

南黄海秋季溶解无机碳的分布特征

高学鲁^{1,2}, 宋金明^{1*}, 李学刚¹, 李 宁¹, 袁华茂¹

(1. 中国科学院海洋研究所海洋生态与环境科学重点实验室, 山东 青岛 266071; 2. 中国科学院烟台海岸带可持续发展研究所, 山东 烟台 264003)

摘要: 根据2004年10月对南黄海4个断面29个站位表层、20 m层和50 m层水体中盐度、水温、pH值等参数的测定数据, 分析了该季节溶解无机碳的组成和分布特征, 探讨了影响其分布的主要因素。结果显示, 调查期间南黄海水体中溶解无机碳及其各组成部分的水平分布差异显著; 在垂直方向上, 表层和20 m层各参数之间浓度总体上差异不大, 但均与50 m层存在较大的差异。盐度、温度、生物活动和环流对各参数的分布具有重要影响, 但对不同参数的影响程度不同。

关键词: 溶解无机碳; 空间分布; 南黄海

中图分类号: P734.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-6336(2009)01-0017-05

Distribution characteristics of dissolved inorganic carbon in southern Yellow Sea in autumn

GAO Xue-lu^{1,2}, SONG Jin-ming^{1*}, LI Xue-gang¹, LI Ning¹, YUAN Hua-mao¹

(1. Key Laboratory of Marine Ecology and Environmental Sciences, Institute of Oceanology, CAS, Qingdao 266071, China; 2. Yantai Institute of Coastal Zone Research for Sustainable Development, CAS, Yantai 264003, China)

Abstract: The field observation was carried out in Oct. 2004, based on the data collected from the southern Yellow Sea, the concentration, distribution and composition of the dissolved inorganic carbon in surface, 20 and 50 m depth waters were examined. A total of 29 stations was established four parallel latitudinal transects. The results showed that the distribution of DIC and its constituents were significant spatial differences. In vertical direction, on the whole, the studied parameters' values in surface and 20 m depth waters were similar, while they were quite different from those in 50 m depth. Salinity, temperature, biologic activities and circumfluence of water masses have important influence on the distribution and composition of DIC, but the degrees of their influence on these parameters were different from one to other with water depth.

Key words: dissolved inorganic carbon; spatial distribution; the Southern Yellow Sea

南黄海地处中国大陆和朝鲜半岛之间, 是典型的陆架边缘海, 冷暖水团在此交汇, 面积为 $3.09 \times 10^5 \text{ km}^2$ 。随着临海工农业经济的迅速发展, 南黄海的生态环境受到了一定影响。为了了解南黄海生态环境的现状及其变化趋势, 中韩两国自1997年开始每年定期对南黄海进行综合调查, 监测有关环境和生态因子。本文根据2004年10月份进行的中韩黄海联合调查期间获得的海水pH值、碱度、温度及盐度等资料, 对水体中的溶解无机碳DIC进行

了相关研究。

1 材料与方法

2004年10月9~23日随“浙海环监”号科学考察船对南黄海海域进行了调查, 本调查共布设4个断面, 29个站位, 自北向南依次标记为A、B、C和D断面, 每个断面上站位的设置示于图1。

收稿日期: 2007-01-24, 修订日期: 2007-04-23

基金项目: 国家重点基础研究973资助项目(2005CB407305); 青岛市科技将才专项计划资助项目(04-3-JJ-03, 05-2-JC-90); 中国科学院“百人计划”项目(科人2003-202)

作者简介: 高学鲁(1976-), 男, 山东招远人, 副研究员, 主要从事海洋生物地球化学研究, Email: xlgao@scsio.ac.cn

通讯作者: 宋金明, E-mail: jmsong@ms.qdio.ac.cn

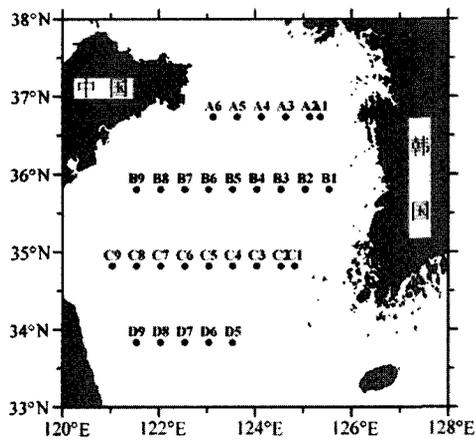


图1 2004年10月南黄海采样站位

Fig. 1 Sample stations in southern Yellow Sea, Oct. 2004.

不同水深的盐度和温度资料通过CTD获得(SeaBird 19 plus)。0 m(表层)、20 m和50 m水深的水样用Go-Flo采水器采集。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值和总碱度(TA)进行测定。采用NBS标准对pH计进行标定,Gran滴定法对TA进行测定。

当海水的CO₂体系处于平衡时,如果海水的温度、盐度和压力已经测定,那么CO₂的溶解度系数 α_s 、H₂CO₃的表观解离常数 K'_1 和 K'_2 、H₃BO₃的第一表观解离常数 K'_B 以及总H₃BO₃浓度 B_T 就可以通过计算得到,则pH值、TA、DIC、HCO₃⁻、CO₃²⁻、总溶解CO₂浓度([CO_{2(T)}] = [CO₂] + [H₂CO₃])和CO₂分压(p CO₂)7个参数中只要测定其中2个就可求出其余的5个参数。但由于HCO₃⁻、CO₃²⁻和CO_{2(T)}浓度难于直接测定,因此实际应用中只能从pH值、TA、DIC和 p CO₂中任意选择两个进行测定^[1,2]。本研究中利用测得的pH和TA数据计算CO₂体系的其他参数。按照Weiss^[3]和Millero^[4]的报道对海水中CO₂的溶解度和H₃BO₃的浓度进行计算;H₂CO₃解离常数采用Mehrbach等报道的结果的进行计算^[5];H₃BO₃的第一表观解离常数采用Lyman报道的结果进行计算^[6]。

2 结果与讨论

2.1 不同水深DIC的组成及分布特征

2.1.1 表层

表层海水中DIC的浓度呈中部和东南部低、其他区域高的分布特征,最大值出现在调查区的西南部(图2a)。中部和东南部DIC浓度分布比较均匀,空间变化小;西南部DIC的浓度存在显著的梯度变化,由近岸到外海浓度不断降低。DIC浓度的变化范围为1959~2112 μ mol/L,平均值为(2011 \pm 41) μ mol/L。

HCO₃⁻的分布总体上与DIC相似(图2b),其变化范围为1782~1951 μ mol/L,平均值为(1850 \pm 47) μ mol/L。

CO₃²⁻浓度分布特征与DIC和HCO₃⁻不同,高值区为东

南部,总体上呈由东南部向西北部逐渐降低的趋势(图2c)。CO₃²⁻浓度的变化范围为87~176 μ mol/L,平均值为(148 \pm 17) μ mol/L。

CO_{2(T)}浓度的分布特征与CO₃²⁻相反,其高值区和低值区分别为CO₃²⁻浓度的低值区和高值区,总体上呈由东南部向西北部逐渐升高的趋势(图2d)。CO₃²⁻浓度的变化范围为9.9~21.6 μ mol/L,平均值为(12.7 \pm 2.3) μ mol/L。

2.1.2 20 m层

20 m层水体中DIC和HCO₃⁻分布特征与表层非常相似,两者之间相应参数等值线的空间变化基本一致,只是在量值上有所不同(图3a,b)。DIC和HCO₃⁻浓度的变化分别为1941~2093 μ mol/L和1782~1936 μ mol/L,平均值分别为(2004 \pm 40) μ mol/L和(1842 \pm 47) μ mol/L。

与表层的情况相似,20 m层水体中CO₃²⁻和CO_{2(T)}的浓度也呈相反的分布特征,调查区东南部分别为CO₃²⁻浓度的高值区和CO_{2(T)}浓度的低值区(图3c,d)。与表层数据相比,20 m层CO₃²⁻和CO_{2(T)}浓度的分布除在局部有所差异外,总体趋势与表层相似:CO₃²⁻浓度由东南部向西北部呈逐渐降低的趋势;CO_{2(T)}浓度由东南部向西北部呈逐渐增加的趋势。CO₃²⁻浓度的变化为111~172 μ mol/L,平均值为(150 \pm 16) μ mol/L。CO_{2(T)}浓度变化为10.0~16.8 μ mol/L,平均值为(12.3 \pm 1.8) μ mol/L。

表层和20 m层海水中DIC、HCO₃⁻、CO₃²⁻和CO_{2(T)}的浓度不但分布趋势相似,而且平均值也非常接近。20 m层DIC、HCO₃⁻和CO_{2(T)}的浓度平均值比表层的稍小,CO₃²⁻的浓度平均值比表层的稍大。从表层到20 m层,28个水深超过20 m的站中有15个站DIC浓度的变化幅度在 \pm 10 μ mol/L的范围内;有17个站HCO₃⁻浓度的变化幅度在 \pm 10 μ mol/L的范围内;有19个站CO₃²⁻浓度的变化幅度在 \pm 5 μ mol/L的范围内;有20个站CO_{2(T)}浓度的变化幅度在 \pm 0.5 μ mol/L的范围内。

通过上面的比较可以发现,从表层到20 m层,只有少数站的DIC、HCO₃⁻、CO₃²⁻和CO_{2(T)}浓度发生了较大的波动,大部分站只是稍有增加或减少,因此,可以认为调查区海水中CO₂体系各分量在0~20 m垂直方向上的分布基本是均匀的。

2.1.3 50 m层

50 m层水体中DIC浓度总体上呈西高东低的分布趋势,东西方向差异大,南北方向差异小(图4a),DIC浓度的变化范围为2140~2212 μ mol/L,平均值为2180 \pm 21 μ mol/L。HCO₃⁻浓度具有与DIC相似的分布特征(图4b),其变化范围为2037~2121 μ mol/L,平均值为2086 \pm 24 μ mol/L。CO₃²⁻浓度总体呈东高西低、南高北低的分布特征(图4c),其变化范围为48~77 μ mol/L,平均值为61 \pm 7 μ mol/L。CO_{2(T)}浓度的分布特征与CO₃²⁻相反,总体上西高东低、北高南低(图4d),其变化范围为26.5~41.9 μ mol/L,平均值为32.9 \pm 4.0 μ mol/L。

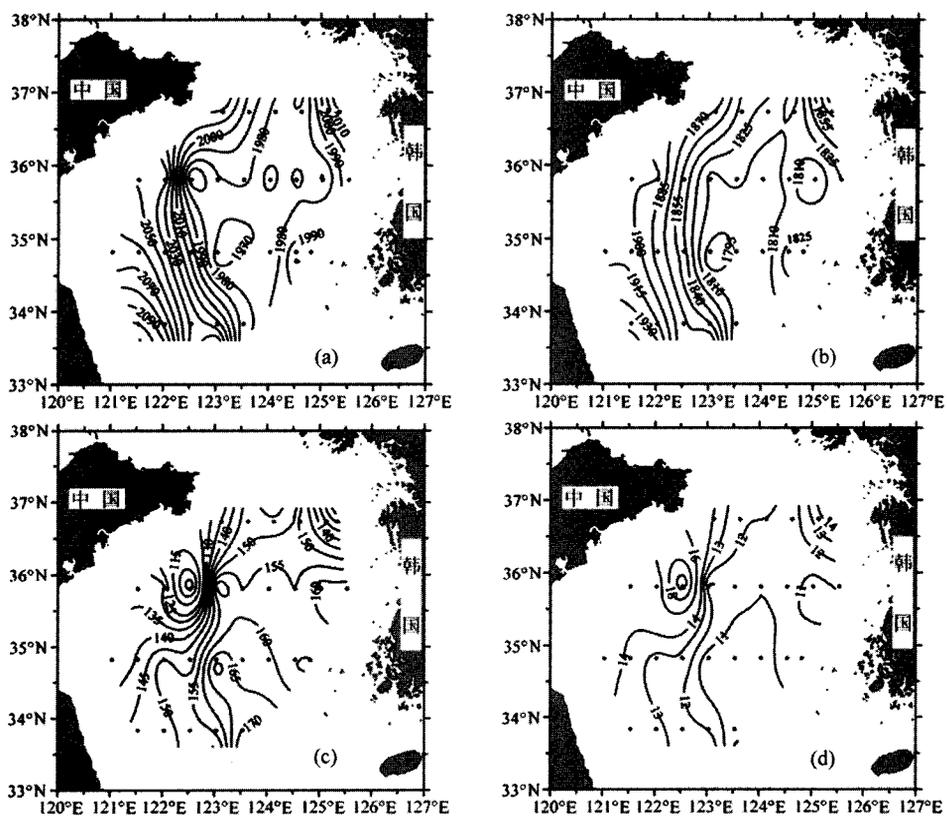


图 2 表层水体中 DIC (a)、 HCO_3^- (b)、 CO_3^{2-} (c) 和 $\text{CO}_{2(T)}$ (d) 浓度的分布

Fig. 2 Distribution of DIC (a), HCO_3^- (b), CO_3^{2-} (c) and $\text{CO}_{2(T)}$ (d) concentration isolines at surface waters

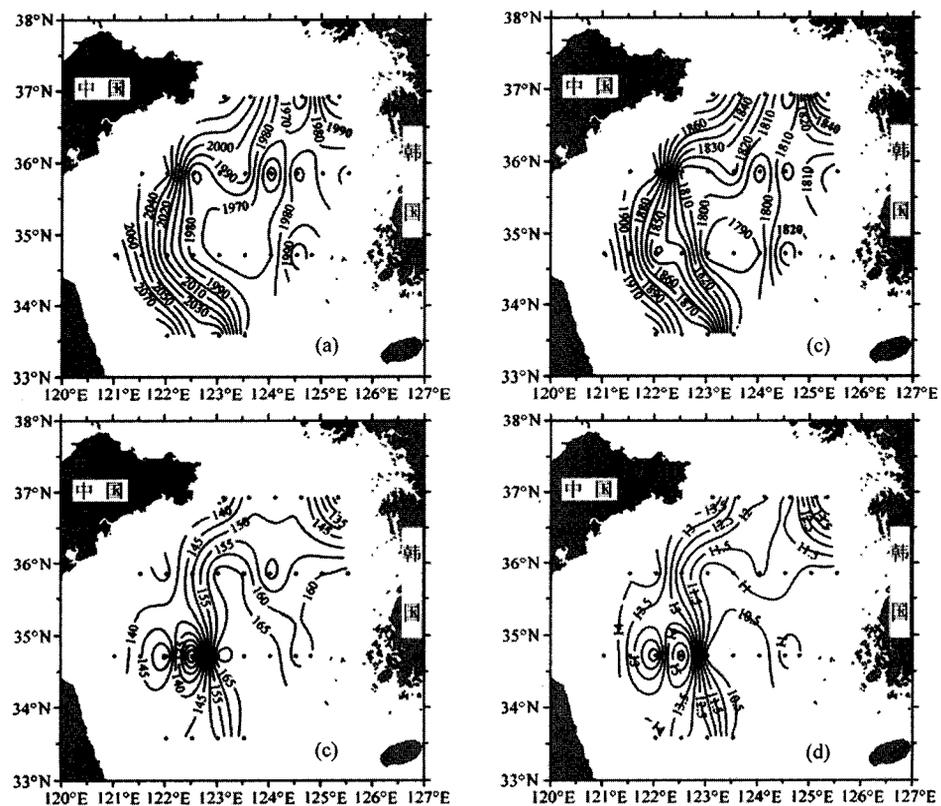


图 3 20 m 层水体中 DIC (a)、 HCO_3^- (b)、 CO_3^{2-} (c) 和 $\text{CO}_{2(T)}$ (d) 浓度的分布

Fig. 3 Distribution of DIC (a), HCO_3^- (b), CO_3^{2-} (c) and $\text{CO}_{2(T)}$ (d) concentration isolines at waters depth 20 m

通过与表层及20 m层对比可以发现,50 m层水体中DIC、 HCO_3^- 和 $\text{CO}_2(\text{T})$ 的浓度显著增加,而 CO_3^{2-} 的浓度则减小。这是因为海水中 CO_2 体系各组分的垂直变化规律是海水中发生的生物、物理、化学等过程综合作用的结果。

在海水表层,浮游植物通过光合作用将 CO_2 转化为有机碳(OC),加之弱碱性条件下有利于某些海洋生物将表层海水中的C转化为硬壳组织,这些过程使海水的pH值进一步增大,从而使平衡 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons 2\text{HCO}_3^-$ 向左移动,其总的结果是造成表层海水中DIC、 HCO_3^- 和 $\text{CO}_2(\text{T})$ 的浓度降低而 CO_3^{2-} 的浓度增加。海洋生物死亡后的残骸及新陈代谢过程中产生的其他有机颗粒物质在向海底转移的过程中很大一部分被细菌分解,这一过程使

得海水中的 $\text{CO}_2(\text{T})$ 含量增加、海水的pH值降低;海水pH值的降低,促使部分 CaCO_3 溶解,使得海水中 CO_3^{2-} 的浓度也有所增加,但 CaCO_3 溶解而增加的 CO_3^{2-} 的量通常不及有机物分解而增加的 $\text{CO}_2(\text{T})$ 的量,从平衡 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons 2\text{HCO}_3^-$ 可知,其总的结果是造成深层海水中DIC、 HCO_3^- 和 $\text{CO}_2(\text{T})$ 的浓度增加而 CO_3^{2-} 的浓度降低。

在上述过程的综合作用下,DIC、 HCO_3^- 和 $\text{CO}_2(\text{T})$ 的浓度随水深的增加而增加,而 CO_3^{2-} 的浓度则减少。故海水中 CO_2 体系各组分的垂直分布表现为: DIC、 HCO_3^- 和 $\text{CO}_2(\text{T})$ 的浓度在表层海水中较低而在深层海水中较高; CO_3^{2-} 则正好相反,其浓度在表层海水中较高,在深层海水中相对较低。

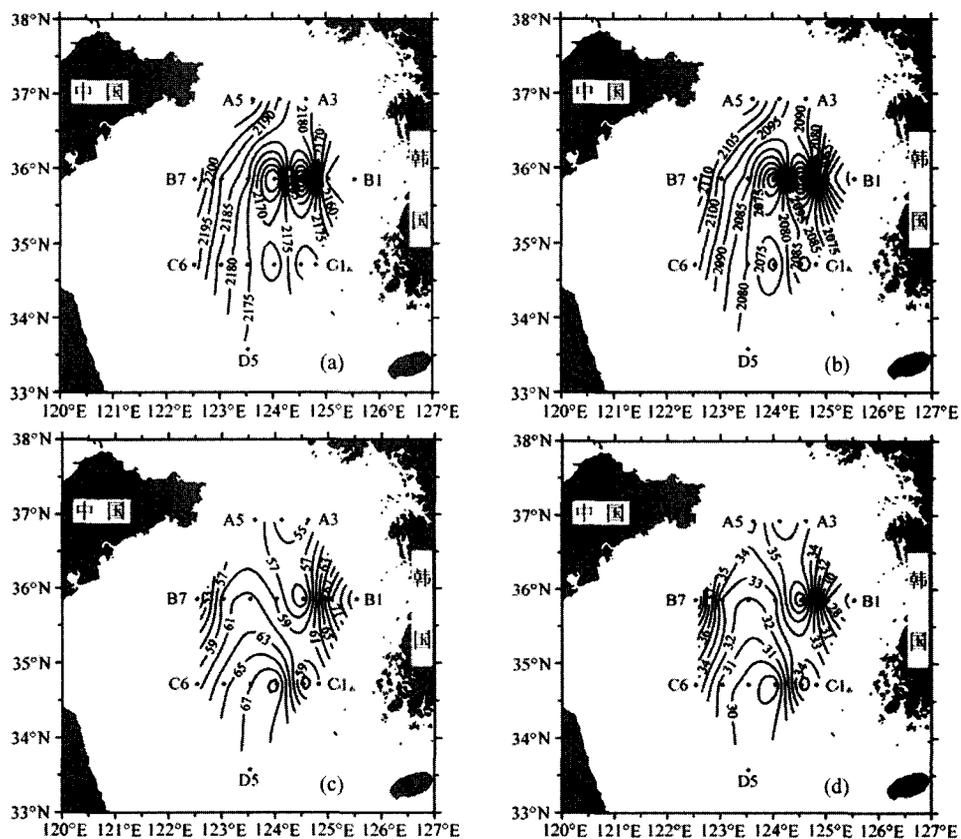


图4 50 m层水体中DIC (a)、 HCO_3^- (b)、 CO_3^{2-} (c)和 $\text{CO}_2(\text{T})$ (d)浓度的分布

Fig. 4 Distribution of DIC (a), HCO_3^- (b), CO_3^{2-} (c) and $\text{CO}_2(\text{T})$ (d) concentration isolines at waters depth 50 m

2.2 南黄海 DIC 及其各组成部分分布特征的影响因素

2.2.1 盐度和温度

盐度和温度是影响海水中DIC及其组成时空变化的主要因素之一。表层盐度和DIC及 HCO_3^- 之间有显著的负相关性,但相关系数不是很高,说明盐度变化对它们在该层的水平分布影响的程度不是很大;盐度与其他参数之间则没有显著相关性,说明盐度变化对这些参数基本上没有显著影响(表1)。20 m层盐度只和 $\text{CO}_2(\text{T})$ 之间有显著负相关关系(表1)。50 m层盐度和DIC、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 及 $\text{CO}_2(\text{T})$ 浓度之间均没有显著的相关性(表1)。

表层和20 m层的水体温度和DIC、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 及 $\text{CO}_2(\text{T})$ 浓度之间均没有显著的相关性;50 m层的则均有显著的相关性,水温与 CO_3^{2-} 之间为正相关,与DIC、 HCO_3^- 和 $\text{CO}_2(\text{T})$ 之间为负相关(表1)。

2.2.2 浮游植物

通常情况下,Chl a含量高的海区,光合作用比较强烈,浮游植物不断的将海水中的游离 CO_2 转化为OC,当海水中的 CO_2 分压低于大气 CO_2 分压时,就会促使海水从大气中吸收 CO_2 来补充被浮游植物消耗掉的那部分 CO_2 ,整个过程中还会通过 CO_2 体系各分量之间的平衡的移动对

海水中 CO_2 体系的其他参数产生影响。

不考虑其他因素影响, Chl a 含量高的海域通常具有相对较高的初级生产力, 能够将较多的 IC 转化为 OC, 因此, Chl a 应该与 DIC 及其各组成部分呈负相关关系。

除了 20 m 水深的 CO_3^{2-} , 表层和 20 m 水深水体中的 Chl a 和 DIC 及其各组成部分之间呈显著正相关关系或没

有显著相关关系; 50 m 水深水体中的 Chl a 和 DIC、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 及 $\text{CO}_{2(T)}$ 浓度之间均没有显著相关性(表 1)。这说明生物的呼吸作用、细菌对有机物的分解作用或者其他一些非生物影响因素等对 DIC 及其组成在不同水深水体中水平分布的影响超过浮游植物光合作用对其影响。

表 1 DIC 及其各组成部分与盐度、温度和 Chl a 之间的相关系数

Tab. 1 Correlation coefficients between related parameters of DIC and salinity, temperature and Chl a

	表层($n = 29$)			20 m 层($n = 28$)			50 m 层($n = 17$)		
	S	T	Chl a	S	T	Chl a	S	T	Chl a
DIC	-0.455**	ns	0.626***	ns	ns	0.508**	ns	-0.642**	ns
HCO_3^-	-0.425*	ns	0.623***	ns	ns	0.586***	ns	-0.704***	ns
CO_3^{2-}	ns	ns	ns	ns	ns	-0.539**	ns	0.754***	ns
$\text{CO}_{2(T)}$	ns	ns	ns	-0.319*	ns	0.549**	ns	-0.613**	ns

注: $P > 0.05$; * : $P < 0.05$; ** : $P < 0.01$; *** : $P < 0.001$

2.2.3 环流的影响

黄海的海流具有气旋式环流的性质, 是由两部分构成, 一是沿着南黄海水下洼地(黄海槽)北上的黄海暖流, 另一部分是沿着黄海西部近岸南下的黄海沿岸流, 以及沿朝鲜半岛西海岸南下的朝鲜沿岸流。在南黄海中心, 由于冷水团等压面自中心向边缘上倾, 因而又形成了一个气旋式方向的环流, 也就是黄海冷水团密度流, 它维持了冷水团的存在, 加强了整个南黄海环流系统, 使其具有明显的局部封闭性。整个东中国海大海区的环流路径显示, 北向经过黄海的海流明显具有大洋水的性质^[7]。

对于渤海的研究表明, 由于受高碱度黄河水的影响, 渤海海水中的 DIC 含量要高于黄海^[8]。和渤海相比, 东海陆架水的 DIC 含量较低, 而且其水平分布呈现出自东海东南部黑潮区向西北部逐渐增加的特征^[9,10]。

根据以上描述可以清晰的看到海流对南黄海 DIC 及其各组成部分分布的影响: 在近岸区域, 来自渤海的有较高 DIC 含量的沿岸流, 沿山东半岛、江苏省近岸, 以及朝鲜半岛近岸南下, 对中国大陆及朝鲜半岛沿岸海域水体中的 DIC 及其各组成部分产生显著影响; 在黄海中部, 来自东海方向的黄海暖流和来自大洋的黑潮余脉的冲淡作用, 降低了黄海中部海区水体中的 DIC 浓度, 并引起 DIC 各组成部分比例的重新分配; 同时, 上面提到的南黄海环流系统造成的局部封闭性造成了 50 m 层 DIC 及其各组成部分与表层及 20 m 层之间的显著差异。

3 小结

秋季南黄海水体中 DIC 及其各组成部分的水平分布差异显著; 在垂直方向上, 总体上表层和 20 m 层各参数之间的差异不大, 但均与 50 m 层的相应参数有较大差异。

海水中 DIC 及其各组成部分的垂直分布表现为: DIC、 HCO_3^- 和 $\text{CO}_{2(T)}$ 的浓度在表层和 20 m 层海水中较低而在 50 m 层海水中较高; CO_3^{2-} 则正好相反, 其浓度在表层

和 20 m 层海水中较高, 在 50 m 层海水中相对较低。

各物理和生物因素对溶解无机碳系统各参数的影响程度不同, 对不同水深同一参数的影响程度也不同。南黄海及其邻近海域的环流格局是影响 DIC 及其各组成部分空间分布的重要因素。

参考文献:

- [1] ZEEBE R E, WOLF-GLADROW D, JANSEN H. On the time required to establish chemical and isotopic equilibrium in the carbon dioxide system in seawater[J]. *Marine Chemistry*, 2001, 65: 135-153.
- [2] PRIETO F J M, MILLERO F J. The values of $pK_1 + pK_2$ for the dissociation of carbonic acid in seawater[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66: 2529-2540.
- [3] WEISS R F. Carbon dioxide in water and seawater: The solubility of a non-ideal gas[J]. *Marine Chemistry*, 1974, 2: 203-215.
- [4] MILLERO F J. The thermodynamics of seawater at one atmosphere[J]. *Ocean Science and Engineering*, 1982, 7: 403-460.
- [5] MEHRBACH C, CULBERSON C H, HAWLEY J E, et al. Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure[J]. *Limnology and Oceanography*, 1973, 18: 897-907.
- [6] LYMAN J. Buffer mechanisms of seawater[D]. Los Angeles: Ph. D. Thesis, University of California, 1956.
- [7] 苏纪兰. 中国近海的环流动力机制研究[J]. *海洋学报*, 2001, 23(4): 1-16.
- [8] 谭敏, 陈燕珍. 渤海海水体中的二氧化碳[J]. *海洋环境科学*, 1990, 9(1): 35-40.
- [9] CHEN C T A, WANG S L. Carbon, alkalinity and nutrient budgets on the East China Sea continental shelf[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1999, 104(C9): 20675-20686.
- [10] WANG S L, CHEN C T A, HONG G H, et al. Carbon dioxide and related parameters in the East China Sea[J]. *Continental Shelf Research*, 2000, 20: 525-544.