

高会旺, 姚小红, 郭志刚, 等. 大气沉降对海洋初级生产过程与氮循环的影响研究进展[J]. 地球科学进展, 2014, 29(12): 1325-1332. doi: 10.11867/j.issn.1001-8166.2014.12.1325. [Gao Huiwang, Yao Xiaohong, Guo Zhigang, et al. Atmospheric deposition connected with marine primary production and nitrogen cycle: A review[J]. Advances in Earth Science, 2014, 29(12): 1325-1332. doi: 10.11867/j.issn.1001-8166.2014.12.1325.]

大气沉降对海洋初级生产过程与 氮循环的影响研究进展*

高会旺¹, 姚小红¹, 郭志刚², 韩志伟³, 高树基⁴

(1. 海洋环境与生态教育部重点实验室, 中国海洋大学, 山东 青岛 266100; 2. 复旦大学环境科学与工程系, 上海 200433; 3. 中国科学院东亚区域气候环境重点实验室, 中国科学院大气物理研究所, 北京 100029; 4. 近海海洋环境科学国家重点实验室, 厦门大学, 福建 厦门 361005)

摘要: 大气沉降通过为海洋提供外源性氮、磷和铁等微量元素, 可显著影响海洋氮、碳循环过程, 并产生气候效应。一方面促进海洋初级生产和生物固氮, 增强海洋吸收二氧化碳的能力; 另一方面影响海洋氮、碳循环路径, 增加海洋生物源气溶胶排放量, 间接影响气候变化。由于大气沉降对海洋生态系统及气候变化的重要影响, 相关科学问题已成为海洋科学与大气科学交叉研究的热点, 被多个国际研究计划列为核心研究内容。在大气污染物排放持续增加与沙尘事件频发的背景下, 大气沉降对我国东部陆架海(黄海、东海)及其邻近西北太平洋碳、氮循环过程的影响日趋增强, 因此该海区已成为大气沉降及其气候影响研究的代表性海域。结合分子生物学和实验生态学手段理解大气沉降影响下的海洋初级生产过程, 利用同位素示踪技术研究大气沉降对海洋氮循环的影响, 以及获得大气沉降影响下海洋生物源气溶胶排放的观测证据将是未来研究的重点方向。

关键词: 大气物质入海通量; 海洋初级生产过程; 海洋生物地球化学循环; 海洋生物源气溶胶
中图分类号: P735 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-8166(2014)12-1325-08

全球变化和人类活动影响下, 大气污染物和沙尘向海洋的输送和沉降增强。一方面, 大气物质沉降入海后, 通过影响上层海洋中营养盐(氮、磷)及铁等微量元素的含量, 改变海洋氮循环路径和速率, 影响浮游植物群落结构与初级生产过程, 促进海洋对大气 CO₂ 的吸收和海洋碳埋藏; 另一方面, 在大气物质沉降影响下, 增强的海洋初级生产过程将可能显著改变海洋生物源气溶胶的排放量, 明显提高海洋大气气溶胶中有机物的含量, 改变海洋大气气溶胶的理化特性, 进而影响大气辐射平衡, 产生气候

效应。

近年来, 大气沉降、海洋氮碳循环与气候效应的研究主要集中在以下3个方面: ①大气氮沉降直接增加海洋氮贮库, 改善浮游植物生长的营养盐限制状态, 提高海洋初级生产力, 促进海洋对大气二氧化碳的吸收; ②大气沉降为海洋提供磷、铁等微量元素, 影响海洋生物固氮和海洋氮循环过程, 特别是氮源/汇平衡与氮转化途径, 并通过氮、碳、硫循环的耦合作用, 影响海洋向大气的物质交换; ③大气沉降影响下, 海洋生物源气溶胶的排放通量、理化特性及其

* 收稿日期: 2014-06-15; 修回日期: 2014-10-24.

* 基金项目: 国家重大科学研究计划项目“大气物质沉降对海洋氮循环与初级生产过程的影响及其气候效应”(编号: 2014CB953700)资助。

作者简介: 高会旺(1966-) 男, 山东曹县人, 教授, 主要从事大气物质沉降与海洋生态动力学研究. E-mail: hwgao@ouc.edu.cn

间接气候效应等。这些研究取得了一定的进展,不仅增进了人们对大气物质沉降入海及其相关过程的认识,更重要的是提出了许多值得深入探讨的科学问题,为海洋科学与大气科学交叉研究,以及从物质循环的角度认识海气相互作用在气候变化中的作用开辟了一个新方向。大气沉降通过改变上层海洋的营养盐结构从而影响海洋生物地球化学循环、海洋初级生产过程的相关问题已成为上层海洋—低层大气研究国际计划(Surface Ocean-Lower Atmosphere Study, SOLAS)的核心研究内容,也是其他一些重要国际研究计划,如痕量元素及其同位素海洋生物地球化学(An International Study of Marine Biogeochemical Cycles of Trace Elements and Their Isotopes, GEO-TRACES)、海洋生物地球化学与海洋生态系统整合研究(Integrated Marine Biogeochemistry and Ecosystem Research, IMBER)的前沿研究课题。

1 大气沉降对海洋初级生产过程的影响

20 世纪 80 年代开始,沙尘与人为大气污染物沉降及其对海洋初级生产过程影响的研究逐渐得到重视。1988 年, Martin 等^[1]针对高营养盐低叶绿素(HNLC)海区的特点,提出了著名的铁假说,即铁的补充能够大大促进 HNLC 海区浮游植物的生长,加速海洋对大气 CO₂ 的吸收以及碳从海洋表层向深层的输送,从而显著增强海洋的贮碳能力。1994 年, Martin 等^[2]进一步指出,海洋表层水体中初级生产过程需要的铁主要来源于陆地,而大气沉降是陆源铁进入海洋的重要途径。与此同时的研究表明,对全球海洋而言,许多营养物质(如 N、P、Fe 等)的大气沉降量通常等于或大于河流的输入^[3]。在远离河流影响的开阔大洋,大气沉降的贡献占有绝对的优势,而在近岸海域,大气沉降也可能是海洋中营养盐的重要来源^[4~7]。如北太平洋中部、北大西洋、地中海等海域的大气氮沉降占该海区外源性氮的 40%~70%^[8~10],黄海西部来自大气沉降的溶解无机氮和磷分别占大气与河流总输入量的 58% 和 75%^[5]。然而,由于海洋上现场观测资料的严重不足,这些基于个别站位或区域性的短时间尺度观测的估算仍有很大的不确定性,多种观测手段和数值模拟技术集成从而提高大气沉降通量估算精度的研究仍是十分必要的。

在全球变暖背景下,上层海洋增温使海洋层化现象更为明显,减弱的垂直混合作用将会抑制海洋深层对上层营养物质的补充。因此,海洋初级生产

会更加依赖于大气沉降对氮、磷、铁等营养物质的供应^[11,12]。另一方面,全球尺度上日益增强的工农业活动使大气沉降存在着快速增加的趋势,特别是大气氮沉降将可能是弥补海洋深层氮供应不足而维持真光层中海洋初级生产的可能途径。据估计,1860 年大气氮沉降入海量为 20 Tg N/a(人为活动产生的氮占 29%),2000 年为 67 Tg N/a(人为活动产生的氮占 80%);对 2030 年的预测显示,大气氮沉降入海量将达到 77 Tg N/a,而人为活动产生的氮将达到 62 Tg N/a^[13]。随着我国经济的快速发展,氮排放和氮沉降迅速增加,过去 30 年来,通过降雨、降尘和其他途径沉积在中国陆地和水体的氮已增长了 60%^[14]。Duce 等^[13]的估计也显示,2030 年中国近海及其邻近的西北太平洋的大气氮沉降量将在 2000 年的基础上增加 1.0~1.5 倍,因此大气沉降将对这一海区的初级生产过程产生显著影响。

最近在西北太平洋(包括东中国海、韩国沿海水域、日本海、日本沿海水域)的研究结果显示,除了河流输入占主导作用的河口附近,海洋水体中的氮盈余(相对与磷而言)与大气氮沉降量具有很好的相关性^[6],表明大气氮沉降能够改变海洋中的营养盐结构。有研究表明,春季强沙尘过程及其后的降水事件影响下的大气沉降对表层海水营养盐的补充能够引起黄海水华^[15,16]。Tan 等^[17,18]利用卫星观测数据,对海洋叶绿素浓度与我国沙尘发生频率的统计分析显示,沙尘事件频率和海洋大气中气溶胶浓度与我国近海及邻近西北太平洋的叶绿素浓度有显著的相关性,从较长的时间尺度上证明了大气沉降对海洋初级生产过程的影响是显著的。在全球范围内,大气沉降供应的氮能够增加约 0.3 Pg C/a 的海洋初级生产力,这些碳如果全部被埋藏,海洋吸收 CO₂ 的能力则会明显增强(目前海洋吸收 CO₂ 的量约为(2.2 ± 0.5) Pg C/a)^[13]。值得关注的是,北大西洋副热带海区大气沉降中 N:P 通常为 100:1~300:1,远高于浮游植物对营养盐吸收的参考值(Redfield 比值, N:P=16:1),但表层海水中含氮物质的浓度并没有因大气沉降而明显升高,这就意味着这些来自大气的含氮物质已通过某种海洋生物地球化学过程而消耗^[19]。大气沉降提供的过量含氮物质是通过何种途径被消耗或转移的,目前尚不清楚,对应的海洋初级生产过程也有待深入研究。

大气沉降通过改变海洋中营养物质浓度和微量组分含量而影响海洋初级生产过程。大气沉降物质的溶解性及其生物可利用性是其中的基础科学问

题。Furutani 等^[20]分析了西北太平洋和太平洋中部气溶胶中痕量金属(Fe, Zn 等)的浓度分布,在这 2 个海域人为源的贡献分别为 38% 和 18%,而地壳源的贡献均为 5%,因此这些物质可能具有较高的溶解性和生物可利用性。一些研究认为,大气过程(化学转化和云过程等)是决定大气沉降物质溶解性的关键过程。在北太平洋,气溶胶中可溶解磷的比例随离岸距离的增加而递减^[21],这将影响大气沉降磷的海洋生物可利用性。亚洲沙尘自源地向海洋的输送过程中,铁的溶解性会明显提高,日本筑波沙尘样品中铁的溶解度(在雨水和海水中的溶解度分别为 11.8% 和 1.10%)明显高于沙尘源地阿克苏沙尘中铁的溶解度(在雨水和海水中的溶解度分别为 4.1% 和 0.28%)^[22];铁的溶解度从戈壁源区的 0.5% 能够增加到西北太平洋的 3% ~ 5%^[23]。另外一些研究则认为,铁的溶解性为海洋过程(如海洋中的生物活动)所控制^[24],但这方面的研究较少。普遍认为,可溶解的物质即可被生物直接利用,但在大气沉降物质的溶解性和生物可利用性的研究中,我国近海及西北太平洋的观测证据和实验研究尤其缺乏,因此目前人们对亚洲沙尘中磷、铁等微量元素的溶解性及生物可利用性的认识还是非常初步的。

海洋初级生产过程是否对大气沉降产生明显的响应,主要取决于大气沉降提供的营养物质是否能够缓解海洋水体中营养盐的限制状况。因此,海洋初级生产过程可能与大气沉降中的某种营养盐的浓度具有明显的相关性,也可能对大气沉降中不同营养盐的组成比例更为敏感。大气沉降对海洋 N、P 和 Fe 等的输入可为海洋浮游植物的生长提供营养物质,因此会在某种程度上提高海洋初级生产力,而一次大量的输入则有可能导致水华事件^[10, 15 ~ 17, 25]。观测发现,北太平洋的一次沙尘过程使海洋中碳和氮的同化速率分别提高了 37% 和 25%,新生产力增加了 4 倍^[26]。北大西洋东部副热带海域,沙尘沉降曾经在 4 天之内使浮游植物生产力增加了 10 倍^[27]。Krishnamurthy 等^[28]利用海洋生物地球化学模式研究表明,大气氮沉降量的增加可以促进小型浮游植物和硅藻的生长,但也会导致固氮生物生长的铁和磷限制,从而降低海洋生物的固氮能力;而氮和铁沉降通量的同时增加,则能够提高海洋初级生产力、颗粒有机碳向下输出以及海洋对大气 CO₂ 的吸收能力。

大气沉降对海洋初级生产过程存在多种营养物质的联合促进作用,但其中的重金属和其他有毒物

质也可能对浮游植物的生长产生抑制作用^[29]。Liu 等^[30]在黄海的船基围隔培养实验显示,沙尘添加会明显促进浮游植物的生长,氮转化为叶绿素的效率在不同实验中表现出差异,添加降水时氮转化效率最低,估计与降水中的具有抑制作用的某种物质有关。揭示大气沉降对海洋初级生产过程的复杂作用机制,需要借助现场观测、实验生态学、分子生物学和数值模式等多种手段,并从分子水平上认识大气沉降影响下光合作用、呼吸作用、代谢过程的变化。

过去的十几年中,随着观测技术的进步和研究成果的积累,对大气沉降影响下海洋生态系统响应的某些方面有了更深入的认识,某些海洋生物地球化学模式中也已经包含了大气物质输送、沉降以及影响海洋初级生产的关键过程,但因研究基础和资料积累不足,这些过程的引入也仅仅是基于简单假设的参数化方法,研究结果仍缺乏可靠的科学验证^[31 ~ 34]。对大气沉降与海洋初级生产过程之间定性、定量关系的理解还存在诸多不确定性,主要包括:①大气干、湿沉降通量及时空变化的准确计算;②大气沉降中营养元素的溶解性与生物可利用性及其之间的关系;③大气沉降对浮游植物生长的促进和抑制作用以及与海洋初级生产力之间的定量关系。因此,需要进一步深入开展大气沉降对海洋初级生产过程影响的研究,特别是揭示大气污染物和沙尘沉降与海洋浮游生物种群结构变化之间的关系,认识初级生产过程响应的分子生物学机制等。大气沉降对我国东部陆架海(黄海、东海)及其邻近西北太平洋的影响日趋增强,因此该海区已成为大气沉降研究的代表性海域。

2 大气沉降影响下的海洋氮循环

全球尺度上,人类活动加速了陆地和海洋的氮循环,并通过与碳、硫等元素循环的耦合过程对大气环境、土壤环境、海洋环境及生物多样性产生了显著影响^[12, 35]。海洋氮循环路径和过程也受到了大气沉降的明显影响^[13, 36 ~ 38]。

除了直接的外源氮输入(大气和河流的输入,海洋的垂直混合作用),生物固氮、硝化、反硝化和厌氧氨氧化等海洋氮循环过程也在某种程度上控制着海洋中的氮平衡^[39],其中,生物固氮是目前研究的热点和重点。从全球尺度上,Duce 等^[13]估计,通过河流入海的氮为 50 ~ 80 Tg N/a,但主要汇聚在距河口几百千米的范围之内,对大洋的影响可以忽略;海洋生物固氮则是开阔大洋表层水体中氮的主要来

源,为 $60 \sim 200 \text{ Tg N/a}^{[40]}$,略高于陆地生物的固氮量^[41]。47% 的全球海洋面积处于氮贫乏 ($< 1 \mu\text{mol/L}$) 状态,但这些海区通常具有较高的海温 ($> 20^\circ\text{C}$),更适合固氮生物的生长和繁殖,因此这些海区的生物固氮作用可能对海洋的固碳能力有重要贡献,并对气候变化产生影响^[40, 42]。据估计,热带和亚热带大洋中,约有一半的初级生产力是由生物固氮作用来支持的^[43],在亚热带太平洋及北大西洋贫营养海域,一半以上的有机碳输出来自生物固氮作用^[44]。但对中国南海寡营养区氮平衡计算发现,固氮作用对此区域海洋新生力的贡献仅占 5% ~ 10%^[45],低的固氮效率可能与磷和铁的限制作用有关,而大气沉降则是磷和铁的重要潜在来源。

海洋固氮作用是通过固氮生物(如束毛藻、蓝细菌)实现的,它们能够生活在氮贫乏的海域中,但其生长和分布往往受到铁、磷限制或共同限制^[46]。Gruber 等^[47]研究发现,热带和亚热带大西洋高的固氮速率与铁的补充有关;Deutsch 等^[39]的研究表明,在太平洋低氧区的下游,高的固氮速率则可以用磷的补充来解释;在热带东北大西洋,生物固氮(束毛藻的生长)受到了铁和磷的共同限制^[37, 46],且表现出明显的季节变化,夏季以铁限制为主,而秋季和初冬则以磷限制为主。在 CO_2 持续增加的背景下,不同固氮菌的固氮速率会因受到铁、磷、光照和温度等环境因素的影响而不同^[36, 48-52],但 $^{15}\text{N-N}_2$ 示踪剂的培养实验又表明,全球海洋单细胞固氮细菌的年固氮量与束毛藻相当^[53]。在非洲沙尘沉降影响下,热带大西洋的生物固氮作用会明显增强,生物固氮率可达到 $3.7 \sim 255 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,且其空间分布与铁和磷的大气沉降分布格局较为一致^[46, 54, 55]。Ye 等^[37]将模式结果与观测资料进行对比,发现在热带东北大西洋,非洲沙尘事件供应的铁能够显著缓解生物固氮的铁限制,不考虑沙尘补充的浮游生物量将降低 40%,而初级生产力则降低 35%;自真光层至下层的有机碳输出中,85% 是由沙尘事件的铁供应并增强的固氮作用造成的。然而,来自地球上第二大沙尘来源的亚洲沙尘沉降如何影响其下风向的我国东部陆架海及其邻近西北太平洋的生物固氮尚不清楚。

过去的 10 年,随着新方法和新技术的应用,海洋新的氮转化途径不断被发现,从而将对海洋氮循环的认识推进到一个新的境界^[56, 57]。如在热带东太平洋缺氧的水体中,厌氧氨氧化作用对氮清除的贡献率可能高达 50%^[58, 59]。近年来的研究也表

明,某些微生物可与真核生物共生,从而影响海洋氮循环过程^[60]。Voss 等^[61]对比研究了高生物量和低生物量 2 个海区,发现高生物量海区海洋微生物反硝化过程产生大量 N_2O ,而在低生物量海区,海洋微生物反硝化过程几乎不产生 N_2O 。在大气沉降增加的背景下,这些氮转化路径是否会受到影响,还有待观测和实验的证实。

如前所述,大气向海洋的氮沉降可以作为海洋氮的一个重要来源,另一方面,大气也可以作为海洋的氮汇,如海洋生物活动不仅可以向大气释放 N_2O ,也能够产生并向大气释放大量的有机胺。有机胺进入大气后可作为二次有机气溶胶的主要成分,其贡献能够达到 20%^[62]。在北大西洋的一次观测中发现,二甲胺和乙二胺是亚微米海洋气溶胶中含量最高的有机物,占到了二次有机气溶胶总量的 11%^[63]。最近研究发现,20% 的海洋表层细菌含有一种特殊的酶,这种酶可以辅助细菌吸收三甲基胺(TMA)作为氮/碳源^[64, 65],这一发现说明,有机胺向大气的排放与海洋氮循环密切相关。

至今,针对大气沉降影响下的氮源/汇过程的研究尚处于起步阶段^[36, 45, 58, 66, 67],海洋氮循环过程在多大程度上会受到大气沉降的影响,目前还不能做出评估。特别是,现场观测资料的严重不足,以及我国在海洋中溶解态氮组分(海洋中最大的氮库)的同位素组成测定及同位素标定技术方面的欠缺,使得我国在大气沉降影响下的海洋氮循环动力学方面的研究基本为空白,对海洋氮循环及其与碳循环耦合过程的关键环节仍缺乏定量的观测和实验研究。发展同位素示踪技术将是认识和理解海洋氮循环及其对大气沉降响应的关键步骤。

3 大气沉降影响下的海洋生物源气溶胶排放

20 世纪 80 年代,科学界提出了著名的 CLAW 假说(即海洋生物活动产生的 DMS 气体通过海气交换过程进入大气之后,可被氧化为硫酸盐气溶胶,从而增加海洋上空云凝结核的数量,增强云的反照率,减缓温室效应)^[68],指出了海洋生物活动可以通过影响海气之间的物质交换而产生气候效应。近年来,海洋生物活动能够直接或间接产生气溶胶(即海洋生物源气溶胶)并通过一系列复杂过程而影响气候的研究已成为海洋科学与气候变化研究的前沿课题。Andreae 等^[69]研究发现海洋浮游植物可以直接向大气排放一次有机气溶胶,其后的一些研究进

一步证实了海洋排放是海洋大气中有机气溶胶的主要来源^[70~72]。就全球海洋而言, 初级生产过程每年可向大气释放高达 8 Tg 的有机物^[73], 超过了人为活动向大气排放有机物的总量, 这些有机物包括一次有机气溶胶和二次有机气溶胶的前提物。海洋大气气溶胶中的有机物可对云滴数浓度(CDNC) 和云滴尺度产生影响^[74, 75]。O' Dowd 等^[76]利用 3 种云模型研究了颗粒物组分(硫酸盐、海盐和有机物) 不同的混合方式对 CDNC 的影响, 发现当有机物完全处于外混状态时, CDNC 能增加 15% ~ 100%, 这对于云特征、云的寿命以及大气辐射传输有重要意义。

海洋生物源气溶胶因其潜在的气候意义而得到重视, 上层海洋—低层大气国际研究计划则希望将大气沉降与其相联系, 虽然已有个别研究显示了海洋生物源气溶胶的排放与大气沉降之间的复杂关系, 如南大洋是世界海洋中对大气沉降最敏感的区域之一, 沙尘沉降对海洋的自然“施肥”效应可以显著改变该海域的叶绿素浓度, 并可导致水华的发生, 从而影响海洋大气中二次有机气溶胶的形成^[77], 但这方面的研究在我国近海及其邻近的西北太平洋还未见报道。已有研究发现, 我国东部陆架海和西北太平洋叶绿素 a 浓度和大气沉降事件(沙尘发生频率) 有显著的相关性^[18, 78], 因此可以推测, 在沙尘频发与人为大气污染物持续增加的背景下, 大气沉降将可能通过改变海洋浮游植物生物量和海洋初级生产力, 对我国陆架海和西北太平洋的海洋生物源气溶胶排放产生影响, 但首先需要获得大气沉降影响下海洋生物源气溶胶排放的观测证据。

参考文献 (References) :

- [1] Martin J H, Fitzwater S E. Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic [J]. *Nature*, 1988, 331: 947-975.
- [2] Martin J H, Coale K H, Johnson K S, et al. Testing the iron hypothesis in ecosystems of the equatorial Pacific Ocean [J]. *Nature*, 1994, 371: 123-129.
- [3] Duce R A, Liss P S, Merrill J T, et al. The atmospheric input of trace species to the world ocean [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1991, 5(3): 193-259.
- [4] Gao Yuan, Duce R A. Air sea chemical exchange in coastal oceans [J]. *Advances in Earth Science*, 1997, 12(6): 553-563. [高原, Duce R A. 沿海海—气界面的化学物质交换 [J]. *地球科学进展*, 1997, 12(6): 553-563.]
- [5] Zhang J, Chen S Z, Yu Z G, et al. Factors influencing changes in rainwater composition from urban versus remote regions of the Yellow Sea [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1999, 104(D1): 1 631-1 644.
- [6] Kim T W, Lee K, Najjar R G, et al. Increasing N abundance in the Northwestern Pacific Ocean due to atmospheric nitrogen deposition [J]. *Science*, 2011, 334(6 055): 505-509.
- [7] Qi J H, Shi J H, Gao H W, et al. Atmospheric dry and wet deposition of nitrogen species and its implication for primary productivity in coastal region of the Yellow Sea, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 81: 600-608.
- [8] Prospero J M, Savoie D L. Effect of continental sources on nitrate concentrations over the Pacific Ocean [J]. *Nature*, 1989, 339(6 277): 687-689.
- [9] Guerzoni S, Chester R, Dulac F, et al. The role of atmospheric deposition in the biogeochemistry of the Mediterranean Sea [J]. *Progress in Oceanography*, 1999, 44(1): 147-190.
- [10] Paerl H W, Whitall D R. Anthropogenically-derived atmospheric nitrogen deposition, marine eutrophication and harmful algal bloom expansion: Is there a link? [J]. *Ambio*, 1999, 28(4): 307-311.
- [11] Bopp L, Monfray P, Aumont O, et al. Potential impact of climate change on marine export production [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2001, 15(1): 81-100.
- [12] Jickells T D, An Z S, Andersen K K, et al. Global iron connections between desert dust, ocean biogeochemistry, and climate [J]. *Science*, 2005, 308(5 718): 67-71.
- [13] Duce R A, LaRoche J, Altieri K, et al. Impacts of atmospheric anthropogenic nitrogen on the open ocean [J]. *Science*, 2008, 320(5 878): 893-897.
- [14] Liu X, Zhang Y, Han W, et al. Enhanced nitrogen deposition over China [J]. *Nature*, 2013, 494: 459-462.
- [15] Shi J H, Gao H W, Zhang J, et al. Examination of causative link between a spring bloom and dry/wet deposition of Asian dust in the Yellow Sea, China [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2012, 117: D17304.
- [16] Shi J H, Zhang J, Gao H W, et al. Concentration, solubility and deposition flux of atmospheric particulate nutrients over the Yellow Sea [J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2013, 97: 43-50.
- [17] Tan S C, Shi G Y, Shi J H, et al. Correlation of Asian dust with chlorophyll and primary productivity in the coastal seas of China during the period from 1998 to 2008 [J]. *Journal of Geophysical Research: Ocean*, 2011, 116: G02029.
- [18] Tan S C, Yao X H, Gao H W, et al. Variability in the correlation between Asian dust storms and chlorophyll a concentration from the north to equatorial Pacific [J]. *PLoS ONE*, 2013, 8(2): E57656.
- [19] Zamora L, Landolfi A, Oschlies A, et al. Atmospheric deposition of nutrients and excess N formation in the North Atlantic [J]. *Biogeosciences*, 2010, 7(2): 777-793.
- [20] Furutani H, Meguro A, Iguchi H, et al. Geographical distribution and sources of phosphorus in atmospheric aerosol over the North Pacific Ocean [J]. *Geophysical Research Letters*, 2010, 37(3): L03805.

- [21] Baker A R, Jickells T D. Mineral particle size as a control on aerosol iron solubility [J]. *Geophysical Research Letters*, 2006, 33(17): L17608.
- [22] Takahashi Y, Higashi M, Furukawa T, *et al.* Change of iron species and iron solubility in Asian dust during the long-range transport from western China to Japan [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, 11(21): 11 237-11 252.
- [23] Li J, Wang Z, Zhuang G, *et al.* Mixing of Asian mineral dust with anthropogenic pollutants over East Asia: A model case study of a super-duststorm in March 2010 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, 12(16): 7 591-7 607.
- [24] Mendez J, Guieu C, Adkins J. Atmospheric input of manganese and iron to the ocean: Seawater dissolution experiments with Saharan and North American dusts [J]. *Marine Chemistry*, 2010, 120(1): 34-43.
- [25] Pollard R T, Salter I, Sanders R J, *et al.* Southern Ocean deep-water carbon export enhanced by natural iron fertilization [J]. *Nature*, 2009, 457(7 229): 577-580.
- [26] DiTullio G R, Laws E A. Impact of an atmospheric-oceanic disturbance on phytoplankton community dynamics in the North Pacific Central Gyre [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 1991, 38(10): 1 305-1 329.
- [27] Duarte C M, Dachs J, Llabrés M, *et al.* Aerosol inputs enhance new production in the subtropical northeast Atlantic [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2006, 111: G04006.
- [28] Krishnamurthy A, Moore J K, Mahowald N, *et al.* Impacts of increasing anthropogenic soluble iron and nitrogen deposition on ocean biogeochemistry [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2009, 23(3): GB3016.
- [29] Paytan A, Mackey K R M, Chen Y, *et al.* Toxicity of atmospheric aerosols on marine phytoplankton [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2009, 106(12): 4 601-4 605.
- [30] Liu Y, Zhang T R, Shi J H, *et al.* Responses of chlorophyll a to added nutrients, Asian dust, and rainwater in an oligotrophic zone of the Yellow Sea: Implications for promotion and inhibition effects in an incubation experiment [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2013, 118(4): 1 763-1 772.
- [31] Mahowald N, Baker A, Bergametti G, *et al.* Atmospheric global dust cycle and iron inputs to the ocean [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2005, 19(4): GB4025.
- [32] Mahowald N M, Engelstaedter S, Luo C, *et al.* Atmospheric iron deposition: Global distribution, variability, and human perturbations [J]. *Annual Review of Marine Science*, 2009, 1: 245-278.
- [33] Gassó S, Stein A, Marino F, *et al.* A combined observational and modeling approach to study modern dust transport from the Patagonia Desert to East Antarctica [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, 10(5): 8 287-8 303.
- [34] Law C S, Brévière E, de Leeuw G, *et al.* Evolving research directions in Surface Ocean-Lower Atmosphere (SOLAS) science [J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 10(1): 1-16.
- [35] Suddick E C, Steenwerth K, Garland G M, *et al.* Discerning agricultural management effects on nitrous oxide emissions from conventional and alternative cropping systems: A California case study [M] // Guo Lei, Laura McConnell, Amrith Gunasekara, eds. *Understanding Greenhouse Gas Emissions from Agricultural Management*. Oxford: Oxford University Press Inc., 2011: 203-226.
- [36] Gruber N. The marine nitrogen cycle: Overview and challenges [M] // Capone D, *et al.*, eds. *Nitrogen in the Marine Environment*. Amsterdam, the Netherlands: Elsevier, 2008.
- [37] Ye Y, Völker C, Bracher A, *et al.* Environmental controls on N₂ fixation by *Trichodesmium* in the tropical eastern North Atlantic Ocean—A model-based study [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2012, 64: 104-117.
- [38] Christodoulaki S, Petihakis G, Kanakidou M, *et al.* Atmospheric deposition in the Eastern Mediterranean: A driving force for ecosystem dynamics [J]. *Journal of Marine Systems*, 2013, 109/110: 78-93.
- [39] Deutsch C, Sarmiento J L, Sigman D M, *et al.* Spatial coupling of nitrogen inputs and losses in the ocean [J]. *Nature*, 2007, 445(7 124): 163-167.
- [40] Kustka A, Carpenter E J, Sañudo-Wilhelmy S A. Iron and marine nitrogen fixation: Progress and future directions [J]. *Research in Microbiology*, 2002, 153(5): 255-262.
- [41] Ward B B, Devol A H, Rich J J, *et al.* Denitrification as the dominant nitrogen loss process in the Arabian Sea [J]. *Nature*, 2009, 461(7 260): 78-81.
- [42] Falkowski P. Ocean science: The power of plankton [J]. *Nature*, 2012, 483(7 387): S17-S20.
- [43] Capone D G, Zehr J P, Paele H W, *et al.* *Trichodesmium*: A globally significant cyanobacterium [J]. *Science*, 1997, 276(5 316): 1 221-1 229.
- [44] Karl D, Letelier R, Tupas L, *et al.* The role of nitrogen fixation in biogeochemical cycling in the subtropical North Pacific Ocean [J]. *Nature*, 1997, 388(6 642): 533-538.
- [45] Kao S J, Terence Yang J Y, Liu K K, *et al.* Isotope constraints on particulate nitrogen source and dynamics in the upper water column of the oligotrophic South China Sea [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2012, 26(2): GB2033.
- [46] Mills M M, Ridame C, Davey M, *et al.* Iron and phosphorus co-limit nitrogen fixation in the eastern tropical North Atlantic [J]. *Nature*, 2004, 429(6 989): 292-294.
- [47] Gruber N, Sarmiento J L. Global patterns of marine nitrogen fixation and denitrification [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1997, 11(2): 235-266.
- [48] Shibata M, Ohkawa H, Kaneko T, *et al.* Distinct constitutive and low-CO₂-induced CO₂ uptake systems in cyanobacteria: Genes involved and their phylogenetic relationship with homologous genes in other organisms [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2001, 98(20): 11 789-11 794.
- [49] Barcelos e Ramos J, Biswas H, Schulz K, *et al.* Effect of rising atmospheric carbon dioxide on the marine nitrogen fixer *Trichodesmium* [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2007, 21(2):

- GB2028.
- [50] Hutchins D A , Fu F X , Zhang Y , *et al.* CO₂ control of *Trichodesmium* N₂ fixation , photosynthesis , growth rates , and elemental ratios: Implications for past , present , and future ocean biogeochemistry [J]. *Limnology and Oceanography* , 2007 , 52 (4) : 1 293-1 304.
- [51] Fu F X , Mulholland M R , Garcia N S , *et al.* Interactions between Changing pCO₂ , N₂ fixation , and Fe limitation in the marine unicellular cyanobacterium *Crocosphaera* [J]. *Limnology and Oceanography* , 2008 , 53 (6) : 2 472-2 484.
- [52] Czerny J , Barcelos e Ramos J , Riebesell U. Influence of elevated CO₂ concentrations on cell division and nitrogen fixation rates in the bloom-forming cyanobacterium *Nodularia spumigena* [J]. *Biogeochemistry* , 2009 , 6 (2) : 1 865-1 875.
- [53] Zehr J P , Kudela R M. Nitrogen cycle of the open ocean: From genes to ecosystems [J]. *Annual Review of Marine Science* , 2011 , 3 : 197-225.
- [54] Voss M , Croot P , Lochte K , *et al.* Patterns of nitrogen fixation along 10°N in the tropical Atlantic [J]. *Geophysical Research Letters* , 2004 , 31 (23) : L23S09.
- [55] Baker A R , Weston K , Kelly S D , *et al.* Dry and wet deposition of nutrients from the tropical Atlantic atmosphere: Links to primary productivity and nitrogen fixation [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* , 2007 , 54 (10) : 1 704-1 720.
- [56] Song Guodong , Liu Sumei. Advances in studies of anaerobic ammonium oxidation in the marine environment [J]. *Advances in Earth Science* 2012 , 27 (5) : 529-538. [宋国栋, 刘素美. 海洋环境中的厌氧氨氧化研究进展 [J]. 地球科学进展, 2012 , 27 (5) : 529-538.]
- [57] Hong Yiguo. Marine nitrogen cycle recorded by nitrogen and oxygen isotope fractionation of nitrate [J]. *Advances in Earth Science* , 2013 , 28 (7) : 751-764. [洪义国. 硝酸盐氮氧稳定同位素分馏过程记录的海洋氮循环研究进展 [J]. 地球科学进展, 2013 , 28 (7) : 751-764.]
- [58] Kuypers M M M , Lavik G , Woebken D , *et al.* Massive nitrogen loss from the Benguela upwelling system through anaerobic ammonium oxidation [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* , 2005 , 102 (18) : 6 478-6 483.
- [59] Lam P , Lavik G , Jensen M M , *et al.* Revising the nitrogen cycle in the Peruvian oxygen minimum zone [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences* , 2009 , 106 (12) : 4 752-4 757.
- [60] Fiore C L , Jarett J K , Olson N D , *et al.* Nitrogen fixation and nitrogen transformations in marine symbioses [J]. *Trends in Microbiology* , 2010 , 18 (10) : 455-463.
- [61] Voss M , Montoya J. Nitrogen cycle: Oceans apart [J]. *Nature* , 2009 , 461 (7 260) : 49-50.
- [62] Myriokefalitakis S , Vignati E , Tsigaridis K , *et al.* Global modeling of the oceanic source of organic aerosols [J]. *Advances in Meteorology* , 2010 , doi: 10. 1155/2010/939171.
- [63] Facchini M C , Decesari S , Rinaldi M , *et al.* Important source of marine secondary organic aerosol from biogenic amines [J]. *Environmental Science & Technology* 2008 , 42 (24) : 9 116-9 121.
- [64] Chen Y , Patel N A , Crombie A , *et al.* Bacterial flavin-containing monooxygenase is trimethylamine monooxygenase [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* , 2011 , 108 (43) : 17 791-17 796.
- [65] Craciun S , Balskus E P. Microbial conversion of choline to trimethylamine requires a glycyl radical enzyme [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* , 2012 , 109 (52) : 21 307-21 312.
- [66] Altabet M A. Constraints on oceanic N balance/imbalance from sedimentary ¹⁵N records [J]. *Biogeochemistry* , 2007 , 4 : 75-86.
- [67] Brandes J A , Devol A H , Deutsch C. New developments in the marine nitrogen cycle [J]. *Chemical Reviews—Columbus* , 2007 , 107 (2) : 577-589.
- [68] Charlson R J , Lovelock J E , Andreae M O , *et al.* Oceanic phytoplankton , atmospheric sulfur , cloud albedo and climate [J]. *Nature* , 1987 , 326 (6 114) : 655-661.
- [69] Andreae M O , Crutzen P J. Atmospheric aerosols: Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry [J]. *Science* , 1997 , 276 (5 315) : 1 052-1 058.
- [70] Henrichs S M , Williams P M. Dissolved and particulate amino acids and carbohydrates in the sea surface microlayer [J]. *Marine Chemistry* , 1985 , 17 (2) : 141-163.
- [71] Kuznetsova M , Lee C. Dissolved free and combined amino acids in nearshore seawater , sea surface microlayers and foams: Influence of extracellular hydrolysis [J]. *Aquatic Sciences—Research Across Boundaries* , 2002 , 64 (3) : 252-268.
- [72] Aller J Y , Kuznetsova M R , Jahns C , *et al.* The sea surface microlayer as a source of viral and bacterial enrichment in marine aerosols [J]. *Journal of Aerosol Science* 2005 , 36 (5) : 801-812.
- [73] Mahowald M. Aerosol indirect effect on biogeochemical cycles and climate [J]. *Science* , 2011 , 334 (6 057) : 794-796.
- [74] Luo G , Yu F. Sensitivity of global cloud condensation nuclei concentrations to primary sulfate emission parameterizations [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics* , 2011 , 11 (5) : 1 949-1 959.
- [75] Yu F. A secondary organic aerosol formation model considering successive oxidation aging and kinetic condensation of organic compounds: Global scale implications [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2011 , 11 (3) : 1 083-1 099.
- [76] O’Dowd C D , Facchini M C , Cavalli F , *et al.* Biogenically driven organic contribution to marine aerosol [J]. *Nature* , 2004 , 431 (7 009) : 676-680.
- [77] Meskhidze N , Nenes A. Phytoplankton and cloudiness in the Southern Ocean [J]. *Science* 2006 , 314 (5 804) : 1 419-1 423.
- [78] Tan S C , Shi G Y , Wang H. Long-range transport of spring dust storms in Inner Mongolia and impact on the China seas [J]. *Atmospheric Environment* 2012 , 46 : 299-308.

Atmospheric Deposition Connected with Marine Primary Production and Nitrogen Cycle: A Review

Gao Huiwang¹, Yao Xiaohong¹, Guo Zhigang², Han Zhiwei³, Kao Shuji⁴

(1. Key Laboratory of Marine Environment and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. Department of Environmental Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China; 3. Key Laboratory of Regional Climate-Environment for East Asia, Chinese Academy of Sciences, Institute of Atmospheric Physics, Beijing 100029, China; 4. State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Atmospheric Deposition (AD) provides external nutrients such as nitrogen (N), phosphorus (P) and iron (Fe) supporting the growth of phytoplankton in oceans and thereby exerts obvious impacts on carbon and nitrogen cycles and climate change associated. Specifically, the external nutrients derived from atmospheric deposition can promote the marine primary production and nitrogen fixation that enhance the ocean capacity in absorbing CO₂; AD may also change a few pathways of carbon and nitrogen cycles in oceans and increase the emissions of biogenic aerosol and radioactive gases such as N₂O, DMS, etc. Due to the underlying important impacts on climate and environmental change, AD and processes related have become the hot topics of multidisciplinary studies in the areas of ocean and atmospheric sciences, and the focus of some international core projects such as Surface Ocean-Lower Atmosphere Study (SOLAS), an International Study of Marine Biogeochemical Cycles of Trace Elements and Their Isotopes (GEOTRACES) and Integrated Marine Biogeochemistry and Ecosystem Research (IMBER). With the severe air pollution and high frequencies of Asian dust events, as the downwind areas of big cities and dust sources, the East China Sea and adjacent North Pacific have received increasing influences of AD. Limited studies showed that the increase of AD indeed caused significant influence on carbon and nitrogen cycles in these immediately related oceanic areas and the study there would have a signature effect on global oceans. A multidisciplinary study on the impacts of AD in oceans, e.g., combining molecular biology and experimental ecology techniques to study primary production processes, utilizing isotopic techniques to trace the change of the nitrogen cycle, new evidences of ocean-biogenic aerosol emissions, etc. would be the focus in the future.

Key words: Atmospheric deposition; Marine primary production; Marine biogeochemical cycle; Ocean-biogenic aerosol.