徐兴建,邢建伟,宋金明,等.中国近海和海岸带的降水化学特征、来源及生态效应 [J]. 中国环境科学, 2025,45(7):3867-3883.
Xu X J, Xing J W, Song J M, et al. Precipitation chemical characteristics, sources and ecological effects in China's offshore and coastal zones [J]. China Environmental Science, 2025,45(7):3867-3883.

中国近海和海岸带的降水化学特征、来源及生态效应

徐兴建[1,5],邢建伟[1,2,3,4*],宋金明[1,2,3,4],袁华茂[1,2,3,4],冯辰龙[1,3] (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；5.山东科技大学安全与环境工程学院,山东 青岛 266590)

摘要：总结近几十年来的相关研究,从降水 pH 值和电导率、主要化学成分丰度和来源、营养成分湿沉降通量及其生态环境效应等方面,系统探析了我国近海和海岸带大气降水化学的研究状况,并展望了未来研究趋势.结果表明:受北方地区沙尘/建筑扬尘带来的碱性离子中和效应以及较小降水量的影响,中国近海和海岸带降水 pH 值和电导率大致呈现北高南低的现象;中国近海和海岸带降水主要化学成分以 SO_4^{2-}、NO_3^-、Ca^{2+}、Cl^-、NH_4^+ 占主导地位,酸雨类型主要为硫酸-硝酸混合型酸雨;中国近海四大海域降水常量离子湿沉降特征略有不同,除渤海外其他海域均以湿沉降为主,整体呈现出湿季>干季的特征,其中黄海海域离子沉降通量最大;短时强降水的输入可影响海洋环境,输入营养盐的成分和比例不同会对海洋浮游生物群落结构产生一定影响.在海-陆-人类活动的复合影响之下,我国近海和海岸带大气降水呈现出有别于内陆的化学特征,并会对近海生态环境产生复杂而深远的影响.未来应立足陆海统筹这条主线,深入挖掘陆源大气污染物排放-降水化学成分-大气沉降-近海生态系统演变之间的内在影响和反馈机制,以更好地从大气沉降的视角深入探索人类活动与海洋生态系统演变之间的关系.

关键词：水溶性离子；低分子有机酸；湿沉降；近海生态系统；初级生产力；源解析
中图分类号：X517 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)07-3867-17

Precipitation chemical characteristics, sources and ecological effects in China's offshore and coastal zones. XU Xing-jian[1,5], XING Jian-wei[1,2,3,4*], SONG Jin-ming[1,2,3,4], YUAN Hua-mao[1,2,3,4], FENG Chen-long[1,3] (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；5.College of Safety and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China). *China Environmental Science*, 2025,45(7)：3867~3883

Abstract：Based on the relevant studies conducted over the past few decades, in this article, the research status of atmospheric precipitation chemistry in China's offshore and coastal zones was systematically summarized in terms of precipitation pH and conductivity, the abundance and sources of major chemical constituents, the fluxes of nutrient wet deposition, and their ecological and environmental effects. The future research trends were also projected. The results showed that the pH and conductivity of precipitation in China's offshore and coastal zones were generally high in the north and low in the south due to the neutralization effect of alkaline ions from sand/construction dust in the northern region and the smaller precipitation amount there. The main chemical components in precipitation in China's offshore and coastal areas were dominated by SO_4^{2-}、NO_3^-、Ca^{2+}、Cl^-、NH_4^+. The type of acid rain was primarily a mixture of sulfuric and nitric acids. The wet deposition characteristic of common ions in precipitation varied slightly across China's four major offshore sea areas. Except for the Bohai Sea, wet deposition was the main form in other sea areas, and it generally showed a pattern of wet season being greater than dry season. The Yellow Sea area had the highest ion deposition flux. Short-term heavy rainfall could affect the marine environment. The different components and proportions of input nutrients from wet deposition could influence the structure of marine plankton communities to some extent. Under the combined influences of sea, land, and human activities, the atmospheric precipitation in China's offshore and coastal waters exhibited chemical characteristics distinct from those in inland areas, which could have complex and far-reaching impacts on the offshore

收稿日期：2024-12-30
基金项目：青岛市自然科学基金资助项目(24-4-4-zrjj-176-jch);山东省自然科学基金资助项目(ZR2024MD052);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, jwxing@qdio.ac.cn

ecological environment. Future research should focus on land-sea coordination. It should delve deeper into the intrinsic influences and feedback mechanisms between terrestrial atmospheric pollutant emissions, precipitation chemical components, atmospheric deposition, and offshore ecosystem evolution. This approach may better explore the relationship between human activities and marine ecosystem evolution from the perspective of atmospheric deposition.

Key words: water-soluble ions; low molecular weight organic acids; wet deposition; coastal ecosystem; primary productivity; source apportionment

大气降水受气团来源、远距离传输过程中的吸附、溶解,以及云下冲刷等过程影响[1],化学组成复杂多样[2-6],且具有显著的时空差异[7-8].其中,水溶性无机离子和有机酸是降水中的主要化学组分[9-10].大气降水中的水溶性无机离子种类多样,包括但不限于 Na^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、NH_4^+、F^-、Cl^-、SO_4^{2-}、NO_3^-,反映了其来源的复杂性[3],尤其是在近海和海岸带区域,降水的化学组成受海洋、陆地与人为排放叠加作用的影响显著[5].有机酸在全球降水中普遍存在,尤其是低分子量有机酸(如甲酸、乙酸和乙二酸等)可占降水中溶解有机物含量的 18%~40%[11],对降水酸性有一定贡献[12].在植被繁茂的偏远地区,有机酸对降水酸性的贡献甚至超过了无机强酸[13].

尽管目前已对大气降水的化学特征和来源有了较为深入的研究和认识,但受限于采样难度,迄今绝大多数研究仍集中在陆地和城市生态系统,对近海和海岸带大气降水的研究相对不足.降水中各类无机离子和有机酸的丰度不仅反映出近岸和海洋大气的环境化学特征,还能在很大程度上折射出人类活动对海洋环境的强烈干扰.大气降水(湿沉降)作为陆源物质输送入海的重要途径之一已被广泛证实会对海洋生态系统产生不容忽视的影响.例如,降水中的溶解态无机氮成分(NH_4^+、NO_3^-等)作为海洋中浮游植物生长繁殖所必需的营养元素,可为海洋初级生产过程提供物质基础.大气降水作为海水溶解无机氮(DIN)的重要外部来源,在维持海洋初级生产力、驱动海洋氮循环以及海水营养物质收支中扮演重要角色[5].通过深入分析近海的降水化学特征及来源,可以更好地理解海陆人为复合作用如何影响近海生态系统的健康和稳定.

为此,本文基于整合归纳我国近海和海岸带降水化学组成和源解析的相关研究,从大气降水 pH 值和电导率(EC),主要无机离子和有机酸的丰度、湿沉降通量及其生态环境效应,降水主要化学成分源解析等方面,系统总结了中国近海和海岸带大气降水的化学特征、生态环境效应及来源,并展望了未来发展趋势,以期对深入认识海陆人为复合影响下近海的生物地球化学循环过程提供科学支撑.

1 大气降水的化学特征

1.1 大气降水 pH 值和电导率

大气湿沉降的研究最初是从酸雨开始的.研究发现降水的酸性不仅受致酸离子的影响,还受气溶胶中碱性离子中和作用的制约[14].一般而言,降水初期雨水的 pH 值较后期高,而持续的降水使大气中的碱性气溶胶成分不断被雨水冲刷和溶解,致使降水后期酸性成分缺少了碱性离子的中和,即连续性降雨中后期雨水的 pH 值较开始时偏低.当气溶胶中的各类致酸成分和碱性成分被雨水大量冲刷殆尽后,降水的 pH 值接近云水的 pH 值,而后保持稳定[15].

20 世纪 80~90 年代,李洪珍等[16]和王文兴等[17]对中国酸雨开展了较为全面的监测和研究,而后酸雨观测逐渐扩展至多地.至 1992 年,国家酸沉降监测网(NADMN)正式运转[17],但较为深入的研究依然集中在西安[18]、南京[19]、北京[20]、上海[21]等经济发达的城市地区.此外,我国沿海多个省份(山东[22]、浙江[23]、河北[24])也对酸雨展开了整体研究.中国地理形态与气候类型丰富多样,经济发展程度不一,进而导致不同地区之间降水 pH 值的差异.中国近海和海岸带地区多为季风气候,海洋对气候的调节作用要显著大于内陆地区,因此,对近海和海岸带大气降水化学的研究应尤为重视海陆因素交叉影响和制约.

在近海各个省份的研究中,山东青岛在近 25 年的监测中降水 pH 值的波动较大,其中 2006~2010 年与 2015~2016 的年降水 pH 均值(4.77)和酸雨频率(71.4%)基本持平,其他时间降水 pH 值略高且酸雨依旧频发[25].2001~2018 年浙江地区的降水 pH 年均值为 4.17~5.01,酸雨频率达 67.4%~92.8%,降水 pH

值整体呈“U”型分布,在 2009 年后酸雨状况逐渐改善[23].南海南部海域在 2014 年以前的降水 pH 值均高于 5.6[26],而南海北部海域则受珠江三角洲等地的人为排放影响强烈,降水 pH 值偏低[27].在近海和海岸带区域,酸雨这种持续性环境污染问题因时空、人为控制、影响机制的不同会产生较大差异性.酸雨的环境效应及其解决方案仍然是环境科学研究中亟待解决的重要课题.近海和海岸带降水 pH 值年变化与我国城市酸雨年变化总体相似[28],同时也从一个侧面证实了我国近几十年来大力实施的大气污染物减排措施的显著成效.由此可见,由北向南中国近海和海岸带区域降水酸度在多重复合影响下产生较大差异.为便于数据处理和再分析,本文利用已报道的我国近海和海岸带多个站点的大气降水监测数据,将我国近海和海岸带大致划分为环渤海、黄海沿岸、东海沿岸、南海及其沿岸 4 个区域.数据处理方面由于不同站点的监测时间和跨度不同,故取各个地区多年监测的平均值进行比较(表 1).

表 1　中国近海和海岸带不同区域大气降水理化参数

Table 1　Physical and chemical parameters of atmospheric precipitation in different coastal and off-shore areas of China

区域	站点	采样年份	SO_4^{2-} / NO_3^-	pH 值范围	年降水加权 pH 均值	电导率(μS/cm)	电导率均值(μS/cm)	文献
环渤海	大连	2011	1.98	3.82~7.74	5.19	0.20~21.40	86.70	[29]
	秦皇岛	2006~2018	1.03~0.45	5.20~6.88	–	–	–	[30]
	天津	2019~2022	1.10	5.92~7.85	6.68	14.99~328	46.80	[31]
	沧州	2017	≈1.21	5.75~8.61	6.63	10.79~361	75.26	[32]
黄海沿岸	烟台	2021	1.84	5.68~8.73	6.75	0.50~33.0	6.75	[33]
	青岛	2015~2016	1.41	3.84~6.91	4.77	64.90	64.9	[4]
	威海	2015~2020	1.45	5.87~6.49	6.13	3~6.10	4.35	[34]
	南通	2018	0.57	6.10	–	29.99	29.99	[35]
	千里岩	2000~2001	1.53	4.51~6.03	–	–	–	[36]
		2009~2010	–	3.70~7.08	5.86		–	[37]
东海沿岸	嵊泗	2000~2001	1.39	3.55~6.03	–	–	–	[36]
	上海	2019~2020	1	5.11~6.22	5.45	4.35	–	[38]
	宁波	2010~2011	1.87	3.40~5.80	4.37	–	–	[39]
	洪文	2021	0.84~1.16	4.01~6.39	4.99	7.40~122.50	32.70	[40]
	平潭	2020~2021	1	3.96~7.46	4.78	4.90~342	24.40	[41]
	黄龙岛	2010~2011	–	3.40~7.10	4.54	–	–	[42]
南海及其沿岸	深圳	2010~2017	1~1.50	4.70~5.38	5.01	12.14~16.86	14.19	[43]
	珠海	2008~2018	1.38~2.58	4.60~5.50	4.09	0.95~4.30	2.58	[44]
	珠三角	2000~2021	1.03~4.40	–		16.3~5.49	3.12	[45]
	永兴岛	1988	>3	5.90~7.45	–	180~1450	513	[46]
	南海(科考船)	2012.8~9 月	12.7	5.60~6.50	–	–	–	[26]

综合表 1 中的数据可知,中国近海和海岸带区域降水 pH 值与降水 EC 大致呈北高南低的趋势.其中渤海近海监测站点降水 EC 均值高于 45μS/cm.代表性地区大连[29](5.19)、青岛[4](4.77)等发达地区降水年均 pH 值较低.由于南北方能源结构的差异:北方煤炭消耗量(70%)占全部能源消耗的比重较大,尤其冬季集中燃煤供暖和液态化石燃料燃烧产生的大量 SO_2、氮氧化物(NO_x)和粉尘为大气提供了丰富的致酸成分.天津[31]、沧州[32]等地降水 EC 最高值分别为 328 和 361μS/cm.该区域降水中大量的致酸离子,被该区域大片盐碱地释放的碱性扬尘所中和.北方地区这类现象普遍发生,且春冬季土质疏松、降水稀少,频发的沙尘天气加之地表扬尘带来的大量碱性成分中和了降水的酸性,从而表现出降水高 pH 值和高 EC 的现象.烟台、威海地区夏秋季和冬春季分别受东南季风和西北季风的影响,强烈的海风带来的水汽与海盐离子稀释了两地降水中的致酸离子,致使两地降水酸性偏低[47].无论是中和还是稀释效应,北方降水均展现出较强的调节能力,而南方大气中相对较弱的中和能力一定程度上导致了南北方降水酸度的差异.

近海海域降水与其近岸地区降水化学特征有

一定相似性,在海洋气团的稀释下降水污染程度略低于其临近的海岸带区域,当海洋提供的水汽较少时,海源离子的输入也会增大近海降水的电导率.南方城市化发达地区酸雨频发,如宁波[39](4.37)、厦门[40](4.99)、深圳[43](5.01)等沿海发达城市的降水pH值较低.在福建平潭[41],酸雨频率高达 86.0%,邻近的深圳[43](53.18%)、珠海[44](78.04%)等地酸雨亦呈高发态势,即东南沿海地区较弱的自然调节能力,难以抵消高强度人类活动产生的酸性物质的影响,从而导致酸雨频发.我国区域发展严重失衡,近海和海岸带地区人文交流和贸易频繁,受人类活动影响极大.京津冀、长三角以及珠三角地区作为我国主要的工业基地,产生了大量的人为源致酸前体物质,经由气团携带、季风迁移进而对近海与海岸带区域大气环境产生严重影响.长三角、珠三角地区秋冬季大气环境主要受沿岸气团影响,北部污染气团不断输入南方地区,加重了南方酸雨的污染程度,春夏季来自南海的气流将珠三角污染物向北迁移[48],在雨季充沛雨水的稀释下,南方近海和海岸带区域酸雨污染程度降低.永兴岛在采样期间雨水 EC 均值极高[26],由于台湾海峡的窄管效应,使得南海北部海域风速大,大量的海盐离子在气溶胶中富集,从而表现出较高的降水电导率.

中国近海和海岸带降水 pH 值和 EC 受自然、人为因素影响显著.北方地区地形开阔,降水较少;而南方多山川丘陵,降水较多,且土壤石灰质较少,对酸性成分的中和能力差,加之春季盛行的偏北风导致北方污染物向南方转移,从而使得南方酸雨较之北方严重.降水 EC 主要反映污染物在大气中的积累水平,其在我国北部地区普遍高于南部,一是由于北部地区重工业发达,燃煤等导致的污染物排放高于南部;二是南部地区降水量普遍高于北部,较高的降水量对大气污染物的稀释效应使得降水 EC 呈现较低水平.综合表 1 数据可知,我国近海和海岸带大气降水pH值与EC没有明显的直接关系,EC更多的是反映区域降水的化学成分含量或污染水平.

总体而言,中国近海和海岸带降水仍呈一定的酸化现象,降水酸化程度因站点不同而存在较大差异,主要受控于人类活动导致的气态致酸前体物的大量排放.南部地区因受局部人为排放和跨区域污染物远距离传输的影响,加之大气中碱性中和成分的缺乏,降水酸性较北部地区严重.北部地区降水EC普遍高于南部,主要受控于污染物的排放水平以及降水量的大小.整体来看,目前对我国近海和海岸带大气降水 pH 值和 EC 的研究还非常零散不成体系,亟待加强对近海和海岸带大气降水酸性和污染程度的系统性、连续性观测.

1.2 主要水溶性离子及其丰度

1.2.1 降水主要阴、阳离子的丰度 中国近海和海岸带降水主要化学成分以 SO_4^{2-}、NO_3^-、Ca^{2+}、Cl^-、NH_4^+、Na^+占主导地位(图 1),近海区域的降水携带的离子输入是影响海洋生态环境的关键因素之一.综合已有的报道,证实 SO_4^{2-}、NO_3^- 是中国近海和海岸带区域大气降水中主要的无机致酸离子,碱性物质($CaCO_3$、NH_3)排放和溶解会在一定程度上缓和降水的酸性.在中国西南地区的降水研究中发现,Ca^{2+}和 NH_4^+ 等碱性离子可以通过与酸性离子如 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 发生中和反应,从而减轻降水的酸度[14].近海地区相较于内陆受海风过程影响强烈,从而显著改变了降水的离子丰度,即探究降水中主要水溶性离子在不同地区的丰度变化对明晰降水的化学特征有重要作用.

1.2.2 近海与海岸带降水主要离子时空分布及其影响因素 受海洋性气候的调节,近海降水与内陆降水的化学组成存在明显差异.地壳中的 Ca、K、Mg 和海洋中的 Na、Cl 与人为因素共同影响着降水中的离子丰度.限于研究数据的匮乏,本文尽可能采用部分典型区域的降水化学数据表征相应海区降水化学特征.北方近海地区的棕钙土、荒漠土,相较于南方的亚热带土壤类型产生的碱性扬尘多[49],加之人类活动的影响,使得 Ca^{2+}、NH_4^+ 成为近海和海岸带降水中主要的阳离子.在此条件下,辽宁、河北等北方近海地区降水酸度偏低,且 Ca^{2+}含量较高甚至远高于 NH_4^+.由图 1 可知,随纬度降低,即由北向南,降水中的 NH_4^+/Ca^{2+}有升高的趋势,并且在城市化程度较高的地区(青岛[22]、上海[38]、珠三角[45]、深圳[43])尤为明显.近海降水中,K^+的非海盐源贡献率较高(可达 98.47%)[50],在海洋源离子的影响下,部分海岛甚至沿海城市降水中 K^+含量都远低于 Na^+,且 Cl^-浓度大幅提升.近海降水中阴离子 SO_4^{2-}、NO_3^- 的含量较高,其主要由人类活动导致.综上,SO_4^{2-}、NO_3^-、Ca^{2+}、NH_4^+ 是影响我国近海和海岸带降水理化性质的主要离子,人类活动对降水中离

子丰度的影响最为强烈.

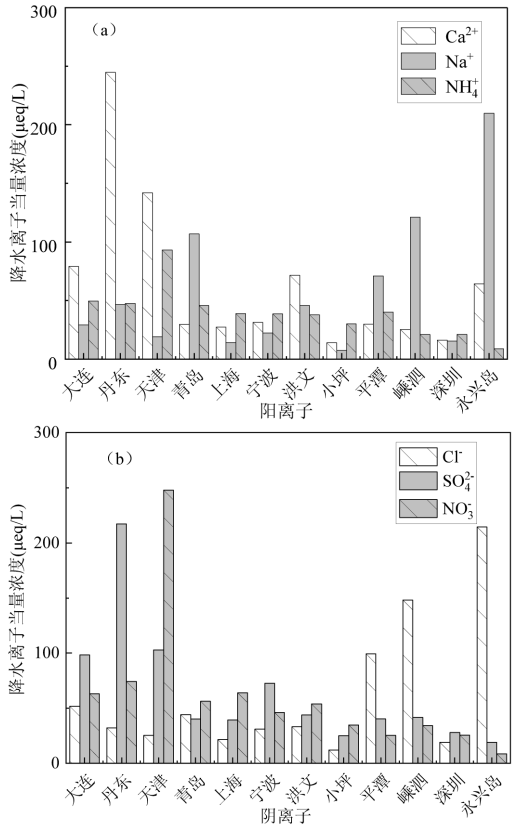


图 1　中国近海和海岸带不同区域降水中优势阴、阳离子当量浓度对比

Fig.1　Comparison of precipitation dominant anion and cation equivalent concentrations in coastal and off−shore areas of China

降水中的SO_4^{2-}和NO_3^-是导致酸雨的基本离子.自 2000 年以来我国的酸雨类型逐渐发生变化,由最初的硫酸型酸雨逐渐演变成硫硝混合型酸雨(SO_4^{2-} NO_3^->3、3~0.5、>0.5 分别指示硫酸型、硫硝混合型、硝酸型酸雨).对比表 1 中的数据发现,在 2011 年以来降水SO_4^{2-}/NO_3^-的比值相较于我国降水早期的比值(6.24)呈波动式下降[51],说明我国北方近海酸雨从硫酸型酸雨逐渐向混合型酸雨转变.降水中的离子浓度也存在明显的季节变化,一般表现为春冬季主要水溶性离子成分含量较高,夏秋季相对较低[15],这与不同季节间的降水量差异有关.在四川雅安,环境中缺乏酸性中和离子(Ca^{2+})加之人为排放的大量 SO_2、NO_3^-共同导致了高频率的酸雨(74%)[52],即气溶胶中的碱性物质对降雨酸度的削减能力不容小觑.地壳元素(如 Ca^{2+}、Mg^{2+}、K^+和 Na^+)可以通过影响硫酸盐、硝酸盐和铵盐的相分配来影响离子平衡[53],从而达到控制降水酸度的效果.人为排放与自然源共同影响着近海降水的化学特征,因此只研究SO_2和NO_x对酸雨的作用是不符合实际情况的,还需要综合考虑空气中碱性离子对降水的中和作用.由此衍生出相对酸度(FA)这一参数(式 1):

$$FA=\frac{[H^+]}{[SO_4^{2-}]+[NO_3^-]} \tag{1}$$

式中:$[H^+]$、$[SO_4^{2-}]$、$[NO_3^-]$为相应离子的当量浓度(μeq/L).通常认为降水中的SO_4^{2-}、NO_3^-为主要的致酸离子,在一些偏远地区还有其他致酸离子如小分子有机酸在必要时也可列入分母进行计算.当相对酸度远小于 1 时表明大部分酸性离子已被碱性离子中和,中和因子(NF)即是评价降水中酸性成分被碱性物质中和程度的参数(式 2):

$$NF=\frac{[i]}{[SO_4^{2-}]+[NO_3^-]} \tag{2}$$

式中:i 为碱性离子的浓度(μeq/L),中和因子越高,则说明这些地区大气降水酸碱度受碱性因子影响越大.由表 2 可以看出,以 Ca^{2+}为代表的碱性中和因子的中和能力随区域发生变化,总体呈现出北方降水的中和能力略高于南方的特征,如北方天津地区 Ca^{2+}的中和因子最高为 0.72,南方则多在 0.2~0.4 之间.近海及海岸带降水酸度还受NH_4^+等其他碱性中和因子的作用,而 Mg^{2+}、Na^+、K^+等离子浓度相对较小,碱性中和作用较低;部分内陆地区雨水HCO_3^-也可发挥不可忽视的中和效应[54],但近海地区未有相关报道.由此可见,近海和海岸带降水中的碱性成分都不同程度地中和了雨水中的一部分酸性物质,在调节降水 pH 值方面扮演重要角色,进一步印证了第 1 部分的结论.

采用表 2 中的近海站点降水参数代表中国近海降水状况,近海地区受海洋气团的影响,沿海降水中的 Na^+、Cl^-应当有相近的浓度,但渤海、黄海沿岸的代表性城市大连(Cl^-/Na^+=1.77)、青岛(Cl^-/Na^+=0.41)分别表现出氯富集和氯亏损,其分别表现出近海高燃料使用区与高致酸离子排放区的差异.燃料燃烧过程中产生的氯/钠比值通常远高于海盐中的相应比值,从而表现为氯元素的富集现象,而气溶胶中存在的H_2SO_4和 HNO_3 可置换海盐气溶胶中的Cl^-从而表现出氯亏损[22].NH_4^+的分布有显著的区域性特征,通常是北方较南方偏高,天津地区降水中的NH_4^+浓度高达 248.0μeq/L,可能是其大片盐碱地、土

壤矿化[59]产生的扬尘使得降水中 NH_4^+浓度有明显的升高;建筑施工、农业化肥同样会为降水中提供大量的NH_4^+[49],即中国海岸带发达地区的降水中NH_4^+含量偏高的原因,主要为城市发展排放的气体或扬尘,导致部分地区降水碱性离子当量浓度优势显著,成为降水酸性的主要中和成分.长三角城市群的降水化学特征印证了上述观点,由于人类的活动,部分地区降水中的 NH_4^+明显高于 Ca^{2+},由于大气中提供的碱性成分不足以中和降水中的致酸离子,加之沿岸气流提供的污染物,使得长江口监测站点雨水平均 pH 值低于 5.6[60],且宁波[39]等地区降水 SO_4^{2-}/NO_3^-比值最高为 1.87,即长江口地区酸雨均为混合型酸雨.在美国佛罗里达的研究中发现,海洋对其南部近海地区的影响较大,加之人为源共同为近海降水带来了丰富的 SO_4^{2-}、NO_3^-、Na^+、Cl^-,其降水规律与国内相似,即旱季的降水中展现出离子浓度的高峰值与类似的离子组成.且人为产生的灰尘或烟雾所携带的 Ca^{2+}、NH_4^+对中和酸雨有一定贡献[61].

表 2 中国近海和海岸带部分区域降水中主要水溶性离子的浓度(μeq/L)及中和因子

Table 2 Concentrations of major water-soluble ions and neutralization factors in precipitation of coastal and offshore areas of China

站点	Na^+	NH_4^+	NO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	K^+	Mg^{2+}	F^-	NF(Ca^{2+})	参考文献
大连	29.15	63.35	49.6	51.71	98.32	79.26	19.74	17.56	6.92	0.53	[29]
丹东	46.49	74.06	47.65	32.2	217.25	244.58	16.61	78.05	23.18	0.51	[55]
天津	19.1	248	93.3	25.3	103	142	5.52	23.5	16.5	0.72	[31]
青岛	106.9	56.42	45.92	44.17	40.12	29.54	9.54	7.71	3.66	0.34	[22]
上海	14.2	63.94	38.99	21.54	39.29	27.39	3.88	6.6	12	0.34	[38]
宁波	22.4	46.2	38.7	31	72.6	31.5	7	9.3	1.9	0.28	[39]
洪文	45.75	53.85	37.89	33.15	44.04	71.52	10.57	12.67	4.32	0.87	[40]
小坪	7.52	34.78	30.12	12.09	25.27	13.87	2.55	4.3	1.71	0.25	[40]
平潭	70.9	25.5	40.2	99.2	40.3	29.8	4.63	17.9	1.21	0.37	[56]
嵊泗	121	34.3	21	148	41.6	25.3	6.81	33.1	6.92	0.40	[57]
深圳	15.49	25.63	21.16	19.01	27.82	16.16	2.4	4.73	1.15	0.32	[43]
南海	2095.5	-	21.4	2637.5	272.1	118.4	54.5	520.9	-	0.40	[26]
永兴岛	209.7	8.7	8.9	214.4	19	64.4	5.80	22.8	-	-	[58]

降水中离子的组成与区域地理位置和经济发展程度关系密切,人类生产生活导致的污染物排放是控制降水离子含量和变化的主要因素.化石燃料燃烧与工农业生产导致降水中的SO_4^{2-}、NH_4^+、NO_3^-明显增多.工业生产、汽车尾气排放的 SO_2 和 NO_x 与植物排放的NH_4^+等离子会在大气中发生复杂的反应,从而影响近海降水的离子组成.中国近海和海岸带降水中离子浓度的季节分布整体呈现出夏季低冬季高的特征.海洋源对近海和海岛的降水离子组成影响较大,各类海盐离子在降水中的浓度极高,说明海洋飞沫对近海降水化学组成有明显影响.近海与海岸带降水化学参数因地理位置差异而复杂多样,同时,各类离子在湿沉降过程中不断受气溶胶中污染物排放的影响,只分析降水中的离子丰度难以准确反映当地降水特征,还需结合区域污染物排放水平、气候特征以及气团远距离传输过程等因素进行综合分析.

1.3 有机酸成分及其丰度

降水中的有机酸通常是由大气中的挥发性有机物(VOCs)的氧化产物形成,其主要包括简单的低分子有机酸如甲酸、乙酸、丙酸等,其中羧酸阴离子是雨水重要的化学组分,尤其是在非工业区降水中[62].有机酸的产生通常与大气中的光化学反应有关,涉及到 VOCs 的氧化以及其他化学反应.不同的 VOCs 和大气污染物的存在与气候和环境条件的改变,会影响降水中有机酸的种类和丰度,从而表现出明显的季节性特征[13],大气中的有机酸在气相中参与的反应较少,大部分通过干湿沉降进入陆地和水域生态系统[63].早在 1986 年,我国科研人员首次对贵阳降水中有机酸的研究发现,有机酸对降雨酸性有一定的影响[64]. SO_4^{2-}、NO_3^- 作为主要的大气降水致酸离子,在其影响下有机酸对降水酸性的贡献率通常较低,大部分在 30%以下[65].各类有机酸不同程度地影响了近海降水的酸度,但低分子有机酸在近海

但低分子有机酸在近海降水中对酸度的贡献高于高分子有机酸.2017~2018 年在黄渤海的采样中发现,气溶胶中的羧酸与二羧酸表现出一定的致酸优势[66].因此,近海降雨中的低分子有机酸作为主要致酸成分,对降水的酸性也有一定贡献.

甲酸与乙酸的浓度比值可以反映大气降水中有机酸的来源,不同的比值代表降雨受不同因素的影响[13],比值越接近于 1 则暗示大气中的有机酸越可能来自于植被排放.假设有机酸处于气液平衡状态,根据理想气体方程和亨利定律可得有机酸浓度比的计算公式(式 3):

$$[c_F / c_A]_T = \frac{K_{H1} \cdot c_F (c_{H^+} + K_a)}{K_{H2} \cdot c_A (c_A + K_b)} \tag{3}$$

式中:c_F/c_A 指代甲酸乙酸的浓度比值,c_{H^+}、c_F 和 c_A 分别为 H^+、甲酸和乙酸浓度,单位均为 mol/L;K_{H1}=5.5×10^{-2}mol/(L·Pa),K_{H2}=8.7×10^{-2}mol/(L·Pa),K_a=1.77×10^{-4}mol/L,K_b=1.76×10^{-5}mol/L(T=298.15K).在有机酸监测计算中可利用此公式进行计算判定.这些有机酸的湿沉降通量一般在湿季(4~9 月)较高.此外,各类有机酸成分之间呈显著正相关,但与无机离子的相关性不高,表明有机酸的来源及其在降水中的作用可能与无机成分不同[67].近海和海岸带部分地区低分子有机酸占降水阴离子含量的 20%以下(上海[68] 13.7%),有机酸对降水的总酸度贡献值(鼎湖山[67] 12.3%、天津[31]0.012%)与城市化进程有一定关系.对全球近海、内陆、半城市和城市站点降水中有机酸的研究表明[62],低分子量有机酸(甲酸、乙酸、乙二酸)在降水中的浓度高于高分子量有机酸,有机酸对酸度的贡献率呈现由农村向半城市、城市下降的趋势.这种有机酸沉降规律与国际上多个大城市(洛杉矶、新西兰等)研究结果类似[62].且先前研究[69]发现内陆地区降水中有机酸的含量要低于沿海地区,这可能与地理位置的差异有关.

渤海湾[70]、长江口[71]、南海北部[72]等中国近海的研究中发现,近海地区受陆源输入与人类活动的影响,海洋初级生产力较高,并大致呈由北向南部近海逐渐降低的趋势[73].且海盐气溶胶在向内陆运输过程中会与有机酸发生反应,导致氯离子的流失[74],从而使海盐气溶胶中的有机酸含量缩减,此过程也是内陆有机酸沉降量缩减的原因之一.多种因素叠加使得沿海地区有较高的有机酸沉降量[75].为了更准确地评估有机酸对降水总酸度的影响,可采用如下公式计算:

$$[A^-] = \frac{K_a [C]}{K_a + [H^+]} \tag{4}$$

此方程用于计算甲酸和乙酸的游离酸度,A^- 是弱酸的共轭碱浓度;K_a 是有机酸的解离常数;C 为初始有机酸浓度,乙二酸的游离酸度计算方程为:

$$[HC_2O_4^-] = \frac{[H_2C_2O_4]}{1 + \frac{[H^+]}{K_1} + \frac{K_2}{[H^+]}} \tag{5}$$

$$[C_2O_4^{2-}] = \frac{[H_2C_2O_4]}{1 + \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[H^+]}{K_2}} \tag{6}$$

式中:K_1 (=5.9×10^{-2},25℃)和 K_2 (=6.4×10^{-5},25°C)是乙二酸的解离常数.此公式一般用于粗略估算降水有机酸含量或有机酸对酸雨贡献率高的地区.降水中无机酸提供的酸度也在一定程度影响着有机酸的贡献率[8],通过对降水中有机酸解离度的计算,可以进一步确定有机酸对降水酸度的贡献率.

目前尚缺乏对中国近海和海岸带降水中有机酸的系统性研究.对中国整体有机酸沉降的分析表明,我国南方有机酸湿沉降要大于北方地区,特别是西南地区[62]降水中有机酸污染较为严重,城市降水中有机酸浓度高于农村,但我国近海和海岸带地区降水有机酸浓度与之存在一定差异.近海和海岸带地区降水有机酸沉降量自北向南有升高趋势,且沿海地区相近的城市与农村有机酸沉降量差距不明显,但农村地区有机酸对降水酸度的贡献可达 80%[76],远高于城市有机酸贡献程度.通过对沿海城市有机酸湿沉降的研究发现,厦门降水中有机酸生物排放量占比为 77.12%,即有机酸主要为植物源排放,工业源其次[77],说明在沿海城市中,植物排放依然是湿沉降中有机酸的主要来源方式.以鼎湖山[67](7.51μeq/L)、深圳[78](8.1μeq/L)作为海岸带城市化进程差异较大的代表,两地的甲酸和乙酸总浓度以及年均降水量均相当,即两地的有机酸湿沉降量相近,反映出发达地区人类活动、生物释放有机酸与农村植被释放有机酸相当,也表明近海和海岸带地区有机酸湿沉降量与城市化进程相关性较低.因此,由于植被覆盖量和人为活动的不同,城市化进程并不能准确的预测近海和海岸带之间有机酸沉降的

差异.

对降水不同种类有机酸的研究发现,天津地区降水有机酸浓度较高,且乙酸雨量加权平均当量浓度为 33.3μeq/L[31],显著高于甲酸,表明天津降水有机酸含量主要受人为源影响.针对部分发达城市大气降水中有机酸的研究发现,降水中甲酸和乙酸的相关性较高(如在上海,这一相关系数可达 0.86(n=54)[68]),表明两者的形成机制与来源相似性较高;而甲酸、乙酸与草酸的相关系数均较低,这是由于草酸主要来源于排放到大气中的挥发与半挥发有机化合物的光化学反应.甲酸和乙酸的相对酸度也受季节变化的影响,在生长季节 F/A 接近 3,非生长季逐渐下降至接近于 1.在季节性变化中生长季 F/A 大于 1,其主要原因是生物源挥发性有机物(BVOCs)的排放量高,而非生长季人为排放有机酸较大,进而导致年降水中有机酸的变化[67].总之,近海和海岸带降水中的有机酸浓度与降水量、植被覆盖面积关系最为密切,气溶胶中的羧酸极易通过降水的冲刷沉降至地表,在多种因素影响下导致近海有机酸沉降与内陆产生差异.有机酸沉降入海后可通过提高海洋初级生产力、促进微生物生理生化反应等方式影响海洋生态环境.地区之间植被覆盖面积、城市化进程、工业发展的差异同样会引起有机酸湿沉降的差异.沉降到近海地区的有机酸也可能会导致近海表层酸化、海水中营养物质过剩.因此,在进行酸雨的监测和研究时,有必要将有机酸作为一个重要监测指标予以考虑.

2 大气降水主要成分的湿沉降通量及其生态环境效应

降水在冲刷净化气溶胶的同时也将大气中的各种化学成分裹挟入海,其中的无机氮成分如 NH_4^+-N、NO_3^--N 可作为营养盐为海洋浮游植物的生长代谢提供氮源.同时,降水带来的无机酸和有机酸进入海洋后可短暂降低表层海水的 pH 值,引发一定程度的海水酸化,水体酸化后又可对其中生存的浮游生物和底栖生物等产生一系列的负面效应.目前在近海和海岸带的相关研究虽然较多但整合分析较少.在胶州湾,大气沉降为近海带来的 NH_4^+-N、(NO_3^--N+ NO_2^--N)分别占大气沉降与河流输入总和的 87%、47%[79].表层海水营养盐含量一般低于底层,这与微生物生长代谢有关,表层缺失的营养盐可由大气干湿沉降以及海水上升流补充.2019 年胶州湾海水 DIN 浓度均值为(13.71±12.25)μmol/L,NO_3^--N、NH_4^+-N 占比分别为 63.95%、30.46%[80].基于 Dortch 提出的营养盐潜在限制标准[81],胶州湾西侧出现磷限制,大气沉降占胶州湾 DIN 输入总量的 24%,而对于溶解无机磷(DIP),这一比例则仅为 4%[80].湿沉降带来的氮远高于磷,这可能会在某种程度上改变胶州湾表层海水的营养盐结构,这也说明了海洋降水输入的离子对海洋环境的影响不可小觑.下文将着重从降水主要离子和氮营养盐在近海的沉降量的角度进行阐述.

计算降水中主要成分的通量可以更加直观的判断由大气湿沉降所带来的离子总量.大气中的氮沉降通量与降水量呈正相关[82],这验证了多数北方近海地区[83]大气营养盐湿沉降通量较南方小的现象.近海大气降水中无机氮 NH_4^+-N、(NO_3^--N+ NO_2^--N)的含量较大,且大部分地区 NH_4^+-N 占主导地位.大气 DIN 湿沉降的时空差异性较大,DIN 的沉降在不同年份、不同季节中存在一定差异,一般而言,湿季(夏秋季)的湿沉降通量明显高于干季(春冬季)[84].以渤海地区为例,其大气氮湿沉降通量(1.58~5.09g N/(m^2·a))偏小,而总沉降量与其他海域相近,氮湿沉降因受降水量的限制而偏小[85].渤海作为一个半封闭浅海,其水体的流动性和交换性较差,污染物难以扩散[86],从而导致营养盐在海水中的积累.由于人类活动和东亚季风的影响,降水中 NH_4^+-N、(NO_3^--N+ NO_2^--N)等无机氮成分在夏季风盛行时浓度小但总沉降量大;而冬季风盛行时,单次降水中氮浓度有时比夏季风盛行时高 10 倍[87],即在降水中氮营养盐沉降通量的季节性变化较大,总体呈现夏秋季大于春冬季.

由表 3 可知,我国近海和海岸带区域氮营养盐湿沉降通量由北到南略呈增-减-增的分布趋势,这可能与我国四大海域的氮沉降方式有关,除渤海外其他海域氮沉降均以湿沉降为主[96].我国近海和海岸带大气 NH_4^+-N 湿沉降通量大多为 NO_3^--N 的 1~2 倍,农业肥料、动物养殖、人为排放是大气中铵盐的主要来源,即一般农业生产活跃的地区 NH_4^+/NO_3^- 比值要大于工业生产活跃的地区[97],且 NH_4^+-N 在气溶胶中的粒径大部分小于 1.1μm,相比之下 NO_3^--N 的

大粒径颗粒占比更多[98],因此 NH_4^+-N 更容易被降水吸附,即粒径的影响也是 NH_4^+-N 湿沉降通量大于硝态氮的因素之一.

表 3　中国近海和海岸带降水主要离子和 DIN 湿沉降通量 [mmol/(m²·a)]

Table 3　Wet deposition fluxes of major ions and DIN in coastal and offshore zones of China[mmol/(m²·a)]

站点	SO_4^{2-}	NH_4^+-N	NO_3^--N	Ca^{2+}	Cl^-	参考文献
大连	35.9	36.3	46.3	28.9	37.8	[29]
丹东	117.9	51.7	80.4	132.8	34.9	[55]
天津	22.5	40.7	108.2	31.0	11.0	[31]
秦皇岛	–	19.50	8.36*	–	–	[83]
唐山	–	91.29	56.14*	–	–	[83]
沧州	–	50.29	33.14*	–	–	[83]
青岛	24.4	91.76	49.69	18.77	48.34	[22,88]
千里岩	–	37.49	30.53*	–	–	[89]
宁波	55.4	59.1	70.5	24.03	47.3	[39]
上海	28.9	37.29	14.67	20.2	31.7	[38,90]
嵊泗	22.9	30.13	21.92	13.9	162.8	[57]
杭州	–	1.85	1.38	–	–	[91]
东海	–	30.13	21.92	–	–	[92]
厦门洪文	9.8	69.30_{MAX}	11.2~63.4	15.8	14.7	[40,93]
厦门小坪	9.3	140.60_{MAX}	27.3~52.9	5.1	8.9	[40,93]
平潭	24.1	48.1	30.5	17.8	118.7	[56]
深圳	24.7	37.6	45.6	14.4	33.8	[43]
横门	–	47.57	36.29	–	–	[94]
大亚湾	–	68.25	84.51	–	–	[95]

注:加粗地区的降水通量是利用其所在地区年降水均值计算.横门地区营养盐沉降通量单位为g/(m²·a)　*号为NO_3^--N和NO_2^--N的沉降通量之和.

由表 3 可知,南方地区的高降雨量弥补了降水中离子浓度低的不足,特别是在发达城市中离子湿沉降通量与北方相当,城市化进程低的地区离子湿沉降通量低于发达地区.降水中 Cl^- 湿沉降通量表现出一定的区域性,随着站点位置与海洋距离的增加,Cl^-湿沉降通量逐渐减少.海洋飞沫中含有的大量 SO_4^{2-}也影响着其在近海和海岸带的湿沉降通量,甚至远超人为源的贡献[99].

降水中的营养盐与表层海水中的营养盐结构存在一定差异性,即近海降水会影响表层海水的营养盐结构.近年来多地大气氮湿沉降通量要明显高于磷,强降水导致的氮、磷输入量失衡会引发或恶化相应海域的磷限制.在中国东部近海的大气降水中,DIN/DIP 的比值普遍高于 16,青岛(胶州湾)、千里岩(南黄海)、嵊泗(东海)、马祖列岛(东海)、珠江口等地 N/P 比分别为 238.1、119、832、333、26.2[100-103].降水尤其是短时强降水输入的氮、磷可改变表层海水的 N/P 比值,从而影响海洋微生物乃至整个生态系统的平衡,这主要表现为表层海水的 N/P 比偏离了适宜浮游生物生长的 Redfield 比值(N:P=16:1)[104].营养盐的限制会改变海水中微生物的竞争条件,从而导致水体中优势种群的演替[105],进而影响海洋生态系统的稳定.在氮限制条件下,甲藻生长会因 NH_4^+-N 的相对不足而受到抑制;在磷和硅限制的水体中,硅藻生长因较低的磷和硅吸收效率受到抑制,促使甲藻成为海水中的优势浮游植物类群[106],影响海洋生态系统的初级生产结构.

酸雨作为一种比较常见的降水污染形式,对近海也有一定的影响.降水中携带的致酸离子通过沉降不断输入海洋,但是由于海洋水体庞大,近海降水对海洋整体酸性程度的影响并不大.酸雨中的致酸离子如 SO_4^{2-}、NO_3^-、低分子有机酸等也只是对表层水体有一定的瞬时致酸效应,但如果是台风过境或短时强降水向海洋短时间内输入了大量的致酸离子,则可能会对表层生物产生一定的影响.目前文献中的相关研究较少,其致酸效应尚需进一步研究.

3　大气降水主要成分的来源

大气降水主要成分来源解析对科学预测未来大气降水及污染趋势、探究人类活动对降水化学特性的影响以及制定大气污染防控对策等作用重大.在当前的大气降水化学研究中,判断离子来源的方法主要分为定性和定量两大类,具体包括富集因子法、后向轨迹法、潜在来源贡献函数、正定矩阵因子分解法(PMF)、以及统计分析法等.此类方法通过统计学手段计算离子间的关联性,进而分析降水中离子的来源类别.此外,化学分析法通过分析降水中的特征物质或指示因子,在其他研究方法的辅助下判断污染物来源[34].降水质量模型结合实际污染物传输和转化过程进行模拟,协助估算各种来源对降水成分的贡献.集成或耦合多种源解析方法可克服单个方法的局限性,从而增强源解析结果的准确性和可靠性,已成为当前的主流源解析方法以及今后发展的主导方向.

富集因子法是一种因子分析技术,通过测定实际降水中的离子浓度,并排除降水过程中污染物的时间和空间迁移效应,进而结合土壤源和海

洋源的特征差异进行定量评估.该方法是一种双重归一化处理方法,对比降水样本中的特定离子浓度与土壤或海洋中特征离子的浓度,以确定这些离子在降水中相对于土壤源或海洋源是呈现富集还是稀释状态.这种方法因其简便性和直接性,在环境科学领域中被广泛用于识别和量化大气降水中离子的来源.在实际操作中,一般假定降水中的 Na^+全部来自海洋[107],Ca^{2+}作为典型的土壤源元素,假定其全部来自土壤与地壳[108],F^-和 NO_3^-全部来自人为活动.因此,在富集因子的计算中通常将 Na^+和 Ca^{2+}分别作为海洋源与陆地土壤源的指示物,以此来计算海洋源、土壤源的富集因子 EF_m、EF_s及其所占比例.

$$EF_{ocean}=\frac{(C_X/C_{Na^+})_{rainwater}}{(C_X/C_{Na^+})_{ocean}} \quad (7)$$

$$EF_{soil}=\frac{(C_X/C_{Ca^{2+}})_{rainwater}}{(C_X/C_{Ca^{2+}})_{soil}} \quad (8)$$

$$SSF=\frac{(C_X/C_{Na^+})_{marine}}{(C_X/C_{Na^+})_{rainwater}}\times 100\% \quad (9)$$

$$CF=\frac{(C_X/C_{Ca^{2+}})_{soil}}{(C_X/C_{Ca^{2+}})_{rainwater}}\times 100\% \quad (10)$$

$$AF=100\%-SSF-CF \quad (11)$$

式中:$(C_X/C_{Na^+})_{ocean}$与$(C_X/C_{Ca^{2+}})_{soil}$分别代表海洋源、土壤源、X 离子与 Na^+、Ca^{2+}的离子当量浓度比,SSF、CF、AF 分别代表海洋源、土壤源、人为源的贡献率.当 EF 小于或大于 1 时,通常认为降水离子组成被稀释或富集[109].

由表 4 可知,大部分地区 Mg^{2+}的 EF_{ocean}和 EF_{soil}分别大于 1 和小于 1,说明其在海洋源中被富集,在土壤源中被稀释,类似的还有 K^+、Ca^{2+}主要来自土壤源.人为活动产生的离子 NH_4^+、SO_4^{2-}、NO_3^-、F^-无论是在海洋中还是陆地中都被大量富集,上海大气中 SO_4^{2-}、NO_3^-的人为源贡献分别达 94.3%、99.9%,表明自然源中此类离子较少,人类生产生活排放的污染物为其贡献了主要份额[38].利用富集因子法分析金属对近海降水的影响时,铝(Al)因其在陆地环境中的相对稳定性和普遍性,常被选作地壳源的参考元素,大部分微量元素对于地壳都表现出富集[110].此种方法主要来分析降水中海洋源与土壤源的影响,主要应用于渤海南部、东海、南海北部地区的大气降水主要成分的来源解析.现有的近海降水研究中,利用富集因子法表征海洋源与土壤源对降水中离子影响的报道较少,表 4 仅取近海降水中部分代表性地区进行实例分析.

表 4 部分近海站点降水中离子组分相对于海洋和土壤的富集因子

Table 4 Enrichment factors of ionic components in precipitation relative to ocean and soil at some offshore stations

站点	$EF_{海水}$						$EF_{土壤}$						文献
	K^+/Na^+	Ca^{2+}/Na^+	Mg^{2+}/Na^+	Cl^-/Na^+	SO_4^{2-}/Na^+	NO_3^-/Na^+	K^+/Ca^{2+}	Na^+/Ca^{2+}	Mg^{2+}/Ca^{2+}	Cl^-/Ca^{2+}	SO_4^{2-}/Ca^{2+}	NO_3^-/Ca^{2+}	
大连	30.77	61.8	2.65	1.52	26.98	85100	0.58	0.65	0.4	210.3	65.96	298.1	[29]
威海	4.95	26.99	2.23	1.17	9.74	–	0.18	1.48	0.76	367.6	54.54	337.8	[34]
青岛	14.30	26.6	1.77	1.04	14.1	–	–	–	–	–	–	–	[4]
平潭	2.97	9.56	1.11	1.2	4.7	28.31	0.31	4.18	1.07	1.11	71.08	672.9	[56]
上海	12.53	43.94	2.04	1.31	22.86	137299	0.28	0.91	0.43	253.6	76.3	677.91	[38]

相关性分析将富集因子法、Spearman 秩相关系数和 Pearson 相关系数法等统计分析方法结合起来对大气降水化学组分及来源进行分析.多元相关分析中,可以应用 Kendall 的偏秩相关系数控制第三变量或 Kendall 的和谐系数检验一致性来进行分析.用于研究降水中不同离子之间的关系,通过分析离子间相关性的强弱,可以推测污染物的离子组成.例如胶州湾地区降水中 NO_3^-、NH_4^+、SO_4^{2-}存在显著相关性,则其在大气中可能以硫酸氢氨和硝酸铵的形式存在[99].近海环境中受海洋气溶胶影响,大气降水中 Cl^-与 Mg^{2+}、Na^+均呈显著性相关[22],海水喷溅与海盐飞沫为近海气溶胶提供了足量的海盐离子,与海洋距离越近,受单一海洋源影响越大[34].北京、威海、平潭距离海洋较近,其降水中 Na^+、Cl^-、Mg^{2+}离子的相关性都在 0.8 以上,与海水的离子组成相似,说明其地区受到的海洋源影响较大,NO_3^-与致碱离子 NH_4^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}相关性较高在 0.79 以上,而北京的相关性较低(0.3),即北京地区的污染物可能是

由 NO_3^- 与其他离子组成.具体污染情况也要根据当地的污染排放情况详细分析.威海[34]的 SO_4^{2-} 与 NO_3^-、Mg^{2+}、NH_4^+ 相关度较高在 0.6 以上,说明 SO_2 及 NO_x 在降水中有相同的释放来源,地壳中存在的碱性离子对降水的中和作用,导致 SO_4^{2-} 主要与 Mg^{2+}、Ca^{2+}共存.对南通地区降水离子相关性分析发现,Ca^{2+}、Mg^{2+}、NH_4^+ 均与 NO_3^- 呈较高的相关性,即建筑施工[35]、人类生产活动产生的污染物质可能是酸雨污染物的主要来源.福建平潭地区[56]受海风影响较大,降水中的 Na^+, Cl^- 分别为 70.9,99.2μeq/L,且平潭地区与黄海、东海等海域岛屿情况相当,说明平潭受人为影响较小.厦门[40]两地中洪文比较靠近市区,洪文与小坪两地最高的阴阳离子都不相同,分别为 Ca^{2+}、NH_4^+,说明洪文周边的建筑活动造成的粉尘对降水中钙源的提供有促进作用,较为偏远的郊区地区因为植物的生长使得 NH_4^+ 的贡献较大.南海西沙永兴岛、东海嵊泗列岛、南海近海等海域受海洋源的影响较大, Cl^-、Na^+、SO_4^{2-} 的含量较高.如对南海降水分析发现, Cl^- 和 SO_4^{2-} 的平均当量浓度比值为 9.69,接近海盐的比值(9.66)[26],证明海洋源对降水影响较大.

主成分分析法(PCA)近年来普遍应用于大气颗粒物的源解析研究,该方法基于简化数据集并提取主要特征,并利用方差最大化旋转将众多关联有序变量整合为互相无关的综合参数,是一种降维统计方法[99].

正定矩阵因子分解法(PMF)是一种用于识别污染源的受体定向技术[54].通过 PMF 分析可以确定 6 种降水离子来源,分别为海盐、扬尘、燃煤、土壤源、生物质燃烧和二次无机盐[45].基于 PMF 法识别出天津地区的降水中主要的降水离子贡献方式有燃煤及垃圾焚烧(12.2%)、二次无机物(41.7%)和扬尘(24.8%),由此可看出机动车和燃煤排放对天津降水的影响较大,而海盐及工业源(7.9%)、生物排放及二次有机源(9.6%)、生物质燃烧源(3.8%)对天津地区的降水贡献度较小[31].不同因子进行计算时会有相应的特征离子,计算后可以判断各类排放源对降水成分的贡献程度,从而探究不同时间、不同气象条件影响下大气降水的变化特征.

理论上 PCA 与 PMF 均采用矩阵分解技术以实现污染物的来源识别,PMF 相较于 PCA 在迭代计算过程中能够同时确定污染源的特征谱图和其对受体的贡献比例[99].PMF 通过非负约束优化算法(因子矩阵中数值≥0),有效避免了因子载荷和得分矩阵中出现负值的情况,从而提高了结果的解释性和科学性.这种非负性约束使得 PMF 在环境污染物源解析中更为适用,可提供更加直观和合理的源贡献分配结果.

除此之外,气团后向轨迹模型(HYSPLIT)也是一类重要的降水成分源识别方法,它是一种基于气象数据的追踪工具,通过追溯和分析大气中污染物或气团的移动路径分析污染物导向,明晰污染物传播路径和潜在的污染源.辽东湾的研究中发现,黄渤海地区主要受西风带和东亚季风的影响[111],冬季西风带的影响使京津冀地区、山东半岛的大气污染成分在近海聚集,增加了冬季近海降水的离子和污染物浓度.在东海、南海北部来自黄海的气团穿过长江三角洲地区,携带了高浓度离子气团,通过大气沉降影响南部近海降水.来自东南亚的气团穿过中南半岛同样将污染物输入南部近海.例如东南亚气团、西太平洋气团、南海气团对厦门近海气溶胶的贡献率分别为 37%、21%、27%[112].因此,气团的来源较为复杂,从高强度人类活动区域带来的高离子浓度气团,与源自海洋的清洁气团相互混杂,不能单独而论,即对气团的考量要全面且完整.

降水成分来源目前已有多种识别方法,但只通过单一方法依然有一定的局限性,将多种方法联用对降水来源的解析则更有可信度.近期研究发现,除海风外,近海发达地区由于受大量化石燃料燃烧的影响,使得降水中的 SO_4^{2-}、NO_3^-、F^- 增加;而农业区作物的生长与肥料的大量使用增加了降水中的有机酸和 NH_4^+ 甚至是重金属离子.不同地区由于地理位置、气候以及人类活动的影响,导致降水成分来源在不同季节不同海域的差异,因此降水化学成分来源解析对阐明近海降水化学特征的动态变化规律以及量化识别海陆和人为影响作用重大.

4　总结与展望

本文通过对我国近海和海岸带大气降水化学组成和来源的系统归纳和再分析,指出中国近海和海岸带大气降水仍呈一定的酸化现象,降水酸化程度因区位不同存在较大差异,主要受控于人类活动

导致的致酸前体物的大量排放以及降水中中和成分的含量.降水 pH 值大致呈现北高南低的趋势,南部地区因受局部人为排放和跨区域污染物远距离传输的影响,加之大气中酸性中和成分的缺乏,降水酸性较之北部区域严重,但北部地区降水 EC 普遍高于南部,主要受控于污染物的排放水平以及降水量的大小.降水中主要水溶性离子丰度的差异决定了降水性质的不同.尽管如此,Ca^{2+}、Na^{+}、NH_4^{+}、Cl^{-}、SO_4^{2-}、NO_3^{-}仍是我国近海和海岸带降水中的主导成分,除SO_4^{2-}、NO_3^{-}外,有机酸对降水酸性的贡献不容忽视,尤其是在一些植被繁茂的偏远地区.降水中的无机氮成分(NH_4^{+}、NO_3^{-})沉降入海后可通过改变表层水体的营养盐结构,引发海洋生物群落结构的变化.降水中的酸性成分沉降入海也可以引发表层水体的瞬时酸化,从而对元素的生物地球化学循环和海洋生物的生存代谢等产生一系列危害.尤其是在当前全球气候变化和高强度人类活动的背景下,极端天气如极端高温、干旱和暴风雨愈加频发,全球雨热分配格局正在悄然发生改变,降水化学成分丰度发生变化加之极端强降雨带来的直接和间接湿沉降作用(流域内降水汇聚至河流后入海)势必会对近海生态系统理化特征(pH 值、溶氧、营养盐等)和浮游生物的生长、繁殖等产生不可忽视的影响.利用多种解析方法,探究污染物来源与组成是治理环境污染的基础,基于降水中的离子组成和丰度进行统计分析,并通过多种方法耦合联用,从而确定污染物成分的来源、传输路径以及存在形式已成为当前和今后的主流研究手段.

目前对中国近海和海岸带降水化学特征及源解析的研究较为零散,不成体系.对化学成分及丰度监测的连续性和全面性较差,绝大多数是针对单个点位的部分参数进行选择性测定,从而导致观测结果的时空差异较大.同时,研究多数集中在发达地区、特殊天气时期、自然保护区等,观测范围小、时限短,数据缺乏连续性,严重限制了不同区域数据的可比性;而且,降水化学成分的溯源方法也是多种多样、难以统一,增加了源解析结果的不确定性和对比研究的难度;此外,已有的研究多采用定性方法,对降水化学成分来源量化的研究仍十分欠缺.要系统开展近海和海岸带降水化学特征、来源及生态效应研究,关键要建立近海和海岸带大气降水数据库,统一监测指标和研究分析方法,以增加不同区域数据的准确性和可比性.今后要采取措施切实提高近海和海岸带降水分析的精确性与时间上的连续性,对于重点污染地区加密监测站点,同时集成应用多种先进的分析方法与源解析方法开展对比研究,以进一步提高监测的准确性和溯源的精确性.此外,对于各类降水成分沉降入海后的生态环境效应机制开展深入解析,尤其注重甄别不同成分之间的协同或拮抗机制.需要指出的是,大气降水化学特征、溯源和沉降入海的生态环境效应研究应尤为注重陆海统筹,应切实加强区域间的协调,方便建立污染物长距离迁移与跨地区监测体系,不断丰富降水化学特征的研究方法和手段,增加各类污染物和环境条件复合影响下降水化学特征的时空演变机制及降水成分沉降入海后参与元素生物地球化学循环下的海洋生态环境效应解析,是未来该领域研究的重点.

参考文献:

[1] Cao Y, Wang S, Zhang G, et al. Chemical characteristics of wet precipitation at an urban site of Guangzhou, South China [J]. Atmospheric Research. 2009,94(3):462-469.

[2] Conradie E H, Van Zyl P G, Pienaar J J, et al. The chemical composition and fluxes of atmospheric wet deposition at four sites in South Africa [J]. Atmospheric Research. 2016,146:113-131.

[3] Moreda-Pineiro J, Alonso-Rodriguez E, Moscoso-Perez C, et al. Influence of marine, terrestrial and anthropogenic sources on ionic and metallic composition of rainwater at a suburban site (northwest coast of Spain) [J]. Atmospheric Research. 2014,88:30-38.

[4] Xing J, Song J, Yuan H, et al. Chemical characteristics , deposition fluxes and source apportionment of precipitation components in the Jiaozhou Bay , North China [J]. Atmospheric Research. 2017,190:10-20.

[5] 邢建伟.人类活动影响下胶州湾的大气干湿沉降与营养物质收支[D]. 青岛:中国科学院大学(中国科学院海洋研究所), 2017.
Xing J W. Study on the atmospheric dry and wet depositions and budgets ofnutrient elements in the Jiaozhou Bay, North China, under theenhanced impacts of human activities [D]. Qing Dao: University of Chinese Academy of Sciences (Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences), 2017.

[6] Meng Y, Zhao Y, Li R, et al. Characterization of inorganic ions in rainwater in the megacity of Shanghai: Spatiotemporal variations and source apportionment [J]. Atmospheric Research, 2019,222:12-24.

[7] Galloway J N, Likens G E, Keene W C, et al. The composition of precipitation in remote areas of the world [J]. Journal of Geophysical Research-Oceans. 1982,87(NC11):8771-8786.

[8] Huang X, Li X, He L, et al. 5-Year study of rainwater chemistry in a coastal mega-city in South China [J]. Atmospheric Research. 2010, 97(1/2):185-193.

[9] Okay C, Akkoyunlu B O, Tayanc M. Composition of wet deposition in Kaynarca, Turkey [J]. Environmental Pollution. 2002,118(3):401−410.

[10] Zhang M, Wang S, Wu F, et al. Chemical compositions of wet precipitation and anthropogenic influences at a developing urban site in southeastern China [J]. Atmospheric Research. 2007,84(4):311−322.

[11] 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.

[12] 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.

[13] 章炎麟,李心清,曹　芳,等.安顺大气降水中低分子有机酸的季节变化及其来源 [J]. 科学通报, 2011,56(Z1):327−332.
Zhang Y L, Li X Q, Cao F, et al. Seasonal variation and sources of low molecular weight organic acids in precipitation in the rural area of Anshun [J]. Science Bulletin, 2011,56(Z1):327−332.

[14] 周晓得,徐志方,刘文景,等.中国西南酸雨区降水化学特征研究进展 [J]. 环境科学, 2017,38(10):4438−4446.
Zhou X D, Xu Z F, Liu W J, et al. Progress in the studies of precipitation chemistry in acid rain areas of Southwest China [J]. Environmental Science. 2017,38(10):4438−4446.

[15] Zhang X, Jiang H, Zhang Q, et al. Chemical characteristics of rainwater in northeast China, a case study of Dalian [J]. Atmospheric Research. 2012,116:151−160.

[16] 李洪珍,王木林.我国降水酸度的初步研究 [J]. 气象学报, 1984, 42(3):332−339.
Li H Z, Wang M L. Some preliminary studies of acid precipitation in china [J]. Acta Meteorologica Sinica, 1984,42(3):332−339.

[17] 王文兴,丁国安.中国降水酸度和离子浓度的时空分布 [J]. 环境科学研究, 1997,10(2):1−7.
Wang W X, Ding G A. The geographical distribution of ion concentration in precipitation over China [J]. Research of Environmantal Sciences. 1997,10(2):1−7.

[18] 周　东,黄智浦,李思敏,等.西安市大气降水的主要化学组分及其来源 [J]. 环境科学, 2023,44(6):3142−3151.
Zhou D, Huang Z P, Li S M, et al. Main chemical components in atmospheric precipitation and their sources in Xi'an [J]. Environmental Science, 2023,44(6):3142−3151.

[19] 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 precipitationin the northern suburb of Nanjing, China [J]. Environmental Science, 2020,41(6):2519−2527.

[20] Sun S, Liu S, Li L, et al. Components, acidification characteristics, and sources of atmospheric precipitation in Beijing from 1997 to 2020 [J]. Atmospheric Environment, 2021,266:118707.

[21] 杜建飞,成天涛,马剑丽.上海地区酸雨气候特征及成因分析 [J]. 大气科学学报, 2015,38(1):137−143.
DU J F, Cheng T T, Ma J L. The climatic characteristics and formation of acid rain in Shanghai [J]. Transactions of Atmospheric Sciences, 2015,38(1):137−143.

[22] 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.

[23] 连　纲,罗　涛,傅智慧,等.2001~2018 年浙江省酸雨变化特征及影响因素分析 [J]. 中国环境监测, 2021,37(4):104−110.
Lian G, Luo T, Fu Z H, et al. Analysis on tempo−spatial variation characteristics and influence factors of acid rain in Zhejiang province from 2001 to 2018 [J]. Environmental Monitoring in China, 2021, 37(4):104−110.

[24] 李　莹,赵振东,李文星,等.2012~2019 年河北省不同气候区酸雨特征及影响因子分析 [J]. 沙漠与绿洲气象, 2023,17(3):99−106.
Li Y, Zhao Z D, Li W X, et al. Characteristics of acid rain events in different climatic regions of Hebei province during 2012~2019 and it's impact factors [J]. Desert and Oasis Meteorology, 2023,17(3):99−106.

[25] 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 interactionamong sea, land and anthropogenic activities in the coastal area of Qingdao [J]. Environmental Chemistry, 2017,36(2):296−308.

[26] 肖红伟,龙爱民,谢露华,等.中国南海大气降水化学特征 [J]. 环境科学, 2014,35(2):475−480.
Xiao H W, Long A M, Xie L H, et al. Chemical characteristics of precipitation in South China Sea [J]. Environmental Science, 2014, 35(2):475−480.

[27] 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.

[28] 张　舵,许瑞广,赵一飞,等.2006~2021 年中国酸雨年际变化特征分析 [J]. 环境污染与防治, 2023,45(6):849−854.
Zhang D, Xu R G, Zhao Y F, et al. Interannual variation characteristics of acid rain from 2006~2021 in China [J]. Environmental Pollution and Control. 2023,45(6):849−854.

[29] 郑　琳.大连市酸性降水化学特征及影响来源研究 [D]. 大连:大连理工大学, 2013.
Zheng L. The research on chemical characteristics and influence sourcesof the acidy precipitation in Dalian [D]. Da Lian: Dalian University of Technology, 2013.

[30] 张宝贵,杜建双,李卫敏,等.秦皇岛降水酸碱性及其对环境的影响 [J]. 中国环境管理干部学院学报, 2019,29(6):73−77.
Zhang B G, Du J S, Li W M, et al. Acidity and alkalinity of precipitation in Qinhuangdao and its impact on environment [J]. Journal of the Environmental Management College of China − EMCC, 2019,29(6):73−77.

[31] 杨璟爱,韩少强,杨健安,等.天津降水季节特征及不同气团来向离子来源分析 [J]. 中国环境科学, 2023,43(4):1844−1856.

Yang J A, Han S Q, Yang J A, et al. Seasonal characteristics of precipitation in Tianjin and sources of ion from different air masses [J]. China Environmental Science, 2023,43(4):1844−1856.

[32] 王 剑,侯启婧,郭 蕊,等.沧州市降水化学组成及其对大气颗粒物的清除作用 [J]. 沧州师范学院学报, 2022,38(1):19−24.
Wang J, Hou Q Q, Guo R, et al. Chemical composition of precipitation and its scavenging effect on atmospheric particulate matter in Cangzhou city [J]. Journal of Cangzhou Teachers' College, 2022,38(1):19−24.

[33] 张谦栋,曲红拥,李家宁.烟台市大气湿沉降中水溶性离子污染特征及来源研究 [J]. 环境生态学, 2022,4(8):85−90.
Zhang Q D, Qu H Y, Li J N. Pollution characteristics and sources of water−soluble ions in atmospheric wet deposition in Yantai [J]. Environmental Ecology, 2022,4(8):85−90.

[34] 王丽霞,刘军深.威海市环翠区 2015~2020 年大气降水化学组分特征及来源分析 [J]. 鲁东大学学报(自然科学版), 2022,38(3):248−253.
Wang L X, Liu J S. Chemical composition characteristics and sources of atmospheric precipitation in Huancui District, Weihai City from 2015 to 2020 [J]. Journal of Ludong University (Natural Science Edition), 2022,38(3):248−253.

[35] 黄 俐,汤春艳,陈秀梅.南通市大气降水中硫酸根的影响因素研究 [J]. 四川环境, 2022,41(1):231−234.
Huang L, Tang C Y, Chen X M. Study on the influencing factors of sulfate in precipitation in Nantong [J]. Sichuan Environment, 2022,41(1):231−234.

[36] 张国森,陈洪涛,张 经,等.东、黄海大气湿沉降中常量阴离子组分的研究 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2003,22(2):159−162.
Zhang G S, Chen H T, Zhang J, et al. Major anions in the wet deposition at the Yellow Sea and the East China Sea [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2003,22(2):159−162.

[37] 韩丽君,朱玉梅,刘素美,等.黄海千里岩岛大气湿沉降营养盐的研究 [J]. 中国环境科学, 2013,33(7):1174−1184.
Han L J, Zhu Y M, Liu S M, et al. Nutrients of atmospheric wet deposition from the Qianliyan Island of the Yellow Sea [J]. China Environmental Science. 2013,33(7):1174−1184.

[38] 张丽明,胡晓艳.上海市中心城区大气降水化学组分变化趋势及来源研究 [J]. 环保科技, 2020,26(6):28−34.
Zhang L M, Hu X Y. Trend and sources of the chemical components of atmospheric precipitation in Shanghai [J]. Environmental Protection and Technology, 2020,26(6):28−34.

[39] 丁慧明,姚芳芳,陈静静,等.浙江宁波天童地区酸性降水化学特征研究 [J]. 环境科学学报, 2012,32(9):2245−2252.
Ding H M, Yao F F, Chen J J, et al. Chemical characteristics of acidic precipitation in Tiantong, Zhejiang Province [J]. Acta Scientiae Circumstantiae. 2012,32(9):2245−2252.

[40] 林文辉,张燕茹.厦门市 2021 年大气降水化学组分变化趋势及来源分析 [J]. 环保科技, 2023,29(5):14−21.
Lin W H, Zhang Y R. Variation trends and sources of the chemical components of atmospheric precipitation in Xiamen during 2021 [J]. Environmental Protection and Technology, 2023,29(5):14−21.

[41] 吴俊晖,劳齐斌,曾 珍,等.珠江口湿沉降化学特征及其变化趋势 [J]. 广东海洋大学学报, 2021,41(3):60−66.
Wu J H, Lao Q B, Zeng Z, et al. Chemical characteristics and variation trend of wet deposition in the Pearl River Estuary [J]. Journal of Guangdong Ocean University, 2021,41(3):60−66.

[42] 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.
Han L J. Nutrient Characteristics and source apportionment in atmospheric deposition of the Yellow Sea and East China Sea [D]. QingDao: Ocean University of China, 2013.

[43] 蒋冰艳,吴 尧,李少艾,等.深圳市 2010~2017 年降水中化学组分特征及来源解析 [J]. 环境化学, 2019,38(8):1872−1881.
Jiang B Y, Wu Y, Li S A, et al. Chemical compositions and sources of precipitation in Shenzhen from 2010 to 2017 [J]. Environmental Chemistry, 2019,38(8):1872−1881.

[44] 王国祯,刘偲嘉,于兴娜.珠海市降水化学与沉降特征 [J]. 环境科学研究, 2021,34(7):1612−1620.
Wang G Z, Liu S J, Yu X N. Characteristics of precipitation chemistry and wet deposition in Zhuhai, China [J]. Research of Environmental Sciences. 2021,34(7):1612−1620.

[45] 王 娜,李 乐,张泽彬,等.珠三角大气降水化学特征及其来源解析 [J]. 热带地理, 2024,44(9):1562−1574.
Wang N, Li L, Zhang Z B, et al. Variations and source apportionment of chemical ions in atmospheric precipitation in the pearl river Delta [J]. Tropical Geography, 2024,44(9):1562−1574.

[46] 吴 兑.西沙群岛旱季小阵雨的酸度及化学成分 [J]. 气象, 1990,16(9):18−23.
Wu D. The acidity and chemical composition of showeryrain over Xisha Islands in dry season [J]. Meteorological Monthly, 1990,16(9):18−23.

[47] 王敏玲,王晓军,曲红拥,等.烟台市区降水化学特征及“十三五”期间变化趋势研究 [J]. 环境科学与管理, 2021,46(6):125−129.
Wang M l, Wang X J, Qu H Y, et al. Chemical characteristics and changing trends precipitation in Yantai during 13th five−year plan period [J]. Environmental Science and Management, 2021,46(6):125−129.

[48] 吕 炜,李金凤,王雪松,等.长距离污染传输对珠江三角洲区域空气质量影响的数值模拟研究 [J]. 环境科学学报, 2015,35(1):30−41.
Lu W, Li J F, Wang X S, et al. Numerical modeling on the impact of long−range transport of air pollutants on the regional air quality in the pearl river delta [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015,35(1):30−41.

[49] 谢 娜,薛丽洋.中国七大区降水化学特性的空间差异及成因 [J]. 湖北农业科学, 2012,51(14):2971−2975.
Xie N, Xue L Y. The spatial differences of chemical characteristics of precipitation in seven regions of China [J]. Hubei Agricultural Sciences, 2012,51(14):2971−2975.

[50] 卢爱刚,王少安,王晓艳.渭南市降水中常量无机离子特征及其来源解析 [J]. 环境科学学报, 2016,36(6):2187−2194.
Lu A G, Wang S A, Wang X Y. Characteristics and source apportionment of constant inorganic ions inprecipitation in Weinan [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016,36(6):2187−2194.

[51] 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):4−9.
Wang W X, Liu H J, Zhang W H. The origins of acid rain in the eastern coastal areas in China [J]. China Environmental Science, 1997,17(5):4−9.

[52] Li Y, Zhang M, Shu M, et al. Chemical characteristics of rainwater in sichuan basin, a case study of Ya'an [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016,23(13):13088−13099.

[53] Karydis V A, Tsimpidi A P, Pozzer A, et al. Effects of mineral dust on global atmospheric nitrate concentrations [J]. Atmospheric Chemistry and Physics. 2016,16(3):1491−1509.

[54] 汪少勇,何晓波,吴锦奎,等.长江源区大气降水化学特征及离子来源 [J]. 环境科学, 2019,40(10):4431−4439.
Wang S Y, He X B, Wu J K, et al. Chemical characteristics and ionic sources of precipitation in the source region of the Yangtze River [J]. Environmental Science. 2019,40(10):4431−4439.

[55] 汪凯庆.辽宁省降水化学时空特征及影响降水酸碱性的气团来源分类 [D]. 济南:山东师范大学, 2011.
Wang K Q. Temporal and spatial distribution of precipitation and classification of air mass path that affect precipitation's pH in Liaoning Province [D]. Ji Nan: Shandong Normal University, 2011.

[56] 陈乃华.东南沿海典型岛屿大气降水化学特征及来源分析 [J]. 环境监控与预警, 2023,15(2):71−77.
Chen N H. Chemical characteristics and source apportionment of precipitation in a typical coastal island City of Southeastern China [J]. Environmental Monitoring and Forewarning. 2023,15(2):71−77.

[57] Zhang G S, Zhang J, Liu S M. Chemical composition of atmospheric wet depositions from the Yellow Sea and East China Sea [J]. Atmospheric Research. 2007,85(1):84−97.

[58] 肖红伟,肖化云,张忠义,等.西沙永兴岛大气降水化学特征及来源分析 [J]. 中国环境科学, 2016,36(11):3237−3244.
Xiao H W, Xiao H Y, Zhang Z Y, et al. Chemical characteristics and source apportionment of atmospheric precipitation in Yongxing Island [J]. China Environmental Science. 2016,36(11):3237−3244.

[59] 肖致美,李　鹏,陈　魁,等.天津市大气降水化学组成特征及来源分析 [J]. 环境科学研究, 2015,28(7):1025−1030.
Xiao Z M, Li P, Chen K, et al. Characteristics and sources of chemical composition of atmospheric precipitation in Tianjin [J]. Research of Environmental Sciences, 2015,28(7):1025−1030.

[60] 石　鑫,宋金明,李学刚,等.长江口邻近海域海水pH的季节变化及其影响因素 [J]. 海洋与湖沼, 2019,50(5):1033−1042.
Shi X, Song J M, Li X G, et al. Seasonal change of pH in the waters off changjiang river estuary and its impact factors [J]. Oceanologia Et Limnologia Sinica, 2019,50(5):1033−1042.

[61] Corral A F, Dadashazar H, Stahl C, et al. Source apportionment of aerosol at a coastal site and relationships with precipitation chemistry: A case study over the Southeast United States [J]. Atmosphere, 2020, 11(11):1212.

[62] Zhang Y L, Lee X Q, Cao F. Chemical characteristics and sources of organic acids in precipitation at a semi−urban site in Southwest China [J]. Atmospheric Environment, 2011,45(2):413−419.

[63] Fornaro A, Gutz I. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the Sao Paulo metropolis, Brazil: Part 2−contribution of formic and acetic acids [J]. Atmospheric Environment, 2003,37(1):117−128.

[64] 陈宗良,王玉保.大气有机物在酸雨形成中的作用 [J]. 环境化学, 1991,10(1):1−13.
Chen Z L, Wang Y B. The role of atmospheric organic compounds in the formation of acid rain [J]. Environmental Chemistry, 1991,10(1): 1−13.

[65] 杨　俊,赵远昭,李　静,等.中国大气降水化学组成特征及来源解析研究进展 [J]. 环境生态学, 2022,4(7):93−100.
Yang J, Zhao Y Z, Li J, et al. Advances in research on the characteristics of chemical composition and source analysis of atmospheric precipitation in China [J]. Environmental Ecology, 2022, 4(7):93−100.

[66] 薛飞扬,秦华伟,李凤超,等.黄河口近岸海域有色溶解有机质的时空分布及光降解特性 [J]. 环境化学, 2023,42(3):904−917.
Xue F Y, Qin H W, Li F C, et al. Spatial−temporal distribution and photodegradation of chromophoric dissolved organic matter in the coastal waters of the Yellow River Estuary [J]. Environmental Chemistry, 2023,42(3):904−917.

[67] 龙晓娟,王雪梅,朱圣洁,等.鼎湖山降水有机酸的变化特征及影响因素分析 [J]. 环境化学, 2011,30(9):1611−1619.
Long X J, Wang X M, Zhu S J, et al. Variation and source analysis of atmospheric organic acids from precipitation at Dinghu mountain [J]. Environmental Chemistry, 2011,30(9):1611−1619.

[68] 王晓燕.上海中心城区降水中低分子有机酸的特征分析 [J]. 广东化工, 2014,41(6):135−138.
Wang X Y. Analysis of characteristics of low molecular weight carboxylic acids in precipitation in Central City Zone of Shanghai [J]. Guangdong Chemical Industry, 2014,41(6):135−138.

[69] Khare P, Kumar N, Kumari K M, et al. Atmospheric formic and acetic acids: An overview [J]. Reviews of Geophysics, 1999,37(2):227−248.

[70] 张海波,裴绍峰,祝雅轩,等.初夏渤海湾初级生产力分布特征及影响因素 [J]. 生态学报, 2019,39(17):6416−6424.
Zhang H B, Pei S F, Zhu Y X, et al. Study on the distribution characteristic of primary productivity and its controllingfactors in Bohai Bay in the early summer [J]. Acta Ecologica Sinica, 2019,39 (17):6416−6424.

[71] Lyu L, Fang K, Jin H, et al. Distribution characteristics of low molecular weight organic acids in seawater of the Changjiang Estuary and its adjacent East China Sea: Implications for regional environmental conditions [J]. Marine Pollution Bulletin, 2020,161: 111741.

[72] 郝　锵.中国近海叶绿素和初级生产力的时空分布特征和环境调控机制研究 [D]. 青岛:中国海洋大学, 2010.
Hao Q. The distribution of chlorophyll a and primary production and the environmental control mechanism in the China Sea:ship−measured and satellite study [D]. Qing Dao:Ocean University of China, 2010.

[73] 檀赛春,石广玉.中国近海初级生产力的遥感研究及其时空演化 [J]. 地理学报, 2006,(11):1189−1199.
Tan S C, Shi G Y. Remote sensing for ocean primary productivity and its spatio−temporal variability in the China Seas [J]. Acta Geographica Sinica. 2006,(11):1189−1199.

[74] Su B, Zhuo Z, Fu Y, et al. Individual particle investigation on the chloride depletion of inland transported sea spray aerosols during East Asian summer monsoon [J]. Science of the Total Environment, 2021, 765:144290.

[75] Lyu L, Sun C, Jin H, et al. Annual variation of lOw−molecular−weight organic acids in the surface seawater of the Jiaozhou Bay [J]. Marine Chemistry. 2017,194:43−54.

[76] 邹长伟,杨心怡,黄 虹,等.南昌前湖区域夏季降水中低分子有机酸的分布与来源 [J]. 环境化学, 2023,42(1):150-162.
Zou C W, Yang X Y, Huang H, et al. Distribution and source of low-molecular-weight organic acids insummer precipitation in Qianhu, Nanchang [J]. Environmental Chemistry, 2023,42(1):150-162.

[77] Du W, Hong Z, Chen Y, et al. Spatiotemporal distribution and source apportionment of low molecular weight organic acids in wet precipitation at a coastal city, China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017,24(9):8399-8410.

[78] 刘 辰,何凌燕,牛彧文,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 Y, Niu Y W, et al. Wet Deposition of Low Molecular Weight Carboxylic Acids in Shenzhen [J]. Research of Environmental Sciences, 2007,20(5):20-25.

[79] 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 ecosystemof Jiaozhou Bay [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2017,28(1):353-366.

[80] 王 猛,王玉珏,刘 栋,等.胶州湾水体和表层沉积物营养环境现状及影响因素 [J]. 海洋学报, 2022,44(10):49-62.
Wang M, Wang Y J, Liu D, et al. Nutritional environment and influencing factors of seawater and surface sediments in the Jiaozhou Bay [J]. Haiyang Xuebao, 2022,44(10):49-62.

[81] Dortch Q, Whitledge T E. Does nitrogen or silicon limit phytoplankton production in the mississippi river plume and nearby regions [J]. Continental Shelf Research, 1992,12(11):1293-1309.

[82] 肖 茜,韩力慧,齐超楠,等.中国典型城市大气降水离子特性、来源及其对环境的影响 [J]. 中国环境科学, 2024,44(10):5329-5343.
Xiao Q, Han L H, Qi C N, et al. Ionic characteristics and sources of atmospheric precipitation and its impacts on environment at typical cities in China [J]. China Environmental Science, 2024,44(10):5329-5343.

[83] 韩丽君,赵其彪.河北省沿海地区大气氮磷沉降特征分析 [J]. 农业与技术, 2024,44(1):77-80.
Han L J, Zhao Q B. The analysis of atmospheric nitrogen and phosphorus deposition characteristics in the coastal areas of Hebei Province [J]. Agriculture & Technology, 2024,44(1):77-80.

[84] 韩力慧,肖 茜,杨雪梅,等.北京市大气降水理化特性的演变及其重要的环境效应 [J]. 环境科学, 2024,45(7):3765-3777.
Han L H, Xiao Q, Yang X M, et al. Evolution of physical and chemical characteristics of atmospheric precipitation and its significant impacts on the environment in Beijing [J]. Environmental Science, 2024,45(7):3765-3777.

[85] 寿玮玮.大气沉降对渤海营养盐的贡献及生态效应 [D]. 上海:华东师范大学, 2018.
Shou W W. Contribution of atmospheric deposition to the nutrients and its ecological effects in the Bohai [D]. Shang Hai: East China Normal University, 2018.

[86] Ji F, Yang J, Ding F, et al. The salinity anomalies due to nutrients and inorganic carbon in the Bohai Sea [J]. Frontiers in Marine Science, 2024,11:1418860.

[87] Zhang J, Zhang G S, Bi Y F, et al. 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 [J]. Global Biogeochemical Cycles, 2011,25(3):GB3020.

[88] 邢建伟,宋金明,袁华茂,等.胶州湾夏秋季大气湿沉降中的营养盐及其入海的生态效应 [J]. 生态学报, 2017,37(14):4817-4830.
Xing J W, Song J M, Yuan H M, et al. Nutrients in atmospheric wet deposition and their ecological effects on JiaozhouBay in summer and autumn 2015 [J]. Acta Ecologica Sinica, 2017,37(14):4817-4830.

[89] Zhang K, Liu S, Wang L. Two decades variations of nutrients in precipitation at the Qianliyan island, the western Yellow Sea [J]. Atmospheric Environment, 2024,321:120321.

[90] 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, 2008,28(10):2703-2709.
Fu M, Zhao W H, Wang J T, et al. Contribution of atmospheric wet deposition to nutrients in the Yangtze Estuary [J]. Environmental Science. 2008,28(10):2703-2709.

[91] 仇 丰,李斯豪,郭 莉,等.杭州典型区域秋冬季大气活性氮湿沉降特征研究 [J]. 环境污染与防治, 2023,45(11):1562-1565.
Chou F, Li S H, Guo L, et al, et al. Study on wet deposition characteristics of atmospheric active nitrogen in autumn and winter in typical areas of Hangzhou [J]. Environmental Pollution and Control, 2023,45(11):1562-1565.

[92] 朱玉梅,刘素美.东海大气湿沉降中营养盐的研究 [J]. 环境科学, 2011,32(9):2724-2731.
Zhu Y M, Liu S M. Nutrients in atmospheric wet deposition in the East China Sea [J]. Environmental Science, 2011,32(9):2724-2731.

[93] 陈法锦,劳齐斌,李志阳,等.厦门市近 15 年无机氮湿沉降的变化情况 [J]. 海洋湖沼通报, 2019,(2):97-106.
Chen F J, Lao Q B, Li Z Y, et al. Change in wet deposition of inorganic nitrogen in Xiamen in recent 15 years [J]. Transactions of Oceanology and Limnology, 2019,(2):97-106.

[94] 樊敏玲,王雪梅,王 茜,等.珠江口横门大气氮、磷干湿沉降的初步研究 [J]. 热带海洋学报, 2010,29(1):51-56.
Fan M L, Wang X M, Wang Q, et al. Atmospheric deposition of nitrogen and phosphorus into the Hengmen of pearl river estuary [J]. Journal of Tropical Oceanography, 2010,29(1):51-56.

[95] 陈 瑾,卢 平,陈中颖,等.惠州大亚湾春夏季大气氮磷沉降的研究 [J]. 热带海洋学报, 2014,33(2):109-114.
Chen J, Lu P, Chen Z Y, et al. Atmospheric deposition of nitrogen and phosphorus at Daya Bay in Huizhou during spring and summer [J]. Journal of Tropical Oceanography, 2014,33(2):109-114.

[96] 邓银银.基于卫星数据的中国近海氮沉降通量估算研究 [D]. 青岛:中国海洋大学, 2014.
Deng Y Y. A study of estimating the atmospheric depositionof nitrogen to coastal water of China based on the satellite data [D]. Qing Dao: Ocean University of China, 2014.

[97] 林久人,祁建华,谢丹丹,等.海洋降水中无机离子浓度及湿沉降通量—中国海及西北太平洋降水的研究 [J]. 中国环境科学, 2017,37(5):1706-1715.
Lin J R, Qi J H, Xie D D, et al. The concentrations and wet depositions fluxes of inorganic ions in oceanic precipitation — Study on

precipitationover the China Sea and Northwest Pacific Ocean [J]. China Environmental Science, 2017,37(5):1706−1715.

[98] 于丽敏.青岛及中国近海大气沉降中无机氮组分的研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2007.
Yu L M. Study on atmospheric deposition of inorganic nitrogen in Qingdao and over China Sea [D]. Qing Dao: Ocean University of China, 2007.

[99] 邢建伟,宋金明.中国近海大气颗粒物来源解析研究进展 [J]. 环境化学, 2023,42(3):942−962.
Xing J W, Song J M. Source apportionment of atmospheric particulates in China sea:A review [J]. Environmental Chemistry, 2023,42(3):942−962.

[100]张　旭,祁建华.青岛地区降水中营养盐及水溶性离子的季节变化特征 [J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2024,54(4):116−132.
Zhang X, Qi J H. Seasonal variation of nutrients and water−soluble ions in precipitation in Qingdao [J]. Periodical of Ocean University of China, 2024,54(4):116−132.

[101]Zhang G, Zhang J, Liu S. Characterization of nutrients in the atmospheric wet and dry deposition observed at the two monitoring sites over Yellow Sea and East China Sea [J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 2007,57(1):41−57.

[102]党二莎,唐俊逸,周连宁,等.珠江口近岸海域水质状况评价及富营养化分析 [J]. 大连海洋大学学报, 2019,34(4):580−587.
Dang E S, Tang J Y, Zhou L N, et al. Water quality assessment and eutrophication analysisin coastal waters of Pearl river estuary [J]. Journal of Dalian Ocean University, 2019,34(4):580−587.

[103]Chen H, Huang L, Ho T, et al. A study of the nitrogen and phosphorus imbalance in East Asia based on the distribution patterns of and stoichiometric variation in global atmospheric nitrogen and phosphorus [J]. Atmospheric Environment, 2021,266:118691.

[104]Xie L, Gao X, Liu Y, et al. Perpetual atmospheric dry deposition exacerbates the unbalance of dissolved inorganic nitrogen and phosphorus in coastal waters: A case study on a mariculture site in North China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2021,172:112866.

[105]Yang B, Gao X, Zhao J, et al. Biogeochemistry of dissolved inorganic nutrients in an oligotrophic coastal mariculture region of the northern Shandong Peninsula, north Yellow Sea [J]. Marine Pollution Bulletin, 2020,150:110693.

[106]Li Y, Lue S, Jiang T, et al. Environmental factors and seasonal dynamics of prorocentrum populations in Nanji Islands national nature reserve, East China Sea [J]. Harmful Algae, 2011,10(5):426−432.

[107]Keene W C, Pszenny A A P, Galloway J N, et al. Sea−salt corrections and interpretation of constituent ratios in marine precipitation [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1986,91(D6):6647−6658.

[108]Taylor S R. Abundance of chemical elements in the continental crust; a new table [J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1964,28(8): 1273−1285.

[109]黎　彬,王　峰.上海青浦地区大气降水的化学特征 [J]. 中国环境监测, 2016,32(5):24−29.
Li B, Wang F. Chemical characteristics of atmospheric precipitation in Qingpu District of Shanghai [J]. 中国环境监测, 2016,32(5):24−29.

[110]张国忠,崔　阳,潘月鹏,等.渤海湾大气金属元素沉降和来源解析研究 [J]. 环境科学学报, 2019,39(8):2708−2716.
Zhang G Z, Cui Y, Pan Y P, et al. Deposition fluxes and source apportionment of atmospheric trace metals in the Bohai Bay [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019,39(8):2708−2716.

[111]Du Y Y, Wen R H, Jia Q Y, et al. Ocean air masses from the East Asian monsoon dominate the land‐surface atmospheric water cycles in the coastal areas of Liaodong Bay, Northeast China [J]. Hydrological Processes, 2024,38(1):e15070.

[112]Wu Z, Cao Z, Huang X, et al. Anthropogenic sources and air mass transport affect spatial and seasonal variations of ambient halocarbons in southeastern China [J]. Journal of Environmental Sciences (China), 2025,152:340−352.

作者简介：徐兴建(2000−),男,山东菏泽人,中国科学院海洋研究所硕士研究生,主要从事海洋大气沉降及其生态环境效应研究.532707054@qq.com.