

渤海海峡冬季表层海水中溶解无机碳分布特征分析

张乃星^{1,2}, 吴凤丛^{1,2}, 任荣珠^{1,2}, 宋金明³, 林 森^{1,2}, 孙 滨^{1,2}, 王建勇^{1,2},
侯继灵^{1,2}, 于 洋^{1,2}

(1. 山东省海洋生态环境与防灾减灾重点实验室, 山东 青岛 266033; 2. 国家海洋局北海预报中心, 山东 青岛 266033; 3. 中国科学院 海洋研究所, 山东 青岛 266071)

摘要: 根据 2010 年 2 月—2010 年 3 月的调查数据, 探讨了冬季渤海海峡及其附近表层海水中溶解无机碳体系的分布特征。结果表明: 表层水体中 TA、DIC 和 HCO_3^- 的浓度分布总体上呈现出海峡西南部高东北部低的分布趋势。西南部出现的高值区, 与该区域靠近莱州湾, 受莱州湾水体污染影响有关。调查海域 TA 与表层水的温度相关性明显, pH 与叶绿素的相关性较高。水温和 Chl-a 浓度是影响水体中无机碳体系分布变化的重要因素。其中, 水温对 HCO_3^- 的影响要明显强于 DIC。海峡南北两侧水体交换的差异, 是导致海峡南部东西两端无机碳体系各参数监测数值的差异明显大于海峡北部的主要原因。

关键词: 溶解无机碳; 空间分布特征; 影响因素; 渤海海峡表层水

中图分类号: P593 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2012)02-0056-06

海洋是自然界中最大的碳库, 其总体是大气二氧化碳的汇^[1-3]。在 IGBP、JGOFS 等国际科研计划中, 对 DIC、总碱度(TA)、pH 以及 $p(\text{CO}_2)$ 等均已取得了一定的研究成果。据研究, 海水中无机碳体系微小的变化, 便可对全球气候产生明显的变化, 同时, 海水中溶解的 CO_2 也是海洋中自养生物合成有机物质的碳素来源^[4-6]。因此, 了解海洋对大气 CO_2 的吸收、贮存和转移能力具有重要意义。 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 CO_2 和 H_2CO_3 是组成海水中溶解无机碳(DIC)的主要成分, 其中以 HCO_3^- 为主, 可占 90%左右, CO_3^{2-} 次之, 为 9%左右, 其余是溶解 CO_2 和 H_2CO_3 ^[7], 它们之间通过一系列热力学平衡构成所谓的 CO_2 体系。

渤海海峡作为渤海和黄海的水体交换通道, 水团相互作用剧烈, 海流活动频繁, 海峡南北两面紧邻工农业发达的大连、烟台等经济区, 海洋生态环境受人为活动影响显著, 导致研究海域 CO_2 体系各参数的区域性复杂变化。但是, 到目前为止, 极少见有关渤海海峡海域溶解无机碳专门的研究报道。作者根据 2010 年 2 月~2010 年 3 月在渤海海峡调查获得的温度、盐度、叶绿素 a(Chl-a)、DIC、pH 值和 TA 等数据, 对该海域的表层溶解无机碳进行了研究分析。

1 材料与方 法

2010 年 2 月—2010 年 3 月随“向阳红 08”号科学考察船对渤海海峡进行了调查, 本次调查共布设 3 个断面, 39 个站位, 自东向西依次标记为 H、Z 和 B 断面, 每个断面上站位的设置示于图 1。

调查项目包括温度、盐度、叶绿素 a(Chl a)、pH 和 TA。水样用与 CTD 捆绑的采水器采集, 其中 pH 和总碱度(TA)采用瓶盖内衬橡胶和 TeFlon 垫的 60 mL 螺旋口玻璃瓶盛装。水样采集后经 Whatman GF/F 滤膜过滤, 并将滤膜冷冻保存带回陆地实验室用于叶绿素 a(Chl-a)分析。现场对 pH 和 TA 进行测定。采用 NBS 标度对 pH 计进行标定, Gran 滴定法对 TA 进行测定。

大量的研究表明, 当海水的 CO_2 体系处于平衡时, 此时如果海水的温度、盐度和压力已经测定, 那么海水的 pH、TA、DIC、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 和 $p(\text{CO}_2)$

收稿日期: 2010-12-21, 修回日期: 2011-01-21

基金项目: 国家海洋局海洋生态环境科学与工程重点实验室开放基金项目(MESE-2008-07); 中国科学院海洋生态与环境科学重点实验室基金项目(KLMEES201003); 国家海洋局青年海洋科学基金项目(2010503); 国家海洋局北海分局海洋科技立项项目(2010A01); 浅海试验场区建设方案设计与运行保障(200905024-2)

作者简介: 张乃星(1980-), 男, 博士, 主要研究方向为海洋环境化学, E-mail: zhangnaix@mails.gucas.ac.cn

6 个参数中只要测定其中 2 个就可以求出其余 4 个参数。由于 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 和 $p(\text{CO}_2)$ 难于直接测定, 因此本研究中采用了测定 pH 和 TA 来计算获得海水无机碳浓度的方法^[8]。

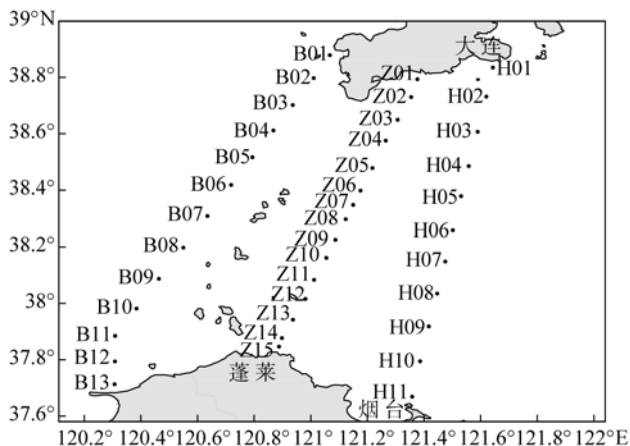


图 1 2010 年 2 月渤海海峡采样站位
Fig. 1 Sample stations in Bohai Strait

$$\text{DIC} = \text{CA} \frac{a_{\text{H}^+} + K_2' + a_{\text{H}^+}^2 / K_1'}{a_{\text{H}^+} + 2K_2'} ; \quad p(\text{CO}_2) =$$

$$[\text{CO}_{2(\text{T})}] / \alpha = \text{CA} \frac{a_{\text{H}^+}^2}{K_1' \alpha (a_{\text{H}^+} + 2K_2')}$$

$$\text{CA} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] = \text{TA} - c_{\text{TB}} \frac{K_B'}{a_{\text{H}^+} + K_B'} ;$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \text{CA} \frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}^+} + 2K_2'}$$

式中, CA 为碳酸盐碱度, K_1' 、 K_2' 为碳酸的第一、二级解离常数, K_B' 为硼酸的解离常数, α 为海水中 CO_2 的溶解度系数, c_{TB} 为海水中的总硼酸浓度, 与盐度有如下关系 $c_{\text{TB}} = 0.000427(S/35) \text{ mol/L}$ ^[9], S 为盐度, a_{H^+} 近似为海水中 H^+ 浓度。

2 结果与讨论

2.1 表层海水中溶解无机碳体系及相关参数的空间分布特征

2.1.1 pH 和 TA

pH 是海洋化学研究的重要参数之一, 其影响并决定着海洋中多种元素的存在形态及其反应过程。已有研究表明, 海水中的无机碳体系各组分的形态和含量很大程度上由 pH 所决定, 其可以作为表征水体无机碳体系的重要参数。另一方面, 海水中的无机

碳平衡体系又反过来影响并控制着 pH。因此, 测定并分析海水 pH 的变化对研究海水无机碳体系各组分的迁移转化及海水理化性质的影响具有重要意义^[10-11]。

本次调查中, 表层海水 pH 等值线表现出调查海域中南部低两边高的对称分布趋势(图 2a)。其中调查海域东部 pH 的变化梯度较西部明显, 渤海海峡中南部有一 pH 的低值区。调查海域北部 pH 变化较平缓, 其呈条带状东西分布。调查海域 pH 的变化范围为 8.08~8.22, 平均值为 8.15; 最低点出现在海峡中南部的 Z13 站, 最高值出现在东南部的 H09 站。

海水含有相当数量的 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 H_2BO_3^- 、 H_2PO_4^- 和 $\text{SiO}(\text{OH})_3$ 等弱酸阴离子, 它们都是氢离子的接受体。这些氢离子接受体的浓度总和在海洋学上称为总碱度(TA)。在一般海水中含量足以影响碱度的弱酸阴离子只有前三项, 其他项的含量都很低, 可以忽略。TA 和 pH 值一样, 也是表征海水 CO_2 体系的参数之一。

调查海域表层海水中 TA 的分布呈现出由西南向东北逐渐递减的分布趋势(图 2b)。TA 的变化范围为 2166~2374 $\mu\text{mol/kg}$, 平均值为 2285 $\mu\text{mol/kg}$ 。最高值出现在 B10 站, 最低值出现在 Z09 站。

2.1.2 表层 DIC 的组成与含量

海水中溶解无机碳体系 DIC, 包括 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 和总溶解 CO_2 , 其与海水的理化性质及生态环境密切相关。

研究区域表层 DIC 和 HCO_3^- 的浓度等值线分布特征总体上与 TA 的分布较相近(图 3a、图 3b), 均呈现出调查海域西南部高东北部低的分布趋势。这主要是因为在海水中, DIC 及 TA 主要以 HCO_3^- 的形式存在, HCO_3^- 约占 DIC 的 85% 以上^[7]。从图 3a、3b 中可以看出, DIC、 HCO_3^- 中的高值点及低值点的站点与 TA 的基本一致。DIC 的浓度范围在 2054~2251 $\mu\text{mol/kg}$, 平均值为 2158 $\mu\text{mol/kg}$; HCO_3^- 的浓度范围在 1934~2129 $\mu\text{mol/kg}$, 平均值为 2038 $\mu\text{mol/kg}$ 。

CO_3^{2-} 是海水中另一仅次于 HCO_3^- 的溶解无机碳组成成分, 约占总溶解无机碳的 9% 左右。从图 3c 中可以看出, CO_3^{2-} 呈现出海峡中南部 CO_3^{2-} 浓度较低, 两边浓度较高的分布特征, 其中调查海域东部浓度明显高于西部, 浓度变化范围为 83~115 $\mu\text{mol/kg}$, 平均值为 98 $\mu\text{mol/kg}$, 其中最高值出现在东南部的 H08 和 H09 站, 最低值出现在 Z09 站。

海水中的 DIC 除了 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 外, 其余为溶

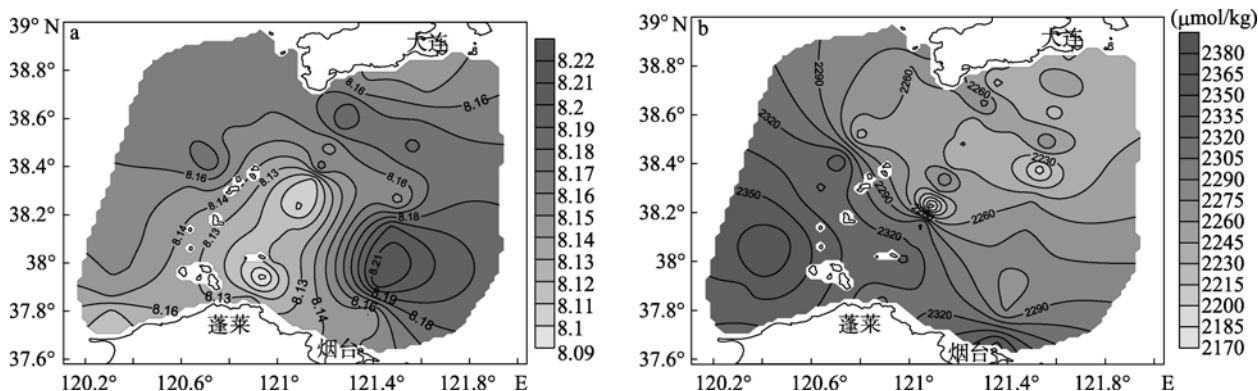


图 2 表层 pH (a)和 TA(b)等值线的分布

Fig. 2 The distributions of pH(a) and TA(b) concentration isolines in surface water

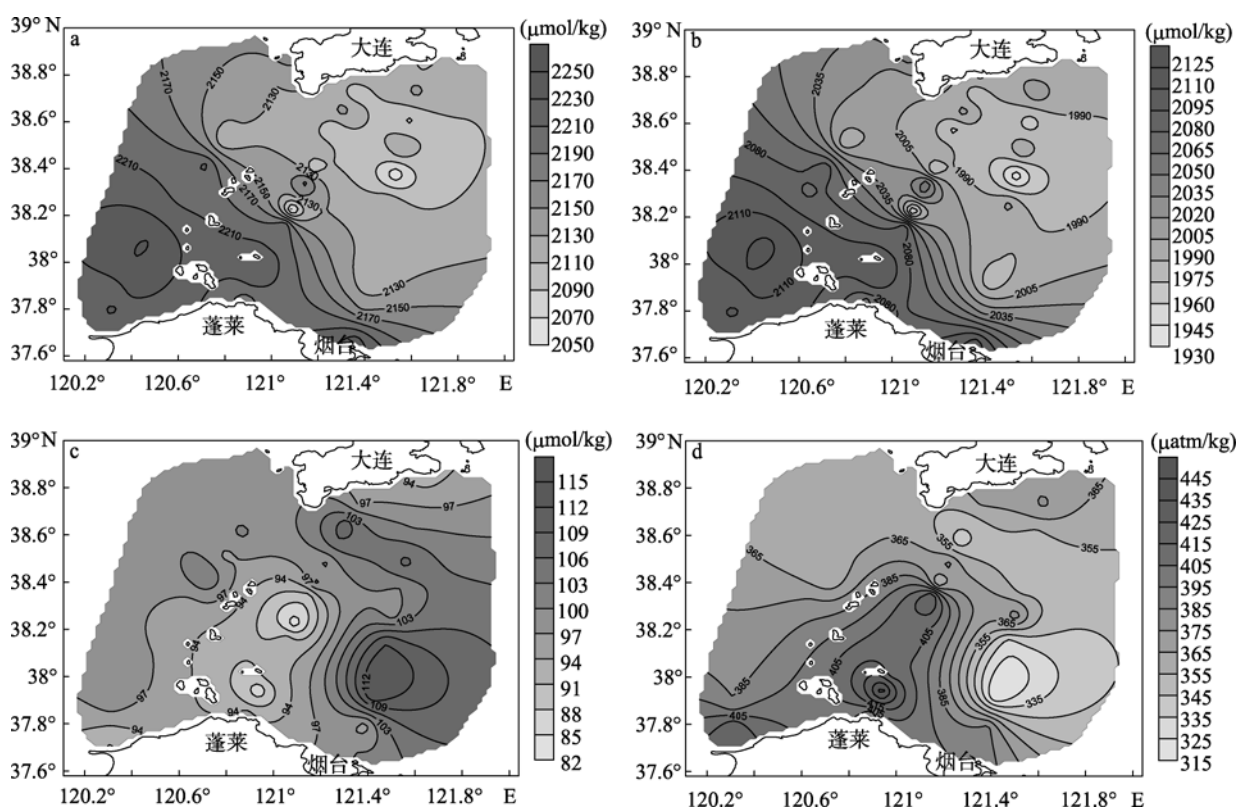


图 3 表层 DIC(a)、 HCO_3^- (b)、 CO_3^{2-} (c)和 $p(\text{CO}_2)$ (d)浓度等值线的分布

Fig. 3 The distributions of DIC(a), HCO_3^- (b), CO_3^{2-} (c) and $p(\text{CO}_2)$ (d) concentration isolines in surface water

解 CO_2 和 H_2CO_3 , 二者约占 DIC 的 1%。由于 H_2CO_3 的含量很低, 常将其与 CO_2 合并称为总溶解二氧化碳(本文以 $p(\text{CO}_2)$)表示。调查海域 $p(\text{CO}_2)$ 的分布呈现出与 CO_3^{2-} 相反的分佈趋势(图 3d)。高值区出现在渤海海峡的中南部, 低值区出现在调查海域的东部。 $p(\text{CO}_2)$ 变化范围在 315~451 μatm , 平均值为 378 μatm , 最低值出现在 H09 站。H09 站出现的低值区, 可能

与该调查区域水质比较清澈, 光照充足, 浮游植物新陈代谢活动较强, 从而消耗了较多的 CO_2 所致。

2.2 影响因素分析

海水中溶解无机碳体系各参数的量值及其时空变化特征受水温、盐度、pH、生物活动以及海-气界面交换作用等诸多因素的影响。由于渤海海峡属于陆架海区, 海峡上岛屿众多, 水文、生物等因素复杂

多变,同时陆地径流也会对海峡水体产生一定的影响,从而导致渤海海峡水体中的溶解无机碳体系分布变化极其复杂。

Abril 等^[12]对 Scheldt 河口的调查发现,浮游植物在进行光合作用吸收 NO_3^- 的同时,会释放出等量的 OH^- ,从而使得水体的 pH 值和碱度增加;而对 NH_4^+ 的吸收,则会释放等量的 H^+ ,从而使得 pH 值和碱度降低。对本次调查海域的 pH 和 TA 与 Chl-a 做相关性分析发现(表 1),二者均与 Chl-a 有一定相关性。其中 pH 与叶绿素的相关性较高($r=0.693, P < 0.01, n=39$),这在一定程度上说明调查期间该海域水体中的浮游植物对 pH 的空间变化影响显著。

高学鲁等^[13]对长江口及杭州湾邻近海域表层海水的研究发现,TA 与水温 and 盐度有密切关系,其调查认为,这主要是由于在长江口海域,存在多种水团的交互,不同水团之间的相互作用是影响 TA 分布变化的主要原因。本次调查中,对 TA 与水温、盐度做相关性分析发现,TA 仅与表层水的温度呈较明显的负相关关系($r=-0.625, P < 0.01, n=39$),而与盐度则无明显相关性(表 1)。这主要是由于在渤海海峡,交互作用的渤海水体与黄海水体之间的温度差异较大,而盐度差异则非常微小,导致此次调查中 TA 与盐度无明显相关性。

在调查海域的西南部出现 DIC 的高值区,可能与该区域靠近莱州湾,受莱州湾水体污染影响所致。据 2010 年国家海洋局北海分局发布的《2009 年渤海海洋环境公报》显示,莱州湾水体富营养化在渤海三大湾中最为严重,陆源污染和海洋资源开发活动是其主要影响因素。该地带的城镇沿岸工业和生活污水排放量较大,大量的陆源物质进入海洋最终分解为无机碳。另外,莱州湾内的养殖区也相对比较密集,

调查海域西南部靠近莱州金城养殖区,养殖废水的排放也会导致大量的有机质入海后最终分解成无机碳酸盐等物质,从而导致该海区海水中 DIC 浓度的升高^[14]。蒋东辉和张志欣等^[15-16]调查发现,莱州湾近岸海水与外海海水之间的交换能力明显弱于其他海区,水体的流通不畅,也造成了该海域 DIC 浓度高于其他海域。

对本次调查中的无机碳体系各参数与盐度、水温和 Chl-a 做 Pearson 相关性分析发现(表 1),盐度与无机碳体系各参数的相关性最不明显,而水温和 Chl-a 与无机碳体系各参数的相关性较高,说明水温和 Chl-a 浓度是影响水体中无机碳体系分布变化的重要因素。这也可以从水温和 Chl-a 的分布趋势图中可以看出(图 4)。其中,水温对 HCO_3^- 的影响要明显强于 DIC。叶绿素与水体的 TA 相关系数较低,而与 pH 和 DIC 及其它无机碳参数呈明显的负相关关系。这与 Ferial 等^[17]的调查结果相一致。Ferial 等通过在大西洋的研究发现,浮游植物活动对 TA 的分布变化无明显影响,而对 DIC 及其组分则影响明显。这主要是由于浮游植物光和作用对水体中溶解无机碳的吸收所致。从表 1 中可以看出, DIC 与温度呈现出比较明显的负相关关系。与温度成负相关,其主要的原因是随着海水温度的升高,生物活动会逐渐加强,它们的光合作用也会随之消耗大量的无机碳而导致 DIC 浓度的降低。

调查海域溶解无机碳体系各参数的分布呈现出海峡北部东西向浓度分布较均匀,而南部东西向的浓度分布则变化明显的趋势。这主要是因为溶解无机碳的分布变化除了受到生物、化学等因素的影响外,水文条件也是影响其分布的重要原因^[18]。调查发现,在渤海海峡北部存在的老铁山水道,水深为

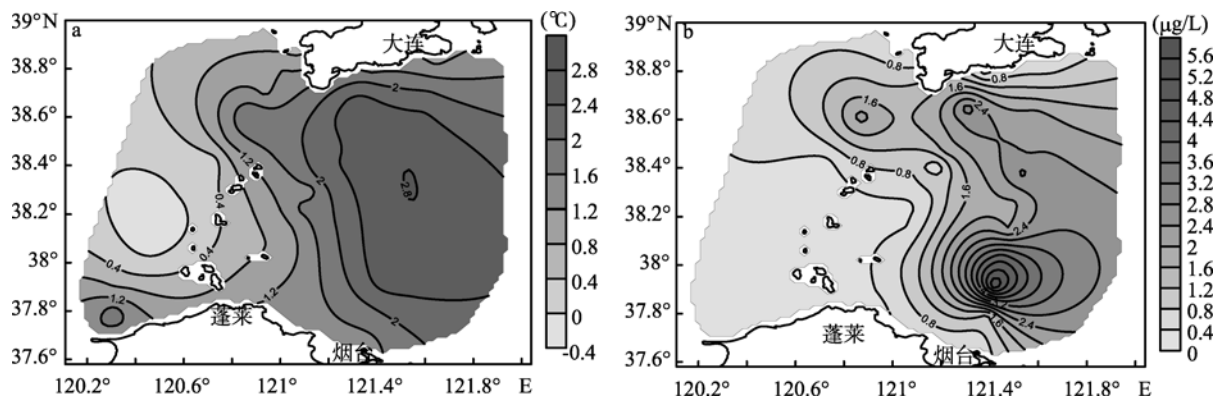


图 4 表层水温(a)和 Chl-a(b)浓度等值线的分布

Fig. 4 The distributions of temperature (a) and Chl-a (b) concentration isolines in surface water

表 1 无机碳各参数与盐度、水温和叶绿素的相关性统计

Tab. 1 The correlation coefficients between related parameters of CO₂ system, salinity, temperature and chlorophyll

项目	pH	TA	DIC	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	p(CO ₂)
盐度	0.226	-0.172	-0.227	-0.247	0.268	-0.253
水温	0.379*	-0.625**	-0.704**	-0.727**	0.450**	-0.422**
叶绿素	0.693**	-0.384*	-0.537**	-0.594**	0.737**	-0.681**

注: *. $P < 0.05$; **. $P < 0.01$

60 ~ 80 m, 水流较急, 渤海 89% 的水体交换通量发生在该水道; 而南部的长山水道和登州水道则水深较浅, 仅为 20 ~ 30 m, 水体流速较慢, 且南部存在众多岛屿, 也在一定程度上阻碍了渤海之间的水体交换^[19]。因此, 海峡南北水体交换的巨大差异, 导致了海峡南部东西两端无机碳体系各参数监测数值的差异明显大于海峡北部。

3 结论

通过对 2010 年 2 月-2010 年 3 月份渤海海峡表层水无机碳的研究, 可以得出以下几点结论:

(1) 表层 TA、DIC 和 HCO₃⁻ 的浓度等值线分布特征总体上呈现出渤海海峡西南部高东北部低的分布趋势。(2) TA 与表层水的温度相关性明显, 主要是受渤海水体与黄海水体的交互作用影响。(3) 水温和 Chl-a 浓度是影响水体中无机碳体系分布变化的重要因素。其中, 水温对 HCO₃⁻ 的影响要明显强于 DIC。(4) 调查海域溶解无机碳体系各参数的分布呈现出海峡北部东西向浓度分布较均匀, 而南部东西向的浓度分布则差异较大的现象。海峡南北水体交换的巨大差异, 是导致海峡南部东西两端无机碳体系各参数监测数值的差异明显大于海峡北部的主要原因。

参考文献:

[1] Petit J R, Jouzel J, Raynaud D, et al. Climate and atmospheric history of the past 420000 years from the Vostok ice core Antarctica[J]. Nature, 1999, 399: 429-436.

[2] Subine C L, Feely R A, Cruber N, et al. The oceanic sink for anthropogenic CO₂[J]. Science, 2004, 305: 367-371.

[3] Cai W J, Dai M H. Comment on "Enhanced open ocean storage of CO₂ from shelf sea pumping"[J]. Science, 2004, 306: 1-477c.

[4] Borgne R L, Feely R A, Mackey D J. Carbon fluxes in

the equatorial Pacific: a synthesis of the JGOFS programme[J]. Deep Sea Research II, 2002, 49: 2425-2442.

[5] Susan M N, Sergio A S W, Manuel T L. Effects of elevated carbon dioxide and nitrogen fertilization on nitrate reductase activity in sweetgum and loblolly pine trees in two temperate forests[J]. Plant Soil, 2009, 314: 197-210.

[6] Rodrigo T, Patricio A. Strong CO₂ outgassing from high nutrient low chlorophyll coastal waters off central Chile (30°S): The role of dissolved iron[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2009, 83:126-132.

[7] 宋金明, 李学刚, 李宁, 等. 一种海水中溶解无机碳的准确简易测定方法[J]. 分析化学, 2004, 32(12): 1689-1692.

[8] Mehrbach C, Culbertson C H, Hawley J E, et al. Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure [J]. Limnol Oceanogr, 1973, 18(6): 897-907.

[9] Millero F J, Degler E A, O'sullivan D W, et al. The carbon dioxide system in the Arabian Sea [J]. Deep-Sea Research II, 1998, 45: 2225-2252.

[10] Menéndez M, Martínez M, Comín F A. A comparative study of the effect of pH and inorganic carbon resources on the photosynthesis of three floating macroalgae species of a Mediterranean coastal lagoon[J]. Journal of Experimental Marine Biology and Ecology, 2001, 256:123-136.

[11] Rós A F, Pérez F F, Álvarez M. Seasonal sea-surface carbon dioxide in the Azores area[J]. Marine Chemistry, 2005, 96: 35-51.

[12] Abril G, Frankignoulle M. Nitrogen-alkalinity interaction in the highly polluted Scheldt basin (Belgium) [J]. Water Research, 2001, 35: 844-850.

[13] 高学鲁, 宋金明, 李学刚, 等. 长江口及杭州湾邻近

- 海域夏季表层海水中的溶解无机碳[J]. 海洋科学, 2008, 32(4): 61-67.
- [14] 张正斌, 张闯, 刘莲生, 等. 黄海春季表面海水溶解无机碳的分层研究[J]. 海洋科学, 2008, 32(11): 36-43
- [15] 蒋东辉, 高抒, 程鹏. 渤海海峡沉积物运输的数值模拟[J]. 海洋与湖沼, 2002, 33(5): 553-561.
- [16] 张志欣, 乔方利, 郭景松, 等. 渤海南部沿岸水运移及渤海海水体交换的季节变化[J]. 海洋科学进展, 2010, 28(2):142-148.
- [17] Ferial Louanchi, Diana P R P, Catherine J, et al. Dissolved inorganic carbon, alkalinity, nutrient and oxygen seasonal and interannual variations at the Antarctic Ocean JGOFS-KERFIX site[J]. Deep-Sea Research I, 2001, 48:1581-1603.
- [18] 宋金明. 中国近海生物地球化学[M]. 济南: 山东科技出版社, 2004. 1-591.
- [19] 袁柱瀚. 渤海海峡水交换的研究[D]. 1997. 青岛: 青岛海洋大学.

Distribution analysis of dissolved inorganic carbon in surface water around the Bohai Strait in Winter

ZHANG Nai-xing^{1,2}, WU Feng-cong^{1,2}, REN Rong-zhu^{1,2}, SONG Jin-ming³, LIN Sen^{1,2}, SUN Bin^{1,2}, WANG Jian-yong^{1,2}, HOU Ji-ling^{1,2}, YU Yang^{1,2}

(1. Shandong Provincial Key Laboratory of Marine Ecological Environment and Disaster Prevention and Mitigation, Qingdao 266033, China; 2. North China Sea Marine Forecasting Center of SOA, Qingdao 266033, China; 3. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China)

Received: Dec.,21,2010

Key words: Dissolved inorganic carbon; Spatial distribution; controlling factors; Surface layer of the Bohai Strait

Abstract: The Bohai Strait is an important area due to its unique geographic feature. It plays an important role in the water cycle between the Bohai and North Yellow Sea. The distribution of dissolved inorganic carbon system in the surface layer of the Bohai Strait is studied in February to March, 2010. The results show that the concentration of TA, DIC and HCO_3^- were higher in southwest while lower in northeast. There is a significant negative correlation between the concentration of TA and surface temperature. While the concentration of Chl-a shows a significant positive correlation with pH. The distribution of inorganic carbon system was impacted by the temperature and the concentration of Chl-a. The effect by the surface temperature to the HCO_3^- is stronger than the DIC. The difference of inorganic carbon system between west and east at the south area was more than the north area. The main controlling factor is the difference of water change between north and south of the Bohai Strait.

(本文编辑: 康亦兼)