

春季东海CO分布特征及表层源-汇过程研究

褚礼轩¹, 侯雯彧¹, 付杰¹, 吕梦¹,
张婧^{1,2}, 杨桂朋^{1,2}

(1.中国海洋大学 化学化工学院, 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.青岛海洋科技中心海洋生态与环境科学功能实验室, 山东 青岛 266237)

摘要:本文基于 2023 年春季东海的现场调查, 对该海域一氧化碳 (CO) 的浓度分布、光生成速率、暗反应速率、微生物消耗速率和海-气通量进行了研究。结果表明, 大气中 CO 混合比范围为 137~364 ppbv, 平均值为 (205 ± 58) ppbv; 表层海水的 CO 浓度范围为 0.18~3.02 nmol/L, 平均值为 (1.4 ± 0.7) nmol/L; 海水中 CO 的垂直分布整体呈现表层浓度高、随深度增加浓度逐渐减小的趋势, 且各水层中 CO 浓度的日变化明显。所有采样站位表层海水的 CO 均处于过饱和状态, 表明东海是大气 CO 的净来源。据计算, 春季东海表层海水的 CO 全光谱太阳辐射光生成速率为 (67.67 ± 4.38) nmol/(L·d), 暗反应速率为 (3.70 ± 0.45) nmol/(L·d), 微生物消耗速率常数为 (2.34 ± 1.04) /d。东海春季表层海水中 CO 的光生成量为 (196.96 ± 12.75) Gg·(CO-C), 暗反应生成量为 (19.62 ± 2.04) Gg·(CO-C), 微生物消耗量为 (23.98 ± 0.19) Gg·(CO-C), 结合海-气扩散通量的结果, 本文估算得到东海春季向大气输送 CO 为 (1.57 ± 1.67) Gg·(CO-C)。本研究结果显示, 在评估全球海洋 CO 排放量时, 沿岸地区的排放是不可忽视的重要一环。

关键词:一氧化碳; 海-气通量; 光生成; 暗反应; 微生物消耗; 东海

中图分类号: P734; X142

文献标识码: A

文章编号: 1007-6336(2025)03-0332-14

Distribution and surface source-sink process of CO in the East China Sea in spring

CHU Lixuan¹, HOU Wenyu¹, FU Jie¹, LYU Meng¹,
ZHANG Jing^{1,2}, YANG Guipeng^{1,2}

(1.Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2.Laboratory for Marine Ecology and Environmental Science, Qingdao Marine Science and Technology Center, Qingdao 266237, China)

Abstract: This study investigated the concentration distribution, photoproduction rate, dark reaction rate, microbial consumption rate, and sea-to-air flux of carbon monoxide (CO) in the East China Sea, based on a field survey conducted in the spring of 2023. Results revealed that atmospheric CO mixing ratios ranged from 137 to 364 ppbv, with a mean of (205 ± 58) ppbv. In the surface seawater, CO concentrations varied from 0.18 to 3.02 nmol/L, with a mean of (1.4 ± 0.7) nmol/L. The vertical distribution of CO displayed higher concentrations in the surface layer, decreasing with depth, and exhibited noticeable daily variations across different water layers. In particular, the surface layer seawater showed CO supersaturation at all sampling stations, indicating the role of the East China Sea as a net source of atmospheric CO. The findings underscore the significance of

收稿日期: 2024-03-03, 修订日期: 2024-05-22

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (42330402)

作者简介: 褚礼轩 (1999—), 男, 山东潍坊人, 硕士研究生, 主要研究方向为海洋界面化学, E-mail: chulix9826@163.com

通信作者: 杨桂朋, 教授, 博士生导师, E-mail: gpyang@mail.ouc.edu.cn

coastal emissions when assessing global oceanic CO emissions. Moreover, the full-spectrum solar radiation photoproduction rate of CO in the surface seawater of the East China Sea during spring was calculated to be $(67.67 \pm 4.38) \text{ nmol}/(\text{L} \cdot \text{d})$, the dark reaction rate as $(3.70 \pm 0.45) \text{ nmol}/(\text{L} \cdot \text{d})$, and the microbial depletion rate constant as $(2.34 \pm 1.04) / \text{d}$. Notably, the photoproduction of CO in the surface seawater during spring accounted for $(196.96 \pm 12.75) \text{ Gg}(\text{CO-C})$, while dark reaction production and microbial consumption contributed $(19.62 \pm 2.04) \text{ Gg}(\text{CO-C})$ and $(23.98 \pm 0.19) \text{ Gg}(\text{CO-C})$, respectively. Combining these results with sea-to-air diffusive fluxes, it was estimated that the East China Sea released approximately $(1.57 \pm 1.67) \text{ Gg}(\text{CO-C})$ of CO into the atmosphere during spring.

Key words: carbon monoxide; sea-to-air flux; photoproduction; dark production; microbial consumption; East China Sea

一氧化碳(CO)作为一种大气微量气体,在全球气候变化中起着不可忽视的作用。作为一种间接的温室气体^[1],CO通过与大气羟基自由基($\cdot\text{OH}$)反应,削弱了大气的氧化能力,进而延长了其他强效温室气体如臭氧(O_3)、甲烷(CH_4)和卤代烃的半衰期^[2]。诸多温室气体寿命的延长以及伴随CO氧化产生的二氧化碳(CO_2),将会导致地球温室效应加剧和全球气候改变^[3]。CO主要分布在对流层大气底部和海洋中,在底层大气中,CO几乎存在于所有含碳燃料产生的废气中^[4-6],在海洋中,CO是有色溶解有机物(chromophoric dissolved organic matter, CDOM)降解过程中第二丰富的含碳产物^[7-8],加之其迁移转化路径较为单一,易于追踪,可以将其作为大气和海洋中难以直接测量的 CO_2 和生物活性碳^[9-11]的替代指标。因此,CO的生物地球化学循环过程研究是全球碳循环中不可或缺的一环。

海洋是大气中CO的主要天然释放区,这一点通过Bates等^[12]、Lamontagne等^[13]和Swinnerton等^[14]的研究得到了验证。在确定了海洋是CO的天然来源之一后,海内外研究者对海洋中CO的来源过程和去除途径展开了半个多世纪的研究,Conrad和Seiler通过对大西洋海水进行过滤、煮沸以及加入灭活剂等一系列处理^[15],证实了特定微生物种群对CO的消耗作用;Mopper等的研究发现,CO在赤道太平洋海域呈现明显的昼夜变化,并推论出CO主要生成途径为光生成^[16]。此后的工作陆续揭示了海洋CO的主要生成来源是CDOM光化学降解^[17],其他来源包括有机物的热力学降解(暗反应)^[18]、降雨释放^[19]

和藻类的直接释放^[20],海洋CO的主要消耗途径包括微生物作用^[21-22]和海-气扩散^[23-24]。近年来,关于海洋中CO的研究从宏观走向微观,开始探究CDOM光降解的CO生成基团组分和异养细菌消耗CO的分子生物学过程模式^[25-27],例如,使用超高分辨率质谱证明海洋样品中木质素的存在^[28],通过宏基因组和宏转录组技术分析海洋环境中存在的CO消耗细菌的种类和群落构成^[29];同时又从细微走向庞大,利用各种海洋动力学模型或海洋生物地球化学循环模型从整体上探究CO的源-汇体系^[30-31],例如,使用海洋环流与生物地球化学耦合模型(NEMO-PISCES)模拟全球海洋的CO收支,并估算通过海洋进入大气的年均CO释放量^[32]。虽然全球各大洋及其边缘陆架海区的CO研究已在众多论文中被广泛提及^[33-35],自2010年以来,国内研究者开始逐步开展对中国近海CO的时空分布和生物地球化学过程研究^[36-39],但是这些研究往往聚焦于CO的时空分布及其单一的来源或去向,鲜见系统性的源-汇过程报道,而这些系统性的数据的缺失导致中国近海CO完整的生物地球化学循环过程的构建存在较大困难。东海的研究主要集中在秋季和冬季,春季的研究较少,莫祥杰等对2021年春季东海进行了研究,但并未考虑CO光化学生成和完整的源-汇过程^[37]。

东海受到人类活动的影响较大,季节交替对环境条件变化的影响很大,CO的时空分布和源-汇过程呈现复杂的特征,在多方面因素的共同影响下,东海海水中CO的浓度在春季达到峰值。本研究旨在描述2023年春季中国东海CO的时空分布特征,探讨研究海域的物理、化

学、生物环境因素对 CO 迁移和转化的影响,并对表层海水中 CO 的光化学生成、暗反应生成及微生物消耗的速率进行测定并量化分析,对于深化我们对陆架海域在全球海洋 CO 循环中的生物地球化学作用的理解具有积极的推动作用。

1 材料与方法

1.1 样品采集

于 2023 年 4 月 18 日至 5 月 9 日搭载“向阳红 18”号科考船对东海进行了现场调查,各个采样站位的位置、深度、采样时间和风速见表 1。本航次共设 5 个断面,43 个采样站位,所有站位均采集大气和全水层海水样品,对 2023 年春季东海全水层的 CO 进行充分研究。

在现场调查中,海水样品由配备直读式温盐深仪(CTD)的 Niskin 采水器采集,然后通过硅胶

表 1 采样站位的坐标、深度、采样时间和风速
Tab.1 The location, depth, sampling time and wind speed of sampling stations

站位名	坐标		深度/m	采样时间	风速/m·s ⁻¹
SF-1	123°33.4' N	31°09.2' E	20	6:35	10.3
SF-2	123°40.1' N	31°29.5' E	30	13:29	13.2
S01-1	122°41.8' N	29°59.8' E	34.6	19:41	14.2
S01-2	123°9.2' N	29°59.6' E	51.9	6:00	9.7
S01-3	123°29.9' N	30°00' E	70	10:34	5.4
S01-4	123°54.1' N	30°00' E	56	15:34	7.4
S01-5	124°17.8' N	30°00' E	58	19:57	8.8
S01-6	124°41.7' N	29°59.8' E	58.6	5:59	9.2
S01-7	125°5.9' N	29°59.8' E	59	10:24	8.9
S01-8	125°30' N	29°59.9' E	60	14:42	9.1
S01-9	125°53.7' N	29°59.9' E	71	18:52	10.4
S12-1	125°32.4' N	29°33.9' E	97	6:07	/
S12-2	125°10.8' N	29°4.2' E	85	10:44	/
S02-8	124°46.6' N	28°34.1' E	97	17:16	7.6
S02-7	124°29.9' N	28°43.2' E	85	20:32	8.9
S02-6	124°13.3' N	28°52' E	73	6:06	14
S02-5	123°50.7' N	29°1.1' E	83	9:52	16.3
S02-4	123°39' N	29°10.1' E	73	15:25	10.7
S02-3	123°22.2' N	29°19.1' E	70	19:36	5.8
S02-2	123°6.2' N	29°28.1' E	60	5:58	4.9
S02-1	122°48.5' N	29°37.2' E	52	11:51	5.6

续表

站位名	坐标		深度/m	采样时间	风速/m·s ⁻¹
SF-3	122°51.2' N	29°2.8' E	59	18:47	5
S03-1	122°19.1' N	28°37.2' E	45	5:59	4.2
S03-2	122°34.8' N	28°28.2' E	68	11:01	4.2
S03-3	122°52.8' N	28°18.5' E	78	15:19	5.2
S03-4	123°10.8' N	28°9.5' E	83	18:55	5.3
S03-5	123°28.6' N	27°59.9' E	85	23:04	6.8
S23-1	124°9.7' N	28°5.5' E	94	6:05	7.3
S03-6	123°47.0' N	27°50.5' E	89	9:47	7.3
S34-1	123°11.5' N	27°27.4' E	97	5:54	7.5
S04-5	122°41.9' N	27°5.9' E	106	10:34	9.3
S04-4	122°25.7' N	27°16.8' E	90	14:55	8.6
S04-3	122°10.2' N	27°27.1' E	89	17:56	7.8
S04-2	121°54.1' N	27°37.9' E	70	22:20	8.1
S04-1	121°37.7' N	27°48' E	35	6:00	6.8
SF-4	121°19.1' N	27°25.2' E	37	10:46	9
S05-1	120°55.6' N	26°59.9' E	40	15:01	9.5
S05-2	121°13.7' N	26°49.2' E	65	20:22	6.5
S05-3	121°31.9' N	26°37.8' E	75	23:41	7.1
S05-4	121°49.1' N	26°27.0' E	100	6:00	8.7
S05-5	122°7.1' N	26°16.2' E	102	10:24	7.4
S05-6	122°25.1' N	26°4.8' E	105	14:54	10.2
S45-1	122°23.4' N	26°40.8' E	102	20:20	9.7

管注入经 10% HCl 和 Milli-Q 水预清洗过的 50 mL 高硼硅玻璃样品瓶的底部,注意控制水流速度,避免气泡和旋涡产生,并将玻璃瓶润洗 2~3 次,待海水溢出约 2 倍样品瓶体积后使用压盖器迅速将聚四氟乙烯瓶盖压紧,保证瓶内无气泡^[40]。采样完成后,立刻对海水中 CO 混合比进行测定。大气 CO 样品在距离海洋表面约 10 m 处的甲板上采集,为降低船体带来的污染,采样时机选择发动机关停但船仍滑行前进时,使用 10 mL 气密注射器迎风采集,采样结束立刻对大气中 CO 混合比进行测定。

1.2 样品测定

1.2.1 CO 浓度的测定

使用陆小兰等^[41]2010 年提出的顶空法处理海水样品,具体方法如下:现场采集样品后,用 10 mL 气密注射器向 50 mL 样品瓶中精确注入 8 mL 经纯化仪提纯后的氮气,并使用另一支无

活塞 10 mL 注射器收集溢出的海水样品。将处理完的样品置于轨道式振荡仪上以 300 r/min 的速度振荡 5 min, 使样品瓶中的高纯氮气与海水样品快速到达气液平衡状态。振荡结束后, 使用 10 mL 气密注射器从样品瓶中抽取顶空气体 6 mL (注意: 抽取时不要抽取到海水, 并再次通过无活塞的 10 mL 注射器将溢出的海水样品流注回样品瓶内, 以保持抽取顶空气体时样品瓶内外压强相同), 将其通过 0.22 μm 的聚四氟乙烯 (polytetrafluoroethylene, PTFE) 阻水滤膜后注入 TA3000R 痕量气体分析仪中进行测定。测得的 CO 平衡时的顶空中 CO 混合比 (ppbv) 通过公式 (1) 转换为海水中溶解的 CO 浓度 (nmol/L), 此方法的最低检出限为 0.02 nmol/L, 分析精度优于 10%。

1.2.2 CO 微生物消耗速率的测定

Niskin 采水瓶中采集的海水通过硅胶管与装 PTFE 三通阀接口的预先经过 10% HCl 和 Milli-Q 水清洗过的 300 mL 气密注射器连接, 润洗 2~3 次后, 无顶空采样, 旋紧三通阀保持气密性, 随后把注射器置于使用该站表层海水水浴的保温箱中避光培养。将现场采集后立刻测定得到的 CO 浓度作为微生物消耗实验的初始浓度。30 min 后取培养样品测定 CO 浓度, 作为第二个时间点的浓度, 之后每隔 30 min 到 3 h (根据 CO 消耗速率的情况确定) 测定一次培养样品中的 CO 浓度, 共选取 5 个时间点进行测定。

1.2.3 光生成和暗反应速率的测定

收集到的表层海水样品通过 0.45 μm 和 0.2 μm 的聚醚砜 (polyethersulfone, PES) 膜过滤后, 用纯化仪纯化后不含 CO 的高纯氮气鼓泡 20 min。然后将处理后的海水样品转移到几个 200 mL 的石英瓶中, 并测量初始 CO 浓度以扣除背景值。为了研究不同辐射波段下的海水中 CO 的光生成和暗反应速率, 预先对石英瓶进行了以下几种处理:

(1) 暴露在全光谱照射下, 表面无覆盖;

(2) 用 Mylar-D 薄膜覆盖, 可过滤 280~320 nm 的紫外线 B 辐射 (ultraviolet B radiation, UVB), 允许 320~400 nm 的紫外线 A 辐射 (ultraviolet A radiation, UVA) 和 400~700 nm 的光合有效辐射

(photosynthetically active radiation, PAR) 通过;

(3) 用 UF3 有机玻璃薄膜覆盖, 只允许 400~700 nm 的 PAR 通过;

(4) 用多层铝箔包裹, 确保不透光。

海水样品在 UVB 辐射下的 CO 的光产量通过处理 (1) 减去处理 (2) 的测量值计算得到, UVA 辐射下的 CO 的光产量通过处理 (2) 减去处理 (3) 的测量值计算得到, PAR 辐射下的 CO 光产量是处理 (3) 的测量值, 处理 (4) 是光照期间 CO 的暗反应部分, 需在计算 CO 的光产量时进行扣除。

所有石英瓶都放置在甲板的循环海水水浴中, 在太阳下直接照射 2~3 h, 可根据现场太阳辐射强度酌情控制照射时长。在较短的太阳辐射时间内, CO 光生产随时间的变化可以被视为一个常数。通过测量石英瓶内 CO 的浓度扣除背景值后, 除以光照时间即得到 CO 的光生成速率 [K_{photo} , nmol/(L·d)], 同理, 暗反应速率 (K_{dark}) 由处理 (4) 计算得到。本实验使用装有 OLIS-270 的 2 英寸积分球的 OL756 紫外可见分光辐射仪, 每隔半小时测量并记录入射太阳辐射强度 (波长精度为 ± 0.15 nm; 光谱辐射度精度为 1%)。

1.3 数据分析

1.3.1 大气和海水中 CO 浓度的计算

大气样品中 CO 的浓度 ($[\text{CO}]_{\text{atm}}$) 即为仪器面板上显示的数值, 以 CO 在氮气 (N_2) 中的体积分数 (ppbv) 表示。而海水中 CO 的浓度 ($[\text{CO}]$, nmol/L), 则需要利用平衡的顶空气体中 CO 的体积分数 (m_a) 计算得到, 公式如下^[42]:

$$[\text{CO}]_{\text{surf}} = \frac{Pm_a(\beta PV_w + V_a)}{101325RTV_w} \quad (1)$$

式中: P 为取样站位的大气压强 (atm); V_w 为样品瓶中海水样品的体积 (mL), 本文为 42 mL, V_a 为样品瓶中顶空气体的体积 (mL), 本文为 8 mL; R 为气体常数, 其值为 0.08206 atm·L/(mol·K); T 为海水的开尔文温度 (K); β 为本生系数^[43], 代表海水中 CO 的溶解度常数, 可由海水温度和盐度计算给出 (当 $S = 34$ 、 $T = 299.15$ K 时, $\beta = 0.01813$)。

1.3.2 CO 海-气通量的计算

通过公式 (2) 使用双膜模型对海洋-大气界

面之间 CO 的瞬时海-气交换通量 F [$\text{nmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$] 进行计算^[44]:

$$F = k([\text{CO}]_{\text{surf}} - [\text{CO}]_{\text{eq}}) \quad (2)$$

式中: k 是气体交换常数 (m/h), 本文采用 E2011 经验公式, 其中风速 μ 的范围为 $0 \sim 18 \text{ m/s}$, 计算如公式(3)所示^[45]:

$$k = (0.029\mu^3 + 5.4) \left(\frac{Sc}{660} \right)^{-0.5} \quad (3)$$

Sc 为气体施密特常数, 由公式(4)计算得出^[43]:

$$Sc = -0.05537\theta^3 + 4.3825\theta^2 - 140.07\theta + 2134 \quad (4)$$

式中: θ 为水样温度 ($^{\circ}\text{C}$)。

$[\text{CO}]_{\text{eq}}$ 是相对于原位大气 CO 浓度的溶解 CO 浓度, 当大气与海水中的 CO 达到平衡时^[23], 使用公式(5)计算海水中 CO 的浓度:

$$[\text{CO}]_{\text{eq}} = \frac{[\text{CO}]_{\text{atm}} \times \beta}{M} \quad (5)$$

式中: $[\text{CO}]_{\text{atm}}$ 为大气中 CO 的体积分数 (ppbv); M 为标准温度和压力下 CO 的摩尔体积 (25.094 L/mol)^[46]。

海水的过饱和系数用 α 表示, 计算公式如下:

$$\alpha = \frac{[\text{CO}]_{\text{surf}}}{[\text{CO}]_{\text{eq}}} \quad (6)$$

1.3.3 CO 微生物消耗速率的计算

将每个时间点测量得到的 CO 浓度时间序列进行指数拟合得到如下公式^[15]:

$$[\text{CO}](x, t) = [\text{CO}](x, 0) \times e^{-k_{\text{CO}} \times t} \quad (7)$$

式中: $[\text{CO}](x, t)$ 表示采样水深为 $x \text{ m}$ 处的海水; t 为培养时间 (d), 其指数项的绝对值即为 CO 微生物消耗率常数 k_{CO} ($1/\text{d}$)。

1.3.4 CDOM 吸收光谱分析

在已测量得到吸光度的基础上, 本研究对 CDOM 的吸光系数计算如下^[47]:

$$a_{\text{CDOM}}(\lambda) = \frac{2.303A_{\text{CDOM}}(\lambda)}{L} \quad (8)$$

式中: $a_{\text{CDOM}}(\lambda)$ 是样品在 λ 波长处的吸光系数; $A_{\text{CDOM}}(\lambda)$ 是样品在 λ 波长处的吸光度; L 为石英比色皿的光程 (0.1 m)。

本文采用了 CDOM 在 350 nm 处的吸光系数 $a_{\text{CDOM}}(350)$ 来表征 CDOM 的丰度。基线校正方法: 每个波长下的吸光度等于该波长下吸光度的测量值减去 $683 \sim 687 \text{ nm}$ 范围内 5 个波长下的平均值^[48]。

2 结果与讨论

2.1 东海环境参数的水平分布

2023 年春季东海表层海水 (水深 3 m) 的 9 项环境参数水平分布趋势如图 1 所示。表层海水的温度 (sea surface temperature, SST) 范围为 $14.53^{\circ}\text{C} \sim 24.49^{\circ}\text{C}$, 平均值为 $(18.13 \pm 2.73)^{\circ}\text{C}$; 盐度 (sea surface salinity, SSS) 范围为 $27.16 \sim 34.35$, 平均值为 (32.96 ± 1.51) ; 溶解氧 (dissolved oxygen, DO) 范围为 $8.02 \sim 11.01 \text{ mg/L}$, 平均值为 $(9.5 \pm 0.85) \text{ mg/L}$; 硝酸盐 (NO_3^-) 浓度范围为 $0.03 \sim 29.47 \mu\text{mol/L}$, 平均值为 $(3.54 \pm 6.72) \mu\text{mol/L}$; 亚硝酸盐 (NO_2^-) 浓度范围为 $0.33 \sim 1.34 \mu\text{mol/L}$, 平均值为 $(0.66 \pm 0.2) \mu\text{mol/L}$; 氨盐 (NH_4^+) 浓度范围为 $0.03 \sim 3.68 \mu\text{mol/L}$, 平均值为 $(0.96 \pm 0.88) \mu\text{mol/L}$; 磷酸盐 (dissolved inorganic phosphorus, DIP) 浓度范围为 $0.12 \sim 0.83 \mu\text{mol/L}$, 平均值为 $(0.34 \pm 0.13) \mu\text{mol/L}$; 硅酸盐 (dissolved silicate, DSi) 浓度范围为 $1.71 \sim 24.63 \mu\text{mol/L}$, 平均值为 $(5.57 \pm 4.67) \mu\text{mol/L}$; 叶绿素 a (Chl a) 浓度范围为 $0.31 \sim 10.89 \mu\text{g/L}$, 平均值为 $(1.92 \pm 2.6) \mu\text{g/L}$ 。如图 1 所示, SST 随纬度的降低呈阶梯式上升, 受高温、高盐、寡营养盐的黑潮水团和台湾暖流的影响, 研究海域东部和南部海水温度有明显的升高。表层海水的盐度受黑潮和台湾暖流影响而明显升高, 近岸受长江的淡水输入以及浙闽沿岸上升流的影响, 盐度显著降低, 最终海水盐度表现出由近岸向外海逐渐升高的空间分布特征。而营养盐的浓度分布特征与盐度基本相反, 呈现由近岸向外海逐渐降低的趋势。表层海水中 Chl a 与 DO 具有相似的分布特征, 二者均在舟山群岛附近 (Chl a : $10.89 \mu\text{g/L}$, DO: 11.01 mg/L) 和浙闽沿岸 (Chl a : $4.71 \mu\text{g/L}$, DO: 10.65 mg/L) 有高值出现, 且这些高值区也伴随了较高的营养盐分布。虽然长江口附近营养盐水平很高, 但该区域水深较浅, 加之长江入海输入的大量泥沙使得该区域悬浮颗粒物搅动程度高, 浊度升高, 海水中的太阳辐射衰减迅速, 进而影响了浮游植物的生长, 以至于该区域 Chl a 的浓度水平相对较低 ($1.02 \mu\text{g/L}$)。

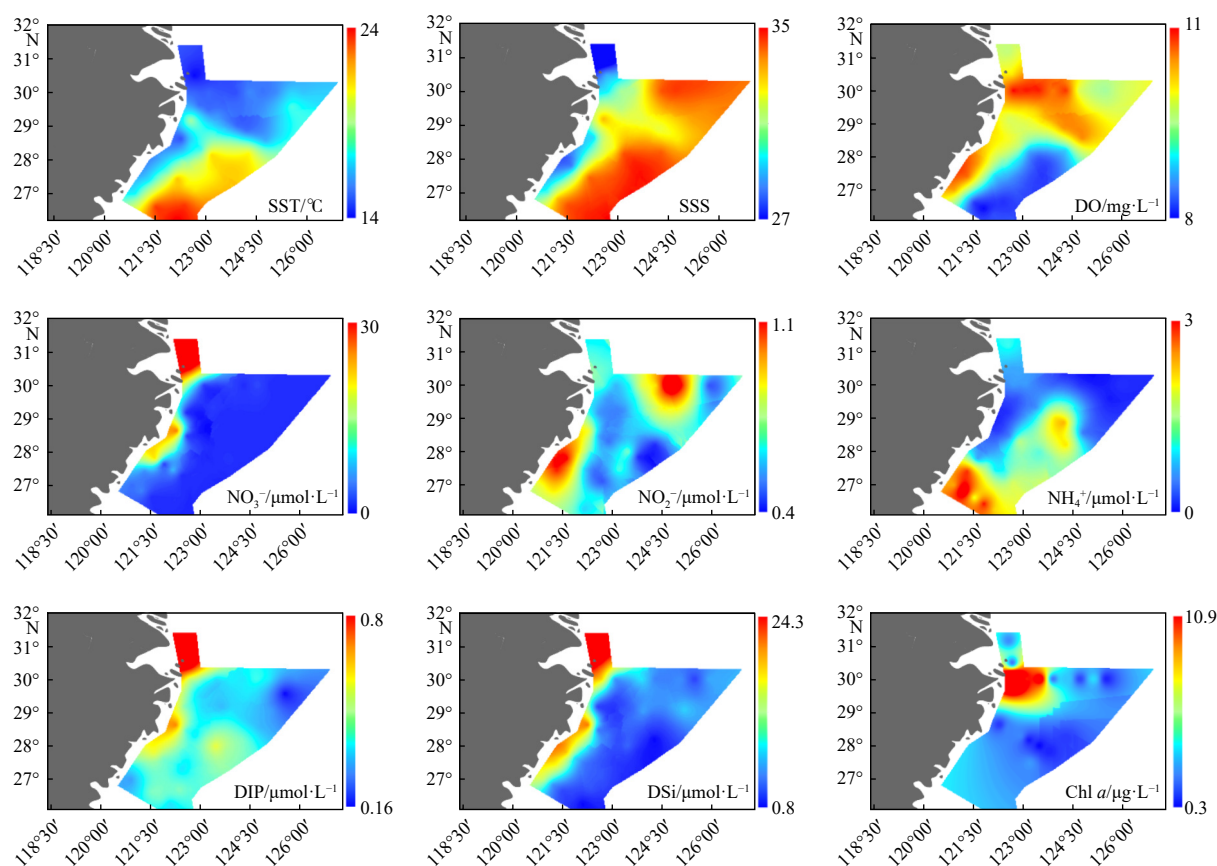


图1 春季东海表层海水中环境参数的水平分布

Fig. 1 Horizontal distribution of environmental parameters in the surface waters of the East China Sea in spring

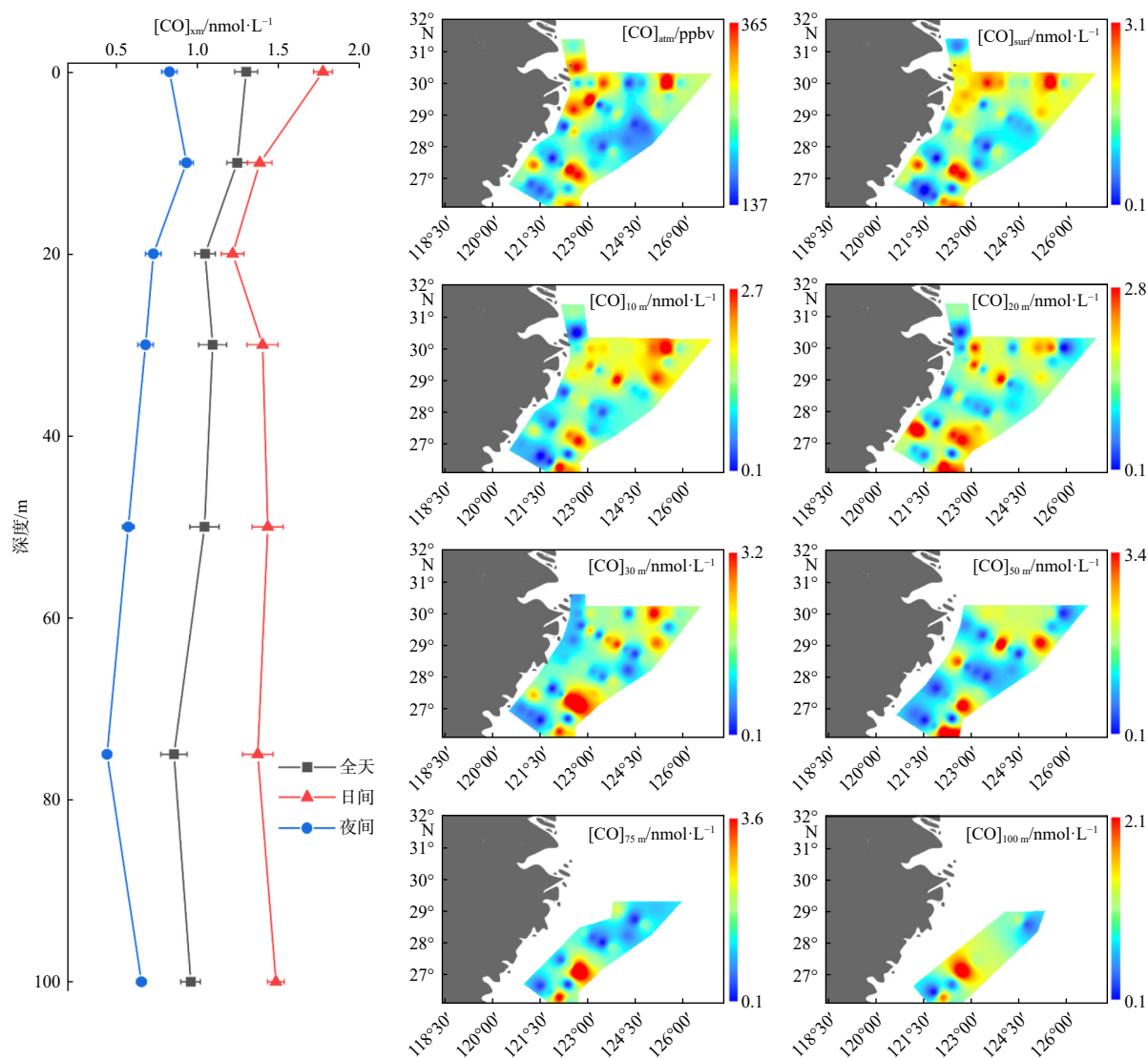
2.2 东海 CO 的浓度分布

2.2.1 东海大气和海水中的 CO 的空间分布

如图2所示, 2023年春季东海上空大气中CO的体积比($[\text{CO}]_{\text{atm}}$)范围为137~364 ppbv, 平均值为 (205 ± 58) ppbv。由于本次采样时间在4月末5月初, 逐渐减弱的西北季风和逐渐增强的东南季风在本区域交会, 长江流域、浙闽沿海以及台湾北部人口密度大, 陆上工业区和海上作业区密集, 因此两岸的离岸风和人为排放导致 $[\text{CO}]_{\text{atm}}$ 的高值分布主要集中在近岸长江入海口、浙闽沿岸和台湾北部海域, 总体上呈现出离岸越远 $[\text{CO}]_{\text{atm}}$ 越低的分布特征。最高值364 ppbv出现在S01-8站位上空, 相较于本航次的平均风速8.3 m/s, 此站位受到较高的风速(9.1 m/s)和海水CO浓度(3.02 nmol/L)以及人为影响等多重因素的共同控制。相比于往年的观测结果, 本航次测得的春季东海CO大气混合比(205 ppbv)与莫祥杰等^[37]2021年在春季东海的测量结果相近

(191 ppbv), 低于巩春燕等^[36]2019年冬季的测量结果(483 ppbv)和任春艳等^[49]2009年秋季的测量结果(263 ppbv), 高于徐冠球等^[50]2012年夏季东海的测量结果(87 ppbv)。总结来看, 东海上空大气中CO的季节变化明显, 年际差别不大, 总体变化趋势为冬季>秋季>春季>夏季, 季节变化幅度可达400 ppbv。

在垂直方向上按照采样标准层将本研究区域分为表层、10 m、20 m、30 m、50 m、75 m和100 m层, 不同深度的海水中CO的浓度($[\text{CO}]_{\text{xm}}$, nmol/L)变化较大, 结果如图2所示。整体上看, CO的垂直分布趋势是表层最高, 平均浓度为 (1.3 ± 0.71) nmol/L, 水深越深浓度越低, 其中表、底差值最大的站位出现在S05-6($[\text{CO}]_{\text{surf}}$ 为2.30 nmol/L, $[\text{CO}]_{\text{bot}}$ 为0.82 nmol/L)。浓度差值最大的水层为30 m层, 最大差值为3.84 nmol/L, 最高值和最低值分别出现在SF-2站位(采样时间为14:00)和S05-3站位(采样时间为0:00)。



注: 误差棒缩放因子为 0.1; $[CO]_{xm}$: $x = 10, 20, 30, 50, 75, 100$

图2 春季东海昼夜海水中 CO 浓度的垂直分布、大气中 CO 的体积比($[CO]_{atm}$)和各层海水中 CO 的浓度

Fig. 2 Vertical distribution of CO concentration in seawater during day and night, volume ratios of atmospheric CO and CO concentrations in various layers of seawater of the East China Sea in spring

按照采样时间进行分组, 采样时间 6:00 到 18:00 为日间组, 18:00 到次日 6:00 为夜间组, 因为日间组太阳辐射对海水 CO 光生成有很强的促进作用, 日间各水层海水 CO 浓度普遍高于夜间, 日间组表层的浓度范围为 $0.69 \sim 3.02$ nmol/L, 平均值为 (1.78 ± 0.58) nmol/L; 夜间组表层的浓度范围为 $0.15 \sim 1.94$ nmol/L, 平均值为 (0.83 ± 0.48) nmol/L, 平均差值达到 0.94 nmol/L。

表层海水 CO 的浓度高值在舟山群岛、浙闽沿岸和外海均有出现, 表层海水中 $a_{CDOM}(350)$ 平

均值为 (0.32 ± 0.14) /m, 当地时间 12:00 ~ 14:00 的平均太阳辐射强度为 (420.5 ± 72.2) W/m², 近岸的高值主要受海水中陆源输入 CDOM 的浓度控制, 外海站位(S01-8 和 S04-5)的高值则是由较强的太阳辐射(510 W/m²)和较高的 CDOM 含量 [$a_{CDOM}(350) = 0.51$ /m] 共同促进 CO 的光生成所导致的。此外, S04-5 站位 75 m 以下的水层也测出了海水 CO 的高值。一方面, 该站位的深层水受到低温、高盐的东海深层水和黑潮水的混合水团所影响, 由于这种环境条件, 微生物的活

性相对较低,进而导致了微生物对 CO 的消耗量下降;另一方面,该站位温跃层出现在 70 m 附近,暗反应生成的 CO 因这一跃层的存在无法通过垂直混合转移并在深层水中累积。对比往年的研究,本航次测得春季东海 $[\text{CO}]_{\text{surf}}$ (1.78 nmol/L) 略低于莫祥杰等^[37]2021 年春季相同区域的测量值 (2.07 nmol/L) 和 Yang 等^[38]2009 年的测量值 (2.24 nmol/L), 高于徐冠球等^[50]2012 年夏季东海的测量值 (1.48 nmol/L)、Yang 等^[39]2007 年秋季的测量值 (0.68 nmol/L) 和巩春燕等^[36]2019 年冬季东海的测量值 (1.23 nmol/L)。总的来说,东海 $[\text{CO}]_{\text{surf}}$ 春、夏季高于秋、冬季,其中又以春季最高。对比冬季,春季海水温度升高,部分洋流水团的强度变弱,地表径流输入增加,光照时间延长;对比夏季,本研究采样时间为 4 月下旬和 5 月上旬,太阳辐射强度与夏季类似,初级生产旺盛,而且夏季水温相对较高,微生物活动旺盛,

对 CO 的消耗更加剧烈。在多重因素的共同作用下,春季东海海水中 CO 的浓度最高,说明 CO 的生成途径或去除途径可能存在低浓度促进、高浓度抑制的相互作用,这对于我们认识陆架海域在全球 CO 循环中的作用具有重要意义。

2.2.2 东海海水中 CO 与各环境参数的相关性分析

春季东海表层和底层海水中 DOC、 $a_{\text{CDOM}}(350)$ 和细菌丰度的测量结果如图 3 所示。为了验证东海海水中 CDOM 浓度和微生物丰度对 CO 浓度的源-汇作用是否显著,本文结合采集到的海洋物理、化学和生物参数,对春季东海表层海水 ($[\text{CO}]_{\text{surf}}$, nmol/L) 和底层海水 ($[\text{CO}]_{\text{bot}}$, nmol/L) 中 CO 的浓度、 $a_{\text{CDOM}}(350)$ 、细菌丰度以及部分海洋水文环境参数做 Spearman 相关性分析,结果见表 2。

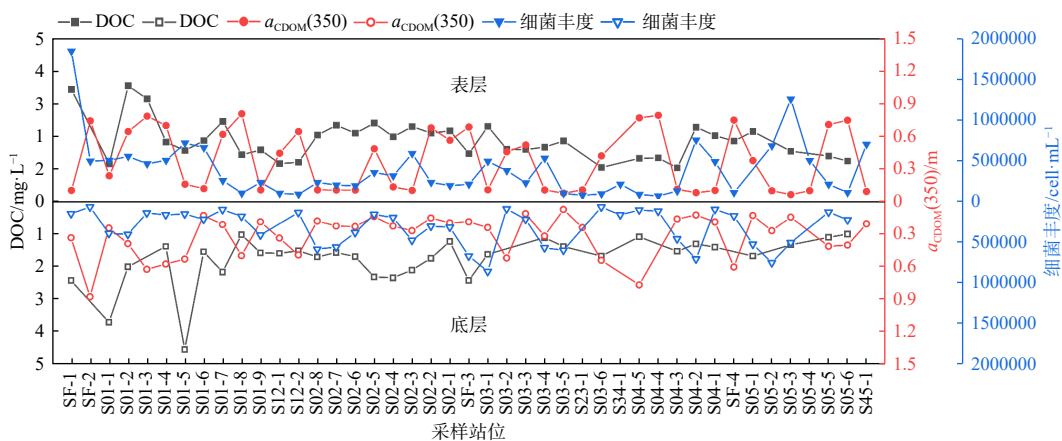


图 3 春季东海各采样站位的 DOC、 $a_{\text{CDOM}}(350)$ 和细菌丰度分布

Fig. 3 Distribution of DOC, $a_{\text{CDOM}}(350)$ and bacterial abundance at each sampling station in East China Sea in spring

相关性分析显示,海洋表层和底层 CO 的浓度均与 $a_{\text{CDOM}}(350)$ 呈显著正相关关系 (表层 $R^2 = 0.987$, $p < 0.0001$; 底层 $R^2 = 0.656$, $p < 0.0001$), 海水中 CDOM 的浓度越高, CO 浓度就越高,说明在东海海域的 CDOM 可以有效降解产生 CO。细菌丰度在研究海域与表层和底层海水的 CO 浓度均呈现显著负相关关系 (表层 $R^2 = -0.475$, $p = 0.001$; 底层 $R^2 = -0.883$, $p < 0.0001$)。 $[\text{CO}]_{\text{surf}}$ 与 $[\text{CO}]_{\text{atm}}$ 的正相关关系也很明显 ($R^2 = 0.859$, $p < 0.0001$), 这是因为海洋是大气中 CO

的重要天然来源, CO 在海-气界面上发生剧烈的交换和扩散。此外,研究还发现 $[\text{CO}]_{\text{bot}}$ 与 Chl *a* 呈正相关关系 ($R^2 = 0.314$, $p = 0.040$), Chl *a* 是反映水体初级生产力的直接证据,初级生产力高则会导致水体中 DOC 和 CDOM 的浓度增加,从而间接导致 CO 的浓度升高;与 SST 呈负相关关系 ($R^2 = -0.348$, $p = 0.022$),这是因为东海沿岸流自北向南带来的低温、高盐海水不但会降低微生物的活性进而降低 CO 的微生物消耗量,而且会形成温跃层屏障^[51],阻碍 CO 通过垂直扩散转移。

表 2 春季东海表层海水和底层海水中 CO 与 $a_{\text{CDOM}}(350)$ 、微生物丰度以及部分海洋水文环境参数之间的相关性分析

Tab.2 Correlation analysis between CO and $a_{\text{CDOM}}(350)$, bacterial abundance and some marine hydro-environmental parameters in surface and bottom seawater of the East China Sea in spring

	[CO] _{surf}	SST	SSS	DO	Chl <i>a</i>	DOC	$a_{\text{CDOM}}(350)$	细菌丰度	[CO] _{atm}
表层									
[CO] _{surf}	1.000								
SST	-0.207	1.000							
SSS	-0.148	0.708**	1.000						
DO	0.243	-0.745**	-0.720**	1.000					
Chl <i>a</i>	0.107	-0.139	-0.293	0.360*	1.000				
DOC	-0.251	-0.630**	-0.549**	0.438**	0.156	1.000			
$a_{\text{CDOM}}(350)$	0.987**	-0.185	-0.104	0.197	0.093	-0.257	1.000		
细菌丰度	-0.475**	-0.313*	-0.214	0.143	0.253	0.506**	-0.474**	1.000	
[CO] _{atm}	0.859**	-0.104	-0.140	0.030	0.111	-0.255	0.857**	-0.438**	1.000
底层									
[CO] _{bot}	1.000								
SST	-0.348*	1.000							
SSS	0.033	0.582**	1.000						
DO	0.200	-0.741**	-0.577**	1.000					
Chl <i>a</i>	0.314*	-0.624**	-0.553**	0.649**	1.000				
DOC	-0.051	-0.420*	-0.529**	0.394*	0.440*	1.000			
$a_{\text{CDOM}}(350)$	0.656**	-0.338*	0.012	0.137	0.223	-0.120	1.000		
细菌丰度	-0.883**	0.306*	-0.061	-0.154	-0.314*	0.002	-0.525**	1.000	

注: $n=43$; **表示 $p<0.01$; *表示 $p<0.05$

2.2.3 东海 CO 的海-气扩散通量

对 2023 年春季东海海域所有采样站位的 CO 瞬时海-气通量 F 、 $[\text{CO}]_{\text{surf}}$ 、风速 (μ) 和 CO 的过饱和系数 (α) 进行分析, 结果如图 4 所示。本区域 CO 的海-气通量范围为 1.24 ~ 174.31 nmol/(m²·h), 平均值为 (33.66 ± 35.75) nmol/(m²·h), 而 CO 的过饱和系数 α 范围为 1.64 ~ 12.10, 平均值为 7.95 ± 2.64, 这表明该区域海水中的 CO 呈现显著的过饱和状态。整个航次 CO 海-气通量的最低值出现在东海南端的 S05-3 站位, $F = 1.24 \text{ nmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 最高值出现在东边的 S02-5 站位, $F = 174.31 \text{ nmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。观测表明, 海-气通量受到风速和温度的共同控制。一方面, 在整个航次过程中风速较大 [(8.3 ± 2.7) m/s], 导致表层海水的浪花破碎, 更多的 CO 释放到底层大气中, 同时气温的变化比较大 [(18.31 ± 3.28) °C], 气温高时会加剧 CO 分子的热运动, 更快地与空

气混合; 另一方面, 变化较大的水温 [(17.73 ± 2.54) °C] 通过影响表层海水中 CO 的溶解度来控制 CO 的海-气扩散。

2.3 东海 CO 的表层源-汇平衡估算

本研究选取了 6 个站位的海水样品, 现场培养并测量了表层海水在 3 个波段 (PAR、UVA、UVB) 下的 CO 光生成速率 (K_{photo}), 结果见表 3。表层海水在 UVB、UVA、PAR 以及全光谱下光降解生成 CO 的速率分别为 (21.01 ± 8.06) nmol/(L·d)、(29.03 ± 7.54) nmol/(L·d)、(17.63 ± 3.59) nmol/(L·d) 和 (67.67 ± 4.38) nmol/(L·d)。在表层海水中 UVA 波段的 CO 光生成速率最大, 约占全光谱光生成速率的 43%, 其次为 UVB 波段, 约占 31%, PAR 波段的 CO 光生成速率最小, 约占 26%。对比在相似的太阳辐射强度下 [(411.4 ± 10.7) W/m²] 的近岸和外海光化学生成 CO 的光生成速率发现, 近岸采样站位

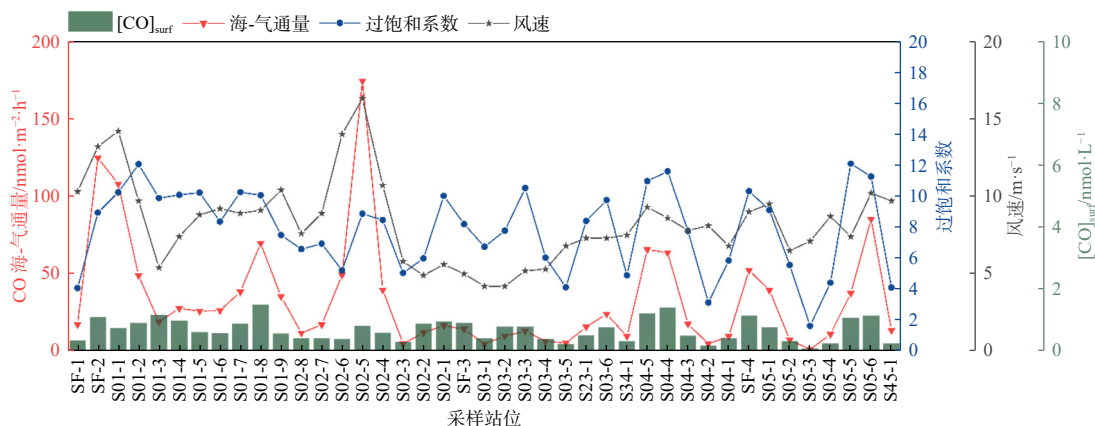


图 4 春季东海各站位 CO 瞬时海-气通量、过饱和系数、风速和表层海水浓度 ($[CO]_{surf}$)

Fig. 4 Instantaneous sea-to-air fluxes of CO, saturation coefficients, wind speed, and surface seawater CO concentrations in the East China Sea in spring

(S01-2、S02-2 和 SF-3) 表层海水的平均 K_{photo} 为 $70.25 \text{ nmol}/(\text{L} \cdot \text{d})$, 比外海采样站位 (S23-1 和 S05-6) 的平均值高约 $5 \text{ nmol}/(\text{L} \cdot \text{d})$ 。近岸站位 $a_{CDOM}(350)$ 的平均值为 $0.45 / \text{m}$, 外海站位仅为 $0.17 / \text{m}$ 。因

为近岸站位陆源输入的 CDOM 具有较高的光化学反应活性并且 CDOM 浓度相对较高, 所以在基本相同的太阳辐射强度下, 单位时间内其 CO 光生成速率更高。

表 3 东海现场来源过程培养站位表层海水中 CO 的光生成速率 (K_{photo}) 和暗反应速率 (K_{dark})

Tab.3 Photo-production rate (K_{photo}), dark reaction rate (K_{dark}) for surface seawater CO in situ source process incubation stations of the East China Sea

站位	位置	$K_{photo} / \text{nmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$					$K_{dark} / \text{nmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$
		PAR	UVA+PAR	UV+PAR	UVA	UVB	
S01-2	123.10°E, 30.00°N	24.08	69.45	74.03	45.37	4.59	3.05
S02-2	123.09°E, 29.47°N	15.19	40.95	65.21	25.76	24.26	3.16
SF-3	122.57°E, 29.17°N	19.56	42.48	71.50	22.92	29.02	3.74
S23-1	124.28°E, 28.21°N	13.27	42.06	69.67	28.78	27.61	3.97
S04-3	122.17°E, 27.45°N	18.54	42.93	64.01	24.39	21.07	4.09
S05-6	122.42°E, 26.08°N	15.12	42.08	61.61	26.96	19.52	4.21

图 5 是典型站位 (近岸 S01-2, 外海 S05-6) 的 CO 浓度-培养时间图像, 包括全光谱太阳辐射下 CO 的光生成和暗反应生成培养实验的线性拟合 (斜率即为 CO 生成速率) 和微生物消耗培养实验的指数拟合 (指数项的绝对值即为 CO 消耗速率常数)。在所有的培养站位都观测到了 CO 的暗反应生成, 表层海水的 CO 暗反应速率 (K_{dark}) 的范围为 $3.05 \sim 4.21 \text{ nmol}/(\text{L} \cdot \text{d})$, 平均值为 $(3.70 \pm 0.45) \text{ nmol}/(\text{L} \cdot \text{d})$, 在表层海水中暗反应的 CO 产量仅占总产量的一成, CO 的光生成速率比暗反应速率高出一个数量级。对 K_{dark} 与其他海洋环境参数 (温度、盐度、Chl *a*、DOC 和

CDOM) 进行相关性分析, 发现其与温度存在正相关关系 ($R^2 = 0.685, n = 6, p = 0.152$), 海水的温度通过影响微生物消耗速率和 CDOM 暗反应生成速率, 进而影响海水中 CO 的浓度, 直观表现为: 在一定范围内, 温度升高会导致 CO 的浓度升高。

东海现场 CO 去除途径培养实验的结果见表 4。采用黑暗培养法测得的研究海域中 CO 微生物消耗速率常数 (k_{CO}) 的范围为 $0.82 \sim 3.91 / \text{d}$, 平均值为 $(2.34 \pm 1.04) / \text{d}$, 所有站位的 CO 微生物消耗均为一级反应动力学, 略低于莫祥杰等^[37]于 2021 年春季测得的东海 k_{CO} 平均值 ($2.64 / \text{d}$)。

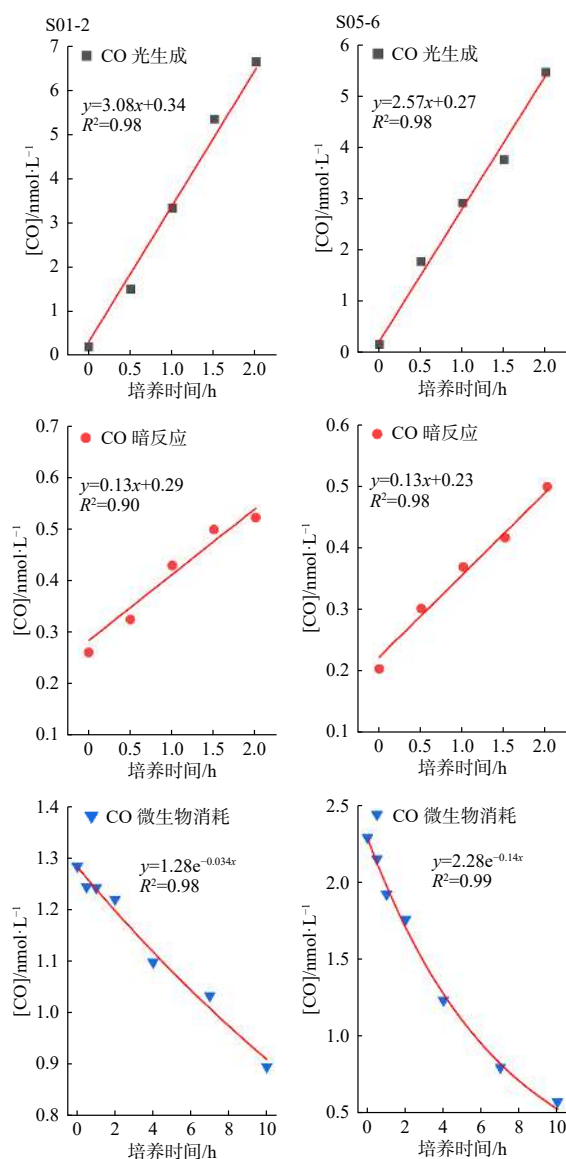


图5 典型站位CO的光化学生成、暗反应生成以及微生物消耗培养实验的浓度变化曲线

Fig. 5 Concentration change curves for photochemical generation, dark reaction generation, and microbial depletion incubation experiments for typical station CO

表层海水中CO的微生物消耗周转时间(τ_{bio})范围为0.46~2.26 d,平均值为 (0.95 ± 0.62) d,这意味着在我们选定观测的站位表层海水中,CO通过微生物消耗有很大可能实现一个日循环。

通过对2023年春季东海CO的来源和去除途径的速率测定结果可以看出,表层海水中CO的平均 K_{photo} 远高于使用相同位置上采集的表层海水进行暗反应培养实验测量的 K_{dark} ,表层

表4 东海现场去除途径培养站位表层海水中CO的微生物消耗率常数(k_{CO})、微生物周转时间(τ_{bio})、回归系数(R^2)和日海-气通量(F)

Tab.4 Microbial consumption rate constant (k_{CO}), microbial turnover time (τ_{bio}), regression coefficients (R^2) and daily sea-to-air fluxes (F) for surface seawater CO in situ removal pathway incubation stations of the East China Sea

站位	经纬度	k_{CO}/d^{-1}	τ_{bio}/d	R^2	$F/\mu mol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$
S01-2	123.10°E, 30.00°N	0.82	2.26	0.98	1.17
S02-2	123.09°E, 29.47°N	1.63	1.10	1.00	0.29
SF-3	122.57°E, 29.17°N	3.91	0.47	0.90	0.34
S23-1	124.28°E, 28.21°N	2.09	0.71	0.98	0.38
S04-3	122.17°E, 27.45°N	2.21	0.46	0.99	0.42
S05-6	122.42°E, 26.08°N	3.38	0.68	0.99	2.05

海水中的CO生成速率也远高于包括微生物消耗和海-气扩散等途径CO的总去除速率。结合东海面积(约为 $77 \times 10^4 km^2$)推算^[52],不考虑海水对太阳辐射的衰减,东海春季表层海水中CO的光生成量为 $(196.96 \pm 12.75) Gg \cdot (CO-C)$,暗反应生成量为 $(19.62 \pm 2.04) Gg \cdot (CO-C)$,微生物消耗量为 $(23.98 \pm 0.19) Gg \cdot (CO-C)$,海-气扩散量为 $(1.57 \pm 1.67) Gg \cdot (CO-C)$ 。这一现象说明表层海水中CO是过剩的,表明东海是大气CO的来源。因为东海海水中水分子、CDOM、浮游植物以及悬浮颗粒物的吸收和散射,太阳辐射在海水中的传播总体呈现指数模型衰减的趋势^[53-55]。随着太阳辐射在海水中的衰减,所有光化学过程都迅速衰减。因此,尽管在表层海水中CO的光生成量远高于其消耗量,但随着深度逐渐增加,上层海水中过剩的CO受到下沉水团的控制,在垂直方向上进行扩散转移,并在弱光或无光的深层水中被微生物消耗,进而使得整个东海海洋环境中CO的源-汇过程达到平衡。

3 结论

(1)春季东海上方大气中的CO浓度受到人类活动和离岸风的共同影响,高值出现在长江入海口、浙闽沿岸和台湾北部海域。海水中CO受到陆源输入和太阳辐射强度的影响较大。水平方向上,各水层的CO高值集中在近岸区域和白天采样的站位,低值集中在外海区域和夜间采样的站位;垂直方向上,CO的分布特点是表层高、

底层低, 并且各水层的 CO 浓度日变化明显, 日间采样的浓度普遍高于夜间。

(2) 全部站位表层 CO 均呈过饱和状态, 且表层 CO 浓度与大气中 CO 浓度存在显著的正相关关系, 表明东海是其上空大气中 CO 的来源。此外, CO 在海-气界面上的扩散还受到风速和温度的影响, 风速越大, 温度越高, CO 扩散越剧烈。

(3) $[CO]_{surf}$ 和 $[CO]_{bot}$ 均与细菌丰度呈显著负相关关系, 微生物的消耗过程为一级动力学过程, 春季本海域微生物消耗 CO 的周转时间约为 1 d。

(4) CO 的光反应速率受到 CDOM 浓度和太阳辐射强度的共同控制, 暗反应速率与温度相关。表层海水中 CO 的光生成占据主导地位, CO 生成速率也远高于包括微生物消耗和海-气扩散等途径 CO 的总去除速率, 若不考虑太阳辐射在水体中的衰减, 春季东海表层海水的 CO 生成量约为去除量的 8 倍, 过剩的 CO 可能通过垂直混合扩散进入下层海水中被微生物消耗。

致谢: 本研究的数据及样品采集得到国家自然科学基金委员会共享航次计划 (航次编号: NORC2023-02+NORC2023-301) 的资助, 感谢自然资源部第一海洋研究所“向阳红 18”科考船全体人员配合实施。

参考文献:

- [1] EVANS W F J, PUCKRIN E. An observation of the greenhouse radiation associated with carbon monoxide[J]. *Geophysical Research Letters*, 1995, 22(8): 925-928.
- [2] ZHENG B, CHEVALLIER F, YIN Y, et al. Global atmospheric carbon monoxide budget 2000—2017 inferred from multi-species atmospheric inversions[J]. *Earth System Science Data*, 2019, 11(3): 1411-1436.
- [3] NORDHAUS W D. Global warming economics[J]. *Science*, 2001, 294(5545): 1283-1284.
- [4] KASISCHKE E S, BRUHWILER L P. Emissions of carbon dioxide, carbon monoxide, and methane from boreal forest fires in 1998[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2002, 107(D1): 8146.
- [5] VADREVU K P, GIGLIO L, JUSTICE C. Satellite based analysis of fire-carbon monoxide relationships from forest and agricultural residue burning (2003–2011)[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 64: 179-191.
- [6] WARDELL L J, KYLE P R, CHAFFIN C. Carbon dioxide and carbon monoxide emission rates from an alkaline intra-plate volcano: Mt. Erebus, Antarctica[J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2004, 131(1/2): 109-121.
- [7] SIEGEL D A, MARITORENA S, NELSON N B, et al. Global distribution and dynamics of colored dissolved and detrital organic materials[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2002, 107(C12): 3228.
- [8] VALENTINE R L, ZEPP R G. Formation of carbon monoxide from the photodegradation of terrestrial dissolved organic carbon in natural waters[J]. *Environmental Science & Technology*, 1993, 27(2): 409-412.
- [9] MILLER W L, MORAN M, SHELDON W M, et al. Determination of apparent quantum yield spectra for the formation of biologically labile photoproducts[J]. *Limnology and Oceanography*, 2002, 47(2): 343-352.
- [10] MILLER W L, ZEPP R G. Photochemical production of dissolved inorganic carbon from terrestrial organic matter: significance to the oceanic organic carbon cycle[J]. *Geophysical Research Letters*, 1995, 22(4): 417-420.
- [11] WHITE E M, VAUGHAN P P, ZEPP R G. Role of the photo-Fenton reaction in the production of hydroxyl radicals and photobleaching of colored dissolved organic matter in a coastal river of the southeastern United States[J]. *Aquatic Sciences*, 2003, 65(4): 402-414.
- [12] BATES T S, KELLY K C, JOHNSON J E. Concentrations and fluxes of dissolved biogenic gases (DMS, CH₄, CO, CO₂) in the equatorial Pacific during the SAGA 3 experiment[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1993, 98(D9): 16969-16977.
- [13] LAMONTAGNE R A, SWINNERTON J W, LINNENBOM V J. Nonequilibrium of carbon monoxide and methane at the air-sea interface[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1971, 76(21): 5117-5121.
- [14] SWINNERTON J W, LINNENBOM V J, CHEEK C H. Distribution of methane and carbon monoxide between the atmosphere and natural waters[J]. *Environmental Science & Technology*, 1969, 3(9): 836-838.
- [15] CONRAD R, SEILER W. Utilization of traces of carbon monoxide by aerobic oligotrophic microorganisms in ocean, lake and soil[J]. *Archives of Microbiology*, 1982, 132(1): 41-46.
- [16] MOPPER K, ZHOU X L, KIEBER R J, et al. Photochemical degradation of dissolved organic carbon and its impact on the oceanic carbon cycle[J]. *Nature*, 1991, 353(6339): 60-62.
- [17] WILSON D F, SWINNERTON J W, LAMONTAGNE R A. Production of carbon monoxide and gaseous hydrocarbons in seawater: relation to dissolved organic carbon[J]. *Science*, 1970, 168(3939): 1577-1579.

- [18] ZHANG Y, XIE H X. The sources and sinks of carbon monoxide in the St. Lawrence estuarine system[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2012, 81/82/83/84: 114-123.
- [19] SWINNERTON J W, LAMONTAGNE R A, LINNENBOM V J. Carbon monoxide in rainwater[J]. *Science*, 1971, 172(3986): 943-945.
- [20] KING G M, WEBER C F. Distribution, diversity and ecology of aerobic CO-oxidizing bacteria[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2007, 5(2): 107-118.
- [21] BATES T S, KELLY K C, JOHNSON J E, et al. Regional and seasonal variations in the flux of oceanic carbon monoxide to the atmosphere[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1995, 100(D11): 23093-23101.
- [22] CONRAD R, SEILER W, BUNSE G, et al. Carbon monoxide in seawater (Atlantic Ocean)[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 1982, 87(C11): 8839-8852.
- [23] LINNENBOM V J, SWINNERTON J W, LAMONTAGNE R A. The ocean as a source for atmospheric carbon monoxide[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 1973, 78(24): 5333-5340.
- [24] SPRINGER-YOUNG M, ERICKSON III D J, CARSEY T P. Carbon monoxide gradients in the marine boundary layer of the North Atlantic Ocean[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1996, 101(D2): 4479-4484.
- [25] ARNOSTI C, WIETZ M, BRINKHOFF T, et al. The biogeochemistry of marine polysaccharides: sources, inventories, and bacterial drivers of the carbohydrate cycle[J]. *Annual Review of Marine Science*, 2021, 13: 81-108.
- [26] HANSELL D A, ORELLANA M V. Dissolved organic matter in the global ocean: a primer[J]. *Gels*, 2021, 7(3): 128.
- [27] LUO J W, ZHOU Q X, HU X G, et al. Lake chemodiversity driven by natural and anthropogenic factors[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(9): 5910-5919.
- [28] ANDREW A A, DEL VECCHIO R, SUBRAMANIAM A, et al. Chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in the Equatorial Atlantic Ocean: optical properties and their relation to CDOM structure and source[J]. *Marine Chemistry*, 2013, 148: 33-43.
- [29] CORDERO P R F, BAYLY K, MAN LEUNG P, et al. Atmospheric carbon monoxide oxidation is a widespread mechanism supporting microbial survival[J]. *The ISME Journal*, 2019, 13(11): 2868-2881.
- [30] GONSIOR M, POWERS L, LAHM M, et al. New perspectives on the marine carbon cycle—the marine dissolved organic matter reactivity continuum[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(9): 5371-5380.
- [31] VAFERI B, DEHBASHI M, ALIBAK A H, et al. Exploring the performance of machine learning models to predict carbon monoxide solubility in underground pure/saline water[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2024, 162: 106742.
- [32] CONTE L, SZOPA S, SÉFÉRIAN R, et al. The oceanic cycle of carbon monoxide and its emissions to the atmosphere[J]. *Biogeosciences*, 2019, 16(4): 881-902.
- [33] CAMPEN H I, ARÉVALO-MARTÍNEZ D L, ARTIOLI Y, et al. The role of a changing Arctic Ocean and climate for the biogeochemical cycling of dimethyl sulphide and carbon monoxide[J]. *Ambio*, 2022, 51(2): 441-422.
- [34] XU G B, XU F, JI X, et al. Carbon monoxide cycling in the Eastern Indian Ocean[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2023, 128(5): e2022JC019411.
- [35] ZHANG J, WANG J, ZHUANG G C, et al. Carbon monoxide cycle in the Bohai Sea and the Yellow Sea: Spatial variability, sea-air exchange, and biological consumption in autumn[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2019, 124(6): 4248-4257.
- [36] 巩春燕, 杨圣文, 陈岩, 等. 冬季黄东海—氧化碳的分布和海—气通量研究[J]. *环境科学学报*, 2021, 41(6): 2430-2439.
- [37] 莫祥杰, 张婧, 杨桂朋. 春季东海—氧化碳的浓度分布、海—气通量、微生物消耗和暗反应生成研究[J]. *海洋环境科学*, 2023, 42(1): 13-21.
- [38] YANG G P, WANG W L, LU X L, et al. Distribution, flux and biological consumption of carbon monoxide in the Southern Yellow Sea and the East China Sea[J]. *Marine Chemistry*, 2010, 122(1/2/3/4): 74-82.
- [39] YANG G P, REN C Y, LU X L, et al. Distribution, flux, and photoproduction of carbon monoxide in the East China Sea and Yellow Sea in spring[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2011, 116(C2): C02001.
- [40] PARSONS T R, MAITA Y LALLI C M. A manual of chemical & biological methods for seawater analysis[M]. Oxford: Pergamon, 1984. PARSONS T R, MAITA Y LALLI C M. A manual of chemical & biological methods for seawater analysis[M]. Oxford: Pergamon, 1984.
- [41] 陆小兰, 杨桂朋, 王晓蒙, 等. 顶空法测定海水中—氧化碳[J]. *分析化学*, 2010, 38(3): 352-356.
- [42] XIE H X, ANDREWS S S, MARTIN W R, et al. Validated methods for sampling and headspace analysis of carbon monoxide in seawater[J]. *Marine Chemistry*, 2002, 77(2/3): 93-108.
- [43] WIESENBURG D A, GUINASSO JR N L. Equilibrium solubilities of methane, carbon monoxide, and hydrogen in water and sea water[J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1979, 24(4): 356-360.
- [44] JOHNSON J E, BATES T S. Sources and sinks of carbon monoxide in the mixed layer of the tropical South Pacific Ocean[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1996, 10(2): 347-

- 359.
- [45] EDSON J B, FAIRALL C W, BARITEAU L, et al. Direct covariance measurement of CO₂ gas transfer velocity during the 2008 Southern Ocean Gas Exchange Experiment: wind speed dependency[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2011, 116(C4): C00F10.
- [46] STUBBINS A, UHER G, LAW C S, et al. Open-ocean carbon monoxide photoproduction[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2006, 53(14/15/16): 1695-1705.
- [47] BRICAUD A, MOREL A, PRIEUR L. Absorption by dissolved organic matter of the sea (yellow substance) in the UV and visible domains[J]. *Limnology and Oceanography*, 1981, 26(1): 43-53.
- [48] BABIN M, STRAMSKI D, FERRARI G M, et al. Variations in the light absorption coefficients of phytoplankton, nonalgal particles, and dissolved organic matter in coastal waters around Europe[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2003, 108(C7): 3211.
- [49] 任春艳. 秋季中国东海和黄海中的一氧化碳的分布特征[J]. *海洋湖沼通报*, 2016(3): 13-19.
- [50] 徐冠球, 陆小兰, 杨桂朋, 等. 夏季东海一氧化碳的浓度分布、海-气通量和微生物消耗研究[J]. *海洋学报*, 2014, 36(6): 25-32.
- [51] CHEN C T A. Chemical and physical fronts in the Bohai, Yellow and East China seas[J]. *Journal of Marine Systems*, 2009, 78(3): 394-410.
- [52] 石峰, 王修林, 石晓勇, 等. 东海沉积物-海水界面营养盐交换通量的初步研究[J]. *海洋环境科学*, 2004, 23(1): 5-8.
- [53] KETTLE H, MERCHANT C J. Modeling ocean primary production: sensitivity to spectral resolution of attenuation and absorption of light[J]. *Progress in Oceanography*, 2008, 78(2): 135-146.
- [54] MARKAGER S, VINCENT W F. Spectral light attenuation and the absorption of UV and blue light in natural waters[J]. *Limnology and Oceanography*, 2000, 45(3): 642-650.
- [55] PÉREZ G L, GALÍ M, ROYER S-J, et al. Bio-optical characterization of offshore NW Mediterranean waters: CDOM contribution to the absorption budget and diffuse attenuation of downwelling irradiance[J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2016, 114: 111-127.

(本文编辑: 胡莹莹)

(上接第 331 页)

- [33] MOORE R M, TOKARCZYK R. Volatile biogenic halocarbons in the Northwest Atlantic[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1993, 7(1): 195-210.
- [34] YOKOUCHI Y, MUKAI H, YAMAMOTO H, et al. Distribution of methyl iodide, ethyl iodide, bromoform, and dibromomethane over the ocean (East and Southeast Asian seas and the western Pacific)[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1997, 102(D7): 8805-8809.
- [35] GOODWIN K D, SCHAEFER J K, OREMLAND R S. Bacterial oxidation of dibromomethane and methyl bromide in natural waters and enrichment cultures[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1998, 64(12): 4629-4636.
- [36] LIU Y N, YVON-LEWIS S A, HU L, et al. CHBr₃, CH₂Br₂, and CHClBr₂ in U. S. coastal waters during the gulf of Mexico and East Coast carbon cruise[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2011, 116(C10): C10004.
- [37] LIM Y K, PHANG S M, ABDUL RAHMAN N, et al. Halocarbon emissions from marine phytoplankton and climate change[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2017, 14(6): 1355-1370.
- [38] LISS P S, SLATER P G. Flux of gases across the air-sea interface[J]. *Nature*, 1974, 247(5438): 181-184.
- [39] MOORE L, GOERICKER R, CHISHOLM S. Comparative physiology of synechococcus and prochlorococcus: influence of light and temperature on growth, pigments, fluorescence and absorptive properties[J]. *Marine Ecology Progress Series*, 1995, 116: 259-275.
- [40] MOORE R M. The solubility of a suite of low molecular weight organochlorine compounds in seawater and implications for estimating the marine source of methyl chloride to the atmosphere[J]. *Chemosphere - Global Change Science*, 2000, 2(1): 95-99.
- [41] WANNINKHOF R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 1992, 97(C5): 7373-7382.
- [42] KHALIL M A K, MOORE R M, HARPER D B, et al. Natural emissions of chlorine-containing gases: reactive chlorine emissions inventory[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1999, 104(D7): 8333-8346.

(本文编辑: 胡莹莹)