

长江口邻近海域海水 pH 的季节变化及其影响因素*

石鑫^{1, 2, 3, 4} 宋金明^{1, 2, 3, 4} 李学刚^{1, 2, 3, 4} 袁华茂^{1, 2, 3, 4}
李 宁^{1, 2, 3, 4} 段丽琴^{1, 2, 3, 4}

(1. 中国科学院海洋研究所 中国科学院海洋生态与环境科学重点实验室 青岛 266071; 2. 中国科学院大学 北京 100049;
3. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室 海洋生态与环境科学功能实验室 青岛 266237; 4. 中国科学院海洋大科学
研究中心 青岛 266071)

摘要 基于对 2015—2016 年长江口邻近海域现场调查数据的分析, 探讨了其海水 pH 的季节变化和影响因素。结果表明: 长江口邻近海域四季 pH 在 7.76—8.32 之间, 其中夏季最高, 秋季最低; 夏季具有明显的分层现象, 冬季水体 pH 垂直分布相对均一。长江冲淡水对长江口邻近海域水体 pH 的影响是局域性的。浮游植物光合作用是影响春、夏、秋季海水 pH 区域分布的重要过程。春、冬季表层海水 pH 分布受海-气界面 CO₂ 交换的影响较大。温度、生物作用及长江冲淡水扩展是导致长江口邻近海域表层海水 pH 季节变化的主要因素。

关键词 pH; 季节变化; 影响因素; 长江口邻近海域

中图分类号 X55 **doi:** 10.11693/hyhz20190200037

pH 是表征海水酸碱性强弱的重要化学参数, 受物理、化学、生物、地质等多种过程共同影响; 同时, 海水 pH 变化对海洋生物乃至海洋生态系统具有重要影响(唐启升等, 2013)。如海水 pH 的降低——海洋酸化易诱导海洋有毒藻类暴发, 导致物种灭绝和食物链结构改变等生态后果(Mostofa *et al.*, 2016)。酸化引起的海水碳酸钙饱和度降低会影响钙质生物生长, 使得生物栖息地(如珊瑚礁)被破坏, 还会导致生物碳泵减弱, 缺氧层扩张(Hofmann *et al.*, 2009)。对于生产力水平远高于大洋的近岸海域, 其生态系统更易受到酸化的影响(唐启升等, 2013), 且酸化对生物的负面作用将直接影响近海渔业的发展(石莉等, 2011)。

长江口邻近海域是典型的高生产力陆架边缘海区(Song, 2010)。该区域受长江冲淡水、沿岸流(黄海沿岸流和浙闽沿岸流)及近岸黑潮分支等影响, 流系复杂(Qu *et al.*, 2015, 2018; Song *et al.*, 2018)。同时, 该

海域接受大量的陆源物质输入, 与人类生产生活关系密切(朱连磊等, 2012)。随流域人口密度增加及经济的快速发展, 该海域缺氧及富营养化程度加剧(石晓勇等, 2005; 周正熙等, 2016; 韦钦胜等, 2017), 海水 pH 往往伴随缺氧及富营养化同步变化。目前已有长江口附近海域表层海水 pH 存在长期下降趋势的报道(刘晓辉等, 2017), 相对于长时间尺度海水 pH 的变化如海洋酸化, pH 在短时间尺度内的变化(季节性酸化)更显著, 易产生较大的环境胁迫(翟惟东, 2018)。因此, 研究长江口邻近海域海水 pH 的季节变化特征具有重要意义。以往对长江口邻近海域海水 pH 季节变化特征及其控制因素分析的研究(隋永年, 1986)较少。本研究基于 2015—2016 年四个季节海水 pH、温度(*T*)、盐度(*S*)、溶解氧(DO)及叶绿素(*chl a*)的调查数据, 分析探讨了长江口邻近海域海水 pH 的分布、季节变化特征及其控制因素, 旨在加强对长江口邻近海域海水 pH 季节变化规律的认识。

* 国家重点研发计划, 2017YFA0603204 号; 中科院战略先导科技专项, XDA19060201 号, XDA23050501 号; 青岛海洋科学与技术国家实验室鳌山科技创新计划项目, 2016ASKJ14 号。石鑫, 硕士研究生, E-mail: shixin16@mails.ucas.ac.cn

通信作者: 宋金明, 博士生导师, 研究员, E-mail: jmsong@qdio.ac.cn

收稿日期: 2019-02-22, 收修改稿日期: 2019-07-03

1 材料与方法

分别于 2015 年 4 月(春季)、7 月(夏季)、11 月(秋季)及 2016 年 1 月(冬季)搭载“科学三号”科考船对长江口邻近海域进行现场调查, 采样范围为 28.5°—33.0°N、122.0°—124.0°E, 具体站位布设见图 1)。其中大面站共 43 个, 主要断面有 5 个, 本文选取 12250 与 Za 断面(图 1)数据分析长江口邻近海域 pH 的垂直分布特征。12250 断面位于 122.5°E, 纬度范围为 30°—32.5°N, 水深不超过 30m, 该断面受长江冲淡水及沿岸流影响显著(吴晓丹等, 2014), 其 pH 分布可代表长江口邻近海域近岸 pH 分布特征。Za 断面与海岸线垂直, 经纬度范围为 122.5°—123.5°E、29.3°—29.5°N, 该断面 pH 分布可体现近岸与远岸 pH 的垂直分布差异。

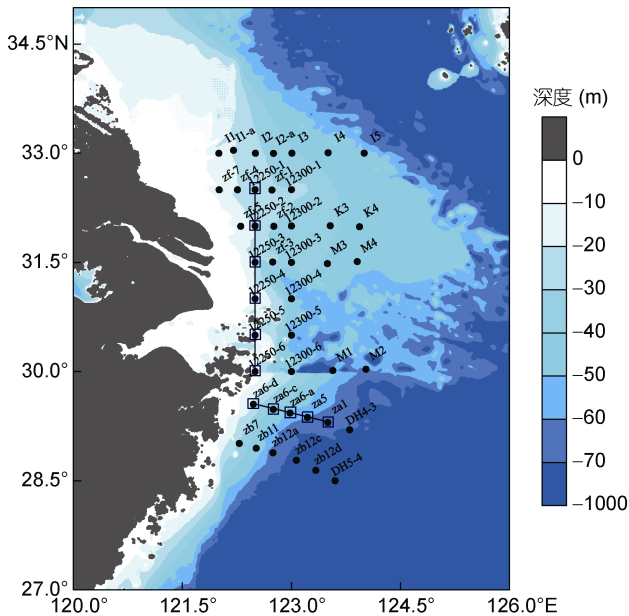


图 1 站位分布图
Fig.1 Sampling Stations

pH 样品于溶解氧采样完成后立即用 100mL 聚乙烯瓶进行采集, 水样装满后加饱和 HgCl_2 固定, 盖好瓶塞, 稳定至 25°C, 2 小时内测定。水体 pH 采用 Thermo Scientific ORION 5-star 型 pH 计进行现场测定, 同时记录测量温度, pH 标度为总氢离子标度, 测量电极经由三羟甲基氨基甲烷(Tris)(pH=8.089)和 2-氨基吡啶(pH=6.787)标准溶液校准, 测定精度可达 ± 0.005 pH。所测 pH 均按 Gieskes (1969)的方法校正至原位 pH ($\text{pH}_{\text{in situ}}$)。温度、盐度、深度、溶解氧及

叶绿素 *a* 数据由 seabird-SBE-911 plus CTD 测得。 $\sigma(\text{O}_2)$ 即溶解氧饱和度由所测溶解氧含量与现场温度、盐度下溶解氧的溶解度的比值计算而得, 其中现场温度、盐度下溶解氧的溶解度由 Weiss 气体溶解度公式计算 (Weiss, 1971; Millero, 2013)。

2 结果与分析

2.1 海水 pH 的季节变化

根据调查结果, 长江口邻近海域四季 pH 介于 7.76—8.32 之间, 表层海水 pH 平均值为 8.01 ± 0.14 , 底层均值为 7.93 ± 0.06 , 整体平均值为 7.97 ± 0.11 。表 1 列出了长江口邻近海域表层及底层海水四个季节的 pH 范围及均值。其中, 表层海水 pH 的季节变化特征刚好与 Zhai 等(2009)报道的长江口邻近海域表层海水 pCO_2 的季节变化特征相反。夏季表层海水 pH 明显高于其他季节, 其次为春、冬季节, 秋季最低。底层 pH 季节变化较小, 秋季明显较低, 其他季节无显著差异。夏季表层与底层 pH 差异最大, 高达 0.19; 冬季最小, 仅相差 0.01。

表 1 长江口邻近海域表、底层水体 pH
Tab.1 pH of the surface and bottom water in the area adjacent to the Changjiang River estuary

		春季	夏季	秋季	冬季
表层	范围	7.81—8.21	7.94—8.32	7.78—7.99	7.90—8.03
	均值	7.98 ± 0.13	8.17 ± 0.13	7.91 ± 0.06	7.98 ± 0.04
底层	范围	7.82—8.04	7.76—8.06	7.77—7.93	7.87—8.03
	均值	7.93 ± 0.07	7.96 ± 0.06	7.87 ± 0.04	7.97 ± 0.04

2.2 海水 pH 平面分布特征

受纬度差异、陆源输入以及生物活动的影响, 长江口邻近海域各季节表层及底层海水 pH 表现出明显的区域差异(图 2)。春季表层水体 pH 总体表现为东南高、西北低的带状分布特征, 29.5°N 以南远岸海域的 pH 较高, 可能与该区域春季水温回升快、浮游植物旺发有关(郝锵, 2010)。夏季表层海水 pH 呈块状分布, 在 29.5°N 的近岸及 31.0°N 以北区域均出现高值闭合区, 30.0°N 近岸存在 pH 低值区, 低值区可能是受长江冲淡水影响。秋季表层 pH 呈现中间低、南北两侧略高的分布模式。冬季表层水体 pH 空间整体分布相对均一, 仅近岸及北部区域 pH 稍低。底层海水各季节分布模式与表层类似, 但总体 pH 低于表层, 且季节变化幅度较小。

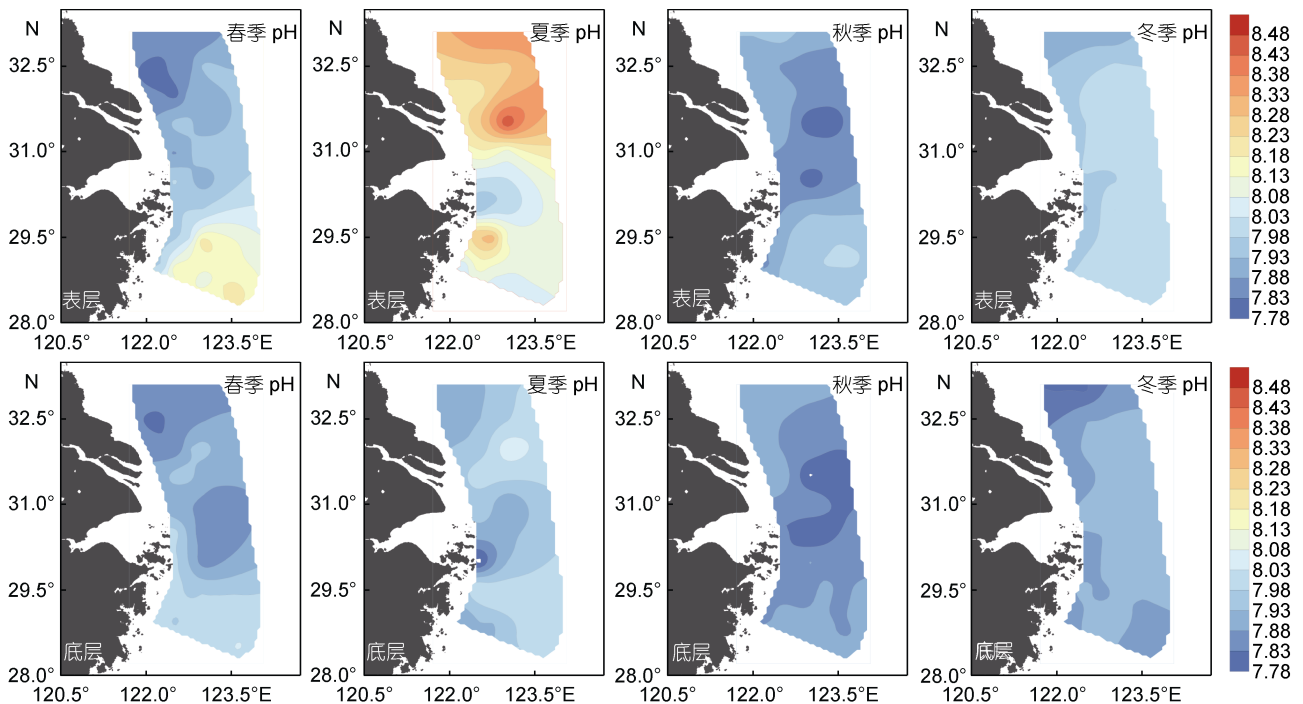


图2 长江口邻近海域表层及底层海水 pH 平面分布

Fig.2 Spatial distribution of pH in the surface and bottom layers of the waters adjacent to the Changjiang River estuary

2.3 海水 pH 断面分布特征

12250 断面与 Za 断面 pH 垂直分布的季节变化如图 3 所示。总体而言, 12250 断面 pH 范围为 7.76—8.27, Za 断面为 7.84—8.31, Za 断面 pH 略高于 12250 断面。12250 断面夏季 pH 分布具有明显分层, 春、秋、冬季 pH 垂直分布相对均一; Za 断面 122.6°E 以西 pH 分布特征与 12250 断面一致, 而在 122.6°E 以东、水深大于 40m 的区域, 其 pH 垂直分布在春、夏、秋季均出现不同程度的层化现象, 冬季垂直分布相对均一。

12250 断面紧邻长江口, 其 pH 分布及季节变化受淡水输入的影响。春季, 该断面 31°N 附近受低 pH 长江冲淡水影响 pH 较低(高学鲁等, 2008; 李丹, 2009; Qu *et al.*, 2015, 2018)。31.8°N 处等值线密集, 该点以北 pH 较低, 可能由该区域盐度较高(>32.5, 其他区域均<30.0)导致。夏季, 31°N 以北海域表层 pH 较其他季节异常高, 甚至高于 8.25, 该区域对应的较高 DO 及 chl *a* (DO 及 chl *a* 值分别高于 9mg/L、6μg/L), 由此推测该区域夏季表层 pH 的异常高值是由浮游植物光合作用吸收 CO₂ 引起。30.5°N 附近区域受长江冲淡水影响最显著(盐度低于 20.0), 但由于该区域还受浮游植物光合作用影响(5m 层 DO 及 chl *a* 值分别高于 8mg/L、6μg/L), 中上层 pH 仍高于 8.00。而 30°N 附近 chl *a* 含量接近于 0, 且受低 pH 长江冲淡水扩展影响(盐度低于 22.5)表层海水 pH 低于 8.00。同时, 随

长江冲淡水输入的大量有机质(袁华茂等, 2015)在底层矿化分解, 生成 CO₂, 导致该区域下层水体 pH 明显降低。根据 Cai 等(2011)的模型估算得当前海水 pH 随溶解氧的变化率约为 0.05pH/(mg/L O₂)。该区域表层溶解氧含量接近 8mg/L, 而底层溶解氧含量低至 4.5mg/L, 有机质降解导致的 pH 降低值应为 0.17, 与实际观测所得的表底层海水 pH 差异(约 0.2)一致。

Za 断面上层 pH 高值区随季节变化有所转移, 春、秋季高值区位于远岸, 夏季则位于近岸, 与表层叶绿素含量的分布特征一致(春季 122.8°E 以东海域表层 chl *a* 高于 2μg/L, 秋季 122.6°E 以东海域表层 chl *a* 高于 0.8μg/L, 夏季 122.6°E 附近海域表层 chl *a* 高于 4μg/L)。

3 讨论

3.1 长江口邻近海域海水 pH 区域分布的控制因素解析

由 pH 空间分布可看出, “层化”是长江口邻近海域 pH 垂直分布的重要特征之一。由于调查海域水深较浅, 本文仅对长江口邻近海域表层及底层 pH 进行不同季节的影响因子进行分析。考虑到 pH 与温度、盐度、溶解氧及叶绿素等环境因子之间可能存在非线性相关关系, 本研究采用 Spearman 秩相关分析的方法判别 pH 与环境因子之间的相关性, 结果见表 2。

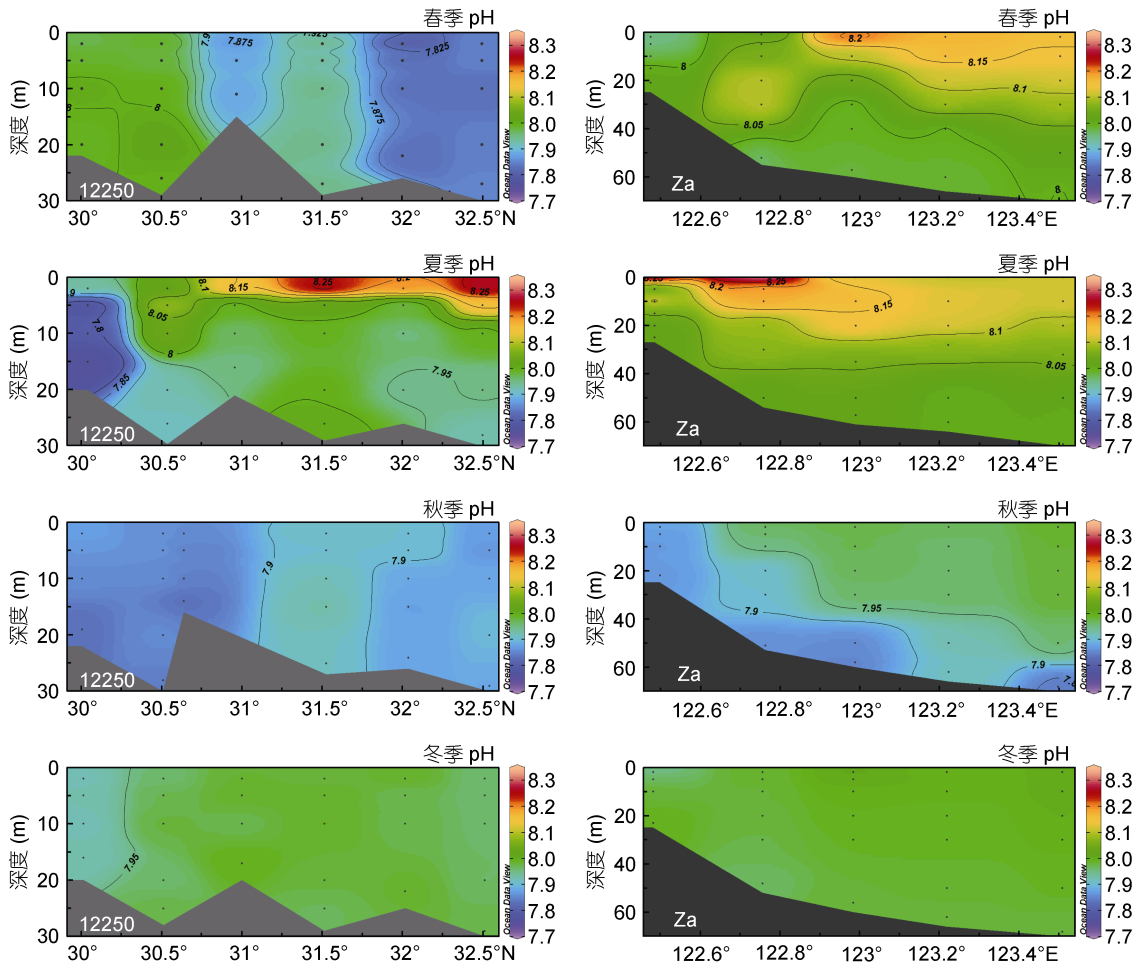


图3 12250与Za断面四季pH垂直分布图

Fig.3 Vertical distribution of pH along the 12250 and Za transects

表2 pH与环境因子之间的Spearman相关分析结果
Tab.2 The Spearman correlations between pH and environmental factors

层次	环境因子	相关系数			
		春季	夏季	秋季	冬季
表层	T	0.862**	0.041	0.417*	0.701**
	S	0.169	0.048	0.468*	0.414*
	DO	-0.322*	0.581**	-0.172	-0.690**
	$\sigma(O_2)$	0.515**	0.677**	0.524**	-0.369
	chl a	0.685**	0.373*	0.550**	-0.004
底层	T	0.716**	0.208	0.157	0.366
	S	0.332*	0.242	0.191	0.303
	DO	-0.677**	0.532**	0.167	-0.345
	$\sigma(O_2)$	-0.220	0.558**	0.196	-0.245
	chl a	-0.447**	0.385*	0.225	0.100

注:**在0.01水平上(双侧)显著相关;*在0.05水平上(双侧)显著相关;T: 温度(°C), S: 盐度, DO: 溶解氧(mg/L), $\sigma(O_2)$: 溶解氧饱和度(%), chl a: 叶绿素($\mu\text{g/L}$)

3.1.1 温度 温度对pH的影响是多方面的,一方面温度直接影响碳酸一级、二级表观解离常数导致pH变化,另一方面温度变化会导致海水二氧化碳-碳酸盐体系组成改变[包括相关物理、化学、生物过程,如CO₂的溶解, CaCO₃的沉淀溶解平衡以及碳酸盐矿物的转化(Song, 2010; 宋金明等, 2018), 光合、呼吸作用等]进而影响海水pH。

以往研究证实,海水碳酸盐体系组成不变,温度升高,海水pH降低(Gieskes, 1969)。而表2相关性分析结果表明,长江口邻近海域海水pH与温度呈正相关,表明对于长江口邻近海域,温度对pH分布的影响主要体现在温度对上述物理、化学、生物过程的作用。由表2可初步得出春季、秋季、冬季表层温度与pH呈显著正相关关系,图4更直观地反映了不同季节pH与温度的关系。总体而言,长江口邻近海域表层pH随水体温度升高而升高(表2),各个季节表层海水pH对温度区域分布差异的响应有所不同,基本呈线性正相关关系(图4)。

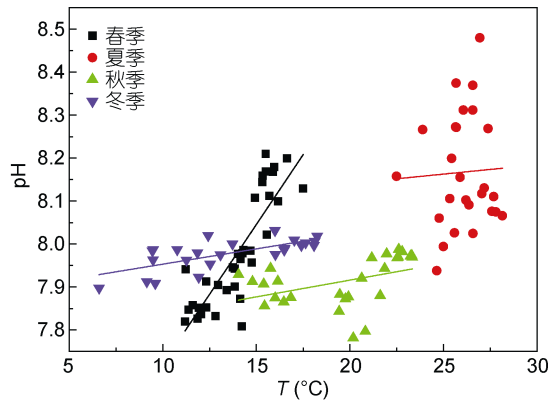


图4 春、夏、秋、冬表层 pH 与温度(T)的关系

Fig.4 Regression between pH and temperature of surface water at all seasons

春季长江口邻近海域表层海水温度分布范围为 11—17.5°C, pH 与温度呈较强的正相关关系, 主要是春季温度较高的海域 CO_2 溶解度低且浮游植物光合作用较强吸收 CO_2 导致。夏季温度高且区域分布差异小(约 5.5°C), pH 平面分布与温度相关性较差(表 2、图 4)。秋、冬季节温度区域分布差异分别为 9°C、12°C, 高于春季, 但

pH 与温度的线性正相关关系弱于春季。原因在于, 秋、冬季节特别是冬季浮游植物光合作用弱于春季, 温度对浮游植物光合作用强度的作用较小。

3.1.2 盐度 就理论而言, 海水升高单位盐度其 pH 的降低量(约 0.0112)与升高单位温度对 pH 的效应(约降低 0.0114)相当(隋永年, 1986)。而本次调查分析结果(表 2)表明长江口邻近海域海水 pH 与盐度呈正相关, 表明盐度对该海域海水 pH 的影响主要为水团混合的结果。

长江冲淡水的输入及扩散是导致本研究区域盐度分布差异的最主要因素(图 5)。从表层盐度分布图(图 5)来看, 春、夏季长江冲淡水的影响范围较广, 且低盐度海域对应的表层海水 pH 也较低(图 2); 但相关性分析结果(表 2)表明仅秋、冬季表层海水 pH 与盐度存在正相关关系, 推测是秋冬季节温度低、表层浮游植物光合作用较弱(图 6 秋、冬季叶绿素含量低可证实这一点)使得低 pH 长江冲淡水的影响凸显。此外, 盐度的区域分布差异对海-气界面 CO_2 交换过程的影响也可能是导致盐度与 pH 呈正相关的因素。

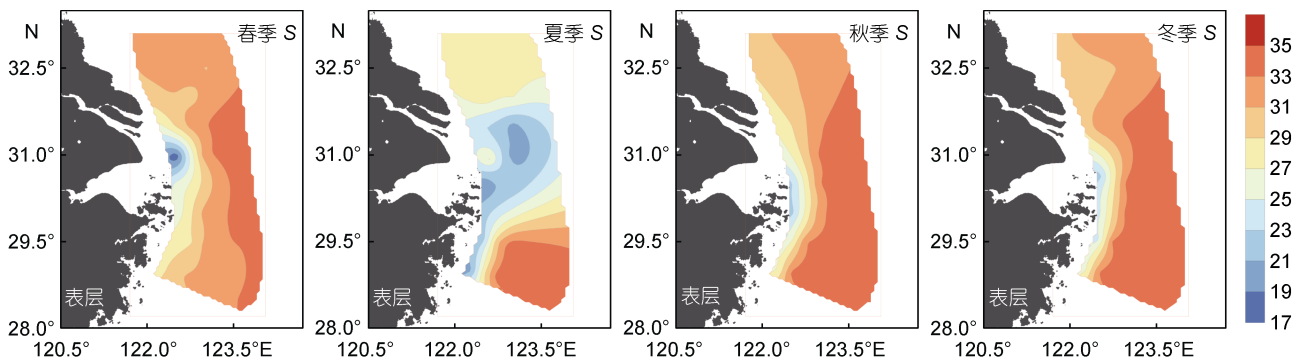


图5 长江口邻近海域表层海水四季盐度分布

Fig.5 Spatial distribution of salinity in the surface water of the area adjacent to the Changjiang River estuary

3.1.3 海-气 CO_2 交换 海-气 CO_2 交换的影响可从 pH 与 DO 及 $\sigma(\text{O}_2)$ 的相关性角度分析, 海-气界面气体交换主要受温度、盐度影响。冬季浮游植物光合强度弱, DO 主要受海-气界面气体交换过程的影响(Song, 2010)。假设海-气界面气体交换为平衡状态, 则温度、盐度越高, O_2 、 CO_2 等气体溶解度越小(Song, 2010), 而在该过程中溶解氧饱和度 $\sigma(\text{O}_2)$ 不变, CO_2 减少导致表层海水 pH 升高。因而冬季表层海水 pH 与 DO 呈负相关, 冬季表层 pH 与 $\sigma(\text{O}_2)$ 无显著相关性可证实这一点。春季底层海水 pH 与温度、 DO 呈正相关而与 $\sigma(\text{O}_2)$ 无显著相关性, 反映了春季底层海水 pH 区域分布也与 CO_2 溶解度随温度的变化有关。春、夏、秋季

表层海水 O_2 及 CO_2 含量还受浮游植物光合作用影响, 可由春、夏、秋季表层海水 pH 与 $\sigma(\text{O}_2)$ 的正相关性证实。其中, 春季表层海水 pH 与温度、 $\sigma(\text{O}_2)$ 呈正相关, 与 DO 呈负相关, 表明温度通过浮游植物光合作用及海-气 CO_2 交换两种过程影响海水中 O_2 及 CO_2 含量, 由 pH 与 DO 负相关及 pH 与 $\sigma(\text{O}_2)$ 正相关的关系可知, 海-气界面气体交换过程是影响春季表层海水 pH 区域分布的重要因素。秋季表层海水 pH 与温度、盐度、 $\sigma(\text{O}_2)$ 呈正相关, 与 DO 无显著相关性, 表明海-气 CO_2 交换对秋季表层海水 pH 分布的影响被浮游植物光合作用的影响掩盖。夏季表层海水 pH 与温度无显著相关性, 且与 DO 呈正相关, 表明海-气 CO_2 交换过程不

是影响夏季表层海水 pH 区域分布的主要因素。综上,各季节海-气 CO_2 交换对表层 pH 区域分布的影响程度: 冬季 > 春季 > 秋季 > 夏季。

3.1.4 生物作用 由表 2 中春、夏、秋季表层海水 pH 与 chl *a* 及 $\sigma(\text{O}_2)$ 的正相关关系可知, 浮游植物光合作用是影响春、夏、秋季表层海水 pH 区域分布的重要因素。夏季底层海水 pH 与 chl *a* 呈正相关可能与海水混合有关, 而底层海水 pH 与 $\sigma(\text{O}_2)$ 的正相关性则主要考虑是有机质分解、矿化的影响。有机质分解、矿化消耗 O_2 生成 CO_2 , 因此, $\sigma(\text{O}_2)$ 越低, CO_2 含量越高, pH 越低。春季底层海水 pH 与 chl *a* 的负相关关系有待进一步研究分析。

叶绿素 *a* 与 pH 的相关关系体现了浮游植物生物量对海水 pH 分布的贡献(表 2)。各个季节表层 pH 与叶绿素的关系如图 6 所示, 其中, 秋、冬季节叶绿素含量较低且分布较集中, 基本在 0—2 $\mu\text{g/L}$, 春、夏季节 chl *a* 含量变化范围较大。总体上, pH 随叶绿素含量增加呈对数升高的趋势(图 6)。也就是说, 叶绿素含量较低的区域, pH 随叶绿素含量增加升高的较多, 对于叶绿素含量较高的区域(大于 2.5 $\mu\text{g/L}$), 随叶绿素含量增加, pH 增加呈减缓趋势。叶绿素含量较高的区域其海水的 pH 较高而 CO_2 含量较低, 叶绿素含量较低的区域则是 pH 较低而 CO_2 含量较高。根据 pH 计算公式 $\text{pH} = 1/2(\text{p}K_1^* + \text{p}K_2^*) - 1/2\log([\text{CO}_2]/[\text{CO}_3^{2-}])$ (其中 $\text{p}K_1^*$ 、 $\text{p}K_2^*$ 分别为碳酸的一级、二级表观解离常数, $[\text{CO}_2]$ 为海水中 CO_2 及 H_2CO_3 的总浓度, $[\text{CO}_3^{2-}]$ 为 CO_3^{2-} 的浓度), 当海水中 $[\text{CO}_2]/[\text{CO}_3^{2-}] = 1$, 即 $[\text{CO}_2] = [\text{CO}_3^{2-}]$ 时, $[\text{CO}_2]$ 升高(伴随着 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 的降低)引起 pH 降低的程度最大, 即此时海水的酸碱缓冲能力最小。由于正常海水中 $[\text{CO}_2] < [\text{CO}_3^{2-}]$, 海水

的 CO_2 含量越高意味着越接近 $[\text{CO}_2] = [\text{CO}_3^{2-}]$ 这一临界点(Cai *et al.*, 2011)。叶绿素含量较低即 CO_2 含量较高的海域海水的酸碱缓冲能力越弱, 其 pH 越容易受浮游植物光合作用吸收 CO_2 的影响, 因而对于叶绿素含量较低的海域, pH 随叶绿素含量增加而增加的幅度较大, 反之叶绿素含量较高的海域海水的酸碱缓冲能力较强, pH 随叶绿素含量增加而增加的幅度较小。Chl *a* 含量相同时, 对应的夏季表层海水 pH 高于春季, 可能与春、夏季表层海水温度不同导致的 CO_2 溶解度及光合作用强度差异有关。

3.2 长江口邻近海域表层海水 pH 季节变化特征分析

总体而言, 长江口邻近海域表层海水 pH 表现为夏季最高、秋季最低的季节变化特征, 不同区域略有差异。而对于同在北半球的夏威夷 ALOHA 站(Dore *et al.*, 2009)及墨西哥湾西北部(Hu *et al.*, 2018), 其表层海水 pH 呈夏季低、冬季高的季节变化特征。对于长江口邻近海域, 夏季浮游植物生长旺盛(叶绿素含量高达 10 $\mu\text{g/L}$), 光合作用吸收 CO_2 导致其 pH 较高, 且浮游植物光合作用对表层海水 pH 的增高作用远大于温度升高所导致的 pH 降低, 使得夏季长江口邻近海域表层海水 pH 为全年最高。冬季浮游植物光合作用较弱, 表层海水 pH 明显低于夏季。相对地, ALOHA 站及墨西哥湾西北部为寡营养盐海域, 浮游植物生物量较少, 即使在浮游植物生长旺季, 叶绿素含量也低于 0.2 $\mu\text{g/L}$ 。尽管夏季温度高, 海洋表层海水 CO_2 溶解度低, 但温度对碳酸盐体系平衡的影响更大, 导致 ALOHA 站及墨西哥湾西北部表层海水夏季 pH 为全年最低, 同样地, 受温度的影响, 冬季 pH 较高。Takahashi 等(2002)的研究表明, 具有较高营养盐含量的高纬度海区表层海水 pCO_2 受浮游植物季节性生长的影响, 大多表现为夏季低、冬季高的季节变化特征, 而中低纬度寡营养海区表层海水 pCO_2 受温度影响较大, 表现为夏季高、冬季低的季节变化特征。理论上, pH 的季节变化特征与 pCO_2 相反, 同样应与温度的季节变化及浮游植物的季节性生长有关。对比图 7 中 2005 年 2 月及 8 月全球表层海水 pH 及 chl *a* 分布可看出, 高纬度海区的 chl *a* 含量较高, 其表层海水 pH 与 chl *a* 含量的季节变化高度一致。如北半球 50°N 以北海域, 夏季(8 月)表层海水的 pH 及 chl *a* 含量高于冬季(2 月); 南半球 60°S 以南海域特别是南极大陆边缘, 夏季(2 月)表层海水 pH 及 chl *a* 含量也高于冬季(8 月)。中低纬度也存在 chl *a* 含量较高的海域, 如具有季节性上升流的

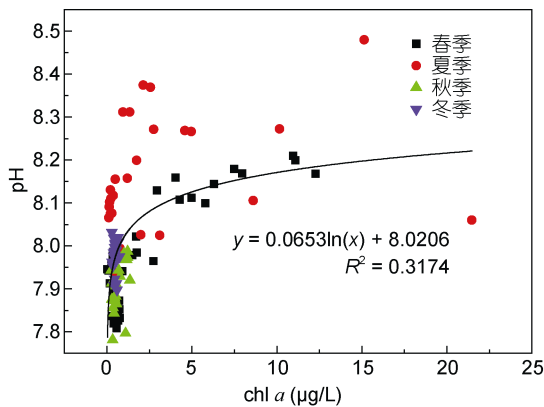


图 6 春、夏、秋、冬表层海水 pH 与叶绿素(chl *a*)的关系
Fig.6 The regression between pH and chl *a* of surface water at all seasons

海区阿拉伯海等, 尽管浮游植物生长旺季是冬季而非夏季, 其表层海水 pH 也随 chl *a* 含量的季节性消长而变化。对于大部分寡营养的中低纬度海区, 如北半球 10°—40°N 及南半球 10°—50°S, 其表层海水叶绿素含量低, 冬季(北半球 2 月, 南半球 8 月)表层

海水 pH 高于夏季(北半球 8 月, 南半球 2 月)。全球表层海水 pH 的季节变化特征与叶绿素含量的关系证实了高生产力海区表层海水 pH 的季节变化受控于浮游植物生长的季节性变化, 而低生产力海区则主要受温度对碳酸盐解离常数的影响。

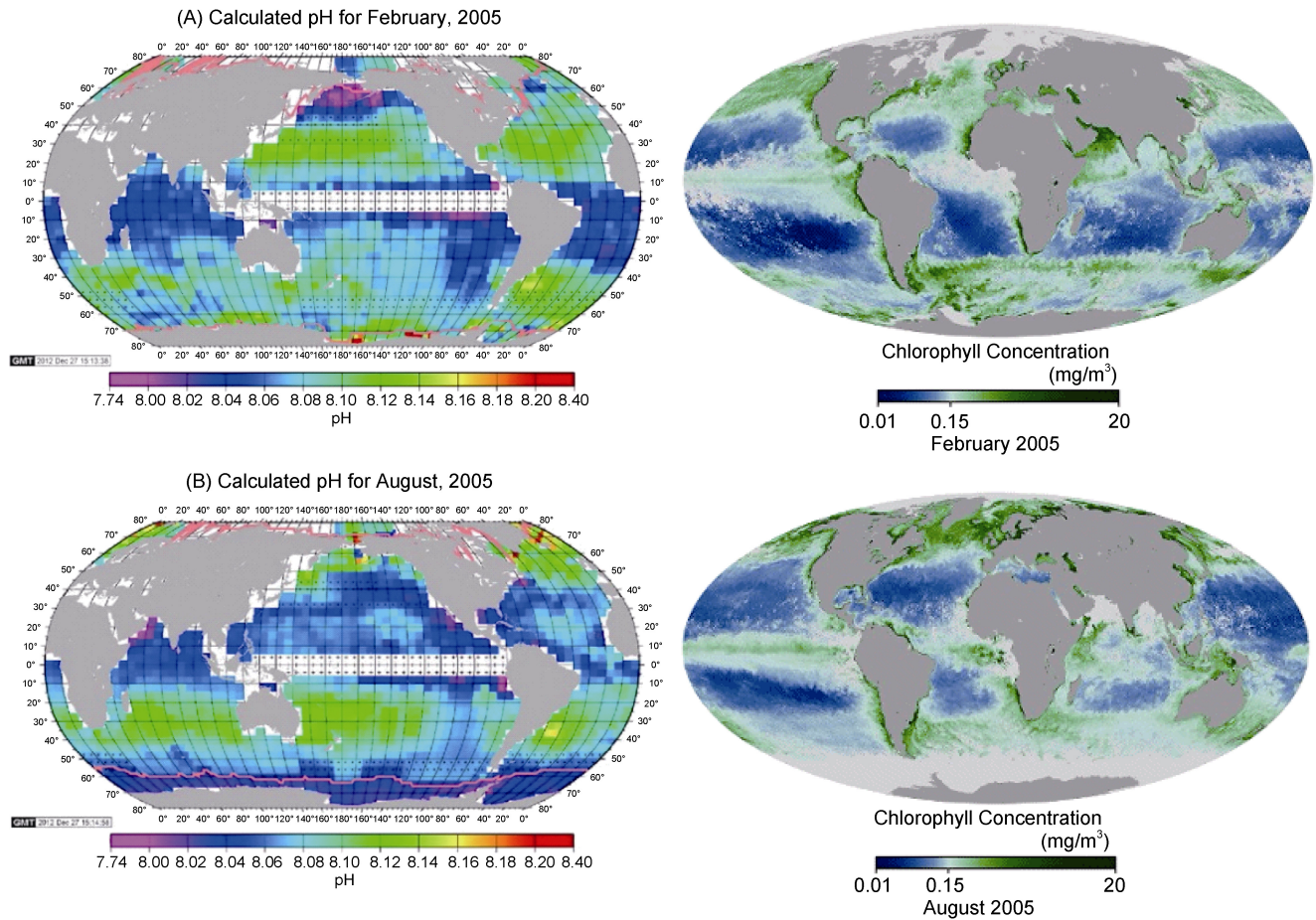


图 7 2 月及 8 月全球表层海水 pH 及 chl *a* 含量分布

Fig.7 Distributions of pH and chl *a* in the global surface ocean in February and August

注: pH 分布图来源于 Takahashi 等(2014), chl *a* 含量分布图来源于

https://earthobservatory.nasa.gov/global-maps/MY1DMM_CHLORA/MYD28M

将各个季节的长江口邻近海域按照 chl *a* 含量是否大于 1 μ g/L 划分为“高生产力”海域与“低生产力”海域, 依据全球低生产力与高生产力海区表层海水 pH 季节变化规律讨论长江口邻近海域不同区域表层海水 pH 的季节变化特征及控制因素。由于长江口邻近海域冬季表层浮游植物生物量最少且温度最低(其中冬季 chl *a* 平均含量为 0.49 μ g/L, 平均水温为 13.5 $^{\circ}$ C), 将春、夏、秋季表层海水 pH 分别与冬季进行对比。其中, 各区域秋季 chl *a* 含量也较低(平均为 0.69 μ g/L, 最大值接近 1 μ g/L), 比较秋季与冬季表层海水 pH 差异时, 认为各区域均为“低生产力”海域。秋季各区域表层

海水 pH 均低于冬季(图 2), 考虑主要与秋季表层海水温度较冬季高有关(秋季平均水温为 19.6 $^{\circ}$ C), 温度越高则 pH 越低。春、夏季表层海水 pH 与冬季的差值(Δ pH)及 chl *a* 含量的分布见图 8。春季, 调查海域的东南部为“高生产力”海域, chl *a* 含量高于冬季, 因此其 Δ pH 为正值; 29.5 $^{\circ}$ N 以北的大部分海域为“低生产力”海域, 受温度影响较大, 春季温度明显高于冬季(约高 2 $^{\circ}$ C), 温度与长江冲淡水的叠加作用导致该区域春季与冬季的 Δ pH 为负值。夏季, 30 $^{\circ}$ N 以北及 30 $^{\circ}$ N 以南离岸较近的海域均为“高生产力”海域, chl *a* 含量明显高于冬季, 对应的 Δ pH 为较高的正值。30 $^{\circ}$ N 以南离岸较远的海域为“低生

产力”海域,但对应的 ΔpH 为正值(0.06—0.12),考虑是该区域保留了春季较高 pH 的特征。舟山群岛附近海域

并非“低生产力”海域,但夏季 pH 明显低于冬季,考虑主要是夏季长江冲淡水扩展的影响。

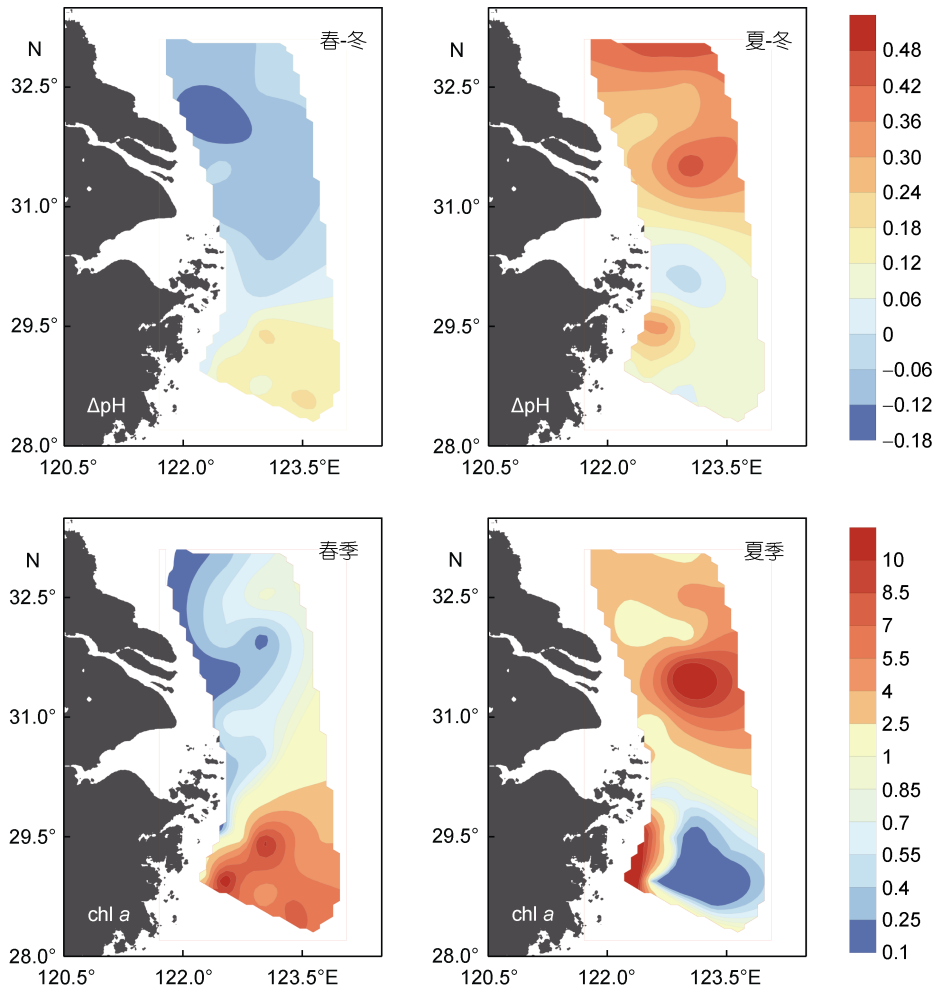


图 8 春、夏季表层海水 pH 与冬季的差值(ΔpH)及 chl *a* 分布图

Fig.8 Distributions of ΔpH and chl *a* of the surface layer of the waters off Changjiang River estuary in spring and summer

综上,长江口邻近海域表层海水 pH 夏季最高、秋季最低主要与浮游植物的季节性生长及温度的季节变化有关。不同区域的季节变化特征有所不同,除温度及生物效应外,还受长江冲淡水扩展及水体演化的影响。

4 结论

在 2015—2016 年长江口邻近海域 pH 现场调查数据的基础上,探讨了长江口邻近海域海水 pH 的季节性分布、变化特征,并深入分析了影响和控制其分布、季节变化的因素,获得如下结论:

长江口邻近海域海水 pH 季节变化及空间分布具有一定的规律性,夏季 pH 最高,秋季最低。对于近岸,夏季海水 pH 垂直分布具有明显分层,其他季节相对均一;而远岸春、夏、秋季海水 pH 均出现不同

程度的分层现象,冬季相对均匀。

长江冲淡水输入、海-气 CO_2 交换及生物作用是影响长江口邻近海域 pH 季节性分布的重要过程。温度主要通过海-气 CO_2 交换过程及生物作用影响长江口邻近海域海水 pH 的分布。春、冬季海-气 CO_2 交换对 pH 分布的影响较明显。春、夏、秋季长江口邻近海域海水 pH 分布与浮游植物生物量(叶绿素含量)密切相关,浮游植物生物量越高,pH 越高。叶绿素含量较低的区域 pH 较低,海水缓冲能力较弱,pH 随生物量改变变化较大;反之,叶绿素含量较高、pH 较高的区域,pH 随生物量的变化减缓。

长江口邻近海域不同区域表层海水 pH 季节变化特征主要与浮游植物生长的季节性变化,温度的季节变化以及长江冲淡水扩展有关。

参 考 文 献

- 韦钦胜, 王保栋, 于志刚等, 2017. 夏季长江口外缺氧频发的机制及酸化问题初探. 中国科学: 地球科学, 47(1): 114—134
- 石 莉, 桂 静, 吴克勤, 2011. 海洋酸化及国际研究动态. 海洋科学进展, 29(1): 122—128
- 石晓勇, 王修林, 陆 茸等, 2005. 东海赤潮高发区春季溶解氧和 pH 分布特征及影响因素探讨. 海洋与湖沼, 36(5): 404—412
- 朱连磊, 宋金明, 李学刚等, 2012. 东海中北部海域秋季表层海水中无机碳与海气界面碳的迁移. 海洋科学, 36(10): 26—32
- 刘晓辉, 孙丹青, 黄 备等, 2017. 东海沿岸海域表层海水酸化趋势及影响因素研究. 海洋与湖沼, 48(2): 398—405
- 李 丹, 2009. 中国东部若干入海河流化学特征与入海通量研究. 上海: 华东师范大学硕士学位论文, 23—59
- 吴晓丹, 宋金明, 李学刚, 2014. 长江口邻近海域水团特征与影响范围的季节变化. 海洋科学, 38(12): 110—119
- 宋金明, 曲宝晓, 李学刚等, 2018. 黄东海的碳源汇: 大气交换、水体溶存与沉积物埋藏. 中国科学: 地球科学, 48(11): 1444—1455
- 周正熙, 于仁成, 吕颂辉等, 2016. 长江口邻近海域春季藻华与水体层化的关系. 海洋与湖沼, 47(6): 1166—1175
- 郝 镡, 2010. 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. 青岛: 中国海洋大学博士学位论文, 71—79
- 袁华茂, 宋金明, 李学刚等, 2015. 南黄海及长江口邻近海域夏季溶解有机碳的分布特征及其影响因素. 广西科学院学报, 31(3): 155—160
- 高学鲁, 宋金明, 李学刚等, 2008. 长江口及杭州湾邻近海域夏季表层海水中的溶解无机碳. 海洋科学, 32(4): 61—67
- 唐启升, 陈镇东, 余克服等, 2013. 海洋酸化及其与海洋生物及生态系统的关系. 科学通报, 58(14): 1307—1314
- 隋永年, 1986. 海水 pH 及其影响因素. 山东海洋学院学报, (1): 146—159
- 翟惟东, 2018. 黄海的季节性酸化现象及其调控. 中国科学: 地球科学, 48(6): 671—682
- Cai W J, Hu X P, Huang W J *et al*, 2011. Acidification of subsurface coastal waters enhanced by eutrophication. *Nature Geoscience*, 4(11): 766—770
- Dore J E, Lukas R, Sadler D W *et al*, 2009. Physical and biogeochemical modulation of ocean acidification in the central North Pacific. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 106(30): 12235—12240
- Gieskes J M, 1969. Effect of temperature on the pH of seawater. *Limnology and Oceanography*, 14(5): 679—685
- Hofmann M, Schellnhuber H J, 2009. Oceanic acidification affects marine carbon pump and triggers extended marine oxygen holes. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 106(9): 3017—3022
- Hu X P, Nuttall M F, Wang H J *et al*, 2018. Seasonal variability of carbonate chemistry and decadal changes in waters of a marine sanctuary in the Northwestern Gulf of Mexico. *Marine Chemistry*, 205: 16—28
- Millero F J, 2013. *Chemical Oceanography*. 4th ed. Boca Raton: CRC Press, 231.
- Mostofa K M G, Liu C Q, Zhai W D *et al*, 2016. Reviews and syntheses: ocean acidification and its potential impacts on marine ecosystems. *Biogeosciences*, 13(6): 1767—1786
- Qu B X, Song J M, Yuan H M *et al*, 2015. Summer carbonate chemistry dynamics in the Southern Yellow sea and the east China sea: regional variations and controls. *Continental Shelf Research*, 111: 250—261
- Qu B X, Song J M, Yuan H M *et al*, 2018. Carbon chemistry in the mainstream of Kuroshio current in eastern Taiwan and its transport of carbon into the east China sea shelf. *Sustainability*, 10(3): 791
- Song J M, 2010. *Biogeochemical Processes of Biogenic Elements in China Marginal Seas*. Berlin, Heidelberg: Springer, 1—662
- Song J M, Qu B X, Li X G *et al*, 2018. Carbon sinks/sources in the Yellow and east China seas-air-sea interface exchange, dissolution in seawater, and burial in sediments. *Science China Earth Sciences*, 61(11): 1583—1593
- Takahashi T, Sutherland S C, Chipman D W *et al*, 2014. Climatological distributions of pH, $p\text{CO}_2$, total CO_2 , alkalinity, and CaCO_3 saturation in the global surface ocean, and temporal changes at selected locations. *Marine Chemistry*, 164: 95—125
- Takahashi T, Sutherland S C, Sweeney C *et al*, 2002. Global sea-air CO_2 flux based on climatological surface ocean $p\text{CO}_2$, and seasonal biological and temperature effects. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 49(9—10): 1601—1622
- Weiss R F, 1971. The effect of salinity on the solubility of argon in seawater. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 18(2): 225—230
- Zhai W D, Dai M H, 2009. On the seasonal variation of air-sea CO_2 fluxes in the outer Changjiang (Yangtze river) estuary, East China sea. *Marine Chemistry*, 117(1—4): 2—10

SEASONAL CHANGE OF PH IN THE WATERS OFF CHANGJIANG RIVER ESTUARY AND ITS IMPACT FACTORS

SHI Xin^{1, 2, 3, 4}, SONG Jin-Ming^{1, 2, 3, 4}, LI Xue-Gang^{1, 2, 3, 4}, YUAN Hua-Mao^{1, 2, 3, 4},
LI Ning^{1, 2, 3, 4}, DUAN Li-Qin^{1, 2, 3, 4}

(1. CAS Key Laboratory of Ecology and Environmental Sciences, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Function Laboratory of Marine Ecology and Environmental Sciences, Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology (Qingdao), Qingdao 266237, China; 4. Center for Ocean Mega-Science, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China)

Abstract Based on the data obtained from in-situ investigations off Changjiang River estuary from 2015 to 2016, seasonal change of pH and the influencing factors of this area was analyzed. The results show that the pH of the area ranged from 7.76 to 8.32, highest in summer and lowest in autumn. Summer stratification phenomenon was observed, while in winter, vertical distribution of pH is relatively uniform. The input of the Changjiang River water regionally influenced the pH distribution. Phytoplankton photosynthesis is the key factor affecting pH distribution in spring, summer, and autumn. In spring and winter, the pH of surface seawater is affected more by the exchange of CO₂ at the sea-air interface. Seasonal temperature, biological effects, and the expansion of the Changjiang River dilute water are the main factors leading to the pH seasonal changes in surface seawater in the waters off the Changjiang River estuary.

Key words pH; seasonal change; impact factors; the Changjiang River estuary adjacent waters