

邢建伟,宋金明.大气溶解有机碳湿沉降及其在海洋碳中和中的作用[J].中国环境科学,2025,45(2):606-618.

Xing J W, Song J M. Wet deposition of atmospheric dissolved organic carbon and its role in marine carbon neutralization [J]. China Environmental Science, 2025,45(2):606-618.

大气溶解有机碳湿沉降及其在海洋碳中和中的作用

邢建伟^{1,2,3,4},宋金明^{1,2,3,4*} (1.中国科学院海洋研究所,中国科学院海洋生态与环境科学重点实验室,山东 青岛 266000; 2.青岛海洋科技中心,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 266000)

摘要: 本文系统总结了近几十年来国内外关于大气降水 DOC 的研究进展,主要包括以下 3 个方面:大气降水 DOC 的丰度与生物可利用性、降水 DOC 浓度和湿沉降通量的时空分布特征及其影响因素、DOC 湿沉降的生态环境效应,并展望未来的发展方向.结果表明,降水 DOC 的化学组分异常复杂,以低分子量有机酸、氨基酸、尿素等为主,具有较高的生物可利用性;不同地区降水 DOC 的浓度和湿沉降通量具有显著的时空差异,主要受控于排放源、排放强度以及复杂的气象条件;大气中的 DOC 可影响气溶胶和降水的性质(酸雨),沉降至冰雪表面的 DOC 会加速冰川融化;同时,湿沉降带来的 DOC 输入可加富表层海水的有机碳水平,其中的活性 DOC 可促进海洋生态系统次级生产力的提高,而惰性成分则可贡献海洋惰性溶解有机碳库,有利于碳封存并增强海洋碳汇,助力“海洋负排放”和“碳中和”目标的实现.未来的研究应持续注重开发利用先进仪器设备开展降水 DOC 化学成分的精准量化识别,以更深刻地认识降水 DOC 的生物可利用性及惰性特征;同时,开发利用新型数值模拟技术以深入开展全球尺度不同性质降水 DOC 湿沉降通量及其时空异质性研究,并量化大气 DOC 的间接湿沉降通量,在此基础上重点阐明大气 DOC 湿沉降作为新型路径之一对提高全球海洋碳封存的潜力,以期深入认识大气沉降在全球碳循环和海洋“碳失汇”研究中的作用和地位.

关键词: 溶解有机碳(DOC); 湿沉降; 生物可利用性; 海洋惰性溶解有机碳库; “双碳”目标

中图分类号: X517 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)02-0606-13

Wet deposition of atmospheric dissolved organic carbon and its role in marine carbon neutralization. XING Jian-wei^{1,2,3,4}, SONG Jin-ming^{1,2,3,4*} (1.CAS Key Laboratory of Marine Ecology and Environmental Sciences, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266000, China; 2.Laboratory for Marine Ecology and Environmental Sciences, Qingdao Marine Science and Technology Center, Qingdao 266237, China; 3.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4.Center for Ocean Mega-Science, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266000, China). *China Environmental Science*, 2025,45(2): 606-618

Abstract: As a kind of complex polar organic compounds commonly existing in the atmosphere, dissolved organic carbon (DOC) in precipitation has extensive and far-reaching influences on regional ambient air quality, global climate change and carbon cycle process, and has become one of the hot spots in current global change research. This article systematically summarized the research progress on atmospheric precipitation DOC in recent decades both domestically and internationally from three aspects: the abundance and bioavailability of DOC in atmospheric precipitation, the spatial and temporal distribution characteristics and influencing factors of DOC concentration and wet deposition flux in precipitation, and the ecological and environmental effects of DOC wet deposition. In the end of the article, the future development direction was discussed. The results indicated that the chemical composition of precipitation DOC is exceptionally complex, mainly composed of low molecular weight organic acids, amino acids and urea, etc. with high bioavailability. There were significant spatiotemporal differences in precipitation DOC concentration and wet deposition flux among different areas, which were mainly controlled by emission sources, emission intensity, and complex weather conditions. The DOC in the atmosphere could affect the properties of aerosols and precipitation (acid rain), and DOC settling on the surface of snow and ice could accelerate the melting of glaciers. At the same time, the input of DOC brought by wet deposition can enrich the organic carbon levels on the surface of seawater. Active DOC can promote the improvement of secondary productivity in marine ecosystem, while refractory DOC could contribute to the refractory dissolved organic carbon pool in the ocean, which is conducive to carbon sequestration and enhances ocean carbon sinks, helping to achieve the goals of "Ocean Negative Carbon

收稿日期: 2024-07-01

基金项目: 山东省自然科学基金资助项目(ZR2024MD052);青岛市自然科学基金资助项目(24-4-4-zrj-176-jch);中国科学院海洋研究所“汇泉青年学者”人才项目

* 责任作者, 研究员, jmsong@qdio.ac.cn

Emissions" and "Carbon Neutrality". Future research should continue to focus on developing and using advanced instruments and equipment to accurately identify and quantitative the chemical composition of precipitation DOC, to have a deeper understanding of the bioavailability/inertness characteristics of precipitation DOC. At the same time, new numerical simulation techniques should be developed and utilized to conduct in-depth research on the spatiotemporal heterogeneity of atmospheric DOC wet deposition fluxes with different properties of on the global scale, and quantify the indirect wet deposition flux of atmospheric DOC. On this basis, elucidating the significance and value of atmospheric DOC wet deposition as one of the new pathways for improving global ocean carbon sequestration, so as to gain a deeper understanding on the position and role of atmospheric deposition in global carbon cycling and ocean "missing carbon sink" research.

Key words: dissolved organic carbon (DOC); wet deposition; bio-availability; marine refractory dissolved organic carbon pool; carbon peaking and carbon neutrality goals

溶解有机碳(DOC)是以碳的含量来表示环境中溶解态有机质水平的综合指标.气溶胶中的有机物绝大部分是可溶的,因此,DOC 在大气气溶胶和降水中普遍存在^[1-5].虽然 DOC 仅占雨水中总化学组分的 1/4 左右^[6],但占降水中总碳含量的比例高达 87%~91%^[7].在我国北方地区,降水 DOC 含量占降水总有机碳(TOC)的比例平均为 79%^[8].在深圳,降水 DOC 的含量甚至与常量离子 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 相当(以质量浓度计)^[9],显示出 DOC 在我国大气降水化学成分中的重要地位.

大气中的 DOC 包含一些持久性有机污染物成分,其在大气中的积累会对环境空气造成污染,危害人体健康.大气 DOC 的成分组成和丰度是影响降水 pH 值(酸雨)的重要因素之一,同时大气中的 DOC 因可有效吸收紫外和近紫外波段的太阳辐射,带来直接或间接的气候变暖效应^[10].此外,经降水沉降至地表和水体的活性 DOC 可为微生物新陈代谢提供碳源,促进生态系统次级生产力的增长,而降水惰性溶解有机碳(RDOC)向水体尤其是向海洋的沉降和封存则可能成为永久碳汇,离开全球碳循环体系^[11-14],构成“碳失汇”的一部分.因此,大气和降水中的 DOC 及其沉降会对环境空气质量和人体健康、全球气候变化以及碳循环过程产生重要影响,这一课题已成为当前全球变化研究的前沿领域^[11,15-16].湿沉降(降水)作为大气中各类成分的一个重要清除机制,是地球不同圈层之间物质循环和能量流动的关键环节之一,在全球碳循环中扮演重要角色^[1-2,4,14,17-24].据《全球发展报告 2023》,化石燃料仍是全球近中期的主体能源,且煤炭带来的 CO_2 排放仍在持续增长,预计全球化石能源需求和消耗量在 2030 年左右达峰.这表明今后几年大气中各类有机成分浓度仍可能升高,这势必导致大气 DOC 湿沉降通量的持

续增长并使得 DOC 湿沉降过程在全球碳循环中的地位愈加突出,进而对全球生态环境产生巨大而深远的影响.因此,DOC 的湿沉降及其生态环境效应研究对深入认识全球碳循环过程和“碳失汇”意义重大.

鉴于此,本文系统分析了近几十年来国内外大气降水 DOC 的研究进展,着重从以下 3 个方面:降水 DOC 的丰度和生物可利用性、降水 DOC 浓度和湿沉降通量的时空分布特征及其影响因素、DOC 湿沉降的生态环境效应尤其是在海洋碳中和中的作用,深入解析大气降水 DOC 湿沉降过程及其对地球多圈层的影响,并从 RDOC 湿沉降贡献海洋惰性溶解有机碳库的角度,初步评估大气 DOC 湿沉降在增强海洋碳封存和“海洋负排放”中的意义和潜力.研究结果有助于深入认识大气沉降在全球碳循环中的作用,并期望从大气有机碳沉降的角度为国家“碳中和”目标的实现提供科学支撑.

1 大气降水 DOC 的丰度与生物可利用性

1.1 降水 DOC 的化学组成

从分子组成的角度,大气降水 DOC 主要由有机酸、氨基酸、尿素、羰基化合物以及荧光组分腐殖酸和类蛋白质等成分构成^[11-12,25],化学成分非常复杂.一般而言,降水有机碳的水溶性主要取决于有机物碳链的长度和官能团组成.分子量小且氧化程度高的成分(一般指含有羧基和羰基等亲水性官能团)易于溶解;而含有较长碳链和复杂结构的有机物水溶性差,如类腐殖酸.低分子量有机酸在全球降水中普遍存在,可占降水 DOC 总含量的 18%~40%^[26-28],是构成降水 DOC 的主要成分之一.其中,甲酸、乙酸和乙二酸是占绝对主导地位的低分子量有机酸成分,如在贵州安顺,雨水中的甲

酸、乙酸和乙二酸分别占所测总有机酸含量的 46.2%、36.5%和 14.9%^[29];在深圳,这一占比则分别为 44.7%、24.7%和 28.7%^[30],三者之和均在 97%以上,且甲酸的占比最高,接近总低分子量有机酸浓度的一半.甲酸和乙酸通常呈显著的正相关性,表明二者可能具有相似的来源或源强相当^[31].近年来的研究证实低分子量有机酸主要由植物生长或土壤释放而来,同时生物质燃烧和机动车尾气排放也有较大的贡献^[30,32-35].氨基酸也是大气中溶解有机质的重要成分之一,主要来自于生物初级生产释放和生物质燃烧^[36-37].目前关于降水中氨基酸的研究还极为有限.在我国贵阳的研究发现,雨水中的溶解游离态氨基酸(DFAA)的浓度在 3.94~126.45nmol/L,均值为 24.59nmol/L,其中丝氨酸的含量最高,占比达 30.25%;而溶解结合态氨基酸(DCAA)的浓度范围和均值分别为 27.25~493.87nmol/L 和 182.44nmol/L,显著高于 DFAA^[38],表明降水中的氨基酸主要以结合态为主.在云水中,氨基酸可占总 DOC 含量的 4.4%~21.6%,平均占比为 9.1%^[39],暗示氨基酸在降水 DOC 中的占比不容忽视.关于降水中的尿素,研究发现冬、春季东海雨水中的尿素氮浓度分别为 7.8~18.1,12.1~35.3 $\mu\text{mol/L}$,均值分别为 11.4,21.4 $\mu\text{mol/L}$,呈春季明显高于冬季的季节变化特征^[40].

雨水中的羰基化合物一般包括醛、酮类成分,是大气挥发性有机物的一部分.甲醛、乙醛、己醛、乙二醛、甲基乙二醛和丙酮是雨水中羰基化合物的主要成分.雨水中的醛类平均可占降水 DOC 含量的 16%^[22],也有研究认为这一比例为 1.99%~14.91%^[41],不同区域降水中的含量存在较大变异.雨水中的醛类一般以甲醛为主,可占降水醛类总含量的 3/4^[42]和降水 DOC 含量的 3.2%^[22].大气中的羰基化合物参与各种光化学反应过程,被认为是二次有机气溶胶的前体物^[43],可能在灰霾天气形成中扮演重要角色.在全球尤其是我国灰霾天气仍频繁发生的背景下,有必要深入开展大气中羰基化合物的丰度和迁移转化机制研究.

构成降水 DOC 的荧光组分主要包括类腐殖酸,其主要源自于气溶胶中的类腐殖质(HULIS),生物质燃烧、二次反应生成的有机气溶胶和海洋输出等都是其具体的来源途径^[44-46].另一类荧光组

分——类蛋白质,主要来源包括陆地植物、细菌、酵母菌、孢子及花粉等^[46-47].利用荧光分光光度法,Muller 等^[46]识别出雨水中 DOC 的 3 个荧光成分:类腐殖酸、类酪氨酸和类色氨酸物质.此外,在厦门雨水中也发现了 4 个 DOC 荧光组分:类腐殖质 C1、C2、C4 和类蛋白质组分 C3,其中类腐殖质是主要的荧光组分,其浓度与降水中的 DOC 含量呈正相关^[48],暗示其在降水 DOC 中的含量比例较为稳定.

除此之外,雨水中的 DOC 还包括脂肪酸、碳氢化合物、羟基化合物以及单宁、木质素等低分子量有机物等^[25,32].早在 20 世纪 70~80 年代已有科研人员在雨雪样品中发现了超过 300 种有机成分,包括碳氢化合物(脂肪烃)、自由脂肪酸、酯、酮、醛、酚、苯醛、异戊二烯酮、多环芳基酮、邻苯二酸酯、多环芳基酮、多环芳烃和杂环化合物等^[25,49-50],但其中附着在悬浮颗粒物中的占绝对优势,溶解态的有机成分丰度尚需进一步研究量化.需要指出的是,不同区域降水中 DOC 的组成不可避免地存在一定差异,主要与来源途径及其排放强度有关^[51].此外,即使在同一区域,不同降水事件之间 DOC 的化学组成也存在较大差异,综合反映了降水期间气团来源、局部污染源排放以及大气污染物化学转化作用导致部分有机物的溶解性增强等的协同效应^[52].

1.2 降水(湿沉降)DOC 的生物可利用性

DOC 的生物可利用性大小是其影响地球各类生态系统的基础和关键.一般而言,河水 DOC 因主要来源于土壤有机物的冲刷,其中含有较多的腐殖质.这类相对稳定的 DOC 组分非常难以被微生物降解和利用,因而生物可利用性较低.相比之下,降水 DOC 主要来源于生源排放和含碳物质的燃烧,且含有较高比例的有机酸、氨基酸和尿素等小分子有机物,因而其生物可利用性相比河流显著偏高^[53].研究发现,厦门近海大气降水中 DOC 的生物可利用性高达 46% \pm 17%,表明近半的降水 DOC 可以被微生物在短时间内利用,尤其是甲酸和乙酸的生物可利用性更高达 90%,可占雨水中全部生物可利用溶解有机碳(BDOC)含量的 30%^[12,54].类似地,美国威灵顿地区大气降水中 BDOC 占比也高达 63% \pm 14%,超过一半的降水 DOC 可以被微生物利用,远

超河水中生物可利用性 DOC 的比例(9.0% ± 4.5%)^[53].

世界范围内降水 DOC 的高生物可利用性暗示出降水 DOC 的组成具有一定的相似性.研究表明,与陆地水体溶解有机质组分相比,气溶胶和雨水中的溶解有机质具有更小的分子量、相对较低的芳香性、弱的酸性和更高的脂肪化组分^[28,55],这些可能是大气降水 DOC 较之陆源径流 DOC 具有较高生物可利用性的重要原因.通过与河水 DOC 的对比,Bao 等^[28]发现雨水 DOC 的特异性紫外线吸收率(SUVA₂₅₄)较低,暗示雨水 DOC 的芳香性较低,从侧面解释了雨水 DOC 呈较高生物可利用性的原因.进一步借助培养实验发现,BDOC 的浓度与 DOC 的初始浓度呈显著正相关关系,即 BDOC 含量在很大程度上受降水中 DOC 浓度的控制^[12].一般认为,脂类以及一元和二元羧酸等低分子羧酸的生物可利用性较高,而木质素的生物可利用性较低.因此,降水中不同有机物组成比例的差异可能会对湿沉降 DOC 的生物可利用性产生重要影响^[48].此外,温度、光强、营养水平、微生物群落组成以及降水中有机物的来源差异等也会对降水(湿沉降)DOC 的生物可利用性产生影响^[12,45,56].

2 大气降水 DOC 浓度、湿沉降通量的时空变化特征及其影响因素

截至目前,全球多地已开展了降水 DOC 浓度及湿沉降的研究.为便于对比和研究,笔者将目前搜集到的有关大气降水 DOC 的研究数据分区域汇总整理,见表 1.整体而言,全球不同区域大气降水 DOC 的浓度和湿沉降通量变化范围均很大,单次降水 DOC 浓度极低值和极高值相差普遍可达 1~2 个数量级,

不同区域 DOC 年湿沉降通量最高也可相差 1 个数量级.即使在同一站点,降水 DOC 的浓度也存在显著的事件性差异和时间变化^[1,12,14,52].

空间上,由陆向海,降水 DOC 的浓度和湿沉降通量均大致呈降低的趋势.降水 DOC 的直接来源途径一般为吸附在大气颗粒物上的挥发性有机物(VOCs,主要源于生物质燃烧和化石燃料燃烧),其经氧化后形成的二次气溶胶经云内清除和云下冲刷溶解形成降水 DOC^[57].因此,一般而言海洋性降水较之大陆性降水中 DOC 的浓度和湿沉降通量均显著偏低^[2],表明大气中有机碳的来源强度控制降水中 DOC 的浓度和湿沉降水平^[58],进而表明陆源人为活动排放对降水中 DOC 的浓度具有重要影响.例如,通过汇总全球多地的 TOC 或 DOC 观测资料,Iavorivska 等^[59]指出,海洋性降水有机碳的平均浓度为(0.92 ± 0.7)mg/L(以碳计,下同),陆地性降水的平均浓度为(2.87 ± 1.9)mg/L,后者高出前者 2 倍多,且上述浓度值均显著高于 Willey 等^[2]于 2000 年估算的水平(表 1).一方面,Iavorivska 等^[59]的结果可能包含了部分的 TOC 数据,导致估算结果偏高;另一方面,随着近十几年来人类活动的持续增强,全球大气环境均已受到人类活动的强烈干扰,这使得无论海洋性降水还是陆地性降水中人为源 DOC 含量均增长明显.同时,也应注意到,大陆性降水与海洋性降水 DOC 浓度的比值在近十几年来呈明显降低的趋势(由 2000 年的近似于 7 迅速降低至 2016 年的近似于 3,表 1),暗示出海洋大气环境较之大陆对高强度人类活动更为敏感,也更易受到人类活动的影响.由此推断,随着人类改造自然界能力的持续增强,海洋性降水和大陆性降水 DOC 的比值将可能进一步降低,凸显了人类活动对全球生态环境的显著影响.

表 1 不同区域和生态系统中大气降水 DOC 的浓度和湿沉降通量

Table 1 Precipitation DOC concentrations and wet deposition fluxes in different areas and ecosystems

区域	区域类型	年份	DOC 浓度/(mg/L,以碳计,下同)			DOC 湿沉降通量[g/(m ² ·a),以碳计,下同]	来源
			范围	平均值	VWM		
胶州湾	城市化近海	2015~2016	1.58~20.4	5.20	3.63	3.15	[1]
胶州湾	城市化近海	2018~2022	0.57~17.24	—	2.06	2.26	[14]
养马岛	城市化近海	2020~2021	0.37~7.18	—	1.52	0.95	[60]
大亚湾	城市化近海	2015~2017	2.33~38.94	—	3.90	9.59	[61]
Aveiro, Portugal	近海	2008~2009	0.15~6.75	—	0.66	0.40	[62]
Wilmington, USA	近海	2002~2003	0.048~4.55	—	0.73	—	[63]
中国北方	城市	2007~2008	0.8~27.5	5.1	3.0	1.9	[8]

续表 1

区域	区域类型	年份	DOC 浓度/(mg/L,以碳计,下同)			DOC 湿沉降通量[g/(m ² ·a),以碳计,下同]	来源
			范围	平均值	VWM		
北京	城市	2007~2008	1.2~39.5	7.6	3.9	2.7	[8]
北京	城市	2018~2019	1.4~26.7	4.9	3.0	1.48	[64]
青岛	城市	2014	0.336~7.39	2.60	—	1.51	[4]
重庆	城市	2013	0.88~12.80	3.88	—	—	[65]
上海	城市	2009~2010	1.36~12.52	2.80	—	3.86	[66]
广州	城市	2003~2004	—	—	3.9	5.65	[6]
深圳	城市	2005~2009	0.118~25.9	—	2.21	1.81	[9]
厦门	城市	2011~2012	0.114~11.18	—	1.54	2.1	[12]
厦门	城市	2018~2019	0.276~5.64	—	1.42	1.78	[28]
拉萨	城市	2013	0.35~5.02	1.10	—	0.63	[67]
丽江	城市	2014	—	0.74	—	1.99	[68]
韩国首尔	城市	2009~2010	0.18~9.36	—	1.13	1.90	[21]
希腊塞萨洛尼基	城市	2012~2013	0.46~21.3	—	2.84	—	[22]
美国洛杉矶	城市		2.0~18.6	—	6.70	—	[42]
Zagreb, Croatia	城市	2003~2007	0.67~4.03	1.93	—	—	[69]
Šibenik, Croatia	城市	2003~2007	0.44~4.13	1.83	—	—	[69]
Poznań City, Poland	城市	2013	—	5.10	—	—	[7]
Araraquara, Brazil	城市/农业区	2004~2007	—	—	4.06	5.4	[70]
São Paulo state, Brazil	城市/农业区	2004~2016	0.18~59.9	—	3.46	4.9	[23]
Jeziory, Poland	偏远地区	2013	—	4.72	—	—	[7]
Central Pennsylvania, USA	偏远地区	2012~2013	0.3~5.6	1.6	—	—	[52]
South Island, New Zealand	偏远地区	1999~2000	0.120~4.81	0.82	0.70	—	[31]
Ithaca, New York	偏远地区	1976~1977	0.30~3.10	1.88	—	1.92	[32]
Hubbard Brook Experimental Forest, New Hampshire	偏远地区	1976~1977	0.07~2.92	1.09	—	1.19	[32]
Pennsylvania, USA	区域背景地区	2010~2015	0.11~4.98	—	0.71	0.8	[71]
Schauinsland, Germany	背景区域	2003~2004	0.185~5.07	1.492	—	—	[72]
Azores, Portugal	背景区域	2003~2004	0.060~0.385	0.021	—	—	[72]
Everest, Himalayas	背景区域	2014~2016	—	—	0.86	0.16	[73]
Puerto Rico	背景区域	2004~2007	—	0.4	—	—	[74]
Terrestrial rain on a global scale	—	—	—	1.93	—	2.3	[2]
Marine rain on a global scale	—	—	—	0.276	—	0.26	[2]

注:VWM指代雨量加权平均浓度,“—”表示文中无此数据。

在陆地区域,不同地区的降水 DOC 浓度和沉降通量差别亦非常明显。一般而言,近岸站点由于受海洋性气团的影响,降水中 DOC 的含量显著低于内陆区域^[4,12,58,63]。同时,受人为影响显著的站点降水 DOC 的含量和湿沉降通量更高。由表 1 可知,我国城市化近海区域和主要大中城市的降水 DOC 浓度和湿沉降通量相当,且明显高于国外同类区域,同时也显著高于世界偏远地区和相关背景区域的水平。整体而言我国城市化近海降水 DOC 浓度和湿沉降通量在全球均处于较高水平(表 1)。在我国受自然变化和人类活动双重影响显著的典型半封闭海湾——胶州湾和大亚湾,降水 DOC 的浓度和湿沉降通量均处于较高水平,而尤以大亚湾为甚,这与其极高的污染物排放水平和较高的降水量密不可分^[1,14,61]。同时,

对于某些受局部排放源影响显著的特定地区,降水 DOC 浓度和湿沉降通量也会显著偏高。如在受生物质燃烧(收获期甘蔗叶燃烧)影响显著的巴西圣保罗州农业区,降水 DOC 的浓度和湿沉降通量处于极高水平^[23,70],甚至超过了我国特大城市北京^[8]、广州^[6]和胶州湾^[1,14]、大亚湾^[61]等区域的水平,凸显了局部强排放源对降水 DOC 浓度和湿沉降通量的显著影响。

此外,还有研究发现,青藏高原 3 个典型野外台站纳木错站、藏东南站和珠峰站的降水 DOC 浓度分别为 (1.05±1.01),(0.83±0.85),(0.86±0.81)mg/L,其中纳木错站的浓度最高。然而,3 个站点的 DOC 湿沉降通量却分别为 (0.34±0.32),(0.84±0.86),(0.16±0.17)g/(m²·a),其中藏东南站显著高于其他 2 个台

站^[73].进一步研究发现,3个台站的降水DOC来源存在显著差异:纳木错站受到自然和人为来源的共同影响,藏东南站的降水DOC主要反映了来自南亚季风的信息,而珠峰站的降水DOC则主要来自局地沙尘源的贡献.因而,尽管3个台站都位于青藏高原的中南部,受控于共同的大气系统,不同区域的大气化学特征仍具有很大的差异性^[73],这表明来源途径也会对降水DOC的浓度和沉降产生明显影响.

除空间差异外,降水DOC的浓度和湿沉降通量也存在较大的时间变异.全球范围内,降水中DOC的浓度一般呈湿季较低、干季较高的季节变化特征,而湿沉降通量则与之相反.如我国北方城市大气降水DOC的浓度呈现明显的冬季>春季>秋季>夏季的特征,而夏季降水DOC的湿沉降通量(10.8mg/(m²·d))可达冬季(0.5mg/(m²·d))的21倍^[8,64],与我国多数南方城市如上海^[66]、重庆^[65]、厦门^[12,28]、深圳^[9]以及波兰中部地区^[7]和巴西圣保罗^[23]的研究结果相似,主要受控于降水的云下冲刷.同理,在纽约伊萨卡岛和新罕布什尔州的哈伯德溪实验森林,DOC的湿沉降在湿季分别约占当地年总沉降量的65%和62%^[32].对于DOC浓度,较高的降水量带来的主要是稀释效应;而对于DOC湿沉降通量,较高的降水量则可以将更多的大气有机成分溶解和冲刷、沉降于地表,带来较高的湿沉降通量.因此,雨水的冲刷和溶解效应是大气中有机物去除的主要途径之一.而对于不同的有机成分,湿沉降的去除效率也存在差异.如研究发现,一元羧酸被雨水冲刷清除的效率比醛类更高,且甲醛的冲刷清除效率分别为乙醛和丙醛的10倍和30倍,因此云下冲刷是清除大气中一元羧酸和甲醛的主要方式^[42].然而,对此项研究结果学术界尚有争议,例如也有研究表明,湿沉降DOC的云内清除约为云下冲刷效率的3倍^[75].而且,对于降水中的低分子有机酸,其在海洋气团来源的降水中的比例要显著高于陆源气团^[26,31].因此,气团来源和远距离传输过程会极大地影响降水中DOC的含量^[31,76].此外,也有研究指出,湿季降水DOC的含量要略高于干季,主要与湿季较高的温度有利于陆地植物和海洋浮游植物的生源排放,以及较高的温度和太阳辐射强度有利于光化学生产密切相关^[31-32,69,77-78].

除此之外,降水发生前后的气象条件也会对降水DOC浓度产生重要影响.研究表明,在长时间干旱

后的降水和雨季开始时,雨水中的羰基化合物浓度特别高,主要与长期缺乏降水导致羰基化合物在大气中的积累有关^[41].很多因素包括当地大气污染源及其污染程度、风向、风速、相对湿度、气团来源以及降水量都会对降水DOC浓度和湿沉降通量产生重要影响^[1,4,8,14,22,28,31].综上,降水DOC的浓度和湿沉降通量主要受控于降水量、来源类型和源排放强度,也受气团远距离传输以及降水发生前和降水发生期间复杂气象条件的综合制约.

3 大气DOC湿沉降的生态环境效应

据估计,中国陆地降水DOC湿沉降通量高达 23×10^{12} g/a,其中约 7.1×10^{12} g为化石燃料源有机碳^[4],占比可达30%.大气中的溶解态黑碳(DBC)作为DOC的重要组成部分^[11],可以强烈吸收太阳辐射,引发近地面增温,是大气中仅次于CO₂的气候辐射强迫因子.因而,大气中的DOC尤其是DBC会对全球气候产生重要影响.大气沉降尤其是湿沉降过程,作为生态系统物质循环的重要环节,不仅是有机碳从大气中清除的主要方式^[71],也是地表有机碳的重要输入源.利用山东省2014年观测的降水DOC数据,Wang等^[4]估算出全球尺度上DOC的年湿沉降通量高达357Tg,其中化石燃料源的贡献约110Tg,如此巨大的DOC湿沉降输入势必会对生态系统产生不可忽视的影响.

3.1 DOC对气溶胶和降水性质的影响

大气降水中的DOC直接来自于气团传输过程中的云内雨除和云下冲刷过程.因易于与金属离子发生络合反应,降水中的DOC可能会对其中的金属离子形态及其在大气传输过程中的溶解特征和生物可利用性产生一定影响^[22,69,79-80].例如,有色溶解有机物(CDOM)是降水中Cu²⁺的有效配体,可与Cu²⁺形成强络合物,这对控制金属的形态分布以及CDOM在降水中的反应活性具有重要意义^[81].同时,DOC成分可作为稳定雨水中Fe(II)形态的强配体,这主要表现为雨水中的疏水性DOC可防止雨水中的Fe(II)在沉降进入海水后被氧化为Fe(III)^[82].由于雨水中较强的铁络合配体(平均占比约25%)的存在^[79],且雨水中疏水性可提取有机碳组分在与海水混合时对雨水源Fe的溶解度起着重要调控作用^[82],疏水性DOC成分对雨水中Fe(II)的稳定效应对维持

沉降至表层海水的湿沉降 Fe 的生物可利用性乃至 Fe 支持的海洋初级生产力意义重大。

大气中的某些自由氨基酸如甘氨酸和丙氨酸,由于其较低的大气活性,可在大气中稳定存在,因此可作为指示远距离传输过程中气溶胶年龄和来源的生物标志物^[36,83]。另外,大气中 CDOM 的存在对大气吸收太阳辐射起到决定性作用^[77]。

长期以来,人们普遍认为降水的酸度主要受控于降水中无机强酸的丰度^[24,84]。然而近年来的研究发现,降水 DOC 浓度与 pH 值呈负相关关系,表明 DOC 中的酸性成分对降水酸度有一定贡献^[78,85]。在广州,当雨水 pH<5 时,雨水中的 DOC 与 pH 值呈明显负相关^[6],表明雨水有机物对低 pH 值雨水的酸度有较大贡献。尤其对清洁城市和偏远地区而言,降水中的无机强酸浓度较低,而植物生长季节繁茂的植被大量释放的低分子有机酸对降水总自由酸度的

贡献甚至超过了无机强酸^[29,34],成为这些地区酸雨的主要成因。例如,在深圳,降水中的主要低分子有机酸成分甲酸、乙酸和草酸对总自由酸度的贡献为 2.86%^[9],与北京(2%)^[33]相当,但显著低于其对我国遵义(18.4%)^[86]、贵阳(18.7%)^[34]、安顺(平均 32.9%)^[29]、尚重镇(58.1%)^[34]、美国洛杉矶(27.4%)^[87]、西班牙西北部(16.8%)^[88]以及巴西亚马孙雨林(80%~90%)^[89]降水总自有酸度的贡献,且在植被快速生长季节的贡献更大。

综上,降水 DOC 会对气溶胶和降水性质产生一定影响(图 1),其中低分子有机酸对降水总自由酸度的贡献在不同类型地区(大中城市、清洁地区和偏远地区)存在较大差异。显然,含有一定比例低分子有机酸的降水 DOC 的湿沉降也不可避免地会对环境和水体的酸化产生一定影响,尤其是短时强降水发生的情况下,这也是一个值得关注的研究课题。

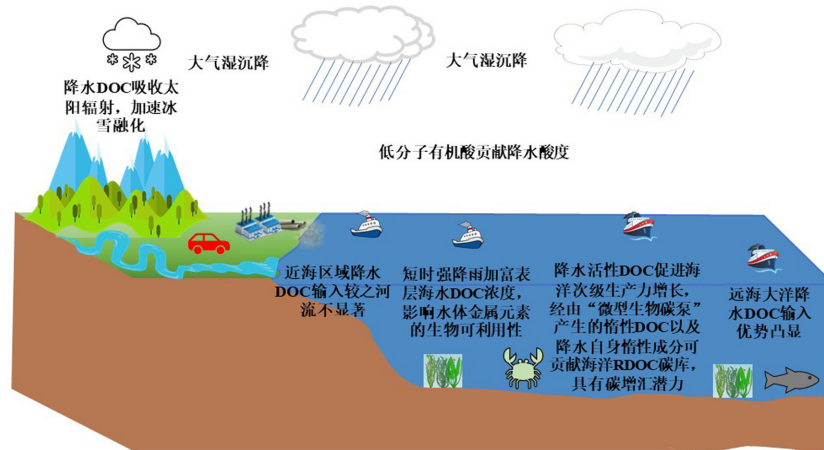


图 1 大气 DOC 湿沉降生态效应模式

Fig.1 Pattern diagram of the eco-environmental effects of atmospheric DOC wet deposition

3.2 DOC 湿沉降对高原/极地冰雪的影响

DOC 在冰冻圈地区的碳循环、辐射强迫中发挥重要作用。大气中的 DOC 可通过大气环流远距离传输至极地和高原,再通过大气干湿沉降的形式沉降至雪冰表面并在其中富集,可降低冰雪表面的反照率;同时 DOC 的强烈吸光性会使得冰雪对太阳辐射的吸收增强,加速冰川的融化^[90-91],对冰雪消融产生正反馈作用(图 1)。在玉龙雪山,通过大气干湿沉降至冰川表面的 DOC 等强吸光性物质可能是导致近年来高原冰川/冰雪加速融化的一个重要原因^[68,92]。由此可见,沉降至雪冰中的 DOC 可显著加速冰冻圈的

消融,从而在一定程度上改变着区域尺度的水循环以及水资源的时空分布。

3.3 DOC 湿沉降对海洋生态系统的影响及在海洋碳中和中的作用

3.3.1 湿沉降在近海 DOC 外源输入中的地位

海洋 DOC 是地球上最大的表层有机碳库。尽管浮游植物的初级生产被认为是海洋中 DOC 的主要内部来源,但以河流输入和雨、雪为代表的湿沉降则是海洋 DOC 的主要外部输入源^[93-94]。全球河流分布具有极大的不均匀性,超过一半的陆地径流集中于 10 条大的河流。与全球陆源径流输入的不均匀性相比,降水

输入具有全球普遍性,因而降水对于全球各个海域的物质输入而言都是不容忽视的.一般而言,在近海海域,受制于大的径流输入,相比河流,大气沉降在海区 DOC 的外源输入中居于次要地位,如在美国北卡罗来纳州的 Long Bay,河流 DOC 输送量($77 \times 10^9 \text{g/a}$)约为湿沉降输入量($21 \times 10^9 \text{g/a}$)的 4 倍^[53].在烟台北部养马岛附近海域,降水带来的 DOC 年输入量仅占海域 DOC 储量的 4.0%^[60].然而,在开阔海域,由于径流输入的影响迅速降低,使得雨水 DOC 的输入通量近乎与河流输入在同一个数量级上^[2].对于频繁发生短时强降水或径流输入较少的海区,湿沉降带来的 DOC 输入甚至超过河流,在对海洋生态系统的影响中占据主导地位^[1,48].由于雨水的脉冲式输入和河流的连续性输入在形式上存在较大差异,且河流输入主要作用于近海.因此,相对于河流,大气降水 DOC 沉降则是无河流输入的偏远地区和开阔大洋溶解有机物的主要来源(图 1).然而,目前的研究尚没有考虑湿沉降通过河流间接向海洋的输送过程.近期研究表明,湿沉降对波兰 Warta 河水 DOC 的贡献可达 40%^[41],暗示即使是河水中也有很大一部分的 DOC 源自于大气沉降.这表明湿沉降也可以通过冲刷地表并汇入河流的间接方式最终输送入海,这一间接途径亟待甄别和量化.

3.3.2 DOC 湿沉降对海洋生态系统的影响 降水 DOC 的输入会对海洋生态环境和生物地球化学循环过程产生重要影响,这包括浮游植物必需微量生源要素的生物可利用性、微生物的食物来源等^[12,47,53].在胶州湾,降水中 DOC 的浓度普遍高于表层海水,强降水带来的大量 DOC 输入会使得表层海水 DOC 浓度上升 7% 左右^[1].在烟台近海也发现了类似结果^[60],表明湿沉降尤其是短时强降水的直接输入会加富表层海水的 DOC 水平.

通过降水等大气沉降过程输入至自然水体中的 DOC 可与金属元素形成络合物,控制重金属在自然水中的迁移和溶解性^[69],影响金属元素的生物可利用性.通过改变能源利用模式和减少化石燃料排放会引起大气中疏水性 DOC 丰度的改变,进而影响到达地球表面的太阳光的光谱分布,同时有可能会改变海洋初级生产力的强度^[95].此外,降水过程带来的 DOC 直接输入可为海洋微生物的新陈代谢提供碳源,促进海洋次级生产力的提高(图 1).在胶州

湾,BDOC 年沉降量约为 506.3t,可支持 75.9t C/a 的细菌有机碳^[14],具有显著的次级生产力增长潜力.溶解态氨基酸可作为浮游细菌生长发育可利用的有效氮源,降水溶解氨基酸的输入势必会在一定程度上促进海洋浮游细菌的生长繁殖.因此,雨水 DOC 的输入对驱动浮游微生物的二次生产具有重要意义.

Avery 等^[53]在国际上首次比较了沿海地区河流和降水中 DOC 的生物可利用性,指出对于 BDOC 而言,降水和河流对海洋生态系统的作用几乎同等重要,这在一定程度上归因于降水中 DOC 的高生物可利用性.在北卡罗莱纳州 Long Bay 的研究表明,尽管 4 次飓风导致的输入到 Long Bay 的雨水 DOC 沉降通量没有河流输入明显,但如果考虑 DOC 的生物可利用性,则湿沉降带来的 BDOC 输入量约为河流的 2 倍,凸显了湿沉降在近海 BDOC 外源输入中的突出地位.同时,这也意味着在 1~2d 的时间内,飓风带来的强降水可将年度 3%~9% 的 BDOC 输送至 Long Bay,从而显著贡献飓风过后的近海次级生产力^[53,96].在厦门湾,大气 BDOC 通过湿沉降输入到厦门湾的通量约为九龙江的 35%,尽管低于 Long Bay 的结果,仍可证实降水在向海洋供应 BDOC 方面发挥重要作用,并可进一步对海洋食物网产生重要影响^[12].值得注意的是,尽管环境发生很大变化,但雨水中的 DOC 沉降入海后仍保持较高的生物可利用性^[12].鉴于大气降水 DOC 的高生物可利用性,湿沉降引起的 DOC 脉冲式输入可为次级生产过程提供重要营养基质,可能导致海洋微生物的大量繁殖,对近海生态系统,尤其是缺乏河流输入的海域次级生产力的刺激作用值得关注.此外,由于气溶胶中有机物和有机碳的平均比值约为 2.1^[97],若据此比例将 DOC 换算成溶解有机物的沉降,则大气有机物的湿沉降量可能翻番,由此带来的生态环境效应可能会更为显著.

3.4 惰性 DOC 湿沉降在海洋碳中和中的作用潜力

DOC 是海洋有机碳的主体组分,其碳库容量可达 662Gt,其中有约 95% 的 DOC 是生物难以利用的惰性溶解有机碳(RDOC).这一巨大且稳定的海洋 RDOC 碳库几乎与大气碳库相当^[98],已成为大气 CO₂ 主要的汇,在海洋碳循环和调节全球气候变化方面具有举足轻重的地位.尽管雨水中 DOC 的生物可利用性相对较高,但部分高分子量有机物由于具有复杂的结构而难于被降解^[54],甚至可以在海洋环

境中长期稳定存在,从而贡献海洋 RDOC 碳库.此外,随着近年来对微食物环研究的不断深入,我国科学家发现微型生物如异养细菌、古菌在将 BDOC 转化为难降解有机质方面扮演重要角色,并在国际上首次提出“微型生物碳泵”理论,阐释了海洋巨大 RDOC 碳库的形成和存储的生物地球化学机制^[9].全球每年约有 12Tg 的黑碳通过大气沉降进入海洋,其中近海沉降量与远海相当甚至高于远海^[10].DBC 作为黑碳降解的中间产物,也是降水 DOC 以及海水溶解有机碳库的重要组成部分^[11],沉降入海后可在海洋环境中稳定保存达千年之久.DBC 通过大气沉降的方式向海洋持续稳定地输送可能会成为海洋 RDOC 碳库的重要来源之一(图 1).Bao 等^[11]首次估算出全球海洋大气 DBC 干湿沉降通量总和约为 (1.8 ± 0.83) Tg/a,并对海洋 RDOC 碳库有重要贡献.在胶州湾的研究也发现,难降解的降水 DOC 沉降可增强海洋碳封存能力,具有一定的碳增汇效应^[14](图 1),从而可在一定程度上助力国家“海洋负排放”以及“碳中和”目标的实现.

4 结论

4.1 大气降水 DOC 主要由有机酸、氨基酸、尿素、羰基化合物以及荧光组分类腐殖酸和类蛋白质等成分构成,化学组成复杂,多以低分子量有机酸占主导地位,这使得其对降水酸性具有一定贡献,也是降水 DOC 相较于河流 DOC 具有较高生物可利用性的主要原因.

4.2 不同地区降水 DOC 的浓度和湿沉降通量存在显著的时空变异,主要受控于降水量、来源类型和源排放强度,也受气团远距离传输以及降水发生前和发生期间复杂的气象条件制约.

4.3 大气中的 DOC 可通过络合作用影响气溶胶、降水以及水体中金属离子的生物有效性,并可通过低分子量有机酸的丰度影响雨水的酸性,这一效应在洁净城市和偏僻地区尤为显著.经由大气沉降至高原或极地冰雪表面的 DOC 会导致或加速冰川的消融,影响全球和区域尺度的水循环.降水过程可丰富表层海水的有机碳水平,并刺激生态系统次级生产力的增长,而降水惰性 DOC 沉降或经由“微型生物碳泵”将降水活性 DOC 转化成的难降解 DOC 则可在一定程度上提高海洋碳封存能力,具有碳增汇

潜力,可望成为助力“海洋负排放”和国家“碳中和”目标的实现的潜在途径之一.

5 未来研究展望

经过几十年的研究,尽管学术界在降水 DOC 的沉降特征及生态环境效应方面取得了较为丰硕的成果,但也存在诸多不足和缺陷,亟待深入研究和改进.以下在深入分析目前研究局限性的基础上,展望了该领域未来的发展方向.

5.1 目前对降水 DOC 的化学成分及丰度开展了较为系统的研究,也鉴定出了种类繁多的有机成分,但由于 DOC 来源和组成的异常复杂性,加之有机分析技术的落后,目前仍有近一半的降水 DOC 化合物成分没有被准确识别或鉴定,相当部分有机组分的结构特征仍不清楚,尤其是 DBC 等 RDOC 组分,这也在很大程度上限制了对降水 DOC 生物可利用性乃至沉降至海水后的生态环境效应的理解.因此,亟待研发高分辨率有机化学分析仪器,以开展更为深入系统的降水 DOC 化学组分及其生物可利用性研究.

5.2 目前针对全球和区域尺度的降水 DOC 浓度和湿沉降通量的研究还不多,更多地集中于一城一地的局部性研究,已有的研究也仅基于局部的研究数据放大扩展到了全球尺度,这势必带来极大的误差,从而严重制约对全球碳循环过程的理解.因此,可在已有数据模型的基础上,开发利用新型数值模拟技术以深入开展全球尺度不同性质降水 DOC 湿沉降通量及其时空异质性研究,提高研究结果的准确性.

5.3 对大气 DOC 通过沉降至流域后汇入江河,再以径流形式进入海洋的间接途径入海通量尚未得到重视.以往的研究均将其视为河流输入,这势必严重低估了大气 DOC 沉降入海的通量及其生态环境效应.今后应高度重视大气 DOC 通过间接途径的湿沉降入海通量的估算,以更准确、完善地理解大气沉降在全球物质循环中的作用.

5.4 大气惰性 DOC 沉降入海后的封存具有贡献海洋碳汇的潜力,然而目前对这一途径及其碳增汇效应的认识还极为浅显,对大气惰性 DOC 沉降入海后的迁移转化规律及对海洋碳汇的贡献尚未有确切的认知.未来应从大气惰性化学成分的精确识别入手,系统解析远距离传输过程、河口“过滤器”作用、

光降解效率、沉积物再悬浮以及水动力过程等对大气惰性有机碳成分沉降、降解、封存以及埋藏的影响,以明确大气 DOC 沉降这一新途径对实现“海洋负排放”、贡献海洋惰性溶解有机碳库以及在海洋碳中和中的作用。

综上,未来大气 DOC 湿沉降的研究应在多学科交叉迁移转化机制、大尺度扩展研究以及在海洋碳中和的作用调节等方面深入开展。

参考文献:

- [1] Xing J W, Song J M, Yuan H M, et al. 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*, 2019,182:109371.
- [2] Willey J D, Kieber R J, Eyman M S, et al. Rainwater dissolved organic carbon: Concentrations and global flux [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2000,14(1):139-148.
- [3] 黄众思,修光利,蔡婧,等.大气 PM_{2.5} 中水溶性有机碳和类腐殖质碳的季节变化特征 [J]. *环境科学学报*, 2013,33(10):2664-2670.
Huang Z S, Xiu G L, Cai J, et al. Seasonal characterization of water-soluble organic carbon and humic-like substance carbon in atmospheric PM_{2.5} [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013,33(10): 2664-2670.
- [4] Wang X, Ge T, Xu C, et al. Carbon isotopic (¹⁴C and ¹³C) characterization of fossil-fuel derived dissolved organic carbon in wet precipitation in Shandong Province, China [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2016,73(2):207-221.
- [5] 徐彩丽,罗春乐,薛跃君,等.山东省降雨和降雪中溶解有机碳、溶解无机碳和总氮的浓度变化及来源分析 [J]. *环境科学学报*, 2016,36(2):658-666.
Xu, C, Luo C, Xue Y, et al. Concentration and source assessment of dissolved organic and inorganic carbon and dissolved nitrogen in snow and rainfalls in Shandong Province [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016,36(2):658-666.
- [6] 刘君峰,宋之光,许涛.广州地区雨水化学组成与雨水酸度主控因子研究 [J]. *环境科学*, 2006,27(10):1998-2002.
Liu J, Song Z, Xu T. Study on ionic composition of rainwater at Guangzhou and the primary factors of rainwater acidity [J]. *Environmental Science*, 2006,27(10):1998-2002.
- [7] Siudek P, Frankowski M, Siepak J. Seasonal variations of dissolved organic carbon in precipitation over urban and forest sites in central Poland [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015,22(14):11087-11096.
- [8] Pan Y, Wang Y, Xin J, et al. Study on dissolved organic carbon in precipitation in Northern China [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(19):2350-2357.
- [9] Huang X F, Li X, He L Y, et al. 5-Year study of rainwater chemistry in a coastal mega-city in South China [J]. *Atmospheric Research*, 2010,97(1):185-193.
- [10] Kirillova E N, Andersson A, Han J, et al. Sources and light absorption of water-soluble organic carbon aerosols in the outflow from northern China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014,14(3):1413-1422.
- [11] Bao H Y, Niggemann J, Luo L, et al. Aerosols as a source of dissolved black carbon to the ocean [J]. *Nature Communications*, 2017,8(1):510.
- [12] Bao H, Yi Y, Wang C, et al. Dissolved organic matter in coastal rainwater: Concentration, bioavailability and depositional flux to seawater in southeastern China [J]. *Marine Chemistry*, 2018,205:48-55.
- [13] 冯辰龙,邢建伟,袁华茂,等.近 20 年中国近海和海岸带大气黑碳干湿沉降及源解析 [J]. *海洋科学*, 2023,47(2):71-85.
Feng C L, Xing J W, Yuan H M, et al. Atmospheric dry and wet deposition of black carbon and source apportionment in offshore and coastal zones of China over the past 20 years [J]. *Marine Sciences*, 2023,47(2):71-85.
- [14] Feng C, Xing J, Yuan H, et al. Organic carbon in wet deposition of an urbanized coastal bay, North China: Flux, sources and biogeochemical implications [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2024,201:116158.
- [15] 夏翠梅,王楠,刘景昱,等.“碳中和”目标下海洋黑碳的源汇过程及其意义 [J]. *地质科技通报*, 2024,43(2):318-329.
Xia C M, Wang N, Liu J Y, et al. Source-sink processes of marine black carbon in the context of "carbon neutrality" [J]. *Bulletin of Geological Science and Technology*, 2024,43(2):318-329.
- [16] Franco B, Blumenstock T, Cho C, et al. Ubiquitous atmospheric production of organic acids mediated by cloud droplets [J]. *Nature*, 2021,593(7858): 233-237.
- [17] 邢建伟,宋金明,袁华茂,等.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*, 2017,28(1):353-366.
Xing J W, Song J M, Yuan H M, et al. Atmospheric depositions of biogenic elements and their ecological effects on marine ecosystem of Jiaozhou Bay: A review [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2017,28(1):353-366.
- [18] 邢建伟,宋金明.南海大气沉降及其生态环境效应 [J]. *热带海洋学报*, 2023,42(3):19-39.
Xing J W, Song J M. Atmospheric deposition and its eco-environmental effects on the South China Sea [J]. *Journal of Tropical Oceanography*, 2023,42(3):19-39.
- [19] 邢建伟,宋金明,袁华茂,等.我国近海生态环境灾害发生的生源要素驱动机制及健康调控 [J]. *应用生态学报*, 2024,35(2):564-576.
Xing J W, Song J M, Yuan H M, et al. Biogenic element driving mechanism in the occurrence of Chinese coastal eco-environmental disasters and regulation for coastal environment health [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2024,35(2):564-576.
- [20] 冯辰龙,邢建伟,袁华茂,等.胶州湾大气降水水溶性离子组成特征及来源解析 [J]. *中国环境科学*, 2024,44(3):1225-1233.
Feng C L, Xing J W, Yuan H M, et al. Composition characteristics and source apportionment of water-soluble ions in atmospheric wet precipitation of Jiaozhou Bay [J]. *China Environmental Science*, 2024, 44(3):1225-1233.
- [21] Yan G, Kim G. Dissolved organic carbon in the precipitation of Seoul, Korea: Implications for global wet depositional flux of fossil-fuel derived organic carbon [J]. *Atmospheric Environment*, 2012,59:117-

- 124.
- [22] Balla D, Papageorgiou A, Voutsas D. Carbonyl compounds and dissolved organic carbon in rainwater of an urban atmosphere [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014,21(20):12062–12073.
- [23] Godoy-Silva D, Nogueira R F P, Campos M L A M. A 13-year study of dissolved organic carbon in rainwater of an agro-industrial region of São Paulo state (Brazil) heavily impacted by biomass burning [J]. *Science of The Total Environment*, 2017,609:476–483.
- [24] Xing J W, Song J M, Yuan H M, et al. Chemical characteristics, deposition fluxes and source apportionment of precipitation in the Jiaozhou Bay, North China [J]. *Atmospheric Research*, 2017,190:10–20.
- [25] Kawamura K, Kaplan I.R. Organic compounds in the rainwater of Los Angeles [J]. *Environmental Science & Technology*, 1983,17(8):497–501.
- [26] Tang Y. Organic acids in coastal North Carolina rainwater [D]. Wilmington: University of North Carolina, 1998.
- [27] Avery G B, Tang Y, Kieber R J, et al. Impact of recent urbanization on formic and acetic acid concentrations in coastal North Carolina rainwater [J]. *Atmospheric Environment*, 2001,35(19):3353–3359.
- [28] Bao H, Qiao J, Zhang R, et al. Multiproxy probing of anthropogenic influences on the different components of dissolved organic matter in coastal rainwater [J]. *Science of the Total Environment*, 2022,824:153846.
- [29] 章炎麟,李心清,曹芳,等.安顺大气降水中低分子量有机酸的季节变化及其来源 [J]. *科学通报*, 2011,56(4/5):327–332.
Zhang Y L, Lee X Q, Cao F, et al. Seasonal variation and sources of low molecular weight organic acids in precipitation in the rural area of Anshun, Chinese [J]. *Science Bulletin*, 2011,56(4/5):327–332.
- [30] 刘辰,何凌燕,牛彘文,等.深圳降水中低分子量有机酸对降雨酸性的贡献 [J]. *环境科学研究*, 2007,20(5):20–25.
Liu C, He L, Niu Y, et al. Wet deposition of low molecular weight carboxylic acids in Shenzhen [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2007,20(5):20–25.
- [31] Kieber R J, Peake B, Willey J D, et al. Dissolved organic carbon and organic acids in coastal New Zealand rainwater [J]. *Atmospheric Environment*, 2002,36(21):3557–3563.
- [32] Likens G E, Edgerton E S, Galloway J N. The composition and deposition of organic carbon in precipitation [J]. *Tellus*, 1983,35(1):16–24.
- [33] Hu M, Zhang J, Wu Z J. Chemical compositions of precipitation and scavenging of particles in Beijing [J]. *Science in China Series B-Chemistry*, 2005,48(3):265–272.
- [34] 徐刚,李心清,吕迎春,等.大气降水中低分子量有机酸的季节变化及对酸雨形成的贡献(以贵阳市和尚重镇为例) [J]. *科学通报*, 2009,54(17):2568–2573.
Xu G, Lee X Q, Lv Y C, et al. Seasonal variations of carboxylic acids and their contributions to the rainwater acidity: A case study of Guiyang City and Shangzhong Town, China [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2009,54(17):2568–2573.
- [35] 杨笑影,曹芳,林煜棋,等.南京北郊降水无机离子和有机酸的化学特征及来源分析 [J]. *环境科学*, 2020,41(6):2519–2527.
- Yang X Y, Cao F, Lin Y Q, et al. Characteristics and sources of inorganic ions and organic acids in precipitation in the northern suburb of Nanjing, China [J]. *Environmental Science*, 2020,41(6):2519–2527.
- [36] Scalabrin E, Zangrando R, Barbaro E, et al. Amino acids in Arctic aerosols [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012,12(21):10453–10463.
- [37] Feltracco M, Barbaro E, Kirchgorg T, et al. Free and combined L- and D-amino acids in Arctic aerosol [J]. *Chemosphere*, 2019,220:412–421.
- [38] 龙绍君,肖化云,徐宇,等.高效液相色谱法测定雨水中溶解态氨基酸的含量 [J]. *地球与环境*, 2019,47(1):105–112.
Long C, Xiao H, Xu Y, et al. A high performance liquid chromatography method for measuring dissolved amino acids in rain [J]. *Earth and Environment*, 2019,47(1):105–112.
- [39] Bianco A, Vyard G, Deguillaume L, et al. Improving the characterization of dissolved organic carbon in cloud water: Amino acids and their impact on the oxidant capacity [J]. *Scientific Reports*, 2017,6:37420.
- [40] 伯绍毅,石金辉,高会旺,等.冬、春季东海气溶胶和雨水中尿素氮的研究 [J]. *环境科学*, 2009,30(1):14–22.
Bo S, Shi J, Gao H, et al. Urea in aerosol and rainwater over the East China Sea in winter and spring [J]. *Environmental Science*, 2009,30(1):14–22.
- [41] Dąbrowska A, Nawrocki J. Aldehyde concentrations in wet deposition and river waters [J]. *Science of the Total Environment*, 2013,452:1–9.
- [42] Kawamura K, Steinberg S, Ng L, et al. Wet deposition of low molecular weight mono- and di-carboxylic acids, aldehydes and inorganic species in Los Angeles [J]. *Atmospheric Environment*, 2001,35(23):3917–3926.
- [43] Kirkland J R, Lim Y B, Tan Y, et al. Glyoxal secondary organic aerosol chemistry: Effects of dilute nitrate and ammonium and support for organic radical-radical oligomer formation [J]. *Environmental Chemistry*, 2013,10(3):158–166.
- [44] Kiss G, Tombác E, Varga B, et al. Estimation of the average molecular weight of humic-like substances isolated from fine atmospheric aerosol [J]. *Atmospheric Environment*, 2003,37(27):3783–3794.
- [45] Hung H M, Katrib Y, Martin S T. Products and mechanisms of the reaction of oleic acid with ozone and nitrate radical [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2005,109(20):4517–4530.
- [46] Muller C L, Baker A, Hutchinson R, et al. Analysis of rainwater dissolved organic carbon compounds using fluorescence spectrophotometry [J]. *Atmospheric Environment*, 2008,42(34):8036–8045.
- [47] Zhang Y, Gao G, Shi K, et al. Absorption and fluorescence characteristics of rainwater CDOM and contribution to Lake Taihu, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2014,98:483–491.
- [48] 易月圆.厦门大气干湿沉降中溶解有机物的光谱特征及生物可利用性探究 [D]. 厦门:厦门大学, 2014.
Yi Y Y. Spectroscopic characterization and bioavailability of dissolved organic matter in dry and wet deposition in Xiamen [D]. Xiamen: Xiamen University, 2014.
- [49] Lunde G, Gether J, Gjøes N, et al. Organic micropollutants in precipitation in Norway [J]. *Atmospheric Environment*, 1977,11(11):

- 1007-1014.
- [50] Matsumoto G, Hanya T. Organic constituents in atmospheric fallout in the Tokyo area [J]. *Atmospheric Environment*, 1980,14(12):1409-1419.
- [51] Mitra S, Wozniak A S, Miller R, et al. Multiproxy probing of rainwater dissolved organic matter (DOM) composition in coastal storms as a function of trajectory [J]. *Marine Chemistry*, 2013,154: 67-76.
- [52] Iavorivska L, Boyer E W, Grimm J W, et al. Variability of dissolved organic carbon in precipitation during storms at the Shale Hills Critical Zone Observatory [J]. *Hydrological Processes*, 2017c,31(16):2935-2950.
- [53] Avery G B, Willey J D, Kieber R J, et al. Flux and bioavailability of Cape Fear River and rainwater dissolved organic carbon to Long Bay, southeastern United States [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2003, 17(2),1042,doi:10.1029/2002GB001964.
- [54] Bao H, Qiao J, Huang D, et al. Molecular level characterization of the biolability of rainwater dissolved organic matter [J]. *Science of the Total Environment*, 2023,862:160709.
- [55] Graber E R, Rudich Y. Atmospheric HULIS: How humic-like are they? A comprehensive and critical review [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006,6:729-753.
- [56] Dyda R Y, Suzuki M T, Yoshinaga M Y, et al. The response of microbial communities to diverse organic matter sources in the Arctic Ocean [J]. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography*, 2009,56(17):1249-1263.
- [57] Miyazaki Y, Kondo Y, Shiraiwa Y, et al. Chemical characterization of water-soluble organic carbon aerosols at a rural site in the Pearl River Delta, China, in the summer of 2006 [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2009,114,D14208,doi:10.1029/2009JD011736.
- [58] Avery G B, Willey J D, Kieber R J. Carbon isotopic characterization of dissolved organic carbon in rainwater: Terrestrial and marine influences [J]. *Atmospheric Environment*, 2006,40(39):7539-7545.
- [59] Iavorivska L, Boyer E W, DeWalle D R. Atmospheric deposition of organic carbon via precipitation [J]. *Atmospheric Environment*. 2016, 146:153-163.
- [60] Xie L, Gao X, Liu Y, et al. 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*, 2022,844:157130.
- [61] Wu Y, Li J, Jiang Z, et al. 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*, 2022,270,106089.
- [62] Santos P S M, Santos E B H, Duarte A C. Seasonal and air mass trajectory effects on dissolved organic matter of bulk deposition at a coastal town in south-western Europe [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013,20(1):227-237.
- [63] Kieber R J, Whitehead R F, Reid S N, et al. Chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in rainwater, southeastern North Carolina, USA [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2006,54(1):21-41.
- [64] 倪雪.典型城市和森林下垫面大气水溶性有机碳的干湿沉降观测研究 [D]. 重庆:西南大学, 2020.
- Ni X. Atmospheric dry and wet deposition of water-soluble organic carbon on typical urban and forest ecosystems [D]. Chongqing: Southwest University, 2020.
- [65] 梁俭,江韬,魏世强,等.夏、冬季降雨中溶解性有机质(DOM)光谱特征及来源辨析 [J]. *环境科学*, 2015,36(3):888-897.
- Liang J, Jiang T, Wei S, et al. Absorption and fluorescence characteristics of dissolved organic matter (DOM) in rainwater and sources analysis in summer and winter season [J]. *Environmental Science*, 2015,36(3):888-897.
- [66] 艾东升,郑祥民,周立旻,等.近 2 年上海市夏季降水地球化学特征研究 [J]. *环境科学*, 2010,31(9):2002-2009.
- Ai D, Zheng X, Zhou L, et al. Geochemical character of precipitation in summer of Shanghai 2008-2009 [J]. *Environmental Science*, 2010, 31(9):2002-2009.
- [67] Li C, Yan F, Kang S, et al. Concentration, sources, and flux of dissolved organic carbon of precipitation at Lhasa city, the Tibetan Plateau [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016,23 (13):12915-12921.
- [68] 石晓非.玉龙雪山地区大气降水与雪冰中溶解性有机碳的时空特征研究 [D]. 兰州:兰州大学, 2018.
- Shi X F. The Characteristics of dissolved organic carbon in rainfall, snow and ice in the Mt.Yulong region [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2018.
- [69] Orlović-Leko P, Plavšić M, Bura-Nakić E, et al. Organic matter in the bulk precipitations in Zagreb and Šibenik, Croatia [J]. *Atmospheric Environment*, 2009,43(4):805-811.
- [70] Coelho C H, Francisco J G, Nogueira R F P, et al. Dissolved organic carbon in rainwater from areas heavily impacted by sugar cane burning [J]. *Atmospheric Environment*, 2008,42(30):7115-7121.
- [71] Iavorivska L, Boyer E W, Grimm J W. Wet atmospheric deposition of organic carbon: An underreported source of carbon to watersheds in the northeastern United States [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2017a,122(5):3104-3115.
- [72] Cerqueira M, Pio C, Legrand M, et al. Particulate carbon in precipitation at European background sites [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2010,41(1):51-61.
- [73] Li C, Yan F, Kang S, et al. Deposition and light absorption characteristics of precipitation dissolved organic carbon (DOC) at three remote stations in the Himalayas and Tibetan Plateau, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2017,605:1039-1046.
- [74] Gioda A, Reyes-Rodríguez G J, Santos-Figueroa G, et al. Speciation of water-soluble inorganic, organic, and total nitrogen in a background marine environment: Cloud water, rainwater, and aerosol particles [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2011,116:D05203.
- [75] Barth M C, Stuart A L, Skamarock W C. Numerical simulations of the July 10stratospheric-tropospheric experiment: radiation, aerosols, and ozone/deep convection storm: redistribution of soluble tracers [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2001,106:12381-12400.
- [76] Niu H, Kang S, Shi X, et al. Dissolved organic carbon in summer precipitation and its wet deposition flux in the Mt. Yulong region, southeastern Tibetan Plateau [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2019,76:1-20.

- [77] Santos P S M, Duarte R M B O, Duarte A C. Absorption and fluorescence properties of rainwater during the cold season at a town in Western Portugal [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2009, 62(1):45–57.
- [78] 许涛,宋之光,刘君峰,等. 雨水中碳丰度季节性特征及对酸雨形成的贡献 [J]. *环境科学*, 2008,29(2):322–326.
Xu T, Song Z G, Liu J F, et al. Seasonality and contribution to acid rain of the carbon abundance in rainwater [J]. *Environmental Science*, 2008,29(2):322–326.
- [79] Kieber R J, Skrabal S A, Smith B J, et al. Organic complexation of Fe(II) and its impact on the redox cycling of iron in rain [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005,39(6):1576–1583.
- [80] Witt M, Jickells T. Copper complexation in marine and terrestrial rainwater [J]. *Atmospheric Environment*, 2005,39(40):7657–7666.
- [81] Witt M L I, Skrabal S, Kieber R, et al. Photochemistry of Cu complexed with chromophoric dissolved organic matter: implications for Cu speciation in rainwater [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2007,58(2):89–109.
- [82] Willey J D, Kieber R J, Seaton P J, et al. Rainwater as a source of Fe(II)-stabilizing ligands to seawater [J]. *Limnology and Oceanography*, 2008,53(4):1678–1684.
- [83] Barbaro E, Zangrando R, Vecchiato M, et al. Free amino acids in Antarctic aerosol: Potential markers for the evolution and fate of marine aerosol [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015,15(10):5457–5469.
- [84] 邢建伟,宋金明,袁华茂,等. 青岛近岸区域典型海陆人为交互作用下酸雨的化学特征 [J]. *环境化学*, 2017,36(2):296–308.
Xing J W, Song J M, Yuan H M, et al. Chemical characteristics of acid rain under the representative interaction among sea, land and anthropogenic activities in the coastal areas of Qingdao [J]. *Environmental Chemistry*, 2017,36(2):296–308.
- [85] Kawamura K, Steinberg S, Kaplan I R. Concentrations of monocarboxylic and dicarboxylic acids and aldehydes in southern California wet precipitations: Comparison of urban and nonurban samples and compositional changes during scavenging [J]. *Atmospheric Environment*, 1996,30(7):1035–1052.
- [86] 江伟,李心清,曾勇,等. 贵州省遵义市降水中低分子有机酸对自由酸度的贡献 [J]. *地球化学*, 2009,38(4):354–360.
Jiang W, Lee X, Zeng Y, et al. Contributions of low-molecular-weight organic acids to free acidity in precipitation in Zunyi City, Guizhou Province [J]. *Geochimica*, 2009,38(4):354–360.
- [87] Sakugawa H, Kaplan R, Shepard L. Measurements of H₂O₂, aldehydes and organic acids in Los Angeles rainwater: Their sources and deposition rates [J]. *Atmospheric Environment*, 1993,27(2):203–219.
- [88] Peña R M, Garcia S, Herrero C, et al. Organic acids and aldehydes in rainwater in a northwest region of Spain [J]. *Atmospheric Environment*. 2002,36:5277–5288.
- [89] Andreae M O, Talbot R W, Andreae T W, et al. Formic and acetic acid over the central Amazon region, Brazil: 1. Dry season [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1988,93(D2):1616–1624.
- [90] Xu B, Cao J, Hansen J, et al. Black soot and the survival of Tibetan glaciers [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2009,106(52):22114–22118.
- [91] Yan F, Kang S, Li C, et al. Concentration, sources and light absorption characteristics of dissolved organic carbon on a medium-sized valley glacier, northern Tibetan Plateau [J]. *Cryosphere*, 2016,10(6):2611–2621.
- [92] Niu H, Kang S, Shi X, et al. Water-soluble elements in snow and ice on Mt. Yulong [J]. *Science of the Total Environment*, 2017,574:889–900.
- [93] Hedges J I. Global biogeochemical cycles: Progress and problems [J]. *Marine Chemistry*, 1992,39(1):67–93.
- [94] 宋金明,李学刚,袁华茂,等. 渤海黄海生源要素的生物地球化学 [M]. 北京:科学出版社, 2019.
Song J M, Li X G, Yuan H M, et al. Biogeochemistry of biogenic elements in the Bohai Sea, Yellow Sea and East China Sea [J]. Beijing: Science Press, 2019.
- [95] Avery G B, Biswas K F, Mead R, et al. Carbon isotopic characterization of hydrophobic dissolved organic carbon in rainwater [J]. *Atmospheric Environment*, 2013,68:230–234.
- [96] Avery G B, Kieber R J, Willey J D, et al. Impact of hurricanes on the flux of rainwater and Cape Fear River water dissolved organic carbon to Long Bay, southeastern United States [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2004,18,GB3015.
- [97] Chen X, Yu J Z. Measurement of organic mass to organic carbon ratio in ambient aerosol samples using a gravimetric technique in combination with chemical analysis [J]. *Atmospheric Environment*, 2007,41(39):8857–8864.
- [98] Hansell D A. Recalcitrant dissolved organic carbon fractions [J]. *Annual Review of Marine Science*, 2013,5(1):421–445.
- [99] Jiao N, Herndl G J, Hansell D A, et al. Microbial production of recalcitrant dissolved organic matter: Long term carbon storage in the global ocean [J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2010,8:593–599.
- [100] Jurado E, Dachs J, Duarte C M, et al. Atmospheric deposition of organic and black carbon to the global oceans [J]. *Atmospheric Environment*, 2008,42(34):7931–7939.

作者简介: 邢建伟(1988-),男,河南安阳人,研究员,博士,主要从事海洋大气沉降及其生态环境效应研究.发表论文 40 余篇. jwxing@qdio.ac.cn.