

南海大气沉降及其生态环境效应*

邢建伟^{1,2,3,4}, 宋金明^{1,2,3,4}

1. 中国科学院海洋生态与环境科学重点实验室(中国科学院海洋研究所), 山东 青岛 266071;
2. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室海洋生态与环境科学功能实验室, 山东 青岛 266237;
3. 中国科学院大学, 北京 100049;
4. 中国科学院海洋大科学研究中心, 山东 青岛 266071

摘要: 海-气界面的物质和能量交换是导致全球气候和生态环境变化的重要原因。作为我国和西北太平洋最大的陆架边缘海, 南海的大气沉降在其外源输入中占有重要地位。随着南海周边国家经济社会的持续快速发展, 人为源污染物通过大气沉降向海洋的输送日益增强, 势必会对南海生态环境产生不可忽视的影响。基于近 30 年来南海生源要素、微痕量元素以及新污染物微塑料大气沉降的研究报道, 本文系统总结归纳了南海大气干湿沉降物浓度、干湿沉降通量及其影响因素, 并对其生态环境效应进行了分析。结果表明: (1)南海大气颗粒物浓度相较我国东部近海要低, 且基本没有酸雨的沉降, 但受东南亚生物质燃烧和我国化石燃料燃烧排放影响, 南海大气碳质气溶胶浓度和沉降量处于较高水平; (2)南海大气干湿沉降营养盐中均以氮占绝对主导地位, 且各形态氮的比例在不同海域存在较大差异, 沉降物的营养盐结构严重失衡; (3)气溶胶中人为源金属元素的溶解度较高, 多数成分以湿沉降为主, 大气微塑料多以纤维形态存在, 气象条件(降水量、风速等)、源排放强度是控制大气成分浓度和沉降通量的主要因素; (4)大气氮沉降约占南海表层氮输入总量的 20%, 大气氮的输入会加重海域的低氧和酸化, 且营养物质沉降对浮游植物的爆发性增殖有重要作用, 大气沉降会对南海这一寡营养生态系统产生多重复杂影响, 这与海域水文条件、初始营养状况、浮游植物类群以及大气成分和沉降特征等密切相关。今后应注重在研究的深度和广度上持续发力, 聚焦各类大气成分尤其是有有机态氮磷和新污染物干湿沉降的精准化常态化监测, 从多学科交叉角度深入探明生源要素和微痕量元素大气沉降与南海生态系统之间的影响与反馈机制。大气沉降是南海生物地球化学循环的重要一环, 对南海生态环境的影响是一把“双刃剑”。随着未来南海陆源物质大气沉降作用的持续增强, 这一影响必将更趋复杂和深远。

关键词: 大气沉降; 生源要素; 微痕量元素; 微塑料; 影响因素; 初级生产; 生态环境效应

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 1009-5470(2023)03-0019-21

Atmospheric deposition and its eco-environmental effects on the South China Sea*

XING Jianwei^{1,2,3,4}, SONG Jinming^{1,2,3,4}

1. CAS Key Laboratory of Marine Ecology and Environmental Sciences, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China;
2. Laboratory for Marine Ecology and Environmental Science, Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology (Qingdao), Qingdao 266237, China;
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
4. Center for Ocean Mega-Science, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China

收稿日期: 2022-10-07; 修订日期: 2022-11-11。林强编辑

基金项目: 国家重点研发计划项目课题(2022YFC3104305); 国家自然科学基金(41906035); 山东省自然科学基金(ZR2019BD068); 中国科学院海洋研究所“汇泉青年学者”人才项目; 热带海洋环境国家重点实验室开放基金(LTO1903)

作者简介: 邢建伟(1988—), 男, 河南省安阳市人, 特聘研究员, 从事海洋生物地球化学与海洋大气沉降研究。email: jwxing@qdio.ac.cn

通信作者: 宋金明。email: jmsong@qdio.ac.cn

*感谢匿名审稿专家提出的建设性意见和建议。

Received date: 2022-10-07; Revised date: 2022-11-11. Editor: LIN Qiang

Foundation item: National Key Research and Development Program (2022YFC3104305); National Natural Science Foundation of China (41906035); Shandong Provincial Natural Science Foundation (ZR2019BD068); The “Huiquan Young Scholar” Talent Program supported by the Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences; Open Fund of State Key Laboratory of Tropical Oceanography (SCSIO, CAS) (LTO1903)

Corresponding author: SONG Jinming. email: jmsong@qdio.ac.cn

Abstract: The material and energy exchange at the air-sea interface is an important cause of global climate and ecological environment change. As the largest shelf margin sea in China and the Northwest Pacific Ocean, atmospheric deposition plays an important role in the exogenous input of the South China Sea. With the continuous and rapid economic and social development of the surrounding countries in the South China Sea, the transport of anthropogenic pollutants to ocean through atmospheric deposition is increasingly enhanced, which is bound to have a non-negligible impact on the ecological environment of the South China Sea. Based on the research reports of atmospheric deposition of biogenic elements, micro-trace elements and new pollutants microplastics in the South China Sea in the past nearly 30 years, this paper systematically summarized the concentrations, fluxes and influencing factors of atmospheric dry and wet deposition in the South China Sea, and analyzed the eco-environmental effects of atmospheric deposition in the South China Sea. The results show that 1) The concentration of atmospheric particulates in the South China Sea is lower than that in the east coast of China, and there is almost no acid rain deposition. However, the atmospheric carbonaceous aerosol component concentration and deposition in the South China Sea are at a high level due to the influence of biomass burning in Southeast Asia and fossil fuel combustion emissions in China. 2) Nitrogen is the dominant nutrient in the atmospheric dry and wet deposition in the South China Sea, and the proportion of nitrogen species varies greatly in different sea areas, resulting in strong imbalance of nutrient structure in atmospheric deposition. 3) The solubility of anthropogenic metal elements in aerosols is high, and most of them in the form of wet deposition. Aerosol microplastics mostly exist in the form of fiber. Meteorological conditions (precipitation, wind speed, etc.) and source emission intensity are the main factors controlling atmospheric component concentration and deposition flux. 4) Atmospheric nitrogen deposition accounts for about 20% of the total nitrogen input in the sea surface of South China Sea. The addition of nitrogen will aggravate the hypoxia and acidification of the offshore, and nutrient deposition plays an important role in the explosive proliferation of phytoplankton. Atmospheric deposition will have multiple and complex impacts on South China Sea, an oligotrophic ecosystem, which is closely related to hydrologic conditions, initial nutrient status, phytoplankton groups, atmospheric composition and deposition characteristics. In the future, it is suggested that the researchers should pay more attentions to the depth and breadth of the research, focus on the precise and regular monitoring of the dry and wet deposition of various atmospheric components, especially organic nitrogen and phosphorus species and new pollutants, and fully explore the influence and feedback mechanism between the atmospheric deposition of biogenic elements and micro-trace elements and the South China Sea ecosystem from the perspective of interdisciplinarity. Atmospheric deposition is an important part of biogeochemical cycle in the South China Sea, and its impact on the ecological environment is a "double-edged sword". With the continuous enhancement of atmospheric deposition of terrigenous species in the South China Sea in the future, this effect will become more complex and far-reaching.

Key words: atmospheric deposition; biogenic element; micro-trace element; microplastic; influencing factor; primary production; eco-environmental effect

南海位于中国大陆以南、太平洋西部, 为人口稠密、工农业发达的东亚大陆和东南亚国家包围, 是我国最大、最深的陆架边缘海。同时, 南海作为沟通两大洋和联系三大洲的海上枢纽, 战略地位十分重要, 是全球最重要的边缘海之一。南海地处热带和亚热带, 具有鲜明的热带海洋性气候特征, 全年高温高湿, 降水丰沛。注入南海的主要河流有我国第三大河珠江以及东南亚地区的湄公河、湄南河、红河。这些河流径流量大, 携带丰富的淡水、泥沙、陆源营养盐和污染物等, 会对南海近岸区、陆架区以至陆坡区的初级生产产生深刻影响。南海表层海水中氮(nitrogen, N)、磷(phosphorus, P)、硅(silicon, Si)等营养成分以及叶绿素 a (chlorophyll a , Chl a)的浓度均较低, 具有典型的寡营养特征, 其中 N 是浮游植物生长的主要限制性营养元

素(宋金明 等, 2021)。大气沉降不仅是大气清除自身污染物质的主要方式, 也是陆源人为源和自然源成分向海洋输入的重要途径, 会对海洋生态系统产生重要影响(Paytan et al, 2009; Zhang et al, 2010; Kim et al, 2014; Xing et al, 2017a, 2017b, 2018, 2019; Shen et al, 2020; Xiao et al, 2020; Zhou et al, 2021)。

近 30 年来, 针对南海的大气沉降及其入海的生态效应已开展了一系列研究, 初步探明南海局部海域多种成分的大气沉降通量及其对海洋生态系统的影响, 为深入认识南海的生物地球化学循环过程与生态系统动力学提供了宝贵资料和理论参考。以 N 为例, 研究表明南海大气 N 沉降总量达 $1.08 \times 10^{12} \text{ g} \cdot \text{a}^{-1}$, 超过河流输入和生物固氮作用的量, 可贡献南海约 20% 的新生产力(Kim et al, 2014; Yang et al, 2014)。也有研究估算

得到人为源大气活性 N 沉降可占南海北部(东沙群岛)表层海水 N 输入总量的(20±5)%(Ren et al, 2017), 表明大气沉降是南海重要的外源 N 输入途径。由于南海周边国家经济的迅猛发展以及人口的不断增加, 南海尤其容易受到高人为源 N 沉降的影响, 这主要体现在南海周边国家和地区日益增强的人类活动如工农业生产、化石燃料燃烧以及机动车尾气排放等, 尤其是东南亚地区的生物质燃烧(森林火灾、农业秸秆焚烧)不可避免地会将大量污染物经由大气输入南海(Li et al, 2020; Xiao et al, 2020; Ding et al, 2021a)。研究指出, 源自中国和印度尼西亚等人口稠密国家的气溶胶 N 沉降是导致南海 Chl *a* 浓度升高和初级生产力增强的重要原因(Kim et al, 2014), 表明人为源物质的大气沉降对南海生态系统产生了明显的影响。此外, 亚洲沙尘气溶胶的远距离输送也会在一定程度上对南海的生态环境产生重要影响(Hsu et al, 2013; Du et al, 2020)。预测表明, 未来几十年南海将成为世界上人为源大气 N 沉降增长最快的边缘海(Chen et al, 2004; Yang et al, 2014), 这会在多大程度上影响南海的营养状况, 以及会对南海生态系统产生何种影响及其影响程度等还没有形成系统科学的认识。此外, 已有的研究多较为分散且缺乏系统性, 加之南海面积广阔, 不同区域的大气沉降通量及生态系统对大气输入的响应过程可能存在一定差异, 这极大制约了对大气沉降影响海洋元素生物地球化学循环过程的理解。为此, 本文系统总结了近几十年来南海大气沉降主要生源要素(碳、氮、磷、硅)、微量痕量元素以及新污染物微塑料的丰度、通量及其时空分布和影响因素, 并深入剖析了大气沉降对这一贫营养海区生态系统的影响及其机制, 研究结果有助于深入认识大气沉降在南海生物地球化学循环过程中的作用, 对有效保护南海生态环境、科学合理开发并可持续利用南海资源具有重要意义。

1 南海大气颗粒物和降水概况

南海面积广阔, 尽管大气环境受到周边国家人为排放以及亚洲沙尘远距离传输的影响, 但整体而言大气环境仍处于较好水平。早在 1988 年, 在西沙永兴岛测得的大气总悬浮颗粒物(total suspended particles, TSP)的平均浓度为 $23.4\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (吴兑, 1995)。南海北部 2003 年冬、春季两个航次获得的大气 TSP 的浓度分别为 78 和 $37\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 冬季显著高于春季, 主要由航次期间气团来源方向的不同所致。冬季航次气团主要为来自于东北部/北部的陆地气团, 陆源污染物的大量排

放和传输对南海大气环境产生较大影响, 加之风速较高, 这些因素共同导致了冬季航次期间较高的大气 TSP 浓度; 而春季航次气团主要为来源于东部/东南部的海洋性气团, 因此大气颗粒物含量较低(Zhang et al, 2007)。也有研究指出, 南海整体大气 TSP 浓度均值为 $63.4\pm 44.1\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (丁晓君 等, 2022)。Xiao 等(2015)对永兴岛附近海域为期一年的调查表明, 南海西部大气 TSP 的年均浓度为 $58.1\pm 20.6\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。TSP 浓度与温度、相对湿度以及降水量的相关性不显著, 但与风速呈正相关。季节变化分析表明, TSP 浓度的高值出现在冬季, 而低值出现在夏季, 与 Shen 等(2020)的研究结果一致。由于南海面积广阔, 不同研究者得出的结果存在一定差异, 可能与调查时间以及研究区域的不同有关。总体而言, 南海大气 TSP 浓度明显低于我国东部近海(王赞红 等, 2011; Wang et al, 2013; Zhu et al, 2013; Xing et al, 2018)。由卫星遥感数据推算得出南海海洋大气可吸入颗粒物(PM_{10})的浓度平均值为 $55.55\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 春、夏、冬三季相差不大, 而秋季浓度($44.33\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)最低(邓银银, 2014)。南海北部涠洲岛海域春季大气细颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)平均浓度为 $32.5\pm 12.6\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Zhou et al, 2018a), 略低于 4 月份 TSP 的平均水平, 表明该区域气溶胶可能主要以细粒子的形式存在。来自中分辨率成像光谱辐射计(moderate resolution imaging spectroradiometer, MODIS)和其他卫星传感器的数据表明, 南海粗模态的气溶胶颗粒以海盐和矿物尘土为主, 而细模态则以污染物和烟雾为主(Lin et al, 2007), 据此推测南海北部气溶胶受到周边国家和地区人为排放以及生物质燃烧的影响较大。

受热带海洋性气候影响, 南海年降水量较高, 但季节分配不均, 且年际差异较大。以西沙群岛为例, 多年平均降水量在 1400~1500mm 左右, 主要集中在夏季风盛行期和夏—冬季风过渡的 6—11 月。早在 1987 年, 吴兑 等(1989)即在西沙永兴岛附近海域开展了降水酸度的调查, 其研究表明, 永兴岛附近海域春季(5 月)降水的平均 pH 为 6.74, 电导率平均值为 $54\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 代表了南海腹地西南季风开始盛行时的自然背景值, 与印度洋季风季节雨水的 pH 非常接近。2012 年夏季的降水 pH 范围为 5.6~6.5, 平均值为 6.3, 与 1988 年西沙群岛旱季的降水 pH 相当(吴兑, 1990), 均高于酸雨的临界值 5.6, 其中 4 个站位的 pH 均大于 6.0(肖红伟 等, 2014)。与受人为排放影响强烈的珠江口(pH 约为 5.16)、横门(pH 加权均值 4.41)及近岸区域(pH 4.9~5.2)相比(王国祯 等, 2021; 吴俊晖 等, 2021), 南海海洋大气降水的 pH 较高, 表明南海海域基本没

有受到酸雨的影响。空间分布显示, 南海北部海域由于受到珠江三角洲以及越南陆源排放的影响, 降水的 pH 较低, 在 5.6 左右, 而中南部海域降水的 pH 较高, 均在 6.3 以上(肖红伟 等, 2014), 表现出明显的海洋性降水特征。综上, 南海不同海域因受自然和人为因素影响的大小不同, 大气环境存在一定差异, 但从大气 TSP 浓度结合降水 pH 的角度可以看出, 南海海洋大气整体污染水平相较我国东部近海略低。

2 生源要素的大气干湿沉降

海洋生源要素, 系指控制海洋有机生产水平, 决定海洋生物生存生长的一类关键化学要素或化学物质, 主要包括碳、氮、磷、硅等元素(宋金明 等, 2019)。目前学者对南海不同海域大气生源要素的干湿沉降进行了较为全面的研究, 基本摸清了南海气溶胶和降水中不同种类生源要素的含量及干湿沉降现状。

2.1 碳质气溶胶及其沉降

碳(carbon, C)是生命有机体的基本组成成分, 海洋与大气之间的碳交换对调节全球气候变化作用重大。碳质气溶胶是海洋气溶胶的重要组成部分, 主要包括有机碳(organic carbon, OC)和元素碳(elemental carbon, EC), 其中水溶性有机碳(dissolved organic carbon, DOC)是 OC 的重要组成部分, 在碳质气溶胶中占比 10%~70%。此外, 大气中还存在一类由含碳物质不完全燃烧产生的具有较高热稳定性的黑碳(black carbon, BC, 有时也跟 EC 混同), 其在全球尺度上经由大气干、湿沉降向海洋的输送量分别高达 $2\text{Tg}\cdot\text{a}^{-1}$ 和 $10\text{Tg}\cdot\text{a}^{-1}$, 其中北半球和热带间区域的沉降量较高(Jurado et al, 2008)。大气中惰性 DOC 如溶解态黑碳(dissolved black carbon, DBC)的沉降亦可增强海洋的碳汇功能(Xie et al, 2022a)。在全球尺度上, 湿沉降是大气 OC 去除的主要方式(Jurado et al, 2008)。Zhao 等(2016a)通过航次调查获得南海北部大气 TSP 样品中 OC 和 EC 的平均浓度分别为 4.6 和 $1.1\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 显著高于南海西部(2.1 ± 1.2 和 $0.3\pm 0.2\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)(Song et al, 2018), TSP 中有机物的浓度均值为 $9.6\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (有机物=OC $\times 2.1$, 式中 2.1 为老化气团中有机物的转化系数)(Turpin et al, 2001)。气溶胶中非极性有机化合物(non-polar organic compounds, NPOCs)约占有机物总浓度的 1%, 其中, 正构烷烃是 NPOCs 的主要成分, 超过了 NPOCs 总量的一半, 多环芳烃和藿烷的占比分别在 5.5%~44.4%和 1.6%~11.4%之间。NPOCs 可作为评估陆源排放对海洋气溶胶影响的特征组分。气团后

向轨迹分析显示, 南海北部碳质气溶胶成分受采样期间的气团来源影响很大, 中国南方和东南地区生物质燃烧排放物的远距离传输是受海洋和混合源影响的样品中 NPOCs 的主要贡献源; 此外, 陆生高等植物排放也是南海北部气溶胶 NPOCs 的重要来源(Zhao et al, 2016b)。

在北部湾海域的斜阳岛, 对 PM_{2.5} 中碳质气溶胶的研究结果表明, OC 和 BC 的平均浓度分别为 $4.15\pm 2.87\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $1.64\pm 1.00\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 分别占 PM_{2.5} 质量浓度的(16 $\pm$ 6)%和(6 $\pm$ 2%)(Geng et al, 2019, 2020)。这一数值与临近的北部湾涠洲岛春季碳质气溶胶的水平相当(Zhou et al, 2018a), 而高于太平洋(Simoneit et al, 2004)和北冰洋(Fu et al, 2013)等偏远海域气溶胶中碳质组分的浓度, 但远低于中国香港(Zheng et al, 2006)、广州(Fan et al, 2016)等华南沿海大城市水平, 这一空间分布结果说明南海北部海域可能主要受周围陆地碳质气溶胶输出的影响。季节分析显示, 南海北部气溶胶中 OC 和 EC 的浓度呈现秋冬季高、春夏季低的分布趋势。二者的相关性源区分布表现为东亚大陆最大, 南海最小(Geng et al, 2019, 2020), 表明南海海域气溶胶 OC 和 EC 的来源差别较大。

对于气溶胶中的 DOC, 研究表明, 北部湾斜阳岛附近海域 PM_{2.5} 中 DOC 的平均浓度为 $2.11\pm 1.53\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 与南海西南部的水平相当($2.33\pm 1.99\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)(Geng et al, 2021), 最高浓度出现在冬季 2 月份($4.88\pm 4.21\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 秋季 10 月份浓度次之($3.73\pm 1.71\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)(Geng et al, 2020)。斜阳岛 PM_{2.5} 中 DOC 的平均浓度与春季涠洲岛大气 PM_{2.5} 中 DOC 的浓度($3.47\pm 1.74\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)相比偏低(Zhou et al, 2018a), 同时也略低于东海($2.41\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)(Yan et al, 2017), 但高于黄海和渤海水平(Ding et al, 2019)。涠洲岛附近海域春季气溶胶中类腐殖酸(humic-like substances, HULIS)的浓度为 $5.00\pm 2.21\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Zhou et al, 2018a), 与广州(Fan et al, 2016)、上海(Zhao et al, 2016a)等大城市相当。HULIS 中的碳组分(HULIS-C)占 OC 和 DOC 的比例均值分别为(35.6 $\pm$ 7.2)%和(76.8 $\pm$ 12.9)%, 表明 HULIS-C 是北部湾海域气溶胶 DOC 的主要成分。涠洲岛附近海域气溶胶 DOC/OC 的比值平均为(46.8 $\pm$ 13.4)% (Zhou et al, 2018a), 表明其中很大一部分 OC 是可溶性的。南海西南部海域气溶胶中 DBC 的年均浓度为 $0.143\pm 0.182\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Geng et al, 2021), 与东海和西北太平洋气溶胶中 DBC 的浓度($0.0012\sim 0.264\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)相当(Bao et al, 2017)。生物质燃

烧是该海域气溶胶 DBC 的主要来源。气溶胶中左旋葡聚糖与甘露聚糖的比值(Lev/Man)可用于区分不同类型的生物质燃烧, 如这一比值为 4.0 ± 1.0 、 22.0 ± 8.3 、 33.0 ± 19.0 可分别用于指示软木、硬木以及作物秸秆的燃烧。涠洲岛大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中 Lev/Man 的比值介于 2.17~14.42 之间(Zhou et al, 2018a), 表明软木和硬木的燃烧是该地区大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中 HULIS 的重要来源。气团后向轨迹显示, 影响南海北部的气团主要来自中国南方和中南半岛北部地区(Geng et al, 2019), 表明这一海域大气环境深受上述地区人为排放的影响。

对于降水中的有机物, 在南海北部大亚湾的研究发现, 雨水中 DOC 的质量浓度变化范围为 $2.33 \sim 38.94 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (以碳计, 下同), 雨量加权平均浓度(volume-weighted mean, VWM)为 $3.90 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (Wu et al, 2022), 略高于胶州湾(Xing et al, 2019), 也高于世界上其他近岸海域的水平(Santos et al, 2014; Iavorivska et al, 2016; Bao et al, 2018; Pantelaki et al, 2018), 显示了大亚湾沿岸较高的有机污染程度, 主要与其位于人口密集的工业区有关。雨水 DOC 浓度较大的变率可能与采样期间的排放水平和来源有关。雨水中 DOC 浓度的变化与气团来源区域和方向的变化以及停留时间密切相关。较高的 DOC 浓度出现在降水量较低的月份, 其中 DOC 浓度的最高值出现在干季, 与雨水的稀释作用有关。气团后向轨迹显示这些气团主要来自中国大陆, 表明陆源人为污染物排放对大亚湾降水有机物有重要影响。同时也发现, 在连续降水的湿季, 影响大亚湾的气团也偶尔来自南海中部。湿季降水中有有机碳和有机氮(organic nitrogen, ON)的比值(OC/ON)高于干季, 一定程度上表明来自海洋浮游植物或其他生源的贡献在湿季较大, 这一结论也得到了同位素数据的证实(Wu et al, 2022)。雨水中约 80% 的 DOC 来自于化石燃料的燃烧排放, 这一贡献在干季高于湿季(Wu et al, 2022), 可能与湿季海洋气团影响下生源排放增大有关。湿沉降通量方面, 大亚湾降水 DOC 的湿沉降通量在 $0.206 \sim 1.68 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{month}^{-1}$ 之间, 年湿沉降通量为 $9.59 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ (Wu et al, 2022), 远高于胶州湾(Xing et al, 2019)、厦门湾(Bao et al, 2018)以及全球平均水平(Iavorivska et al, 2016)。与浓度相反, DOC 的湿沉降通量在湿季显著高于干季, 降水量对 DOC 湿沉降通量的贡献高于其浓度。整体来看, 大亚湾海域较高的大气 DOC 湿沉降通量主要与其较高的年降水量密切相关, 同时, 其相较于世界其他近岸海域, 较高的雨水 VWM 浓度对 DOC 湿沉降通量也有较大的促进作用。

用。大亚湾降水 DOC 的湿沉降总量远超干沉降, 大气干湿沉降在大亚湾 DOC 的外源输入(河流输入、点源排污及干湿沉降)中占比约 36%(Wu et al, 2022), 表明大气沉降在大亚湾海水有机物的外源输入中占有重要地位。

由于大气 DOC 相对于陆地和水体腐殖质组分具有更小的分子量、相对低的芳香度、弱的酸性以及更高的脂肪化组分, 因此气溶胶和降水中的 DOC 具有高度的生物活性, 且其沉降入海后仍能保持较高的生物可利用性(Avery et al, 2003; Graber et al, 2006; Bao et al, 2018)。DOC 和颗粒有机碳(particulate organic carbon, POC)作为海洋浮游微生物可以利用的营养物质, 通过沙尘暴(干沉降)和强降雨(湿沉降)的脉冲式输送, 可能会在短时间内增加南海表层水体的有机碳浓度(Monteith et al, 2007), 引起海洋微生物的大量繁殖, 在一定程度上影响微生物的群落结构, 进而对南海生态系统产生重要影响。与此同时, 鉴于气溶胶和降水中 DOC 的高生物可利用性, 大气干湿沉降对南海次级生产过程的作用不容忽视。

2.2 营养盐干湿沉降

以 N、P、Si 为典型代表的海洋生源要素是海洋浮游植物生长必需的营养元素, 也是海洋初级生产过程和食物链的基础, 影响海洋生物泵固碳效率。对于贫营养的南海而言, 大气沉降带来的营养物质输入对维持海洋生产力及生态系统的平衡具有重要意义(Song, 2009; 宋金明等, 2020)。目前主要在南海北部开展了大气营养物质干湿沉降研究, 但完整、系统的研究还极为缺乏, 绝大多数研究集中在 N 成分, 而关于 P 和 Si 的研究较少。

对南海气溶胶中各类主要 N 成分粒径分布的研究表明, 铵氮($\text{NH}_4\text{-N}$)的粒径分布范围较窄, 主要集中于空气动力学直径 $1.1 \mu\text{m}$ 以下的细粒径范围内, 即细粒子中 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的占比很高, 可达 73.9%, 这是由于 $\text{NH}_4\text{-N}$ 主要来源于二次气溶胶。相比之下, 南海气溶胶中硝氮($\text{NO}_3\text{-N}$)的粒径分布范围较宽, 且主要呈双峰分布, 峰值出现在 $3.3 \sim 4.7 \mu\text{m}$ 和 $7.0 \sim 11.0 \mu\text{m}$ 范围内。亚硝氮($\text{NO}_2\text{-N}$)由于性质不稳定, 粒径分布较为复杂(于丽敏等, 2007)。对于有机态 N, 主要集中于 $0.7 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 的细粒子中, 该粒子是与云过程相关的液滴模态(石金辉, 2011)。

于丽敏等(2007)通过走航获得的南海东北部海域气溶胶 $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的浓度范围分别为 $90 \sim 148.6$ 和 $7.14 \sim 15.7 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-3}$, $\text{NH}_4\text{-N}$ 是主要的无机 N 组分

(85.3%~94.7%), NO₃-N 次之, 占比 4.75%~4.68%, NO₂-N 的浓度极低, 占比不到 0.54%(表 1), 几乎可以忽略不计。南海走航观测获得的气溶胶溶解无机磷(dissolved inorganic phosphorus, DIP)浓度存在明显的季节变化特征, 冬季浓度(31.5±15.9ng·m⁻³)远高于夏季(0.14±0.07ng·m⁻³)和秋季(0.9±0.6ng·m⁻³), 且空间差异明显, 夏秋过渡期大气 DIP 浓度由南向北呈降低趋势(丁晓君 等, 2022), 与人为排放及气团来源有关。

近几十年来, 由于经济的快速发展, 大亚湾遭受了严重的 N 污染, 表现为富营养化日益加剧。最新的研究表明, N 是大亚湾气溶胶中最主要的营养成分, 可占所测定的各类 N、P、Si 营养成分总量的 92.8%; 溶解有机氮(dissolved organic nitrogen, DON)是大亚湾气溶胶中含量最高的营养物质, 占气溶胶中总溶解态氮(total dissolved nitrogen, TDN)含量的 63.3%(表 1) (Wu et al, 2018a)。也有学者通过走航调查发现南海北部气溶胶中 DON 占 TDN 的比例为 33.7%(石金辉, 2011)。大亚湾气溶胶主要无机 N 成分 NO₃-N 和 NH₄-N 分别占 TDN 含量的 25.8%和 10.3%。无机 N 中以 NO₃-N 为主, 占溶解无机氮(dissolved inorganic nitrogen, DIN)浓度的 70.3%, 与西沙永兴岛的研究结果相似(Xiao et al, 2017)。大亚湾气溶胶中 NO₃-N 和

NH₄-N 的浓度明显低于黄、东海近岸区域(Qi et al, 2020), 但 NO₃-N/NH₄-N 比值显著偏高, 暗示不同海区各类含 N 成分的相对排放源强存在差异。大亚湾气溶胶中 DIP 和溶解有机磷(dissolved organic phosphorus, DOP)含量相差不大, 但仍以 DIP 为主导, 同时溶解态硅(dissolved silicon, DSi)的含量也很低, 仅占测定总营养成分含量的 4.7%(Wu et al, 2018a), 但依然明显高于胶州湾的水平(邢建伟 等, 2017, 2020)。综上并结合表 1 可以看出, 不同学者关于南海不同海域气溶胶中各类 N 成分比例的研究结果存在较大差异, 可能与调查区域及调查时间的不同有关。尽管如此, 各类研究均证实 N 是南海气溶胶中占主导地位的营养盐, 且 DON 在 TDN 中占比较高, 甚至超过 DIN。同时, DOP 也是一类重要的生物可利用性磷的来源, 但以往的研究中忽视了 DOP 的沉降, 可能造成大气活性磷沉降被严重低估。此外, 关于南海气溶胶中 DSi 的研究还极其稀少。作为南海浮游植物优势种硅藻生长所必需的一类营养盐, Si 的大气输入对维持海洋生态系统平衡具有重要意义(Bartoli et al, 2005; Zhang et al, 2005; 邢建伟 等, 2020)。因此, 未来应加强气溶胶中 Si 和有机态 P 干湿沉降及其生物可利用性的研究, 以阐明 Si 和有机 P 沉降对南海初级生产的影响。

表 1 南海不同海区气溶胶中各形态营养盐的浓度
Tab. 1 Concentrations of various nutrients in aerosols in different areas of South China Sea

区域	浓度/(nmol·m ⁻³)								文献
	NH ₄ -N	NO ₃ -N	NO ₂ -N	DIN	DON	DIP	DOP	DSi	
大亚湾	5.42	13.51	—	18.93	33.21	0.78	0.61	2.63	Wu et al, 2018a
南海北部	52.3	14.5	—	66.8	—	0.97	—	—	Qi et al, 2020
西沙永兴岛	3.89	31.45	—	35.34	—	—	—	—	Xiao et al, 2017
南海整体	90~148.6	7.14~15.7	<1.43	—	—	0.50	—	—	于丽敏 等, 2007; 丁晓君 等, 2022

南海不同海域大气降水中各形态营养盐的浓度和比例存在一定差异(表 2)。空间分布显示, 南海北部近岸河口和海湾降水各类形态 N 的浓度显著高于西沙永兴岛, 也略高于南海东北部海域和南海东部, 说明人为排放对南海大气降水 N 含量的空间分布具有显著影响。整体来看, DIN 均是降水中 N 的主体, 明显高于 DON。部分海域降水中 DIN 以 NO₃-N 为主, 如大亚湾、西沙永兴岛和南海东北部海域, 而在珠江口、北部湾西部海域以及南海东部, 降水中 NH₄-N 的浓度明显高于 NO₃-N。DON 在降水总氮(total nitrogen, TN)中的平均比例为 30.9%, 略高于胶州湾(Xing et al,

2017a); 同样, DOP 在降水总磷(total phosphorus, TP)中占比 33.6%, 表明有机态 N、P 是南海北部大气降水中重要的营养成分。目前关于降水中 Si 的研究不多。在南海北部不同海域, 降水中 Si 的浓度存在较大差异(表 2)。如大亚湾海域降水中 Si 的浓度约为湛江湾的 4 倍, 这综合反映了排放强度和降水量的影响; 同时, 采样期间的降水气团来源也会对其产生一定影响。与气溶胶类似, 降水中的有机态 N、P 亦具有较高的生物可利用性。因此, 关于气溶胶和降水中有机态营养成分的组成及其生物有效性特征将成为今后的重点研究方向之一。

表 2 南海不同海区降水中各形态营养盐浓度
Tab. 2 Concentrations of various nutrients in rainwater in different areas of South China Sea

区域	营养盐浓度/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)								参考文献
	NH ₄ -N	NO ₃ -N	NO ₂ -N	DIN	DON	DIP	DOP	DSi	
珠江口	58.57	37.14	—	95.71	57.15	—	—	—	樊敏玲 等, 2010
北部湾西部	27	15	—	—	—	—	—	—	陈法锦 等, 2018a
湛江湾	—	19.50	0.14	—	—	0.25	—	1.56	陈法锦 等, 2017
大亚湾	33.86	38.28*	—	72.14	15.72	—	—	—	陈瑾 等, 2014a
大亚湾	7.16	26.43	0.39	33.98	20.33	0.75	0.38	6.82	Wu et al, 2018b
西沙永兴岛	8.7	8.9	—	17.6	—	—	—	—	肖红伟 等, 2016
南海东北部	11.67	30.16	—	—	—	0.04	—	—	林久人 等, 2017
南海东部	23.2	9.6	—	32.8	—	—	—	—	劳齐斌 等, 2018

注: *此处为 NO₃-N+NO₂-N 之和。

季节变化分析显示, 大亚湾大气降水 DIN 浓度表现为秋季最高, 春季次之, 夏季最低的变化特征(Wu et al, 2018b), 与珠江口横门、香洲以及南海东部的研究结果一致(王茜 等, 2009; 陈法锦 等, 2018b; 劳齐斌 等, 2018), 受气团来源影响很大。进一步研究表明, 南海各海域大气湿沉降中各形态营养盐质量浓度的变化受降雨量、降雨类型以及排放至大气中的污染物浓度的共同制约; 此外, 测站的地理位置以及气象条件如风向等因素也会对其产生一定影响。年际变化分析表明, 北部湾西部近岸海域降水中 NH₄-N 和 NO₃-N 的浓度在 2000—2014 年间总体呈波动上升的趋势(图 1)

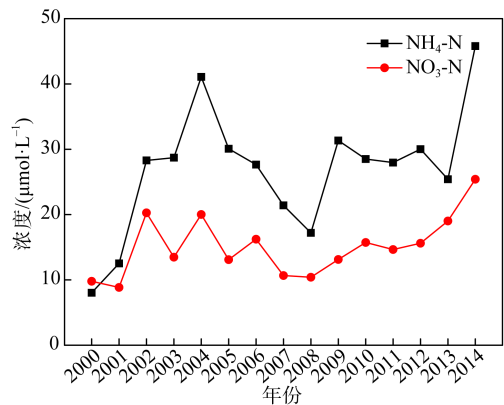


图 1 北部湾西部近岸海域降水无机 N 浓度的年际变化
改自陈法锦 等 (2018a)
Fig. 1 Interannual variation of inorganic N concentration in the western coastal area of the Beibu Gulf. After Chen et al (2018a)

(陈法锦 等, 2018a); 2001—2016 年, 珠江口西岸雨水中 NH₄-N 和 NO₃-N 的浓度先呈现波动下降的趋势, 后又表现为总体上缓慢波动上升的特征(图 2)(吴俊晖 等, 2021)。近 15 年来, 南海东部雨水中 NO₃-N 浓度的变化趋势不明显, 仅 2010 年出现峰值, 但 NH₄-N 浓度自 2009 年后呈明显的波动上升趋势(图 3)(劳齐斌 等, 2018)。经济的快速发展以及人类活动的日益增强是导致该区域雨水中主要 N 成分浓度上升的重要因

素。北部湾西部近岸海域降水中无机 N 的年均浓度与降水量的相关性不显著, 可能与近年来当地无机 N 营养物质大气前体物的排放量持续增加有关(陈法锦 等, 2018a)。综上, 南海北部海域降水营养盐浓度季节变化显著, 同时年际变化总体呈波动上升趋势。

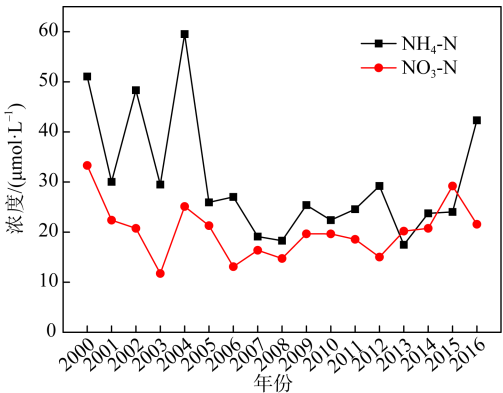


图 2 珠江口降水无机 N 浓度的年际变化
改自吴俊晖 等 (2021)
Fig. 2 Interannual variation of inorganic N concentration in the Pearl River Estuary. After Wu et al (2021)

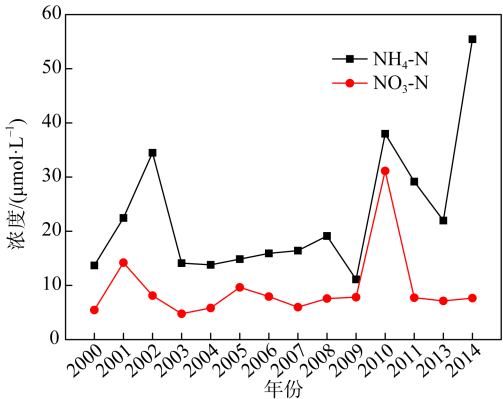


图 3 南海东部降水无机 N 浓度的年际变化
改自劳齐斌 等 (2018), 2012 年无数据
Fig. 3 Interannual variation of inorganic N concentration in the eastern South China Sea. After Lao et al (2018)

干沉降速率是控制大气成分干沉降通量的重要因素。Qi 等(2020)基于粒径分布模拟获得的南海大气气

溶胶 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 和活性磷酸盐($\text{PO}_4\text{-P}$)的干沉降速率分别为 $0.77\pm 0.04\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $0.72\pm 0.09\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $0.74\pm 0.05\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。由于干沉降速率影响因素众多,且难以实地获得,故多采用联合国海洋环境保护科学问题联合专家组(Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection, GESAMP)的推荐值或 Duce 等(1991)报道的数值。南海北部珠江口、大亚湾、湛江湾等海域各形态营养盐的大气干、湿沉降通量数据见表 3。大亚湾大气 TN 干、湿沉降占比分别为 19.6%和 80.4%,湿沉降远超干沉降。大气 TP 的年总沉降通量为 $0.693\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$,干、湿沉降分别占比 31.9%和 68.1%,也呈现湿沉降高于干沉降的特征(陈瑾等, 2014b),类似的情况在珠江口也有发现(陈中颖等, 2010)。这表明,受控于雨水较高的冲刷和清除效率,南海北部海域大气营养物质沉降均以湿沉降为主,与中国东部近海的结果相同(Zhang et al, 2010)。

2007 年 3—11 月期间,珠江口横门大气降水 $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的总沉降通量分别为 $40.86\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 $30.00\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}$,整体表现为春夏季高,秋季低的季节分布特征。气团后向轨迹识别的珠江口横门地区海洋性降水和陆地性降水中 $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的湿沉降通量分别为 11.36、10.14 $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 10.28、4.50 $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}$ 。由于观测期间横门以海洋性降水居

多,故其湿沉降通量较大。气团聚类分析结果表明,来自东北方向的海洋性气团对横门无机 N 湿沉降的输送负荷最大(王茜等, 2009)。2015—2016 年的研究结果表明,大亚湾 TN 的干沉降通量中 DON 占比较高,达 63.4%, $\text{NO}_3\text{-N}$ 构成了 DIN 干沉降的主体,占比达 87.2%, $\text{NH}_4\text{-N}$ 占比较低,仅 12.2%,而 $\text{NO}_2\text{-N}$ 占比最低,不足 0.7%。DIP 是总溶解态磷(total dissolved phosphorus, TDP)干沉降的主要组分,可占 TDP 干沉降总量的 63.5%。大亚湾降水各形态 N 的湿沉降通量见表 3,其中 DIN 占比 62.6%,而 $\text{NO}_3\text{-N}$ 占 DIN 大气湿沉降通量的 77.8%。DIP 与 DOP 的湿沉降通量大致形成 2:1 的结构。尽管 DIN 和 DIP 分别在大亚湾大气降水 N、P 中占主导地位,但 DON 和 DOP 仍分别为湿沉降 N、P 的重要组成部分,沉降通量亦不容忽视(Wu et al, 2018b)。整体而言,大亚湾的营养盐大气沉降均以湿沉降为主,其中 N 和 Si 的湿沉降占比达 80%左右,P 的湿沉降占比约为 56%,且 P 沉降在 2016 年 8 月以后有上升的趋势,有机态营养盐在总沉降中占有一定比例,以往忽视有机态营养盐沉降的研究可能造成营养物质的大气沉降通量被低估。此外,南海各海域大气干湿沉降中 N、P、Si 比例严重失衡,N/P 比偏高且 Si/N 比偏低,这可能会在一定程度上影响南海表层水体的营养盐结构。

表 3 南海不同海区大气各形态营养盐的干湿沉降通量

Tab. 3 Dry and wet deposition fluxes of various nutrients in different areas of South China Sea

	区域	营养盐								参考文献
		$\text{NH}_4\text{-N}$	$\text{NO}_3\text{-N}$	$\text{NO}_2\text{-N}$	DIN	DON	DIP	DOP	DSi	
干沉降通量 ($\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$)	珠江口	43.66	25.92	—	69.58	27.87	—	—	—	陈中颖等, 2010
	大亚湾	7.17	20.14	2.41	29.72	9.26	0.093	0.124	—	陈瑾等, 2014b
	大亚湾	0.934	8.46	0.046	9.44	16.33	0.057	0.032	0.338	Wu et al, 2018a
湿沉降通量 ($\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$)	珠江口	60.51	40.98*	—	101.5	57.18	—	—	—	陈中颖等, 2010
	大亚湾	68.25	84.51	4.81	157.6	19.78	0.244	0.233	—	陈瑾等, 2014b
	大亚湾	17.5	64.4	0.97	82.87	49.7	0.133	0.068	1.19	Wu et al, 2018b
	北部湾西部	46.44	25.92	—	—	—	—	—	—	陈法锦等, 2018a
	湛江湾	—	42.62	0.297	—	—	0.535	—	3.338	陈法锦等, 2017
总(干+湿)沉降通量 ($\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$)	珠江口	104.2	66.90	—	171.1	85.05	—	—	—	陈中颖等, 2010
	大亚湾	75.42	104.6	7.22	187.3	29.04	0.337	0.357	—	陈瑾等, 2014b
	大亚湾	18.43	72.86	1.02	92.31	66.03	0.190	0.100	1.528	Wu et al, 2018a, 2018b

注: *此处为 $\text{NO}_3\text{-N}+\text{NO}_2\text{-N}$ 之和

季节变化分析显示,各形态 N 的干沉降通量高值出现在春季和冬季,低值主要出现在夏季和秋季,而湿沉降通量的季节变化与之刚好相反,表明干湿沉降通量主要受控于降水量的季节性变化,同时排放源强度和气团来源方向对其也有一定的影响(Wu et al, 2018a)。年际变化分析表明,北部湾西部海域大气 $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3\text{-N}$ 湿沉降通量在 2000—2014 年间总体呈波动上升的趋势(图 4),这可能与越南红河三角洲经

济社会迅速发展带来的大量工业废气排放以及机动车保有量增加、耕地面积扩大等因素密切相关(陈法锦等, 2018a)。珠江口 $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的湿沉降通量在 2000—2006 年间呈降低趋势,而在 2007—2016 年间又呈明显的波动上升趋势(图 5)(吴俊晖等, 2021),人为源排放(工业废气排放、农业生产、生物排泄物挥发、化石燃料燃烧、机动车尾气排放等)的增加是导致近年来珠江口无机 N 湿沉降通量增加的主要原

因。在南海东部, 2003 年之后 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的湿沉降通量呈明显的波动上升趋势, 2014 年湿沉降通量达到 $117\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ (图 6), 可能与近年来邻近的东南亚国家菲律宾人为活动增强造成的环境污染程度加剧有关 (劳齐斌 等, 2018)。

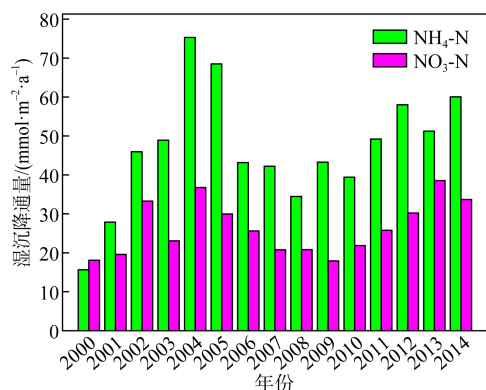


图 4 北部湾西部近岸海域无机 N 湿沉降通量的年际变化
改自陈法锦 等 (2018a)

Fig. 4 Interannual variation of inorganic N wet deposition fluxes in the western coastal area of the Beibu Gulf. After Chen et al (2018a)

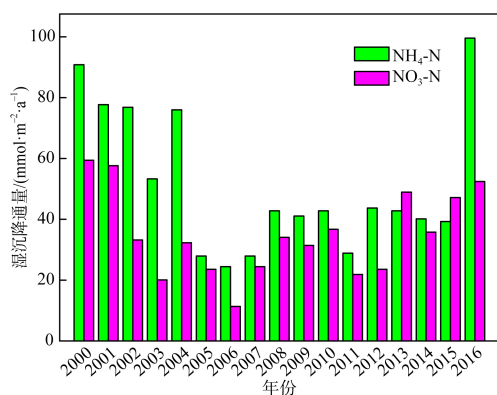


图 5 珠江口无机 N 湿沉降通量的年际变化
改自吴俊晖 等 (2021)

Fig. 5 Interannual variation of inorganic N wet deposition fluxes in the Pearl River Estuary. After Wu et al (2021)

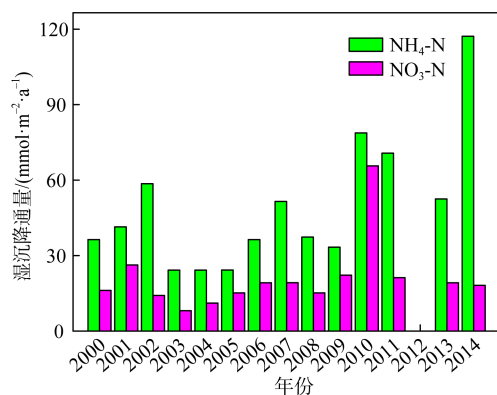


图 6 南海东部无机 N 湿沉降通量的年际变化
改自劳齐斌 等 (2018), 2012 年无数据

Fig. 6 Interannual variation of inorganic N wet deposition fluxes in the eastern South China Sea. After Lao et al (2018)

大气有机 N 成分及其沉降的研究在南海还不多见。已有的研究表明, 南海东北部气溶胶中有机胺的总浓度范围为 $0.8\sim 14.2\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$, 主要分布在细颗粒中, 其中三甲胺(trimethylamine, TMA)的平均浓度为 $2.3\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$, 在中国近海中处于较高水平。有机胺主要通过海洋生物源排放且经由气-粒转化作用生成 (周佳佳, 2015)。南海北部气溶胶中尿素氮的浓度为 $2.6\sim 5.2\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$, 对有机 N 的贡献约为 6% (石金辉, 2011), 均低于黄海和青岛近岸海域, 但远高于受撒哈拉沙尘影响显著的东地中海 ($0.11\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$, 对有机 N 的平均贡献 0.4%) (Mace et al, 2003)。我国是世界上最主要的尿素生产和消费大国, 大量易挥发的尿素释放到大气中导致了南海北部海域气溶胶中较高的尿素氮浓度和对气溶胶有机 N 的高贡献率。南海北部气溶胶中约一半的尿素存在于 $4.7\sim 7.0\mu\text{m}$ 的粒子中, 与其和海盐气溶胶的结合有关。南海北部气溶胶中游离氨基酸 (free amino acid, FAA) 的浓度范围为 $226\sim 425\text{pmol}\cdot\text{m}^{-3}$, 均值 $325\text{pmol}\cdot\text{m}^{-3}$, 对有机 N 的贡献极低 (石金辉, 2011), 表明 FAA 仅是南海北部气溶胶有机 N 中的微量组分。目前对南海气溶胶和降水各类有机 N 组分的研究还较为零散且不成系统, 未来应开展系统化的南海大气有机 N 组分丰度和干湿沉降研究。

3 微量元素的大气沉降

海洋环境中的微量元素含量虽低, 但对海洋生态系统的平衡却具有“四两拨千斤”的重要影响 (宋金明 等, 2017)。气溶胶和降水中的微量元素沉降会通过同时向海洋输送营养成分 (如 Fe、Mn、Zn 等) 和有害成分 (如 Cu、Cd、Pb、Se 等) 对海洋生态系统产生多重复杂效应, 因而近年来得到了学术界的高度重视, 并取得了一系列进展。

3.1 气溶胶中的微量元素及干沉降通量

夏季南海东北部海域气溶胶中各类微量元素金属元素以 Al、Fe、Ti 浓度最高, 其次为 Zn、V 等元素, 而 Co 的浓度最低, 仅 $0.02\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ (杨一超 等, 2020)。在珠江口香港沿岸的调查中发现, 气溶胶 TSP 中微量元素 Zn、Se、Pb、As、Sb、V 均主要存在于细粒径颗粒物中 (Cheng et al, 2000)。珠江口海域气溶胶中的重金属元素浓度呈现秋季高、夏季低的分布特征, 与各季节的污染状况和气象条件有关 (王欣睿 等, 2014)。人为污染物的排放是珠江口气溶胶重金属元素浓度的主要控制因素和来源, 气象因素包括近地面大气稳定度、风速、风向、相对湿度等对气溶胶重金属元素的

分布和输送也有重要影响。南海北部走航观测发现, 2005 和 2007 年大气微痕量金属元素的浓度范围分别为 $0.514\sim 119$ 和 $0.130\sim 24.2\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 2005 年较高的浓度可能是由亚洲季风驱动的强风和远距离大气输送造成的(Xu et al, 2014)。2003 年南海北部春季航次气溶胶中地壳源元素(Al、Ca)的浓度与海盐源元素(Na)相当, 但显著高于人为源污染元素(Cr、Pb、Sb), 再次表现出南海气溶胶典型的海洋源特征, 同时春季矿物气溶胶的影响也较为显著。此外, 两个航次气溶胶中 Fe(II)的平均浓度分别为 0.387 和 $0.205\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 分别占气溶胶总铁含量的 $(36\pm 20)\%$ 和 $(64\pm 18)\%$, 其中, 春季航次的占比显著高于冬季航次, 可能归因于春季较高的温度和湿度有利于 Fe(II)的产生(Zhang et al, 2007)。大亚湾海域气溶胶中溶解态微量金属元素的浓度见表 4。可以看出, 典型人为源元素 Zn 的浓度最高, 地壳源元素次之, 这反映了大亚湾作为受人为活动影响显著的半封闭海湾, 沿岸工业和生产活动对大气环境产生了一定影响。尽管如此, 与我国东部近海相比(Hsu et al, 2010; 王赞红 等, 2011; Wang et al, 2013; Zhao et al, 2015), 南海北部气溶胶中微量金属元素的浓度略低, 这在一定程度上表明, 南海作为我国面积最大的边缘海, 受人为活动扰动的程度低于我国东部近海。

表 4 大亚湾气溶胶溶解态微量痕量元素浓度($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)及干沉降通量($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$)

Tab. 4 Concentrations ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) and dry deposition fluxes ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$) of dissolved trace elements in the aerosol of the Daya Bay

参数	元素														
	Al	Fe	Mn	Cu	Ni	Zn	Pb	Cd	Cr	As	Se	V	Mo	Ba	Co
溶解态浓度	203.5	110.7	16.16	9.58	3.54	881.7	3.01	0.62	3.12	38.9	0.42	1.29	2.04	151.8	0.08
干沉降通量	37.54	20.07	6.02	0.70	0.21	9.46	0.84	0.0375	0.27	0.44	0.055	0.154	0.091	24.05	0.022

注: 数据来自 Wu 等(2018c)

在珠江口, 采用 GESAMP 推荐的干沉降速率(污染元素 $0.1\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$), 估算得到气溶胶重金属元素的多年平均干沉降通量呈现 Zn ($2.3299\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$)> Pb ($1.0839\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$)> Cu ($0.3389\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$)> Cd ($0.0201\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$)的特征; 除 Pb 外, 均低于大亚湾。珠江口气溶胶中重金属元素的干沉降通量呈现与重金属浓度相似的季节性变化特征。季节变化上, 大气 Cu、Pb、Cd 和 Zn 的干沉降通量均在秋季最高, 占全年的比例均在 30%以上; 夏季最低(均低于全年的 13%)(王欣睿 等, 2014)。

干沉降中的微量金属元素沉降入海后具有生物可利用性部分的主要为其溶解态组分, 因此, 评估气溶胶微量金属元素的溶解度对阐明大气微量元素沉

关于南海气溶胶微痕量元素的干沉降速率, 在珠江口(香港近岸)的研究发现, 海洋源元素如 Na、Mg、Sr 的干沉降速率最高, 在 $1.0\sim 1.2\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 之间, 而人为污染源元素如 V、Sb 和 Pb 的干沉降速率最低, 仅 $0.2\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ (Zheng et al, 2005); 而在切萨皮克湾, 研究人员采取了平均值分别为 $0.26\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ (非地壳源气溶胶成分)和 $1.4\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ (地壳源成分)的干沉降速率(Baker et al, 1997)。不同区域不同元素的干沉降速率存在较大差异, 这是由于气溶胶成分的干沉降速率受控因素众多, 除风速、湿度等气象因素外, 颗粒物的粒径也是一个重要控制因素(Zheng et al, 2005)。因此, 不同区域的干沉降速率存在一定差异。大亚湾气溶胶微量元素的干沉降通量见表 4。可以看出, 尽管部分人为源元素的浓度很高, 但干沉降通量却处于较低水平, 这主要归因于其较低的干沉降速率。地壳源元素由于主要存在于粗颗粒中, 因此干沉降速率较高, 并导致了较高的干沉降通量。大亚湾地壳源金属元素的干沉降通量与胶州湾相当, 但主要人为源微量元素的干沉降通量与胶州湾相比偏低或相当(Xing et al, 2017b; Wu et al, 2018c), 而夏季南海东北部海域气溶胶中微量金属元素总浓度和干沉降通量均小于大多数陆架边缘海(杨一超 等, 2020)。

降入海的生态效应具有重要意义。影响南海气溶胶微痕量元素溶解度的因素主要有颗粒物粒径、来源(原始组成)、传输路径以及云内酸化过程等。南海东北部海域气溶胶中溶解度大于 30%的微量金属元素主要有 Mn、Co、V、Ni、Zn、Cu、Pb 等人为源元素, 而地壳源代表元素如 Al、Fe 等溶解度较低, 在 6%左右(杨一超 等, 2020)。与东海西部海域相比, 南海东北部海域多数气溶胶微痕量元素的溶解度偏高, 可能与气溶胶在远距离传输过程中经历了充分的酸化和云过程有关(Guo et al, 2014; 杨一超 等, 2020)。源解析结果表明, 尽管 Fe 主要为地壳源, 但燃煤飞灰对南海北部总 Fe 沉降的贡献也高达 15%(Lin et al, 2015), 表明煤燃烧不仅是南海北部大

气 Fe 的重要来源之一,也是该海域生物可利用性 Fe 的主要来源。夏季南海北部海域气溶胶中 Fe 的溶解度在 7%左右(杨一超 等, 2020), 表明尽管干沉降中人为源金属元素的通量较低, 但由于其较高的溶解度和生物可利用性水平, 沉降入海的人为源污染元素可能会对海洋生态系统产生复杂的影响。此外, 气溶胶微量金属元素溶解度的受控因素众多, 而目前对南海海区大气微量金属元素溶解度的研究还极为鲜见, 未来亟待加强对这一海区大气微量金属元素溶解度及生物有效性的研究。

3.2 降水中的微量金属元素及湿沉降通量

对于降水中的微量金属元素, 在南海部分近岸海域开展了一些研究。深圳近海及大亚湾海域大气降水中金属元素的研究结果见表 5。可以看出, 降水中主要地壳源元素(Al、Fe、Mn)和部分人为源元素(Ba、Zn)的浓度及湿沉降通量偏高, 与气溶胶和干沉降中的结果类似。大亚湾多数微量金属元素的湿沉降通量略高于深圳近海, 可能与大亚湾周边区域工业活动

密集有关。深圳近海区域大气降水中 Cu、Zn、As、Cd 及 Pb 元素质量浓度均低于地表水环境质量 I 类标准, 且 Mn、Co、Sb、Ni 及 V 元素含量远低于集中式生活饮用水地表水源地标准限值, 表明深圳近海区域大气降水中重金属质量浓度较低。

通过对比大亚湾海域大气微量金属元素的干湿沉降通量可知, 湿沉降通量约高出干沉降 1 个数量级。夏季湿沉降通量显著高于冬季, 干沉降通量的变化趋势与湿沉降几乎相反, 其在春、冬季有较高的沉降通量, 这主要受控于降水及其相关的大气过程(Wu et al, 2018c)。珠江口气溶胶重金属元素入海也以湿沉降为主。尽管河流输入仍为珠江口外源重金属输送入海的主要途径, 但大气中个别元素如 Pb 的输入对该海域具有重要影响(王欣睿 等, 2014)。与之不同, 在中国香港近海, 地壳源和海洋源大气微量金属元素的干湿沉降通量相当, 而主要人为源污染元素如 V、K、Sb、Pb 以湿沉降为主, 占比分别高达 93%、86%、81%、75%(Zheng et al, 2005)。

表 5 南海大气降水微量金属元素的浓度($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)及湿沉降通量($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$)

Tab. 5 Concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) and wet deposition fluxes ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$) of trace elements in precipitation in South China Sea

海区	参数	元素														
		Al	Fe	Mn	Cu	Ni	Zn	Pb	Cd	Cr	As	Se	V	Mo	Ba	Co
深圳近海*	溶解态浓度	22.86	—	3.34	1.85	0.44	22.54	1.81	0.10	0.21	0.72	—	0.19	—	—	0.03
大亚湾**	总浓度	2800	1130	230	24.9	10.1	510	40	7.6	16	20	3.2	13	8.1	1320	0.87
深圳近海*	湿沉降通量	—	—	—	2.94	1.23	26.74	2.71	0.742	0.857	1.445	—	2.16	—	—	0.678
大亚湾**	湿沉降通量	439.9	189.3	47.4	3.97	1.70	84.5	6.79	0.12	2.68	3.20	0.51	2.26	1.32	125.7	0.16

注: *数据来自蒋冰艳 等(2018); **数据来自 Wu 等(2018c)

3.3 汞的大气干湿沉降

由于汞(Hg)在自然状态下以气态形式存在, 与其他多数金属元素的存在形态不同, 因此有必要对大气 Hg 的沉降单独开展分析。大气 Hg 作为一种全球性污染物, 主要分为自然源和人为源两大类。人为源以化石燃料燃烧贡献最大, 自然源包括火山喷发、地热活动、土壤和水体释放、植物表面的蒸腾作用以及森林火灾等(王少锋 等, 2006; 徐玲玲 等, 2011)。与人为源不同, 自然源向大气释放的 Hg 主要为气态元素汞(gaseous elemental mercury, GEM)。自然水体如海洋在作为大气 Hg 重要汇的同时也是大气 Hg 重要的源, 光化学过程对水体释放汞发挥重要作用。此外, 影响水体 Hg 向大气释放的因素还包括水体 Hg 含量、光照强度、溶解有机质含量、 Fe^{3+} 含量、水温、风速等(王少锋 等, 2006)。已有研究证实, 南海北部海域海水中总汞(total Hg, THg)浓度的升高与南海周边地区的河流输入和大气沉降有关(Fu et al, 2010)。南海整体

GEM 的浓度范围为 $0.92\sim 4.12\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 均值为 $1.52\pm 0.32\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 与全球海洋大气平均水平($1.4\sim 1.6\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)相当, 而与黄渤海、东海相比偏低(Wang et al, 2016, 2019, 2020), 与研究区域受人为影响程度的不同有关。这一论断从大气 GEM 的空间分布规律以及不同来源气团中 GEM 的浓度比较中得到了证实, 即大气 GEM 在靠近中国大陆的沿海站点浓度较高, 而在远离大陆的外海浓度较低, 且高浓度的 GEM 伴随来自中国华南和中南半岛的气团, 而低浓度的 GEM 则主要出现在开阔海域的气团中(Fu et al, 2010)。南海北部秋季大气 GEM 的浓度为 $1.73\pm 0.40\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, 与夏季($2.62\pm 1.13\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)相比明显偏低(Fu et al, 2010; Wang et al, 2019), 这与夏季频繁的生物活动贡献较多的甲基汞有关。南海大气活性气态汞(reactive gaseous mercury, RGM)的平均浓度为 $6.1\pm 5.8\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。尽管大气 GEM 浓度的周日变化特征不明显, 但 RGM 浓度则表现为白天显著高于夜晚的

明显周日变化规律, 主要与太阳辐射强度有关。空间分布表明, 南海北部大气 GEM 的浓度显著高于西部, 且二者均明显低于珠江口的水平, 表明人为源污染对南海大气 GEM 浓度的影响很大。南海整体大气 GEM 的海-气交换通量为 $0.40\sim 12.71\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 平均值为 $4.99\pm 3.32\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。据此计算得出南海每年向大气排放的 GEM 通量约为 $159.6\text{t}\cdot\text{a}^{-1}$, 表明南海是大气 Hg 的重要再排放源(Wang et al, 2019)。尽管南海面积仅占全球海洋面积的 1.0%, 但南海大气 GEM 扩散通量约占全球 GEM 海洋逃逸量的 5.54%, 凸显了南海在全球海洋 Hg 循环中的重要作用。

关于颗粒态汞(particulate mercury, HgP), 南海大气 $\text{HgP}_{2.5}$ 浓度为 $3.24\pm 1.80\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, HgP_{10} 的平均浓度为 $9.12\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, 低于黄渤海。空间分布上, 珠江口 HgP_{10} 的浓度约为南海其他海域的 1~6 倍, 主要受控于周边区域的人为活动排放, 且南海 HgP 的浓度高值主要集中在粗模态颗粒物中。由于较高的浓度和干沉降速率, 南海大气 RGM($27.39\sim 52.05\text{t}\cdot\text{a}^{-1}$)的干沉降通量远超 HgP_{10} ($1.42\text{t}\cdot\text{a}^{-1}$), 且南海北部 THg 的湿沉降通量为 $73.33\text{t}\cdot\text{a}^{-1}$, 远高于干沉降, 表明南海北部大气 THg 以湿沉降为主的显著特征, 与大多数大气成分以湿沉降为主的特征一致。整体而言, 南海大气活性 Hg 年干沉降通量可占气态元素 Hg 年逸出量的 18%以上(Wang et al, 2019), 因此, 大气活性 Hg 干沉降是大气 Hg 向南海输入的重要途径之一。

4 微塑料的大气传输与沉降

微塑料是一种新污染物, 大气传输是微塑料向偏远地区运移的主要途径(Allen et al, 2019; Evangeliou et al, 2020)。最新的研究表明, 全球每年约有 0.013 万至 2500 万 t 的微(纳米)塑料可能在海洋—大气中传输并沉降至海洋(Allen et al, 2022), 因此, 大气传输和沉降可能是海洋微塑料的一个重要来源(Liu et al, 2019, 2020; Evangeliou et al, 2020)。大气微塑料的区域传输和沉降过程对源汇模式以及陆地和海洋环境中微塑料的通量机制具有重大影响。然而, 目前国内外关于海洋大气微塑料及其沉降的研究还极其稀少(Liu et al, 2020), 在南海的研究就更少了。

研究表明, 南海西北部海域气溶胶中微塑料的丰度在 $0.013\sim 0.063\text{n}\cdot\text{m}^{-3}$ 之间, 平均值为 $0.035\pm 0.015\text{n}\cdot\text{m}^{-3}$, 随离岸距离的增加而降低, 说明其主要源于陆源人为排放(Ding et al, 2021b)。南海西北部大气微塑料主要组成为纤维, 可占总质量的近 2/3, 其次为碎片和颗粒, 泡沫和薄膜占比很小。大气微塑料的粒

径分布主要在 $200\mu\text{m}$ 以下(Ding et al, 2021b)。南海北部大气微塑料包括 9 种聚合物类型, 其中聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene glycol terephthalate, PET)的丰度最高(62.8%), 其次为聚丙烯(polypropylene, PP), 占比 19.2%。大气降水易于从大气中清除更大尺寸、更多颜色和更多聚合物类型的微塑料。东亚夏季风期间, 极端天气如台风会显著增加南海北部大气微塑料的丰度, 改变夏季风主导的南海大气微塑料的传输路径, 并扩展其来源区域的范围。同时, 台风带来的极端强降水会将更多尺寸和类型的微塑料从大气中清除(Li et al, 2022)。南海中沙环礁附近表层海水中的微塑料以 PET 占主导地位(Liu et al, 2022), 与大气中微塑料的结构相同, 说明大气沉降对南海表层海水中的微塑料丰度有很大贡献。最新调查表明, 南海西北部海域秋季大气微塑料通过干沉降入海的总量达 1400 t, 显著高于渤海(田媛等, 2020), 亦超过河流输入量, 成为这一海域海洋微塑料的主要输入源(Ding et al, 2021b)。目前关于湿沉降微塑料的入海通量还未见报道。由于气溶胶中的化学成分多数表现为湿沉降远超干沉降, 因此可以断定, 结合湿沉降后, 大气干湿沉降总量在南海西北部海域的输入作用必将进一步增强。影响南海西北部的气团主要来自东北方向, 即来源于中国东南部省份的塑料微粒对南海西北部大气微塑料有很大贡献(Ding et al, 2021b)。由于气候变暖导致的全球极端天气事件(强台风、沙尘暴、强降水)的日益增多, 大气输送的微塑料可能会对南海造成难以预测的生态风险, 需要加强关注和研究。

5 南海大气沉降的生态环境效应

近几十年来, 由于排放量的不断增加, 我国以 N 和重金属为典型代表的大气物质沉降迅速增长。统计发现, 自 1990s 至 2000s, 我国的大气 N 湿沉降水平由 $11.11\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{a}^{-1}$ 迅速攀升至 $13.87\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{a}^{-1}$, 增长率接近 25%(Jia et al, 2014); 同时, 以 Cu、Zn、Pb、Cr、Mn 为代表的大气重金属沉降通量在 2006—2015 年分别高出 1995—2005 年 12%、37%、39%、96% 和 118%(王梦梦等, 2017), 增长幅度亦非常明显。大气沉降对南海的营养物质外源输入具有较大贡献。在大亚湾, 与河流输入相比, 尽管 TDN 的大气沉降输入占总外源输入(大气沉降+河流输入)的比例不高(45.1%), 但个别 N 成分如 $\text{NO}_3\text{-N}$ 和 DON 的大气沉降占总外源输入的比例(68.8%和 77.3%)均超过河流输入(Wu et al, 2018a, 2018b)。对于微量营养元素 Fe, 亚洲沙尘的沉降对南海溶解态 Fe 输入的贡献已超过珠江(Zhang

et al, 2019)。上述研究显示了大气沉降在南海北部营养物质外源输入和生物地球化学循环中的重要作用。

大气沉降是某些开阔海域可利用性营养成分的主要来源, 对近海也是营养物质的重要补充, 同时也是水体富营养化乃至藻华和赤潮等生态灾害发生及持续的重要推动因素(Duce et al, 2008)。利用南海气溶胶光学厚度和 Chl *a* 浓度数据得出, 距离海岸线越远, 气溶胶作为营养物质来源促进海洋生物活动的潜在作用就越大, 这主要是由于离海岸越远, 河流径流或上升流等其他营养物质来源的可能性就越低(Lin et al, 2009)。北部湾海域大气湿沉降中无机 N 成分($\text{NH}_4\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3\text{-N}$)的浓度均显著高于海水, 表明大气沉降的输入可以在一定程度上提高表层海水营养盐的浓度(陈法锦 等, 2018a)。近年来, 大亚湾海域的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度逐年增加, 这与大气沉降的持续输入作用是分不开的。长期来看, 大气沉降会不断增加海洋生态系统的 N、P、Fe 和其他微量元素总储量(Zhou et al, 2018b)。南海东沙岛珊瑚礁骨骼中记录的稳定氮同位素($\delta^{15}\text{N}$)组成在过去 45 年间(1968—2012)降低了 1.3‰, 且主要的降低发生在 21 世纪, 表明人为源大气 N 沉降(提供氮同位素较轻的氮源)的影响呈上升趋势, 并估算大气 N 沉降约占南海表层 N 输入总量的 20%(Ren et al, 2017)。

毋庸置疑, 大气沉降会对海洋生态系统产生影响已成为科学界的广泛共识, 如大气沉降可通过提供 N、P、Fe 等营养成分促进南海浮游生物量和初级生产力的增长。卫星观测数据显示, 南海表层海水营养物质的可利用性以及 Chl *a* 浓度均受气溶胶沉降的控制(Shen et al, 2020)。尽管南海北部海域受强沙尘暴影响的次数及其带来的矿物气溶胶沉降通量(约 $0.28\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$)均较低, 但由此带来的营养物质沉降仍然促进了浮游植物的爆发性增殖。在沙尘事件爆发之后, 该区域 Chl *a* 浓度增加到发生前的 4 倍, 约为春季背景值($0.15\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)的 2 倍(Wang et al, 2012)。这是由于沙尘在到达南海北部之前途经人口稠密、经济发达的地区, 与人为排放的气溶胶成分在传输过程中发生酸化作用, 提高了沙尘颗粒中生物可利用性 Fe 的比例。通过沿营养盐梯度进行的培养实验证实, 与营养物质丰富的沿海区域相比, 南海寡营养海区大气沉降对浮游生物总生物量累积的作用更为重要。在 3 次气溶胶添加实验中, 寡营养的深海站位总 Chl *a* 的增幅最大, 较对照组增加了 3.5 倍。然而, 在寡营养至超寡营养区域的尺度上, 随着寡营养程度的加深, 浮游植物

由于与细菌争夺营养物质, 使得其对大气粉尘输入响应减弱(Guo et al, 2012)。研究表明, 大气 N 沉降对南海新生产力的贡献高达 20%(Kim et al, 2014), 也有研究表明仅 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的干湿沉降即可为南海提供近 29%的新生产力(Shen et al, 2020)。此外, 鉴于气溶胶和降水中的 DOC 对于海洋细菌的生物有效性比例较高(10%~25%), 因此大气 DOC 的干湿沉降对维持海洋表层的二次生产具有重要意义(Xing et al, 2019; Xie et al, 2022a, 2022b), 尤其是在夏季水体层化强烈的时期。

由于南海的 N 限制, 来自东亚和东南亚地区的以 N 占主导地位的大气沉降可能会在很大程度上缓解这一海区的 N 限制程度, 长期来看, 甚至有可能助推南海向 P 限制的方向转变。一般而言, 当水体的 N/P 比值接近 Redfield 比值时, 硅藻更易成为水体浮游植物的优势种, 而当水体的 N/P 比值偏离 Redfield 比值时, 硅藻的优势地位变弱, 甚至最终被甲藻所取代。南海野外培养实验雨水中的 DIN/DIP 比值为 136, 远高于海水。在培养初期较低的营养盐状态下, 大气湿沉降的输入不仅显著提高了 Chl *a* 的浓度, 而且潜在地改变了浮游植物的群落结构和粒级结构, 即刺激浮游植物优势种由微微型浮游植物(pico-phytoplankton)向小型浮游植物(micro-phytoplankton)转变, 且雨水添加后, 硅藻成为水体的优势种(Cui et al, 2016)。对于干沉降(东亚沙尘)也得到了类似的结果。在高气溶胶浓度情况下, 浮游植物的变化明显, 细胞生理条件明显改善, Chl *a* 和碳生物量积累显著增加。同时, 在较低的气溶胶负荷下, 浮游植物的组成变化不明显, 而且 Chl *a* 浓度和浮游植物生物量的累积亦不明显, 这在中度寡营养的南海水体中尤为显著, 可能表明气溶胶中生物有益营养物质对浮游植物生长的刺激被生物量损失的增加所抵消, 这可能是摄食死亡率增加导致的。同时, 与短暂的大气输入事件(如湿沉降)相比, 持续稳定的大气沉降作用更为明显(Guo et al, 2012)。

由于需要在还原酶的帮助下才可以间接利用水体中的 $\text{NO}_3\text{-N}$, 浮游微藻更倾向于直接吸收水体中的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 进行新陈代谢。由于甲藻利用 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的能力强于 $\text{NO}_3\text{-N}$ 。因此, 当环境中存在 $\text{NH}_4\text{-N}$ 时, 甲藻会优先利用 $\text{NH}_4\text{-N}$ 作为 N 源; 而且, 相比硅藻, 甲藻在黑暗环境中吸收 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的能力更强。相反, 硅藻相对甲藻具有更强的吸收 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的能力, 因而硅藻的生长与 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的浓度密切相关(Zhu et al, 2016)。南海不同海域干湿沉降中 $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的相对比例存在差异,

可能会对相应海域的浮游植物优势种和群落结构组成产生一定影响。此外, 大气沉降会促使南海浮游植物优势种向硅藻转变, 降低热带海洋系统的生态多样性(Zhou et al, 2018b), 并会对南海的浮游细菌群落的丰度和结构产生影响(Guo et al, 2013)。

除了提供营养元素, 大气沉降也向海洋输入大量的微量元素, 其中重金属元素的沉降则可能抑制浮游藻类的生长。在南海北部的船基围隔培养实验表明, 添加的灰霾颗粒中高浓度的人为源重金属元素对后期聚球藻和超微型真核浮游植物的生长产生了明显的抑制作用, 造成其细胞丰度和碳生物量降低, 且这一抑制作用具有选择性, 对原绿球藻则不具有抑制效应(牟英春等, 2018)。最新研究发现, 无论浮游植物群落中先前的营养盐限制类型如何, 气溶胶和雨水的添加都会显著提高微型浮游植物中较大粒径细胞的比例(Zhou et al, 2021)。大气沉降的重金属元素对琼东上升流区域浮游植物群落的抑制作用显著, 可能的原因为上升流带来的次表层浮游群落对重金属元素生理毒性耐受力较差。进一步研究发现, 原绿球藻的生长均受到添加物的抑制, 而对于其他超微型浮游生物却同时存在正负两方面的影响(Zhou et al, 2021)。添加气溶胶和雨水会刺激受 P 限制的聚球藻的生长, 而受 N 限制的聚球藻的生长则受到抑制(Zhou et al, 2021)。在珠江口羽流锋面, 环境因子的不同导致浮游植物群落呈现明显的空间差异, 大气沉降物的添加显著促进了锋面系统超微型真核浮游植物与锋面滨侧聚球藻的生长, 却抑制了锋面区域以及锋面海侧聚球藻和原绿球藻的生长(周卫文等, 2020)。上述结果共同表明, 南海浮游植物对大气沉降的响应受气溶胶和降水中营养盐的施肥效应以及微量元素生理毒性作用的共同影响。同时, 气溶胶中存在的其他成分以及这些成分之间未知的协同作用也可能导致毒性效应(Paytan et al, 2009)。如沉降至海洋环境的微塑料可能对海洋生物产生毒理学效应; 微塑料富集有机污染物和重金属后还可以带来复合污染, 这将会对海洋生物产生更复杂的影响(徐向荣等, 2018)。此外, 初始营养条件对浮游植物响应大气沉降过程也具有显著影响, 即在低营养水平下生存的浮游植物对外部营养成分输入响应强度要显著高于营养充足的浮游植物类群(Teixeira et al, 2018)。因此, 大气沉降对海洋生态系统的影响以及浮游植物类群对大气沉降输入的响应过程受控于多种复杂因素, 这在很大程度上取决于海域的水文和初始营养条件、现有条件下生存的浮游植物类群、大气

沉降模式、来源以及大气沉降输入的营养物质和有害成分的组成和比例(宋金明等, 2022)。综上, 大气沉降中的化学成分结构(N/P、 $\text{NH}_4\text{-N}/\text{NO}_3\text{-N}$ 、营养盐与有害成分的相对含量)以及各类成分之间的协同/拮抗作用会刺激/抑制浮游植物优势种的生长和丰度, 对南海浮游植物群落结构和粒径结构的时空变化产生调控作用。因此, 未来在南海大气沉降生态效应研究中应尤为注重气溶胶的来源及其中化学成分的差异化和海区初始营养条件对不同浮游藻类和细菌群落的影响机制, 从而更精准地解析大气物质干湿沉降对南海生态系统的影响以及浮游生物对大气沉降物质的响应。

除此之外, 大气 N 沉降的增长也会加剧包括南海在内的中国近海的低氧状态(Yau et al, 2020)。已有研究表明, 除大气沉降输入的营养元素外, 夏季湿沉降 DOC 中的生物可利用性部分在好氧条件下的分解过程会使得近岸海域表层海水的溶氧浓度降低 $5.3\sim 8.5\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{month}^{-1}$, 因而大气 DOC 的沉降对夏季近岸海水的脱氧过程有一定贡献(Xie et al, 2022b)。同时, 海水酸化既可以通过吸收大气中的 CO_2 , 也可以通过大气中硫、氮氧化物和氨的沉降来诱导, 因此大气生源要素沉降也可能在一定程度上促进近海的酸化(Hagens et al, 2014)。由于大气沉降尤其是降水中的 DOC 具有较高的生物可利用性, 加之南海北部海域如大亚湾大气降水 DOC 的湿沉降通量在全球处于较高水平(Wu et al, 2022), 因此降水中的大量溶解有机物沉降至海洋后的降解过程产生的 CO_2 亦可能会对海水的酸化产生一定的贡献, 对此亟待开展研究。大尺度范围的东亚气溶胶沉降导致的浮游植物群落结构和生理变化都可能引发垂直方向上的碳排放上升和 CO_2 分压的下降, 从而最终改变南海的碳收支(Guo et al, 2012)。综上, 大气沉降会对南海生态系统动力学和生物地球化学循环过程产生多方面、深层次的重要影响。

6 总结和展望

作为世界最大的陆架边缘海之一, 加之显著的寡营养特征, 南海的大气沉降研究对科学认识元素的海洋生物地球化学循环及大气沉降对海洋生态系统的影响意义重大。然而, 受限于采样难度和频率, 对南海尤其是南海中南部海域的大气沉降过程和通量的认识相比我国黄海、东海还很不充分。南海的大气颗粒物浓度与我国东部近海相比较低, 且南海基本没有受到酸雨的影响。南海北部海域的碳质气溶胶深受来自周边区域如中国南方和中南半岛人为活动排放以及生物质

燃烧的影响, 大致呈现秋、冬季高, 春、夏季低的分布趋势。南海不同海域气溶胶和降水中的营养盐均以 N 占绝对主导地位, P 和 Si 的比例极低, 但气溶胶和降水中各形态 N 的占比存在较大差异, 可能与调查海区及调查时间不同有关。大气营养物质的干沉降通量一般在春、冬季较高, 夏、秋季较低, 而湿沉降通量与之相反, 表明干湿沉降通量主要受控于降水量的季节性分配; 同时周边区域各类排放源的排放强度、气象条件以及气团的远距离传输也会对其产生重要影响。近十几年来, 南海周边国家和地区经济社会的迅速发展和人类活动的增强是导致气溶胶和雨水中主要 N 成分浓度上升的重要因素。南海北部海域气溶胶和降水以及干湿沉降中地壳源和海洋源微痕量元素的水平较高, 而多数人为源元素的浓度和干湿沉降通量较低。气溶胶中溶解度较高(> 30%)的微痕量元素主要集中在典型人为源元素, 而地壳源元素的溶解度普遍较低。此外, 南海西北部海域秋季大气微塑料输入量超过河流输入, 成为这一海域微塑料的主要输入源。大气沉降作为生物地球化学循环过程的重要一环, 已成为南海生源物质外源输入的重要方式, 会对南海表层海水的营养盐结构、初级生产力、浮游生物和细菌群落结构、粒径结构等造成影响, 而其中的有害成分如重金属和微塑料等则在一定程度上会对浮游生物产生毒性效应, 且不同生物对其的响应存在差异, 主要取决于海域的水文和初始营养条件、浮游植物类群、大气成分来源以及大气沉降输入的营养物质和有害成分的组成和比例等。除此之外, 大气生源要素的沉降还可导致/加剧南海水体的缺氧和酸化, 有机物沉降入海后的降解也可能会对近岸水体的脱氧和酸化产生一定影响, 而目前对此的认识还极为有限, 亟待开展更深入的研究。

整体而言, 目前的研究已使科学家对南海各类大气成分的干湿沉降有了初步认识, 但对南海中南部海域大气沉降的认识还极为肤浅, 还需在研究的深度和广度上持续发力。今后的研究重点应包括有机态营养成分在内的大气各类成分沉降通量的精确测定、微痕量金属元素的生物有效性及其控制因素解析等。同

时, 应利用航次加密或卫星遥感数据对包括南海中南部海域在内的整个南海海区开展常态化大气沉降监测, 从整体上系统认识和深入理解南海的大气沉降过程及其在元素的海洋生物地球化学循环过程中的作用。未来, 在东亚—东南亚—西北太平洋区域经济社会协同发展对化石能源消耗的增长和气候变化导致的森林大火频发以及秸秆焚烧等导致大气人为活性氮排放仍在持续增长的背景下, 陆地人为源或自然源气溶胶远距离传输至南海的量还将持续增加。因此, 下一步应持续加强南海大气不同成分, 尤其是有機态营养物质、溶解态微痕量元素和不同种类新污染物如微塑料、持久性有机污染物、抗生素等的沉降通量、溯源以及沉降入海的复合生态效应研究, 以明确大气沉降对这一寡营养海区生态系统的影响和调控机制。长期监测并制定相关评价标准是减少经由大气进入海洋的微塑料数量的可行策略。鉴于微塑料在大气和海洋中的复杂输运过程, 有必要根据微塑料的特点建立水平和沉积输运模型。总体来看, 由于陆源气溶胶成分的复杂性、海区初始营养条件的差异以及海洋浮游生物群落之间复杂的相互作用, 使得大气沉降对海洋生态系统的影响以及海洋浮游生物对大气沉降过程的响应在不同区域、不同时间存在较大差异。浮游植物生物量、群落结构和粒径结构的变化取决于多种复杂因素, 包括气溶胶的来源和组成、沉降速率和沉降模式(单脉冲式输入或连续输入)以及气溶胶沉降区域的水文特征和营养条件等。深入解析大气沉降对海洋初级生产过程的复杂作用机制及浮游植物对大气营养物质和有害物质共同作用的响应机制, 需要借助现场观测、卫星遥感、实验生态学、分子生物学和数值模式等的多种实验技术手段集成, 开展多学科交叉研究和验证, 不仅要宏观上进行定性判定, 更需要从微观的分子水平上认识大气沉降作用下的海洋浮游植物光合作用、呼吸作用以及代谢过程的变化。目前, 对这一重大科学问题的研究才刚起步。对南海生态系统而言, 大气沉降的影响机理及海洋浮游生物对大气沉降的响应机制研究仍是当前亟待突破瓶颈的重大前沿科学问题。

参考文献 References

陈法锦, 陈淳青, 周凤霞, 等, 2017. 湛江湾大气湿沉降中营养盐的研究[J]. 中国环境科学, 37(6): 2055–2063. CHEN FAJIN, CHEN CHUNQING, ZHOU FENGXIA, et al, 2017. Nutrients in atmospheric wet deposition in the Zhanjiang Bay[J]. China Environmental Science, 37(6): 2055–2063 (in Chinese with English abstract).

陈法锦, 劳齐斌, 李志阳, 等, 2018a. 近 15 年北部湾西部近岸大气湿沉降中无机氮的研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 37(1): 69–74. CHEN FAJIN, LAO QIBIN, LI ZHIYANG, et al, 2018a. Inorganic nitrogen of the atmospheric wet deposition in the western coast of the Beibu Gulf in recent 15 year[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry,

- 37(1): 69–74 (in Chinese with English abstract).
- 陈法锦, 孟亚飞, 劳齐斌, 等, 2018b. 2003-2014 年珠江口香洲大气无机氮湿沉降变化研究[J]. 广东海洋大学学报, 38(1): 54–62. CHEN FAJIN, MENG YAFEI, LAO QIBIN, et al, 2018b. Deposition of atmospheric wet inorganic nitrogenous compounds in the Xiangzhou of Pearl River Estuary from 2003 to 2014[J]. Journal of Guangdong Ocean University, 38(1): 54–62 (in Chinese with English abstract).
- 陈瑾, 刘思言, 邓鉴峰, 等, 2014a. 惠州大亚湾大气湿沉降中氮营养盐变化特征的研究[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 46(4): 70–75. CHEN JIN, LIU SIYAN, DENG JIANFENG, et al, 2014a. Wet deposition of nitrogen in Daya Bay Huizhou[J]. Journal of South China Normal University (Natural Science Edition), 46(4): 70–75. (in Chinese with English abstract).
- 陈瑾, 卢平, 陈中颖, 等, 2014b. 惠州大亚湾春夏季大气氮磷沉降的研究[J]. 热带海洋学报, 33(2): 109–114. CHEN JIN, LU PING, CHEN ZHONGYING, et al, 2014b. Atmospheric deposition of nitrogen and phosphorus at Daya Bay in Huizhou during spring and summer[J]. Journal of Tropical Oceanography, 33(2): 109–114 (in Chinese with English abstract).
- 陈中颖, 李开明, 林文实, 等, 2010. 珠江口大气氮磷干湿沉降通量及其污染特征[J]. 环境污染与防治, 32(11): 53–57. CHEN ZHONGYING, LI KAIMING, LIN WENSHI, et al, 2010. Atmospheric dry and wet deposition of nitrogen and phosphorus in the Pearl River Estuary[J]. Environmental Pollution & Control, 32(11): 53–57 (in Chinese with English abstract).
- 邓银银, 2014. 基于卫星数据的中国近海氮沉降通量估算研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 1–65. DENG YINYIN, 2014. A study of estimating the atmospheric deposition of nitrogen to coastal water of China based on the satellite data[D]. Qingdao: Ocean University of China: 1–65 (in Chinese with English abstract).
- 丁晓君, 代威力, 龙爱民, 等, 2022. 南海气溶胶中溶解性无机磷的空间和季节分布特征[J]. 环境化学, 41(7): 2347–2355. DING XIAOJUN, DAI WEILI, LONG AIMIN, et al, 2022. Spatial and seasonal distribution characteristics of dissolved inorganic phosphate of atmospheric aerosols over the South China Sea[J]. Environmental Chemistry, 41(7): 2347–2355 (in Chinese with English abstract).
- 樊敏玲, 王雪梅, 王茜, 等, 2010. 珠江口横门大气氮、磷干湿沉降的初步研究[J]. 热带海洋学报, 29(1): 51–56. FAN MINLING, WANG XUEMEI, WANG QIAN, et al, 2010. Atmospheric deposition of nitrogen and phosphorus into the Hengmen of Pearl River Estuary[J]. Journal of Tropical Oceanography, 29(1): 51–56 (in Chinese with English abstract).
- 蒋冰艳, 何龙, 陈德华, 等, 2018. 深圳近海区域降水中重金属湿沉降通量及源解析[J]. 环境化学, 37(7): 1460–1473. JIANG BINGYAN, HE LONG, CHEN DEHUA, et al, 2018. Wet deposition flux and sources of heavy metals in precipitation in the coastal area of Shenzhen[J]. Environmental Chemistry, 37(7): 1460–1473 (in Chinese with English abstract).
- 劳齐斌, 朱庆梅, 周欣, 等, 2018. 南海东部大气湿沉降中无机氮的研究[J]. 地球与环境, 46(1): 33–42. LAO QIBIN, ZHU QINGMEI, ZHOU XIN, et al, 2018. Inorganic nitrogen in atmospheric wet deposition in Eastern South China Sea[J]. Earth and Environment, 46(1): 33–42 (in Chinese with English abstract).
- 林久人, 祁建华, 谢丹丹, 等, 2017. 海洋降水中无机离子浓度及湿沉降通量——中国海及西北太平洋降水的研究[J]. 中国环境科学, 37(5): 1706–1715. LIN JIUREN, QI JIANHUA, XIE DANDAN, et al, 2017. The concentrations and wet depositions fluxes of inorganic ions in oceanic precipitation—Study on precipitation over the China Sea and Northwest Pacific Ocean[J]. China Environmental Science, 37(5): 1706–1715 (in Chinese with English abstract).
- 牟英春, 褚强, 张潮, 等, 2018. 南海浮游植物对沙尘和灰霾添加的响应[J]. 中国环境科学, 38(9): 3512–3523. MU YINGCHUN, CHU QIANG, ZHANG CHAO, et al, 2018. Responses of phytoplankton to dust and haze particle additions in the South China Sea[J]. China Environmental Science, 38(9): 3512–3523 (in Chinese with English abstract).
- 石金辉, 2011. 中国近海大气沉降中氮组分的分布特征及对春季水华事件的影响分析[D]. 青岛: 中国海洋大学, 1–131. SHI JINHUI, 2011. Atmospheric deposition of nitrogen species over the China Sea and its impact on a spring bloom[D]. Qingdao: Ocean University of China: 1–131 (in Chinese with English abstract).
- 宋金明, 段丽琴, 2017. 渤海东海微/痕量元素的环境生物地球化学[M]. 北京: 科学出版社: 1–463. SONG JINMING, DUAN LIQIN, 2017. Environmental biogeochemistry of micro/trace elements in the Bohai, Yellow and East China Seas[M]. Beijing: Science Press: 1–463 (in Chinese with English abstract).
- 宋金明, 李学刚, 袁华茂, 等, 2019. 渤海东海生源要素的生物地球化学[M]. 北京: 科学出版社: 1–870. SONG JINMING, LI XUEGANG, YUAN HUAMAO, et al, 2019. Biogeochemistry of biogenic elements in the Bohai, Yellow and East China Seas[M]. Beijing: Science Press: 1–870 (in Chinese with English abstract).
- 宋金明, 李学刚, 袁华茂, 等, 2020. 海洋生物地球化学[M]. 北京: 科学出版社: 1–690. SONG JINMING, LI XUEGANG, YUAN HUAMAO, et al, 2020. Marine Biogeochemistry[M]. Beijing: Science Press: 1–690 (in Chinese with English abstract).
- 宋金明, 王启栋, 2021. 近 40 年来对南海化学海洋学研究的新认知[J]. 热带海洋学报, 40(3): 15–24. SONG JINMING, WANG QIDONG, 2021. New understanding about Chemical Oceanography in the South China Sea since 1980[J]. Journal of Tropical Oceanography, 40(3): 15–24 (in Chinese with English abstract).
- 宋金明, 邢建伟, 2022. 大气干湿沉降及其对海洋生态环境的影响[M]//李乃胜, 宋金明, 经略海洋, 189–205, SONG JINMING, XING JIANWEI, 2021. Beijing: 海洋出版社: 2022. Atmospheric dry and wet deposition and its effect on marine

- ecological environment[M]// LI NAISHENG, SONG JINMING, 2022. *Steering the Ocean* (2021). Beijing: Science Press: 189–205 (in Chinese).
- 田媛, 涂晨, 周倩, 等, 2020. 环渤海海岸大气微塑料污染时空分布特征与表面形貌[J]. *环境科学学报*, 40(4): 1401–1409.
- TIAN YUAN, TU CHEN, ZHOU QIAN, et al, 2020. The temporal and spatial distribution and surface morphology of atmospheric microplastics around the Bohai Sea[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 40(4): 1401–1409 (in Chinese with English abstract).
- 王国祯, 刘偲嘉, 于兴娜, 2021. 珠海市降水化学与沉降特征[J]. *环境科学研究*, 34(7): 1612–1620.
- WANG GUOZHEN, LIU SIJIA, YU XINGNA, 2021. Characteristics of precipitation chemistry and wet deposition in Zhuhai, China[J]. *Research of Environmental Sciences*, 34(7): 1612–1620 (in Chinese with English abstract).
- 王梦梦, 原梦云, 苏德纯, 2017. 我国大气重金属干湿沉降特征及时空变化规律[J]. *中国环境科学*, 37(11): 4085–4096.
- WANG MENG MENG, YUAN MENG YUN, SU DE CHUN, 2017. Characteristics and spatial-temporal variation of heavy metals in atmospheric dry and wet deposition of China[J]. *China Environmental Science*, 37(11): 4085–4096 (in Chinese with English abstract).
- 王茜, 王雪梅, 钟流举, 等, 2009. 珠江口无机氮湿沉降规律及大气输送的研究[J]. *环境科学学报*, 29(6): 1156–1163.
- WANG QIAN, WANG XUE MEI, ZHONG LIU JU, et al, 2009. Wet deposition of inorganic nitrogen and atmospheric transport at the estuary of the Pearl River[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 29(6): 1156–1163 (in Chinese with English abstract).
- 王少锋, 冯新斌, 仇广乐, 等, 2006. 大气汞的自然来源研究进展[J]. *地球与环境*, 34(2): 1–11.
- WANG SHAO FENG, FENG XIN BIN, QIU GUANGLE, et al, 2006. Progress in research on natural sources of atmospheric Hg[J]. *Earth and Environment*, 34(2): 1–11 (in Chinese with English abstract).
- 王欣睿, 刘梦南, 董燕红, 等, 2014. 珠江口海域气溶胶中重金属含量的时间变化特征及入海通量初步估算[J]. *应用海洋学学报*, 33(1): 133–139.
- WANG XIN RUI, LIU MENG NAN, DONG YAN HONG, et al, 2014. Characteristics of heavy metal concentration and estimation of fluxes to sea in aerosol of the Pearl River Estuary[J]. *Journal of Applied Oceanography*, 33(1): 133–139 (in Chinese with English abstract).
- 王赞红, 王保民, 崔鹏飞, 等, 2011. 渤海近海大气颗粒物金属元素的人海通量[J]. *海洋环境科学*, 30(1): 86–89.
- WANG ZAN HONG, WANG BA OMIN, CUI PENG FEI, et al, 2011. Input fluxes of metal elements in atmospheric particulate in Bohai coastal waters[J]. *Marine Environmental Science*, 30(1): 86–89 (in Chinese with English abstract).
- 吴兑, 1990. 西沙群岛旱季小阵雨的酸度及化学成分[J]. *气象*, 16(9): 18–22.
- WU DUI, 1990. The acidity and chemical composition of showery rain over Xisha Islands in dry season[J]. *Meteorological Monthly*, 16(9): 18–22 (in Chinese with English abstract).
- 吴兑, 1995. 南海北部大气气溶胶水溶性成分谱分布特征[J]. *大气科学*, 19(5): 615–622.
- WU DUI, 1995. The distribution characteristics of water-soluble composition of atmospheric aerosol over North of the South China Sea[J]. *Scientia Atmospherica Sinica*, 9(5): 615–622 (in Chinese with English abstract).
- 吴兑, 项培英, 常业谛, 等, 1989. 西沙永兴岛降水的酸度及其化学组成[J]. *气象学报*, 47(3): 381–384.
- WU DUI, XIANG PEI YING, CHANG YE DI, et al, 1989. The acidity and chemical composition of precipitation over Yongxing (Xisha Islands) in May, 1987[J]. *Acta Meteorologica Sinica*, 47(3): 381–384 (in Chinese with English abstract).
- 吴俊晖, 劳齐斌, 曾珍, 等, 2021. 珠江口湿沉降化学特征及其变化趋势[J]. *广东海洋大学学报*, 41(3): 60–66.
- WU JUN HUI, LAO QI BIN, ZENG ZHEN, et al, 2021. Chemical characteristics and variation trend of wet deposition in the Pearl River Estuary[J]. *Journal of Guangdong Ocean University*, 41(3): 60–66 (in Chinese with English abstract).
- 肖红伟, 龙爱民, 谢露华, 等, 2014. 中国南海大气降水化学特征[J]. *环境科学*, 35(2): 475–480.
- XIAO HONG WEI, LONG AIMIN, XIE LU HUA, et al, 2014. Chemical characteristics of precipitation in South China Sea[J]. *Environmental Science*, 35(2): 475–480 (in Chinese with English abstract).
- 肖红伟, 肖化云, 张忠义, 等, 2016. 西沙永兴岛大气降水化学特征及来源分析[J]. *中国环境科学*, 36(11): 3237–3244.
- XIAO HONG WEI, XIAO HUAYUN, ZHANG ZHONGYI, et al, 2016. Chemical characteristics and source apportionment of atmospheric precipitation in Yongxing Island[J]. *China Environmental Science*, 36(11): 3237–3244 (in Chinese with English abstract).
- 邢建伟, 宋金明, 袁华茂, 等, 2017. 胶州湾生源要素的大气沉降及其生态效应研究进展[J]. *应用生态学报*, 28(1): 353–366.
- XING JIAN WEI, SONG JIN MING, YUAN HUAMA O, et al, 2017. Atmospheric depositions of biogenic elements and their ecological effects on marine ecosystem of Jiaozhou Bay: A review[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 28(1): 353–366 (in Chinese with English abstract).
- 邢建伟, 宋金明, 袁华茂, 等, 2020. 胶州湾大气活性硅酸盐干沉降特征及其生态效应[J]. *生态学报*, 40(9): 3096–3104.
- XING JIAN WEI, SONG JIN MING, YUAN HUAMA O, et al, 2020. Dry deposition characteristics of atmospheric reactive silicate at Jiaozhou Bay and its potential ecological effects on marine ecosystem[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 40(9): 3096–3104 (in Chinese with English abstract).
- 徐玲玲, 赵金平, 徐亚, 等, 2011. 大气汞的来源及其浓度分布特征研究进展[J]. *环境污染与防治*, 33(11): 82–88, 92.
- XU LING LING, ZHAO JIN PING, XU YA, et al, 2011. Progress in research on sources and distribution of atmospheric mercury[J]. *Environmental Pollution & Control*, 33(11): 82–88, 92 (in Chinese with English abstract).
- 徐向荣, 孙承君, 季荣, 等, 2018. 加强海洋微塑料的生态和健康危害研究提升风险管控能力[J]. *中国科学院院刊*, 33(10):

- 1003–1011. XU XIANGRONG, SUN CHENGJUN, JI RONG, et al, 2018. Strengthening ecological and health hazards study of marine microplastics and promoting risk regulatory and control capacities[J]. *Bulletin of Chinese Academy of Sciences*, 33(10): 1003–1011 (in Chinese with English abstract).
- 杨一超, 薛金林, 任景玲, 等, 2020. 夏季南海气溶胶微量元素浓度、溶解度及干沉降通量[J]. *环境科学学报*, 40(7): 2365–2374. YANG YICHAO, XUE JINLIN, REN JINGLING, et al, 2020. Trace element concentrations, solubilities and dry deposition fluxes in aerosol samples collected in the South China Sea in summer[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 40(7): 2365–2374 (in Chinese with English abstract).
- 于丽敏, 祁建华, 孙娜娜, 等, 2007. 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*, 27(2): 319–325. YU LIMIN, QI JIANHUA, SUN NANA, et al, 2007. Study on inorganic nitrogen of aerosol in the Qingdao area and over the Yellow Sea and the South China Sea[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 27(2): 319–325 (in Chinese with English abstract).
- 周佳佳, 2015. 中国近海大气气溶胶中有机胺的浓度分布及来源[D]. 青岛: 中国海洋大学: 1–64. ZHOU JIAJIA, 2015. Concentration distribution and sources of amines in marine aerosol particles over China Sea[D]. Qingdao: Ocean University of China: 1–64 (in Chinese with English abstract).
- 周卫文, 李芊, 葛在名, 等, 2020. 珠江口羽流锋浮游植物群落对大气沉降的生态响应[J]. *热带海洋学报*, 39(4): 50–60. ZHOU WEIWEN, LI QIAN, GE ZAIMING, et al, 2020. Response of phytoplankton community to atmospheric deposition along Pearl River plume front[J]. *Journal of Tropical Oceanography*, 39(4): 50–60 (in Chinese with English abstract).
- ALLEN D, ALLEN S, ABBASI S, et al, 2022. Microplastics and nanoplastics in the marine-atmosphere environment[J]. *Nature Reviews Earth & Environment*, 3: 393–405.
- ALLEN S, ALLEN D, PHOENIX V R, et al, 2019. Atmospheric transport and deposition of microplastics in a remote mountain catchment[J]. *Nature Geoscience*, 12(5): 339–344.
- AVERY G B, WILLEY J D, KIEBER R J, et al, 2003. Flux and bioavailability of Cape Fear River and rainwater dissolved organic carbon to Long Bay, southeastern United States[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 17(2): 1042, doi: 10.1029/2002GB001964.
- BAKER J E, POSTER D L, CLARK C A, et al, 1997. Loadings of atmospheric trace elements and organic contaminants to the Chesapeake Bay[M] // BAKER J E. Atmospheric deposition of contaminants to the Great Lakes and coastal waters. Pensacola, FL: SETAC Press: 171–195.
- BAO HONGYAN, NIGGEMANN J, LUO LI, et al, 2017. Aerosols as a source of dissolved black carbon to the ocean[J]. *Nature Communications*, 8(1): 510, doi: 10.1038/s41467-017-00437-3.
- BAO HONGYAN, YI YUEYUAN, WANG CHAO, et al, 2018. Dissolved organic matter in coastal rainwater: Concentration, bioavailability and depositional flux to seawater in southeastern China[J]. *Marine Chemistry*, 205: 48–55.
- BARTOLI G, MIGON C, LOSNO R, 2005. Atmospheric input of dissolved inorganic phosphorus and silicon to the coastal northwestern Mediterranean Sea: Fluxes, variability and possible impact on phytoplankton dynamics[J]. *Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers*, 52(11): 2005–2016.
- CHEN YUH-LING LEE, CHEN HOUNG-YUNG, KARL D M, et al, 2004. Nitrogen modulates phytoplankton growth in spring in the South China Sea[J]. *Continental Shelf Research*, 24(4–5): 527–541.
- CHENG Z L, LAM K S, CHAN L Y, et al, 2000. Chemical characteristics of aerosols at coastal station in Hong Kong. I. Seasonal variation of major ions, halogens and mineral dusts between 1995 and 1996[J]. *Atmospheric Environment*, 34(17): 2771–2783.
- CUI DONG-YANG, WANG JIANG-TAO, TAN LI-JU, et al, 2016. Impact of atmospheric wet deposition on phytoplankton community structure in the South China Sea[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 173: 1–8.
- DING KE, HUANG XIN, DING AIJUN, et al, 2021a. Aerosol-boundary-layer-monsoon interactions amplify semi-direct effect of biomass smoke on low cloud formation in Southeast Asia[J]. *Nature Communications*, 12: 6416, doi: 10.1038/s41467-021-26728-4.
- DING XUE, QI JIANHUA, MENG XIANGBIN, 2019. Characteristics and sources of organic carbon in coastal and marine atmospheric particulates over East China[J]. *Atmospheric Research*, 228: 281–291.
- DING YONGCHENG, ZOU XINQING, WANG CHENGLONG, et al, 2021b. The abundance and characteristics of atmospheric microplastic deposition in the northwestern South China Sea in the fall[J]. *Atmospheric Environment*, 253: 118389.
- DU SHUHUAN, XIANG RONG, LIU JIANGUO, et al, 2020. The present-day atmospheric dust deposition process in the South China Sea[J]. *Atmospheric Environment*, 223: 117261.
- DUCE R A, LAROCHE J, ALTIERI K, et al, 2008. Impacts of atmospheric anthropogenic nitrogen on the open ocean[J]. *Science*, 320(5878): 893–897.
- DUCE R A, LISS P S, MERRILL J T, et al, 1991. The atmospheric input of trace species to the world ocean[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 5(3): 193–259.
- EVANGELIOU N, GRYPHE H, KLIMONT Z, et al, 2020. Atmospheric transport is a major pathway of microplastics to remote regions[J]. *Nature Communications*, 11(1): 3381, doi:10.1038/s41467-020-17201-9.
- FAN XINGJUAN, SONG JIANZHONG, PENG PINGAN, 2016. Temporal variations of the abundance and optical properties of water soluble Humic-Like Substances (HULIS) in PM_{2.5} at Guangzhou, China[J]. *Atmospheric Research*, 172–173: 8–

- 15.
- FU P Q, KAWAMURA K, CHEN J, et al, 2013. Organic molecular composition of marine aerosols over the Arctic Ocean in summer: contributions of primary emission and secondary aerosol formation[J]. *Biogeosciences*, 10(2): 653–667.
- FU XUEWU, FENG XINBIN, ZHANG GAN, et al, 2010. Mercury in the marine boundary layer and seawater of the South China Sea: Concentrations, sea/air flux, and implication for land outflow[J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 115(D6): D06303, doi:10.1029/2009JD012958.
- GENG XIAOFEI, MO YANGZHI, LI JUN, et al, 2020. Source apportionment of water-soluble brown carbon in aerosols over the northern South China Sea: Influence from land outflow, SOA formation and marine emission[J]. *Atmospheric Environment*, 229: 117484.
- GENG XIAOFEI, ZHONG GUANGCAI, LI JUN, et al, 2019. Molecular marker study of aerosols in the northern South China Sea: Impact of atmospheric outflow from the Indo-China Peninsula and South China[J]. *Atmospheric Environment*, 206: 225–236.
- GENG XIAOFEI, ZHONG GUANGCAI, LIU JUNWEN, et al, 2021. Year-round measurements of dissolved black carbon in coastal Southeast Asia aerosols: rethinking its atmospheric deposition in the ocean[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 126(18): e2021JD034590, doi: 10.1029/2021JD034590.
- GRABER E R, RUDICH Y, 2006. Atmospheric HULIS: How humic-like are they? A comprehensive and critical review[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(3): 729–753, doi:10.5194/acp-6-729-2006.
- GUO CUI, JING HONGMEI, KONG LIANGLIANG, et al, 2013. Effect of East Asian aerosol enrichment on microbial community composition in the South China Sea[J]. *Journal of Plankton Research*, 35(3): 485–503.
- GUO C, YU J, HO T Y, et al, 2012. Dynamics of phytoplankton community structure in the South China Sea in response to the East Asian aerosol input[J]. *Biogeosciences*, 9(4): 1519–1536.
- GUO LIN, CHEN YING, WANG FUJIANG, et al, 2014. Effects of Asian dust on the atmospheric input of trace elements to the East China Sea[J]. *Marine Chemistry*, 163: 19–27.
- HAGENS M, HUNTER K A, LISS P S, et al, 2014. Biogeochemical context impacts seawater pH changes resulting from atmospheric sulfur and nitrogen deposition[J]. *Geophysical Research Letters*, 41(3): 935–941.
- HSU S-C, TSAI F, LIN FEI-JAN, et al, 2013. A super Asian dust storm over the East and South China Seas: disproportionate dust deposition[J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 118(13): 7169–7181.
- HSU S-C, WONG G T F, GONG G C, et al, 2010. Sources, solubility, and dry deposition of aerosol trace elements over the East China Sea[J]. *Marine Chemistry*, 120(1–4): 116–127.
- IAVORIVSKA L, BOYER E W, DEWALLE D R, 2016. Atmospheric deposition of organic carbon via precipitation[J]. *Atmospheric Environment*, 146: 153–163.
- JIA YANLONG, YU GUIRUI, HE NIANPENG, et al, 2014. Spatial and decadal variations in inorganic nitrogen wet deposition in China induced by human activity[J]. *Scientific Reports*, 4, 3763.
- JURADO E, DACHS J, DUARTE C M, et al, 2008. Atmospheric deposition of organic and black carbon to the global oceans[J]. *Atmospheric Environment*, 42(34): 7931–7939.
- KIM T W, LEE K, DUCE R, et al, 2014. Impact of atmospheric nitrogen deposition on phytoplankton productivity in the South China Sea[J]. *Geophysical Research Letters*, 41(9): 3156–3162.
- LI CHANGJUN, WANG XIAOHUI, ZHU LIXIN, et al, 2022. Enhanced impacts evaluation of Typhoon Sinlaku (2020) on atmospheric microplastics in South China Sea during the East Asian Summer Monsoon[J]. *Science of The Total Environment*, 806: 150767.
- LI XIAOHUA, WANG XIAOWEI, LIU CHUANYU, et al, 2020. Traces of the 1997 Indonesian wildfires in the marine environment from a network of coral $\delta^{13}\text{C}$ records[J]. *Geophysical Research Letters*, 47(22): e2020GL090383, doi:10.1029/2020GL090383.
- LIN I I, CHEN JEN-PING, WONG G T F, et al, 2007. Aerosol input to the South China Sea: Results from the MODerate resolution imaging spectro-radiometer, the quick scatterometer, and the measurements of pollution in the troposphere sensor[J]. *Deep-Sea Research II*, 54(14–15): 1589–1601.
- LIN I I, WONG G T F, LIEN C C, et al, 2009. Aerosol impact on the South China Sea biogeochemistry: An early assessment from remote sensing[J]. *Geophysical Research Letters*, 36(17): L17605, doi:10.1029/2009GL037484.
- LIN YI-CHIU, CHEN JEN-PING, HO TUNG-YUAN, et al, 2015. Atmospheric iron deposition in the northwestern Pacific Ocean and its adjacent marginal seas: The importance of coal burning[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 29(2): 138–159, doi:10.1002/2013GB004795.
- LIU KAI, WANG XIAOHUI, SONG ZHANGYU, et al, 2020. Global inventory of atmospheric fibrous microplastics input into the ocean: An implication from the indoor origin[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 400: 123223, doi:10.1016/j.jhazmat.2020.123223.
- LIU KAI, WU TIANNING, WANG XIAOHUI, et al, 2019. Consistent Transport of Terrestrial Microplastics to the Ocean through Atmosphere[J]. *Environmental Science & Technology*, 53(18): 10612–10619.
- LIU SHAN, PAN YUN-FENG, LI HENG-XIANG, et al, 2022. Microplastic pollution in the surface seawater in Zhongsha Atoll, South China Sea[J]. *Science of The Total Environment*, 822: 153604.
- MACE K A, DUCE R, TINDALE N W, 2003. Organic nitrogen in rain and aerosol at Cape Grim, Tasmania, Australia[J]. *Journal*

- of Geophysical Research-Atmospheres, 108(D11): 4338, doi:10.1029/2002JD003051.
- MONTEITH D T, STODDARD J L, EVANS C D, et al, 2007. Dissolved organic carbon trends resulting from changes in atmospheric deposition chemistry[J]. *Nature*, 450: 537–541.
- PANTELAKI I, PAPATZELOU A, BALLA D, et al, 2018. Characterization of dissolved organic carbon in rainwater of an urban/coastal site in Mediterranean area[J]. *Science of The Total Environment*, 627: 1433–1441.
- PAYTAN A, MACKEY K R M, CHEN Y, et al, 2009. Toxicity of atmospheric aerosols on marine phytoplankton[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(12): 4601–4605.
- QI JIANHUA, YU YANG, YAO XIAOHONG, et al, 2020. Dry deposition fluxes of inorganic nitrogen and phosphorus in atmospheric aerosols over the Marginal Seas and Northwest Pacific[J]. *Atmospheric Research*, 245: 105076.
- REN HAOJIA, CHEN YI-CHI, WANG XINGCHEN T, et al, 2017. 21st-century rise in anthropogenic nitrogen deposition on a remote coral reef[J]. *Science*, 356(6339): 749–752.
- SANTOS P S M, SANTOS E B H, DUARTE A C, 2014. Dissolved organic and inorganic matter in bulk deposition of a coastal urban area: An integrated approach[J]. *Journal of Environmental Management*, 145: 71–78.
- SHEN CHUNYAN, ZHAO HUI, CHEN FAJIN, et al, 2020. The distribution of aerosols and their impacts on chlorophyll-a distribution in the South China Sea[J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 125(6): e2019JG005490, doi:10.1029/2019JG005490.
- SIMONEIT B R T, KOBAYASHI M, MOCHIDA M, et al, 2004. Composition and major sources of organic compounds of aerosol particulate matter sampled during the ACE-Asia campaign[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 109(D19): doi:10.1029/2004JD004598.
- SONG JINMING, 2009. Biogeochemical processes of biogenic elements in China Marginal Seas[M]. Berlin Heidelberg and Hangzhou: Springer-Verlag GmbH & Zhejiang University Press: 1–662.
- SONG JUNWEI, ZHAO YAN, ZHANG YINGYI, et al, 2018. Influence of biomass burning on atmospheric aerosols over the western South China Sea: Insights from ions, carbonaceous fractions and stable carbon isotope ratios[J]. *Environmental Pollution*, 242: 1800–1809.
- TEIXEIRA I G, ARBONES B, FROJAN M, et al, 2018. Response of phytoplankton to enhanced atmospheric and riverine nutrient inputs in a coastal upwelling embayment[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 210: 132–141.
- TURPIN B J, LIM H-J, 2001. Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: revisiting common assumptions for estimating organic mass[J]. *Aerosol Science and Technology*, 35(1): 602–610.
- WANG CHUNJIE, CI ZHIJIA, WANG ZHANGWEI, et al, 2016. Air-sea exchange of gaseous mercury in the East China Sea[J]. *Environmental Pollution*, 212: 535–543.
- WANG CHUNJIE, WANG ZHANGWEI, HUI FAN, et al, 2019. Speciated atmospheric mercury and sea-air exchange of gaseous mercury in the South China Sea[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(15): 10111–10127.
- WANG CHUNJIE, WANG ZHANGWEI, ZHANG XIAOSHAN, 2020. Characteristics of mercury speciation in seawater and emission flux of gaseous mercury in the Bohai Sea and Yellow Sea[J]. *Environmental Research*, 182, 109092.
- WANG LIN, QI JIANHUA, SHI JINHUI, et al, 2013. Source apportionment of particulate pollutants in the atmosphere over the Northern Yellow Sea[J]. *Atmospheric Environment*, 70: 425–434.
- WANG SHENG-HSIANG, HSU N C, TSAY S-C, et al, 2012. Can Asian dust trigger phytoplankton blooms in the oligotrophic northern South China Sea? [J]. *Geophysical Research Letters*, 39(5): L05811, doi:10.1029/2011GL050415.
- WU YUNCHAO, LI JINLONG, JIANG ZHIJIAN, et al, 2022. Shifting of dissolved organic matter components and sources in precipitation into an intensified anthropogenic influenced embayment: Interpretation from spectral characteristics and dual stable isotopes[J]. *Atmospheric Research*, 270: 106089.
- WU YUNCHAO, ZHANG JINGPING, LIU SONGLIN, et al, 2018a. Aerosol concentrations and atmospheric dry deposition fluxes of nutrients over Daya Bay, South China Sea[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 128: 106–114.
- WU YUNCHAO, ZHANG JINGPING, LIU SONGLIN, et al, 2018b. Nitrogen deposition in precipitation to a monsoon-affected eutrophic embayment: Fluxes, sources, and processes[J]. *Atmospheric Environment*, 182: 75–86.
- WU YUNCHAO, ZHANG JINGPING, NI ZHIXIN, et al, 2018c. Atmospheric deposition of trace elements to Daya Bay, South China Sea: Fluxes and sources[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 127: 672–683.
- XIAO HONGWEI, LUO LI, ZHU REN-GUO, et al, 2020. Enhanced primary production in the oligotrophic South China Sea related to Southeast Asian forest fires[J]. *Journal of Geophysical Research-Oceans*, 125(2): e2019JC015663, doi: 10.1029/2019JC015663.
- XIAO HONGWEI, XIAO HUYUN, LUO LI, et al, 2017. Atmospheric aerosol compositions over the South China Sea: temporal variability and source apportionment[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(4): 3199–3214.
- XIAO HONGWEI, XIE LUHUA, LONG AIMIN, et al, 2015. Use of isotopic compositions of nitrate in TSP to identify sources and chemistry in South China Sea[J]. *Atmospheric Environment*, 109: 70–78.
- XIE LEI, GAO XUELU, LIU YONGLIANG, et al, 2022a. Atmospheric dry deposition of water-soluble organic matter: An underestimated carbon source to the coastal waters in North China[J]. *Science of The Total Environment*, 818: 151772.
- XIE LEI, GAO XUELU, LIU YONGLIANG, et al, 2022b.

- Biogeochemical properties and fate of dissolved organic matter in wet deposition: Insights from a mariculture area in North Yellow Sea[J]. *Science of The Total Environment*, 844: 157130.
- XING JIANWEI, SONG JINMING, YUAN HUAMAO, et al, 2017a. Fluxes, seasonal patterns and sources of various nutrient species (nitrogen, phosphorus and silicon) in atmospheric wet deposition and their ecological effects on Jiaozhou Bay, North China[J]. *Science of The Total Environment*, 576: 617–627.
- XING JIANWEI, SONG JINMING, YUAN HUAMAO, et al, 2017b. Atmospheric wet deposition of dissolved trace elements to Jiaozhou Bay, North China: Fluxes, sources and potential effects on aquatic environments[J]. *Chemosphere*, 174: 428–436.
- XING JIANWEI, SONG JINMING, YUAN HUAMAO, et al, 2018. Water-soluble nitrogen and phosphorus in aerosols and dry deposition in Jiaozhou Bay, North China: Deposition velocities, origins and biogeochemical implications[J]. *Atmospheric Research*, 207: 90–99.
- XING JIANWEI, SONG JINMING, YUAN HUAMAO, et al, 2019. Atmospheric wet deposition of dissolved organic carbon to a typical anthropogenic-influenced semi-enclosed bay in the western Yellow Sea, China: Flux, sources and potential ecological environmental effects[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 182: 109371.
- XU WEIHAI, YAN WEN, ZHANG GAN, et al, 2014. Levels and distribution of heavy metals in atmospheric particular matters over the northern South China Sea[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 21: 8774–8781.
- YAN YU, FU PINGQING, JING BO, et al, 2017. Hygroscopic behavior of water-soluble matter in marine aerosols over the East China Sea[J]. *Science of The Total Environment*, 578: 307–316.
- YANG J Y T, HSU S C, DAI M H, et al, 2014. 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*, 11(7): 1833–1846.
- YAU Y Y, BAKER D M, THIBODEAU B, 2020. Quantifying the impact of anthropogenic atmospheric nitrogen deposition on the generation of hypoxia under future emission scenarios in Chinese coastal waters[J]. *Environmental Science & Technology*, 54(7): 3920–3928.
- ZHANG JING, ZHANG GUOSEN, LIU SUMEI, 2005. Dissolved silicate in coastal marine rainwaters: Comparison between the Yellow Sea and the East China Sea on the impact and potential link with primary production[J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 110(D16), doi:10.1029/2004JD005411.
- ZHANG RUIFENG, ZHU XUNCHI, YANG CHENGHAO, et al, 2019. Distribution of dissolved iron in the Pearl River (Zhujiang) Estuary and the northern continental slope of the South China Sea[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 167: 14–24.
- ZHANG XINGYING, ZHUANG GUOSHUN, GUO JINGHUA, et al, 2007. Characterization of aerosol over the Northern South China Sea during two cruises in 2003[J]. *Atmospheric Environment*, 41(36): 7821–7836.
- ZHANG YAN, YU QI, MA WEICHUN, et al, 2010. Atmospheric deposition of inorganic nitrogen to the eastern China seas and its implications to marine biogeochemistry[J]. *Journal of Geophysical Research*, 115(D7), doi:10.1029/2009JD012814.
- ZHAO RUOJIE, HAN BIN, LU BING, et al, 2015. Element composition and source apportionment of atmospheric aerosols over the China Sea[J]. *Atmospheric Pollution Research*, 6(2): 191–201.
- ZHAO YAN, ZHANG YINGYI, FU PINGQING, et al, 2016a. Non-polar organic compounds in marine aerosols over the northern South China Sea: Influence of continental outflow[J]. *Chemosphere*, 153: 332–339.
- ZHAO MENGFEI, QIAO TING, LI YULAN, et al, 2016b. Temporal variations and source apportionment of Hulis-C in PM_{2.5} in urban Shanghai[J]. *Science of The Total Environment*, 571: 18–26.
- ZHENG MEI, GUO ZHIGANG, FANG MING, et al, 2005. Dry and wet deposition of elements in Hong Kong[J]. *Marine Chemistry*, 97(1–2): 124–139.
- ZHENG MEI, HAGLER G S W, KE LIN, et al, 2006. Composition and sources of carbonaceous aerosols at three contrasting sites in Hong Kong[J]. *Journal of Geophysical Research*, 111(D20), doi:10.1029/2006JD007074.
- ZHOU WEIWEN, LI QIAN P, WU ZHENGCHAO, 2021. Coastal phytoplankton responses to atmospheric deposition during summer[J]. *Limnology and Oceanography*, 66(4): 1298–1315.
- ZHOU XUEMING, ZHANG LEIMING, TAN JIHUA, et al, 2018a. Characterization of humic-like substances in PM_{2.5} during biomass burning episodes on Weizhou Island, China[J]. *Atmospheric Environment*, 191: 258–266.
- ZHOU YUPING, HU BO, ZHAO WEIHONG, et al, 2018b. Effects of increasing nutrient disturbances on phytoplankton community structure and biodiversity in two tropical seas[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 135: 239–248.
- ZHU JIANXING, WANG QIUFENG, HE NIANPENG, et al, 2016. Imbalanced atmospheric nitrogen and phosphorus depositions in China: Implications for nutrient limitation[J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 121(6): 1605–1616.
- ZHU LI, CHEN YING, GUO LIN, et al, 2013. Estimate of dry deposition fluxes of nutrients over the East China Sea: The implication of aerosol ammonium to non-sea-salt sulfate ratio to nutrient deposition of coastal oceans[J]. *Atmospheric Environment*, 69: 131–138.