

东海大气湿沉降中营养盐的研究

朱玉梅, 刘素美*

(中国海洋大学海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 青岛 266100)

摘要: 2008 年 1 月 ~ 2009 年 12 月在舟山嵎泗群岛收集了 92 个雨水样品, 测定了 pH 值、采用分光光度法测定溶解态 NH_4^+ 、 $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ 、 PO_4^{3-} 和 SiO_3^{2-} 的含量, 探讨了大气湿沉降对东海低营养级生态系统的影响. 结果表明, 大气湿沉降中 85% 的样品 $\text{pH} < 5.0$, 对环境酸化有明显的影响. 雨水中 NH_4^+ 和 $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ 的浓度较高, 营养盐月平均浓度及降雨量随时间的变化较大. 营养盐湿沉降通量在 2 a 中均具有明显的季节变化. DIN 、 PO_4^{3-} 、 SiO_3^{2-} 的年沉降通量平均值分别为 52.05 、 0.08 、 $2.05 \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{a})^{-1}$. 大气湿沉降中 $\text{NO}_3^- / \text{NH}_4^+$ 值为 0.73 , $\text{N}:\text{P} = 684:1$, 与东海陆架区表层海水的 $\text{N}:\text{P}$ ($10 \sim 150$) 有明显的差别, 因此降水可能影响表层海水的营养盐结构、pH, 进而影响到浮游植物的生长, 甚至会引发赤潮.

关键词: 大气湿沉降; 东海; 营养盐; 生态系统

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)09-2724-08

Nutrients in Atmospheric Wet Deposition in the East China Sea

ZHU Yu-mei, LIU Su-mei

(Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: 92 rainwater samples were collected at Shengsi Archipelago from January 2008 to December 2009. The pH and the concentrations of nutrients (NH_4^+ , $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$, PO_4^{3-} , SiO_3^{2-}) were analyzed using spectrophotometry to understand the impacts of the atmospheric wet deposition on the ecosystem of the East China Sea. The results showed that the pH of 85% samples were less than 5.0, and had significant effect on the environment. There were significant differences among monthly average concentrations of nutrients and rainfall and seasonal average wet deposition of nutrients in investigation periods. The annual average wet deposition flux was $52.05 \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ for DIN, $0.08 \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ for PO_4^{3-} , $2.05 \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ for SiO_3^{2-} . The average molar ratios of $\text{NO}_3^- / \text{NH}_4^+$ is 0.73, N:P ratio is 684:1, indicating that nutrients composition in rainwater was different from seawater of the East China Sea Shelf (10-150). The wet deposition may change the nutrients structure, pH and lead to change the phytoplankton production in the surface seawater of the East China Sea, even lead to the red tide.

Key words: wet deposition; East China Sea; nutrient; ecosystem

大气沉降是陆源污染物和营养元素输送到海洋中的重要途径之一. 酸雨是目前世界面临的主要环境问题之一, 它不仅对植物、土壤、水体、建筑物造成破坏, 而且严重威胁着人类的健康^[1]. 我国是继欧洲和北美之后的世界三大酸雨区之一^[2]. 东海是与大陆架毗邻的边缘海, 受人类活动的影响比较大, 酸雨的成因也比较复杂.

据估算, 人类活动产生的人为活性氮(化学合成氮、化石燃料燃烧形成的 NO_x 和生物固定的氮) 约为 $140 \text{ Tg} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[3], 这些人为活性氮的 55% ~ 60% 又以 NH_3 和 NO_x 的形式返回到大气中, 排放到大气中的氮 70% ~ 80% 又通过大气干湿沉降的形式返回到陆地和水体^[4-7]. 因此, 与河流输入一样, 大气沉降在营养元素生物地球化学循环中扮演着重要的作用. 从全球尺度来看, 大气 N 输入通常等于或大于河流向海洋的输入^[8,9], 对美国东海岸 10 个河口的研究显示, 大气沉降占总氮输入量的 15% ~

42%^[10]. 波的尼亚海区, 来自大气的 N 年沉降量为 $60\,000 \text{ t}$, 占该海区总输入量的 54%^[11]. Kang 等^[12] 研究表明, 每年大气氮沉降给日本海带来 10% 的新生产力, 而在夏秋季可达到 25%. Krom 等^[13] 对地中海营养盐输入量进行研究显示, 61% 的 N 及 28% 的 P 来自大气的沉降. 在地中海东部, 大气磷沉降估算为 $0.19 \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{a})^{-1}$, 可以支持高达 38% 的新生产力^[14]; 而地中海西北部仅通过大气湿沉降到海水中的无机磷就已超出了浮游植物生长的所需^[15]. 杨龙元等^[16] 对我国太湖的研究表明, 大气沉降中的 N 和 P 的输入量分别是河流输入量的 48.8% 和 46.2%. 岩石风化和土壤流失, 使硅溶解

收稿日期: 2010-12-01; 修订日期: 2011-04-06

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (2011CB409802); 国家自然科学基金项目 (40925017)

作者简介: 朱玉梅 (1986 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为海洋生物地球化学, E-mail: zhuyumei_4@126.com

* 通讯联系人, E-mail: Sumeiliu@ouc.edu.cn

于水并随陆地径流输入到河口和海洋中,是海洋中硅的主要来源,而大气沉降对陆源 Si 向海洋输入的贡献相对较小^[17-19].

东海是我国近海典型的赤潮高发区,大气营养盐湿沉降有可能是它的一个诱发因子.本研究于2008年及2009年在东海嵊泗群岛采集了雨水样品,测定了 pH 值及其营养元素 (NH_4^+ 、 $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ 、 PO_4^{3-} 、 SiO_3^{2-}) 的含量,通过降水中营养盐浓度变化特点、营养盐湿沉降通量,探讨大气湿沉降对东海生态系统的影响,对于研究大气营养盐湿沉降对我国近海海域的影响具有重要的意义.

1 材料与方 法

1.1 采样时间、地点和方法

于2008年1月~2009年12月,在舟山嵊泗群岛采集了92个雨水样品.采样点的地理位置如图1所示.在实验室内将采雨器、聚乙烯瓶用1:5的HCl浸泡3d,然后用去离子水冲洗,再用 Milli-Q 水清洗干净,用塑料袋包好.在样品采集点固定好采雨器支架(距地面1.5m高),平时用塑料袋扎好口,只在降水之前打开,结束后立即取回.若降雨量 ≤ 0.5 mm,则丢弃;降雨量 > 0.5 mm,则倒入聚乙烯瓶中,根据样品的体积加入0.4%的氯仿,拧好瓶盖,混合均匀后常温保存.同时记录好有关的气象数据.

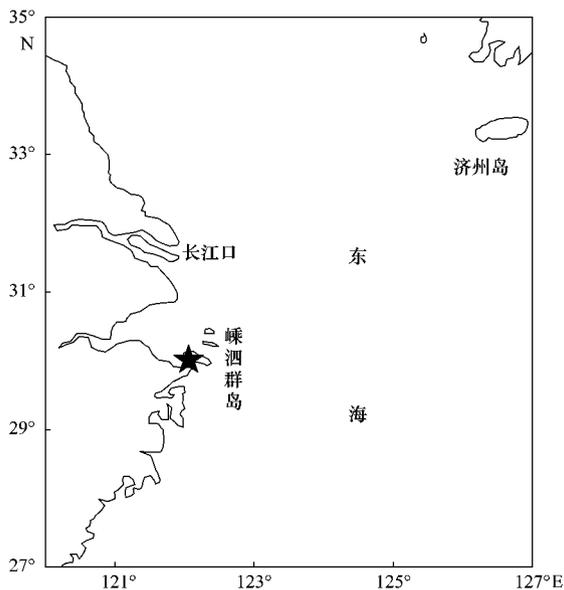


图1 采样地点示意
Fig. 1 Location of sampling site

1.2 样品的分析

将样品取回实验室后,先测定雨水的 pH 值,再

用 $0.45 \mu\text{m}$ 的醋酸纤维滤膜(使用前先在 $\text{pH} = 2$ 的 HCl 中浸泡 24 h,再用 Milli-Q 水冲洗至中性,在 $40 \sim 45^\circ\text{C}$ 烘干,称重)过滤,用荷兰 SKALAR SAN^{plus} 营养盐自动分析仪测定了 NH_4^+ 、 $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ 、 PO_4^{3-} 、 SiO_3^{2-} 的含量.

2 结果与讨论

2.1 降雨量和 pH 值

于2008年1月~2009年12月在舟山嵊泗群岛共收集到的总降雨量为1902.5 mm,春季(3~5月)为356 mm,夏季(6~8月)为752.5 mm,秋季(9~11月)为545 mm,冬季(12~次年2月)为249 mm,春、夏、秋、冬分别占收集到的总降雨量的19%、39%、29%、13%.由此可以看出,在调查期间嵊泗群岛降水主要集中在夏、秋两季,占总降雨量的68%,而冬季降水较少.

嵊泗群岛降水的 pH 值在 3.41~6.95 之间,降雨量加权平均值为 4.46.根据程新金等^[20]把降水的 pH 值划分为 4 个等级, pH 值 < 4.5 (对环境酸化有严重影响)的占 62%, pH 值 < 5.0 (对环境酸化有明显影响)的占 85%,说明酸沉降比较严重.酸雨的输入会使海水中某些有机物的分解速度降低,从而影响水生生物的生长和繁殖^[21,22]. SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 Ca^{2+} 是我国降水中的主要阴阳离子,大气酸性和碱性物质相对排放量的变化将决定降水的酸度.而 SO_2 和 NO_x 是形成酸性降水最重要的致酸前体物, NH_3 、烟尘、工业粉尘以及沙尘中的碱性粒子是中和降水酸性的重要物质.近年来, SO_2 、 NO_x 排放量的增加和烟尘、工业粉尘的减排,降水的酸度越来越高^[2,23].东海海水的 pH 值为 7.99~8.48^[24],呈弱碱性,而降水呈酸性,因此短时间内降水能改变表层海水的 pH 值.图 2 是 pH 值、降雨量随时间的变

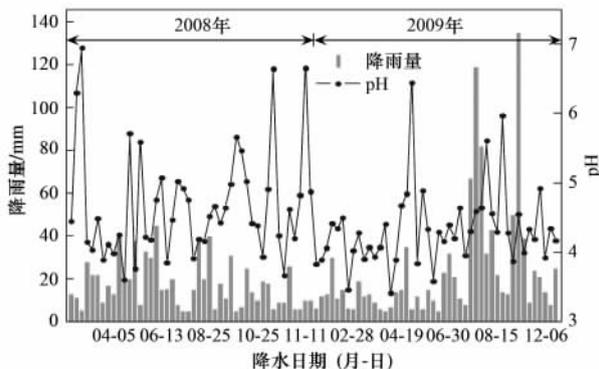


图2 2008~2009年东海降雨量及降水 pH 值随时间的变化
Fig. 2 Rainfall and the pH values of the precipitation in 2008-2009

化图,可以看出 pH 值的变化趋势与降雨量没有明显的相关性 ($R^2 = 0.03$). 降水的 pH 值在秋季比其它 3 个季节稍高,这可能与 2008 年秋季台风的来袭有关^[25],台风在带来大量降雨的同时,也会携带着大量物质进入沿途大气和净化大气空气,对 pH 值主要有冲淡中和作用,可清除空气中的酸雨成分,同时也减少对海洋的酸沉降^[22,26,27].

2.2 营养盐浓度月变化

以月作为统计单位,计算调查期间营养盐月平均浓度. 月平均浓度采用浓度与降雨量的加权平均值,计算方法如下:

$$c = \frac{\sum_{i=1}^n c_i \times Q_i}{\sum_{i=1}^n Q_i}$$

式中, n 为该时间段内的降水次数; c_i 为第 i 次降水的离子浓度 ($\mu\text{mol/L}$); Q_i 为第 i 次降水的降雨量. 结果如图 3 所示.

从图 3 中可以看出,营养盐浓度的月变化非常显著,降水中营养盐的浓度不仅与降雨量有关,与气溶胶粒子的浓度等均有关. 在春、冬季,降水中的离子浓度比夏、秋季高,主要是由于受到来自我国西北地区沙尘的影响,气溶胶粒子浓度较高,且由于降雨量小,降水对颗粒物的清除效率较低^[28]. 夏季降雨量较大,大大清除了大气中的颗粒物,降水中的离子浓度较低.

$\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ 、 NH_4^+ 以及 DIN 的浓度有明显的月变化. $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ 在 3 月有较大值 $49.27 \mu\text{mol/L}$,之后迅速降低,至 9 月达到了最小值 $9.39 \mu\text{mol/L}$,之后月平均浓度又呈现上升趋势,12 月达到最大值 $58.54 \mu\text{mol/L}$, $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ 浓度的最大值是最小值的 6.2 倍. NH_4^+ 的整体变化趋势与 $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ 的相似,1~3 月浓度逐渐上升,在 3 月达到最大值 $65.74 \mu\text{mol/L}$,4~6 月变化趋势比较平稳,浓度在 $37.84 \sim 42.20 \mu\text{mol/L}$ 之间,在 9 月达到最小值 $16.50 \mu\text{mol/L}$,10~12 月浓度有所上升,其最大值是最小值的 4.0 倍. 总溶解无机氮 DIN (= $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$) 与 NH_4^+ 的月平均浓度变化整体趋势一致,在 3 月达到最大值 $115.01 \mu\text{mol/L}$,在 9 月达到最小值 $25.89 \mu\text{mol/L}$,10~12 月浓度又有所升高. 在调查期间,嵊泗群岛降水无机氮中 NH_4^+ 占到 58%,42% 以 $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ 的形式存在,而在地中海东部湿沉降中 NH_4^+ 为 41%、 $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ 为 59%^[29],Mullica River-Great Bay 的湿沉降中 NH_4^+ 为 39%、 $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ 为 61%^[30]. 大气中的 NH_x 主要来源于农

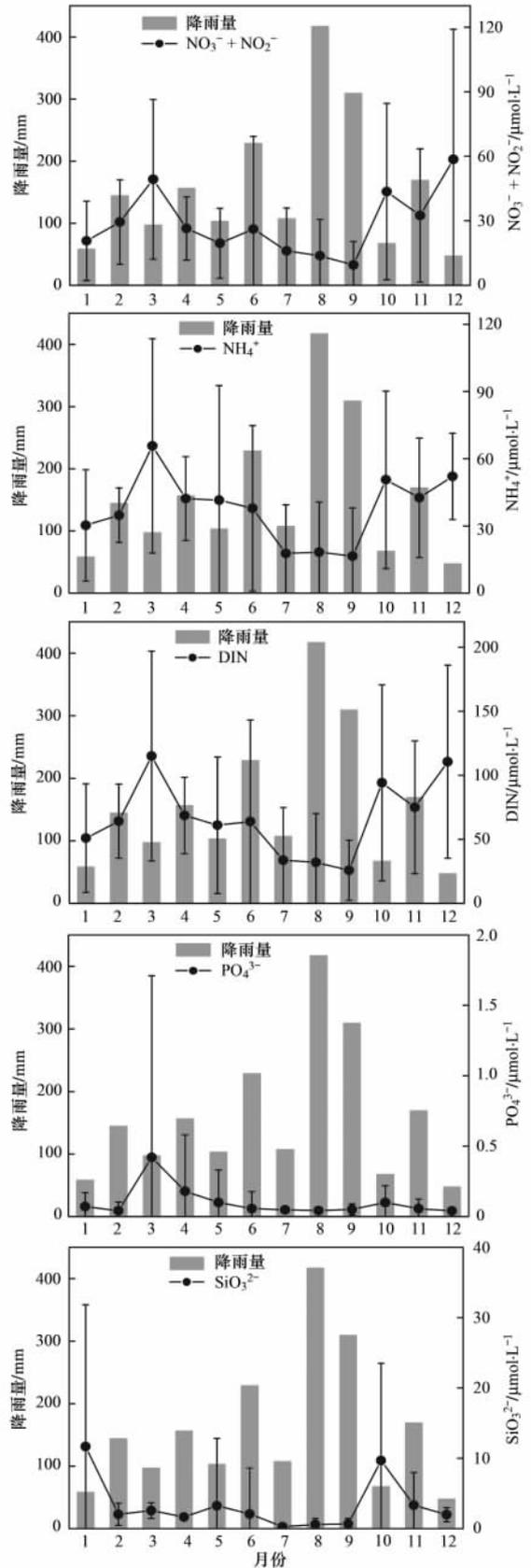


图 3 营养盐月平均浓度变化

Fig. 3 Monthly average concentrations of nutrients

业生产中氮肥的使用,工业生产和生活中有机废弃物的排放。 NO_x 主要来源于化石燃料的燃烧以及生物体的燃烧^[31,32]。在我国降水中 NH_4^+ 浓度较高主要与氮肥的使用以及人和动物排泄物产生的大量 NH_3 有关^[7,32]。湿沉降中 PO_4^{3-} 的整体浓度都比较低,可能与其来源比较少有关。 PO_4^{3-} 在 3 月时达到最大值 $0.42 \mu\text{mol/L}$, 最小值出现在 12 月 $0.04 \mu\text{mol/L}$, 大约是最大值的 1/10。降水中 SiO_3^{2-} 的平均浓度比 PO_4^{3-} 的高,它的月平均浓度变化比较特别,在 1 月和 10 月有很高的值,这可能是由于冬季气候干燥,空气中有大量的沙尘颗粒溶解于雨水中的原因,而在秋季与 DIN 、 PO_4^{3-} 一致,于 10 月有一个较高峰,这可能与台风有关,台风过后的降雨对海洋环境的一个重要影响是营养盐的输入,随着降雨的进程,在短时间内大量营养物质一次性输入会刺

激浮游植物的生长,诱发水华的暴发^[22,33]。

2.3 营养盐浓度季节变化

如图 4 所示,在 2008 年和 2009 年, NH_4^+ 、 NO_3^- + NO_2^- 、 DIN 三者的浓度季节变化相似,2008 年春季浓度较高,这可能与春季降雨量较小,气候干燥,农业生产中使用的化肥易挥发有关。秋季的浓度较高与台风的来袭有关^[25],台风带来的降雨对近海海洋环境的一个重要影响是营养盐的输入,有研究表明其对表层海水 DIN 的直接影响是非常显著的^[22,25],因此降水中的离子浓度较高。夏冬季浓度相差不大,一般说来冬季的浓度较高,而本研究中冬季的浓度较低可能与罕见的雨雪天气有关^[34],在降水前均有下雪天气,大大清除了空气中的颗粒物,因此冬季离子浓度较低。在 2009 年春季浓度较高,冬季是取暖季节且春冬季盛行东北风,位于崂山群

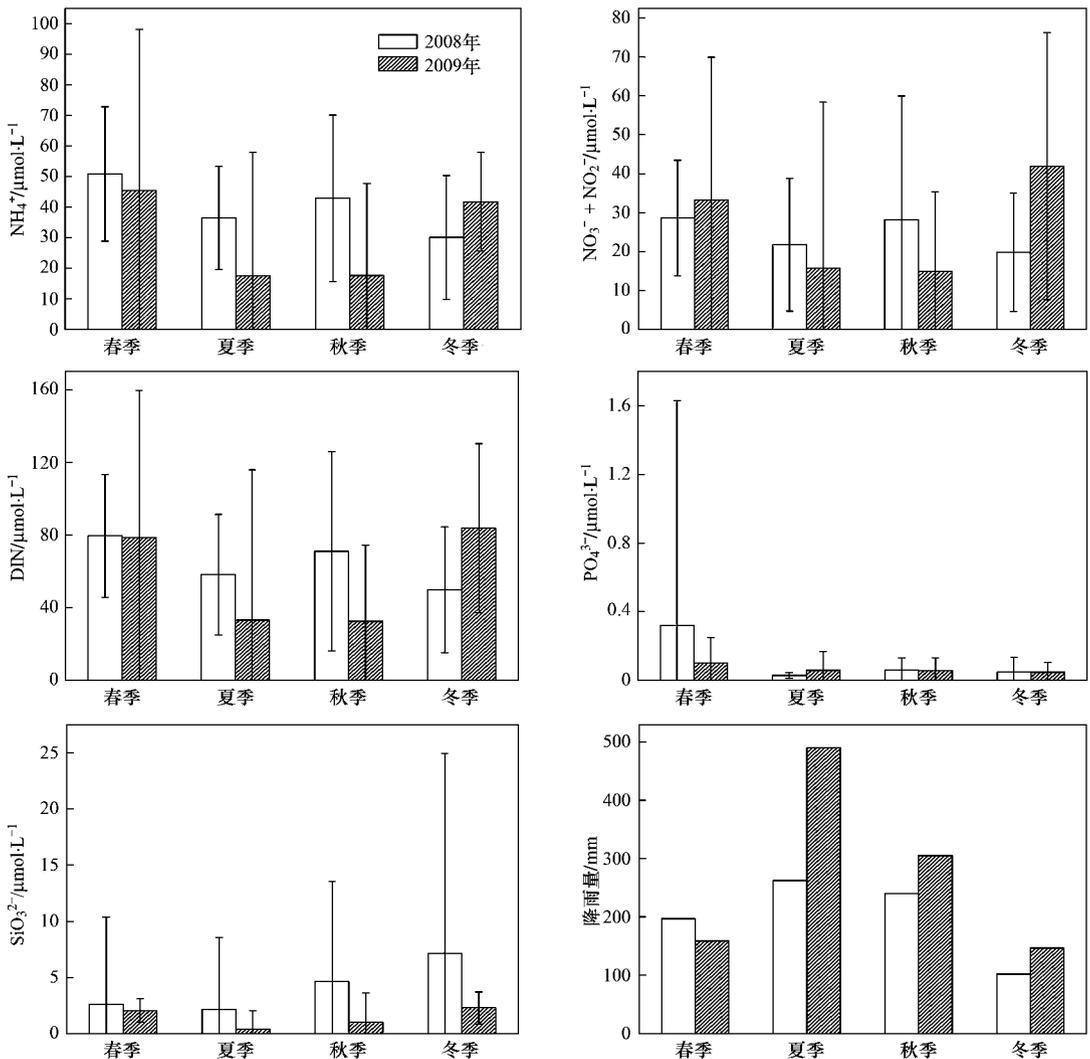


图 4 营养盐浓度季节变化

Fig. 4 Seasonal average concentrations of nutrients

岛东北方向的韩国和日本工业发达,排放的污染物被带到东海以及长江口地区,并随降水过程落到海洋中有关^[35,36].而夏季浓度低则可能与降雨量大,对降水中的化学成分起到了稀释的作用有关,并且以东南风为主要风向的季节受海洋的影响,污染物较少,因此降水中离子浓度较小. Duce 等^[37]的研究表明通过大气沉降输入到海洋中的氮有 80% 来源于人为活动,降水中含氮离子浓度的季节变化与人为活动产生的排放物密切相关.

PO_4^{3-} 在 2a 中均为春季的浓度最大,在其他季节浓度变化不是很大. SiO_3^{2-} 在 2008 年冬季的平均浓度最高,在 2009 年与 NH_4^+ 、 $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ 、DIN 一致,秋冬季浓度较高,这可能与沙尘颗粒在雨水中的溶解有关.夏秋季较低.

2.4 营养盐湿沉降通量的季节变化

以季节为统计单位,计算调查期间营养盐沉降通量,沉降通量等于该时间段内离子浓度的加权平均值与降雨量的乘积.

如图 5 所示,可以看出, NH_4^+ 、 $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ 、DIN 三者的沉降通量季节变化相似,且与 NH_4^+ 相比, $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ 的通量较小.在 2008 年, NH_4^+ 、 $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ 、DIN 春夏秋三季向海洋的输入量较大,而在冬季最小,只占全年沉降通量的 10% 左右.在 2008 年三者的沉降通量均是秋季最高,春夏季通量相当,冬季最小.秋季由于降水中的离子浓度较高且降雨量也较高,因此沉降通量比较高.在 2009 年,夏季的沉降通量最大,约占全年的 32% 左右,这可能与夏季降雨量较大有关,春夏季通量占全年的 50%,这可能是由于春冬季气候比较干燥,空气中有大量的沙尘颗粒,再加上氮肥的挥发有关,降水中含氮离子浓度较高,因此春冬季的通量较高,在秋季,离子浓度较低,沉降通量小.

2008 年 PO_4^{3-} 的沉降通量在春季最高,占到全年沉降通量的 70% 左右,与其浓度较高有关,其他季节的沉降通量较小.而在 2009 年夏季的沉降通量最大,冬季最小.大气中的磷主要以颗粒态的形式存在,矿物沙尘是大气中磷的主要来源,特别是来自撒哈拉沙漠的沙尘暴中富含矿物沙尘^[38-41].

2008 年 SiO_3^{2-} 的沉降通量在秋季最大,约占全年的 38%,冬季次之,春夏两季相当.在 2009 年, SiO_3^{2-} 的沉降通量比较特别,在夏季最小,其他 3 个季节相当.2008 年 SiO_3^{2-} 的沉降通量明显比 2009 年的高很多.

2.5 营养盐年湿沉降通量变化

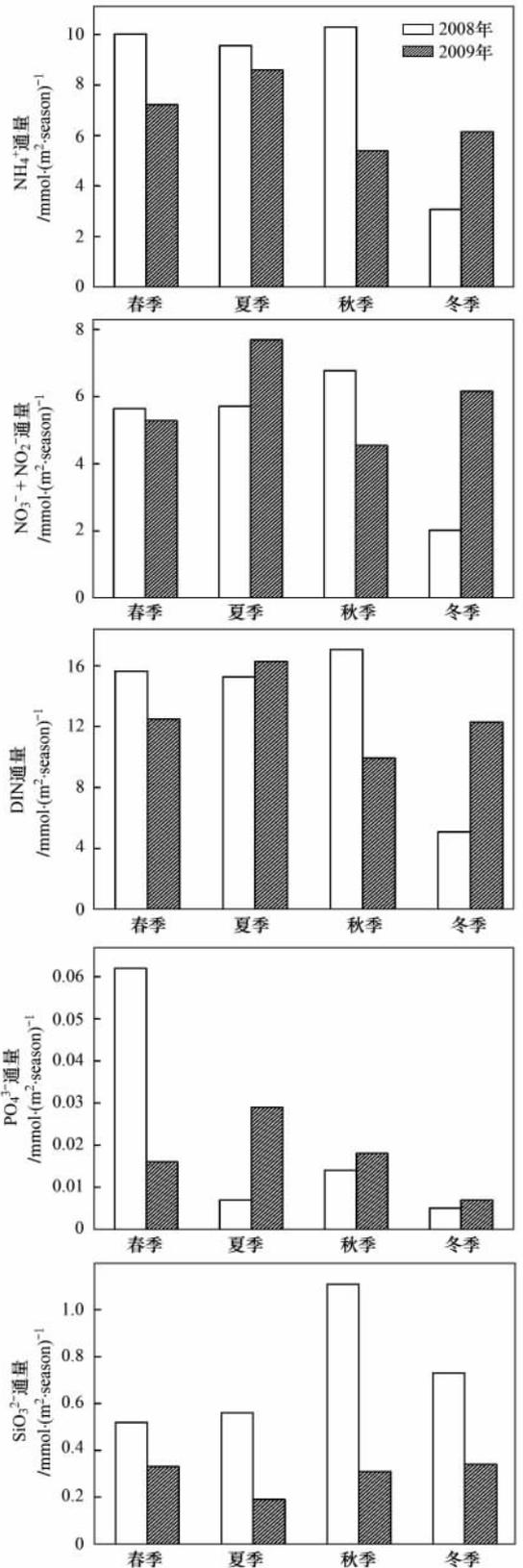


图 5 营养盐湿沉降通量季节变化

Fig. 5 Seasonal variation of atmospheric deposition of nutrients

从表 1 中可以看出,在调查期间,嵎泗群岛 DIN 、 PO_4^{3-} 年湿沉降通量在 2008 年和 2009 年变化

不大,而 2008 年 SiO_3^{2-} 的年湿沉降通量是 2009 年的 2.5 倍. 在湿沉降通量中, NH_4^+ 的沉降通量最大, 是 $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ 的 1.3 倍, DIN 中 58% 以 NH_4^+ 形式存在. 在韩国沿海以及希腊 Thessaloniki, 湿沉降中 NH_4^+ 沉降通量也高于 $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$, 与本研究的沉降通量相差不大, 而美国 Barnegat Bay 及地中海东部, $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ 的沉降通量比 NH_4^+ 高^[29,42-44], 如表 2 所示. 据估算, 1860 年全球沉降到海洋表面的活性氮为 $20 \text{ Tg} \cdot \text{a}^{-1}$, 到 2000 年沉降量是 1860 年的 3 倍, 达到 $67 \text{ Tg} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[37], 而过量 N 的输入则有可能导致水体富营养化, 生物多样性减少等负面影响. 大气氮沉降通量的急剧变化将严重影响海洋生态系统的生产力和稳定性^[45]. Whitall 等^[46]的研究发现美国北卡罗来纳州 Neuse 河口的氮湿沉降输入为总输入量的 50%, 对于 Neuse 河口对氮比较敏感的水体, 浮游植物的组成和功能的改变, 缺氧和鱼类的死亡都与过量的氮输入有关. 我国已经成为世界上三大氮沉降较为集中的地区之一(北美、西欧和中国)^[47,48], 人们必须采取措施降低大气中氮沉降. 根据降水的估算出降水向东海陆架海区的 DIN 输入量为 $26 \times 10^9 \text{ mol}$, 而长江的输入量为 $75 \times 10^9 \text{ mol}$. 因此, 相比而言, 长江对东海陆架海区 DIN 的贡献较大. 大气湿沉降中 PO_4^{3-} 、 SiO_3^{2-} 向东海陆架海区的输入量比长江的输入量低一个数量级^[49].

表 1 嵎泗群岛营养盐年湿沉降通量/ $\text{mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{a})^{-1}$

Table 1 Wet deposition of nutrients at Shengsi Archipelago / $\text{mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{a})^{-1}$

时间	NH_4^+	$\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$	DIN	PO_4^{3-}	SiO_3^{2-}
2008 年	32.92	20.15	53.07	0.09	2.92
2009 年	27.34	23.68	51.02	0.07	1.17
平均值	30.13	21.92	52.05	0.08	2.05

表 2 世界部分近海的大气氮湿沉降通量/ $\text{mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{a})^{-1}$

Table 2 Wet deposition of nitrogen in coastal areas of the world/ $\text{mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{a})^{-1}$

地点	湿沉降通量		文献
	NH_4^+	NO_3^-	
美国 Barnegat Bay	18.69	29.20	[42]
地中海东部	6.7	9.7	[29]
韩国沿海	34.10	20.97	[43]
希腊 Thessaloniki	30.71	25.5	[44]

Zhang 等^[50]在 2000 年 3 月~2003 年 4 月对东海嵎泗群岛大气湿沉降样品进行分析, DIN 中 60% 以 NH_4^+ 的形式存在, PO_4^{3-} 和 SiO_3^{2-} 的大气湿沉降通量分别为 0.07 、 $1.95 \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{a})^{-1}$, 与本研究

的结果相似. 而付敏等^[51]在 2004 年 6 月~2005 年 5 月对长江口崇明岛的大气湿沉降样品的研究表明, DIN 中 71% 以 NH_4^+ 形式存在, 与本研究结果不同, 且 PO_4^{3-} 的大气湿沉降通量是本研究结果的 2.1 倍, 而 SiO_3^{2-} 湿沉降通量仅为本研究结果的 1/21. 这可能与地理位置、当地人为活动的影响及气象条件等因素有关.

湿沉降中的营养盐不仅可以直接降落到海洋, 也可以降到陆地, 再通过地面径流间接输入到海洋中, 而这部分以往往往都计算在河流中, 因此实际河流营养盐输入量有一部分来自大气湿沉降^[51,52].

2.6 大气湿沉降对东海生态系统的影响

浮游植物的生长既与营养盐的浓度有关, 同时也与营养盐之间的比例有关. 本研究调查期间, 嵎泗群岛湿沉降 DIN 中 NH_4^+ 所占的比例高于 NO_3^- , $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ 的值为 0.73, 与 Zhang 等^[50]于 2000 年 5 月~2003 年 4 月的研究结果相近. 而东海海水中 $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ 为 5.67, 与降水的组成不同, 且降水中 N:P = 684:1, 比东海陆架区表层海水的 N:P = 10~150^[53]高很多, 且远远高于浮游植物生长所需要的人 N:P = 16:1. 随着工业生产和化石燃料燃烧等的人类活动加剧, 大气沉降氮的量随之增加^[7], 而且 N 相对于 P 来源多, 且更容易在土壤中流失, 因此 N:P 的值比较高. 而东海浮游植物的生长主要受 P 营养盐限制^[50,54]. 显然, 降水中的营养盐结构与表层海水中的营养盐结构差别很大, 降水可能改变表层海水营养盐结构, 进而影响到浮游植物的生长和群落结构. Markaki 等^[55]对地中海海区的研究表明, 从西部到东部湿沉降中的 DIN/DIP 逐渐增加, 这种变化趋势与相应海区海水中的 DIN/DIP 的变化趋势一致, 表明大气湿沉降与海水中的 DIN/DIP 密切相关, 且影响着海洋的生产力. Zhang 等^[56]研究表明湿沉降中营养盐的输入会刺激浮游植物的生长, 降雨过后, 叶绿素含量增加了 31%. 虽然大气营养盐湿沉降与长江冲淡水相比, 对东海初级生产力的贡献较小, 但突发性、大量的营养盐输入会对浮游植物生长和种群结构产生重要影响, 甚至会引发赤潮, 且大气沉降中的微量元素(如 Fe、Mn 等)对海洋浮游植物的生长也有着不可忽视的作用^[50].

3 结论

(1) 在调查期间, 嵎泗群岛的降雨量主要集中在夏、秋两季, 约占总降雨量的 68%. pH 的加权平均值为 4.46, 则按 pH < 5.0 酸雨判断的标准, 对环

境酸化有明显影响的占到 85%,说明酸沉降比较严重.

(2) 降水中营养盐的浓度有明显的时间变化,这与不同的物质来源和降雨量等有关. NH_4^+ 、 NO_3^- + NO_2^- 和 DIN 这三者的月平均浓度变化趋势相似,且在 2 a 中三者的浓度季节变化趋势相似. NH_4^+ 在 DIN 中所占的比例较大, PO_4^{3-} 和 SiO_3^{2-} 的浓度均比较低.

(3) 湿沉降通量具有明显的季节性, DIN、 PO_4^{3-} 、 SiO_3^{2-} 的总沉降通量平均值分别为 52.05、0.08、2.05 $\text{mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{a})^{-1}$, 其中 NH_4^+ 占到 DIN 的 58%. 由于浮游植物优先摄取 NH_4^+ , 因此, 降水可促进浮游植物生长, 可能引发赤潮.

(4) 大气湿沉降中 $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ 值和 N:P 与东海陆架海区表层海水的营养盐结构有明显的差别, 降水能改变表层营养盐结构、pH, 进而影响到浮游植物的群落结构, 甚至会引发赤潮.

参考文献:

[1] 陈海波, 丁进牛, 冯斌, 等. 宁夏固原站大气干湿沉降变化初探[J]. 安徽农业科学, 2010, **38**(7): 3561-3565.

[2] 王文兴, 许鹏举. 中国大气降水化学研究进展[J]. 化学进展, 2009, **21**(2/3): 266-281.

[3] Galloway J N. Acid deposition: Perspectives in time and space [J]. Water, Air and Soil Pollution, 1995, **85**: 15-24.

[4] Galloway J N. The global nitrogen cycle: past, present and future [J]. Science in China Series C: Life Sciences, 2005, **48** (Supplement 2): 669-678.

[5] Asmam W A H, Sutton M A, Schjorring J K. Ammonia: emission, atmospheric transport and deposition [J]. New Phytologist, 1998, **139**(1): 27-48.

[6] Goulding K W T, Bailey N J, Bradbury N J, et al. Nitrogen deposition and its contribution to nitrogen cycling and associated soil processes[J]. New Phytologist, 1998, **139**(1): 49-58.

[7] 谢迎新, 张淑利, 冯伟, 等. 大气氮素沉降研究进展[J]. 中国生态农业学报, 2010, **18**(4): 897-904.

[8] Duce R A, Liss P S, Merrill J T, et al. The atmospheric input of trace species to the world ocean [J]. Global Biogeochemical Cycles, 1991, **5**: 193-259.

[9] 杨正先. 海洋大气 N 沉降通量研究进展[J]. 海洋环境科学, 2008, **27**(2): 160-164.

[10] Castro M S, Driscoll C T. Atmospheric nitrogen deposition to estuaries in the Mid-Atlantic and Northeastern United States[J]. Environmental Science & Technology, 2002, **36**(15): 3242-3249.

[11] Jickells T. Atmospheric inputs of some chemical species to the North Sea[J]. German Journal of Hydrography, 1997, **49**: 111-118.

[12] Kang J, Cho B C, Lee C B. Atmospheric transport of water-

soluble ions (NO_3^- , NH_4^+ and nss-SO_4^{2-}) to the southern East Sea (Sea of Japan) [J]. Science of the Total Environment, 2010, **408**: 2369-2377.

- [13] Krom M D, Herut B, Mantoura R F C. Nutrient budget for the Eastern Mediterranean: implications for P limitation [J]. Limnology and Oceanography, 2004, **49**: 1582-1592.
- [14] Markaki Z, Oikonomou K, Kocak M, et al. Atmospheric deposition of inorganic phosphorus in the Levantine Basin, eastern Mediterranean: spatial and temporal variability and its role in seawater productivity [J]. Limnology and Oceanography, 2003, **48**: 1557-1568.
- [15] Bartoli G, Migon C, Losno R, et al. 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 I, 2005, **52**: 2005-2016.
- [16] 杨龙元, 秦伯强, 胡维平, 等. 太湖大气氮、磷营养元素干湿沉降率研究[J]. 海洋与湖沼, 2007, **38**(2): 104-110.
- [17] Sfratore A, Garnier J, Billen G, et al. Diffuse and point sources of silica in the Seine river watershed [J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(21): 6630-6635.
- [18] Liu S M, Hong G H, Ye X W. Nutrient budgets for large Chinese estuaries and embayment [J]. Biogeochemical Discussions, 2009, **6**: 391-435.
- [19] Zhang J, Zhang G S, Liu S M. 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, 2005, **110**: D16304, doi: 10.1029/2004JD005411.
- [20] 程新金, 黄美元. 降水化学特性的一种分类分析方法[J]. 气候与环境研究, 1998, **3**(1): 82-88.
- [21] 彭嘉红, 洪丽玉. 酸雨的研究进展及厦门酸雨研究的趋势 [J]. 台湾海峡, 1995, **14**(4): 334-337.
- [22] 杜俊民, 陈立奇, 张远辉, 等. 台风“碧利斯”在厦门海域的酸沉降特征及其氮、磷营养盐对海洋的输入评估 [J]. 台湾海峡, 2008, **27**(3): 339-346.
- [23] 滕吉艳, 史贵涛, 薛文杰, 等. 崇明东滩大气湿沉降酸性特征 [J]. 环境化学, 2010, **29**(4): 649-653.
- [24] 石晓勇, 王修林, 陆茸, 等. 东海赤潮高发区春季溶解氧和 pH 分布特征及影响因素探讨 [J]. 海洋与湖沼, 2005, **36**(5): 404-412.
- [25] 徐智鑫. 气温异常偏高, 台风灾害严重——2008 年秋季 (9~11 月) 浙江天气与气候 [J]. 浙江气象, 2009, **30**(1): 47-48.
- [26] Sakihama H, Tokuyama A. Effect of typhoon on chemical composition of rainwater in Okinawa Island, Japan [J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**(16): 2879-2888.
- [27] Padilla H G, Belmont R, Torres M B, et al. Hurricanes Pauline and Nora rainwater chemical composition [J]. Canadian Journal of Earth Science, 2000, **37**(4): 569-578.
- [28] Zhang J, Wu Y, Liu C L, et al. Major components of aerosols in North China: desert region and the Yellow Sea in the spring and

- summer of 1995 and 1996 [J]. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 2002, **59**: 1515-1532.
- [29] Violaki K, Zarbas P, Mihalopoulos N. Long-term measurements of dissolved organic nitrogen (DON) in atmospheric deposition in the Eastern Mediterranean: Fluxes, origin and biogeochemical implications[J]. *Marine Chemistry*, 2010, **120**: 179-186.
- [30] Ayars J, Gao Y. Atmospheric nitrogen deposition to the Mullica River-Great Bay Estuary [J]. *Marine Environmental Research*, 2007, **64**: 590-600.
- [31] Vitousek P M, Aber J D, Howarth R W, *et al.* Human alteration of the global nitrogen cycle: sources and consequences [J]. *Ecological Applications*, 1997, **7**(3): 737-750.
- [32] Liu X J, Lei D, Mo J M, *et al.* Nitrogen deposition and its ecological impact in China: An overview [J]. *Environmental Pollution*, 2010, doi: 10.1016/j.envpol.2010.08.002.
- [33] Paerl H W. Enhancement of marine primary productivity by nitrogen enriched rain[J]. *Nature*, 1985, **315**: 747-749.
- [34] 徐智鑫, 毛燕军. 大雾天气多发, 低温暴雪罕见——2008 年冬季 (12~2 月) 浙江天气与气候 [J]. *浙江气象*, 2008, **29**(2): 47-48.
- [35] 王文兴, 刘红杰, 张婉华, 等. 我国东部沿海地区酸雨来源研究 [J]. *中国环境科学*, 1997, **17**(5): 388-392.
- [36] 张国森, 陈洪涛, 张经, 等. 长江口地区大气湿沉降中营养盐的初步研究 [J]. *应用生态学报*, 2003, **14**(7): 1107-1111.
- [37] Duce R A, Laroche J, Altieri K, *et al.* Impacts of atmospheric anthropogenic nitrogen on the open ocean [J]. *Science*, 2008, **320**: 893-897.
- [38] Mahowald N, Jickells T D, Baker A R, *et al.* Global distribution of atmospheric phosphorus sources, concentrations and deposition rates and anthropogenic impacts [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2008, **22**: GB4026, doi: 10.1029/2008GB003240.
- [39] Vicars W C, Sickman J O, Ziemann P J. Atmospheric phosphorus deposition at a montane site: Size distribution, effects of wildfire, and ecological implications [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, **44**: 2813-2821.
- [40] Ridame C, Guieu C. Saharan input of phosphate to the oligotrophic water of the open western Mediterranean Sea [J]. *Limnology and Oceanography*, 2002, **47**(3): 856-869.
- [41] Anderson L D, Faul K L, Paytan A. Phosphorus associations in aerosols: What can they tell us about P bioavailability? [J]. *Marine Chemistry*, 2010, **120**: 44-56.
- [42] Gao Y. Atmospheric nitrogen deposition to Barnegat Bay [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**(38): 5783-5794.
- [43] Lee B K, Hong S H, Lee D S. Chemical composition of precipitation and wet deposition of major ions on the Korean peninsula [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**: 563-575.
- [44] Anatolaki C, Tsitouridou R. Atmospheric deposition of nitrogen, sulfur and chloride in Thessaloniki, Greece [J]. *Atmospheric Research*, 2007, **85**: 413-428.
- [45] Van B N. Nitrogen cycle: natural organic tendency [J]. *Nature*, 2002, **415**: 381-382.
- [46] Whitall D, Hendrickson B, Paerl H. Importance of atmospherically deposited nitrogen to the annual nitrogen budget of the Neuse River estuary, North Carolina [J]. *Environment International*, 2003, **29**: 393-399.
- [47] Townsend 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 [J]. *Ecological Applications*, 1996, **6**: 806-814.
- [48] 周婕成, 史贵涛, 陈振楼, 等. 上海大气氮湿沉降的污染特征 [J]. *环境污染与防治*, 2009, **31**(11): 30-34.
- [49] Zhang J. Biogeochemistry of Chinese estuarine and coastal waters: nutrients, trace metals and biomarkers [J]. *Regional Environmental Change*, 2002, **3**: 65-76.
- [50] Zhang G S, Zhang J, Liu S M. Characterization of nutrients in the atmospheric wet and dry deposition observed at the two monitoring sites over Yellow Sea and East China Sea [J]. *Atmospheric Chemistry*, 2007, **57**: 41-57.
- [51] 付敏, 赵卫红, 王江涛, 等. 大气湿沉降对长江口水域营养盐的贡献 [J]. *环境科学*, 2008, **29**(10): 2703-2709.
- [52] 赵卫红, 王江涛. 大气湿沉降对营养盐向长江口输入及水域富营养化的影响 [J]. *海洋环境科学*, 2007, **26**(3): 208-210.
- [53] Zhang J, Liu S M, Ren J L, *et al.* Nutrient gradients from the eutrophic Changjiang (Yangtze River) Estuary to the oligotrophic Kuroshio waters and re-evaluation of budgets for the East China Sea Shelf [J]. *Progress in Oceanography*, 2007, **74**: 449-478.
- [54] 王保栋. 黄海和东海营养盐分布及其对浮游植物的限制 [J]. *应用生态学报*, 2003, **14**(7): 1122-1126.
- [55] Markaki Z, Loye-Pilot M D, Violaki K, *et al.* Variability of atmospheric deposition of dissolved nitrogen and phosphorus in the Mediterranean and possible link to the anomalous seawater N/P ratio [J]. *Marine Chemistry*, 2010, **120**: 187-194.
- [56] Zhang H P, Zhu Y P, Li F P, *et al.* Nutrients in the wet deposition of Shanghai and ecological impacts [J]. *Physics and Chemistry of the Earth*, 2010, doi: 10.1016/j.pce.2010.03.029.