

大气气溶胶中铁的酸化与东海赤潮

赵秀逸，田荣湘

浙江大学 地球科学学院，杭州 310027

摘要：气溶胶中微量元素的大气输送过程对海洋初级生产力有重要意义，其中铁对海洋生物至关重要，也可能成为影响赤潮的关键因子。本文在综述了大气中酸性物质对气溶胶铁的酸化，在铁从不溶态转变为可溶态的关键过程基础上，提出了东海赤潮的发生可能与大气酸化气溶胶铁密切相关。酸化后的可溶性铁在东海赤潮区下沉可能与沿岸洋流从冬、夏季环流转换提供水动力条件共同作用。该设想将为探索赤潮灾害发生机理提供一些参考，对最终预警预报赤潮发生，降低赤潮灾害的损失，保护海洋生态环境具有重要意义。

关键词：气溶胶；铁；酸溶解；东海赤潮

Acidification of iron in atmospheric aerosols and red tides in the East China Sea

ZHAO Xiuyi, TIAN Rongxiang

College of Earth Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

Abstract: *Background, aim, and scope* Iron is an essential nutrient element for animal and plant life activities, and the atmospheric transport of iron in aerosols is of great significance to the ocean primary productivity. In addition, iron has a greater impact on marine ecosystems and the global atmosphere, and it was found that the acid dissolution of iron in aerosols transforms iron from insoluble to bioavailable during atmospheric transport, which may affect harmful algae blooms. **Materials and methods** This paper reviews the acidification of aerosol iron in the atmosphere and the key process of transforming iron from insoluble to soluble. It is proposed that the occurrence of harmful algae blooms in the East China Sea may be a result of joint action, including the atmospheric acidification of aerosol iron as harmful algae bloom biosoluble iron, the acidification of soluble iron with the aerosol sinking in the harmful algae bloom zone of the East China Sea, and the conversion of coastal currents from the winter circulation to the summer circulation to provide hydrodynamic conditions. **Results** During atmospheric transportation, acid dissolves iron in aerosol particles, making it bioavailable and increasing the amount of bioavailable iron imported into the ocean. The sulfuric acid components, oxalates, and nitrogen-containing acidic components in the atmospheric environment will all have an impact on the acid dissolution process. The correlation between bioavailability and solubility of dissolved iron and the difference

收稿日期：2020-12-02；录用日期：2021-04-21；网络出版：2021-04-30

Received Date: 2020-12-02; **Accepted Date:** 2021-04-21; **Online first:** 2021-04-30

基金项目：国家自然科学基金项目（41775142）

Foundation Item: National Natural Science Foundation of China (41775142)

通信作者：田荣湘，E-mail: trx@zju.edu.cn

Corresponding Author: TIAN Rongxiang, E-mail: trx@zju.edu.cn

引用格式：赵秀逸，田荣湘. 2021. 大气气溶胶中铁的酸化与东海赤潮 [J]. 地球环境学报, 12(6): 573–584.

Citation: Zhao X Y, Tian R X. 2021. Acidification of iron in atmospheric aerosols and red tides in the East China Sea [J]. *Journal of Earth Environment*, 12(6): 573–584.

of solubility of dissolved iron in aerosols from different sources and the effect on primary productivity were discussed. **Discussion** By summarizing the current status and the possible causes of harmful algae blooms in the East China Sea, it is found that the sources of restrictive nutrients required for large-scale harmful algae blooms in the East China Sea is not entirely derived from terrestrial input and marine upwelling. Furthermore, atmospheric aerosol transmission source is likely to be important. Based on analysis of aerosol transport and harmful algae bloom occurrence, we found that the three necessary conditions of “nutrition” and “meteorology and hydrology” are related to the transport of iron and other restrictive nutrients by atmospheric aerosols, indicating that the transport of atmospheric aerosol iron may play a key role in the triggering of harmful algae bloom in the East China Sea. **Conclusions** Firstly, we described the acid dissolution process of iron in aerosol and the possible influencing factors of the acid dissolution process in aerosol and atmospheric environment, including the contribution of sulfur-containing acid components, oxalates and nitrogen-containing acid components to the dissolution process. Secondly, it shows that the bioavailability of metallic iron is closely related to its solubility. Finally, the importance of atmospheric transport as a source of restricted nutrients is pointed out. The correlation between aerosol transport and the occurrence of harmful algae bloom is preliminarily verified, which provides favorable evidence for subsequent studies. **Recommendations and perspectives** In order to further gain insights into the key processes of iron transport by atmospheric aerosol on the initiation of harmful algae blooms in the East China Sea, the method of combining atmospheric science and biogeochemical research can be used. Firstly, based on the observation data of harmful algae bloom and aerosol events in the East China Sea over a long time scale, the spatial and temporal relationship between the two was established through numerical analysis. Then, the potential relationship between iron and other nutrients transported by atmospheric aerosol and explosive proliferation of harmful algae bloom algae was quantitatively analyzed by using isotope tracer technology. In addition, the transport and deposition of iron by atmospheric aerosol were simulated. Finally, the key role of transport of atmospheric aerosol iron and phosphorus in causing harmful algae bloom in the East China Sea is analyzed and evaluated. On this basis, a harmful algae bloom early warning and forecast system supported by weather forecast model and nested grid air quality model is explored to be similar to weather forecast. It is of great significance for the final warning and forecast of harmful algae bloom occurrence, reducing the loss of harmful algae bloom and protecting the marine ecological environment.

Key words: aerosol; iron; acid dissolution; red tides in the East China Sea

铁是动植物生命活动必需的微量元素，也是世界上超过三分之一的海洋中发现的一种限制浮游植物生长的营养素，特别是在高硝酸盐低叶绿素含量区域（Martin et al, 1990; Martin et al, 1994; Fung et al, 2000; Jickells et al, 2005）。在可靠的分析方法出现后，Martin and Fitzwater (1988) 提出了“铁假说”，即在冰川时期向南大洋输送更多的尘埃铁会促进浮游植物生长，加速碳从海洋表面向深层输出，最终使得大气中的二氧化碳浓度减少。为了验证铁假说，Martin et al (1994) 在 1993 年进行了第一次开放海域的富铁实验 (Iron Ex1)，发现在赤道东太平洋的表层海水中注入单一的 4 nmol 浓度的溶解铁肥时，植物

的生物量增加了 2 倍，叶绿素的浓度增加了 3 倍，海洋生产力增加了 4 倍。1995 年 5—6 月，在赤道东太平洋进行的第二次加铁实验中，在加溶解铁后的第 9 天，叶绿素浓度平均增加了 27 倍，浮游生物对硝酸盐的吸收率平均增加了 4 倍；大气中 CO₂ 的分压 ($p\text{CO}_2$) 下降了约 9 Pa。由此，Coale et al (1996) 提出假说：在最后一次冰期极期，由于铁通过灰尘向海洋输入，造成海洋中生物生产力的增加，从而使大气中的 CO₂ 含量不断向海洋中输送，减少了大气中 CO₂ 含量，减弱了温室效应，造成冰期极期的产生。这些研究使得关于铁控制过去和未来气候的想法被广泛接受，并推动了海洋铁生物地球化学领域的研究。

而气溶胶由于其粒径小、比表面积大的特性, 为大气环境化学提供了反应床, 这也使得气溶胶的酸性直接影响着海洋大气化学反应。Ma et al (2005) 研究了亚洲沙尘期间的日本西部沿海的气溶胶酸性特征, 通过单颗粒物分析发现, 75% 的颗粒都受到海盐气溶胶的作用。沙尘气溶胶与气态污染物和海盐气溶胶的相互作用很可能使沙尘颗粒的粒径、成分发生改变, 进而促进酸化发生 (Laskin et al, 2003; Zhang, 2004)。还有发生在气溶胶表面上的非均相化学过程对大气化学过程有一定的影响, 会使得表面的物质从不可溶性转化成可溶性, 进而成为生物可利用的物质。Meskhidze (2003) 为了探究气溶胶中铁溶解度发生改变的原因, 假设了“铁酸溶解”过程: 酸由人为气态污染物形成, 如二氧化硫将铁溶解在气溶胶颗粒中, 使其由不可溶性转化为可溶性, 进而通过大气沉降将生物可利用的铁输入到海洋。因为这个过程对探究铁循环和海洋生物地球化学中具有潜在重要性, Oakes et al (2012) 进行了多次实地和实验室研究证实这个假设。然而, 由于技术限制无法对单个气溶胶粒子中的可溶性铁的分布及其与酸性化合物的关系进行分析, 使得在进行实地观察时不能证实该假设。但之后 Li et al (2017) 使用纳米级二次离子质谱 (NanoSIMS) 和扫描传输电子显微镜 (STEM) 的单粒子分析技术证实了酸溶解过程的存在, 并为气溶胶在运输到黄海后变为酸性提供了间接证据。由此可见, 自然或人为过程的酸性气体排放和大气酸度的变化将影响这种铁溶解过程, 从而使沉积到海洋中的可溶性铁显著增加, 促进海洋生产力提高 (Mahowald et al, 2010)。因此, 对这一过程进行研究可以更好地了解空气污染与大气铁循环和海洋生物地球化学的相互作用。

从 1933 年我国首次报导赤潮事件以来, 海洋科技人员一直努力致力于对赤潮防治的研究工作, 特别是近几十年来, 随着科学技术水平的发展, 应用于赤潮防治研究技术和手段也越来越多, 然而近年来我国近海每年发生的赤潮灾害仍处于较高的频次, 这是由于目前还未完全真正地弄清楚赤潮发生的机理, 因此无法建立精准的赤潮预警预报系统和有效的赤潮防治措施, 难以避免赤潮引起的海域生态环境恶化使渔业和水产养殖业遭受严重的影响, 为此我国每年都付出巨额的

经济损失。结合赤潮发生原因发现大气沉降也为浮游植物爆发提供了营养元素, 而气溶胶中铁也对赤潮发生有重要影响。在 1984—1990 年发生在东北太平洋上的 3 次叶绿素 a 的短暂增加, 其原因是由于铁的调节作用所致, 而铁含量的变化, 在时间上又与亚洲和阿拉斯加的大气灰尘输送时间相一致 (Hsu et al, 2014)。1997—1998 年, 异常强的赤道东风将大量的含有溶解铁的森林浓烟输送到印度尼西亚的苏门答腊西部海域, 使该海海域发生了严重的赤潮灾害, 赤潮使大量的珊瑚礁因窒息而死亡 (Abram et al, 2003)。萨哈拉灰尘中溶解铁的输入, 解除了东墨西哥湾铁的限值 (海域 Fe 背景浓度 $<0.1 \text{ nmol} \cdot \text{kg}^{-1}$) (Walsh and Steidinger, 2001), 使具有固氮能力的海藻 *T. erythraeum* 在 NO_3^- 背景浓度 $<0.01 \mu\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的硝酸盐条件下大量繁殖, *T. erythraeum* 的排泄物中有 50% 的溶解有机氮 (dissolved organic nitrogen, DON), 使海藻 *G. breve* 在食植竞争中大量繁殖, 最后导致赤潮灾害的发生。2005 和 2006 年的东海大面积赤潮事件中, 与来自西北的气溶胶输送有较好的相关性 (Tian and An, 2013)。由此可见, 探究气溶胶中铁的输送过程对研究赤潮的机制有着重要的意义。

1 气溶胶中铁元素的酸溶解过程

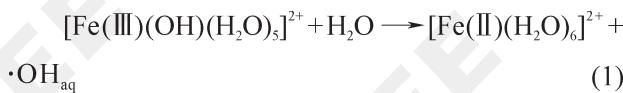
自工业革命以来, 人类活动导致从大气沉降到海洋中的可溶性铁增加了二倍甚至三倍 (Mahowald et al, 2010), 这种可溶性铁的增加会对海洋生产力, 碳吸收, 海洋氧气消耗和相关的生物地球化学反馈和气候产生重大影响。这个过程的一个关键部分是“铁酸溶解”, 即酸将铁溶解在气溶胶颗粒中, 使其具有生物可利用性, 并增加输入到海洋中的生物可利用的铁含量。这一假设得到了铁溶解度和气溶胶酸度之间的正相关关系的支持 (Shi et al, 2012; Ito and Shi, 2016), 例如: Yang et al (2020) 发现气溶胶中可溶铁与非海盐硫酸盐呈线性正相关, 而且可溶铁的粒径分布与硫酸根有高度一致性。

1.1 大气中含硫酸性组分对铁溶解的影响

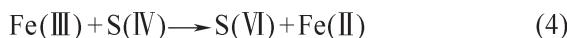
大气气溶胶中 Fe(III) 的光解是云雾及雨水中产生羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 的重要来源。Fe(III) 光解产生的 $\cdot\text{OH}$ 使大气中低价含硫化合物如 SO_2 变成 S(VI), 进一步生成硫酸盐。这一过程使同是

生物体重要成分的铁和硫在大气中通过·OH 紧密相关，并在气溶胶、雨水和云层水中存在高浓度的 Fe(II)，即硫铁氧化还原耦合的全球循环模式 (Faust and Hoigné, 1990)。这一过程揭示了硫和铁的生物地球化学循环及其可能的连锁循环反馈 (Stockwell, 1989)。其过程归纳如下：

第一步是气溶胶中 Fe(III) 的光解产生·OH。



第二步·OH 催化氧化 SO₂ 和水相中的 HSO₃⁻，产生 SO₄²⁻，或者，Fe(III) 直接把 S(IV) 氧化成 S(VI)。



我国西北部沙漠及黄土高原产生含有大量 Fe(III) 的气溶胶，经过上面大气过程使 Fe(III) 变成 Fe(II)，并随着气溶胶一起从我国大陆上空远距离输送到东海和太平洋，从而增加了海洋表层生物可吸收的 Fe(II)。

与中性 pH 环境相比，在酸性气溶胶溶液中 Fe(III) 和 Fe(II) 的转换在热力学上是有利的，而 SO₂ 氧化形成的硫酸在含铁颗粒上形成酸性潮解层为 Fe(III) 和 Fe(II) 的转换提供了环境条件 (Oakes et al, 2012)。基于热力学模型 (ISORROPIA-II) 预测，H₂SO₄ 的酸处理是铁在气溶胶中溶解的可能原因。在铁溶解度不同的源排放物中存在硫酸铁矿物 (例如 Fe(II) 和 Fe(III) 六水合硫酸盐) 这一现象也解释铁溶解度和硫酸盐含量之间的关系。

此外，硫酸铁还与人为燃烧源 (例如油飞灰) 中的铁溶解度有关 (Schroth et al, 2009)，存在于排放源中 (例如移动和生物质燃烧源) 的硫酸铁可以影响铁在气溶胶中的溶解度，在高溶解度排放源中存在硫酸铁，而在低溶解度排放源中未检测到硫酸铁。·OH 的催化作用和硫酸铁之间的这种协同效应在气溶胶中发生，气溶胶中的硫酸铁在大气中存在一段时间 (大气层停留 1—2 d) 后，来自煤燃烧和钢铁工业的富铁颗粒被涂上厚厚的硫酸盐层。老化颗粒中的铁 (不溶的) 作为铁氧化物的核存在并且以硫酸铁 (可溶的) 的形式存在于整个酸性硫酸盐涂层中，其随着老化程

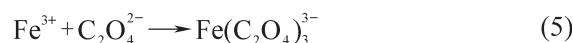
度 (涂层的厚度) 而增加 (Li et al, 2017)。

1.2 大气中草酸盐对铁溶解的影响

大气中草酸的来源：生物质 (木材) 燃烧和车辆排放的二次产物 (甲苯和乙烷的快速氧化) 是草酸盐的主要来源，其中生物质燃烧产生的草酸盐可以直接排放到大气中，烟雾气溶胶中的碳水化合物经过老化形成二次草酸盐 (Graham et al, 2002; Gao et al, 2003; Kundu et al, 2010)。

草酸盐与 Fe(III) 的溶解。研究发现：矿物气溶胶中 Fe(III) 的溶解速率取决于环境温度、溶液中质子 (H⁺) 的浓度和矿物表面草酸盐浓度 (Gao et al, 2003)。当草酸盐浓度低时，溶液中的 Fe(III) 形成 Fe(III) 的草酸盐络合物，从而促进可溶性的 Fe(II) 的产生。草酸盐促进了 Fe(III) 溶解的过程如下：

第一步：Fe(III) 与草酸盐络合



第二步：草酸盐光化学反应产生 Fe(II)



与环境温度和质子浓度和相比，草酸盐更能增强铁的溶解度。在相同条件下，草酸盐的浓度增加一倍 (从 0.1 mmol·L⁻¹ 增加到 0.2 mmol·L⁻¹)，总铁的溶解浓度也增加一倍 (从 0.6 mmol·L⁻¹ 增加到 1.2 mmol·L⁻¹)。在酸性条件下，矿物灰尘中铁的溶解量因草酸盐存在而增强。

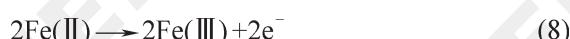
燃烧气溶胶的铁溶解与矿物气溶胶相同，燃烧气溶胶的铁溶解取决于 pH，环境温度和草酸盐，其动力学过程如下：

$$f_i = 0.17 \times \ln(a_{\text{lig}} \times a_{\text{Fe}}^{-1}) + 0.63 \quad (7)$$

式中：f_i 是溶解度的函数，a_{Fe} 是溶解在溶液中的 Fe(III) 的浓度，a_{lig} 是配体 (例如草酸盐) 的浓度。

1.3 大气中含氮酸性组分对铁溶解的影响

硝酸盐对 Fe(II) 的抑制作用。在大气中，经过一系列的大气化学过程生成硝酸盐，硝酸盐对 Fe(II) 有抑制作用。但是与硫酸相比，硝酸盐对 Fe(II) 产生的影响要小得多。在高硝酸盐浓度的情况下，Fe(II) 和硝酸盐之间发生氧化还原反应发生，Fe(II) 被氧化成 Fe(III)，而硝酸盐被还原成亚硝酸盐 (Cwiertrny et al, 2008)，具体如下：



净反应式:



虽然存在硝酸盐对 Fe(II) 的抑制作用, 但是通过实验证实 (约 30 h), Fe(II) 在硝酸盐溶液中是稳定的, 在均相溶液的溶解实验中不会发生 Fe(II) 和硝酸盐之间的反应, 这可以解释为 Fe(II) 对硝酸盐的还原必须有表面介质的存在。与含铁矿物有关的亚铁和黏土表面存在比 Fe(II) 更强的还原剂, 这些还原剂减少了硝酸盐 (Hofstetter et al, 2003; Elsner et al, 2004; Summers, 2005)。但是在硝酸盐浓度超过一定范围时, 溶液中 Fe(II) 形成被抑制。

2 气溶胶中溶解铁的生物效应

除了火山喷发、沙尘和海洋飞沫等自然源之外, 人为活动如燃煤、金属冶炼、石油炼制、制革等工业活动排放的污染元素在城市颗粒物中占主导地位 (Baker and Jickells, 2006)。工业革命以来, 由于能源的过渡消耗、工业的迅猛发展、生物质燃烧和机动车排放等人为活动, 大气中的污染物浓度也相应地飞速增长 (Chen and Siefert, 2004)。金属元素因大多具有较强的地球化学活性和生物活性, 几乎参与海洋生命的方方面面。如金属元素铁和锰等作为海洋浮游生物生长必须的痕量营养, 在生物固氮、氮的同化和光合作用中都起着催化作用 (Martin et al, 1994)。然而金属元素的生物有效性与其溶解度密切相关, 尽管金属元素在地壳中的含量很高, 但因其在海水中溶解度小, 只有很少一部分能被海洋生物所利用。海水中的重金属浓度非常低, 其总量仅占海水总含盐度的 0.1% 左右 (Muezzinoglu and Cizmecioglu, 2006)。由于含量很低, 海水中的重金属元素浓度变化极易受人为或地质活动的影响。例如铁在海水的低溶解量成为限制部分海域初级生产力的重要因素 (Boyd et al, 2000)。海洋气溶胶中元素铁的溶解度范围很大, 从 0.01% 到 80% (Chen and Siefert, 2004; Baker and Jickells, 2006), 这种变化主要是因为不同的气溶胶来源, 颗粒物的大小和气溶胶的传输途径, 以及溶解提取过程的不同所致。Aguilar-Islas et al (2010) 证实, 不同类型的气溶胶会导致元素铁溶解度变化的程度远远大于实验室的研究结果, 其中胶体铁 (粒径在 0.02—0.4 μm) 是气溶胶中铁元素在海水中溶解的主要部

分。综上可知, 金属铁元素的生物有效性与其溶解度密切相关, 海洋中的金属铁含量较低, 而且大部分不能被海洋生物利用, 只有其中的可溶部分才是生物可利用的 (郭琳, 2013)。

3 东海赤潮发生与大气气溶胶输送的讨论

3.1 东海赤潮概况及发生机理

我国位于北太平洋西岸, 亚洲大陆的东岸, 有较长的海岸线。西部的沙漠和黄土高原是天然气溶胶的源地, 我国是世界人口最多的国家, 其生产生活产生了大量的人为气溶胶。我国又是著名的季风区, 随着季节的变化风向发生相反的变化, 同时沿岸的海流也发生相反的流向改变, 海洋环境 (温度、盐度和营养盐等) 也发生相应的改变, 赤潮随着季节的变化而发生。根据历史记录, 在 2000—2019 年, 我国沿海海域共发生赤潮事件 1336 次 (表 1)。从赤潮发生的海域来看, 东海最多, 占全国的 39%—82%, 其中在东海海域中, 赤潮高发区集中在长江口外、浙江中南部和福建沿海海域 (图 1); 从赤潮发生的季节来看, 主要集中在 5、6 月, 占全年发生率的 28%—73%。

而揭示赤潮发生的机理成为降低赤潮灾害的危害以及建立精准的赤潮预警预报系统的关键。科学家通过多年来对赤潮发展过程长期的野外观察和模拟实验研究, 已经得到共识, 赤潮发生即浮游植物爆发性增殖需要以下两个必要条件: 一是营养条件, 必须有足够的氮、磷、硅等营养盐和铁、锰等微量元素; 二是水文气象条件, 适合的水温和光照等, 特别令人关注的是在大规模赤潮发生之前, 往往有持续数日晴好天气的出现, 而赤潮发生多在季节变化的时间内。

3.2 东海赤潮高发区营养盐和铁的分布

营养盐浓度和结构的改变都会影响赤潮的发生和发展, 东海区赤潮面积变化和赤潮次数与营养盐显著相关 (张善发等, 2020)。营养盐比例假说认为, 营养盐的结构是否有利于某种藻类生长, 是决定该藻能否成为赤潮优势种的重要因素。而东海受到长江冲淡水、台湾暖流、东海沿岸流的共同影响, 近岸区域营养盐含量较高, 尤其在东海赤潮高发区, 几乎终年都处于富营养化状况, 其中可溶性无机氮的平均浓度大于 $15 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 磷酸盐的平均浓度大于 $0.5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 硅酸盐的平均浓度大于 $10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (周名江和朱明远, 2006), 溶解铁的

平均浓度为 $2.8 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Su et al, 2015)，并呈现由近岸向外海逐渐降低的分布规律，在垂直分布上，水体中溶解铁的浓度随深度的变化较小(朱逊驰, 2018)。海洋浮游植物对营养盐的吸收利

用大致遵循 N/P 比为 16 : 1 (Walsh, 1996) 以及 N/Fe 比为 465 : 1 (Rueter et al, 1992)，而东海的 N/Fe 比为 5357 : 1，因此东海区域藻类的生长可能会受到生物可利用铁的限制。

表 1 我国近年来赤潮发生情况
Tab. 1 The occurrence of red tide in China in recent years

年代 Year	全国赤潮 发生次数 Number of red tide occurrences in China	东海赤潮 发生次数 Number of red tide occurrences in East China Sea	东海赤潮次数 占全国比例 Number of red tide in East China Sea to that of in China/%	渤海赤潮 发生次数 Number of red tide occurrences in Bohai	黄海赤潮 发生次数 Number of red tide occurrences in Yellow Sea	南海赤潮 发生次数 Number of red tide occurrences in South China Sea	全国赤潮面积 Area of red tide in China/km ²
2000	28	11	39	7	4	6	10650
2001	77	34	44	20	8	15	15000
2002	79	51	65	13	4	11	10000
2003	119	86	72	12	5	16	14550
2004	96	53	55	12	13	18	26630
2005	82	51	62	9	13	9	27070
2006	93	63	68	11	2	17	19840
2007	82	60	73	7	5	10	11610
2008	68	47	69	1	12	8	13738
2009	68	43	63	4	13	8	14102
2010	69	39	57	7	9	14	10892
2011	55	23	42	13	8	11	6076
2012	73	38	52	8	11	16	7971
2013	46	25	54	13	2	6	4070
2014	56	27	48	11	2	16	7290
2015	35	15	43	7	1	12	2809
2016	68	37	54	10	4	17	7484
2017	68	40	59	12	3	13	2189
2018	36	23	64	3	1	7	1107
2019	38	31	82	2	2	3	1991

资料来源：中国海洋生态环境状况公报 (<https://www.mee.gov.cn/hjzl/shj/jagb/>)；中国海洋灾害公报 (<http://www.mnr.gov.cn/sj/sjfw/hy/gbgg/zghyzhgb/>)。

Sources: China marine environmental bulletin (<https://www.mee.gov.cn/hjzl/shj/jagb/>); China marine disaster bulletin (<http://www.mnr.gov.cn/sj/sjfw/hy/gbgg/zghyzhgb/>).

3.3 东海赤潮区营养物质来源讨论

一般而言，海洋表层的营养盐来自三个部分，分别是近岸河流海流输送、海底营养盐上翻和大气输送。在近岸河流输送向东海赤潮提供营养物质的研究中，通常认为长江和钱塘江等是营养物质的主要来源，然而，20世纪90年代长江流域的几次大洪水，尽管向海域输送了大量的营养物质，但在洪泛期间与期后并未见有大规模的东海赤潮发生(田荣湘和翁焕新, 2005)。Poulton (2002) 的研究表明：通过河流输送的营养物质，一旦当河水和海水相遇时，沉积作用使大部分营养物质进入河口的沉积物中，无法将赤潮藻所需要的营

养物质，特别是铁等限制性营养元素输送到赤潮发生区。而且，河流输送的溶解铁在河口混合过程中也会出现清除型行为，相当大比例的溶解铁在盐度范围较低的河口被清除出水体 (Bergquist and Boyle, 2006; Stolpe and Hassellöv, 2007)。影响该海域的海流除去长江和钱塘江的冲淡水这一途径，还有一部分来自台湾暖流，另一部分来自外海的黑潮。海流的方向随大气环流的季节变化而发生南北方向的改变，携带外海水的高温低溶解铁的台湾暖流会被输送至东海，但是不足以提供赤潮爆发所需的足量的营养物质 (Tian et al, 2020)。

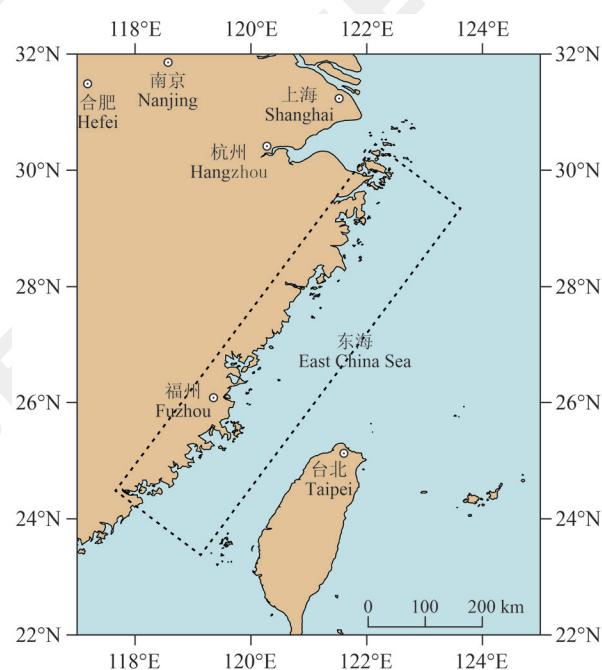


图1 东海赤潮高发区(虚线区域)

Fig. 1 Area with the high incidence of red tides in the East China Sea (dotted area)

另外, 关于上升流输送营养盐可能性的研究表明: 在冬季, 在海洋的垂直方向上, 由于海洋表面被冷却, 造成上层海水温度低密度大, 下层海水的温度高密度小, 在重力和浮力的共同作用下产生对流运动。进入夏季后, 由于表层海水被加热, 造成温度高密度小的海水在上层, 温度低密度大的海水在下层, 因此不会产生热力影响的对流运动。虽然在夏季(6—10月)的浙江沿岸, 有许多的非热力引起的上升流区(Liu and Gan, 2014), 上升流带来丰富营养盐的同时, 也带来了低温、高盐、缺氧的下层水, 这些低温高盐缺氧的低层水, 往往使上升流中心的生物量较少(雷鹏飞, 1984; 何德华等, 1987), 而且, 这种低温水在表层并非年年出现, 而是时隐时现(许建平等, 1983)。随着全球变暖, 海洋的分层越来越严重, 混合层的深度也越来越浅, 海洋中的上升流也会受到影响(Arigo, 2005)。所以5、6月的东海, 海水已进入夏季的垂直分层模式, 即上层海水温度高密度小, 下层海水温度低密度大, 因此阻断了下层营养盐通过上翻向上输送。

由此可见, 提供东海大规模赤潮发生所需的限制性营养物质来源, 并非完全来自陆源输入和海域上升流, 因此, 必然还有其他的输入来源, 而大气气溶胶输送有可能是重要的来源。夏季风

不断地从西南方带来暖湿气流, 为东海赤潮的发生提供有利的水动力条件, 而冬季风把西北部的气溶胶输送至东海上空, 通过下沉气流把大气颗粒物沉降到海面, 在大气颗粒物之间的胶结物中含有浮游植物所需要的铁、磷等限制性营养元素, 当胶结物溶解于海水时, 铁、磷被释放出来, 为海洋生物提供营养成分, 从而为赤潮爆发创造了有利的气象条件(翁焕新等, 2010)。

3.4 东海赤潮发生与大气气溶胶的输送

为了考察大气气溶胶输入对东海赤潮限制性营养元素的可能性, Tian and An(2013)利用美国国家航空航天局(NASA)的逐日气溶胶资料(OMI Ai), 研究2005和2006年输送到东海上空的气溶胶与赤潮的关系时发现(表2), 在16次面积大于 300 km^2 的赤潮事件中, 有15次都与来自西北的气溶胶输送有关(图2), 二者的相关系数 R^2 达到了0.9807($P<0.01$), 而且还与输送的路径有关。

有研究发现在我国大气气溶胶的干湿沉降与赤潮事件有关(Jing, 1994)。大气沉降除了对我国近海富营养化有重要贡献之外, 其突发性特征可能使初级生产力在短期内大幅度增加, 从而影响赤潮发生。陈莹等(2010)发现, 我国近海包括东海, 大气沉降的营养盐和部分微量元素可能超出了河流的输入量。翁焕新等(2006)通过对东海优势赤潮藻藻种进行的模拟试验结果显示: 在东海海水为背景的条件下, 当铁和磷的含量分别达到 $50\text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $50\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 藻细胞密度快速增长, 细胞个体发育良好, 表明了藻细胞发育严格受铁、磷营养浓度的控制。大气铁的输送与河流输入一起, 通过增加氮磷比, 诱发严重的磷限制, 并使得痕量金属富集, 为东海中甲藻和硅藻的爆发提供条件(Mackey et al., 2017)。Meng et al.

(2016)通过在东海长江口外表层海水中添加不同成分的气溶胶发现, 叶绿素浓度分别在添加含铁和溶解无机氮的气溶胶后出现最高值和最低值。这一结果表明: 在氮相对磷过量的东海赤潮区, 气溶胶铁比无机氮对于促进初级生产力更为重要。矿物粉尘和人为气溶胶的输入可能导致浮游植物群落结构的显著变化。

另外, 关于“在赤潮发生之前往往有晴好天气出现”的现象, 已有的研究表明: 这也与大气气溶胶输送营养物质直接相关联, 通过对2005—2006

年赤潮发生期间的下沉气流分析显示，在我国东海上空气溶胶存在的范围，都对应有垂直下沉气流，由于空气气流垂直下沉运动形成晴朗天气，而空气气流垂直上升运动时形成云和雨（伍荣生，1999），这种下沉气流不仅为赤潮发生提供了有利的光照条件，更重要的是气溶胶随下沉气流，为赤潮藻的暴发性增殖提供铁等微量营养物质。翁焕新等（2006）通过对东海优势赤潮藻种的模拟试验表明：在低光照度下，藻细胞吸收铁和磷的量明显高

于在高光照度下藻细胞吸收铁和磷的量。在光照充分的晴朗天气，藻类生长对限制性铁、磷营养元素的需求量远低于光照不够充分的阴雨天气，这是赤潮往往发生在晴朗天气的根本原因。

综上所述，不难理解，引发东海赤潮的“营养”和“气象水文”两个必要条件，均与大气气溶胶输送铁等限制性营养元素相关联，这表明了大气气溶胶输送铁等可能对引发东海赤潮可能起到关键作用。

表 2 2005 年和 2006 年东海赤潮事件与气溶胶记录（翁焕新等，2010）

Tab. 2 Record of aerosol and ECS red tide events in 2005 and 2006 (Weng H X et al, 2010)

日期 Date		地点 Site	面积 Area/km ²
东海赤潮事件 Red tide events	气溶胶记录 Aerosol records		
2005	4月1日 1st, April	/	浙江中南部海域 South central Zhejiang Province
	5月24日—6月1日 24th, May—1st, June	5月24日 24th, May	长江口外海域 Outer Yangtze River Estuary
	5月30日—6月9日 30th, May—9th, June	5月30日 30th, May	浙江平阳南麂列岛附近海域 Nanji Islands in Pingyang, Zhejiang Province
	6月3—5日 3rd—5th, June	6月2—3日 2nd—3rd, June	浙江省桃花岛、虾峙岛至韭山列岛海域 Taohua Island, Xiazhi Island and Jiushan Islands in Zhejiang Province
	6月8日 8th, June	6月6日 6th, June	长江口外 Outer Yangtze River Estuary
	6月8—11日 8th—11th, June	6月6日 6th, June	浙江省嵊山至西绿华山海域 Shengshan and West Lihuashan in Zhejiang Province
	6月8—15日 8th—15th, June	6月6日 6th, June	浙江松兰山至檀头山一带海域（赤潮监控区外） Songlanshan to Tantoushan in Zhejiang Province (outside the red tide monitoring area)
	6月10—13日 10th—13th, June	6月6日 6th, June	浙江南部韭山列岛海域 South Jiushan Islands in Zhejiang Province
	6月15—21日 15th—21st, June	6月15日 15th, June	长江口海域 Yangtze River Estuary
	6月16日 16th, June	6月15日 15th, June	浙江舟山附近海域 Zhoushan Island in Zhejiang Province
	5月3—8日 3rd—8th, May	5月2—4日 2nd—4th, May	浙江舟山外至六横岛东南海域 Outer Zhoushan and southeast Liuheng Island in Zhejiang Province
	5月14—17日 14th—17th, May	5月11日 11th, May	长江口外海域 Outer Yangtze River Estuary
	5月20—27日 20th—27th, May	5月19、20、23、27日 19th, 20th, 23rd, 27th, May	渔山列岛附近海域 Yushan Islands
	6月12—14日 12th—14th, June	6月9—12日 9th—12th, June	浙江南部海域（洞头岛至北麂列岛） Coast of south Zhejiang Province (Dongtou Island and Beilu Islands)
	6月15—21日 15th—21st, June	6月15日 15th, June	渔山列岛、象山附近海域 Yushan Islands and Xiangshan coast
	6月24—27日 24th—27th, June	6月19日 19th, June	浙江中部渔山列岛至韭山列岛海域 Coast of middle Zhejiang Province (Yushan Islands and Jiushan Islands)

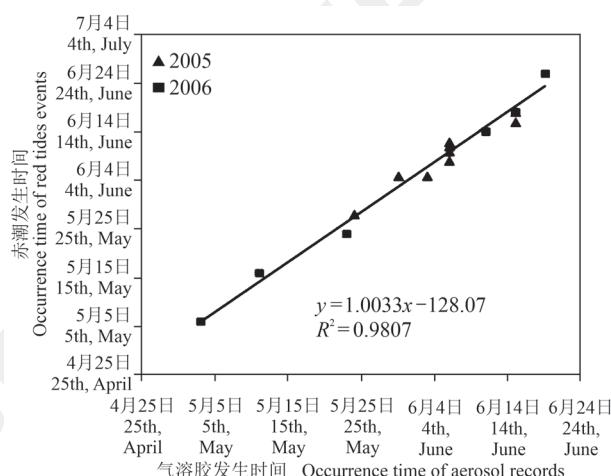


图 2 东海赤潮与气溶胶发生时间的相关性

Fig. 2 Correlation between red tides in the East China Sea and aerosol occurrence time

4 总结与展望

气溶胶中溶解铁的输送对赤潮研究和海洋生物地球化学系统有着重要的影响。大量研究确定了铁对海洋生态系统以及全球大气的重要性，并发现气溶胶中的铁在大气输送过程中发生酸溶解过程使得铁从不溶性转化成生物可利用性，从而可能影响到赤潮发生。并对以下内容进行详细说明：

(1) 阐述了气溶胶中铁的酸溶解过程，并对气溶胶以及大气环境中对酸溶解过程可能的影响因素进行探讨，包括硫酸盐、草酸盐及氮元素对溶解过程的贡献。

(2) 对溶解铁的生物效应进行讨论，表明生物有效性与溶解度的相关性以及不同来源的气溶胶中铁的溶解度的区别以及对初级生产力的影响。

(3) 归纳东海赤潮现状并总结赤潮发生的可能原因，指出大气输送的重要性，将气溶胶输送与赤潮发生结合分析，初步验证了两者的相关性，为后续研究提供了有利的证据。

但目前相关研究仍有限，为深入了解大气气溶胶输送铁等对引发东海赤潮的关键作用过程，可以采用大气科学与生物地球化学研究手段相结合的方法，首先以长时间尺度的东海赤潮与气溶胶事件实际观察数据为基础，通过数值分析建立两者之间的时空关系，然后通过对东海赤潮发生区域大气颗粒物、海水和赤潮藻进行同步取样，利用同位素示踪技术，定量分析大气气溶胶输送的铁等营养物质与赤潮藻爆发性增殖之间存在的

潜在联系，再利用天气预报模式 (WRF) 和嵌套网格空气质量模式 (NAQPM) (王自发等, 2008) 模拟大气气溶胶对铁等的输送及其沉降量，最终分析评估大气气溶胶铁、磷输送对引发东海赤潮的关键作用，并在此基础上探索建立由天气预报模式和嵌套网格空气质量模式支撑的可以类似于气象预报的赤潮预警预报系统。研究成果可能将在揭示赤潮的发生机理方面具有重要的学术意义，在赤潮的预警预报方面提供了新的参考，对有效防治赤潮灾害具有深远的实际意义。

需要说明的是，赤潮的发生是一个复杂的过程，还有许多没有考虑和讨论到的因子。如 Tian et al (2018) 提出的 Fe-P 的共同作用，Paerl (1997) 提出的 Fe-N 的配合作用等。但在我国东海的特殊的地理位置上，既有丰富的天然气溶胶的源地，又有产生大量人为气溶胶的条件，还有西风带的输送条件和季风提供的洋流条件等，为研究赤潮灾害提供了丰富的科学资源。进一步的研究有待加强。

参考文献

- 陈 莹, 庄国顺, 郭志刚. 2010. 近海营养盐和微量元素的大气沉降 [J]. 地球科学进展, 25(7): 682–690. [Chen Y, Zhuang G S, Guo Z G. 2010. Atmospheric deposition of nutrients and trace elements to the coastal oceans: a review [J]. *Advances in Earth Science*, 25(7): 682–690.]
- 郭 琳. 2013. 亚洲沙尘的长途传输对东海气溶胶中痕量元素及其沉降的影响 [D]. 上海: 复旦大学. [Guo L. 2013. Effects of Asian dust on the atmospheric input of trace elements over the East China Sea [D]. Shanghai: Fudan University.]
- 何德华, 杨关铭, 方绍锦, 等. 1987. 浙江沿岸上升流区浮游动物生态研究——I. 生物量及主要类群丰度 [J]. 海洋学报, 9(1): 79–92. [He D H, Yang G M, Fang S J, et al. 1987. Study on zooplankton ecology in the upwelling area of Zhejiang Province — I. biomass and abundance of main taxa [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 9(1): 79–92.]
- 雷鹏飞. 1984. 浙江沿海上升流区无机总氮、溶解氧及生物量之间关系的初步探讨 [J]. 水产学报, 8(3): 203–209. [Lei P F. 1984. The interrelationship among total inorganic nitrogen, dissolved oxygen and biomass in the coastal upwelling zone of Zhejiang [J]. *Journal of Fisheries of China*, 8(3): 203–209.]
- 田荣湘, 翁焕新. 2005. 赤潮灾害与大气尘埃铁输送的关系 [J]. 自然灾害学报, 14(3): 38–43. [Tian R X, Weng

- H X. 2005. Relationship between harmful algal bloom and transport of iron in atmospheric dust [J]. *Journal of Natural Disasters*, 14(3): 38–43.]
- 王自发, 庞成明, 朱江, 等. 2008. 大气环境数值模拟研究新进展 [J]. *大气科学*, 32(4): 987–995. [Wang Z F, Pang C M, Zhu J, et al. 2008. IAP progress in atmospheric environment modeling research [J]. *Chinese Journal of Atmospheric Sciences*, 32(4): 987–995.]
- 翁焕新, 孙向卫, 陈静峰, 等. 2006. 铁和磷对原甲藻和隐藻暴发性增殖的限制与协同影响 [J]. *自然科学发展*, 16(6): 705–711. [Weng H X, Sun X W, Chen J F, et al. 2006. Limiting and synergistic effects of iron and phosphorus on fulminant proliferation of *Protodinoflagellates* and *Cryptolgae* [J]. *Progress in Natural Science*, 16(6): 705–711.]
- 翁焕新, 田荣湘, 季仲强, 等. 2010. 冬季风输送大气颗粒物与东海赤潮的潜在关系 [J]. *科学通报*, 55(33): 3226–3235. [Weng H X, Tian R X, Ji Z Q, et al. 2010. Potential relationships between atmospheric particulate matter transported by monsoons and red tides in the East China Sea [J]. *Chinese Science Bulletin*, 55(33): 3226–3235.]
- 伍荣生. 1999. 现代天气学原理 [M]. 北京: 高等教育出版社. [Wu R S. 1999. Modern synoptic principles [M]. Beijing: Higher Education Press.]
- 许建平, 曹欣中, 潘玉球. 1983. 浙江近海存在沿岸上升流的证据 [J]. *海洋湖沼通报*, (4): 17–25. [Xu J P, Cao X Z, Pan Y Q. 1983. Evidence for the coastal upwelling off Zhejiang [J]. *Transactions of Oceanology and Limnology*, (4): 17–25.]
- 张善发, 王茜, 关淳雅, 等. 2020. 2001—2017年中国近海水域赤潮发生规律及其影响因素 [J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 56(6): 1129–1140. [Zhang S F, Wang Q, Guan C Y, et al. 2020. Study on the occurrence law of red tide and its influencing factors in the offshore waters of China from 2001 to 2017 [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 56(6): 1129–1140.]
- 周名江, 朱明远. 2006. “我国近海有害赤潮发生的生态学、海洋学机制及预测防治”研究进展 [J]. *地球科学进展*, 21(7): 673–679, 764–765. [Zhou M J, Zhu M Y. 2006. Progress of the project “ecology and oceanography of harmful algal blooms in China” [J]. *Advances in Earth Science*, 21(7): 673–679, 764–765.]
- 朱逊驰. 2018. 中国近岸到陆架区典型水体中溶解铁的生物地球化学过程 [D]. 上海: 华东师范大学. [Zhu X C. 2018. Biogeochemical processes of dissolved iron in typical waters in the nearshore to continental shelf area of China [D]. Shanghai: East China Normal University.]
- Abram N J, Gagan M K, McCulloch M T, et al. 2003. Coral reef death during the 1997 Indian ocean dipole linked to Indonesian wildfires [J]. *Science*, 301(5635): 952–955.
- Aguilar-Isla A M, Wu J F, Remer R, et al. 2010. Dissolution of aerosol-derived iron in seawater: leach solution chemistry, aerosol type, and colloidal iron fraction [J]. *Marine Chemistry*, 120(1/2/3/4): 25–33.
- Arrigo K R. 2005. Marine microorganisms and global nutrient cycles [J]. *Nature*, 437(7057): 349–355.
- Baker A R, Jickells T D. 2006. Mineral particle size as a control on aerosol iron solubility [J]. *Geophysical Research Letters*, 33(17): L17608. DOI: 10.1029/2006GL026557.
- Bergquist B A, Boyle E A. 2006. Iron isotopes in the Amazon River system: weathering and transport signatures [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 248(1/2): 54–68.
- Boyd P W, Watson A J, Law C S, et al. 2000. A mesoscale phytoplankton bloom in the polar Southern Ocean stimulated by iron fertilization [J]. *Nature*, 407(6805): 695–702.
- Chen Y, Siebert R L. 2004. Seasonal and spatial distributions and dry deposition fluxes of atmospheric total and labile iron over the tropical and subtropical North Atlantic Ocean [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 109(D9): D09305. DOI: 10.1029/2003JD003958.
- Coale K H, Johnson K S, Fitzwater S E, et al. 1996. A massive phytoplankton bloom induced by an ecosystem-scale iron fertilization experiment in the equatorial Pacific Ocean [J]. *Nature*, 383: 495–501.
- Cwiertny D M, Baltrusaitis J, Hunter G J, et al. 2008. Characterization and acid-mobilization study of iron-containing mineral dust source materials [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 113, D05202. DOI: 10.1029/2007jd009332.
- Elsner M, Schwarzenbach R P, Haderlein S B. 2004. Reactivity of Fe(II)-bearing minerals toward reductive transformation of organic contaminants [J]. *Environmental Science & Technology*, 38(3): 799–807.
- Faust B C, Hoigné J. 1990. Photolysis of Fe(III)-hydroxy

- complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain [J]. *Atmospheric Environment Part A General Topics*, 24(1): 79–89.
- Fung I Y, Meyn S K, Tegen I, et al. 2000. Iron supply and demand in the upper ocean [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 14(1): 281–295.
- Gao S, Hegg D A, Hobbs P V, et al. 2003. Water-soluble organic components in aerosols associated with savanna fires in southern Africa: identification, evolution, and distribution [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108(D13). DOI: 10.1029/2002jd002324.
- Graham B, Mayol-Bracero O L, Guyon P, et al. 2002. Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia 1. characterization by NMR and GC-MS [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107(D20): 8047. DOI: 10.1029/2001JD000336.
- Hofstetter T B, Schwarzenbach R P, Haderlein S B. 2003. Reactivity of Fe(II) species associated with clay minerals [J]. *Environmental Science & Technology*, 37(3): 519–528.
- Hsu S C, Gong G C, Shiah F K, et al. 2014. Sources, solubility, and acid processing of aerosol iron and phosphorous over the South China Sea: East Asian dust and pollution outflows vs. Southeast Asian biomass burning [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(15): 21433–21472.
- Ito A, Shi Z. 2016. Delivery of anthropogenic bioavailable iron from mineral dust and combustion aerosols to the ocean [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(1): 85–99.
- Jickells T D, An Z S, Andersen K K, et al. 2005. Global iron connections between desert dust, ocean biogeochemistry, and climate [J]. *Science*, 308(5718): 67–71.
- Jing Z. 1994. Atmospheric wet deposition of nutrient elements: correlation with harmful biological blooms in northwest Pacific Coastal Zones [J]. *AMBIO*, 23(8): 464–468.
- Kundu S, Kawamura K, Lee M, et al. 2010. Comparison of Amazonian biomass burning and East Asian marine aerosols: bulk organics, diacids and related compounds, water-soluble inorganic ions, stable carbon and nitrogen isotope ratios [J]. *Low Temperature Science*, 68: 89–100.
- Laskin A, Gaspar D J, Wang W H, et al. 2003. Reactions at interfaces as a source of sulfate formation in sea-salt particles [J]. *Science*, 301(5631): 340–344.
- Li W J, Xu L, Liu X H, et al. 2017. Air pollution-aerosol interactions produce more bioavailable iron for ocean ecosystems [J]. *Science Advances*, 3(3): e1601749. DOI: 10.1126/sciadv.1601749.
- Liu Z Q, Gan J P. 2014. Modeling study of variable upwelling circulation in the East China Sea: response to a coastal promontory [J]. *Journal of Physical Oceanography*, 44(4): 1078–1094.
- Ma C J, Tohno S, Kasahara M. 2005. A case study of the size-resolved individual particles collected at a ground-based site on the west coast of Japan during an Asian dust storm event [J]. *Atmospheric Environment*, 39(4): 739–747.
- MacKey K R M, Kavanaugh M T, Wang F J, et al. 2017. Atmospheric and fluvial nutrients fuel algal blooms in the East China Sea [J]. *Frontiers in Marine Science*, 4: 2. DOI: 10.3389/fmars.2017.00002.
- Mahowald N M, Kloster S, Engelstaedter S, et al. 2010. Observed 20th century desert dust variability: impact on climate and biogeochemistry [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(22): 10875–10893.
- Martin J H, Coale K H, Johnson K S, et al. 1994. Testing the iron hypothesis in ecosystems of the equatorial Pacific Ocean [J]. *Nature*, 371(6493): 123–129.
- Martin J H, Fitzwater S E, Gordon R M. 1990. Iron deficiency limits phytoplankton growth in Antarctic waters [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 4(1): 5–12.
- Martin J H, Fitzwater S E. 1988. Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic [J]. *Nature*, 331: 341–343.
- Meng X, Chen Y, Wang B, et al. 2016. Responses of phytoplankton community to the input of different aerosols in the East China Sea [J]. *Geophysical Research Letters*, 43(13): 7081–7088.
- Meskhidze N. 2003. Iron mobilization in mineral dust: can anthropogenic SO₂ emissions affect ocean productivity? [J]. *Geophysical Research Letters*, 30(21): 2085. DOI: 10.1029/2003GL018035.
- Muezzinoglu A, Cizmecioglu S C. 2006. Deposition of heavy metals in a Mediterranean climate area [J]. *Atmospheric Research*, 81(1): 1–16.
- Oakes M, Ingall E D, Lai B, et al. 2012. Iron solubility related to particle sulfur content in source emission and ambient fine particles [J]. *Environmental Science & Technology*, 46(12): 6637–6644.

- Paerl H W. 1997. Coastal eutrophication and harmful algal blooms: importance of atmospheric deposition and groundwater as “new” nitrogen and other nutrient sources [J]. *Limnology and Oceanography*, 42(5part2): 1154–1165.
- Poulton S W. 2002. The low-temperature geochemical cycle of iron: from continental fluxes to marine sediment deposition [J]. *American Journal of Science*, 302(9): 774–805.
- Rueter J G, Hutchins D A, Smith R W, et al. 1992. Iron nutrition of *Trichodesmium* [M]// Marine Pelagic Cyanobacteria: *Trichodesmium* and other Diazotrophs. Dordrecht: Springer Netherlands: 289–306.
- Schroth A W, Crusius J, Sholkovitz E R, et al. 2009. Iron solubility driven by speciation in dust sources to the ocean [J]. *Nature Geoscience*, 2: 337–340.
- Shi Z B, Krom M D, Jickells T D, et al. 2012. Impacts on iron solubility in the mineral dust by processes in the source region and the atmosphere: a review [J]. *Aeolian Research*, 5: 21–42.
- Stockwell W R. 1989. Chemistry of the natural atmosphere [J]. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 70(25): 661.
- Stolpe B, Hassellöv M. 2007. Changes in size distribution of fresh water nanoscale colloidal matter and associated elements on mixing with seawater [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(13): 3292–3301.
- Su H, Yang R J, Zhang A B, et al. 2015. Dissolved iron distribution and organic complexation in the coastal waters of the East China Sea [J]. *Marine Chemistry*, 173: 208–221.
- Summers D P. 2005. Ammonia formation by the reduction of nitrite/nitrate by FeS: ammonia formation under acidic conditions [J]. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 35: 299–312.
- Tian R X, An J L. 2013. Relationship between aerosol transport routes and red tide occurrences in the East China Sea [J]. *Environmental Earth Sciences*, 69: 1499–1508.
- Tian R X, Chen J F, Sun X W, et al. 2018. Algae explosive growth mechanism enabling weather-like forecast of harmful algal blooms [J]. *Scientific Reports*, 8: 9923. DOI: 10.1038/s41598-018-28104-7.
- Tian R X, Lin Q, Li D W, et al. 2020. Atmospheric transport of nutrients during a harmful algal bloom event [J]. *Regional Studies in Marine Science*, 34: 101007. DOI: 10.1016/j.rsma.2019.101007.
- Walsh J J, Steidinger K A. 2001. Saharan dust and Florida red tides: the cyanophyte connection [J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 106(C6): 11597–11612.
- Walsh J J. 1996. Nitrogen fixation within a tropical upwelling ecosystem: evidence for a Redfield budget of carbon/nitrogen cycling by the total phytoplankton community [J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 101(C9): 20607–20616.
- Yang T J, Chen Y, Zhou S Q, et al. 2020. Solubilities and deposition fluxes of atmospheric Fe and Cu over the northwest Pacific and its marginal seas [J]. *Atmospheric Environment*, 239: 117763. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2020.117763.
- Zhang D Z. 2004. Size change of Asian dust particles caused by sea salt interaction: measurements in southwestern Japan [J]. *Geophysical Research Letters*, 31(15): L15102. DOI: 10.1029/2004GL020087.