ 等自由基, Cl 自由基 (Cl·) 也对有机氮的形成有一定影响, 由 Cl·氧化生成的 C3 和更高碳数的过氧酯基硝酸酯 (PANX) 占大气中总 PANX 浓度的一半^[15]; Li 等^[16] 发现, 我国南部海域 Cl·能使 PAN 占含活性氮化合物 (NO_y) 的比例由原先的 3.49% 增加至 4.72%。海洋大气中海盐气溶胶和含氮气体的非均相反应可生成 Cl·, 但我国近海海洋大气中有机氮的浓度及沉降对海盐非均相反应的响应还鲜有报道。

中国近海位于东亚大陆的下风向区域, 受陆源大气污染物传输影响显著。我国大气 NO_x 排放控制实施后, 中国有机氮浓度占总氮比例 (47%) 较减排前 (30%) 明显增加^[7, 17-18]。且我国东部沿海地区是全球氮氧化物排放量最大的地区之一, 聚集着高浓度的含氮气体和海盐气溶胶, 为海盐非均相反应对有机氮浓度及沉降通量的研究提供了便利条件。本研究基于改进非均相反应机制的 WRF-CMAQ 模型, 模拟了 2013 年、2017 年夏季和冬季中国近海大气有机氮的物理和化学过程, 分析了 2013—2017 年有机氮的干沉降通量的时空分布变化特征, 分析了气象条件变化和含氮物种排放控制在有机氮沉降的时间变化中的贡献; 定量了海盐非均相反应对有机氮干沉降通量的贡献, 探究了光化学污染过程中有机氮沉降的时间变化特征。

1 材料与方法

1.1 模型参数设置及模型改进

本研究利用美国第三代空气质量模型 CMAQ v5.0.2 (community multiscale air quality modeling

system)对大气中含氮物质的物理化学过程进行模拟。模拟区域采用双层网格嵌套,外层区域包括中国大部分地区和渤、黄、东海以及周边国家(朝鲜、韩国、日本等)。水平分辨率36 km,网格数97×164个;内层区域包括中国东部地区及中国近海区域,水平分辨率12 km,网格数214×175个。垂直方向从地表到对流层顶分为14层,第一层层高约为30 m。CMAQ化学反应机制为CB05tucl,气溶胶机制为AER06。模型模拟所需要的源排放清单包括人为源和自然源,人为源排放数据来自清华大学制作的2016年MEIC排放清单,自然源VOCs来自MEGAN v2.0.4模型的模拟结果。CMAQ所需气象场由WRF v3.9(weather research and forecasting model)模拟得到,并通过气象-化学接口模块MCIP v4.3将WRF输出结果转化为CMAQ适用的数据。WRF采用Lambert投影方式,投影中心坐标为34°N, 110°E。WRF模拟区域采用双层网格嵌套,水平分辨率分别为36 km和12 km。初始条件和边界条件来源于美国国家环境预报中心(NCEP)再分析数据,水平分辨率1°×1°,时间分

辨率6 h。地形和地表类型数据采用美国地质调查局(USGS)全球数据。模拟时间为2013年5月23日—6月30日、2013年12月24日—2014年1月31日、2017年5月23日—6月30日、2017年12月24日—2018年1月31日,分别代表2013年和2017年夏季和冬季。每个模拟时段前7天是spin-up时间,以减小初始条件的影响。CMAQ v5.0.2模拟的有机氮组分包括:有机硝酸酯(NTR)、芳香族开环产物氧化形成的过氧酰基硝酸盐(OPAN)、过氧乙酰硝酸酯(PAN)、C3和更高碳数的过氧酯基硝酸酯(PANX)^[19],无机氮组分包括NO、N₂O₅、NO₂、HONO、HNO₃、NH₃、硝态氮(NO₃⁻)、铵态氮(NH₄⁺),总氮为有机氮与无机氮之和。CMAQv5.0.2默认的非均相反应模块仅考虑了NO₂和N₂O₅的水解反应。为了探讨海盐非均相反应的影响,我们改进了CMAQv5.0.2非均相反应模块,在模块中加入了NO₂、N₂O₅、HNO₃与海盐的非均相反应^[20]。同时,在气相机制CB05Cl中增加了海盐非均相反应的产物ClNO、ClNO₂的光解与生成反应。非均相反应的摄取系数等参数^[20-23]见表1。

表1 CMAQ_base和CMAQ_Cl中的化学反应

Tab.1 Chemical reactions in CMAQ_base and CMAQ_Cl

模型中反应	CMAQ_base	CMAQ_het	摄取系数计算
水解反应、 非均相反应	$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$ $2NO_2 + H_2O \rightarrow HONO + HNO_3$	$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$ $2NO_2 + H_2O \rightarrow HONO + HNO_3$ $N_2O_5 + Cl^- + (1-y)H_2O$ $\rightarrow yClNO_2 + (2-y)HNO_3$ $HNO_3 + Cl^- \rightarrow NO_3^-$ $2NO_2 + Cl^- \rightarrow ClNO + NO_3^-$	$\gamma_{N_2O_5} = 3.2 \times 10^{-8} k_f \times \left\{ 1 - \left(1 + \frac{0.06[H_2O(l)]}{NO_3^-} + \frac{29[Cl^-]}{NO_3^-} \right)^{-1} \right\}$ ^[20-21] $\gamma_{HNO_3} = 3 \times 10^{-2}$ ^[20,22] $\gamma_{NO_2} = 1 \times 10^{-4}$ ^[20,23]
气相反应	—	$ClNO + hv \rightarrow Cl + NO$ $ClNO_2 + hv \rightarrow Cl + NO_2$ $Cl + NO \rightarrow ClNO$ $Cl + NO_2 \rightarrow ClNO_2$	

注:相关参数计算公式中 γ 表示摄取系数, $k_f = 1.15 \times 10^6 (1 - e^{-0.13[H_2O]})$

1.2 模拟结果验证数据及方法

由于观测数据有限,本研究搜集了文献中有有机氮组分NTR、PAN以及中国环境监测总站公布的大气NO₂观测浓度(<http://106.37.208.233:20035/>)来验证模拟结果。观测数据包括广东、济南、北京、河北、东海的NTR浓度^[24-29],厦门、上海、杭州、北京、青岛5个城市不同年份的PAN浓度^[13, 30-33],沿海城市青岛、上海、宁波的NO₂浓度观测数据。模拟结果用标准平均偏差

(NMB)和标准平均误差(NME)来表示。根据美国环保局2017年公布的建议评价标准^[34],当NMB $\leq \pm 30\%$ 、NME $\leq 75\%$ 时,认为模拟结果可接受。计算公式见式(1)、式(2):

$$\text{Normalized Mean Bias (NMB)} = \frac{\sum_1^n (s-o)}{\sum_1^n (o)} \quad (1)$$

$$\text{Normalized Mean Error (NME)} = \frac{\sum_1^n |s-o|}{\sum_1^n (o)} \quad (2)$$

式中: s 为 NTR 浓度模拟值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)、PAN 浓度模拟值 (ppb) 或 NO_2 模拟值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$); o 为 NTR 浓度观测值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)、PAN 浓度观测值 (ppb) 或 NO_2 浓度观测值 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)。

1.3 情景模拟设置

本文采用改进非均相反应模块的 CMAQ v5.0.2 模型与改进前模型的模拟结果之差分析海盐非均相反应对有机氮浓度及沉降的影响。改进前情景 (CMAQ_base) 为 CMAQ v5.0.2 默认反应, 改进后情景 (CMAQ_het) 为增加了 NO_2 、

N_2O_5 、 HNO_3 与海盐的非均相反应以及海盐非均相反应产物 ClNO 、 ClNO_2 在气相中的光解和生成反应 (表 1)。为分析大气含氮物质减排和气象条件变化对干沉降通量的影响, 开展了两种情景模拟: 情景 A (Case A) 仅考虑 2013 年到 2017 年大气污染物排放的变化, 不考虑气象变化; 情景 B (Case B) 仅考虑 2013 年到 2017 年气象变化, 不考虑大气污染物排放源的变化。具体气象和排放清单设置见表 2。

表 2 情景模拟方案设置

Tab.2 The Configuration of scenario simulations

	情景名称	气象设置	源排放设置
气象不变源排放变 (Case A)	Case A	2017年6月、2018年1月	2013年6月、2014年1月
源排放不变气象变 (Case B)	Case B	2013年6月、2014年1月	2017年6月、2018年1月

1.4 光化学污染过程个例

本研究将日最大 8 h 平均 O_3 浓度大于 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 定义为光化学污染影响的时间^[35-36]。2017年6月16日7:00至22:00期间, 渤海、黄海、东海三个海域均受到光化学污染的影响。本研究以该光污染过程为例, 分析了光化学污染期间中国近海有机氮沉降的变化特征。

2 结果与讨论

2.1 模拟结果验证

2.1.1 NTR、PAN、 NO_2 浓度模拟结果对比验证

图 1 为非均相反应模块改进前后不同城市

NTR、PAN 浓度的观测值与模拟值的对比。模型改进前 NMB 为 12%, NME 为 39%, R 为 0.55。模型改进后对 NTR 的模拟效果有明显提高, NME 降至 15%, R 增加到 0.83。PAN 浓度中上海模拟浓度略低于观测浓度, 杭州模拟浓度比观测浓度略高。模型改进后模拟浓度偏低值更接近观测浓度, R 由 0.50 增加至 0.75 (表 3)。不同城市站点的 NTR、PAN 模拟值和观测值在量级与他人结果较为一致。尽管模拟值与观测值在大小上存在略微偏差, 但根据美国环保局 2017 年公布的建议评价标准^[34], 本研究大气有机氮重要组分 NTR、PAN 浓度的模拟结果可接受。

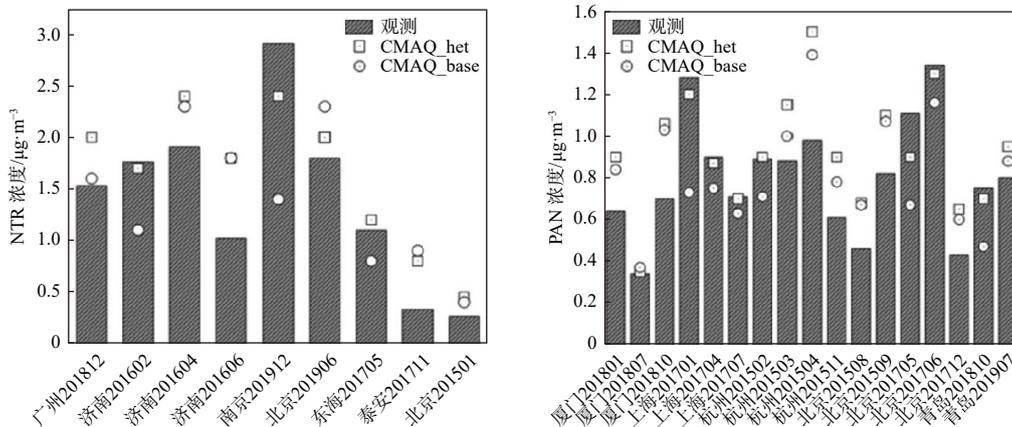


图 1 非均相反应模块改进前后 NTR、PAN 观测模拟结果对比

Fig. 1 Comparison of observed and simulated PAN, NTR concentrations for the CMAQ_base and CMAQ_het case

表3 非均相反应模块改进前后 NTR、PAN、NO₂ 观测与模拟值对比统计结果

Tab.3 Statistical analysis of observed and simulated NTR、PAN、NO₂ for the CMAQ_base and CMAQ_Cl case

模型中反应	相关系数	标准偏差 NMB/(%)	标准误差 NME/(%)
CMAQ_Base-NTR	0.55	12	39
CMAQ_het-NTR	0.83	20	15
CMAQ_Base-PAN	0.50	4	28
CMAQ_het-PAN	0.75	6	26

图2 为本研究时段内沿海城市青岛、上海、宁波 NO₂ 浓度的观测值与改进后模型模拟值对比。三个城市 NO₂ 浓度的观测值与模拟值在变化趋势上吻合较好。青岛模型模拟效果较好, R 值达到 0.88; 上海 NMB 为 -29%, NME 为 40%, R 为 0.63; 宁波模拟结果有一定的低估, NME 为 43%, R 为 0.65, 但模型模拟结果仍在可接受的范围内。

2.1.2 有机氮模拟结果对比验证

有机氮干沉降通量高值主要在中国东部及东南部, 长江三角洲地区可以达到 1.1 ~ 1.6 kg N/(ha·a)。与 Han 等^[19] 利用不含非均相反应的 RAMS-CMAQ 模型模拟的 2010—2014 年有机氮沉降量结果类似 [1.2 ~ 1.5 kg N/(ha·a)]。珠三角地区有机氮干沉降通量范围为 0.9 ~ 1.6 kg N/(ha·a), 与 Han 等^[19] 模拟结果具有较好的一致性 [0.8 ~ 1.5 kg N/(ha·a)]。有机氮干沉降通量在我国北部地区最低, 东北地区相对较低, 干沉降通量范围为 0.3 ~ 0.9 kg N/(ha·a), Han 等^[19] 该地区模拟结果为 < 0.8 kg N/(ha·a)。本研究模拟结果与 Han 等^[19] 通过数值模拟评估 2010—2014 年中国陆地有机氮干沉降量的空间分布图相比, 无论是在空间分布上还是在量级上都具有很好的一致性, 可用于后续中国近海有机氮干沉降通量的估算。

2.2 2013 年、2017 年夏冬季中国近海大气有机氮干沉降通量的空间分布特征

从年均值来看, 2013 年、2017 年中国近海大气有机氮平均干沉降量为 0.06 ~ 0.25 mg N/(m²·d) [平均值 0.13 mg N/(m²·d)]。三个海域呈现大气有机氮干沉降通量随离岸距离的增加而减小的空间分布特征, 这表明中国近海大气有机氮受陆源的传输影响显著。三个海域相比, 呈现出

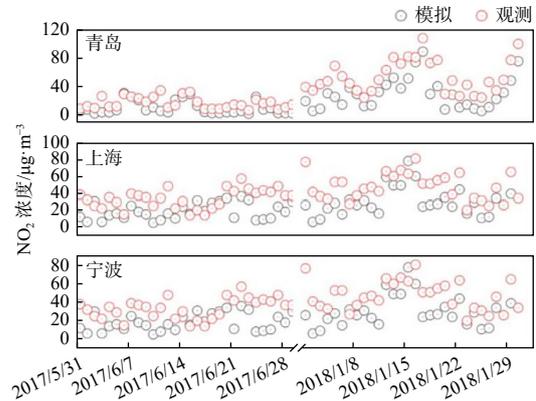


图2 沿海城市 NO₂ 小时浓度观测和模拟对比

Fig. 2 Comparison of observed and simulated NO₂ concentrations in coastal cities

由北到南略有增加的趋势。东海 [0.07 ~ 0.25 mg N/(m²·d), 平均值 0.15 mg N/(m²·d)]、黄海 [0.08 ~ 0.16 mg N/(m²·d), 平均值 0.11 mg N/(m²·d)] 高于渤海 [0.06 ~ 0.14 mg N/(m²·d), 平均值 0.09 mg N/(m²·d)]。大气有机氮占总氮沉降比例达 36%, 这一结果与印度近岸海域有机氮对总氮的贡献 (不超过 40%) 相当^[7], 但低于北太平洋 (60%)^[37], 这与东亚地区近岸海域大气中无机氮的含量较高有关。

夏季有机氮在中国近海三个海域的沉降通量明显小于冬季。此外, 两个季节中国近海有机氮的干沉降通量在空间分布上也有显著差异。夏季三个海域有机氮干沉降通量由北向南逐渐降低, 有机氮干沉降通量范围在 0.03 ~ 0.21 mg N/(m²·d)。渤海有机氮干沉降通量最高 [0.10 ~ 0.21 mg N/(m²·d), 平均值 0.15 mg N/(m²·d)], 黄海次之 [0.06 ~ 0.14 mg N/(m²·d), 平均值 0.09 mg N/(m²·d)], 东海最低 [0.03 ~ 0.11 mg N/(m²·d), 平均值 0.06 mg N/(m²·d)]。冬季有机氮干沉降通量则由北到南逐渐增大, 沉降通量范围在 0.04 ~ 0.30 mg N/(m²·d)。渤海的有机氮干沉降通量最低 [0.04 ~ 0.07 mg N/(m²·d), 平均值 0.05 mg N/(m²·d)], 东海最高 [0.13 ~ 0.30 mg N/(m²·d), 平均值 0.22 mg N/(m²·d)]。夏、冬季中国近海大气中有机氮干沉降通量的空间分布差异, 与有机氮在中国东部夏、冬季的有机氮浓度的显著差异有关。夏季, 中国东部大气中有机氮浓度高值分布在华北及长江流域附近, 而冬季的有机氮浓度高

值则主要集中在长江以南地区。由于大气中有机氮大部分来自二次生成, NO_x 存在情况下, OH 自由基等氧化脂肪类或芳香族挥发性有机化合物(VOC)是有机氮的主要来源^[2]。夏、冬季南北方的有机氮生成的前体物、气象条件(如温度、湿度、太阳辐射等)等差异导致夏、冬季的有机氮二次生成差异明显。比如, 北方夏季温度高、太阳辐射强, 而南方夏季湿度高, 有机氮在北方的生成更多; 冬季, 北方较低的温度以及较弱的太阳辐射减弱了大气中氧化反应, 限制了有机氮的形成。

相比于2013年, 2017年有机氮在中国近海的干沉降通量除南黄海和渤海部分海域外均有所减少(4%~35%), 而南黄海和渤海部分海域有机氮干沉降有所增加(12%~17%)。如不考虑气象变化仅考虑大气污染物减排的影响, 中国近海有机氮干沉降通量自2013年至2017年冬季减少了8%~33%。夏季干沉降通量减少了10%~30%。表明仅减排政策的实施的确降低了中国近海有机氮干沉降通量。而在仅考虑气象变化时, 有机氮干沉降在中国近海部分海域表现为增加趋势, 其余海域则为降低趋势。冬季气象条件的变化可引起渤海中部、山东半岛周边海域和江苏省附近海域有机氮干沉降通量增加10%~33%。夏季气象条件的变化使东海大气有机氮干沉降通量增加, 但增加量小于冬季

(<10%)。所以在冬季的渤海、黄海部分海域气象变化和减排对有机氮干沉降通量的影响相反, 气象变化削弱了减排的作用, 渤海和黄海部分海域有机氮干沉降通量略微增大(12%~17%)。

2.3 光化学污染期间中国近海有机氮干沉降通量的变化特征

光化学污染期间, 大气氧化性强, 有利于有机氮的生成。且污染期间, 污染物浓度急剧增加, 势必造成有机氮脉冲式沉降入海, 从而可能影响海洋富营养化。图3为光化学污染期间不同海域大气有机氮干沉降通量变化。渤海海域光化学污染期间有机氮干沉降通量在7 h内迅速从 $151.0 \mu\text{g N}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 增大至 $521.3 \mu\text{g N}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ (3.5倍)。黄海海域、东海海域光化学污染期间有机氮干沉降通量最大可达 $470.6 \mu\text{g N}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 、 $305.3 \mu\text{g N}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 相较于污染前分别增加了3.4倍、3.1倍。光化学污染引发了有机氮的沉降通量爆发性增加, 高值通常出现在中午至下午3点之间, 日落后沉降通量较低。这与Liu等^[38]、刘玉虹^[31]研究结果类似。有机氮的生成受温度、太阳辐射强度的影响。中午及午后出现高值是由于该时段具有较高的太阳辐射强度和温度, 促进VOC的光化学反应产生有机氮。夜间由于缺乏太阳辐射, 光化学反应减弱, 减少了有机氮的生成。

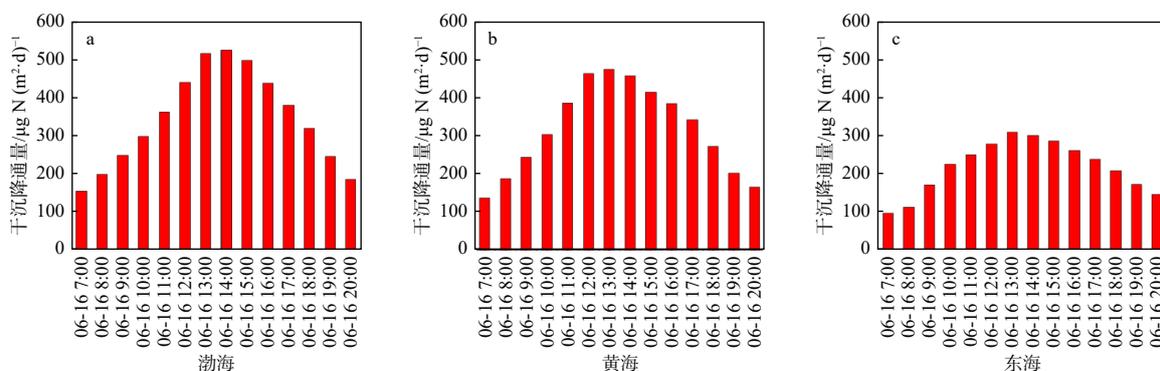


图3 光化学污染期间渤海(a)、黄海(b)、东海(c)大气有机氮干沉降通量变化

Fig. 3 Hourly ON dry deposition during photochemistry event on China Seas (a: Bohai, b: Yellow Sea, c: East China Sea)

光化学污染天有机氮各组分的占比与清洁天有一定的差异。图4为清洁天与大气污染天大气有机氮各组分干沉降通量占大气总有机氮

干沉降通量百分比。在光化学污染天, 渤海、黄海 NTR 干沉降通量占比明显增加(分别从 35%、29%增至 59%、42%), 而东海 NTR 占比从 35%

降低至 26%; 在清洁天或光化学污染天, 三个海域 OPAN 沉降通量占总有机氮比例较低, 在 4%~9% 范围内; 与清洁天相比, 光化学污染期间渤

海、黄海海域 PANX、PAN 干沉降通量占比明显降低 (分别从 58%、68% 降低至 37%、52%), 而该比例东海海域略微增大 (从 60% 增大至 65%)。

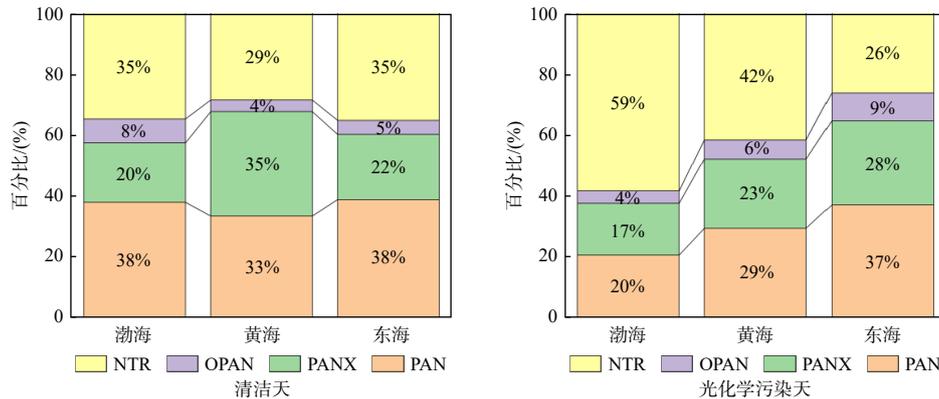


图 4 清洁天与大气污染天大气有机氮各组分干沉降通量占大气总有机氮干沉降通量百分比

Fig. 4 Contributions of organic nitrogen species to the TON dry deposition on China Seas under different weather conditions

2.4 海盐非均相反应对中国近海有机氮干沉降通量的影响

受海盐非均相反应的影响, 夏、冬季中国近海大气有机氮干沉降通量影响。研究结果显示, 受海盐非均相反应的影响, 夏、冬季中国近海三个海域大气有机氮干沉降通量均有所增大。但冬季有机氮的增加量要高于夏季 (4~5 倍)。夏季有机氮的增加主要集中在渤海和南黄海的西部近岸海域。这两个海域大气有机氮干沉降通量分别增加了 $0.9 \sim 3.0 \mu\text{g N}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ [平均值 $1.9 \mu\text{g N}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$] 和 $1.2 \sim 2.4 \mu\text{g N}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ [平均值 $1.2 \mu\text{g N}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$]; 而对东海影响相对较小; 冬季有机氮的增加则主要分布在渤海南部和黄海 [$4.2 \sim 9.2 \mu\text{g N}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 平均值 $8.0 \mu\text{g N}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$], 对东海的影响主要集中在浙江、福建近岸海域 [$2.7 \sim 7.4 \mu\text{g N}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 平均值 $5.1 \mu\text{g N}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$]。

大气有机氮干沉降受非均相反应影响所产生的变化, 与海盐非均相反应产生 ClNO_2 气体、 ClNO_2 气体光解进而产生 $\text{Cl} \cdot$, $\text{Cl} \cdot$ 的强氧化性促进了有机氮的生成等过程有关。黄蕾等^[20] 文章中发现海盐非均相反应生成的 ClNO_2 气体浓度的时间和空间分布与有机氮增加的空间分布是一致的。夏季和冬季大气中 ClNO_2 浓度均有所升高, 但冬季的影响范围和影响强度更高。夏季 ClNO_2 主要集中在渤海海域及南黄海的西部近岸海域 (江苏省近海), 而冬季 ClNO_2 则主要集中在渤海南部、黄海海域。海盐气溶胶和含氮气体反应对 ClNO_2 的影响在不同季节存在明显差异。

本研究以南黄海部分海域为代表, 进一步分析了夏、冬季有机氮干沉降受非均相反应影响随时间的变化情况。从图 5a 和图 5b 可以看出, 两个季节海盐非均相反应对该海域有机氮干沉

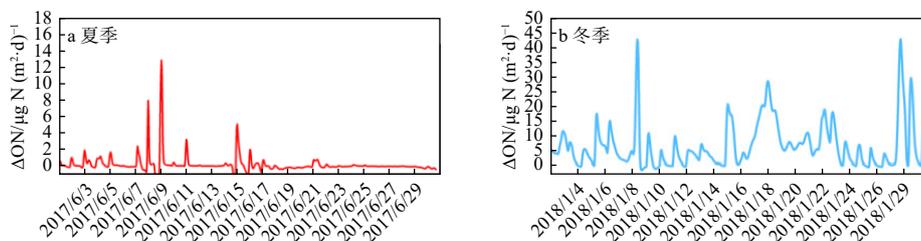


图 5 海盐非均相反应下南黄海部分海域夏季(a)、冬季(b)有机氮干沉降通量变化时间序列图

Fig. 5 Diurnal variations of ON dry deposition at south yellow sea in summer (a) and winter (b) under the influence of heterogeneous reactions of sea salt

降的影响在数值大小和发生频率上均有明显差异。夏季,该海域有机氮干沉降通量的贡献最大为 $13.0 \mu\text{g N}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$,而在冬季,可达 $42.5 \mu\text{g N}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 。夏季共 30 天的时间中,有 6 天受非均相反应影响,影响频率为 20%;冬季 31 天中,受非均相反应影响有机氮干沉降增加的天数高达 22 天,影响频率为 73%。

3 结论

(1) 2013 年、2017 年夏冬季中国近海有机氮平均干沉降通量为 $0.06 \sim 0.25 \text{ mg N}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$,三个海域呈现由北到南增加的趋势 [东海 $0.15 \text{ mg N}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 、黄海 $0.11 \text{ mg N}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 、渤海 $0.09 \text{ mg N}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$],大气有机氮干沉降通量随着离岸距离的增加而降低。中国近海大气有机氮占总氮沉降比例高达 36%。有机氮干沉降通量季节差异显著,夏季 [$0.03 \sim 0.21 \text{ mg N}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$]有机氮在中国近海三个海域的沉降通量小于冬季 [$0.04 \sim 0.30 \text{ mg N}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$]。夏季三个海域有机氮干沉降通量由北向南逐渐降低,冬季有机氮干沉降通量则由北到南逐渐增大。2013 年至 2017 年,在气象变化和减排措施共同作用下,中国近海有机氮干沉降通量除南黄海和渤海部分海域外均有所减少(4%~35%),南黄海和渤海部分海域有机氮干沉降有所增加(12%~17%)。

(2) 光化学污染期间,中国近海污染物浓度急剧增加。渤海、黄海、东海海域光化学污染期间有机氮干沉降通量最大可达 $521.3 \mu\text{g N}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 、 $470.6 \mu\text{g N}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 、 $305.3 \mu\text{g N}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$,相较于污染前分别增加了 3.5 倍、3.4 倍、3.1 倍。光化学污染天期间和晴朗天期间,大气有机氮干沉降的主要组分不同。

(3) 海盐非均相反应在夏、冬季都会使中国近海有机氮干沉降通量增加,但冬季有机氮干沉降的增加是夏季的 4~5 倍。夏季有机氮的增加主要集中在渤海和南海的西部近岸海域 [$1.9 \mu\text{g N}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$]。冬季有机氮的增加则主要分布在渤海南部和黄海 [$8.0 \mu\text{g N}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$]。以南黄海部分海域为代表,海盐非均相反应对冬季有机氮干沉降通量的增加值和影响频率均显著高于夏季。

参考文献:

- [1] SHOU W W, ZONG H B, DING P X, et al. A modelling approach to assess the effects of atmospheric nitrogen deposition on the marine ecosystem in the Bohai Sea, China[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2018, 208: 36-48.
- [2] LI Y M, FU T M, YU J Z, et al. Dissecting the contributions of organic nitrogen aerosols to global atmospheric nitrogen deposition and implications for ecosystems[J]. *National Science Review*, 2023, 10(12): nwad244.
- [3] CAPE J N, CORNELL S E, JICKELLS T D, et al. Organic nitrogen in the atmosphere: where does it come from? A review of sources and methods[J]. *Atmospheric Research*, 2011, 102(1/2): 30-48.
- [4] NAKAMURA T, OGAWA H, MARIPI D, 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] ZHANG X S, CHEN S Q, HAN X R, et al. Effects of organic nitrogen components from terrestrial input on the phytoplankton community in Jiaozhou Bay[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2022, 174: 113316.
- [6] IM U, CHRISTODOULAKI S, VIOLAKI K, et al. Atmospheric deposition of nitrogen and sulfur over southern Europe with focus on the Mediterranean and the Black Sea[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 81: 660-670.
- [7] SRINIVAS B, SARIN M M, SARMA V V S S. Atmospheric dry deposition of inorganic and organic nitrogen to the Bay of Bengal: impact of continental outflow[J]. *Marine Chemistry*, 2011, 127(1/2/3/4): 170-179.
- [8] JUNG J, HAN B, RODRIGUEZ B, et al. Atmospheric dry deposition of water-soluble nitrogen to the subarctic western North Pacific Ocean during summer[J]. *Atmosphere*, 2019, 10(7): 351.
- [9] QI J H, SHI J H, GAO H W, et al. Atmospheric dry and wet deposition of nitrogen species and its implication for primary productivity in coastal region of the Yellow Sea, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 81: 600-608.
- [10] YAN X X, XU Y, PAN G N. Evolution of China's NO_x emission control strategy during 2005 ~ 2020 over coal-fired power plants: a satellite-based assessment[J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 348: 119243.
- [11] XU W Q, SUN Y L, WANG Q Q, et al. Seasonal characterization of organic nitrogen in atmospheric aerosols using high resolution aerosol mass spectrometry in Beijing, China[J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2017, 1(10): 673-682.
- [12] CHEN G J, JI X T, CHEN J S, et al. Photochemical pollution during summertime in a coastal city of Southeast China: ozone formation and influencing factors[J]. *Atmospheric Research*,

- 2024, 301: 107270.
- [13] QIU Y L, MA Z Q, LI K, et al. Measurement report: fast photochemical production of peroxyacetyl nitrate (PAN) over the rural North China Plain during cold-season haze events[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics: Discussions* 2021, 21(23): 17995–18010.
- [14] 邹宇, 邓雪娇, 李菲, 等. 广州番禺大气成分站一次典型光化学污染过程 PAN 和 O₃ 分析 [J]. *环境科学*, 2019, 40(4): 1634-1644.
- [15] SARWAR G, SIMON H, XING J, et al. Importance of tropospheric ClNO₂ chemistry across the Northern Hemisphere[J]. *Geophysical Research Letters*, 2014, 41(11): 4050-4058.
- [16] LI Q Y, ZHANG L, WANG T, et al. Impacts of heterogeneous uptake of dinitrogen pentoxide and chlorine activation on ozone and reactive nitrogen partitioning: improvement and application of the WRF-Chem model in southern China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, 16(23): 14875-14890.
- [17] 肖春艳, 李朋波, 胡情情, 等. 丹江口水库浙川库区大气水溶性有机氮干沉降特征及源解析 [J]. *环境科学学报*, 2023, 43(9): 268-278.
- [18] 张佳颖, 于兴娜, 张毓秀, 等. 南京北郊大气降水中水溶性无机氮和有机氮沉降特征 [J]. *环境科学*, 2022, 43(7): 3416-3422.
- [19] HAN X, ZHANG M G, SKOROKHOD A, et al. Modeling dry deposition of reactive nitrogen in China with RAMS-CMAQ[J]. *Atmospheric Environment*, 2017, 166: 47-61.
- [20] 黄蕾, 薛迪, 王娇, 等. 海盐非均相反应对山东沿海大气 O₃ 浓度的影响 [J]. *中国环境科学*, 2021, 41(11): 5036-5045.
- [21] BERTRAM T H, THORNTON J A. Toward a general parameterization of N₂O₅ reactivity on aqueous particles: the competing effects of particle liquid water, nitrate and chloride[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, 9(21): 8351-8363.
- [22] DE HAAN D O, FINLAYSON-PITTS B J. Knudsen cell studies of the reaction of gaseous nitric acid with synthetic sea salt at 298 K[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1997, 101(51): 9993-9999.
- [23] ABBATT J P D, WASCHESKY G C G. Heterogeneous interactions of HOBr, HNO₃, O₃, and NO₂ with deliquescent NaCl aerosols at room temperature[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1998, 102(21): 3719-3725.
- [24] CHEN J, FU X, WANG X F, et al. Unveiling the overlooked direct emissions of particulate organic nitrates from ship[J]. *Environment International*, 2024, 185: 108487.
- [25] GE D F, NIE W, SUN P, et al. Characterization of particulate organic nitrates in the Yangtze River Delta, East China, using the time-of-flight aerosol chemical speciation monitor[J]. *Atmospheric Environment*, 2022, 272: 118927.
- [26] 陈晶. 泰山站点颗粒态有机硝酸酯的污染特征与影响因素 [D]. 济南: 山东大学, 2022.
- [27] 李伟. 珠三角城区颗粒物中有机硝酸酯的来源及大气过程初探 [D]. 广州: 暨南大学, 2022.
- [28] XU W Q, TAKEUCHI M, CHEN C, et al. Estimation of particulate organic nitrates from thermodenuder-aerosol mass spectrometer measurements in the North China Plain[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2021, 14(5): 3693-3705.
- [29] 李锐. 济南市区大气颗粒物中有机硝酸酯的测定与污染特征分析 [D]. 济南: 山东大学, 2018.
- [30] ZHANG G, JING S A, XU W Y, et al. Simultaneous observation of atmospheric peroxyacetyl nitrate and ozone in the megacity of Shanghai, China: regional transport and thermal decomposition[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 274: 116570.
- [31] 刘玉虹. 青岛沿海大气光化学污染特征与形成机理研究 [D]. 济南: 山东大学, 2021.
- [32] HU B Y, LIU T T, HONG Y W, et al. Characteristics of peroxyacetyl nitrate (PAN) in a coastal city of southeastern China: photochemical mechanism and pollution process[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 719: 137493.
- [33] 杨乐, 沈建东, 许凯儿, 等. 杭州市大气中光化学污染物 PAN 污染特征研究 [J]. *广东化工*, 2016, 43(11): 187-188,182.
- [34] USEPA. Guidance on the use of models and other analyses for demonstrating attainment of air quality goals for ozone, PM_{2.5}, and regional haze[R]. Research Triangle Park: U. S. Environmental Protection Agency, 2007.
- [35] 张立杰, 张丽, 李磊, 等. 深圳大运会期间一次光化学污染事件成因分析 [J]. *环境监控与预警*, 2013, 5(2): 10-14.
- [36] 环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局. 环境空气质量标准: GB 3095—2012[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.
- [37] CORNELL S, RANDELL A, JICKELLS T. Atmospheric inputs of dissolved organic nitrogen to the oceans[J]. *Nature*, 1995, 376(6537): 243-246.
- [38] LIU L, WANG X F, CHEN J M, et al. Understanding unusually high levels of peroxyacetyl nitrate (PAN) in winter in Urban Jinan, China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 71: 249-260.

(本文编辑: 曲丽梅)