

西沙永兴岛大气降水化学特征及来源分析

肖红伟^{1,2}, 肖化云^{1,2*}, 张忠义³, 王燕丽⁴, 龙爱民⁵, 刘丛强³ (1. 东华理工大学核资源与环境教育部重点实验室大气环境实验室, 江西 南昌 330013; 2. 东华理工大学水资源与环境工程学院, 江西 南昌 330013; 3. 中国科学院地球化学研究所, 环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 4. 中国环境科学研究院, 北京 100012; 5. 中国科学院南海海洋研究所, 热带海洋环境国家重点实验室, 广东 广州 510301)

摘要: 于2013年对南海西沙永兴岛雨水进行采集, 分析了其主要阴阳离子, 利用PMF模型对不同离子组成的来源进行解析并运用TrajStat软件模拟后向气团轨迹污染物来源区域的分析。结果表明, 永兴岛降水离子浓度顺序为: Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 K^+ 。 Na^+ 和 Cl^- 是降水中主要的阴阳离子, 表现出海洋性降水的特征。 SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 主要来源于海水, 但 SO_4^{2-} 也受化石燃料燃烧等影响, 而 K^+ 可能受生物质燃烧的影响。 Ca^{2+} 主要来源于土壤, 少数来源于其他影响。 NO_3^- 主要来源于化石燃料燃烧释放, 而 NH_4^+ 有多种来源, 包括内陆人为活动的排放和海洋本身有机物降解过程释放的影响。根据 Redfield 比, 可以初步计算出降水中 NO_3^- 和 NH_4^+ 对南海新生产力的贡献约为 4.8%~13.5%。后向气团轨迹表明, 永兴岛降水的离子来源区域相对复杂, 包括我国东北地区、南方区域, 以及马来西亚等国家、地区的影响, 或者来源于南海局地的影响。

关键词: 南海; 降水; 来源; PMF模型; 后向轨迹

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2016)11-3237-08

Chemical characteristics and source apportionment of atmospheric precipitation in Yongxing Island. XIAO Hong-wei^{1,2}, XIAO Hua-yun^{1,2*}, ZHANG Zhong-yi³, WANG Yan-li⁴, LONG Ai-min⁵, LIU Cong-qiang³ (1. Laboratory of Atmospheric Environment, Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, Ministry of Education, East China University of Technology, Nanchang 330013, China; 2. School of Water Resources and Environmental Engineering, East China University of Technology, Nanchang 330013, China; 3. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 4. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 5. State Key Laboratory of Tropical Oceanography, South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China). *China Environmental Science*, 2016,36(11): 3237~3244

Abstract: Concentrations of major ions concentration were analyzed in rainwater collected at Yongxing Island of Xisha, South China Sea during 2013. The positive matrix factorization (PMF) and backward trajectories of air mass were used to identify the sources of major ions. The results showed that the orders of volume-weighted average concentrations of anions and cations were: Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- and Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , K^+ , respectively. The Na^+ and Cl^- were the major anion and cation, respectively, indicating that they were derived from sea water. The SO_4^{2-} , Mg^{2+} , and K^+ were also mainly from sea water; while part of SO_4^{2-} might come from the combustion of fossil fuel and K^+ from biomass burning. The Ca^{2+} was mainly from soil, while NO_3^- mainly from combustion of fossil fuel. Furthermore, this study found that NH_4^+ had more complex sources, such as the emissions of human activities, organic matter degradation in marine environment, and etc. According to the Redfield ratio of carbon to nitrogen, the contribution of NO_3^- and NH_4^+ in rainwater to new production in South China Sea was about 4.8% to 13.5%. Back trajectories indicated that the sources of ions in rainwater at Yongxing Island derived from many regions, such as the northeast China and south China, and Malaysia, or South China Sea itself.

Key words: South China Sea; rainwater; sources; PMF; back trajectories

收稿日期: 2016-04-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41663003, 41203015, 41425014); 东华理工大学校科技创新团队科研启动基金项目(DHKT2015101); 东华理工大学博士科研启动基金项目(DHBK2015327)

* 责任作者, 研究员, xiaohuayun@ecit.cn

由于近几十年南海周边国家或地区经济和工业的快速发展,人为活动产生的大量气态以及气溶胶物质释放到大气^[1-3],在大气环流和气象因素影响下通过干、湿沉降^[4-5]进入南海海洋表层,大气沉降将对海洋生态系统产生重要影响^[2-3],进而影响全球气候变化^[6-8]。

海洋上空的大气气溶胶或降水离子主要受到局地或长距离输送的影响。局地影响主要包括海水喷溅过程释放的海源性离子以及海洋生物活动过程中释放的气体,如 NH_3 等,或者闪电产生的 NO_x 等,主要以自然过程为主^[9]。当然,目前也有研究认为海上航行的船只产生的物质如 NO_x 和 SO_2 也需要考虑^[10]。长距离输送主要包括人为活动产生的大量的 NO_x 、 SO_2 、 NH_3 等气态物质以及颗粒物等,以及建筑施工等过程产生的扬尘等^[1],以及沙漠、火山爆发、森林火灾等自然过程产生大量的大气气溶胶或气态物质^[11]。这些局地或长距离输入的物质影响海洋上空的大气气溶胶和降水组成的时空变化,对全球气候和海洋生态产生重要的影响。如海洋大气降水在营养元素以及痕量元素的海气循环起着重要作用,影响海洋初级生产力^[3];同时大气降水能够有效的清除大气气溶胶^[1],减少气溶胶对太阳的反射,进而影响全球气候变化^[2]。

南海地处西北太平洋热带亚热带边缘,是世界上最大的边缘海之一,并且是典型的季风气候区域,冬季盛行东北季风,夏季盛行西南季风。随着南海周边国家或地区的快速发展,南海周边国家或地区遭受到较为严重大气污染^[9]。但是,目前,大气污染的研究主要集中在受污染比较严重的内陆区域、沿海城市或离岸较近的岛屿^[1,4,5,7],如贵阳、金华、千里岩等;而偏远海域及岛屿研究相对较少^[2]。有研究证明,南海冬季接受到来自东北方向的大量沙尘和其他污染的影响,夏季接受到来自西南方向生物质燃烧的影响^[2-3]。因此,本研究利用南海西沙永兴岛2013年大气降水样品,通过测定样品中阴阳离子组成,利用PMF模型和模拟后向轨迹,揭示永兴岛大气降水离子化学特征,探讨其不同离子的可能来源以及来源区域,以期对大气沉降对海洋生态系统的影响提供证据。

1 材料与分析方法

1.1 研究区域

三沙市永兴岛(16.83°N,112.33°E),位于三亚市东南方向330km,平均海拔5m,面积为2.13km²。永兴岛属于热带季风气候,冬季以东北季风为主导风向,夏季以西南季风为主导风向。2013年平均温度为 27.3 ± 2.3 ,相对湿度为 $(77.4\pm 2.6)\%$,降水量为1759mm,其中冬季和春季降水量仅为全年的5%左右。

1.2 采样与分析方法

雨水采集点设在中国科学院南海海洋研究所西沙深海海洋环境观测研究站楼顶,周边没有明显的污染源。雨水采样器为用酸泡洗净的整理箱,降水时打开整理箱盖。2013年共采集了10次降水,10次降水的降水量为265.1mm,占总降水量的15%左右。如图1所示,10次降水时间分别为4月10日,5月1日、4日、30日,6月12日、15日、16日、22日、23日,10月29日,其中6月22日和23日降水受到台风贝碧嘉影响。

样品采集后用0.45 μm 稀盐酸泡过的尼龙微孔滤膜过滤后于4℃冰箱保存。用ICS-90型离子色谱仪(美国Dionex)测定阴离子含量 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Br^- 和MPX型电感耦合等离子体-发射光谱仪(美国VISTA,ICP-OES)测定金属元素和部分非金属元素的含量Al、Ca、Fe、K、Mg、Mn、Na、 SiO_2 、Sr。 NH_4^+ 用纳氏试剂分光光度法测定。 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Br^- 检测限分别为0.03、0.03、0.08、0.075、0.1mg/L,相对标准偏差为0.57%、2.55%、1.16%、1.36%、11.36%。Al、Ca、Fe、K、Mg、Mn、Na、 SiO_2 、Sr的检测限分别为0.025、0.003、0.002、0.06、0.0005、0.0005、0.02、0.015、0.00008mg/L,相对标准偏差 $\leq 1.5\%$ 。 NH_4^+ 检测最好为0.1mg/L,相对标准偏差 $\leq 5.0\%$ 。其中大部分样品的 F^- 、 Br^- 、Al的浓度低于检测限。样品分析过程中严格执行实验室的质量保证与质量控制措施,根据美国国家环境保护局(US EPA)规定,当总离子浓度 $>100\mu\text{eq/L}$ 离子差的接受范围为15%~30%^[1],永兴岛降水样品方程: $y=0.78x-65.81$, $R^2=0.90$,在此范围内,因此

永兴岛降水样品分析数据可靠。

1.3 后向轨迹模型分析

后向轨迹是根据大气气团在一定时间内运动的路径来分析降水气团的来源和传输途径.本文利用美国空气质量实验室(NOAA ARL)提供的 GDAS 数据,以及 TrajStat 软件进行模拟计算(<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>). 轨迹的起始时间为降水事件的 0 点,并后推 5d(-120h),模型高度为 1000m,结果如图 1 所示.全年不同季节后向轨迹参照文献[2].

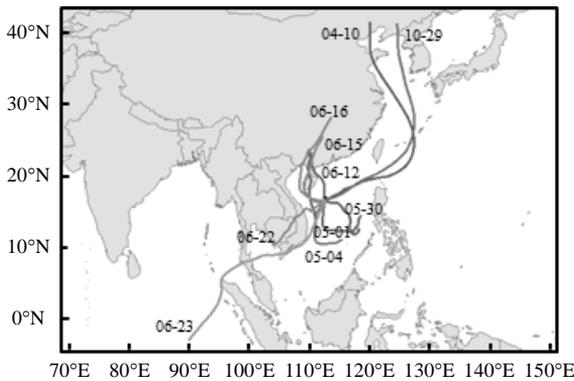


图 1 采样点(永兴岛)与降水事件的后向轨迹

Fig.1 Backward trajectories of air mass in different rain event at sampling site (Yongxing Island)

1.4 正定矩阵因子分解模型(PMF)

基于永兴岛大气降水离子或元素化学组成(Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、Ca、Fe、K、Mg、Mn、Na、 SiO_2 、Sr),采用 PMF(Positive Matrix Factorization)模型对降水主要离子的来源进行解析,本次研究所用的模型为 EPA PMF5.0(US EPA 2014).假设 X 为 $n \times m$ 矩阵, n 为样品数, m 为污染物组分,那么 X 可分解为 $X=GF+E$,其中 G 为 $n \times p$ 矩阵, F 为 $p \times m$ 矩阵, p 为主要污染源的数目, E 为残数矩阵, Q 为目标函数,定义为^[4,12]:

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (1)$$

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{u_{ij}} \right]^2 \quad (2)$$

式中: x_{ij} 表示 i 样品中 j 组分的浓度; g_{ik} 是第 k 个源对第 i 个样品的相对贡献; f_{kj} 对第 k 个排放源中 j 的组成含量; e_{ij} 是残差.PMF 算法以 Q (污染源截荷)和 F (源廓线)中元素非负为约束条件,通过加权最小二乘法使 Q 达到最小为最优,进而求解 G 和 F . Q 值有两个标准: $Q=n \times m$ 和 $Q=n \times m - n \times p - m \times p$,前者基于 Q 的定义[式(2)],后者基于多变量分析的自由度.对于数据量较小而来源因子较为复杂时,执行第二个标准,并且相对于实际来源,提取因子相对困难,然后第一个标准被认为效果更好.因此,本文以第一个标准来分析数据.除了 Q 值外,PMF5.0 指南上的其他一些规则也要符合.这些指南包括:1.一个较好的 Q 值将接近理论 Q 值;2.来源因子与实际来源相关;3.O/P 扫描图在模拟浓度和测量浓度具有很好的相关性,并且主要的标准残差在 -3 与 3 之间;4.G 空间图的数据点在源轴内;5.源特征必须具有较小的离散差分值.

2 结果与讨论

2.1 降水中水溶性主要无机离子组成

2013 年西沙永兴岛大气降水主要阴阳离子组成加权平均浓度顺序为 $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ 和 $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+$,这与日本海、小笠原岛和韩国济洲岛等海洋大气降水的主要阴阳离子组成浓度顺序基本一致(表 1,表 2).如表 1 所示,不同时间降水量、离子浓度差异较大,总体而言,春季离子浓度大于夏秋季离子浓度,与内陆或沿海城市规律一致^[1].但 Na^+ 和 Cl^- 浓度在 5 月 30 日、6 月 22 日和 23 日浓度相对同一季节的浓度较高,其原因之一,可能是 5 月 30 日之前较长时间未有降水,导致气溶胶在空气中积累;其原因之二,受台风贝碧嘉影响,6 月 22 日和 23 日海上风速较高,最高风速分别达到 12m/s 和 10m/s,使海盐更多的进入到雨水中.比较 5 月 30 日、6 月 22 日和 23 日降水中的离子浓度可以发现,5 月 30 日降水中陆源性离子,如 Ca^{2+} 等浓度也相对较高,说明较长时间未降水导致不同离子在大气中积累;而 6 月 22 日和 23 日降水中 Na^+ 和 Cl^- 除外,其他离子未表现出明显的差异性.因此,永兴岛降水中的离子浓度受到多种因素的影响,包括降水间隔

时间、风速、气团来源等。

Na^+ 和 Cl^- 是主要的阳离子和阴离子,其浓度明显高于其他离子几倍甚至几十倍,表现出海洋性降水的特征^[9];同时也明显高于沿海城市、内陆城市或背景站点(表 2)。

SO_4^{2-} 的浓度范围为 6.4~89.7 $\mu\text{mol/L}$,平均值为 19.0 $\mu\text{mol/L}$ 。永兴岛降水 SO_4^{2-} 的平均值与其他海域以及我国沿海城市珠海降水的平均较为接近,但明显低于我国内陆城市,如贵阳地区^[1]、重庆地区、西安地区,甚至远低于降水背景站,如西藏地区。海水 SO_4^{2-} 与 Cl^- 的平均浓度比为 0.05^[9,14],而永兴岛降水中 SO_4^{2-} 与 Cl^- 的平均浓度比 0.09,高于海水的比值,反映了永兴岛降水中的 SO_4^{2-} 除了来源于海水外,还有一部分来源于生物源或

人为活动源。 NO_3^- 的浓度范围为 0~46.1 $\mu\text{mol/L}$,平均值为 8.9 $\mu\text{mol/L}$ 。永兴岛降水中的 NO_3^- 明显低于日本海^[13]或韩国济洲岛,反映了永兴岛受汽车尾气等排放的 NO_x 污染相对这两区域较小,但仍然明显地高于西藏地区的背景站、小笠原岛、南极长城站^[15]。与南海东沙岛、黄海千里岛降水样品相比较, NO_3^- 浓度明显低很多^[3,7]。因此可以认为采样点所处的地理位置对降水中 NO_3^- 浓度影响较大,如日本海、韩国济洲岛、东沙岛、千里岛均处于人为活动较强的内陆区域的下风向。Xiao 等^[16]利用氮氧同位素对永兴岛大气气溶胶研究认为气溶胶中 NO_3^- 主要来源于人为排放的 NO_x ,但在夏季闪电固氮等自然来源比例增加,而海洋本身释放的 NO_x 比较少^[2]。

表 1 永兴岛降水主要离子化学组成($\mu\text{mol/L}$)

Table 1 The major ion concentrations of precipitation at Yongxing Island ($\mu\text{mol/L}$)

时间	降水量(mm)	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	NH_4^+
2013-04-10	19.4	247.6	46.1	38.1	292.3	12.9	31.9	161.6	30.3
2013-05-01	13.1	135.3	1.8	8.2	125.7	8.9	17.5	64.8	14.5
2013-05-04	63.0	43.1	11.1	6.4	62.2	<0.1	1.1	23.2	8.9
2013-05-30	11.0	389.3	<0.1	51.7	359.3	16.5	4.2	339.8	8.1
2013-06-12	83.0	65.2	4.1	8.2	66.7	0.8	12.8	48.6	5.1
2013-06-15	6.6	180.8	29.9	30.3	157.9	3.2	20.5	118.4	6.4
2013-06-15	12.5	37.5	6.3	9.3	63.3	1.1	4.9	17.0	4.2
2013-06-22	37.0	331.3	1.6	15.7	293.5	5.2	33.3	26.0	6.4
2013-06-23	1.5	320.3	<0.1	18.4	299.5	4.6	31.8	23.4	6.8
2013-10-29	18.0	1301.6	4.1	89.7	1206.7	38.1	141.3	103.2	6.8
加权平均值		214.4	8.9	19.0	209.7	5.8	22.8	64.4	8.7

表 2 不同区域主要离子化学组成($\mu\text{mol/L}$)

Table 2 The major ion concentrations of precipitation in different regions ($\mu\text{mol/L}$)

地区	区域	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	NH_4^+
永兴岛(本研究)	边远地区	214.4	8.9	19.0	209.7	5.8	22.8	64.4	8.7
珠海*	城市	29.8	15.7	15.5	32.3	3.7	4.4	17.5	20.7
贵阳 ^[1]	城市	20.7	7.3	265.6	13.9	9.6	10.5	182.9	112.8
重庆*	城市	14.3	83.1	142.0	9.9	9.4	8.6	68.5	145.0
西安*	城市	10.7	17.5	110.0	17.7	13.4	9.9	91.2	60.8
西藏*	边远地区	6.7	2.3	1.3	6.7	1.9	0.8	17.0	8.9
日本海 ^[13]	边远地区	578.0	20.0	43.0	430.0	13.0	47.0	25.0	14.0
小笠原岛*	边远地区	241.0	2.9	15.7	202.0	5.0	23.6	5.6	4.5
韩国济洲岛*	边远地区	147.0	27.9	25.5	152.0	6.5	10.5	6.6	28.0

注:*数据来源于东亚酸雨网(EANET)。

Ca²⁺的浓度范围为 11.0~339.8 μmol/L,平均值为 64.4 μmol/L,高于的边远地区以及沿海城市珠海,与重庆降水中的浓度相似.如表 2 所示,永兴岛 Ca²⁺的浓度高于 Mg²⁺的浓度,有别于日本海、Ogasawara Island 等边远海域或边远海岛等 Ca²⁺低于 Mg²⁺的特征.这种高浓度的 Ca²⁺可能跟西沙群岛广泛分布的珊瑚礁与珊瑚-贝壳沙等有关^[9,17],随着永兴岛的发展,造成大量珊瑚等死亡,进一步增加了 CaCO₃ 等风化,以及永兴岛开发过程中的扬尘^[11],可能导致永兴岛降水中 Ca²⁺浓度偏高.Mg²⁺的浓度范围为 1.1~141.3 μmol/L,平均值为 22.8 μmol/L,与 Ogasawara Island 浓度相近,其主要来源可能为海水喷溅.NH₄⁺的浓度范围为 4.2~30.3 μmol/L,平均值为 8.7 μmol/L.如表 2 所示,NH₄⁺浓度的平均值,远低于贵阳^[1]、重庆、珠海等城市,甚至低于黄海千里岛^[7]、日本海^[13]和韩国济洲岛.尽管永兴岛降水中 NH₄⁺的平均浓度高于南海南部区域夏季降水中平均浓度,但 NH₄⁺最大浓度仍然低于南海南部区域夏季降水中 NH₄⁺的最大浓度^[9],这可能与降水间隔时间、降水量、亚洲区域生物质燃烧^[18]等有关.K⁺的浓度范围为 0~38.1 μmol/L,平均值为 5.8 μmol/L,与小笠原岛、韩国济洲岛相近,反映了其可能主要来源于海水喷溅,但也可能受生物质燃烧等的影响^[19].

与 1987 年永兴岛降水相比较^[16],NO₃⁻离子的平均浓度从 17.1 μmol/L 降至 2013 年的 8.9 μmol/L,SO₄²⁻离子的平均浓度从 24.6 μmol/L 降至 2013 年的 19.0 μmol/L,NH₄⁺离子的平均浓度从 6.1 μmol/L 稍微升至 2013 年的 8.9 μmol/L, Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺等离子都有较大程度的降低,这说明,一方面采样时的降水量和季节影响离子浓度,如永兴岛旱季降水所有离子均表现出较高的浓度^[17];另一方面,亚洲地区经济结构转型影响离子浓度,如我国内陆对燃煤使用量的减少,导致大气中的 SO₂ 减少^[20].

2.2 主要离子来源

2.2.1 主要离子相关性分析

由于大气降水中的离子间存在同源排放或大气中共同反应等现象,都会表现出一定的相关性^[1].因此,对永兴岛大

气降水中的主要离子成分进行相关性分析,得到各离子浓度间的相关系数矩阵(表 3).从表 3 中可以发现,Na⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、Mg²⁺、K⁺相互之间存在显著的相关性,且相关系数较高,反映了它们可能有相同的来源,主要来源于海水喷溅,反映了海水离子组成.但是这 5 个离子间的相关系数存在一定的差异,反映了它们除了来源于海水喷溅外,可能还存在其他来源,如生物质燃烧、土壤、煤燃烧等来源^[1,9,19-20].NO₃⁻与 Ca²⁺、NH₄⁺的相关系数分别为 0.797 和 0.725,反映这 3 种离子在大气中可能主要以 Ca(NO₃)₂、NH₄NO₃ 等形式存在,但是这 3 种离子来源可能差异较大^[1-2,21],如 NO₃⁻可能主要来源于燃煤、汽车尾气、农业土壤释放^[2,19,22],NH₄⁺可能主要来源于动物排泄物释放等人为来源^[21],而 Ca²⁺可能主要来源于土壤、珊瑚礁等^[1,9,17].但是从表 3 发现,SO₄²⁻与 NO₃⁻并未表现出显著相关性,说明它们并不具有相同的来源,这与内陆地区降水存在一定的差别^[1].永兴岛大气降水 8 种离子间的相互关系比单次降水过程^[23]或短期降水事件^[9]的相互关系更复杂,表现出永兴岛降水中离子来源的多样性,说明永兴岛降水离子浓度受到季节、气候等多方面的因素影响.

表 3 降水中各主要离子间的相关性分析

Table 3 Correlation analysis of major ions in precipitation

离子	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	NH ₄ ⁺
Cl ⁻	1	-0.143	0.912*	0.998*	0.943*	0.952*	0.225	-0.076
NO ₃ ⁻		1	0.165	-0.105	-0.027	-0.119	0.797*	0.725*
SO ₄ ²⁻			1	0.920*	0.944*	0.807*	0.551	0.091
Na ⁺				1	0.951*	0.955*	0.230	-0.028
K ⁺					1	0.868*	0.430	0.145
Mg ²⁺						1	-0.018	-0.017
Ca ²⁺							1	0.268
NH ₄ ⁺								1

注:*表示在0.05水平上显著相关,**表示在0.01水平上显著相关.

2.2.2 离子源贡献

为了解释永兴岛大气降水离子可能来源和生物地球化学行为,假定 Na⁺全部源于海洋并以 Na⁺作为海洋来源的参考元

素,同时以 Ca^{2+} 作为土壤来源的参考元素,对不同离子来源的贡献进行计算^[1,9]:

$$\text{SSF}(\%) = \frac{100(\text{Na}_{\text{rain}}^+)(X/\text{Na}^+)_{(\text{sea})}}{X_{\text{rain}}} \quad (3)$$

$$\text{CRF}(\%) = \frac{100(\text{Ca}_{\text{rain}}^{2+})(X/\text{Ca}^{2+})_{(\text{soil})}}{X_{\text{rain}}} \quad (4)$$

$$\text{NSSCRF}(\%) = 100 - \text{SSF} - \text{CRF} \quad (5)$$

式中: X_{rain} 为降水中的某一离子的浓度 ($\mu\text{eq/L}$); $(X/\text{Na}^+)_{(\text{sea})}$ 或 $(X/\text{Ca}^{2+})_{(\text{soil})}$ 为某一离子与海水中 Na^+ 或土壤中 Ca^{2+} 的浓度比较; $\text{SSF}(\%)$ 为海源输入的比例; $\text{CRF}(\%)$ 为岩石/土壤风化源输入的比例; $\text{NSSCRF}(\%)$ 为非海源和非岩石/土壤风化源输入的比例,结果如表 4 所示。

表 4 永兴岛降水中离子来源的贡献(%)

Table 4 Contribution of different sources to major ions in precipitation (%)

离子	SSF	NSSF	
		CRF	NSSCRF
Cl^-	100		
Mg^{2+}	100		
K^+	79.65	20.35	
Ca^{2+}	7.17	92.83	
SO_4^{2-}	68.93	6.36	24.71
NO_3^-	0.05	3.03	96.92

注:SSF、NSSF、CRF、NSSCRF分别代表海源、非海源、岩石/土壤风化源、非海源及岩石/土壤风化源的比例。

由表 4 所示, Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 和 K^+ 主要来源于海洋输入,而 Ca^{2+} 与 NO_3^- 主要来源于陆源输入。 Cl^- 和 Mg^{2+} 主要来源于海水喷溅,表现出较强的海洋性来源,与在南海南沙区域降水来源类似^[9],而在内陆城市,如贵阳,约 20% 的 Cl^- 来源于人为活动,约 85% 的 Mg^{2+} 来源于岩石/土壤风化^[1]。 K^+ 约 80% 来源于海水喷溅,约 20% 来源于岩石/土壤风化,这个比例也与内陆城市降水的比例差别较大^[1]。 Ca^{2+} 约 7% 来源于海水喷溅,约 93% 来源于岩石/土壤风化,而在贵阳来源于岩石/土壤风化的比例达到 99.7%^[1]。 SO_4^{2-} 约 69% 来源于海水喷溅,约 6% 来源于岩石/土壤风化;约 25% 来源于其他,主要可能两个来源,一是内陆城市煤燃烧释放^[20,24],以及生物释放的 H_2S 或二甲基硫(DMS)

释放到大气后形成硫酸盐进入雨水中^[20,25],而在南海南沙区域的降水受这两种来源的影响相对较小^[9],但是远远低于内陆城市的比例^[1,5]。 NO_3^- 主要来源于人为来源,海源和土壤源输入相对较小,这与永兴岛观测气溶胶的 NO_3^- 类似^[2],受人为影响较大。

2.2.3 正定矩阵因子分解模型分析 由于以 Na^+ 和 Ca^{2+} 作为海洋来源和土壤来源参考元素,来区分不同离子的来源相对简单。目前,我国对大气化学组成来源解析仍以受体模型为主,常见的方法有 PMF(正定矩阵因子分析)、CMB(化学质量平衡)和 PCA(主成分分析)。相对其他方法,PMF 方法不需要测量源成分谱,可利用约束条件同时解析出各类源的源谱和贡献率,也能保证分解矩阵中元素非负^[4],因此,PMF 被广泛应用于解析大气成分的来源,包括气溶胶、降水等^[4,12,26]。如图 2 所示, Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 主要来源于海水喷溅,这与上面分析得出的结论基本一致。但是仍然有部分来源于其他因子的贡献,如 Na^+ 、 Cl^- 、 Mg^{2+} 、 K^+ 来源于土壤和化石燃料燃烧。研究认为北京的 Cl^- 一般认为是燃煤的特征组成^[4],以及化石燃料能够贡献元素 Na、Mg、K、Ca^[26]。 SO_4^{2-} 除来源于海水喷溅外,土壤和化石燃料燃烧的比例也相对 Na^+ 、 Cl^- 、 Mg^{2+} 、 K^+ 几种离子更大, SO_4^{2-} 可能受人为影响较大。一般情况下,内陆城市如贵阳等地区, SO_4^{2-} 主要来源于燃煤释放^[20]。如图 2 所示, K^+ 受生物质燃烧的影响较大^[27]。由于西沙永兴岛地处南海,而南海周边国家/地区的生物质燃烧对南海的贡献很大,如中国占了 25%,印度 18%,印度尼西亚 13%,缅甸 8% 等^[28]。除 K^+ 受生物质燃烧的影响较大外, NH_4^+ 是降水中另一种受生物质燃烧的影响较大的离子^[27,29]。因此,如图 2 所示, NH_4^+ 来源于生物质燃烧的比例也较大。 NH_4^+ 同时还来源于有机质的分解过程,包括污废水释放^[21],或者海洋本身有机质降解时产生的 NH_3 ^[30]。有研究认为,海洋释放的 NH_3 占全球 NH_3 释放的 15%^[30]。当然, NH_4^+ 还可能来源于工业、煤气化等释放^[31]。 Ca^{2+} 主要来源于土壤,也受海水、生物质燃烧、化石燃料燃烧等影响^[26]。 NO_3^- 非常明显的受到了

化石燃料燃烧的影响,占了90%以上,这与永兴岛大气 TSP 中硝酸盐具有一致的来源^[2]。

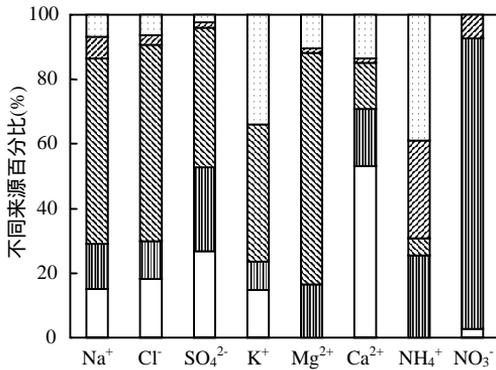


图2 不同因子对降水中不同离子贡献的百分比

Fig.2 The percentage contribution of each species

口 生物质燃烧 田 有机质分解 斜线 海水 方格 化石燃料燃烧 点状 土壤尘

2.2.4 后向轨迹模型分析 永兴岛的冬季主导风向为东北季风,夏季为西南季风,因此永兴岛冬季的气象轨迹来源于永兴岛东北方向,而夏季的气象轨迹来源于永兴岛的西南方向^[2]。永兴岛降水的气象轨迹如图1所示,4月初和10月底气象轨迹来源于我国东北方向,历经黄海、太平洋,进入南海到达永兴岛,由于冬季降水较少和我国东北区域污染相对较严重,此时各种来源于陆源的离子浓度相对较高。5月的气象轨迹主要来源于南海上空,陆源的离子浓度相对较低。而6月的气象轨迹既有来源于我国南方省份的,如广东、海南等省份,又有来源于印度洋经马来西亚等进入南海的。因此,这种远距离的传输,使得人为活动影响海洋大气降水的离子组成,进而有可能影响海洋生态系统。

2.3 氮沉降对海洋初级生产力的贡献

大气氮沉降主要通过干、湿沉降方式进入海洋系统。由于人类大量使用化石燃料、农业化肥等,使大气氮沉降在海洋系统的输入量快速增加。就全球海洋而言,大气氮湿沉降对海洋总氮沉降的贡献达81%以上,南海的大气氮湿沉降的贡献为72%~91%^[6]。根据降水量和无机氮(NO₃⁻和NH₄⁺)浓度,可以初步计算出南海的年均大气无机氮湿沉降通量为31.0mmol/(m²·a),南海的年均

大气氮湿沉降明显低于黄海东部和西部的氮湿沉降量^[7],说明南海受人为污染影响相对较小。根据卫星遥感数据和野外实测数据,认为南海的新生产力约为50~140mg C/(m²·d)^[32],并根据Redfield 碳氮比为6.625:1,可以计算出南海新生产力相当于230~643mmol N/(m²·a)。因此,南海大气无机氮湿沉降对新生产力的贡献约为4.8%~13.5%。

3 结论

3.1 西沙永兴岛大气降水主要离子浓度的顺序为Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻和Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、NH₄⁺、K⁺,表现出较强的海洋特征。

3.2 Na⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、Mg²⁺、K⁺主要来源于海水喷溅,Ca²⁺主要来源于岩石/土壤风化,NO₃⁻来源于化石燃料燃烧,而NH₄⁺主要来源于人为活动和海洋自然源释放等。同时不同的来源对不同的离子均有一定的贡献,人为活动对NO₃⁻和NH₄⁺影响较大。

3.3 南海大气无机氮湿沉降对新生产力的贡献约为4.8%~13.5%

参考文献:

- [1] 肖红伟,肖化云,王燕丽.贵阳大气降水化学特征及来源分析[J].中国环境科学,2010,30(12):1590-1596.
- [2] Xiao H, Xie L, Long A, et al. Use of isotopic compositions of nitrate in TSP to identify sources and chemistry in South China Sea [J]. Atmospheric Environment, 2015,109:70-78.
- [3] Yang J, Hsu S, Dai M H, et al. Isotopic composition of water-soluble nitrate in bulk atmospheric deposition at Dongsha Island: sources and implications of external N supply to the northern South China Sea [J]. Biogeosciences, 2014,11(7):1833-1846.
- [4] 王琴,张大伟,刘保献,等.基于PMF模型的北京市PM_{2.5}来源的时空分布特征[J].中国环境科学,2015,35(10):2917-2924.
- [5] 张苗云,王世杰,张迎,等.金华市大气降水的化学组成特征及来源解析[J].中国环境监测,2007,23(6):86-92.
- [6] Kim T W, Lee K, Duce R, et al. Impact of atmospheric nitrogen deposition on phytoplankton productivity in the South China Sea [J]. Geophysical Research Letters, 2014,41(9):3156-3162.
- [7] 韩丽君,朱玉梅,刘素美,等.黄海千里岩岛大气湿沉降营养盐的研究[J].中国环境科学,2013,33(7):1174-1184.
- [8] 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(3):193-259.
- [9] 肖红伟,龙爱民,谢露华,等.中国南海大气降水化学特征 [J]. 环境科学, 2014,35(2):475-480.
- [10] Davis D D, Grodzinsky G, Kasibhatla P, et al. Impact of Ship Emissions on Marine Boundary Layer NO_x and SO_2 Distributions over the Pacific Basin [J]. *Geophysical Research Letters*, 2001, 28(2):235-238.
- [11] Duce R A, Arimoto R, Ray B J, et al. Atmospheric trace elements at Enewetak Atoll: 1. Concentrations, sources, and temporal variability [J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 1983, 88(C9):5321-5342.
- [12] 程 晨,陈振楼,毕春娟,等.基于 PMF 模型的上海市降水中 PAHs 来源辨析 [J]. *城市环境与城市生态*, 2015,28(2):11-16.
- [13] Yan G, Kim G. Sources and fluxes of organic nitrogen in precipitation over the southern East Sea/Sea of Japan [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015,15(5):2761-2774.
- [14] Galloway J N, Knap A H, Church T M. The composition of western Atlantic precipitation using shipboard collectors [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1983,88(10):810-859.
- [15] 于晓岚,汤 洁,师昱锋,等.中国南极长城站 1998 年大气降水化学特征的初步研究 [J]. *气象学报*, 2002,60(4):494-501.
- [16] 吴 兑,项培英,常业谛,等.西沙永兴岛降水的酸度及其化学组成 [J]. *气象学报*, 1989,47(3):381-384.
- [17] 吴 兑.西沙群岛旱季小阵雨的酸度及化学成分 [J]. *气象*, 1990,16(9):18-23.
- [18] Hu G P, Balasubramanian R, Wu C D. Chemical characterization of rainwater at Singapore [J]. *Chemosphere*, 2003,51(8):747-755.
- [19] Zunckel M, Saizar C, Zarauz J. Rainwater composition in northeast Uruguay [J]. *Atmospheric Environment*, 2003,37(12):1601-1611.
- [20] Xiao H, Xiao H, Long A, et al. Sources and meteorological factors that control seasonal variation of $\delta^{34}\text{S}$ values in rainwater [J]. *Atmospheric Research*, 2014,149:154-165.
- [21] Xiao H, Xiao H, Long A, et al. Who controls the monthly variations of NH_4^+ nitrogen isotope composition in precipitation? [J]. *Atmospheric Environment*, 2012,54:201-206.
- [22] 肖红伟,肖化云,龙爱民,等.贵阳地区大气降水中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_x$ 组成及来源分析 [J]. *环境科学学报*, 2012,32(4):940r-945r.
- [23] 肖红伟,肖化云,王燕丽,等.典型污染城市 9d 连续大气降水化学特征:以贵阳市为例 [J]. *环境科学*, 2010,31(4):865-870.
- [24] Mukai H, Tanaka A, Fujii T, et al. Regional characteristics of sulfur and lead isotope ratios in the atmosphere at several Chinese urban sites [J]. *Environmental science & technology*, 2001,35(6):1064-1071.
- [25] Andreae M O. Ocean-atmosphere interactions in the global biogeochemical sulfur cycle [J]. *Marine Chemistry*, 1990,30:1-29.
- [26] Tiwari S, Pervez S, Cinzia P, et al. Chemical characterization of atmospheric particulate matter in Delhi, India, Part II: Source apportionment studies using PMF 3.0 [J]. *Environmental Research*, 2013,23(5):295-306.
- [27] Balasubramanian R, Victor T, Begum R. Impact of biomass burning on rainwater acidity and composition in Singapore [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1999,104(D21):26881-26890.
- [28] Streets D G, Yarber K F, Woo J H, et al. Biomass burning in Asia: Annual and seasonal estimates and atmospheric emissions [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2003,17(4):doi:10.1029/2003GB002040.
- [29] Russell K M, Galloway J N, Macko S A, et al. Sources of nitrogen in wet deposition to the Chesapeake Bay region [J]. *Atmospheric Environment*, 1998,32(14):2453-2465.
- [30] Paulot F, Jacob D J, Johnson M T, et al. Global oceanic emission of ammonia: Constraints from seawater and atmospheric observations [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2015,29(8):1165-1178.
- [31] Singh S, Kulshrestha U C. Abundance and distribution of gaseous ammonia and particulate ammonium at Delhi, India [J]. *Biogeosciences*, 2012,9(12):5023-5029.
- [32] Chen Y L. Spatial and seasonal variations of nitrate-based new production and primary production in the South China Sea [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2005,52(2):319-340.

作者简介:肖红伟(1984-),男,江西赣州人,副研究员,博士,主要研究方向为大气环境同位素地球化学,发表论文 40 余篇。