渤海夏季海水pCO2分布及其调控机制研究

尹晓敏¹, 邓 雪^{2,3}, 魏雅雯², 刘 茜¹

(1.中国海洋大学 深海圈层与地球系统前沿科学中心和海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室,山东 青岛 266100; 2.国家海洋环境监测中心, 辽宁 大连, 116023; 3.天津科技大学 天津市海洋资源与化学 重点实验室, 天津, 300457)

摘 要:科学评估近海海水二氧化碳分压 (pCO₂)的分布及其调控机制对于评估我国海域海一气 CO₂交换通量和实现"碳中和"目标具有重要意义。本研究利用 2014 年和 2021 年夏季现场调查数据,分析了渤海海水 pCO₂的分布特征、控制因素以及海一气 CO₂交换通量。研究结果表明:(1) 2014 年 8 月渤海海域 pCO₂为 270~1060 µatm,高值区位于辽东湾、渤海湾和莱州湾; 2021 年 8 月渤海 中部海域 pCO₂为 313~697 µatm,高值区位于渤海海峡及近黄河口区域。(2)皮尔逊相关性分析结 果显示,生物活动是影响渤海夏季 pCO₂分布的主要因素;高 pCO₂河流的输入使得渤海 pCO₂本底值 较高,随着离岸距离的增加,逐渐增强的生物光合作用使得渤海中部海域 pCO₂有所降低。(3)夏季 渤海是大气 CO₂ 的源,各海域海一气 CO₂ 交换通量存在差异,莱州湾最高,辽东湾和渤海湾相近,中部海域 最低。 关键词:渤海;海水 pCO₂;时空分布;影响因素;海-气 CO₂ 交换通量

中图分类号:P734;X142 文献标识码:A 文章编号:1007-6336(2025)02-0201-11

Study on the distribution and regulation mechanism of pCO₂ in the Bohai Sea in summer

YIN Xiaomin¹, DENG Xue^{2,3}, WEI Yawen², LIU Qian¹

(1.Frontiers Science Center for Deep Ocean Multispheres and Earth System, and Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2.National Marine Environment Monitoring Center, Dalian 116023, China; 3.Tianjin Key Laboratory of Marine Resources and Chemistry, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: The scientific assessment of the distribution and mechanism of seawater partial pressure of carbon dioxide (pCO_2) in the coastal sea is important for evaluating the air-sea CO_2 exchange flux over China seas and achieving the goal of "carbon neutrality". In this study, we investigated the distribution, controlling factors, and air-sea CO_2 exchange flux in the Bohai Sea using the underway data from the summer of 2014 and 2021. The results showed that (1) the Bohai Sea pCO_2 ranged from 270 to 1060 µatm in August 2014, and the high values occurred in the Liaodong Bay, Bohai Bay, and Laizhou Bay; while pCO_2 in the central region of the Bohai Sea ranged from 313 to 697 µatm in August 2021, and the high values occurred near the Bohai Strait and the Yellow River estuary. (2) Based on the Pearson correlation analysis, biological activity was the main factor affecting the distribution of pCO_2 in the Bohai Sea in summer, and freshwater input from high pCO_2 rivers led

收稿日期:2024-02-26,修订日期:2024-04-25

基金项目:国家海洋环境监测中心博士科研启动基金(2022-Z-302);天津市海洋资源与化学重点实验室(天津科技大学)开放基金资助项目(202204);国家自然科学基金面上基金项目(42276040)

作者简介: 尹晓敏(1999-), 女, 安徽马鞍山人, 硕士, 主要研究方向为海洋化学, Email: yinxiaomin482@163.com 通信作者: 邓 雪(1992-), 女, 山东枣庄人, 博士, 主要研究方向为海洋化学, Email: xdeng@nmemc.org.cn

to a high background value of pCO_2 in the Bohai Sea; the enhanced biological photosynthesis led to a decrease in pCO_2 in the central region of the Bohai Sea as the offshore distance increases. (3) The Bohai Sea was a source of atmospheric CO_2 in summer; there were differences in the air-sea CO_2 exchange flux between different regions; that was, the air-sea CO_2 exchange flux in the Laizhou Bay was higher than Liaodong Bay and Laizhou Bay, while the central Bohai Sea had the lowest air-sea CO_2 exchange flux.

Key words: Bohai Sea; seawater pCO_2 ; spatial and temporal distributions; influencing factors; air-sea CO_2 exchange flux

化石燃料燃烧、水泥生产和土地利用变化等 人类活动导致大气 CO,浓度逐年增加,且增长速 率逐年上升^[1-3]。NOAA 夏威夷观测站(Mauna Loa, Hawaii)的数据显示,大气 CO,浓度从工业 革命前期的 280 ppm 上升至目前的 424 ppm (https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/index.html), 持 续增加的大气 CO,浓度引发了一系列生态问题, 包括全球变暖、海洋酸化等,威胁着生态系统健 康和人类可持续发展。海洋作为大气 CO2 重要 的汇,每年吸收大气 CO,约2 Gt C,在调节大气 CO,浓度中扮演着重要角色;如果没有海洋的调 节作用,大气 CO,浓度将比目前高 55 ppm^[2,4]。 海洋通过碳酸盐泵、溶解度泵、生物泵和微生物 泵4种机制从大气中吸收 CO₂, 调控海洋 pH 以 及碳元素在岩石圈、生物圈、大气圈和海洋圈之 间流动^[4-6]。近海虽只占据全球海洋表面积的 7%, 却贡献了全球海洋 15%~30% 的初级生产, 吸收了全球海洋 9.5%~ 18%的 CO₂(0.19~ 0.36 Gt C/a)^[4,7];此外,近海是陆地向开阔大洋的 过渡区域,受陆源输入和人类活动影响较大,是 海-陆-空相互作用最剧烈的区域,该区域的碳通 量及其调控过程具有高度的时空变异性¹⁸。因 此,近海是全球碳循环研究的关键区域,探究近 海海水 pCO₂ 的分布特征及其调控机制,评估近 海吸收大气 CO2 的能力,有助于提高全球碳通量 估算的准确性,这对理解全球碳循环和实现"碳 中和"的战略目标具有重要意义。

关于中国近海 CO₂ 的源汇问题,已有不少学 者在南海、东海和黄海海域展开了充分的研 究。总体上讲,南海全年表现为大气 CO₂ 的弱 源,除珠江冲淡水区域由于较强的浮游植物初级 生产而表现为大气 CO₂ 的季节性强汇外,南海海 盆和北部陆坡海域几乎全年表现为大气 CO₂ 的 源^[9-12];东海全年表现为大气 CO₂的强汇,这主要归功于长江冲淡水带来的大量营养物质促进了初级生产,以及东海陆架泵(the continental shelf pump)将东海陆架区域吸收的大量 CO₂及时转移、输送到深海^[13-16]。黄海碳源汇情况复杂多变,既存在区域性差异也存在季节性差异,在全年尺度上表现为大气 CO₂的弱汇^[17-21]。

目前,关于渤海 CO2 源汇研究相对薄弱。张 云^[22]和尹维翰等^[23]利用有限的大面站实测 pCO,数据,对渤海夏季和渤海全年表层海水 pCO,的分布特征和海-气 CO,交换通量进行了 初步分析;张乃星等^[24]和 Yuan 等^[25] 通过软件计 算得到冬季渤海海峡和夏季渤海湾为大气 CO, 的源的结论。此外,李悦^[26]利用渤海物质质量 平衡模型,估算出渤海每年向大气排放 6.53× 10° kg CO2; 孙云明和宋金明^[27] 通过温度模拟评 估,指出渤海在夏季是大气 CO,的源,其他季节 为大气 CO2 的汇; Zhang 等^[28] 整合渤海部分海 域碳酸盐数据,估算出渤海全年为大气 CO,的弱 汇,夏季为大气 CO2 的源。上述研究为我们对渤 海碳源汇格局的初步认知奠定了基础,但这些研 究基于有限的观测数据和观测区域,缺乏高频率 走航观测数据的支持以及对渤海 pCO2 分布的全 面调查。为了更深入地探究渤海 CO₂ 源汇问题, 本研究利用 2014 年和 2021 年夏季渤海海域表 层海水 pCO2 及相关理化参数(温度、盐度和溶 解氧)的高频率走航观测数据,通过分析温度变 化、物理混合和生物活动对 pCO2 时空分布的影 响,探究影响渤海夏季 pCO2 分布的调控机制,并 评估海-气 CO,交换通量。研究结果有助于更 新对渤海碳源汇格局的认识,以及更深入地了解渤 海夏季碳源汇格局的变化特征及控制因素,对预

测中国近海碳源汇格局的未来演变趋势、海洋 酸化及其生态环境效应提供数据支持和理论 依据。

1 材料与方法

1.1 研究区域

渤海是我国唯一的半封闭型内海,由辽东 湾、渤海湾和莱州湾三大海湾以及中部海域组 成,东南部通过渤海海峡与北黄海相连(图 la)。 渤海水体交换能力相对较弱,水体停留时间为 1.5 a^[29]。渤海沿岸拥有众多河流,其中包括中国 七大水系中的黄河水系、海河水系和辽河水 系^[30];环渤海区域集聚了大量城市,包括京津 冀、山东半岛和辽东半岛等大型城市集群,这一 区域人口密集、工农业经济尤其是海水养殖业 发达,在夏季经常发生赤潮和绿潮等自然灾害^[29]。



图 1 渤海区域划分(a); 2014年(b)和 2021年(c)夏季航次轨迹图(红色箭头为航行方向)

Fig. 1 Regional division of the Bohai Sea (a); the voyage tracks from the summer of 2014 (b) and 2021 (c) (the blue solid lines with red arrows indicate the two cruise tracks)

1.2 航次采样

2014年夏季(8月16日-23日)和2021 年夏季(8月26日-30日)分别搭载"意兴轮" 和"中国环监001"科考船对渤海海域进行走 航观测,航迹线如图1b、图1c所示。其中, 2014年观测范围覆盖整个海域,2021年的观测 范围集中在渤海中部海域。航次利用走航式二 氧化碳分析仪(AS-P2, Apollo)连续测定海表温 度(T)、盐度(S)、溶解氧(DO)、CO₂分压(pCO₂) 和大气 CO₂分压(pCO_{2,air});同时借助船舶气象 仪连续测定距海平面10m处风速。

1.3 样品分析

大气 *p*CO₂ 的测定:大气样品由大气采样泵抽 取至分析系统,然后经过冷凝器及 Nafion 干燥 管干燥后送至非色散红外分析仪(LI-7000)测定。

海水 pCO2 的测定: 通过潜水泵采集表层以

下 2 m 处的海水样品, 以 2.5 L/min 的速度送至 喷淋式平衡器中, 在完成快速的水气平衡后,将 平衡后的气体通过冷凝器和干燥器除去大部分 的水蒸气, 送入由非色散红外分析仪(LI-7000) 测定^[31]。

在大气和海水样品测定期间,使用 3 种不同 浓度的 CO₂ 标准气体(分别为 202 ppm、401 ppm 和 1010 ppm)每 6 h 对仪器进行一次校正,其不 确定度约为 1%^[31]。

1.4 数据处理

1.4.1 pCO₂的校正

在走航 pCO₂ 观测中,由检测器测定得到的数值为干燥气体中 CO₂的摩尔分数(xCO₂, ppm),因此我们根据公式(1)-(4)将其转化为平衡器中的pCO_{2 ea},并计算出海表 pCO₂:

$$pCO_{2,eq} = xCO_2 \times (p_{b,eq} - p_{w,eq}) \qquad (1)$$

 $p_{\rm w,eq} = \exp[24.4543 - 6745.09/T_{\rm eq}]$

$$-4.8489 \times \ln(T_{eq}/100) - 0.000544 \times S$$
] (2)

$$p\text{CO}_2 = p\text{CO}_{2,\text{eq}} \times \exp[0.0423 \times (T - t_{\text{eq}})] \quad (3)$$

$$T_{\rm eq} = t_{\rm eq} + 273.15 \tag{4}$$

式中: $p_{b,eq}$ 是平衡时的大气压力(atm); $p_{w,eq}$ 是 100% 湿度状态下的饱和水汽压(atm),由平衡 器内的温度和现场的盐度计算得到^[32]; T_{eq} 和 *S*分别是平衡器内热力学温度(K)和海表盐度; *T*和 t_{eq} 分别是海表温度(℃)和平衡器内温度(℃)。 1.4.2 海-气 CO₂ 交换通量计算

海洋吸收或释放 CO₂ 的能力,通常使用海-气 CO₂ 交换通量进行评估,计算公式如下:

$$F = K \times (pCO_2 - pCO_{2,air})$$
(5)

式中: F 为海-气 CO₂ 交换通量 [mmol/(m²·d)], 当 F 为正值时,代表海水向大气释放 CO₂,即海 洋是碳源,反之,代表海水吸收大气中的 CO₂,即 海洋是碳汇; *p*CO_{2,air} 为 2014 年及 2021 年航次 期间大气 *p*CO₂ 实测值,分别为 421 µatm 和 433 µatm; *K* 为 CO₂ 传输系数,用于评估大气与 海洋间的 CO₂ 交换效率,计算公式如下:

$$K = k \times \alpha \tag{6}$$

式中: α 为特定温盐条件下 CO₂ 的溶解度, 参考 Weiss^[33] 提出的方法计算; *k* 为大气和海洋 间的 CO₂ 交换系数^[34-35], 计算公式如下:

$$k = 0.251 \times U_{10}^2 \times (660/S_c)^{1/2} \tag{7}$$

式中: U_{10} 为距海平面 10 m 处的风速(m/s); S_c 为 Schmidt 数, 是温度的函数^[33]。

1.4.3 温度标准化的 pCO₂ (NpCO₂)

虽然航次时间均为夏季,但渤海内部不同区 域存在温差,因此本研究参考 Takahashi 等的方 法使用 NpCO₂ 校正温度对 pCO₂ 的影响^[6],计算 公式如下:

 $NpCO_2 = pCO_2 \times e^{0.0423(T^* - T)}$ (8)

式中: NpCO₂ 为校正温度影响后的 pCO₂ (μ atm); pCO₂ 为表层水体实测的 pCO₂(μ atm); T^* 为航次平均温度(\mathbb{C}); T 为海表温度(\mathbb{C})。

1.4.4 DO%计算

DO%通常作为表征水体生物活动的参数, 计算公式如下:

DO_{计算}为根据实测温盐计算的与大气平衡的 DO 饱和值^[36]。如果忽略海--气交换及水体混合的效应, DO% 大于 100%, 代表初级生产大于生物呼吸; DO% 小于 100%, 代表生物呼吸大于初级生产。

2 结果与讨论

2.1 表层海水温度与盐度分布特征

2014年夏季,渤海表层温度呈现出明显的区 域差异,温度变化范围为 20.86 ℃~28.96 ℃,平 均值为(25.36±1.24) ℃。莱州湾黄河口附近海 水温度最高,渤海海峡附近海水温度最低。辽东 湾、莱州湾、渤海湾和中部海域海水温度最低。辽东 湾、莱州湾、渤海湾和中部海域海水温度平均 值分别为(24.80±1.07) ℃、(26.44±2.61) ℃、 (25.22±1.64) ℃和(25.15±0.95) ℃,莱州湾海 水平均温度最高,辽东湾海水平均温度最低,渤 海湾和中部海域海水平均温度最低,渤 海湾和中部海域海水平均温度接近(图 2a)。 2021年夏季渤海中部海域海水温度变化范围为 21.02 ℃~26.50 ℃,平均值为(25.24±0.78) ℃。 东部海水温度低于西部海域,主要是因为渤海海 峡附近水体的交换能力较强,可快速与温度较低 的北黄海海水进行交换^[37],而夏季西部海域海水 受温度较高的陆源输入影响较为明显(图 2b)。

2014年夏季表层海水盐度变化范围为 26.50~30.64, 平均值为 29.64 ± 0.81。渤海海峡 附近海域盐度最高,辽东湾近岸海域和莱州湾黄 河口附近海域盐度最低(图 2c)。辽东湾、莱州 湾、渤海湾和中部海域盐度平均值分别为 29.21 ± 1.83、 29.04 ± 1.33 、 30.04 ± 0.48 和 30.28 ± 0.27 , 辽东湾和莱州湾平均盐度略低于渤海湾和中部 海域,鉴于辽东湾和莱州湾部分观测站位紧邻海 岸,且该区域存在高径流量河流^[30],低盐度的现 象可能是因为受到了淡水输入的影响;而中部海 域平均盐度高于三大海湾,主要是因为受到淡水 输入影响较小且与低温、高盐北黄海海水混 合^[37]。2021年中部海域盐度与2014年调查结果 相似,表现出较小的空间变化,2021年夏季渤海 中部海域表层海水盐度变化范围为 29.54~31.33, 平均值为 30.69 ± 0.25, 略高于 2014 年夏季中部 海域 (30.28 ± 0.27) (图 2d)。

2.2 *p*CO₂与*DO*%分布特征

2014年夏季表层海水 pCO2 变化范围为



图 2 2014 年夏季渤海温度(a)、盐度(c)、*p*CO₂(e)、*DO*%(g); 2021 年夏季渤海中部海域温度(b)、盐度(d)、*p*CO₂(f)、 *DO*%(h)分布

Fig. 2 Distributions of temperature (a), salinity (c), *p*CO₂ (e), *DO*% (g) in the Bohai Sea in summer 2014; and temperature (b), salinity (d), *p*CO₂ (f), *DO*% (h) in the Central Bohai Sea in summer 2021

270~1060 μatm, 平均值为(460 ± 141) μatm, 辽 东湾、莱州湾、渤海湾、中部海域 pCO_2 平均值 分别为(673 ± 387) μatm、(531 ± 169) μatm、 (478 ± 213) μatm、(409 ± 91) μatm, 呈现三大海 湾高、中部海域低的分布特征(图 2e)。2021 年 夏季中部海域 pCO_2 总体变化范围为 313~ 697 μatm, 平均值为(431 ± 73) μatm, 2021 年夏季 中部海域 pCO_2 略高于 2014 年夏季中部海域 [(409 ± 91) μatm](图 2f)。2014 年夏季和 2021 年夏季中部海域 pCO_2 高值集中在渤海海峡和黄 河口附近海域, 低值主要集中在中部海域的西北 沿岸海域。

2014年夏季 DO% 变化范围为 78%~152%, 平均值为(115±37)%。除辽东湾东部、莱州湾 西部和中部海域的部分区域 DO 出现不饱和外, 其余海域 DO 均过饱和(图 2g)。莱州湾附近海 域 DO 欠饱和,可能主要归因于黄河输送的大量 泥沙和陆源有机质共同作用;黄河携带的泥沙在 水体中形成了光限制效应,这一效应有效降低了 黄河口附近海域光合作用强度,进而减少了 DO 的生成;同时,黄河还向水体中输送了丰富的 陆源有机质,这些有机质在分解过程中消耗了大 量的 DO^[38-39]。辽东湾东部近岸海域同样出现 DO 欠饱和现象,尽管辽东湾周边河流泥沙含量

比黄河低,光限制效应相对有限,但河流输送大 量有机质和营养盐至水体中,这些物质在降解过 程中消耗大量的 DO, 进而导致该海域水体呈现 欠饱和状态^[40-41]。夏季,由于温跃层的存在,渤 海中部海域存在明显的水体分层现象,然而在中 间区域由于海底地形结构原因,该位置在夏季始 终处于水体混合均匀的状态^[42],中部海域 DO 欠 饱和区与中部海域水体混合良好区基本重合,强 烈的水体混合将底层有机物和低氧水体带到表 层,降低了表层水体 DO 浓度^[43]。2021 年夏季 DO%变化范围为85%~131%,平均值为(102± 7)%,2021年渤海中部海域与2014年夏季 DO% 分布特征相似,除水体混合良好区及黄河 口附近海域 DO 略欠饱和外,其余海域 DO 均为 过饱和状态,其中渤海湾中部及中部海域西北沿 岸 DO% 处于较高水平(120%~150%), 这与该 海域夏季藻华频发、浮游植物数量迅速增长,进 而光合作用增强有关^[44]。

2.3 pCO₂的调控机制

2.3.1 温度对 pCO2 的影响

温度是影响 pCO₂ 的主要因素之一,从温度 对碳酸盐体系的热力学影响角度来讲, pCO₂ 应 随着温度的升高而增加,并在理论上遵循∂lnpCO₂/ ∂T = 0.0423 的关系^[6],但在实际情况中,有些海 域的 pCO₂ 因受生物活动、海-气交换、陆源输入等因素综合影响,与温度的关系通常较为复杂^[45-46]。皮尔逊相关性分析结果表明,在本研究中 2014 年和 2021 年夏季渤海 pCO₂ 与温度几乎没有相关性,表明温度对 pCO₂ 的影响并不明显

(图 3, 表 1)。为了分析非温度因素对海水 pCO₂ 的影响,本研究利用 Takahashi 等^[6]提出的公式 将 2014 年及 2021 年航次 pCO₂ 标准化至航次调 查的平均温度 25.30 ℃(NpCO₂),探讨物理混合 和生物活动对 pCO₂ 变化的影响。



图 3 2014 年夏季渤海(a) 及 2021 年夏季渤海中部海域(b) pCO₂ 与温度的关系

Fig. 3 The relationship between pCO_2 with temperature in the Bohai Sea in summer 2014 (a) and the Central Sea area in summer 2021 (b)

区域	n	<i>p</i> CO ₂ - <i>T</i>		NpCO ₂ -S		NpCO ₂ -DO%	
		R^2	р	R^2	р	R^2	р
2014年渤海	3899	<0.01	< 0.001	0.07	< 0.001	0.51	< 0.001
2014年辽东湾	1000	< 0.01	< 0.001	0.10	< 0.001	0.57	< 0.001
2014年渤海湾	373	0.20	< 0.001	0.01	< 0.001	0.83	< 0.001
2014年莱州湾	805	< 0.01	< 0.001	0.27	< 0.001	0.69	< 0.001
2014年中部海域	1721	0.26	< 0.001	0.07	< 0.001	0.58	< 0.001
2021年中部海域	2720	0.20	< 0.001	0.19	< 0.001	0.31	< 0.001

表 1 2014 年及 2021 年渤海各区域 pCO₂-温度、NpCO₂-盐度和 NpCO₂-DO% 的回归结果 Tab.1 The regression relationships of pCO₂-T, NpCO₂-S and NpCO₂-DO% for each region of the Bohai Sea in 2014 and 2021

注:n是每个区域观测值数量

2.3.2 物理混合对 pCO2 的影响

环渤海高 pCO₂ 淡水河流的输入是影响 pCO₂ 的另一重要因素。皮尔逊相关性分析结果 表明, 2014 年夏季渤海 NpCO₂ 和盐度呈弱负相 关关系,说明淡水输入对 pCO₂ 分布有一定影响 (图 4a, 表 1)。2014 年夏季莱州湾黄河口附近海 域和辽东湾近岸海域均观测到明显的淡水输入 信号和高 pCO₂(图 2c、图 2e)。黄河作为莱州湾 最大的淡水来源,其上游强烈的碳酸盐风化作用 和人类活动产生的污水导致水体中富含无机碳 和有机碳^[47-48]。据文献报道,夏季莱州湾的黄河 入海口处溶解无机碳(DIC)、溶解有机碳(DOC) 和 *p*CO₂值高达3105 μmol/kg、4.48 mg/L 和 2610 μatm,黄河夏季分别贡献了环渤海河流 DIC、DOC 直接输入近海通量的50%和33%^[30,48]。 郑楠等^[30]和Xia等^[48]对夏季环渤海入海河流 的观测结果显示,辽东湾的双台子河和大辽河 入海口处DIC、DOC和*p*CO₂值分别为2600~ 3800 μmol/kg、4.27~5.24 mg/L和693~8073 μatm, 贡献了环渤海河流DIC和DOC直接入海通量 的 20% 和 18%,因此辽东湾主要受到东侧大辽 河以及西侧双台子河的淡水输入的影响,使得 NpCO₂ 和盐度在辽东湾出现了双峰分布的趋势 (图 4a)。郑楠等^[30]对环渤海夏季 28 条入海河 流碳酸盐体系的调查结果显示,除莱州湾附近的 个别河流外,其他河流均为高 DIC 和 pCO₂河 流,因此高 DIC 和 pCO₂河流的输入可能是渤海 pCO₂本底值较高的主要原因。



图 4 2014 年夏季渤海海域(a)及 2021 年夏季渤海中部海域(b) NpCO₂ 与盐度的关系

Fig. 4 The relationship between $NpCO_2$ with salinity in the Bohai Sea in summer 2014 (a) and the Central Sea area in summer 2021 (b)

2.3.3 生物活动对 pCO₂ 的影响

本研究在忽略海-气交换及水体混合效应的前提下,使用 DO% 来衡量生物活动强弱,并通过 DO% 和 NpCO₂ 的关系来探讨生物活动对 pCO₂ 的影响。2014年夏季渤海 NpCO₂ 和 DO% 表现为显著负相关关系, DO 欠饱和对应 NpCO₂ 高值, DO 过饱和对应 NpCO₂ 低值(图 5a,表 1)。在无明显物理混合信号的渤海湾, NpCO₂和 DO% 负相关性最强(表 1),渤海湾大部分海域

DO 均过饱和, 渤海湾中部部分海域 DO% 高达 140%~150%, NpCO₂小于 400 μatm, 这与 2014 年夏季渤海湾中部海域发生了大面积浮游植物 藻华有关^[49]; 藻华期间, 强烈的浮游植物光合作 用导致水体大量 CO₂ 被吸收, 使 pCO₂ 降低^[50]。 在渤海湾北部近岸海域, 水体 DO 欠饱和, NpCO₂ 呈现相对高值, 这主要是因为近岸海域泥沙含量 大, 光合作用受到限制, 生物呼吸超过浮游植物 光合作用, 使 pCO₂ 增加。



图 5 2014 年夏季渤海海域(a) 及 2021 年夏季渤海中部海域(b) NpCO2 与 DO% 的关系

Fig. 5 The relationship between NpCO₂ with DO% in the Bohai Sea in summer 2014 (a) and the Central Sea area in summer 2021 (b)

在有明显淡水信号的莱州湾和辽东湾,

NpCO2和 DO% 均呈现较强的负相关性(表 1)。

在莱州湾靠近黄河口海域, DO%为80%~90%, NpCO2呈现相对高值(600~900 µatm), 富含无 机碳和泥沙的黄河不仅向黄河口输入高 pCO₂的 河流淡水,同时使水体浑浊产生了光限制,影响 了黄河口附近海域浮游植物光合作用,此外黄河 输入的高浓度陆源有机质分解消耗氧气,增加 了 CO₂ 的产生, 最终导致黄河口附近海域 pCO₂ 增加。在莱州湾中部海域, DO% 增加(100%~ 120%), NpCO₂降低(300~550 µatm), 这主要是 因为随着离岸距离增加,光限制逐渐削弱,光合 作用增强使 pCO2降低。在辽东湾近岸海域, DO%为80%~90%,水体欠饱和,NpCO2达到峰 值,这可能是由于河流带来大量有机物和营养 盐,这些物质注入近岸海域后,不仅导致水体富 营养化,而且由于陆源有机物无法有效保存,需 要耗氧降解产生大量 CO2,进而引发近岸河口区 域碳源效应^[40-41]。

在渤海中部西北沿岸海域由于藻华发生^[44], 表层 DO% 和叶绿素值较高,分别达到 120% 及 9.27 μg/L,浮游植物通过较强的光合作用吸收海 水中的 CO₂,使水体 pCO₂ 值降低。在中部海域 水体 DO 基本过饱和, NpCO₂ 为 350~450 μatm, 因为夏季渤海中部大部分海域水体分层阻隔了 高 CO₂ 的底层水和表层水的交换,同时中部海域 较强的浮游植物光合作用使得水体 pCO₂ 有所降 低^[43,47]。

2.4 海-气 CO₂ 交换通量

本研究使用公式(5)计算了 2014年夏季渤 海及 2021年夏季渤海中部海域海-气 CO₂交换 通量。2014年夏季渤海海-气 CO₂交换通量变 化范围为-20.86~113.33 mmol/(m²·d),平均值为 (12.30±23.20) mmol/(m²·d),整体上表现为大气 CO₂的源;其中莱州湾海-气 CO₂交换通量 最高,中部海域海-气 CO₂交换通量最低,分 别为(24.38±28.61) mmol/(m²·d)和(3.02± 14.91) mmol/(m²·d);辽东湾和渤海湾的海-气 CO₂ 交换通量相近,分别为(19.20±69.69) mmol/(m²·d) 和(16.83±36.45) mmol/(m²·d)。2021年夏季渤 海中部海域海-气 CO₂交换通量变化范围为 -70.33~215.42 mmol/(m²·d),平均值为(11.40± 32.75) mmol/(m²·d),整体表现为大气 CO₂的 源(图 6),与 2014年夏季中部海域[(3.02 ± 14.91) mmol/(m²·d)]相比增加了 3.78 倍。



图 6 2014 年和 2021 年夏季渤海各区域海-气 CO₂ 交换 通量

Fig. 6 Air-sea CO₂ exchange fluxes in each region of the Bohai Sea during the summer of 2014 and 2021

2014年及 2021年夏季渤海中部海域海-气 CO,交换通量存在较大差异。这种差异不仅源 于调查航线的差异,更重要的是两个航次期间风 速也存在明显不同。具体而言,2014年和 2021年夏季中部海域风速范围分别为 0.21~ 9.46 m/s 和 0.03~15.76 m/s, 平均值分别为(4.92± 3.87) m/s 和(5.47 ± 4.90) m/s。2014 年夏季中部 海域所有站位风速均低于 10 m/s, 且仅 8% 的观 测站位风速为 8.00~9.46 m/s, 在最高风速条件下, 海-气 CO₂ 交换通量最高值为 60.55 mmol/(m²·d); 然而,在2021年夏季渤海中部海域超过20%的 观测站位风速大于10 m/s,在这些风速高的观测 站位,海-气CO2交换通量最高可达215.42 mmol/ (m²·d)(图 7)。根据海-气 CO₂ 交换通量计算公 式 [公式(5)]可知,海-气 CO₂分压差决定了 CO2的源汇方向, 而风速的大小则主要决定了海 一气 CO2 交换通量的高低。因此,两次调查中瞬 时风速的明显差异对两个航次中海-气 CO2交 换通量的计算值产生了较大的影响。此外,为了 更深入地探究风速差异的影响,此处采用 2014 年夏季渤海中部海域平均风速试算了 2014 年和 2021年夏季渤海中部海域海-气 CO2交换通 量。结果显示:在风速均为(4.92 ± 3.87) m/s 的 条件下,2014年夏季渤海中部海域及2021年夏 季渤海中部海域海-气 CO;交换通量分别为



图 7 2014 年(a) 和 2021 年(b) 夏季渤海中部海域距海平面 10 m 的风速

Fig. 7 Wind speeds at 10 m above the sea surface in the central Bohai Sea during summer in 2014 (a) and 2021 (b)

(m²·d), 相差仅(0.9 ± 7.93) mmol/(m²·d)。因此, 2021年夏季中部海域高瞬时风速的出现, 可能 是此海域海-气 CO₂交换通量远高于 2014年夏 季中部海域的主要原因。

2.5 中国海湾及近海夏季海-气 CO2 交换通量比较

由于人类活动和生物地球化学等因素的多 重影响,近岸海域的碳酸盐体系在时空分布上差 异明显。为了研究渤海海域内三大海湾与其他 海湾及渤海与中国其他近海海-气 CO2 交换通 量的差异,本研究收集了中国中、高纬度地区的 4个代表性海湾(杭州湾、胶州湾、北部湾和大亚 湾)和中国其他近海夏季海-气 CO2交换通量的 数据进行比较分析(表 2)。结果表明,渤海夏季 三大海湾海-气 CO,交换通量在中国各大海湾 处于中等水平。具体而言, 渤海三大海湾 CO, 交 换通量与东海的杭州湾和黄海的胶州湾相当,但 明显高于南海北部湾和大亚湾,这可能与夏季渤 海的三大海湾以及杭州湾、胶州湾水体处于严 重富营养化状态,而夏季南海北部湾和大亚湾水 体处于贫营养化状态有关[51-54]。渤海夏季海-气 CO2交换通量在中国其他近海中处于较高水 平。具体而言,北黄海在夏季表现为大气 CO2 的 弱汇,南黄海为弱源,整个黄海海域源汇基本平 衡[17]; 而东海在夏季表现为大气 CO₂的汇, 其单 位面积 CO₂通量为(-5.83 ± 29.16) mmol/ (m²·d)^[14];南海和渤海在夏季均为大气 CO₂的 源,其通量分别为 (2.5 ± 1.4) mmol/ $(m^2 d)^{[10]}$ 和 (12.30 ± 23.20) mmol/(m²·d), 其中, 渤海的单位 释放通量是南海的 4.92 倍。尽管渤海海域面积 有限, 但其具有较高的单位释放通量, 而且渤海 是受人为活动影响最显著的内陆海, 化石燃料燃 烧和农业化肥大量使用等人类生产活动产生的 高浓度 CO₂ 和营养盐通过地表径流进入其中, 使 得水体中游离 CO₂ 不断增加。因此, 未来仍需要 重点关注^[29]。

表 2 中国海及海湾夏季海-气 CO₂ 交换通量估算汇总 Tab.2 Summary of summer air-sea CO₂ exchange fluxes in the

China sea and bays of China

区域	$F_{\rm CO_2}/\rm{mmol}~m^{-2}~d^{-1}$	参考文献
辽东湾	19.20 ± 69.69	本研究
渤海湾	16.83 ± 36.45	本研究
莱州湾	24.38 ± 28.61	本研究
杭州湾	24.4 ± 16.5	[51]
胶州湾	17.7	[52]
北部湾	1.2 ± 0.8	[53]
大亚湾	-8.4 ± 7.1	[54]
渤海	12.30 ± 23.20	本研究
北黄海	-0.3 ± 3.1	[17]
南黄海	1.3 ± 4.4	[17]
东海	-5.83 ± 29.16	[14]
南海	2.5 ± 1.4	[10]

3 结论

(1)2014年和 2021年夏季渤海 pCO2 分布

存在明显的空间差异,近岸海域高,中部海域低。高 *p*CO₂河流的输入导致渤海 *p*CO₂本底值较高,随着离岸距离的增加,逐渐增强的生物光合作用使得渤海中部海域 *p*CO₂ 有所降低。

(2)2014年夏季渤海海-气 CO₂ 交换通量为 (12.23 ± 23.20) mmol/(m²·d), 渤海内部各海域海-气 CO₂ 交换通量存在明显差异, 具体表现为莱州 湾最高, 辽东湾和渤海湾次之, 中部海域最低。 2021年夏季渤海中部海域的单位释放通量相较 于 2014年夏季有明显增长, 增幅达到了 3.75 倍, 两次调查中瞬时风速的明显差异是导致 2014年 和 2021年夏季渤海中部海域海-气 CO₂ 交换通 量差异较大的主要原因。

(3)渤海海域及其三大海湾(辽东湾、渤海湾 和莱州湾)的海-气 CO₂交换通量较高,与杭州 湾和胶州湾相当,且明显高于北部湾和大亚湾, 这主要归因于不同的水体营养状态存在差异。

参考文献:

- JACCARD M, HOFFELE J, JACCARD T. Global carbon budgets and the viability of new fossil fuel projects[J]. Climatic Change, 2018, 150(1/2): 15-28.
- [2] INDERMÜHLE A, STOCKER T F, JOOS F, et al. Holocene carbon-cycle dynamics based on CO₂ trapped in ice at Taylor Dome, Antarctica[J]. Nature, 1999, 398(6723): 121-126.
- [3] HOUGHTON R A. Balancing the global carbon budget[J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 2007, 35: 313-347.
- [4] SABINE C L, FEELY R A, GRUBER N, et al. The oceanic sink for anthropogenic CO₂[J]. Science, 2004, 305(5682): 367-371.
- [5] JIAO N Z, HERNDL G J, HANSELL D A, et al. Microbial production of recalcitrant dissolved organic matter: long-term carbon storage in the global ocean[J]. Nature Reviews Microbiology, 2010, 8(8): 593-599.
- [6] TAKAHASHI T, OLAFSSON J, GODDARD J G, et al. Seasonal variation of CO₂ and nutrients in the high-latitude surface oceans: A comparative study[J]. Global Biogeochemical Cycles, 1993, 7(4): 843-878.
- [7] TAKAHASHI T, SUTHERLAND S C, SWEENEY C, et al. Global sea-air CO₂ flux based on climatological surface ocean *p*CO₂, and seasonal biological and temperature effects[J]. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography, 2002, 49(9/10): 1601-1622.
- [8] 刘 茜, 郭香会, 尹志强, 等. 中国邻近边缘海碳通量研究现 状与展望[J]. 中国科学: 地球科学, 2018, 48(11): 1422-1443.

- [9] ZHAI W D, DAI M H, CHEN B S, et al. Seasonal variations of sea-air CO₂ fluxes in the largest tropical marginal sea (South China Sea) based on multiple-year underway measurements[J]. Biogeosciences, 2013, 10(11): 7775-7791.
- [10] LI Q, GUO X H, ZHAI W D, et al. Partial pressure of CO₂ and air-sea CO₂ fluxes in the South China Sea: Synthesis of an 18year dataset[J]. Progress in Oceanography, 2020, 182: 102272.
- [11] DAI M H, SU J Z, ZHAO Y Y, et al. Carbon fluxes in the coastal ocean: synthesis, boundary processes, and future trends[J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 2022, 50: 593-626.
- [12] 戴民汉, 孟菲菲. 南海碳循环: 通量、调控机理及其全球意义 [J]. 科技导报, 2020, 38(18): 30-34.
- [13] GUO X H, ZHAI W D, DAI M H, et al. Air-sea CO₂ fluxes in the East China Sea based on multiple-year underway observations[J]. Biogeosciences, 2015, 12(18): 5495-5514.
- [14] QU B X, SONG J M, YUAN H M, et al. Comparison of carbonate parameters and air-sea CO₂ flux in the southern Yellow Sea and East China Sea during spring and summer of 2011[J]. Journal of Oceanography, 2017, 73(3): 365-382.
- [15] TSUNOGAI S, WATANABE S, SATO T. Is there a "continental shelf pump" for the absorption of atmospheric CO₂?
 [J]. Tellus B: Chemical and Physical Meteorology, 1999, 51(3): 701-712.
- [16] NA R, RONG Z R, WANG Z A, et al. Air-sea CO₂ fluxes and cross-shelf exchange of inorganic carbon in the East China Sea from a coupled physical-biogeochemical model[J]. Science of the Total Environment, 2024, 906: 167572.
- [17] WANG S Y, ZHAI W D. Regional differences in seasonal variation of air-sea CO₂ exchange in the Yellow Sea[J]. Continental Shelf Research, 2021, 218: 104393.
- [18] XUE L, ZHANG L J, CAI W J, et al. Air-sea CO₂ fluxes in the southern Yellow Sea: An examination of the continental shelf pump hypothesis[J]. Continental Shelf Research, 2011, 31(18): 1904-1914.
- [19] QU B X, SONG J M, YUAN H M, et al. Air-sea CO₂ exchange process in the southern Yellow Sea in April of 2011, and June, July, October of 2012[J]. Continental Shelf Research, 2014, 80: 8-19.
- [20] DENG X, ZHANG G L, XIN M, et al. Carbonate chemistry variability in the southern Yellow Sea and East China Sea during spring of 2017 and summer of 2018[J]. Science of The Total Environment, 2021, 779: 146376.
- [21] XUE L, XUE M, ZHANG L J, et al. Surface partial pressure of CO₂ and air-sea exchange in the northern Yellow Sea[J]. Journal of Marine Systems, 2012, 105/106/107/108: 194-206.
- [22]张 云.夏季渤海海-气界面 CO₂ 通量及主要影响机制分析 [D].青岛:中国海洋大学, 2009.
- [23] 尹维翰, 齐衍萍, 曹志敏, 等. 渤海主要温室气体与海水 pCO₂ 环境特征 [J]. 海洋湖沼通报, 2012(4): 189-193.
- [24] 张乃星, 孙 旭, 曹丛华, 等. 渤海海峡冬季无机碳的立体分

布特征及其源汇变化 [J]. 海洋学报, 2012, 34(6): 94-101.

- [25] YUAN X L, WU X, SUN J. Distributions and influencing factors of carbonate species in bohai bay and relevant rivers flowing into the bay in summer 2020[J]. Water, 2022, 14(21): 3389.
- [26] 李 悦. 渤海现代物质通量研究 [J]. 青岛大学学报, 1997, 10(3): 46-49.
- [27] 孙云明, 宋金明. 中国海洋碳循环生物地球化学过程研究的 主要进展 (1998-2002)[J]. 海洋科学进展, 2002, 20(3): 110-118.
- [28] ZHANG H S, ZHAI W D, TANG K. Seasonal variations in air-sea CO₂ flux in the Bohai Sea and the temporal relationship between surface and bottom-water carbonate dynamics in a year[J]. Continental Shelf Research, 2024, 275: 105192.
- [29] 刘建安. 基于镭同位素评估河口和近海海底地下水排放及 其环境效应 [D]. 上海: 华东师范大学, 2019.
- [30] 郑 楠, 徐雪梅, 魏雅雯, 等. 夏季环渤海主要入海河流溶解 无机碳分布及入海通量估算 [J]. 海洋环境科学, 2021, 40(6): 908-914.
- [31] 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(1/2/3/4): 2-10.
- [32] WEISS R F, PRICE B A. Nitrous oxide solubility in water and seawater[J]. Marine Chemistry, 1980, 8(4): 347-359.
- [33] WEISS R F. Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas[J]. Marine Chemistry, 1974, 2(3): 203-215.
- [34] WANNINKHOF R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean[J]. Journal of Geophysical Research: Oceans, 1992, 97(C5): 7373-7382.
- [35] WANNINKHOF R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean revisited[J]. Limnology and Oceanography: Methods, 2014, 12(6): 351-362.
- [36] BENSON B B, KRAUSE D. The concentration and isotopic fractionation of oxygen dissolved in freshwater and seawater in equilibrium with the atmosphere[J]. Limnology and oceanography, 1984, 29(3): 620-632.
- [37] 石 强. 北黄海夏季温盐年际变化时空模态与气候响应 [J]. 应用海洋学学报, 2016, 35(4): 469-483.
- [38] LIU D Y, LI X, EMEIS K C, et al. Distribution and sources of organic matter in surface sediments of Bohai Sea near the Yellow River Estuary, China[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2015, 165: 128-136.
- [39] YU L Q, GAN J P, DAI M H, et al. Modeling the role of riverine organic matter in hypoxia formation within the coastal transition zone off the Pearl River Estuary[J]. Limnology and Oceanography, 2021, 66(2): 452-468.
- [40] 杨福霞, 简慧敏, 田 琳, 等. 大辽河口 COD 与 DO 的分布 特征及其影响因素 [J]. 环境科学, 2014, 35(10): 3748-3754.
- [41] WANG K, WEI Q S, JIAN H M, et al. Variations in the nutri-

ent concentration and composition in Liaodong Bay under long-term human activities[J]. Marine Pollution Bulletin, 2022, 182: 114016.

- [42] ZHAO H D, KAO S J, ZHAI W D, et al. Effects of stratification, organic matter remineralization and bathymetry on summertime oxygen distribution in the Bohai Sea, China[J]. Continental Shelf Research, 2017, 134: 15-25.
- [43] ZHANG H Y, WEI H, ZHAO L, et al. Seasonal evolution and controlling factors of bottom oxygen depletion in the Bohai Sea[J]. Marine Pollution Bulletin, 2022, 174: 113199.
- [44] 张善发, 王 茜, 关淳雅, 等. 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), 2020, 56(6): 1129-1140.
- [45] XUE L, YANG X F, LI Y X, et al. Processes controlling sea surface ph and aragonite saturation state in a large northern temperate bay: contrasting temperature effects[J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 2020, 125(7): e2020 JG005805.
- [46] 薛 亮. 黄海表层水体 CO₂ 研究及南大西洋湾浮标 CO₂ 分析 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012.
- [47] 张龙军,张 云. 夏季渤海表层海水 pCO₂ 分布特征 [J]. 中国海洋大学学报, 2008, 38(4): 635-639.
- [48] XIA B, ZHANG L J. Carbon distribution and fluxes of 16 rivers discharging into the Bohai Sea in summer[J]. Acta Oceanologica Sinica, 2011, 30(3): 43-54.
- [49] 国家海洋局. 2014年中国海洋灾害公报 [R]. 中国海洋信息 网: 国家海洋局, 2015: 1-30.
- [50] ZHAI W D, CHEN J F, JIN H Y, et al. Spring carbonate chemistry dynamics of surface waters in the northern East China Sea: Water mixing, biological uptake of CO₂, and chemical buffering capacity[J]. Journal of Geophysical Research: Oceans, 2014, 119(9): 5638-5653.
- [51] GAO X L, SONG J M, LI X G, et al. pCO₂ and carbon fluxes across sea-air interface in the Changjiang Estuary and Hangzhou Bay[J]. Chinese Journal of Oceanology and Limnology, 2008, 26(3): 289-295.
- [52] LI X G, SONG J M, NIU L F, et al. Role of the Jiaozhou Bay as a source/sink of CO₂ over a seasonal cycle[J]. Scientia Marina, 2007, 71(3): 441-450.
- [53] 许 欣, 王 翔, 胡慧娜, 等. 北部湾东北部春、夏季表层海水 CO₂ 分压的 24h 变化及其调控机制研究 [J]. 海洋学报, 2023, 45(3): 14-26.
- [54] 韩婷婷,齐占会,吴风霞,等.大亚湾不同海洋功能区表层海水无机碳体系的比较研究 [J]. 热带海洋学报, 2016, 35(2): 57-65.

(本文编辑:胡莹莹)