

秋季长江口及邻近海域一氧化碳的分布、通量与微生物消耗速率*

陈佳玉¹, 张洪海^{1,2}, 李江萍^{1**}, 杨桂朋^{1,2}

(1. 中国海洋大学化学化工学院, 山东 青岛 266100;

2. 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, 山东 青岛 266237)

摘要: 2019年10月对长江口及邻近海域海水中一氧化碳(Carbon monoxide, CO)的浓度分布、海-气通量与微生物消耗速率进行了现场调查研究。秋季长江口及邻近海域大气中CO的体积分数处于142.6~482.7 ppbv之间, 平均值为(271.6±80.1) ppbv。研究区域内表层海水中CO的浓度范围为0.11~3.27 nmol·L⁻¹, 平均值为(0.71±0.72) nmol·L⁻¹。大气与海水中CO均呈现出近岸高、远岸低的分布趋势。CO浓度高值出现在表层海水中, 且浓度随着深度增加而减少。表层海水中CO的浓度在中午时段表现出最大值, 在凌晨前后出现最小值, 具有明显的周日差异, 表明了海水中CO的光化学产生这一来源特性。现场微生物消耗培养实验发现CO浓度随时间增长呈指数降低趋势, 符合一级反应动力学, 其微生物消耗速率常数(k_{bio})的范围为0.21~1.12 h⁻¹, 平均值为(0.62±0.31)h⁻¹。此外, 表层海水中CO浓度在绝大部分站位处于过饱和状态, 过饱和系数在0.54~14.51之间, 其海-气通量变化范围为-2.1~31.15 nmol·m⁻²·h⁻¹, 平均值为(4.84±7.54) nmol·m⁻²·h⁻¹, 显示长江口及邻近海域是大气中CO的源。

关键词: 一氧化碳; 浓度分布; 海-气通量; 微生物消耗; 长江口及邻近海域

中图分类号: P734

文献标志码: A

文章编号: 1672-5174(2020)12-078-10

DOI: 10.16441/j.cnki.hdxh.20200053

引用格式: 陈佳玉, 张洪海, 李江萍, 等. 秋季长江口及邻近海域一氧化碳的分布、通量与微生物消耗速率[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2020, 50(12): 78-87.

CHEN Jia-Yu, ZHANG Hong-Hai, LI Jiang-Ping, et al. Distribution, flux and biological consumption of carbon monoxide in the Changjiang River estuary and its adjacent area[J]. Periodical of Ocean University of China, 2020, 50(12): 78-87.

海洋是大气中CO的来源之一^[1-3], 其中海洋每年向大气释放CO中C含量的范围在3.7~600 Tg之间^[2-6], 是全球碳循环的重要组成部分。CO经海洋释放到大气中, 随后与对流层中羟基自由基反应氧化为CO₂^[7-8], 由于对流层中羟基自由基被大量消耗导致对流层的氧化能力减弱, 使得大气中其它活性气体的浓度受到影响, 因此CO被称为间接温室气体。CO作为大气中一种重要的痕量气体, 无论是在全球变暖还是大气化学的研究中都有着十分重要的地位。

溶解有色有机物(Colored dissolved organic matter, CDOM)光化学生产过程和溶解有机物(Dissolved organic matter, DOM)热力学降解过程是海洋中CO的两大来源, 其中CDOM的光化学生产为主要途径^[2,4,5,9]。微生物消耗和海-气扩散是海水中CO去除的主要途径, 其中被微生物消耗CO的含量占海水中

CO总消耗量的86%^[9]。

近年来, 中国对CO的研究主要集中在CO的分布、海-气通量和循环过程中, 调查区域以黄渤海和东海海域为主, 对河口海域的研究较少。长江口及邻近海域位于我国黄海和东海交界处, 属于极其典型的陆架型河口, 作为河流入海处, 该海域主要受到长江冲淡水的影响, 同时苏中沿岸流、江浙沿岸流以及台湾暖流也对长江口及邻近海域有一定影响。此外, 黄海冷水团和黑潮水也对长江口及邻近海域东部也存在一定的影响^[10-11]。多种因素使得长江口及邻近海域的生态环境变得极其复杂, 与周边海域大不相同。由于人类活动的增加, 陆源对近海海域生态环境的影响越来越大, 使得陆架海域、近岸海域以及河口海域中的CO与开阔大洋中的CO在海-气通量、生产与消耗等方面已经产生很大的不同, 河口、海湾和陆架等近岸海域面积较小,

* 基金项目: 国家重点研究发展计划项目(2016YFA0601301); 国家自然科学基金项目(41830534, 41976038)资助

Supported by the National Key Research and Development Program (2016YFA0601301); the National Natural Science Foundation of China (41830534, 41976038)

收稿日期: 2020-02-23; 修订日期: 2020-04-20

作者简介: 陈佳玉(1995-), 男, 硕士生。E-mail: 1752454429@qq.com

** 通讯作者: E-mail: lijiaoping199037@126.com

在陆源输入的直接影响下,海水中 CO 浓度较高,进而通过海-气扩散过程向空气中排放大量的 CO^[9, 12-15]。本研究于 2019 年秋季对我国典型的河口海域—长江口及邻近海域进行了大规模调查和现场培养实验,对长江口及邻近海域中 CO 的分布、通量和消耗过程进行详细探讨。此项调查有助于丰富我国在河口海域 CO 分布与循环研究方面的内容,加深海洋对大气 CO 释放贡献的认识。

1 材料与方法

1.1 样品采集

于 2019 年 10 月 17~26 日随“浙渔科 2 号”对长江口及邻近海域进行现场调查研究,图 1 为调查区域采样站位图,共包含 7 个断面的 57 个调查站位。现场采用 12 L Niskin Rosette 采水器采集,共采集 57 份调查站位的表层海水与大气样品,同时选取 A4 和 A6 断面作为重点研究断面,并采集不同深度的海水样品,海水样品在无气泡的情况下通过硅胶管注入 50 mL 的样品瓶(预先经 10% HCl-Milli-Q 水清洗)中,样品瓶在使用前需要用海水润洗 2~3 次,然后将样品瓶密封,瓶中无气泡。大气样品于船走航时,用气密性良好的 10 mL 注射器在甲板上迎风采集,以减少船体造成的污染。大气样品与海水样品均现场测定。

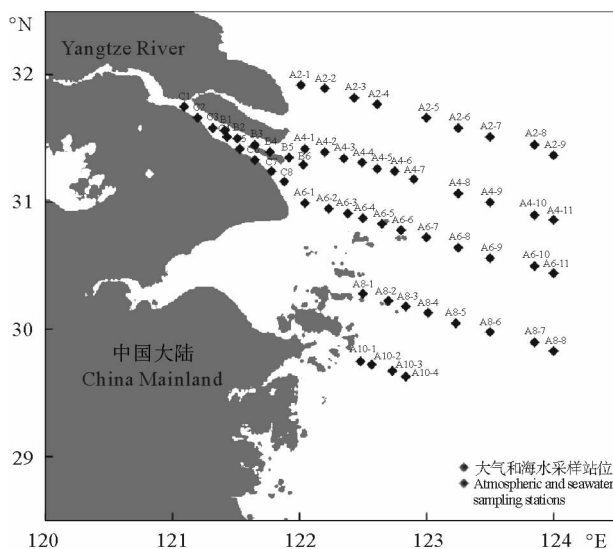


图 1 秋季长江口及邻近海域大气和海水采样站位

Fig.1 Atmospheric and seawater sampling stations in the Changjiang River Estuary and its adjacent area in autumn

1.2 样品分析

1.2.1 CO 浓度的测定 通过顶空平衡分析法来现场测定海水和大气样品中 CO 的含量^[16],该方法操作步骤为:通过硅胶管将现场采集的样品注入到 50 mL 的

玻璃瓶中,保证瓶中无气泡,密封,然后通过 10 mL 气密性良好的玻璃注射器(VICI)注入 6 mL 的 CO 零空气,CO 零空气由氮气纯化仪(先普半导体技术有限公司)给出,最后将样品瓶置于轨道式振荡器(江苏盛蓝仪器制造有限公司)上并以 290 r · min⁻¹的速度进行振荡来快速达到平衡状态,振荡时间为 5 min^[16],振荡结束后,样品达到气液平衡状态,用 10 mL 气密性良好的玻璃注射器抽取顶空气体,通过预先放置阻水滤膜(0.2 μm Nuclepore Teflon filter, φ 13 mm)的进样口注入到 Ta3000 痕量气体分析仪(美国 Ametek 公司)中进行测定。大气样品迎风采集后直接注入到仪器中进行测定。整个实验过程中,采用 CO 标准气体(99.6 ppbv,大连大特气体有限公司)进行单点校正。该测量方法测量的误差较低,灵敏度较高,测量数值的相对标准偏差 < 4.4%,最低检出限为 0.02 nmol · L⁻¹^[16]。

1.2.2 CO 微生物消耗速率的测定 CO 的微生物消耗速率通过黑暗培养法^[17-18]来测定,此方法的优点是消除了 CO 光化学生产的影响,具体操作步骤为:表层海水通过 300 mL 玻璃注射器(预先经 10% HCl-Milli-Q 水清洗,并用避光胶带封闭)从采水器中采集,样品采集前应先用水对注射器进行润洗,重复 2~3 次,在整个采集过程中,注射器内不应留有气泡。样品采集完成后,立即使用三通阀对注射器进行密封,然后将注射器置于表层海水循环水浴箱中进行现场避光培养。通过连接有三通阀的塑料管将样品注入到 50 mL 样品瓶内,瓶内无气泡,密封,立即进行 CO 浓度测定,样品转移过程中要防止大气进入注射器内。在样品采集后,立刻测定 CO 浓度来作为 CO 的起始浓度,30 min 后再次取培养样品测定 CO 浓度,作为第二个时间点的浓度,然后每隔 30 min 到 1 h(根据测定消耗速率的情况决定)测量一次样品中 CO 的浓度,培养实验共选取 5 个时间点进行测定。表 1 为 CO 微生物消耗速率的测定站位。

1.3 CO 海-气通量和饱和系数的测定

CO 的海-气交换通量可以通过下式进行计算^[19]:

$$F = k ([CO]_{\text{surf}} - [CO]_{\text{eq}}) \quad (1)$$

式中: F 为 CO 的海-气通量, $\text{nmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$; $[CO]_{\text{surf}}$ 和 $[CO]_{\text{eq}}$ 分别为 CO 在表层海水中的浓度和达到气液平衡后海水样品中的浓度, $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$; k 为气体交换常数, $\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$, 与风速和气体施密特常数 Sc (Schmidt number) 有关, k 可由经验公式计算得出,本文采用 E2011 经验公式,该经验公式适用范围广 ($0 \sim 18 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$),且考虑到风速为 $0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,气泡破裂产生海-气扩散的贡献^[20]。其中 Sc 的值可以通过下式得出^[21]:

$$Sc = -0.055 3 t^3 + 4.382 5 t^2 - 140.07 t + 2 134 \quad (2)$$

式中: t 为样品海水的温度, $^{\circ}\text{C}$ 。

$[\text{CO}]_{\text{surf}}$ 可以由达到气液平衡后顶空气中 CO 的含量来确定^[22]:

$$[\text{CO}]_{\text{surf}} = p m_a (\beta p V_w + V_a) / (RT V_w) \quad (3)$$

式中: P 为现场大气压力, atm; m_a 为样品达到气液平衡后顶空气中 CO 的体积分数; β (Busen solubility coefficient) 为 CO 在海水中的溶解度常数, 海水的温度和盐度为 β 的主要影响因素^[23]; V_w 为采取的海水样品体积, mL; V_a 为注入样品瓶中顶空气体的体积, mL; R 为气体常数, $0.08206 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$; T 为现场海水的温度, K。

$[\text{CO}]_{\text{eq}}$ 可以通过下式进行计算得出^[24]:

$$[\text{CO}]_{\text{eq}} = ([\text{CO}]_{\text{atm}} \times \beta) / M_{\text{CO}} \quad (4)$$

式中: $[\text{CO}]_{\text{atm}}$ 是现场测得的大气样品中 CO 的体积分数; M_{CO} 为 CO 的摩尔体积 $25.0941 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ (标准压力和温度)^[25-26]。

海水中 CO 的过饱和系数 α 可通过下式得到^[24]:

$$\alpha = \frac{[\text{CO}]_{\text{surf}}}{[\text{CO}]_{\text{eq}}} \quad (5)$$

1.4 叶绿素 a (Chl- a) 浓度的测定

从 Niskin Rosette 采水器中采取 300 mL 样品, 采用玻璃纤维滤膜 (Whatman GF/F, ϕ 47 mm, 预先经 450°C 高温灼烧) 进行过滤, 过滤后将滤膜对折装入用锡纸包裹好的 15 mL 离心管中, 冷冻带回陆地用于 Chl- a 浓度的测定。在 Chl- a 浓度的测定前, 提前在装有滤膜的离心管中加入 90% (体积分数) 丙酮水溶液, 随后在避光处进行萃取, 时间为 24 h。萃取完成后在转速为 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下离心 10 min 后吸取上清液, 通过 F-4500 荧光仪 (日本日立) 测定 Chl- a 的浓度, 该方法的最低检出限为 $0.01 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[27]。

2 结果与讨论

2.1 大气中 CO 的浓度分布

秋季长江口及邻近海域大气中 CO 的体积分数处在 $142.6 \sim 482.7 \text{ ppbv}$ 之间, 平均值为 $(271.6 \pm 80.1) \text{ ppbv}$, 其中最大值为最小值的 3.4 倍。大气中 CO 的最大值出现在长江口口门附近 (A2-1 站位); 最小值出现在长江口外海海域 (A8-7 站位), 但仍高于开阔大洋^[28]。大气中 CO 的体积分数整体上呈现出近岸高, 远岸低的趋势 (见图 2), 近岸海域上空大气受陆源影响严重, 大气中 CO 体积分数较高, 同时采样时风向也会对结果造成一定影响。该航次调查结果高于春季东海和黄海大气 CO 浓度的平均值 (190 ppbv)^[12] 以及夏季东海和南黄海 CO 浓度平均值 (117 ppbv)^[29], 秋冬季节北方燃烧暖气向近岸海域上空排放大量 CO, 导致河口等近岸海域上空大气中 CO 含量明显增高, 本次调查结果也与秋

季黄海调查结果接近 (297 ppbv), 陆源输入是影响河口海域大气中 CO 的一个重要因素^[13-14]。

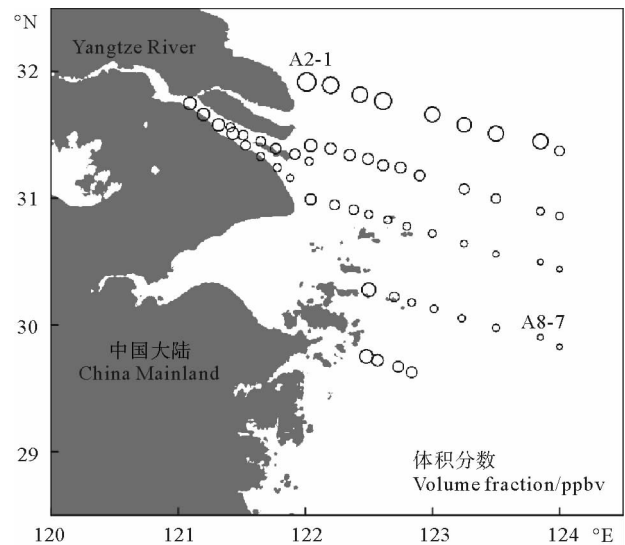


图 2 秋季长江口及邻近海域大气中 CO 的水平分布
Fig.2 Horizontal distribution of atmospheric CO concentrations over the Changjiang River Estuary and its adjacent area during autumn

2.2 海水中 CO 的分布特征及其余环境因子的关系

2.2.1 海水中 CO 的水平分布 长江口及邻近海域各个站位表层海水中温度、盐度以及 Chl- a 浓度以及 CO 浓度的水平分布如图 3 所示, 表层海水中 CO 浓度处在 $0.11 \sim 3.27 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, 平均值为 $(0.71 \pm 0.72) \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。秋季长江口表层海水温度范围为 $21.15 \sim 24.15^{\circ}\text{C}$, 平均值为 $(22.71 \pm 0.83)^{\circ}\text{C}$, 温度变化趋势与表层海水中 CO 浓度变化趋势相近, 在温度高的海域, 表层海水中 CO 浓度较低。盐度主要通过影响 CO 的微生物消耗过程来影响表层海水中 CO 的浓度, 秋季长江口及邻近海域盐度范围为 $0.16 \sim 33.5$, 平均值为 (22.88 ± 13.19) , 调查结果显示长江口及邻近海域盐度变化十分明显, 位于长江入海口附近的 B、C 两断面盐度接近 0。在盐度较低的长江口口门以及口内海域, 微生物消耗速率较低 (下文会进行详细探究), 长江口口门附近大气中 CO 浓度也较高, 结果导致长江口口内以及口门附近海域表层海水中 CO 浓度较高。秋季长江口及邻近海域内表层海水中 Chl- a 浓度变化范围为 $0.52 \sim 5.87 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均值为 $(1.17 \pm 1.37) \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。Chl- a 浓度最大值出现在 A8-7 站位附近, 由长江入海径流逐步形成的苏中沿岸流和台湾暖流在该区域附近形成上升流, 浮游植物从上升流中获取营养盐, 同时浊度较小, 光照充足, 浮游植物大量繁殖, 初级生产力高^[30-31], 使得 Chl- a 浓度升高出现最大值。Chl- a 浓度最小值出现在 A4-2 站位, 该站位位于长江口口门附近, 水深较浅, 由于长江冲淡水带来的大量泥沙使得海

水浊度高,光照稀少^[32],对浮游植物的生长造成限制,影响初级生产力,导致 Chl-*a* 含量较低,结果表明 Chl-*a* 浓度分布趋势与 CO 浓度无明显关系,可以看出 CO 主要由 CDOM 光降解产生,与生物活动关系较小。本次调查研究结果与秋季东海和南黄海调查结果^[14]相近,但低于东海和南黄海春季和夏季分别为 2.24 和 2.49 nmol · L⁻¹ 的调查结果^[13, 29],这主要是由于秋季光照时间较短,光照强度较弱,从而导致 CO 的光化学生产过程减弱。[CO]_{surf} 的最大值和最小值分别出现在 C3 站位和 A8-3 站位,取样时间分别为上午和凌晨。[CO]_{surf} 分布整体上呈现出近岸高,远岸低的趋势,这主要是由于我国长江口及邻近海域人为活动为该海域生态环境提供大量营养盐和有机物,而 CDOM 的光降解为海洋中 CO 的主要来源,该现象导致近岸海水中 [CO]_{surf} 明显高于远海。同时 A2-5 和 A6-9 站位附近

[CO]_{surf} 相对较高,此两处高值区域均处于长江冲淡水的羽状锋区域^[33]。大量营养盐随着长江冲淡水在羽状锋区域聚集,并且该区域水体泥沙量较小、透明度大、水质清澈,使得光照强度高,有利于 CDOM 光降解产生 CO。因此,陆源输入为影响近岸海水中 CO 浓度分布的一个重要因素。本次调查期间白天 [CO]_{surf} 平均值为 0.85 nmol · L⁻¹,夜晚 [CO]_{surf} 平均值为 0.30 nmol · L⁻¹。白天调查站位 [CO]_{surf} 平均值明显高于夜间调查站位 [CO]_{surf},整体来看 [CO]_{surf} 表现为中午前后浓度高,凌晨前后浓度低。造成这种现象的原因主要由于正午附近光照强度较高,CO 光化学生产过程加强,CO 浓度较高,可以看出表层海水中 CO 浓度有较为明显的周日差异。不同时间段光照强度不同,从而使 CO 浓度值产生较大程度的变化。太阳光的光照强度也是影响表层海水中 CO 浓度的一个重要因素。

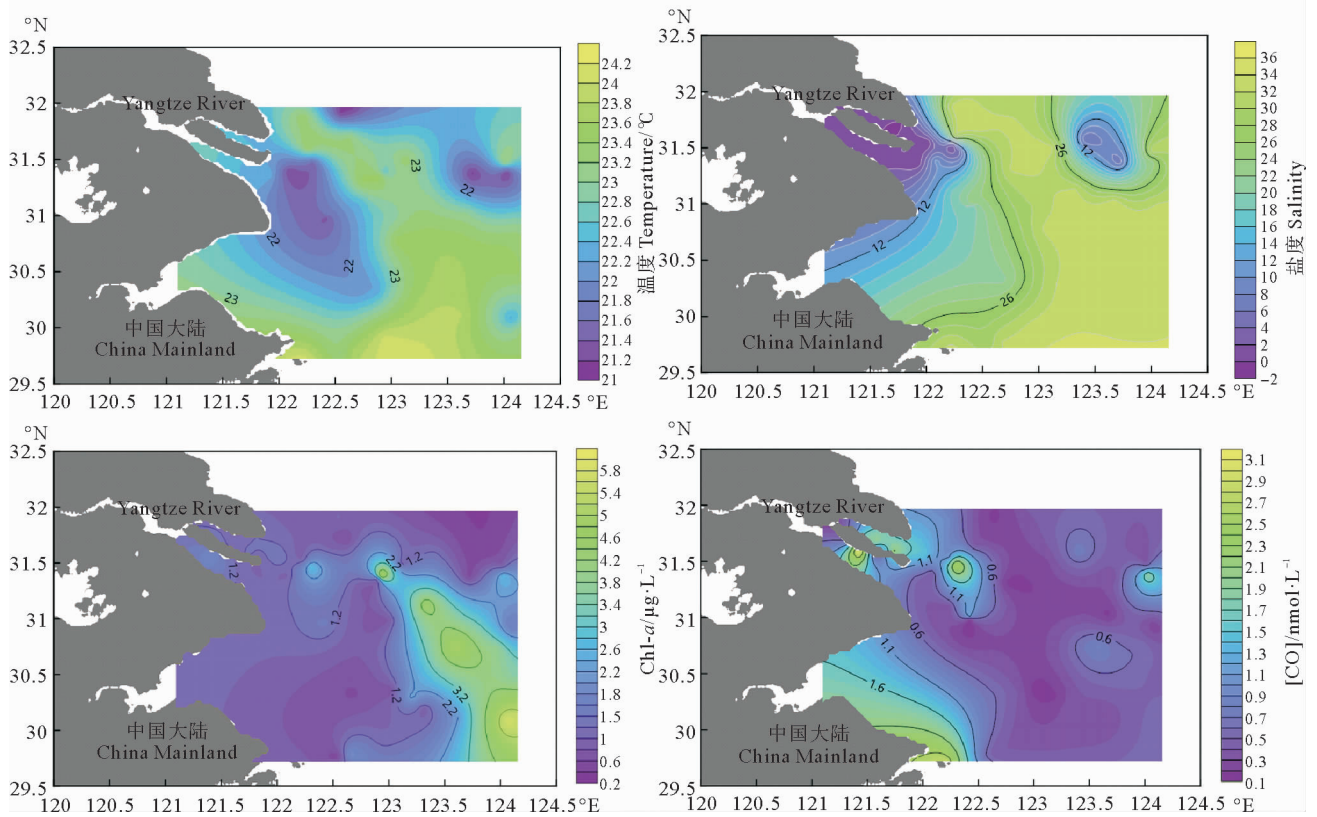


图3 秋季长江口及邻近海域表层海水温度、盐度、Chl-*a* 和 CO 的水平分布

Fig.3 Horizontal distributions of temperature, salinity, Chl-*a* and CO in the surface seawater of the Changjiang River Estuary and its adjacent area during autumn

2.2.2 海水中 CO 的垂直分布 调查海域部分站位 CO 浓度的垂直分布如图 4 所示,表层海水中 CO 的浓度最高,并且随着深度增加浓度逐渐降低。该现象主要是因为表层海水受阳光照射强烈,大量 CDOM 在阳光照射下降解产生 CO,由于海水及海水中的颗粒物会不断对太阳光进行吸收和散射,所以随着深度增加,光

照强度也会逐渐减弱,导致 CDOM 光降解速度下降,使得底层海水中 CO 浓度小于表层海水,呈现出递减趋势^[24],与春季和夏季东海研究结果相符。随着海水深度增加,盐度有增高趋势,与 CO 浓度变化趋势相反,主要是由于盐度变化会对 CO 微生物消耗过程造成影响。Chl-*a* 的垂直分布与海水中 CO 浓度无明显关系,该结

果与文献报道一致^[17, 34]。

A4 和 A6 两个受长江冲淡水影响较大的断面 CO 浓度、温度和盐度的垂直分布如图 5 所示, A4 和 A6 断面处于典型的长江冲淡水区域, 具有明显的盐度梯度, 从西向东盐度逐渐增加。调查结果显示长江口口门及口门内海域 CO 浓度明显高于外海, 主要由于长江口口门及口门内海域由长江冲淡水带来的大量 CDOM 光降解产生 CO。在两个断面中均可以观察到 CO 浓度

随海水深度增加而降低, 部分站位如 A4-3 的 CO 浓度最大值出现在中层水体(10 m 左右), 这种情况的原因可能是风速过大导致海面波破碎造成表层 CO 通过海气界面扩散到大气中, 造成表层海水中 CO 浓度低于深层水体中 CO 浓度。由于底层水体受阳光辐射较小, CO 光化学产生过程较弱, 从而导致 CO 浓度较低。温度与 CO 变化趋势相近, 也呈现出随深度增加而降低的趋势。

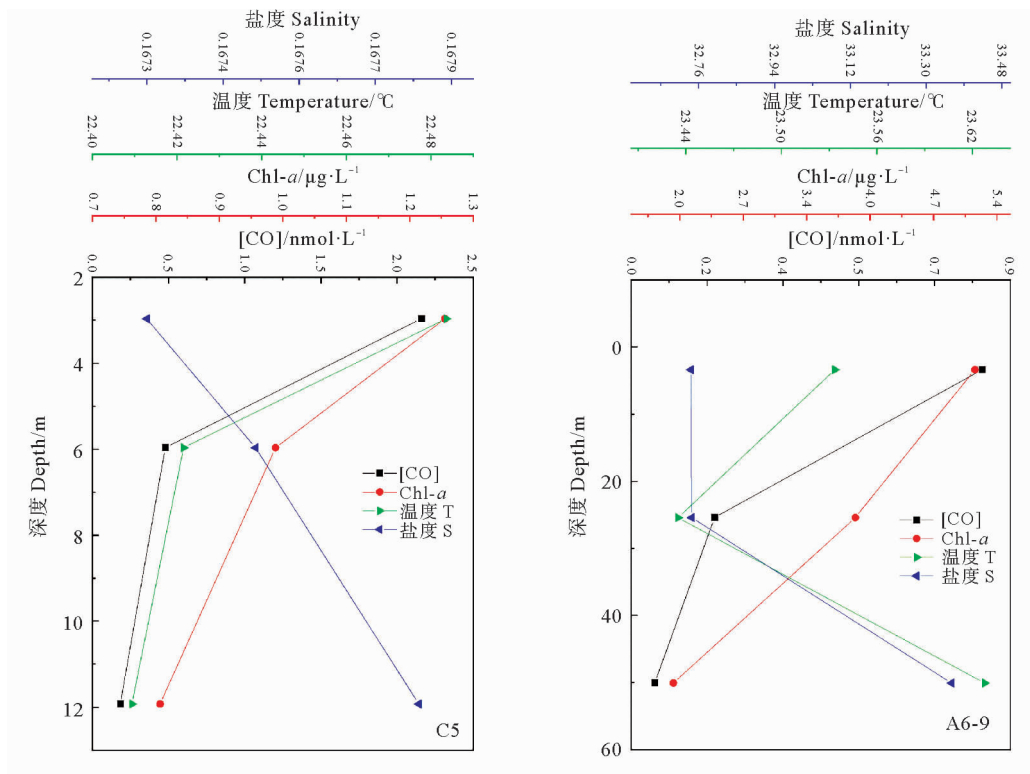


图 4 C5 和 A6-9 站位温度、盐度、Chl-a 和 CO 浓度的垂直分布

Fig.4 Vertical profiles of temperature, salinity, Chl-a and CO concentrations at stations C5 and A6-9

2.3 CO 微生物消耗

本航次通过现场黑暗培养法对部分重点站位 CO 的微生物消耗速率进行培养实验测定。结果表明, CO 浓度的变化趋势随着时间的增加呈现出指数型降低, 该趋势符合动力学一级反应的特征, CO 微生物消耗系数(R^2)、消耗速率常数(k_{bio})、周转时间($\tau = 1/k_{\text{bio}}$)、Chl-a 浓度以及盐度如表 1 所示, k_{bio} 处在 $0.21 \sim 1.12 \text{ h}^{-1}$ 之间, 平均值为 $(0.62 \pm 0.31) \text{ h}^{-1}$, 调查结果高于秋季东海调查结果 (0.17 h^{-1})^[36], 该现象主要是由于长江口及邻近海域受人为活动影响日益严重, 致使该海域水体生态环境状况十分复杂, 大量营养盐、有机物的输入严重影响微生物的种类以及微生物的丰度, 进而影响 k_{bio} 的数值。

盐度作为影响 k_{bio} 的重要因素, 本航次着重从受长江冲淡水影响严重的海域进行培养站位的选取, 表层

海水盐度处于 $0.21 \sim 33.50$ 之间, 以便于探究长江口及邻近海域 CO 微生物消耗速率与海水盐度的关系。调查结果表明当盐度大于 19 时, 在 A6-2 站位 k_{bio} 出现最大值 (1.12 h^{-1}), 此处盐度较低; 在 A8-8 站位 k_{bio} 出现最小值 (0.54 h^{-1}), 可以看出 A8-8 站位盐度值较高。而盐度低于 19 时, k_{bio} 在低盐站位 C6 出现最小值 (0.21 h^{-1}), 在 C2 站位出现最大值 (0.40 h^{-1})。通过数据处理得到, 盐度大于 19 时, k_{bio} 与盐度之间呈现出随着盐度增加 k_{bio} 逐渐降低的趋势, 二者具有较好的相关性 ($R^2 = 0.8264, n = 4, P < 0.01$)。同时在盐度低于 19 的海域 k_{bio} 明显低于盐度大于 19 的海域, 文献表明在盐度为 $0 \sim 19$ 时, k_{bio} 随盐度升高而升高; 在盐度大于 19 时, k_{bio} 随盐度升高而降低^[14, 24, 38], 与本次调查结果一致。

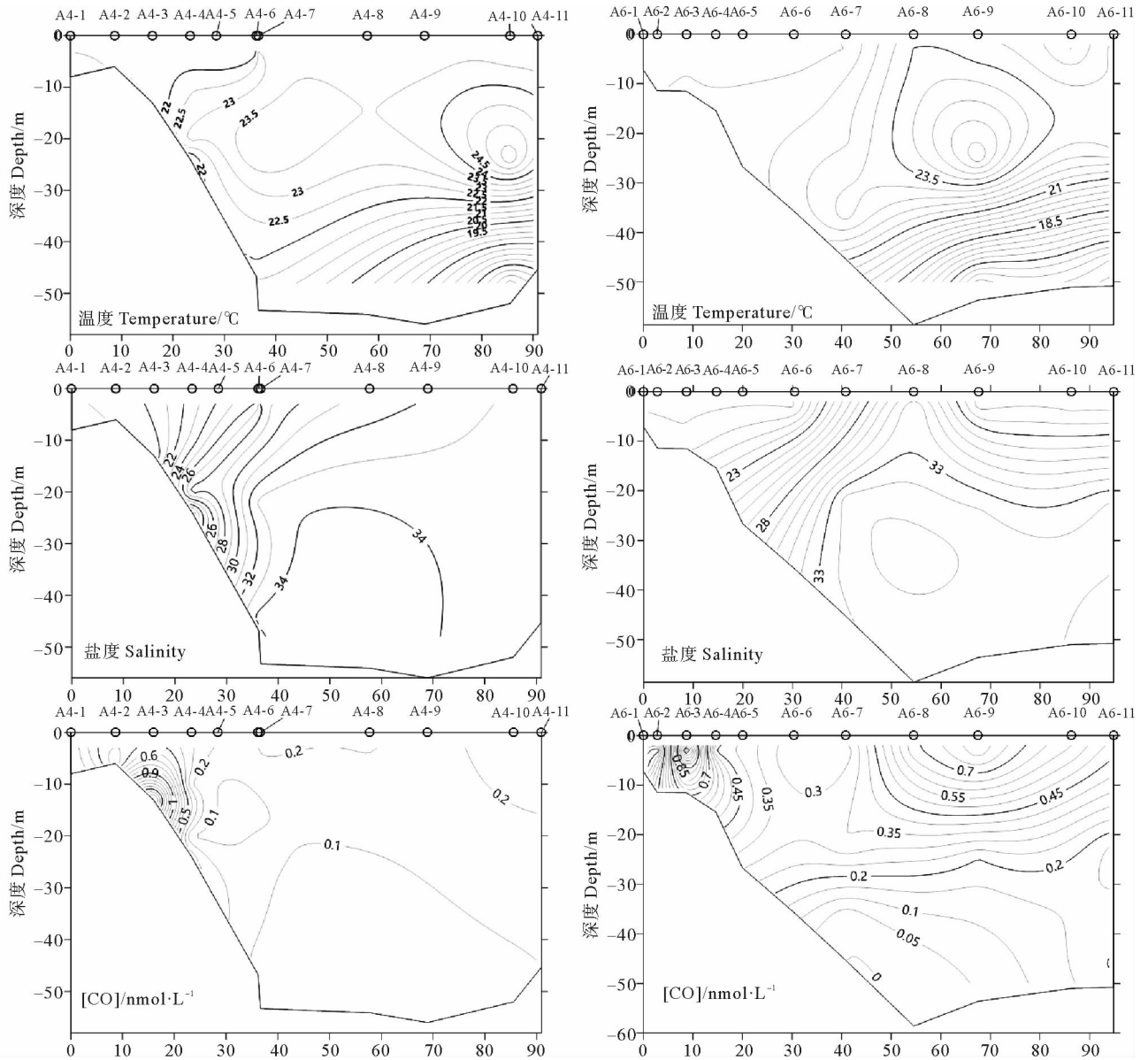


图 5 A4 和 A6 断面温度、盐度和 CO 浓度的垂直分布

Fig.5 Vertical profiles of temperature, salinity, and CO concentrations along transects A4 and A6

表 1 培养站位 CO 消耗速率(k_{bio})、周转时间(τ_{co})、微生物消耗速率的相关系数(R^2)、盐度、温度、以及 Chl-*a* 数据
Table 1 Microbial CO consumption rate constant (k_{bio}), biological turnover time (τ_{co}), regression coefficient between CO concentration and incubation time (R^2), temperature, salinity and Chl-*a* concentrations at some typical stations

站点 Station	R^2	$k_{\text{bio}}/\text{h}^{-1}$	$\tau_{\text{co}}/\text{h}$	温度/ $^{\circ}\text{C}$ Temperature	盐度 Salinity	Chl- <i>a</i> / $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
C2	0.996 7	0.40	2.5	22.32	0.21	1.00
C6	0.975 3	0.21	4.8	22.64	0.16	1.33
A6-2	0.995 0	1.12	0.9	21.32	18.91	1.56
A6-8	0.968 9	0.69	1.4	23.53	32.83	3.86
A8-2	0.993 5	0.74	1.4	22.25	25.85	0.81
A8-8	0.973 9	0.54	1.9	23.22	33.50	5.29

通过研究发现 CO 的微生物消耗过程较为复杂,影响因素多样化, Chl-*a* 的浓度,微生物种类和丰度,微生物繁殖所需的有机物、营养盐、温度、盐度和 pH 等因素均会对 CO 的微生物消耗过程造成影响^[39-41],其中许多研究还需要补充。

2.4 CO 的海-气通量

长江口及邻近海域部分站位 CO 的过饱和系数处在 0.54~14.51 之间,平均值为(3.25±3.02),从数值上可以看出,海水中 CO 的浓度相对于大气中 CO 的含量绝大部分都是过饱和的,可以说明长江口及邻近海域是大气中 CO 的源。调查结果低于春季和夏季的调查结果,和秋季黄东海调查结果相近,春季、夏季和秋季黄东海 CO 过饱和系数平均值分别为 16.00、29.36 和 3.34^[13-14,29]。过饱和系数变化趋势与表层海水中 CO 浓度的趋势大体一致,本次调查结果显示秋季表层海水中 CO 的浓度低于春季和夏季表层海水中 CO 的浓度,与 CO 过饱和系数变化趋势相同,可见表层海水中 CO 的浓度为其主要影响因素,同时秋季温度较低对海水中 CO 溶解度也会造成一些影响,进而影响 CO 的过饱和系数。

部分调查站位 CO 的海-气通量与风速及过饱和系数的变化趋势如图 6 所示,CO 的海-气通量范围处在 -2.1~31.15 nmol·m⁻²·h⁻¹ 之间,平均值为(4.84±7.54) nmol·m⁻²·h⁻¹,其中最大值出现在 C3 站位,C3

站位的风速和过饱和系数分别为 5.8 m·s⁻¹ 和 14.51,此站位风速不是最大,但 [CO]_{surf} (3.27 nmol·L⁻¹) 较高,二者共同作用导致 CO 海-气通量出现最大值;最小值出现在 A2-2 站位,A2-2 站位的风速和过饱和系数分别为 6.7 m·s⁻¹ 和 0.54,该站位 [CO]_{surf} (0.18 nmol·L⁻¹) 较小。其中海-气通量的变化趋势还与风速的变化趋势相近,可见风速大小和海水中 CO 的过饱和系数以及 [CO]_{surf} 为影响 CO 海-气通量的主要因素。在 Sargasso 海域以及 Beaufort 海域春季的调查结果分别为 6.54 μmol·m⁻²·d⁻¹ 和 (6.20±6.43) μmol·m⁻²·d⁻¹^[21,42],春季黄东海的调查结果 6.67 μmol·m⁻²·d⁻¹^[13],夏季黄东海的调查结果 12.73 μmol·m⁻²·d⁻¹^[29],通过本次调查得到的数据与不同季节数据进行对比可以看出秋季调查结果低于夏季和春季调查结果,主要是春夏季节海水中 CO 的过饱和程度和风速均处于较高水平。为了加深长江口及邻近海域对全球碳循环贡献的了解,通过本航次调查得到的 CO 海-气通量对长江口及邻近海域(面积约为 73 000 km²) 的全年 CO 碳排放进行了估算,结果表明长江口及邻近海域每年排放约 3.0×10⁶ g C 进入大气。尽管河口海域面积仅占全球海洋面积的一小部分,但是随着人类活动的增加以及陆源输入带来大量营养盐以及有机物使得河口区域生态环境十分复杂,有可能贡献出更高的 CO 通量。

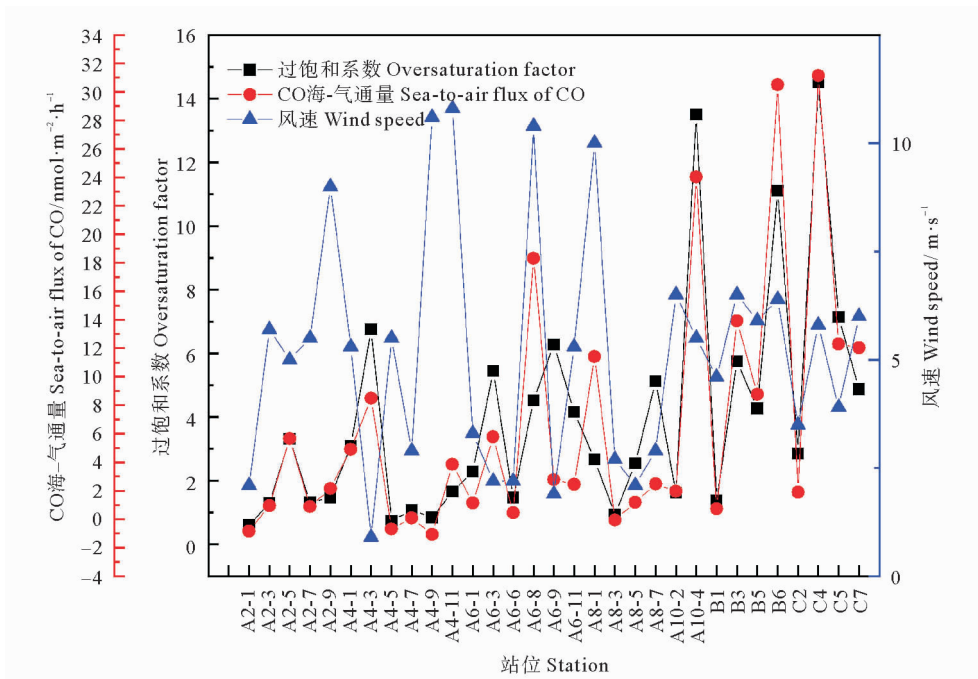


图 6 CO 海-气通量、风速以及过饱和系数的变化

Fig.6 Variations of sea-to-air flux of CO, wind speed and oversaturation factor

3 结论

(1) 秋季长江口及邻近海域大气和海水中的 CO 均呈现出近岸高、远岸低的趋势, 并且含量明显高于开阔大洋。此外, 表层海水中 CO 浓度最高, 随着深度增加 CO 浓度逐渐降低。

(2) 表层海水中 CO 浓度呈现明显的周日差异, 在光照强度较高的正午时分出现最大值, 最小值出现在凌晨, 表明海水中的 CO 主要是由 CDOM 光化学降解产生。

(3) 秋季长江口及邻近海域 CO 微生物消耗速率处在 $0.21 \sim 1.12 \text{ h}^{-1}$ 之间, 平均值为 $(0.62 \pm 0.31) \text{ h}^{-1}$ 。海水中 CO 微生物消耗趋势呈指数型降低, 微生物消耗为海水中 CO 的主要去除途径。研究发现盐度是影响微生物消耗的一个重要因素, 在盐度为 $0 \sim 19$ 时, k_{bio} 随盐度升高而升高; 在盐度大于 19 时, k_{bio} 随盐度升高而降低, 二者具有一定的相关性。

(4) 秋季长江口及邻近海域表层海水中 CO 含量处于过饱和状态, 且具有较大的海-气释放通量, 表明研究海域是大气中 CO 的源。

参考文献:

- [1] Swinnerton J W, Linnenbom V J, Lamontagne R A. The ocean: A natural source of Carbon Monoxide[J]. *Science*, 1970, 167(3920): 984-986.
- [2] 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.
- [3] Bates T S, Kelly K C, Johnson J E. Concentrations and fluxes of dissolved biogenic gases (DMS, CH_4 , CO, CO_2) in the equatorial Pacific during the SAGA 3 experiment[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1993, 98(D9): 16969-16977.
- [4] Erickson, D J. Ocean to atmosphere Carbon Monoxide flux; Global inventory and climate implications[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1989, 3(4): 305-314.
- [5] Zuo Y, Jones R D. Formation of Carbon Monoxide by photolysis of dissolved marine organic material and its significance in the carbon cycling of the oceans [J]. *Naturwissenschaften*, 1995, 82 (10): 472-474.
- [6] Linnenbom V J, Swinnerton J W, Lamontagne R A. The ocean as a source for atmospheric Carbon Monoxide[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1973, 78(24): 5333-5340.
- [7] Thompson, A M. The oxidizing capacity of the Earth's Atmosphere; Probable past and future changes[J]. *Science*, 1992, 256 (5060): 1157-1165.
- [8] Derwent R G, Powlson D S, Conrad R. Air chemistry and terrestrial gas emissions: A global perspective and discussion[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1995, 351 (1696): 205-217.
- [9] Zafiriou O C, Andrews S S, Wang W. Concordant estimates of oceanic Carbon Monoxide source and sink processes in the Pacific yield a balanced global "blue-water" CO budget[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2003, 17(1): 1015-1027.
- [10] Zhu J R, Wang J H, Shen H T, et al. 2005. Observation and analysis of the diluted water and red tide in the sea off the Changjiang River mouth in middle and late June 2003[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2005, 50(3): 240-247.
- [11] 朱建荣, 丁平兴, 胡敦欣. 2000 年 8 月长江口外海区冲淡水羽状锋的观测[J]. *海洋与湖沼*, 2003, 34(3): 249-255. Zhu J R, Ding P X, Hu D X. Observation of the diluted water and plume front off the Changjiang River estuary in August 2000[J]. *Oceanologia Et Limnologia Sinica*, 2003, 34(3): 249-255.
- [12] Ren C Y, Yang G P, Lu X L. Autumn photoproduction of Carbon Monoxide in Jiaozhou Bay, China[J]. *Oceanic and Coastal Sea Research*, 2014, 13(3): 428-436.
- [13] 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, doi: 10.1029/2010JC006300.
- [14] 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(1-4): 74-82.
- [15] Tolli J D, Taylor C D. Biological CO oxidation in the Sargasso Sea and in Vineyard Sound, Massachusetts[J]. *Limnology and Oceanography*, 2005, 50(4): 1205-1212.
- [16] 陆小兰, 杨桂朋, 王晓蒙, 等. 顶空法测定海水中一氧化碳[J]. *分析化学*, 2010, 38(3): 352-356. Lu X L, Yang G P, Wang X M, et al. Determination of Carbon Monoxide in seawater by headspace analysis[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2010, 38(3): 352-356.
- [17] Xie H, Zhang Y, Lemarchand K, et al. Microbial Carbon Monoxide uptake in the St. Lawrence estuarine system[J]. *Marine Ecology Progress*, 2009, 389(1): 17-29.
- [18] 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.
- [19] Wanninkhof R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1992, 97(C5): 7373-7382.
- [20] Edson J B, Fairall C W, Bariteau L, et al. Direct covariance measurement of CO_2 gas transfer velocity during the 2008 Southern Ocean Gas Exchange Experiment: Wind speed dependency [J]. *Journal of Geophysical Research Oceans*, 2011, 116 (C4): 1943-1943.
- [21] Xie H X, Belanger S, Demers S, et al. Photobiogeochemical cycling of Carbon Monoxide in the southeastern Beaufort Sea in spring and autumn[J]. *Limnology and Oceanography*, 2009, 54 (1): 234-249.
- [22] Xie H, 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): 93-108.
- [23] Wiesenburg D A, Guinasso N L. Equilibrium solubilities of methane, Carbon Monoxide, and Hydrogen in water and sea water[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1979, 24(4): 356-360.
- [24] 任春艳. 中国东海和黄海一氧化碳的生物地球化学研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2010: 25-72.

- Ren C Y. Studies on the Biogeochemistry of Carbon Monoxide in the East China Sea and the Yellow Sea[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2010; 25-72.
- [25] Linnenbom V J, Swinnerton J W, Lamontagne R A. The ocean as a source for atmospheric Carbon Monoxide[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1973, 78(24): 5333-5340.
- [26] Lide D R. *The Handbook of Chemistry and Physics*[M]. Florida: CRC Press, 1992.
- [27] Kiene R P, Gerard G. Evaluation of glycine betaine as an inhibitor of dissolved dimethylsulfoniopropionate degradation in marine waters[J]. *Marine Ecology Progress*, 1995, 128(1/2/3): 121-131.
- [28] 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: 1695-1705.
- [29] 王敬, 陆小兰, 杨桂朋, 等. 夏季东海和南黄海一氧化碳的浓度分布、海-气通量和微生物消耗研究[J]. *环境科学*, 2014(11): 4085-4094.
- Wang J, Lu X L, Yang G P, et al. Distribution, flux and biological consumption of carbon monoxide in the East China Sea and the South Yellow Sea in summer[J]. *Environmental Science*, 2014(11): 4085-4094.
- [30] 石晓勇, 李鸿妹, 王颖, 等. 夏季台湾暖流的水文化学特性及其对东海赤潮高发区影响的初步探讨[J]. *海洋与湖沼*, 2013, 44(5): 1208-1215.
- Shi X Y, Li H M, Wang H, et al. Taiwan warm current and its impact on the areas of frequent harmful alga bloom in the east china sea in summer[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2013, 44(5): 1208-1215.
- [31] 苏纪兰, 袁业立. *中国近海水文*[M]. 北京: 海洋出版社, 2005.
- Su J L, Yuan Y L. *Offshore Hydrology of China* [M]. Beijing: Ocean Press, 2005.
- [32] 薛宇欢, 熊学军, 刘衍庆. 中国近海海水透明度分布特征与季节变化[J]. *海洋科学进展*, 2015, 33(1): 38-44.
- Xue Y H, Xiong X J, Liu Y Q. Distribution features and seasonal variability of the transparency in offshore waters of China[J]. *Advances in Marine Science*, 2015, 33(1): 38-44.
- [33] 顾新根, 杨蕉文, 等. 长江口羽状锋海区浮游植物的生态研究[J]. *中国水产科学*, 1995, 2(1): 1-15.
- Gu X G, Yang J W, et al. An ecological study on phytoplankton in frontal region of Changjiang estuarine area[J]. *Journal of Fishery Sciences of China*, 1995, 2(1): 1-15.
- [34] Ohta K. Diurnal variations of Carbon Monoxide concentration in the equatorial Pacific upwelling region[J]. *Journal of Oceanography*, 1997, 53(2): 173-178.
- [35] Zhang Y, Xie H, Fichot C G, et al. Dark production of Carbon Monoxide (CO) from dissolved organic matter in the St. Lawrence estuarine system; Implication for the global coastal and blue water CO budgets[J]. *Journal of Geophysical Research Oceans*, 2008, 113: C12020.
- [36] 张永. 加拿大圣劳伦斯河口水中一氧化碳的生物地球化学循环[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2008.
- Zhang Y. *Biogeochemical Cycling of Carbon Monoxide in the St. Lawrence Estuarine System (Canada)* [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2008.
- [37] 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.
- Xu G Q, Lu X L, Yang G P, et al. Distribution, flux and biological consumption of Carbon Monoxide in the East China Sea in summer[J]. *Acta Oceanologica Sinica (in Chinese)*, 2014, 36(6): 25-32.
- [38] Xie H X, Zafiriou O C, Umile T P, et al. Biological consumption of Carbon Monoxide in Delaware Bay, NW Atlantic and Beaufort Sea[J]. *Marine Ecology Progress Series*, 2005, 290: 1-14.
- [39] Ducklow H W, Carlson C A. Oceanic bacterial production[J]. *Advances in Microbial Ecology*, 1992, 12: 113-167.
- [40] Rivkin R B, Anderson M R, Lajzerowicz C. Microbial processes in cold oceans. I. Relationship between temperature and bacterial growth rate[J]. *Aquatic Microbial Ecology*, 1996, 10(3): 243-254.
- [41] Anderson R B R R. Inorganic nutrient limitation of oceanic bacterioplankton[J]. *Limnology and Oceanography*, 1997, 42(4): 730-740.
- [42] Zafiriou O C, Xie H X, Nelson N B, et al. Diel Carbon Monoxide cycling in the upper Sargasso Sea near Bermuda at the onset of spring and in midsummer[J]. *Journal Limnology and Oceanography*, 2008, 53(2): 835-850.
- [43] Linnenbom V J, Swinnerton J W, Lamontagne R A. The ocean as a source for atmospheric Carbon Monoxide[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1973, 78(24): 5333-5340.

Distribution, Flux and Biological Consumption of Carbon Monoxide in the Changjiang River Estuary and Its Adjacent Area

CHEN Jia-Yu¹, ZHANG Hong-Hai^{1,2}, LI Jiang-Ping¹, YANG Gui-Peng^{1,2}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. Laboratory for Marine Ecology and Environmental Science, Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology (Qingdao), Qingdao 266237, China)

Abstract: Distribution, sea-to-air flux and microbial consumption rate of carbon monoxide (CO) were studied in the Changjiang River Estuary and its adjacent area in October 2019. Atmospheric CO mixing ratios over the study area in autumn varied from 142.6 to 482.7 ppbv, with an average of (271.6 ± 80.1) ppbv. The concentrations of CO in surface seawater in the study area ranged from 0.11 to 3.27 $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$, with an average of (0.71 ± 0.72) $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Overall, the concentrations of atmospheric and seawater CO displayed a decreasing trend from inshore to offshore waters. The maximum value of CO concentration usually occurred in the surface seawater and decreased with increasing depth. The surface water CO concentration exhibited an obvious time variation, with maximal concentration at noon and minimal concentration at dawn. This phenomenon indicates that CO could be produced primarily via photochemistry. In situ incubation experiments of microbial consumption indicated that CO concentrations decreased exponentially with incubation time and the processes conformed to the first order reaction characteristics. The microbial CO consumption rate constants (k_{bio}) in the surface water ranged from 0.21 to 1.12 h^{-1} , with an average of (0.62 ± 0.31) h^{-1} . In addition, the surface CO concentrations at the most stations were oversaturated relative to the atmospheric concentrations. The saturation factors ranged from 0.54 to 14.51, with an average of (3.25 ± 3.02) . The sea-to-air fluxes of CO in the study area ranged from -2.1 to 31.15 $\text{nmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ with an average of (4.84 ± 7.54) $\text{nmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, suggesting that the study area was a net source of atmospheric CO.

Key words: carbon monoxide; concentration distribution; sea-to-air flux; microbial consumption; Changjiang River Estuary and its adjacent area

责任编辑 徐 环