

春季东海北部近岸水体中的溶解无机碳和有机碳的分布特征及其影响因素

李 宁, 王江涛

(中国海洋大学 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100)

摘要: 根据 2010 年 4 月在东海北部近岸的调查, 分析了研究海域溶解无机碳(DIC)和溶解有机碳(DOC)的含量及其分布状况, 并分别对 DIC、DOC 与温度、盐度、表观耗氧量等要素的关系进行了初步探讨。结果表明, 春季研究海域表、底层 DIC 平均含量分别为 24.54 mg/L 和 25.03 mg/L, 平面分布趋势均为近岸高于远岸, 象山口附近 DIC 的浓度最高, 北部由于受长江径流的影响, DIC 的浓度也较高。垂直分布特点为底层浓度高于表层。DOC 的表、底层含量分别为 0.96 mg/L 和 0.87 mg/L, 平面分布特点与 DIC 类似, 表现为近岸浓度高, 远岸浓度低。DOC 的垂直分布特点与 DIC 正好相反, 表现为表层浓度高于底层。研究海域 DIC 与温度、盐度和表观耗氧量的关系表明, DIC 主要受陆源输入和温度的影响, 且温度的影响作用较大。研究海域 DOC 与温度、盐度和表观耗氧量的关系表明, DOC 受陆源输入的影响更大, 同时受一定的生物活动的影响。

关键词: 溶解无机碳(DIC); 溶解有机碳(DOC); 东海北部近岸

中图分类号: P734.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2011)08-0005-06

目前, 人类每年排入大气中的 CO_2 约为 5.5×10^9 tC, 大约有 1/3 为海洋所吸收^[1-3]。浮游植物通过光合作用将海水中的溶解无机碳转化为有机碳, 再通过垂直迁移等物理作用最终将大气中的二氧化碳埋藏到海底。因此海洋在调节大气二氧化碳含量方面起到了至关重要的作用。由于边缘海生态环境的复杂性, 对其碳循环的研究目前已成为国际海洋科学研究前沿领域的重要内容^[4-8]。因此, 对海水中溶解无机碳和有机碳的来源、迁移、转化和循环等过程的研究对了解全球碳循环和生物地球化学循环方面都有重要的意义。

1 研究区域

东海北部近岸海域是陆架边缘海较复杂的海区, 是陆地、海洋、大气各种过程相互作用较为激烈的地带。同时, 作为人类活动、经济开发最为集中的地带, 东海北部近岸也是典型的赤潮高发区。目前对东海北部近岸碳循环的研究涉及碳的输入通量^[9]、 CO_2 在海-气界面的传递^[10]、营养盐分布对碳循环的影响^[11]、浮游生物活动对碳循环的作用等诸多方面^[12]。但同时从溶解无机碳与有机碳两个角度共同分析, 来探讨近岸水体中无机碳和有机碳迁移转化规律的研究还很少。因此, 本研究从溶解无机碳和有机碳两

个方面进行分析。本研究于 2010 年 4 月 8 日至 4 月 26 日, 对东海北部近岸的无机碳和溶解有机碳进行了调查, 站位布设如图 1 所示。

2 实验方法

2.1 取样与分析

DOC 样品: 海水用 Niskin 采水器采集后, 立即用 Whatman GF/F 滤膜($\Phi=47\text{mm}$, 450 预灼烧 6 h) 过滤。滤液转入 60 mL 玻璃贮样瓶中。玻璃瓶在出海前用稀盐酸浸泡 24 h 以上, 依次用蒸馏水、Milli-Q 水润洗 3 遍, 在 480 °C 下至少灼烧 6 h。水样中加入 1 滴饱和 HgCl_2 溶液以避免微生物影响, 盖上瓶塞然后用 Parafilm 膜封口后在 4 °C 下保存。DOC 样品用岛津 TOC-V_{CPH} 型总有机碳分析仪进行测定。

DIC 样品: 海水样品采集后, 水样直接转入经 480 °C 灼烧的玻璃瓶中, 加入一滴饱和 HgCl_2 溶液, 盖上塞子, 用 Parafilm 膜封口后在 4 °C 下保存。DIC

收稿日期: 2010-12-31; 修回日期: 2011-04-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(41076065); 国家重点基础研究发展计划资助项目(2010CB428701)

作者简介: 李宁(1987-), 女, 山东济南人, 硕士研究生, 从事海洋化学研究, 电话: 13668894163, E-mail: lyly-423@163.com; 王江涛, 通信作者, E-mail: jtawang@ouc.edu.cn

样品用岛津 TOC-V_{CPH} 型总有机碳分析仪进行测定。测定范围: 0 ~ 30 000 mg/L, 检测限: 4 μg/L, 精密度: 1.5% 以内。

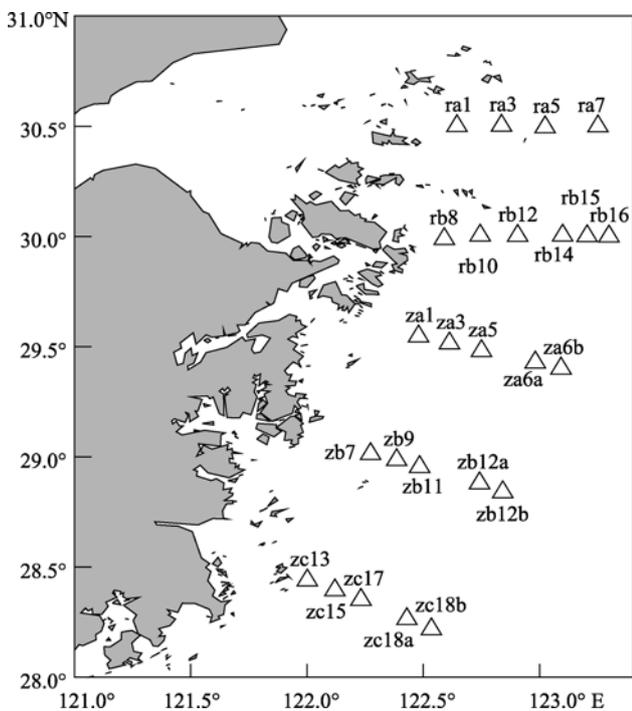


图 1 采样站位

Fig. 1 Sampling stations

2.2 超额 CO₂ 与表观耗氧量(AOU)

为了讨论研究海域生物活动对其溶解无机碳体系的影响, 分析了超额 CO₂ 与表观耗氧量之间的关系(见 3.2.2)。超额 CO₂ 由 Zhai 等^[13]提出, 定义为: 体中溶解的总游离 CO₂ 的浓度与水体和大气平衡的 CO₂ 的浓度的差值。即公式(1):

$$\text{超额 CO}_2 = \text{CO}_2(\text{T}) - K_{\text{H}}^{\text{CO}_2} \times p\text{CO}_2(\text{air}) \quad (1)$$

式中, CO₂(T)为水体中总的溶解 CO₂。CO₂(T)=[CO₂]+ [H₂CO₃]= K_H^{CO₂} × pCO₂(water); K_H^{CO₂}为 CO₂ 的溶解度系数^[14]; pCO₂(water)为海水中 CO₂ 的分压;

CO₂(T)的估算是根据 Mehrbach^[15]提出, 后经 Dickson^[16]修正的 K₁, K₂ 计算公式得出。

表观耗氧量的计算见公式(2):

$$\text{AOU} = [\text{O}_2]_{\text{eq}} - [\text{O}_2] \quad (2)$$

式中, [O₂]_{eq} 为 O₂ 的溶解度^[14], [O₂]为水体中实际的 O₂ 浓度。

3 结果与讨论

3.1 DIC 与 DOC 的含量及分布特征

3.1.1 春季东海北部近岸水体中 DIC 的含量及分布特征

春季东海北部近岸表层溶解无机碳的含量在 22.79~25.60 mg/L 之间, 平均值为 24.54 mg/L。分布整体呈近岸浓度高, 外海浓度低的趋势。在象山港口附近为 DIC 的高值区, 呈明显的 DIC 舌状分布, 这可能是该区域接受了大量由港口排放的工业污水, 其中的有机质最终分解成 CO₂ 和氮、磷化合物, 使该海域的 DIC 含量较高。由以下(3.1.2)DOC 的数据可以看出, 该区域溶解有机碳的含量也较高。

春季东海北部近岸底层溶解无机碳的含量在 24.32~26.62 mg/L 之间, 平均值为 25.03 mg/L。底层溶解无机碳的分布较表层均匀, 绝大多数站位 DIC 含量在 25 mg/L 左右。跟表层类似, 在象山港口外, DIC 的含量较高, 呈明显的舌状分布。另外在杭州湾外海 122.8 ~123°E 处, DIC 含量较高, 最高可达 26.62 mg/L, 等值线密集, 浓度梯度大, 由北向南降低, 水舌延伸至(123°E, 30°N)处。这可能受长江径流输入的影响(图 2)。

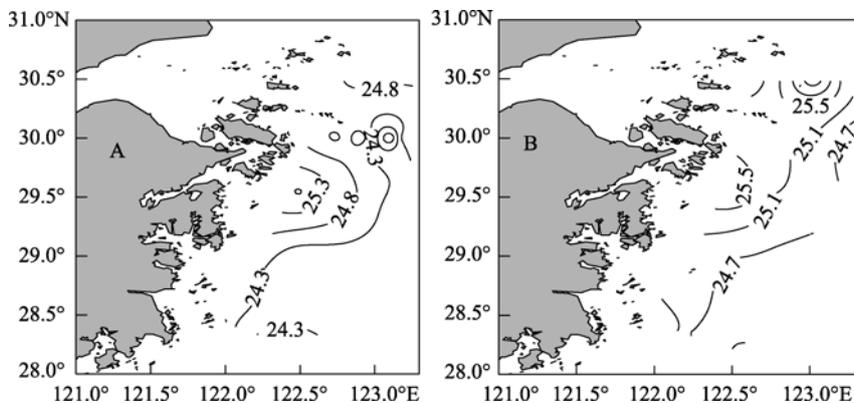


图 2 4 月东海北部近岸表层(A)和底层(B)溶解无机碳平面分布(mg/L)

Fig. 2 Distribution of DIC in surface (A) or bottom (B) water in the North of ECS Coastal Waters during April(mg/L)

就 DIC 的垂直分布而言, 春季东海北部近岸表、底层的 DIC 分布相似, 但底层含量略高。这是由于研究海域春季跃层已开始形成, 底层开始生物降解耗氧, 产生 CO₂, 所以底层略高于表层。

3.1.2 春季东海北部近岸水体中 DOC 的含量及分布特征

东海北部近岸海域表层溶解有机碳的含量在 0.54 ~ 1.88 mg/L 之间, 平均含量为 0.96 mg/L。分布整体呈近岸浓度高, 外海浓度低的趋势, 表明陆源输入可能是该海域 DOC 的主要来源。另外, 研究海域的北部有一溶解有机碳的高值区, 等值线密集, 浓度由北向南降低, 这可能是因为该区域受到了长江径流输入的影响, 无机碳也有类似的现象。象山口附近 DOC 的浓度也较高, 但没有形成明显的舌状分

布, 这可能是因为由象山口排放的废水中含有较多的不稳定有机碳, 这些有机碳降解速度较快, 因此导致该区域 DOC 虽然含量较高, 但没有明显的舌状分布, 而 DIC 则有最高值出现。

东海北部近岸海域底层溶解有机碳的含量 0.55 ~ 1.61mg/L, 平均含量为 0.87 mg/L。底层与表层分布类似, 也呈近岸浓度高于远岸的分布趋势。象山口附近 DOC 浓度较高, 研究海域北部同样受到长江水输入的影响, DOC 的浓度最高, 呈明显舌状分布(图 3)。

与 DIC 相反, 春季东海北部近岸海域底层 DOC 浓度略低于表层, 因为春季浮游植物开始生长, 光合作用使表层释放出 DOC, 底层 DOC 由于呼吸和降解作用而分解, 导致表层 DOC 浓度略高于底层, 与无机碳刚好相反。

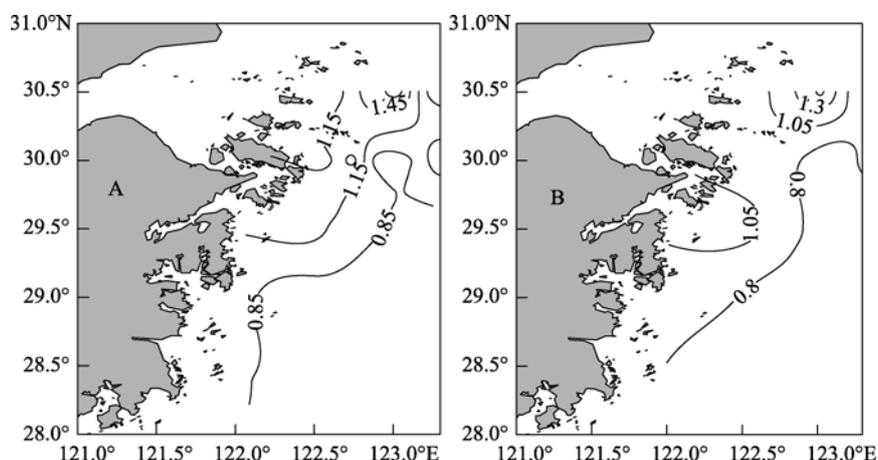


图 3 4 月东海北部近岸表层(A)和底层(B)溶解有机碳平面分布(mg/L)

Fig. 3 Distributions of DOC in surface (A) or bottom (B) water in the North of ECS Coastal Waters during April(mg/L)

3.2 春季东海北部近岸水体中 DIC 与 DOC 分布的影响因素

近岸海域海水 DIC 与 DOC 浓度及其分布受到陆源输入、上升流的涌升、不同性质水团的混合、海-气界面交换、生物过程、有机质氧化分解以及碳酸盐的沉淀与溶解等多种过程的影响。下面就其与温度、盐度及 AOU 的关系分别加以讨论。

3.2.1 DIC、DOC 与温度、盐度的关系

在本调查海区, 表层海水中 DIC 与盐度的相关性很小。说明整体来说 DIC 受径流的影响不大, DIC 的来源具有多源性。由图 4(A)可以看出, DIC 与温度呈一定的负相关关系($R=0.6517$), 表明研究海域受温度影响较大。这是因为春季 CO₂ 浓度主要受温度控制, 温度控制了溶解气体的溶解度。这与春季该海

域近岸温度低于远岸, CO₂ 溶解度较高, DIC 的浓度较远岸高的分布趋势一致。而研究海域北部远岸一侧的 DIC 浓度高值是因为受到长江径流的影响。由此推断春季东海北部近岸 DIC 同时受陆源输入和温度的影响, 但受温度的影响更大。

由图 4(B)和(C)可以看出, DOC 与温度($R=-0.5050$)和盐度($R=-0.3546$)均呈一定的负相关, 但相关性较弱。这表明研究海域 DOC 受陆源输入的影响较 DIC 大, 因此离岸越远, DOC 浓度降低。

3.2.2 DIC、DOC 与 AOU 的关系

海洋生物的生命过程与营养盐的利用消耗及再生过程密不可分。在表层海水中, CO₂(T)同营养盐一起可以直接被浮游植物光合作用利用, 并释放出氧气: $106\text{CO}_2 + 16\text{NO}_3^- + \text{H}_3\text{PO}_4^- + 18\text{H}^+ + 122\text{H}_2\text{O} =$

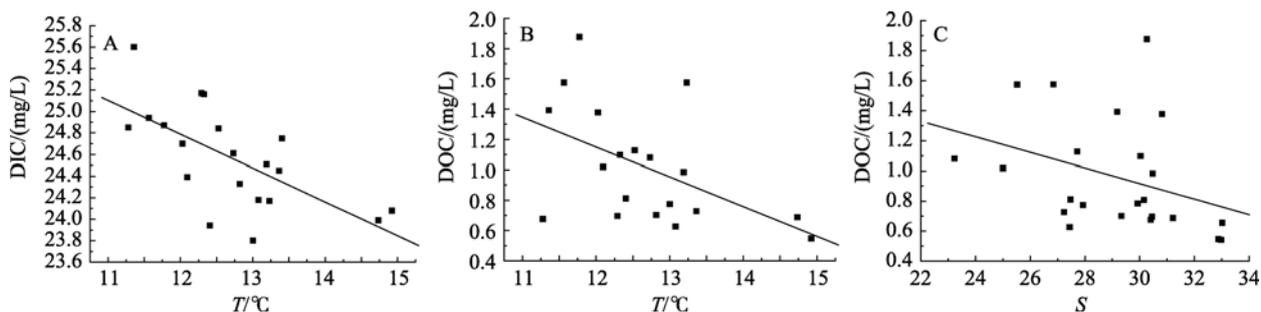


图4 4月东海北部近岸 DIC 与温度(A)、DOC 与温度(B)、盐度(C)的关系

Fig. 4 Relationship between DIC and *T*(A), DOC and *T*(B), or DOC and *S*(C) in the North of ECS Coastal Waters during April

$(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}\text{H}_3\text{PO}_4 + 138\text{O}_2$, 因此生物过程对海水 DIC 体系的影响一定程度上可以通过超额二氧化碳与表观耗氧量的相互关系表现出来。DOC 与 AOU(表观耗氧量)的关系首先由 Ogura^[17]和 Craig^[18]提出,以后广泛用于水体中生物氧化过程的间接估计。即认为 DOC 的生产过程与 DOC 的异养利用过程密切关联。因此, DIC、DOC 与 AOU 的关系可以在一定程度上反映研究海域生物活动对两者的影响。图 5 为超额 CO_2 与 AOU 及 DOC 与 AOU 的关系图。

图 5 表明研究海域春季表层水的超额 CO_2 与 AOU 呈正相关,拟合公式为: 超额 $\text{CO}_2 = 0.25 \text{ AOU} + 10.40$, $R=0.6035$, $P=0.002$ 。Chen 等^[19]指出, Redfield

呼吸商 CO_2/O_2 范围大概为: 0.62~0.79。Taylor 等^[20]提出,考虑到近岸河流输入较多的 HCO_3^- ($(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}\text{H}_3\text{PO}_4 + 18\text{HCO}_3^- + 138\text{O}_2 = 124\text{CO}_2 + 16\text{NO}_3^- + \text{H}_3\text{PO}_4 + 18\text{H}^+ + 140\text{H}_2\text{O}$), 呼吸商的上限可以扩展到 0.90。如果超额 CO_2/AOU 值在呼吸商的范围内,说明该海域的 $p\text{CO}_2$ 主要受生物活动的影响,否则可能是水团混合,溶解沉淀等非生物过程的影响较大。东海北部近岸春季表层水的超额 CO_2/AOU 的比值为 0.25,与 Redfield 呼吸商偏离较大。说明生物活动不是控制该海域 DIC 的主要因素,结合 3.2.1 的结果,进一步证明春季研究海域的 DIC 受温度(溶解度)的影响较大。

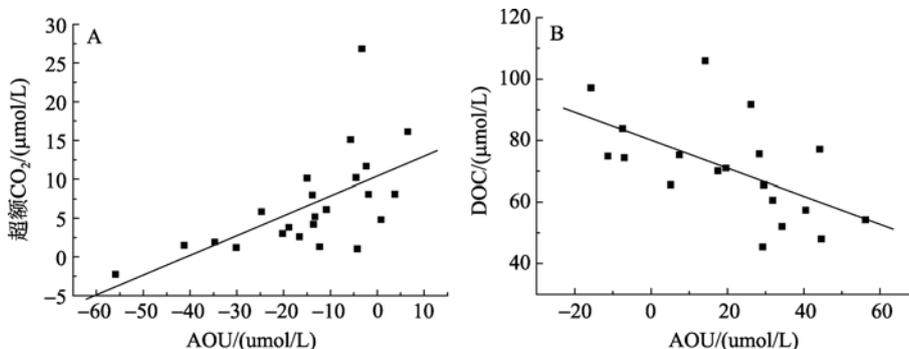


图5 4月东海北部近岸春季表层水超额 CO_2 与 AOU(A)和底层 DOC 与 AOU(B)关系

Fig. 5 Relationship between excess CO_2 and AOU (A) in surface water or DOC and AOU in bottom water of the North of ECS Coastal Waters during in Spring

将调查海区表层 DOC 数据与 AOU 数据进行相关性分析($r=-0.07$),结果表明两者基本无相关性。底层 DOC 与 AOU 的关系如图 5(B)所示,呈负相关, ($R=-0.57$)。说明研究海域表层 DOC 的降解较弱,底层 DOC 的降解有所加强,因此 DOC 浓度较表层低。结合 DOC 的分布趋势及其与温盐的关系,可以看出

春季 4 月份东海北部近岸 DOC 同时受到陆源输入和生物活动的影响。

3.2.3 DIC 与 DOC 的关系

将春季东海北部近岸水体中 DIC 与 DOC 的数据进行相关性分析($R=0.26$),两者相关性不大。这是由于春季研究海域 DIC 受陆源输入和温度(溶解度)的

控制, 主要以温度控制为主。DOC 主要受陆源输入和生物活动的影响。因此两者的相关性不大。

4 结论

春季东海北部近岸表层海水中溶解无机碳的含量在 22.71 ~ 25.60 mg/L 之间, 平均值为 24.54 mg/L。底层 DIC 平均含量为 25.03 mg/L。分布整体呈近岸高, 远岸低的趋势。北部受长江径流的影响, DIC 含量较高。象山口附近海域由于受到港口污水排放的影响, DIC 浓度最高。

春季东海北部近岸表层海水中溶解有机碳的含量平均为 0.96 mg/L, 底层 DOC 平均含量为 0.87 mg/L。分布呈近岸高, 远岸低的趋势, 陆源的输入是 DOC 的主要来源。研究海域的北部由于受长江冲淡水的影响, DOC 的浓度最高。

春季东海北部近岸水体的 DIC 与温度、盐度和 AOU 的关系表明, 其 DIC 主要受陆源输入和温度的影响, 且温度的影响作用较大。

春季东海北部近岸水体的 DOC 与温度、盐度和 AOU 的关系表明, 其 DOC 受陆源输入的影响较大, 同时受一定的生物活动影响。

参考文献:

- [1] 张远辉, 黄自强, 马黎明, 等. 东海表层水二氧化碳及其海气通量[J]. 台湾海峡, 1997, 16(1): 38-40.
- [2] 宋金明. 海洋生物地球化学的产生与发展[J]. 世界科技研究与发展, 2000, 22(3): 72-74.
- [3] 宋金明. 海洋碳的源与汇[J]. 海洋环境科学, 2003, 22(2): 75-80.
- [4] 张远辉, 王伟强, 陈立奇. 海洋二氧化碳的研究进展[J]. 地球科学进展, 2000, 15(5): 559-564.
- [5] 戴民汉, 翟惟东, 鲁中明, 等. 中国区域碳循环研究进展与展望[J]. 地球科学进展, 2004, 19(1): 120-130.
- [6] Wang Z A, Cai W J, Wang Y C, et al. The southeastern continental shelf of the United States as an atmospheric CO₂ source and an exporter of inorganic carbon to the ocean[J]. *Continental Shelf Research*, 2005, 25: 1917-1941.
- [7] Chen C T A, Zhai W D, Dai M H. Riverine input and air-sea CO₂ exchanges near the Changjiang(Yangtze River)Estuary: Status quo and implication on possible future changes in metabolic status[J]. *Continental Shelf Research*, 2008, 28: 1476-1482.
- [8] Zhai W D, Dai M H. On the seasonal variation of air-sea CO₂ fluxes in the outer Changjiang (Yangtze River)Estuary, East China sea[J]. *Marine Chemistry*, 2009, 117: 2-10.
- [9] 刘新成, 沈焕庭, 黄清辉. 长江入河口区生源要素的浓度变化及通量估算[J]. 海洋与湖沼, 2002, 33(5): 332-340.
- [10] 李宁, 李学刚, 宋金明. 海洋碳循环研究的关键生物地球化学过程[J]. 海洋环境科学, 2005, 24(2): 75-80.
- [11] 沈志良, 刘群, 张淑美, 等. 长江和长江口高含量无机氮的主要控制因素[J]. 海洋与湖沼, 2001, 32: 465-473.
- [12] 宋金明. 海洋沉积物中的生物种群在生源物质循环中的功能[J]. 海洋科学, 2000, 24(4): 22-26.
- [13] Zhai W D, Dai M H, Cai W J, et al. High partial pressure of CO₂ and its maintaining mechanism in a subtropical estuary: the Pearl River estuary, China[J]. *Marine Chemistry*, 2005, 93: 21-32.
- [14] Weiss R F. Carbon dioxide in water and sea water: The solubility of a non-ideal gas[J]. *Marine Chemistry*, 1974, 2: 203-215.
- [15] Mehrbach C, Culbertson C H, Hawley J E, et al. Measurement of the apparent dissociation constants of carbon acid in seawater at atmospheric pressure[J]. *Limnology and Oceanography*, 1973, 18(6): 897-907.
- [16] Dickson A G, Millero F J. A comparison of the equilibrium for the dissociation of carbonic acid in seawater media[J]. *Deep-sea Research Part A. Oceanographic research papers*, 1987, 34(10): 1733-1743.
- [17] Ogura N. The relation between dissolved organic carbon and apparent oxygen utilization in the Western North Pacific[J]. *Deep-Sea Research*, 1970, 17: 221-231.
- [18] Craig H. The deep metabolism: oxygen consumption in abyssal ocean water[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1971, 76: 5078-5086.
- [19] Chen C T A, Lin C M, Huang B T, et al. Stoichiometry of carbon, hydrogen, nitrogen, sulfur and oxygen in the particulate matter of the western North Pacific marginal seas[J]. *Marine Chemistry*, 1996, 54: 179-190.
- [20] Taylor G T, Way J, Scranton M I. Planktonic carbon cycling and transport in surface waters of the highly urbanized Hudson River estuary[J]. *Limnology and Oceanography*, 2003, 48, 1779-1795.

Dissolved inorganic and organic carbon in the North of East China Sea (ECS) coastal waters in spring

LI Ning, WANG Jiang-tao

(Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Received: Dec., 31, 2010

Key words: dissolved inorganic carbon, dissolved organic carbon, North of East China Sea

Abstract: Concentrations and distributions of dissolved inorganic carbon (DIC) and organic carbon (DOC) as well as their relationships with temperature, salinity, and dissolved oxygen in the North of ECS Coastal Waters during April in 2010 were analyzed. The average concentrations of DIC in surface and bottom water of our study area were 24.54mg/L and 25.03mg/L, respectively. The average concentrations of DOC in surface and bottom water of our study area were 0.96mg/L and 0.87mg/L, respectively. The characteristics of distributions of DIC and DOC were both higher near the coastal line and lower in outer sea. There were high concentrations at northeast of the survey area because of inputs by Changjiang River. As to vertical distribution, the concentration of DIC in surface water was lower than that in bottom water, while the vertical distribution of DOC was contrary to that of DIC. Relationships between DIC and DOC, and their relationships with temperature, salinity, and AOU indicated that temperature was the main factor influencing DIC distribution, while terrestrial input and biological activities played important parts in distribution of DOC.

(本文编辑: 康亦兼)