

DOI: 10.5846/stxb201903260575

邢建伟, 宋金明, 袁华茂, 李学刚, 李宁, 龙爱民. 胶州湾大气活性硅酸盐干沉降特征及其生态效应. 生态学报, 2020, 40(9): 3096-3104.

Xing J W, Song J M, Yuan H M, Li X G, Li N, Long A M. Dry deposition characteristics of atmospheric reactive silicate at Jiaozhou Bay and its potential ecological effects on marine ecosystem. Acta Ecologica Sinica, 2020, 40(9): 3096-3104.

## 胶州湾大气活性硅酸盐干沉降特征及其生态效应

邢建伟<sup>1,2,3,4</sup>, 宋金明<sup>1,2,3,4,\*</sup>, 袁华茂<sup>1,2,3,4</sup>, 李学刚<sup>1,2,3,4</sup>, 李 宁<sup>1,2,3,4</sup>, 龙爱民<sup>3,5</sup>

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), 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, 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, 青岛 266071

5 热带海洋环境国家重点实验室(中国科学院南海海洋研究所), 广州 510301

**摘要:** 大气沉降作为陆源物质输送入海的重要途径之一, 已成为国际上大气科学、海洋科学与环境科学交叉研究的热点之一。大气中的生源要素沉降入海后可能会对海洋生态系统产生重要影响。基于此, 选择我国北方的一个典型海湾——胶州湾, 采集了为期一年(2015 年 6 月至 2016 年 5 月)的气溶胶总悬浮颗粒物(TSP, Total Suspended Particulate)和干沉降样品, 测定了其中活性硅酸盐( $\text{SiO}_3\text{-Si}$ , Reactive Silicate)的含量, 在此基础上分析了大气中  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  的浓度、干沉降通量和干沉降速率( $V_d$ , Dry Deposition Velocity), 并初步评估了其沉降入海的生态效应。结果表明: 胶州湾大气 TSP 中  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  的年均浓度为  $(1.98 \pm 1.22) \text{ nmol/m}^3$ , 呈夏秋季低, 冬春季高的显著季节分布特征。大气  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  浓度由青岛沿岸至黄、东海呈明显下降梯度, 结合相关性分析, 表明亚洲沙尘的远距离传输和矿物尘土再悬浮是中国东部陆架边缘海大气  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  的主要来源。胶州湾气溶胶  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  干沉降通量为  $8.48 \text{ mmol m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ , 沉降负荷达  $87.8 \text{ t/a}$ , 显著高于同期湿沉降, 可占胶州湾  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  外源输入(包括干湿沉降和河流输入)的 10.3%, 表明干沉降是胶州湾  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  的重要输入源之一。干沉降中较低的 Si:N 摩尔比( $0.16 \pm 0.22$ )暗示大气干沉降可能是导致较长时间以来胶州湾水体 Si 限制的一个重要潜在因素, 根据 Redfield 比值估算干沉降带来的  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  输入可以支持  $674 \text{ mg C m}^{-2} \text{ a}^{-1}$  的新生产力, 可占胶州湾新生产力的 5.3%, 表明大气  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  的干沉降会对胶州湾生态系统产生一定影响。本研究系统解析了胶州湾大气  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  的干沉降特征, 首次评估了气溶胶  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  的干沉降负荷在胶州湾外源输入中的重要性, 对深入理解近海 Si 的生物地球化学循环过程具有重要意义。

**关键词:** 大气总悬浮颗粒物(TSP); 活性硅酸盐( $\text{SiO}_3\text{-Si}$ ); 干沉降通量; 干沉降速率( $V_d$ ); 生态效应; 胶州湾

## Dry deposition characteristics of atmospheric reactive silicate at Jiaozhou Bay and its potential ecological effects on marine ecosystem

XING Jianwei<sup>1,2,3,4</sup>, SONG Jinming<sup>1,2,3,4,\*</sup>, YUAN Huamao<sup>1,2,3,4</sup>, LI Xuegang<sup>1,2,3,4</sup>, LI Ning<sup>1,2,3,4</sup>, LONG Aimin<sup>3,5</sup>

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

5 State Key Laboratory of Tropical Oceanography, South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy Sciences, Guangzhou 510301, China

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(41906035); 热带海洋环境国家重点实验室(中国科学院南海海洋研究所)开放基金项目(LTO1903); 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青年人才培育项目(LMEES-YTSP-2018-01-11); 中国博士后科学基金项目(2018M630802)

收稿日期: 2019-03-26; 网络出版日期: 2020-03-16

\* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: jmsong@qdio.ac.cn

**Abstract:** As one of the important routes for terrigenous matters entering marine ecosystem, atmospheric deposition has been one of the focuses of the interdisciplinary research in the atmospheric sciences, marine sciences, and environmental sciences internationally. In addition, atmospheric deposition is also a crucial manner to eliminate natural and anthropogenic pollutants from the atmosphere. Biogenic elements, including carbon, nitrogen, phosphorus, and silicon, etc., are the essential elements for the growth of marine phytoplankton. Thus, their inputs via atmospheric dry and wet depositions are likely to exert profound effects on the marine ecosystem. Study on the atmospheric deposition in the eutrophic China marginal seas is very important. As is well known, Jiaozhou Bay is a typical bay suffered from both the natural and anthropogenic emissions. It is an ideal area for explaining the potential effects from atmospheric deposition of biogenic elements on the marine ecosystem. In this study, based on one-year sampling for collecting the total suspended particulates (TSP) in the atmosphere and dry deposition samples between June 2015 and May 2016 at a shore-based site along Jiaozhou Bay, the contents of reactive silicate ( $\text{SiO}_3\text{-Si}$ ) were determined for analyzing the concentration, dry deposition flux, and the dry deposition velocity ( $V_d$ ) of  $\text{SiO}_3\text{-Si}$ . In addition, the potential ecological effects of  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  dry deposition on the Jiaozhou Bay were preliminarily assessed. The results showed that the average concentration of  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  was  $(1.98 \pm 1.22)$   $\text{nmol/m}^3$  during the sampling period, with an obvious seasonal pattern of the higher values mainly occurred in winter and spring and the lower concentrations appeared in summer and autumn. The concentrations of  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  showed a distinct trend of decrease from Qingdao coastal region to the Yellow Sea and East China Sea. The correlation analysis indicated that the long-range transport of Asian dusts and the resuspended of mineral dusts were the dominating source of atmospheric  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  in Jiaozhou Bay and even in the entire China marginal seas. The estimated dry deposition flux of  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  was  $8.48 \text{ mmol m}^{-2} \text{ a}^{-1}$  with a deposition loading of  $87.8 \text{ t/a}$ , which was significantly larger than the reported values by wet deposition. In addition, the dry deposition loading accounted for 10.3% of the total exogenous inputs (including dry and wet deposition as well as riverine input) of  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  surrounding Jiaozhou Bay, revealing the dry deposition was a non-negligible input source of  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  for Jiaozhou Bay. The lower Si:N molar ratios ( $0.16 \pm 0.22$ ) in dry deposition samples suggested that atmospheric dry deposition was likely to be one of the potential factors leading to Si-limitation for phytoplankton growth in Jiaozhou Bay for a long time. Further, according to the Redfield ratio ( $\text{C:Si} = 106:16$ ), the new productivity supported by  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  input via dry deposition was calculated to be  $674 \text{ mg C m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ , which accounted for 5.3% of the total new productivity of Jiaozhou Bay, suggesting the impacts from dry deposition of  $\text{SiO}_3\text{-Si}$ . This study systematically analyzed the dry deposition characteristics of aerosol  $\text{SiO}_3\text{-Si}$ , evaluated the importance of atmospheric  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  dry deposition loading for the total exogenous input of  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  in Jiaozhou Bay. The results are of great significance for understanding the biogeochemical cycling process of Si in the marginal seas.

**Key Words:** atmospheric total suspended particulate; reactive silicate ( $\text{SiO}_3\text{-Si}$ ); dry deposition flux; dry deposition velocity; ecological effects; Jiaozhou Bay

气溶胶是由固体或液体小质点分散悬浮在大气中形成的多相体系,具有成分复杂、来源多样、影响因素众多的特点。大气气溶胶及其成分的干、湿沉降过程是生源要素生物地球化学循环过程的重要一环,在全球海洋碳循环过程中起着非常重要的作用<sup>[1-2]</sup>。大气干湿沉降作为陆源物质输送入海的重要途径之一,已经成为国际上海洋科学、大气科学以及环境科学学科交叉研究的热点之一<sup>[3-9]</sup>。

硅(Si)是浮游植物硅藻生长所必需的营养元素,其在自然水体中主要以溶解态单体正硅酸盐( $\text{Si}(\text{OH})_4$ )的形式存在<sup>[10]</sup>。硅藻是海洋中最重要的初级生产者之一,贡献了超过40%的全球海洋初级生产量<sup>[2]</sup>。同时,由于与海洋碳循环以及生物泵密切相关,Si的生物地球化学行为研究逐渐引起人们的重视<sup>[1]</sup>;然而,目前对气溶胶中活性硅酸盐( $\text{SiO}_3\text{-Si}$ , Reactive Silicate)的研究还很不系统<sup>[11]</sup>。尽管河流输入一直是海洋 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 的主要来源(约80%)<sup>[10]</sup>,但近年来随着流域综合治理的不断推进,河流的含沙量有所降低,加之径流量下降等

因素的综合制约,河流  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  的输入量呈下降趋势<sup>[12-14]</sup>。同时,大气沉降在近海营养物质生物地球化学循环过程中扮演的角色愈加重要<sup>[7-8,15]</sup>。已有的研究表明,大气 Si 的沉降量在某些区域是非常大的,其中干、湿沉降量大致相当<sup>[16]</sup>。在法国地中海西北部沿岸的 Cap Ferrat,大气沉降输入的无机磷支持的高生产力会被输入量较低的  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  限制,进而导致非硅质浮游植物种类的优先生长<sup>[17]</sup>。以上研究表明,大气 Si 沉降量不容忽视,并可能会对海洋生态系统产生重要影响。尽管目前关于大气营养物质沉降的研究较多,但以往的研究较多地集中在氮、磷或降水中的生源要素<sup>[3,6-7,9,11,18-24]</sup>,对气溶胶  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  含量及其干沉降过程和通量的研究较少<sup>[9,11,16-17,25]</sup>。大气 Si 干沉降研究的严重缺乏在一定程度上制约了人们对 Si 生物地球化学循环和全球碳循环的理解。

胶州湾位于山东半岛东南、黄海西岸(图 1),面积约  $370 \text{ km}^2$ ,平均水深仅 7 m 左右,是我国北方地区一个受自然变化与人类活动双重影响极为显著的典型半封闭海湾<sup>[26]</sup>。胶州湾位于亚洲沙尘向西北太平洋传输的重要通道之上<sup>[27]</sup>。已有的研究表明,气溶胶的中  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  主要来自于沙尘等矿物尘土的远距离传输和再悬浮<sup>[7,15]</sup>。近年来,环胶州湾区域冬春季频发的沙尘天气及其裹挟沙尘的远距离传输与沉降势必会在一定程度上增加该区域大气  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  的浓度和干沉降通量。自 20 世纪 60 年代以来,环胶州湾河流的年输沙量迅速降低<sup>[28]</sup>。同时,随着青岛市“环湾保护,拥湾发展”战略的持续实施和流域内水土治理工作的不断推进,环胶州湾河流的输沙量势必会进一步降低,这可能会在很大程度上增强大气沉降在胶州湾  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  外源输入中的重要性,并可能会对胶州湾生态系统产生一系列的影响。

鉴于此,本研究通过采集胶州湾沿岸为期一年的气溶胶总悬浮颗粒物(TSP, Total Suspended Particulate)和干沉降样品,系统分析了气溶胶中  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  的含量、干沉降通量及其影响因素,并借助干沉降模型首次估算了气溶胶  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  的干沉降速率( $V_d$ , Dry Deposition Velocity),结合生态化学计量学参数评估了干沉降对胶州湾生态系统的潜在影响。研究结果将为科学认识典型海湾气溶胶  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  干沉降特征及其对近海生态系统的影响提供数据支持和理论依据,同时有助于进一步加深对全球 Si 生物地球化学循环过程及碳循环的理解。

## 1 材料与方法

### 1.1 站位设置与采样过程

本研究采用岸基站位。采样站位( $36^\circ 03' 19.46''\text{N}$ ,  $120^\circ 20' 25.11''\text{E}$ )设置在中国科学院海洋研究所实验楼楼顶,离地高度 15 m 左右,距最近的海岸线的直线距离仅 20 m(图 1),且站点周围无明显障碍物和局部污染源,对采样过程基本没有干扰。

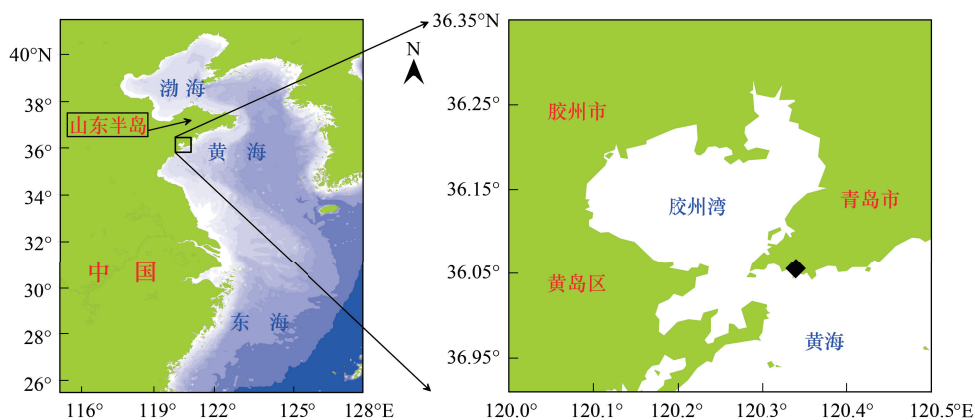


图 1 研究区域和采样站位的位置(◆代表采样站位)<sup>[7]</sup>

Fig.1 Geographic map of study area and the location of sampling site (◆ represents the sampling site)<sup>[7]</sup>

采样设备安放在距离楼顶地面 1.5 m 高的位置,以防止地面扬尘的影响。采样为期一年,自 2015 年 6 月

至 2016 年 5 月。利用大流量大气颗粒物采样器(博睿 2000 型,青岛博睿光电科技有限公司)将 TSP 样品收集于预先恒重后称重的 Whatman 41 纤维素膜(203 mm×254 mm)上<sup>[29]</sup>,每个样品的采样时间均为 24 h,按周采集。采样结束后将膜向内折叠后小心地放入封口袋中,取回实验室-20℃冰箱冷冻保存。详细记录样品的采集起始时间、结束时间和标准采样体积。样品收集过程中全程佩戴聚乙烯手套以避免污染样品。采样期间共收集有效 TSP 样品 57 个。

干沉降样品采用 DH-200 型干湿沉降自动采样器(青岛盛鼎环境仪器有限公司)收集。该仪器由湿度感应器控制,可自动分离干、湿沉降。干沉降桶在无降水条件下可以持续稳定地收集干沉降;一旦降雨,在湿度感应器的控制下,覆盖在湿沉降桶上的盖子会自动移向干沉降桶。同理,降水结束,干沉降桶上的盖子会自动移回湿沉降桶,达到自动分离干湿沉降的目的,且相互之间无污染<sup>[25]</sup>。同期湿沉降研究结果参见文献<sup>[7]</sup>。

采用国标 GB/T15265-94 环境空气降尘的测定(重量法)收集干沉降样品。具体方法为:在干净的聚乙烯桶底加入乙二醇(优级纯)并占满桶底,以防止微生物活动和冬季结冰,然后加入 1 L 超纯水(Milli-Q,电阻率 18.2 MΩ),将采样桶置于采样器中敞口放置,开始收集样品。采样期间根据桶内水位变化随时补充超纯水(维持在 1 L 左右)。采样结束,将干沉降桶带回实验室 4℃ 保存,同时更换新桶,重复上述操作,进行下一个样品的采集。采样期间,干沉降样品按月收集(月初放置,月底收回),共收集 12 个有效样品。干沉降的空白同步采集,处理过程与干沉降样品一致,不同的是空白样品使用保鲜膜密封静置,一个月后取回,处理方法同上。

## 1.2 化学分析

气溶胶 TSP 样品置于干燥器中恒重后称重,获得颗粒物干重后除以实际采样体积得到 TSP 浓度( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )。使用塑料剪刀均匀剪取 1/8 膜样,剪碎后置于 100 mL 离心管中,加入 30 mL 超纯水超声提取 40 min(冰水浴);之后将提取液使用孔径为 0.45  $\mu\text{m}$  的滤膜过滤<sup>[15]</sup>,滤液置于干净的聚乙烯瓶中滴加  $\text{CHCl}_3$  后低温保存。空白样品通过将干净采样膜不定期安放在采样器中维持 24 h(停机状态)获取<sup>[15]</sup>,空白样品的提取和保存方法与样品完全一致<sup>[15]</sup>。所有样品均在采集后尽快上机分析。

干沉降样品取回实验室后用塑料量筒迅速测定体积,然后使用 Nucleopore 膜(0.45  $\mu\text{m}$  孔径,预先经 pH=2 的稀盐酸浸泡 24 h 后冲洗干净并干燥)过滤。过滤体积随干沉降样品的浑浊度不同在 100—200 mL 波动。滤液使用干净的聚乙烯瓶盛装,滴加  $\text{CHCl}_3$  后低温保存并尽快上机分析。空白样品的处理过程同上。

气溶胶和干沉降中的  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  均利用德国 QuAAtro 连续流动分析仪,使用硅钼蓝法测定。空白样品的测定方法同样品一致,其浓度均低于检测限。本研究中使用的所有器皿(采样桶、过滤装置、量筒以及聚乙烯样品瓶等)均事先用 10% 稀盐酸浸泡 72 h,之后 Milli-Q 超纯水清洗干净后烘干使用。

## 1.3 数据处理

大气  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  的干沉降通量根据月沉降量除以沉降面积和采样时间计算,公式如下:

$$F_{\text{dry}} = C_{\text{dry}} \times V \times 0.001 / 0.0594 \quad (1)$$

式中, $F_{\text{dry}}$  指月干沉降通量( $\text{mmol}/\text{m}^2$ ), $C_{\text{dry}}$  为月干沉降样品中  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  的浓度( $\mu\text{mol}/\text{L}$ ), $V$  为月度湿式收集法收集的干沉降样品的体积(L),0.001 为单位转换系数,0.0594 为干沉降桶的有效采样面积( $\text{m}^2$ )。年度干沉降通量为采样期间各月份干沉降通量之和。

干沉降速率( $V_d$ )通过简易干沉降模型间接推导,公式如下<sup>[9]</sup>:

$$V_d = K \times F_{\text{dry}} / C_{\text{atm}} \quad (2)$$

式中, $V_d$  为月平均干沉降速率( $\text{m}/\text{month}$ ), $F_{\text{dry}}$  为月度干沉降通量( $\text{mmol}/\text{m}^2$ ), $C_{\text{atm}}$  为该月份  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  在气溶胶中的平均浓度( $\text{nmol}/\text{m}^3$ ), $K$  为单位转换系数,此处取值  $1 \times 10^6$ 。计算出  $V_d$  值后再将其单位转换为  $\text{cm}/\text{s}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 气溶胶 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 的浓度、季节变化及其来源

胶州湾及世界上相关区域气溶胶  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  的浓度数据参见表 1。由表 1 可以看出,2015—2016 年胶州湾

气溶胶  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  的浓度变化范围较大,最高值达最低值的 17 倍。气溶胶  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  的浓度年均值为  $(1.98 \pm 1.22) \text{ nmol/m}^3$ ,与 2006—2008 年青岛伏龙山的测定值相比高出将近 1 倍(表 1)<sup>[30]</sup>,表明近年来青岛周边区域气溶胶  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  的含量有明显上升。由于目前国内外关于气溶胶  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  的研究还极为稀少,根据文献中有限的报道,本研究与相关区域进行了比较。结果显示,本研究结果显著高于热带北大西洋气溶胶中  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  的浓度范围(可以近似看作全球海洋背景值)<sup>[29]</sup>,这主要是由于研究区域处于近海,相较于偏远的热带北大西洋海域,较高的陆源排放导致了胶州湾大气中较高的  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  浓度。

先前的研究已经表明,气溶胶中的  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  主要来自于沙尘的远距离传输和矿物尘土等颗粒物的再悬浮<sup>[7,15]</sup>。结合已有的文献报道,本研究发现,在中国陆架边缘海,气溶胶中  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  的浓度呈现出胶州湾 > 黄海 > 东海的明显梯度变化规律(表 1),这表明来自亚洲大陆的沙尘/矿物气溶胶的远距离传输/再悬浮是中国东部陆架边缘海气溶胶  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  的主要来源<sup>[7]</sup>,这在姜晓璐对东、黄海气溶胶的研究中也得到了证实<sup>[30]</sup>。随着离岸距离的增加,沙尘/矿物气溶胶在传输过程中不断沉降,导致了气溶胶中  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  的浓度呈现出近岸高、远岸低的分布趋势。由于目前国内外关于气溶胶  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  的研究较少,本研究中不同区域的研究时间存在差异,且只与少数区域进行了对比,缺乏全球性的气溶胶  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  浓度空间变化数据,这在一定程度上会对上述结论产生一定的不确定性。为深入探索全球气溶胶  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  浓度的时空变化规律,更多区域的研究亟待同步开展。

表 1 2015—2016 年胶州湾气溶胶  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  浓度、干沉降通量及其与其他区域的比较

Table 1 The concentration of reactive silicate ( $\text{SiO}_3\text{-Si}$ ) in aerosols and its dry deposition flux in Jiaozhou Bay during 2015—2016 and the comparisons to other regions around the world

| 区域<br>Area                         | 年份<br>Year | $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 浓度<br>Concentration of $\text{SiO}_3\text{-Si}$ /<br>( $\text{nmol/m}^3$ ) |                 | $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 干沉降通量<br>Dry deposition flux of<br>$\text{SiO}_3\text{-Si}$ /<br>( $\text{nmol m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ ) | 文献<br>References |
|------------------------------------|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
|                                    |            | 范围 Range                                                                                            | 均值 Mean         |                                                                                                                                   |                  |
| 胶州湾 Jiaozhou Bay                   | 2015—2016  | 0.37—6.49                                                                                           | $1.98 \pm 1.22$ | 8.48                                                                                                                              | 本研究              |
| 青岛伏龙山 Fulong Mount                 | 2006—2008  | 0.09—4.0                                                                                            | $1.11 \pm 0.83$ | 8.50                                                                                                                              | [30]             |
| 黄海 The Yellow Sea                  | 2011—2012  | 0.17—1.57                                                                                           | $0.53 \pm 0.35$ | 0.34                                                                                                                              | [31]             |
| 东海 The East China Sea              | 2003—2004  | 0.05—2.2                                                                                            | $0.41 \pm 0.46$ | 0.30                                                                                                                              | [32]             |
| 美国爱荷华州 Iowa, United States         | 2003—2004  | —                                                                                                   | —               | 6.57                                                                                                                              | [16]             |
| 热带北大西洋 The tropical North Atlantic | 2002       | < 0.01—1.12                                                                                         | —               | —                                                                                                                                 | [29]             |

2015—2016 年胶州湾春(3—5 月)、夏(6—8 月)、秋(9—11 月)、冬季(12—2 月)气溶胶  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  的浓度均值分别为  $(2.49 \pm 0.93)$ 、 $(1.48 \pm 1.07)$ 、 $(1.56 \pm 0.98) \text{ nmol/m}^3$  和  $(2.28 \pm 1.53) \text{ nmol/m}^3$ ,呈现夏秋季低,冬春季高的季节分布规律(图 2)。冬季胶州湾区域盛行西北季风<sup>[26]</sup>,采样期间西北风的频率达到 42%左右,且风力较强(平均风速约  $5.8 \text{ m/s}$ ),有利于地面矿物尘土的再悬浮和水平输送;春季北方沙尘天气频发,亦可将亚洲内陆的沙尘/矿物气溶胶远距离输送到中国东部海区<sup>[30]</sup>。而夏季则正好相反(主导风向为东—东南风,频率约为 53%),基本不发生沙尘天气,且湿润的气流随东南风进入内陆,可以很大程度上抑制矿物尘土的再悬浮;秋季尽管主导风向为西北风,但平均风速较低( $3.5 \text{ m/s}$  左右),采样期间无沙尘天气发生,且青岛地区植被茂盛,亦不利于地面矿物尘土颗粒的再悬浮。因此冬春季胶州湾气溶胶  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  普遍出现较高的浓度,而夏秋季的浓度则较低。进一步运用非参数 Mann-Whitney U 检验的结果表明,春季气溶胶  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  浓度和夏、秋季间存在显著性差异( $P < 0.05$ ),其中春季和秋季的差异性达到极显著水平( $P < 0.01$ ),表明胶州湾气溶胶  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  的浓度存在较为显著的季节变化,这种变化趋势与 TSP 浓度的季节变化基本一致(图 2)。此外,运用相关性分析,本研究发现气溶胶  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  浓度与 TSP 浓度呈显著正相关关系;同样地,与气溶胶中溶解态 Al 的相关性也较为显著(图 3)。Al 是气溶胶中矿物尘土源的标志性成分之一<sup>[8,33-34]</sup>。这一系列分析均表明亚洲沙尘的远距离传输和矿物尘土颗粒再悬浮是胶州湾气溶胶  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  的主要来源和主要控制因素。

对气溶胶颗粒物中  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  的含量(‰)变化特征研究发现,采样期间胶州湾大气 TSP 中  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  的含量平均为  $(0.474 \pm 0.267)\%$ , 呈现冬春季高、夏秋季低的特征,与气溶胶中  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  的浓度( $\text{nmol}/\text{m}^3$ )呈现类似的季节变化规律(图 2)。冬春季我国北方地区沙尘频发,大气中粗颗粒沙尘气溶胶的含量较高,这暗示胶州湾气溶胶中的  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  可能主要存在于较粗的颗粒物中。由于缺乏  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  在不同粒径气溶胶颗粒物中的分布数据,该结论还需要进一步的研究证实,这也是我们下一步的研究方向。

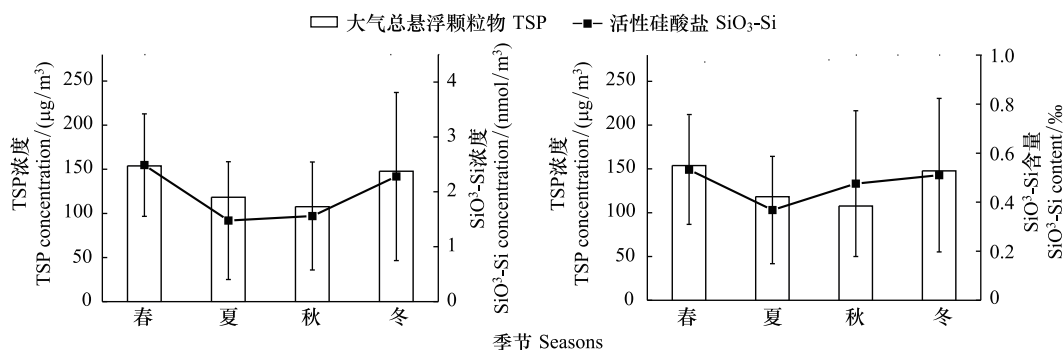


图 2 胶州湾气溶胶  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  浓度和含量随 TSP 浓度的季节变化(TSP 数据引自文献<sup>[9]</sup>)

Fig.2 Seasonal variation of the concentrations and contents of  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  and TSP in aerosols in Jiaozhou Bay (The data on TSP cited from reference<sup>[9]</sup>)

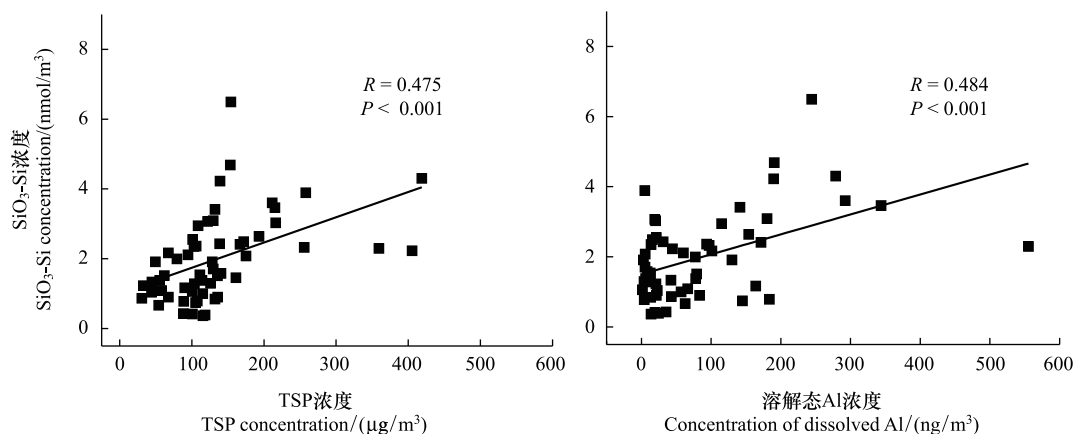


图 3 采样期间胶州湾气溶胶  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  浓度与 TSP 和溶解态 Al 的相关关系

Fig.3 The correlations of the concentrations of  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  with TSP and dissolved Al in aerosols in Jiaozhou Bay during the sampling period

## 2.2 气溶胶 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 的干沉降

### 2.2.1 干沉降通量

由公式(1)计算出 2015—2016 年胶州湾气溶胶  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  的干沉降通量达  $8.48 \text{ mmol m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ 。由于目前国际上对气溶胶  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  的研究还十分稀少,本研究仅与已报道的地区大气  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  干沉降通量进行了比较,相应的结果见表 1。从中可以看出,胶州湾气溶胶  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  的干沉降通量与青岛伏龙山 2006—2008 年的水平相当<sup>[30]</sup>,但略高于美国爱荷华州农业种植区的水平<sup>[16]</sup>。与气溶胶中  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  的浓度类似,中国陆架边缘海大气  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  的干沉降通量亦呈现出胶州湾 >> 黄海 > 东海的明显空间分布规律(表 1)<sup>[31-32]</sup>,印证了胶州湾处在亚洲沙尘/矿物气溶胶向西北太平洋传输的重要通道之上。与同时期获得的湿沉降通量  $1.73 \text{ mmol m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ <sup>[7]</sup>相比,胶州湾大气  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  的干沉降通量显著偏高,约为湿沉降通量的 5 倍,表明该区域大气  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  沉降中干

沉降占绝对主导地位(83%)。

根据胶州湾的面积(约 370 km<sup>2</sup>),计算出干沉降向胶州湾输送的 SiO<sub>3</sub>-Si 高达 87.8 t/a,这可能是胶州湾水域 SiO<sub>3</sub>-Si 的一个较大输入源。为阐明大气干沉降在胶州湾 SiO<sub>3</sub>-Si 外源输入中的重要性,本研究根据收集到的最新文献报道的湿沉降(18.0 t/a)<sup>[7]</sup>和河流输入(747.6 t/a)<sup>[35]</sup>负荷,估算出大气干沉降占胶州湾 SiO<sub>3</sub>-Si 总外源输入(干沉降+湿沉降+河流输入)的比例可达 10.3%,表明大气干沉降是胶州湾水域 SiO<sub>3</sub>-Si 的一个不容忽视的输入源,凸显出大气干沉降在胶州湾营养物质外源输入中的重要性。可以预见,随着将来入湾河流输沙量的持续降低,大气沉降在胶州湾水域 SiO<sub>3</sub>-Si 外源输入中的重要性势必会进一步提高。因此,有必要进一步加强中国陆架边缘海大气沉降中 SiO<sub>3</sub>-Si 以及其他矿物尘土源营养物质输入通量的研究;同时,在今后的近海生物地球化学与生态系统耦合模型中应将大气沉降作为重要环节,以丰富和完善对边缘海元素生物地球化学循环过程的科学认识。

### 2.2.2 干沉降速率

干沉降速率是控制干沉降过程的一个关键参数。然而,由于受到众多环境条件诸如颗粒物粒径、温度、风速以及相对湿度、大气稳定度等的影响, $V_d$ 值极易变化,因此很难得到准确可靠的测定结果<sup>[25,36-38]</sup>。因此,在以往的研究中, $V_d$ 值通常用模型测定<sup>[39-41]</sup>或直接根据粒径分布取一个恒定的数值<sup>[25,42]</sup>。这种将  $V_d$  固定为某一个数值忽视了  $V_d$  的时间和空间变化,会对营养物质干沉降通量的计算造成较大的误差。遗憾的是,在胶州湾区域还没有开展气溶胶 SiO<sub>3</sub>-Si 的  $V_d$  值的研究。本研究通过利用经典的干沉降模型,根据公式(2)首次估算了胶州湾区域气溶胶 SiO<sub>3</sub>-Si 的  $V_d$  值及其季节变化特征。

本研究结果发现,2015—2016 年胶州湾区域夏季气溶胶 SiO<sub>3</sub>-Si 的  $V_d$  值最高,其他三个季节间差别不大。夏季(6—8 月)胶州湾区域盛行东南季风,从海上来的湿润的暖湿气流增加了空气湿度(平均达 90%左右)<sup>[43]</sup>,这在一定程度上有利于矿物气溶胶粒子的黏合增大<sup>[39]</sup>,可能是造成夏季气溶胶 SiO<sub>3</sub>-Si 较高的  $V_d$  值的一个重要因素。然而,影响气溶胶成分  $V_d$  值的因素非常复杂,本研究仅采用干沉降模型间接估算了其较大时间尺度的变化特征,导致夏季胶州湾区域气溶胶 SiO<sub>3</sub>-Si 较高的  $V_d$  值的深层次原因还需要进一步深入的研究揭示,这也是本研究下一步的核心目标。

### 2.2.3 气溶胶 SiO<sub>3</sub>-Si 干沉降的潜在生态效应

已有研究表明, SiO<sub>3</sub>-Si 是海洋浮游植物生长和群落结构改变的主要控制因素<sup>[44]</sup>。胶州湾水体 Si:N 摩尔比自 20 世纪 80 年代以来一直低于 Redfield 比值 1 (即海洋浮游植物生长对营养盐 N、P、Si 吸收的固定比值<sup>[45-46]</sup>,即 C:N:P:Si=106:16:1:16),尤其是 1998 和 1999 年分别低至 0.08 和 0.14<sup>[47]</sup>,表明胶州湾水体长期以来存在浮游植物生长的 Si 限制。本研究发现,2015—2016 年胶州湾干沉降中 Si:N 摩尔比平均为(0.16±0.22),严重偏离 Redfield 比值,且明显低于近十几年来胶州湾海水中二者的比值(2004—2008 年为 0.4 左右<sup>[47]</sup>,2015—2017 年为 0.23—0.48,此为本研究组未发表数据),表明干沉降可能是导致胶州湾水体 Si:N 摩尔比降低和浮游植物生长 Si 限制的一个重要潜在因素。根据 Redfield 比值(C:Si=106:16),估算出通过干沉降进入胶州湾水体的 SiO<sub>3</sub>-Si 可以支持 674 mg C m<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup> 的新生产力。根据最新的胶州湾初级生产力调查结果(126 920 mg C m<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>)<sup>[48]</sup>,干沉降输入的 SiO<sub>3</sub>-Si 支持的初级生产力可占胶州湾总初级生产力的 0.53%。按  $f$ -比(新生产力与初级生产力的比值)10%计算<sup>[49]</sup>,大气干沉降输入的 SiO<sub>3</sub>-Si 支持的新生产力可占胶州湾新生产力的 5.3%。尽管大气沉降 SiO<sub>3</sub>-Si 的输入对总初级生产力的贡献极低,但对新生产力的贡献却不容忽视。

此外,已有研究表明, SiO<sub>3</sub>-Si 在浮游植物群落由有益的硅藻型向无益的鞭毛藻型演变过程中起着非常重要的作用<sup>[50]</sup>。硅藻长期以来一直是胶州湾浮游植物的绝对优势种<sup>[26,43,51]</sup>,但是自 20 世纪 90 年代以来,这种状态发生了一些变化,如甲藻的种类与数量增加,且甲藻成为优势种的概率也在增加<sup>[43]</sup>,这与过去几十年胶州湾水体长期 Si 限制的营养状态密不可分<sup>[52]</sup>。因此,本研究推测大气干沉降也可能在一定程度上促进了这一变化进程。综上,大气干沉降可能是胶州湾水体营养盐结构失衡和浮游植物群落结构长期变化的一个潜在

因素。今后的研究应重点关注大气沉降营养物质的输入对海洋生态系统的综合影响机制以及海洋生态系统对大气沉降营养物质输入的响应。

### 3 结论

基于 2015—2016 年在胶州湾为期一年的气溶胶总悬浮颗粒物 (TSP) 采样,对 TSP 中  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  的含量、干沉降特征及其潜在生态效应进行了初步研究,得出如下主要结论:

(1) 胶州湾气溶胶  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  的浓度与黄、东海及其他海域相比较,且呈显著的季节变化特征,冬春季高、夏秋季低,与亚洲沙尘/矿物气溶胶的季节输送强度密切相关。胶州湾气溶胶  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  干沉降通量为  $8.48 \text{ mmol m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ ,显著高于湿沉降,干沉降负荷达  $87.8 \text{ t/a}$ ,可占胶州湾  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  总外源输入(包括干湿沉降和河流输入)的 10.3%,是胶州湾  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  的重要输入源之一。

(2) 胶州湾大气干沉降中的 Si:N 摩尔比平均为  $0.16 \pm 0.22$ ,均显著低于 Redfield 比值和胶州湾水体中二者的比值,暗示大气干沉降可能是导致胶州湾水体近几十年来营养盐结构失衡和浮游植物群落结构改变的一个重要潜在因素。由于胶州湾水体浮游植物生长的 Si 限制,根据干沉降  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  负荷和 Redfield 比值估算出干沉降带来的  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  输入可以支持  $674 \text{ mg C m}^{-2} \text{ a}^{-1}$  的新生产力,占胶州湾新生产力的 5.3%。因此,干沉降  $\text{SiO}_3\text{-Si}$  的输入会对胶州湾生态系统产生一定影响。今后的研究应重点关注大气营养物质沉降对海洋生态系统的综合影响机制以及海洋生态系统对此输入的响应。

### 参考文献 (References):

- [1] Song J M, Qu B X, Li X G, Yuan H M, Li N, Duan L Q. Carbon sinks/sources in the Yellow and East China Seas—Air-sea interface exchange, dissolution in seawater, and burial in sediments. *Science China Earth Sciences*, 2018, 61(11): 1583-1593.
- [2] Song J M. Biogeochemical Processes of Biogenic Elements in China Marginal Seas. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2010: 1-662.
- [3] Paerl H W, Dennis R L, Whitall D R. Atmospheric deposition of nitrogen: implications for nutrient over-enrichment of coastal waters. *Estuaries*, 2002, 25(4): 677-693.
- [4] Ayars J, Gao Y. Atmospheric nitrogen deposition to the Mullica River-Great Bay Estuary. *Marine Environmental Research*, 2007, 64(5): 590-600.
- [5] Duce R A, LaRoche J, Altieri K, Arrigo K R, Baker A R, Capone D G, Cornell S, Dentener F, Galloway J, Ganeshram R S, Geider R J, Jickells T, Kuypers M M, Langlois R, Liss P S, Liu S M, Middelburg J J, Moore C M, Nickovic S, Oeschles A, Pedersen T, Prospero J, Schlitzer R, Seitzinger S, Sorensen L L, Uematsu M, Ulloa O, Voss M, Ward B, Zamora L. Impacts of atmospheric anthropogenic nitrogen on the open ocean. *Science*, 2008, 320(5878): 893-897.
- [6] Liu X J, Zhang Y, Han W X, Tang A H, Shen J L, Cui Z L, Vitousek P, Erisman J W, Goulding K, Christie P, Fangmeier A, Zhang F S. Enhanced nitrogen deposition over China. *Nature*, 2013, 494(7438): 459-462.
- [7] Xing J W, Song J M, Yuan H M, Li X G, Li N, Duan L Q, Kang X M, Wang Q D. 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. *Science of the Total Environment*, 2017, 576: 617-627.
- [8] Xing J W, Song J M, Yuan H M, Wang Q D, Li X G, Li N, Duan L Q, Qu B X. Atmospheric wet deposition of dissolved trace elements to Jiaozhou Bay, North China: fluxes, sources and potential effects on aquatic environments. *Chemosphere*, 2017, 174: 428-436.
- [9] Xing J W, Song J M, Yuan H M, Wang Q D, Li X G, Li N, Duan L Q, Qu B X. Water-soluble nitrogen and phosphorus in aerosols and dry deposition in Jiaozhou Bay, North China: deposition velocities, origins and biogeochemical implications. *Atmospheric Research*, 2018, 207: 90-99.
- [10] 宋金明, 李学刚, 袁华茂, 李宁. 渤黄东海生源要素的生物地球化学. 北京: 科学出版社, 2019: 6-824.
- [11] 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. *Journal of Geophysical Research: Atmosphere*, 2005, 110(D16): D16304.
- [12] 宋金明, 李学刚. 海洋沉积物/颗粒物在生源要素循环中的作用及生态学功能. *海洋学报*, 2018, 40(10): 1-13.
- [13] Bernard C Y, Laruelle G G, Slomp C P, Heinze C. Impact of changes in river fluxes of silica on the global marine silicon cycle: a model comparison. *Biogeosciences*, 2010, 7(2): 441-453.
- [14] 王立军, 季宏兵, 丁淮剑, 薛彦山, 范旸. 硅的生物地球化学循环研究进展. *矿物岩石地球化学通报*, 2008, 27(2): 188-194.
- [15] 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. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2007, 57(1): 41-57.
- [16] Anderson K A, Downing J A. Dry and wet atmospheric deposition of nitrogen, phosphorus and silicon in an agricultural region. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2006, 176(1/4): 351-374.

- [17] Bartoli G, Migon C, Losno R. Atmospheric input of dissolved inorganic phosphorus and silicon to the coastal northwestern Mediterranean Sea: Fluxes, variability and possible impact on phytoplankton dynamics. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2005, 52(11): 2005-2016.
- [18] 马明真, 高扬, 郝卓. 亚热带典型流域 C、N 沉降季节变化特征及其耦合输出过程. *生态学报*, 2019, 39(2): 599-610.
- [19] 顾峰雪, 黄玫, 张远东, 闫慧敏, 李洁, 郭瑞, 钟秀丽. 1961—2010 年中国区域氮沉降时空格局模拟研究. *生态学报*, 2016, 36(12): 3591-3600.
- [20] 王楠, 马森, 石金辉, 高会旺, 姚小红. 夏季青岛大气气溶胶中不同形态磷的浓度、来源及沉降通量. *环境科学*, 2018, 39(9): 4034-4041.
- [21] 刘冬碧, 张小勇, 巴瑞先, 刘毅, 范先鹏, 张富林, 熊桂云. 鄂西北丹江口库区大气氮沉降. *生态学报*, 2015, 35(10): 3419-3427.
- [22] 骆晓声, 石伟琦, 鲁丽, 刘学军, 莫亿伟, 邓峰. 我国雷州半岛典型农田大气氮沉降. *生态学报*, 2014, 34(19): 5541-5548.
- [23] 韩丽君, 朱玉梅, 刘素美, 张经, 李瑞环. 黄海千里岩岛大气湿沉降营养盐的研究. *中国环境科学*, 2013, 33(7): 1174-1184.
- [24] 贾珺杰, 高扬, 汪亚峰. 黄土高原典型坝系流域碳氮湿沉降与水体碳氮流失特征. *生态学报*, 2019, 39(3): 853-863.
- [25] 邢建伟, 宋金明, 袁华茂, 李学刚, 李宁, 段丽琴, 曲宝晓, 康绪明. 胶州湾生源要素的大气沉降及其生态效应研究进展. *应用生态学报*, 2017, 28(1): 353-366.
- [26] 宋金明, 段丽琴, 袁华茂. 胶州湾的化学环境演变. 北京: 科学出版社, 2016: 1-400.
- [27] Zhang J, Zhang G S, Bi Y F, Liu S M. Nitrogen species in rainwater and aerosols of the Yellow and East China seas: effects of the East Asian monsoon and anthropogenic emissions and relevance for the NW Pacific Ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 2011, 25(3): GB3020.
- [28] 盛茂刚, 崔峻岭, 时青, 李磊, 耿尧. 青岛市环胶州湾各河流输沙特征分析. *水文*, 2014, 34(3): 92-96.
- [29] Baker A R, Weston K, Kelly S D, Voss M, Streu P, Cape J N. Dry and wet deposition of nutrients from the tropical Atlantic atmosphere: Links to primary productivity and nitrogen fixation. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2007, 54(10): 1704-1720.
- [30] 姜晓璐. 东、黄海的大气干、湿沉降及其对海洋初级生产力的影响[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2009: 17-40.
- [31] 韩丽君. 东黄海大气干湿沉降营养盐的化学组分特征和来源解析研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2013: 13-30.
- [32] 毕言锋. 中国东部沿海的大气营养盐干、湿沉降及其对海洋初级生产力的影响[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2006: 65-76.
- [33] Cong Z Y, Kang S C, Zhang Y L, Li X D. Atmospheric wet deposition of trace elements to central Tibetan Plateau. *Applied Geochemistry*, 2010, 25(9): 1415-1421.
- [34] Zhou J, Wang Y, Yue T X, Li Y H, Wai K M, Wang W X. Origin and distribution of trace elements in high-elevation precipitation in southern China. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, 19(8): 3389-3399.
- [35] 刘洁, 郭占荣, 袁晓婕, 章斌, 马志勇. 胶州湾周边河流溶解态营养盐的时空变化及入海通量. *环境化学*, 2014, 33(2): 262-268.
- [36] 洪钟祥, 周乐义, 沈剑青, 赵德山, 韩应建, 周舟, 汤大纲, 姜振远. 气溶胶粒子干沉降速度的测量. *大气科学*, 1987, 11(2): 138-144.
- [37] Srinivas B, Sarin M M. Atmospheric deposition of N, P and Fe to the Northern Indian Ocean: implications to C- and N-fixation. *Science of the Total Environment*, 2013, 456-457: 104-114.
- [38] 林官明, 蔡旭晖, 胡敏, 李惠君. 大气气溶胶干沉降研究进展. *中国环境科学*, 2018, 38(9): 3211-3220.
- [39] 祁建华, 李培良, 李先国, 冯丽娟, 张曼平. 青岛近海海域气溶胶干沉降通量模拟研究 I—Williams 干沉降模型中潮湿粒子增长效应的改进. *中国海洋大学学报*, 2005, 35(3): 445-450.
- [40] Qi J H, Shi J H, Gao H W, Sun Z. Atmospheric dry and wet deposition of nitrogen species and its implication for primary productivity in coastal region of the Yellow Sea, China. *Atmospheric Environment*, 2013, 81: 600-608.
- [41] Shi J H, Zhang J, Gao H W, Tan S C, Yao X H, Ren J L. Concentration, solubility and deposition flux of atmospheric particulate nutrients over the Yellow Sea. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2013, 97: 43-50.
- [42] Duce R A, Liss P S, Merrill J T, Atlas E L, Buat-Menard P, Hicks B B, Miller J M, Prospero J M, Arimoto R, Church T M, Ellis W, Galloway J N, Hansen L, Jickells T D, Knap A H, Reinhardt K H, Schneider B, Soudine A, Tokos J J, Tsunogai S, Wollast R, Zhou M. The atmospheric input of trace species to the world ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 1991, 5(3): 193-259.
- [43] 孙松, 孙晓霞. 海湾生态系统的理论与实践——以胶州湾为例. 北京: 科学出版社, 2015: 1-393.
- [44] Yang D F, Gao Z H, Sun P Y, Li M, Qu Y F. Mechanism of nutrient silicon and water temperature influences on phytoplankton growth. *Marine Science Bulletin*, 2006, 8(2): 49-59.
- [45] Redfield A C, Ketchum B H, Richards F A. The influence of organisms on the composition of sea water//Hill M N, ed. *The Sea*. Vol. 2. New York: Interscience, 1963.
- [46] 余立华, 李道季, 方涛, 李云, 高磊. 三峡水库蓄水前后长江口水域夏季硅酸盐、溶解无机氮分布及硅氮比值的变化. *生态学报*, 2006, 26(9): 2817-2826.
- [47] 孙晓霞, 孙松, 赵增霞, 沈志良. 胶州湾营养盐浓度与结构的长期变化. *海洋与湖沼*, 2011, 42(5): 662-669.
- [48] 孙晓霞, 孙松, 张永山, 张芳. 胶州湾叶绿素 *a* 及初级生产力的长期变化. *海洋与湖沼*, 2011, 42(5): 654-661.
- [49] 王荣, 焦念志, 李超伦, 沈志良, 吉鹏. 胶州湾的初级生产力和新生产力. *海洋科学集刊*, 1995: 181-194.
- [50] 刘晓丹. 硅在海洋浮游植物群落演替过程中的作用. *海洋环境科学*, 1996, 15(2): 38-43.
- [51] 王妍, 张永, 王玉珏, 刘东艳. 胶州湾浮游植物的时空变化特征及其与环境因子的关系. *安全与环境学报*, 2013, 13(1): 163-170.
- [52] 王修林, 李克强, 石晓勇. 胶州湾主要化学污染物海洋环境容量. 北京: 科学出版社, 2006: 1-22.