

大气有机氮沉降研究进展

郑利霞,刘学军*,张福锁

(中国农业大学资源与环境学院,北京 100094)

摘要 大气氮素沉降是全球氮素生物地球化学循环的一个重要部分,包括干、湿沉降两种,以无机态和有机态形式发生沉降。长期以来由于受研究方法的限制,国际上对大气氮素沉降的研究多集中在无机态氮的沉降上,忽视了对有机态氮形式发生的沉降,因而造成了人们对大气氮素沉降总量的低估。在全面总结国内外文献的基础上,综述了大气有机态氮沉降的研究进展,具体包括大气有机氮的来源、种类、雨水有机氮的测定方法、有机氮沉降对大气氮沉降总量(氮沉降总量=无机氮沉降+有机氮沉降)的贡献,以及有机氮沉降可能的生态效应等。最后,指出了今后我国大气有机氮沉降研究需要加强的主要方面。

关键词 大气沉降;降雨;有机氮;研究方法;生态效应

文章编号:1000-0933(2007)09-3828-07 中图分类号:Q14;X171.1 文献标识码:A

Atmospheric deposition of organic nitrogen : A review

ZHENG Li-Xia, LIU Xue-Jun*, ZHANG Fu-Suo

College of Resources and Environmental Sciences, China Agricultural University, Beijing 100094, China

Acta Ecologica Sinica 2007 27 (9) 3828 ~ 3834.

Abstract : This paper reviews the recent literature on atmospheric deposition of organic nitrogen (N). Atmospheric N deposition includes both wet and dry deposition of inorganic and organic forms of N and is an important part of the global biogeochemical N cycle. Organic forms of N are widespread in the atmosphere and their deposition may contribute substantially to N inputs into terrestrial and aquatic ecosystems. Most evaluations of atmospheric N deposition have focused exclusively on the deposition of inorganic N forms, mainly $\text{NH}_4\text{-N}$ and $\text{NO}_3\text{-N}$. Organic N deposition, however, has received scant attention and has often been assumed to be negligible because of methodological problems, with the result that total atmospheric N deposition fluxes have often been underestimated. Recent research on NADP (National atmospheric deposition program) precipitation samples indicates that up to 30% of atmospheric N deposition may be due to organic N. Our initial results indicate that the contribution of organic N to total N in precipitation was up to 22% in the Beijing area in the late 1990s. Possible sources of atmospheric organic N include direct emissions of natural and anthropogenic organic N, bacteria and pollen in the air, and byproducts of reactions between NO_x and hydrocarbons. The information currently available indicates that organic N in atmospheric deposition comprises numerous individual compounds including urea, amine acids and PAN. Conceptually, the substances involved can be divided into three major classes: organic nitrates (like PAN), reduced atmospheric N and primary biological materials. However, few studies have attempted to comprehensively identify individual constituents of organic N in precipitation or aerosol samples. At present the magnitude of atmospheric

基金项目 国家自然科学基金资助项目(30370287和20577068);国家博士点基金资助项目(10030019038)

收稿日期 2006-02-17;修订日期 2006-12-07

作者简介 郑利霞(1981~),女,内蒙古乌兰察布市人,硕士生,主要从事大气氮素沉降研究。

* 通讯作者 Corresponding author. Email: liu13500@yahoo.com.cn

Foundation item The project was financially supported by National Natural Science Foundation of China (No. 30370287 and 20577068), MOE Foundation for Ph. D. degree, China (No. 10030019038)

Received date 2006-02-17; **Accepted date** 2006-12-07

Biography ZHENG Li-Xia, Master candidate, mainly engaged in atmospheric N deposition.

organic N deposition has been measured mainly as wet deposition , and little is known about the dry deposition. The most widely employed methods for quantifying organic N in precipitation are Kjeldahl digestion , persulfate wet oxidation , UV photo-oxidation , high-temperature combustion and mass spectrometry. In the first four techniques , organic N is inferred from the difference between total N and inorganic N measured in sample splits. The percentage contribution of organic N to total N loading varies from site to site , and different measurement techniques among different groups also contribute to variability in the results , but values are consistently around 10% to 40% . Preliminary estimates of the magnitude of the global atmospheric organic N fluxes are between 10Tg N and 50 Tg N per year , and the atmospheric organic N flux may be ecologically important. Finally , the paper stresses the importance of expanding the range of studies on atmospheric deposition of organic N in China.

Key Words : atmospheric deposition ; rainfall ; organic N ; research methods ; ecological effects

20 世纪中叶以来 ,随着矿物燃料燃烧、化学氮肥的生产和使用以及畜牧业的迅猛发展等人类活动向大气中排放的活性氮化合物激增 ,大气氮素沉降也呈迅猛增加的趋势^[1]。据估计 ,人类活动产生的活性氮已经由 1860 年的 15 Tg N a⁻¹ 增加到 20 世纪 90 年代中期的 165 Tg N a⁻¹^[2] ,增幅高达 11 倍 ,约为全球氮素临界负荷 (100 Tg N a⁻¹) 的 1.6 倍^[3]。人为活动产生的活性氮进入大气层后通过大气转化与大气环流 60% ~ 80% 的氮素又沉降到广阔的陆地与海洋生态系统^[4,5]。大气氮沉降作为营养源与酸源 ,其数量的急剧变化将严重影响陆地及水生生态系统的生产力和稳定性^[6] ,因而成为各国科学家和公众广泛关注的议题。目前东亚 (主要是中国) 、西欧和北美已成为全球氮沉降的三大热点地区^[7]。

以往在大气氮素沉降的研究中 ,人们一般只考虑大气中无机态氮的沉降^[2] ,但越来越多的研究表明 ,有机态氮也是大气氮素沉降的一个重要组分^[8~14]。由于对大气氮素沉降中有机态氮的忽视 ,人们普遍低估了大气氮素沉降总量。美国国家大气沉降计划 (NADP) 近期在一些研究点的监测数据表明 ,雨水中有机氮占总氮比例可达 30%^[15]。目前 ,大气有机氮沉降引起了越来越多的科研工作者的关注。早期及后来的一些研究显示有机态氮既存在于湿沉降中 ,也存在于干沉降中^[8,16~19] ,但目前的研究主要集中在湿沉降中的有机态氮上。本文将根据收集到的国内外文献 ,对大气中有机氮的来源和形态、雨水有机氮的测定方法、有机氮沉降对大气氮素总沉降的可能贡献及其生态效应进行了初步总结 ,以期对今后人们开展这方面研究提供借鉴。

1 大气中有机态氮的来源和形态

人类活动及生物质直接向大气中挥发气相或固相有机氮。原初大气有机氮的主要来源包括 :生物质的燃烧、工业活动、农业和畜牧业生产、废弃物处理、填土挥发、土壤灰尘 (土壤腐殖质) 以及动物和自然植被直接向大气中挥发的有机氮 ;大气有机氮的另一重要来源是大气层中性质活跃的 NO_x 与碳氢化合物发生光化学反应的产物。

Graedel 等^[20]对大气中有机含氮化合物进行了总结 ,他们按化合物分类和功能列出了将近 400 种有机氮化合物。一般地 ,将大气有机氮分为 3 类 :有机硝酸盐 (氧化态有机氮) 、还原态有机氮和生物有机氮。3 类有机氮化合物中对有机硝酸盐研究的比较清楚。有机硝酸盐是由自然排放源和人为排放源向大气中排放的碳氢化合物和氧化态无机氮 (NO_x) 在大气层中发生光化学反应的产物 ,因此 ,有机硝酸盐既存在于受污染的大气环境中 ,也存在于受人类活动干扰比较小的大气环境中。有机硝酸盐 ,如过氧硝酸乙酰酯 (PAN) ,是一类重要的可以通过空气发生远距离运移的化合物^[21,22] ,其沉降速率受多种因素影响。PAN 对温度很敏感 ,低温有利于其在大气中长时间的存活。相对来说 ,在北纬地区和冬季的时候 ,PAN 发生远距离运移比较频繁^[23]。碳氢化合物和氧化态无机氮 (NO_x) 都有很大的自然排放源^[14,24,25] ,因此可以推测在工业革命前大气中已经存在一定的有机硝酸盐库。目前对此类化合物中的其它有机氮化合物 (除 PAN 外) 了解相对比较少 ,但它们对总氧化态有机氮沉降贡献不容忽视^[14]。通过用 TM3 模型所作的评估 ,全球每年发生的氮素沉降总量为 92.9 Tg ,其中 9.1 Tg 为有机硝酸盐^[14]。

大气和雨水中同时存在多种还原态有机氮化合物,如尿素、氨基酸、甲基化胺等。当前,人们对还原态有机氮化合物的产生、挥发机理和全球运移形式等掌握得很少。大气中还还原态有机氮的可能来源有:海洋挥发物、农业生产活动挥发物以及生物质燃烧挥发物。Schade 和 Crutzen^[26]的数据显示,在畜禽养殖场附近大气中甲胺、二甲胺、三甲胺浓度很高,有时超出大气中氨的浓度。还原态有机氮在大气层中和其它化合物反应很迅速^[26-27],不易发生远距离的运移,而是近距离沉降^[28]。Milne 和 Zika^[27]评估每年到达海洋的胺氮通量为 0.6 Tg N a^{-1} ,Schade 和 Crutzen^[26]估计全球由畜牧业生产活动挥发的甲胺为 0.15 Tg N a^{-1} ,生物质燃烧为 0.06 Tg N a^{-1} 。如果这两份数据可以代表主要还原态有机氮的通量,那么全球每年还原态有机氮沉降通量将低于 1 Tg 。在受海洋性空气影响的地区和处于农业生产活动下风向的地区,还原态有机氮对总氮沉降的贡献比较大^[14]。空气中的生物质和颗粒态有机氮包括细菌、悬浮颗粒物(气溶胶)、花粉以及昆虫。这些物质都来源于陆地生态系统^[29-31],目前还不是很清楚这类有机氮对大气氮沉降的贡献。由于受人类活动的干扰,全球降尘量在逐渐增加^[32]。有数据显示,降尘中携带大量的有机氮^[33-35],降尘的增加会增加有机氮的沉降量。悬浮颗粒物(TSP)粒径在 $0.1 \sim 57 \mu\text{m}$ 之间,现在还没有见到按 TSP 粒径大小来详细评价其对大气有机氮沉降通量影响的研究报道。

2 大气有机氮沉降的测定方法

2.1 干沉降有机氮的测定方法

目前人们多对湿沉降中的有机氮进行测定,而对干沉降带入的有机氮数量很少报道。相对于湿沉降,干沉降中有机氮的收集和测定比较困难。评价大气干沉降中的有机氮需要对大气气溶胶中的有机氮及气相有机氮的浓度、粒径分布及种类演化进行分析。到目前为止还没有直接测定干沉降中有机氮的成熟方法,这是因为测定干沉降必须通过化学的方法对大气有机氮的种类加以区分,通过实验确定不同种大气有机氮的沉降速率或者根据无机氮化合物的沉降速率推算出来(如 HNO_3)。

2.2 湿沉降有机氮的测定方法

关于大气湿沉降中有机氮的测定方法相对较多,常用的测定方法有:凯氏定氮法^[36],过硫酸钾氧化法^[13,36],紫外线光氧化法^[13,36],高温燃烧氧化法^[40]及质谱分析法^[37]。从测定原理看,主要有两类即差减法 and 直接法。

测定雨水中有有机氮的方法,目前使用较多的是差减法——把样品分成两等份,一份用来测定无机氮含量,另一份用于测总氮,把样品中含氮化合物转化为同一种无机态氮测定,得出总氮含量,最后有机氮含量由总氮减去无机氮含量得出。前 4 种方法样品中有机氮都是通过差减法推算得出的。利用这种途径计算有机氮含量时,测定总氮和无机氮过程中即使出现很小的误差都是使得最后计算出的有机氮含量有相当大的不确定性。为了准确地测定雨水中有有机氮的量,首先要对测定总氮、无机氮及由差减法推算得出的有机氮的方法作比较实验,包括样品的收集、保存、处理及分析。

Scudlark 等^[13]同时用过硫酸盐法和紫外线光氧化法对同一取样点同一批雨水样品进行分析,测得的雨水有机氮含量存在较大差异,并得出结论:过硫酸盐氧化法对雨水中含氮化合物的氧化率高于紫外线光氧化法。相反地,Cornell 和 Jickells^[36]测得结果显示用这两种方法分析雨水样品中有机氮含量有很好的相关性,用过硫酸盐氧化法测得的有机氮浓度比用紫外线光氧化法测得的浓度整体偏低。Russell^[37]报道比较用过硫酸盐氧化法和质谱分析法测定雨水有机氮浓度,结果不一致,用质谱分析法测得的样品有机氮浓度高。由此可见,不同研究小组之间关于方法的可靠性得出的结论不尽相同。这可能与不同实验室在分析方法上存在差异,如在样品的收集、处理、储存及分析过程上不完全一致有关。另外,这可能反映了不同地域、不同取样地点大气有机氮组成上存在较大差异。

3 大气有机氮沉降的数量

早在 19 世纪就有人开始尝试对雨水中的有机氮进行了测定,并且这一工作一直延续到 20 世纪^[14]。Sickman 等^[38]的数据显示,科罗拉多州中部和西部雨水中有有机态氮占总氮 25%。Cornell 等^[3]对全球海洋大

气有机氮沉降进行的综合评估发现 ,雨水中有机氮的存在是一种普遍现象 ,即使在太平洋偏远的大溪地岛 (Tahiti island)上也监测到雨水有机氮的存在 ,浓度达到 0.18 mg N L^{-1} 。对美国部分地区雨水中有机氮的测定显示 ,年均浓度在 $0.07\sim0.14\text{ mg N L}^{-1}$ 之间^[13,37,39,40]。相比之下 ,在美国弗吉尼亚州切萨皮克海湾中部 (Mid-Chesapeake Bay)^[41]和德克萨斯州一些地区^[42]雨水中有机氮年均浓度在 $0.28\sim0.7\text{ mg N L}^{-1}$ 范围之内。欧洲、美洲、太平洋和大西洋等地区降水中可溶性无机氮和可溶性有机氮的含量 ,其平均值分别占可溶性氮的 69.3% 和 30.7%^[8]。

研究表明^[43,44] ,北京地区 20 世纪 90 年代末以来年均雨水带入的无机态氮量已达 30 kg N hm^{-2} ,初步结果显示雨水有机态氮沉降约为无机氮的 28% ,即雨水有机氮的年通量可达 9 kg N hm^{-2} 。范志良等^[45]的研究表明 ,氮沉降的输入是长江流域氮输入的主要来源之一 ,1998 年长江流域通过降水输入的总氮为 160.2 万 t ,其中无机氮 (DIN)占 67.9% ,有机氮 (DON)占 32.1% ,折合年通量为 51.4 万 t。1979~1981 年间 ,由降水带入湖北东湖湖面的总氮量为 36.4 t N a^{-1} ,其中无机氮为 19.1 t N a^{-1} ,通过差减 ,有机氮为 17.3 t N a^{-1} ,二者几乎各占一半^[46]。据 Meybeck^[47]对 20 世纪 70 年代后期全世界大陆由降水带入的氮素的估算 ,降水中 DIN 含量在可溶性的氮中占 64.3% ,DON 占 35.7%。

总结国内外的一些研究结果^[8,12,13,16~18,39,41,48] ,发现雨水中有机氮浓度变幅范围很大。大气氮素沉降中有机氮对总氮的贡献率在 6%~84% 之间 ,但 60% 的监测数据显示有机氮所占比例为 10%~40% ,平均而言 ,湿沉降中可溶性有机态氮 (Dissolved Organic Nitrogen)和总有机态氮 (Total Organic Nitrogen)对总氮贡献率分别为 34.3% 和 39.8%。全球氮素沉降中有机态氮平均占 36.1% ,发生沉降的雨水有机态氮浓度平均为 0.5 mg N L^{-1} ,沉降量为 $3.2\text{ kg N hm}^{-2}\text{ a}^{-1}$ 。据初步估计 ,全球大气有机氮沉降量为 $10\sim50\text{ Tg N a}^{-1}$,这是由于存在一些不确定因素导致其变异范围较大^[14]。

4 大气有机氮沉降的生态效应

大气有机氮沉降的生态效应在近些年来逐渐引起了科研人员的关注。大气有机氮沉降到陆地和水生生态系统后 ,可以作为该系统的外来营养源、能量源 ,也可能对生态系统产生毒害作用 (如酸害)。要评价大气有机氮的生态效应 ,首先要弄清楚发生沉降的有机氮化合物哪些是可以被生物所利用的。经研究^[49] ,浮游植物可以利用可溶性有机氮化合物 ,如氨基酸 ,尿素等。Peierls 和 Paerl^[39]研究表明 ,雨水中部分可溶性有机氮是可以被生物所利用的 ,而且这部分有机氮可以提高生态系统的初级生产力。

沉降到生态系统的有机氮化合物可经过多种途径进入到该系统的氮素生物地球化学循环中。在缺氮的生态系统中 ,通过大气沉降输入到该生态系统的有机氮可以增加系统的初级生产力以及生物量和土壤有机物质的积累 ,而在氮饱和的生态系统中 ,外来输入的有机氮不会再起到营养作用 ,反而会加速陆地生态系统氮的流失和水体富营养化^[50]。由大气降雨输入海洋的有机氮 ,一部分直接输入 ,另一部分由陆地径流带入。据报道 ,近几十年中受大气氮沉降的影响 ,许多原先寡营养的河口和近海水域已变得更加中等营养或富营养化^[51]。在全年降雨频繁而暴风雨少的地区 ,或者湿降以降雪为主而且融雪季节很快来临的地区 ,由湿沉降带到陆地生态系统的有机氮不会停留在土壤系统中 ,而是通过径流输入到其它系统中。另外 ,大气沉降的生物活性有机氮可导致生态系统种群和结构的变化 ,具有同化有机氮竞争优势的物种成为该系统的优势种群 ,如有害藻类的大量繁殖^[50]。

5 结语

尽管早在 19 世纪 50 年代科学工作者们就开始了大气氮素沉降的监测工作^[52] ,但相对于无机氮沉降而言 ,人们对以有机氮形态发生的沉降研究比较少。目前 ,关于大气有机氮沉降的研究已成为国际上关注的一个热点和难点。有机氮在雨水中的浓度变幅范围很大 ,其沉降量也有较大的地区差异。对产生这种差异的原因 ,目前还不是很清楚。如前文所述 ,大气中有机氮化合物种类繁多 ,来源各不相同。而且由于受人为活动干扰的不同 ,不同的生态系统其大气有机氮的排放源有很大的不同 ,如 Schade 和 Crutzen^[26]报道 ,在畜禽养殖场附近大气中甲胺、二甲胺、三甲胺浓度很高 ,由此他们经估算得出全球由畜牧业生产活动挥发的甲胺要多于

由生物质燃烧所带来的量。有研究^[14 21]显示,在受人类活动干扰比较小的大气环境中 PAN 的浓度仅是受污染大气环境中的 50% ,而且有机硝酸盐浓度城市要高于乡村。从理论的角度,随着近代工农业的发展,人类活动向大气中排放的 NO_x 及胺类化合物在不断的增加,再加上降尘的增加,大气有机氮沉降也会呈增加的趋势。不同的季节大气中生物有机氮的浓度也不同。在春暖花开播种的季节里,随着空气中生物有机氮(如花粉,昆虫,等)的增加,发生沉降的生物有机氮也会增加^[53]。此外,有报道氮素湿沉降的时空变化,不仅仅受降雨量的影响,也受其它因素,如大气氮素源的季节变化和其它气象条件影响^[54]。雨水中有機态氮素很不稳定^[12,13],由于挥发损失以及容器壁(微生物)的吸收作用会造成对所收集样品雨水有机氮浓度的低估,而雨水中由生物活动导致的无机态氮转化为有机态氮会使得雨水有机氮浓度偏高。此外,雨水中有機态含氮化合物很不稳定,收集和分析方法的不统一也有可能使结果产生一定差异。

目前国际上还没有建立起一套标准的收集、保存及测定有机氮沉降的公认方法,由于方法的差异,对国际上不同小组报道的有机氮沉降量很难进行系统比较与评估。因此,要准确评估大气有机氮沉降量,揭示其时空分布规律以及来源,首先需要建立一套标准的样品收集、保存与测定的研究方法。其二,在对大气有机氮沉降的研究中,应选择一系列有代表性的样点(如背景监测点、典型农田监测点、交通及工业污染源附近的监测点等)的监测,加强各监测区域排放源的监测以及发生沉降中各类有机氮化合物所占比例,可以利用稳定同位素法分析其来源和形成过程,弄清有机氮沉降与人类活动的关系。其三,利用模拟研究评估有机氮沉降在水生生态系统和陆地生态系统中的分布及其生物学效应。总之,进一步加强对大气有机氮沉降的研究不仅对全面评价大气氮素沉降的数量有重要作用,同时也是全面评价大气沉降的生态环境效应所不可缺少的。

References :

[1] Holland E A , Dentene F J R , Braswell B H , *et al.* Contemporary and pre-industrial global reactive nitrogen budgets. *Biogeochemistry* , 1999 , 46 : 7 — 43.

[2] Galloway J N , Cowling E B . Relative nitrogen and the world : 200 years of change. *Ambio* , 2002 , 31 : 64 — 71.

[3] Kaiser J. The other global pollutant : nitrogen proves tough to curb. *Science* , 2001 , 294 : 1268 — 1269.

[4] Moffat A S. Global nitrogen overload problem grows critical. *Science* , 1989 , 244 : 776 — 783.

[5] Galloway J N , Levy II H , Kasibhatla P S. Year 2020 : consequence of population growth and development on deposition of oxidized nitrogen. *Ambio* , 1994 , 23 : 120 — 123.

[6] Van Breemen N. Nitrogen cycle : natural organic tendency. *Nature* , 2002 , 415 : 381 — 382.

[7] Twonsend A R , Braswell B H , Holland E A , *et al.* Spatial and temporal patterns in terrestrial carbon storage due to deposition of fossil fuel nitrogen. *Ecological Applications* , 1996 , 6 : 804 — 814.

[8] Cornell S , Rendell A , Jickells T. Atmospheric inputs of dissolved organic nitrogen to the oceans. *Nature* , 1995 , 376 : 243 — 246.

[9] Cornell S , Jickells T , Thornton C A. Urea in rainwater and atmospheric aerosols. *Atmospheric Environment* , 1998 , 32 : 1903 — 1910.

[10] Cornell S , Mace K , Coeppicus S , *et al.* Organic nitrogen in Hawaiian rain and aerosols. *Journal of Geophysical Research* , 2001 , 106 : 7973 — 7983.

[11] Munger J W , Fan S F , Bakwin P S , *et al.* Regional budgets of nitrogen oxides from continental sources : variations of rates for oxidation and deposition with season and distance from source regions. *Journal of Geophysical Research* , 1998 , 103 : 8355 — 8368.

[12] Russell K M , Galloway J N , Macko S A , *et al.* Sources of nitrogen in wet deposition to the Chesapeake Bay Region. *Atmospheric Environment* , 1998 , 32 : 2453 — 2456.

[13] 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 measurement. *Atmospheric Environment* , 1998 , 32 : 1719 — 1728.

[14] 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 ? *Biogeochemistry* , 2002 , 57/58 : 99 — 136.

[15] Karen S H , Susan R B , Ryan W. Total and organic nitrogen in NADP precipitation samples — A preliminary study. National Atmospheric Deposition Program , Central Analytical Laboratory , Illinois State Water Survey , Champaign , IL , USA , 2002.

[16] Hendry C D , Brezonik P L. Chemistry of precipitation at Gainesville , Florida. *Environmental Science and Technology* , 1980 , 14 : 843 — 849.

[17] Lewis WM Jr. Precipitation chemistry and nutrient loading in precipitation in a tropical watershed. *Water Resources Research* , 1981 , 17 : 169

—181.

[18] Rendell A R , Otley C J , Jickells T D , *et al.* The atmospheric input of nitrogen species to the North Sea. *Tellus* , 1993 , 45 : 53 — 63.

[19] Eklund T J , McDowell W H , Pringle C M. Seasonal variation of tropical precipitation chemistry : La Selva , Costa Rica. *Atmospheric Environment* , 1997 , 31 : 3903 — 3910.

[20] Graedel T E , Hawkins D T , Claxton L D. *Atmospheric chemical compounds : sources , occurrence , and bioassay* , Academic press , Inc. , Orlando , FL. 1986. .

[21] Roberts J M. The atmospheric chemistry of organic nitrates. *Atmospheric Environment* , 1990 , 24A : 243 — 287.

[22] Lelieveld J , Dentener F. What controls tropospheric ozone ? *Journal of Geophysical Research* , 2000 , 105 : 3531 — 3552.

[23] Houweling S , Dentener F , Lelieveld J. The impact of nonmethane hydrocarbon compounds on tropospheric photochemistry. *Journal of Geophysical Research* , 1998 , 103 : 10673 — 10696.

[24] Guenther A , Hewitt C N , Erickson D , *et al.* A global model of natural volatile organic compound emissions. *Journal of Geophysical Research* , 1995 , 100 : 8873 — 8892.

[25] Jenkinson D S. An introduction to the global nitrogen cycles. *Soil Use and Management* , 1990 , 6 : 56 — 61.

[26] Schade G W , Crutzen P J. Emission of aliphatic amines from animal husbandry and their reactions : potential source of N₂O and HCN. *Journal of Atmospheric Chemistry* , 1995 , 22 : 319 — 346.

[27] Milne P J , Zika R G. Amino acid nitrogen in atmospheric aerosols : occurrence , sources and photochemical modification. *Journal of Atmospheric Chemistry* , 1993 , 16 : 361 — 398.

[28] Dentner F J , Crutzen P J. A global 3D model of the ammonia cycle. *Journal of Atmospheric Chemistry* , 1994 , 19 : 331 — 369.

[29] Bovallius A , Bucht B , Roffey R , *et al.* Three-year investigation of the natural airborne bacterial flora at four localities in Sweden. *Applied and Environmental Microbiology* , 1978 , 35 : 847 — 852.

[30] Lindemann J , Constantinidou H A , Barchet W R , *et al.* Plants as sources of airborne bacteria , including ice nucleation-active bacteria. *Applied and Environmental Microbiology* , 1982 , 44 : 1059 — 1063 .

[31] Jones B L , Cookson J T. Natural atmospheric microbial conditions in a typical suburban area. *Applied and Environmental Microbiology* , 1983 , 45 : 919 — 934.

[32] Tegen I , Fung I. Contribution to the atmospheric mineral aerosol load from land surface modification. *Journal of Geophysical Research* , 1995 , 100 : 18707 — 18726.

[33] Ramsprger B , Peinemann N and Stahr K. Deposition rates and characteristics of aeolian dust in the semi-arid and sub-humid regions of the Argentinean Pampas. *Journal of Arid Environments* , 1998 , 39 : 467 — 476.

[34] Ramsprger B , Herrmann L , Stahr K. Dust characteristics and source-sink relations in eastern west Africa (SW-Niger and Benin) and South America (Argentinean Pampas). *Z. Pflanzenernzhr Bodenk* , 1998 , 161 : 357 — 363.

[35] Littmann T. Atmospheric input of dust and nitrogen in the Nizzana sand dune ecosystem , north-western Negev , Isreal. *Journal of Arid Environments* , 1997 , 36 : 433 — 457.

[36] Cornell S , Jickells T. Water-soluble organic nitrogen in atmospheric aerosol : a comparison of UV and persulfate oxidation methods. *Atmospheric Environment* , 1998 , 33 : 833 — 840 .

[37] Russell K M. Wet nitrogen deposition to the Chesapeake Bay : concentrations , fluxes and sources. M. S. Thesis , University of Virginia , Charlottesville , VA , 110 , 1997.

[38] Sickman J O , Leydecker A , Melack J M. Nitrogen mass balances and abiotic controls on N retention and yield in high-elevation catchments of the Sierra Nevada , California , United States. *Water Resources Research* , 2001 , 37 : 1445 — 1461.

[39] Peierls B L , Paerl H W. Bioavailability of atmospheric organic nitrogen deposition to coastal phytoplankton. *Limnology and Oceanography* , 1997 , 42 : 1819 — 1823.

[40] Keene W C , Montag J A , Maben J R , *et al.* Organic nitrogen in precipitation over Eastern North America. *Atmospheric Environment* , 2002 , 36 : 4529 — 4540.

[41] Jordan T E , Correll D L , Weller D E , *et al.* Temporal variation in precipitation chemistry on the shore of the Chesapeake Bay. *Water , Air and Soil Pollution* , 1995 , 83 : 263 — 284.

[42] Shon Z H. Atmospheric input of N to the coastal regions of southeastern Texas. M. S. Thesis , Dept. of Oceanography , Texas A&M University , College Station , TX , 1994.

[43] Liu X J , Ju X T , Zhang Y , *et al.* Nitrogen deposition in agroecosystems in the Beijing area. *Agriculture , Ecosystems & Environment* , 2006 , 113 : 370 — 377.

[44] Zhang Y , Liu X J , Zhang F S , *et al.* Spatial and temporal variation of atmospheric nitrogen deposition in North China Plain. *Acta Ecologica*

Sinica ,2006 ,26 :1633 — 1639.

[45] Fan Z L , Liu Q , Zhang S M , *et al.* A nitrogen budget of the Changjiang River catchment. *Ambio* ,2003 ,32 :65 — 69.

[46] Zhang S Y , Liu Q X , Huang Y T. The main sources of nutrients nitrogen and phosphorus to Dong Lake of Wuhan. *Oceanologia et Limnologia Sinica* ,1984 ,15 :203 — 212.

[47] Meybeck M. Carbon , nitrogen and phosphorus transport by world rivers. *American Journal of Science* ,1982 ,282 :401 — 450.

[48] Wilson A T. Organic nitrogen in New Zealand Snows. *Nature* ,1959 ,183 :318 — 319.

[49] Antia N J , Harrison P J , Oliveira L. The role of dissolved organic nitrogen in phytoplankton nutrition , cell biology and ecology. *Phycologia* ,1991 ,30 :1 — 89.

[50] Nixon S W. Coastal eutrophication : A definition , social causes and future consequences. *Ophelia* ,1995 ,41 :199 — 220 .

[51] Paerl H W. Coastal eutrophication and harmful algal blooms : Importance of atmospheric deposition and groundwater as “new ” nitrogen and other nutrient sources. *Limnology and Oceanography* ,1997 ,42 :1154 — 1165.

[52] Goulding K W T. Nitrogen deposition to land from the atmosphere. *Soil Use and Management* ,1990 ,6 :804 — 818.

[53] Gorzelska K , Galloway J N , Watterson K , *et al.* Water-soluble primary amine compounds in rural continental precipitation. *Atmospheric Environment* ,1992 ,26A :1005 — 1018.

[54] Whitall D R , Paerl H W. Spatiotemporal variability of wet atmospheric nitrogen deposition to the Nese River Estuary ,NC. *Journal of Environmental Quality* ,2001 ,30 :1508 — 1515.

参考文献：

[36] 国家环保总局水和废水监测分析方法编委会编. 水和废水监测分析方法 (第四版). 北京 :中国环境科学出版社 2002 250 ~ 254.

[43] 张颖 ,刘学军 ,张福锁 ,巨晓棠 ,邹国元 ,胡克林. 华北平原大气氮素沉降的时空变异. *生态学报* 2006 26 :1633 ~ 1639.

[46] 张水元 ,刘衢霞 ,黄耀桐. 武汉东湖营养物质 N 、 P 的主要来源. *海洋与湖沼* ,1984 ,15 :203 ~ 212.