

春季黄海与渤海一氧化碳的浓度分布、海-气通量和光生产的研究

张聪¹, 陆小兰¹, 杨桂朋^{1*}, 任春艳², 赵保振¹

(1. 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, 青岛 266100; 2. 青岛农业大学化学与药学院, 青岛 266109)

摘要: 在春季开展了黄海与渤海表层海水和上方大气中 CO 的浓度分布、海-气通量和表层海水中 CO 的光化学生产的研究。用顶空分析法测得表层海水中 CO 的浓度 ($[CO]_{\text{surf}}$) 为 $(0.19 \sim 3.57) \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均值为 $1.24 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($SD = 0.79$, $n = 69$); 总体来看, $[CO]_{\text{surf}}$ 的分布呈现出近岸高、远海低的趋势。CO 的浓度按取样和测试时间以小时为单位分割求平均值, 该平均浓度表现出周日变化的特征, 中午最高, 凌晨最低, 最大值约为最小值的 10 倍。黄海与渤海大气中 CO 的体积分数在 $215 \times 10^{-9} \sim 850 \times 10^{-9}$ 之间, 平均值为 414×10^{-9} ($SD = 140 \times 10^{-9}$, $n = 69$), 说明黄、渤海海区大气中 CO 的含量受到陆源输入的影响显著。黄、渤海表层海水均处于过饱和状态, CO 的过饱和系数为 $0.42 \sim 18.90$, 平均值为 3.61 ($SD = 2.99$, $n = 69$), 表明黄、渤海海水是大气 CO 的净源。CO 的海-气通量采用 LM86 和 W92 这 2 个公式计算, 平均通量分别为 $(1.22 \pm 1.70) \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ 和 $(2.13 \pm 2.91) \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ 。运用 SMARTS2 模型计算得到的黄、渤海的 CO 光化反应产率为 $54.60 \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, 整个调查区域的春季光致生成碳的量为 $26.95 \times 10^9 \text{ g}$ 。光化学反应产率约为海-气交换通量的 25 ~ 50 倍, 说明黄、渤海表层海水中的 CO 大部分被微生物所消耗。

关键词: 一氧化碳; 通量; 分布; 光生产; 黄海; 渤海

中图分类号: X13 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)08-2204-08

Distribution, Flux and Photoproduction of Carbon Monoxide in the Yellow Sea and the Bohai Sea in Spring

ZHANG Cong¹, LU Xiao-lan¹, YANG Gui-peng¹, REN Chun-yan², ZHAO Bao-zhen¹

(1. Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. College of Chemistry & Pharmacy, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China)

Abstract: Concentration distribution, sea-to-air flux, photoproduction of carbon monoxide (CO) in the surface seawater and atmospheric CO mixing ratio were measured in the Yellow Sea and the Bohai Sea. A headspace analysis system was used for CO measurement. The concentrations of CO in the surface seawater ranged from 0.19 to $3.57 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$, with an average of $1.24 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($SD = 0.79$, $n = 69$). Overall, the concentrations of CO displayed a decreasing trend from the coast to the offshore stations and followed diurnal variations after classifying and averaging the CO concentrations according to sampling and analyzing time in the unit of one hour, with the maximum values in midnoon which was 10 folds higher than the minimum values in predawn. Atmospheric CO mixing ratios varied from 215×10^{-9} to 850×10^{-9} , with an average of 414×10^{-9} ($SD = 140 \times 10^{-9}$, $n = 69$), due to obvious terrestrial input. The supersaturation factors of CO varied from $0.42 \sim 18.90$, with an average of 3.61 ($SD = 2.99$, $n = 69$), indicating that the Yellow Sea and the Bohai Sea was a net source of atmospheric CO. The average sea-to-air fluxes of CO from the Yellow Sea and the Bohai Sea were estimated to be $(1.22 \pm 1.70) \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ by the LM86 equation and $(2.13 \pm 2.91) \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ by the W92 equation, respectively. Using SMARTS2 spectral irradiance model to estimate CO production, the photoproduction rate of CO was $54.60 \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ and the photoproduction of carbon in the Yellow Sea and the Bohai Sea was $26.95 \times 10^9 \text{ g}$ in spring. The photoproduction rate of CO was 25-50 times higher than the sea-to-air flux, suggesting that most part of CO was removed by microbial process in the surface seawater.

Key words: carbon monoxide; sea-to-air flux; distribution; photoproduction; Yellow Sea; Bohai Sea

CO 是大气中重要的痕量气体, 作为一种间接的温室气体, 通过改变大气中 $\cdot\text{OH}$ 的浓度影响着大气中甲烷等温室气体的浓度^[1]。从 1969 年起人们就已经发现全球大部分海洋表层水中的 CO 与海面上方的大气相比均处于不同程度的过饱和状态, 海洋是大气 CO 的净源^[2~4]。大洋每年释放 CO 中 C 的量

(CO-C) 为 $(3.7 \sim 600) \times 10^{12} \text{ g} \cdot \text{a}^{-1}$, 约占大气中 CO

收稿日期: 2010-09-14; 修订日期: 2010-11-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(40606023, 40976043); 国家杰出青年科学基金项目(40525017); 山东省科技攻关项目(2006GG2205024); 山东省“泰山学者”建设工程专项

作者简介: 张聪(1985 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境分析化学, E-mail: zhangcong.1985@163.com

* 通讯联系人, E-mail: gpyang@ouc.edu.cn

中 C 的总量的 0.3% ~ 77%^[5-9]. 海水中的 CO 主要是通过太阳光分解海水中的有色溶解有机物质 (colored/chromophoric dissolved organic matter, CDOM) 而产生的^[5,10,11], 全球开放海洋 CO 的光致生成量 (CO-C) 为 $(30 \sim 820) \times 10^{12} \text{ g} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[12,13], 被海-气交换和微生物消耗 2 个途径移除^[5-9]. 近年来, CO 的研究内容已经大大拓展了, 重点从早期海-气通量的估算转向 CO 对全球碳循环的影响以及海水中 CO 的迁移和转化过程^[10,14], 但是调查区域主要集中在开阔大洋, 陆架、近岸和河口区域研究甚少, 与大洋水相比, 该水域受人为活动影响较大, 所以其光生产和海-气交换以及微生物消耗等与开阔海洋相比有许多不同^[10,27,30,32], 有待于深入研究. 我国拥有广阔的陆架海域, 而关于中国海中 CO 的研究才刚刚起步, 许多空白亟待填补, 本研究对春季黄、渤海进行了调查, 尤其在渤海是首次调查, 旨在分析和探讨该海域表层海水和大气中 CO 的浓度分布、海-气通量及其光致生成量, 以进一步完善中国海域 CO 的研究.

1 材料与方法

1.1 样品采集

于 2010-04-21 ~ 2010-05-04 随“东方红 2 号”科学考察船对黄海和渤海进行了调查, 调查区域及采样站位如图 1, 具体采样和环境条件见表 1. 该航次设置 14 个断面共 69 个观测站. 现场采用 12 L 的 Niskin 采水器采集表层水样, 然后通过壁厚 0.25 英寸的特氟龙管将水样吸入事先用 10% HCl-Milli-Q 水洗过的并且用三通阀密闭的 50 mL 注射器中, 勿留顶空. 在船走航时, 在距离海水表面 10 m 处迎风采用上述同样处理的 50 mL 注射器取大气样品分析. 用以分析 AQY 的表层海水样品采集后, 依次用 0.45 μm 和 0.2 μm 的聚醚砜滤膜 (Pall, USA) 过滤, 然后储存在用酸洗过的 5 L 玻璃瓶中于 4℃ 避光保存, 带到陆地实验室分析, 分析前再用 0.2 μm 的聚醚砜滤膜过滤一遍.

1.2 分析方法

1.2.1 吸光光谱的测定

采用 UV-2550 UV-VIS 分析仪 (Shimadzu), 扫描波段为 200 ~ 800 nm, 波长间隔为 1 nm, 用 Milli-Q 水作参比. 基线校正方法: 用每一个波长下的测量值减去 683 ~ 687 nm 内测量值的平均值^[15]. CDOM 的吸光系数 $\alpha = \frac{2.303 \times A}{L}$, 式中, A 为样品的吸光度, L

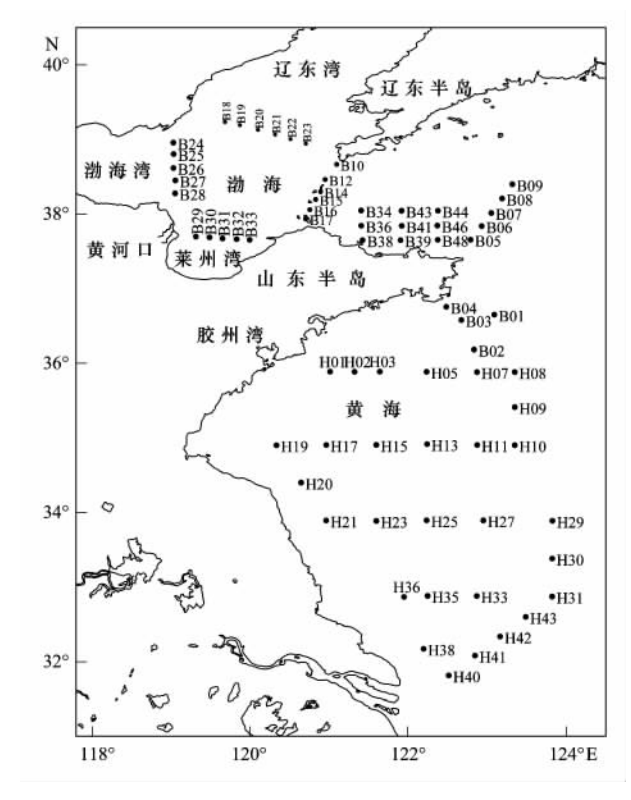


图 1 黄海与渤海的采样站位示意
Fig. 1 Locations of the sampling stations in the Yellow Sea and the Bohai Sea

为吸收池的厚度, 单位是 m^[16].

1.2.2 溶解有机碳 (DOC) 的测定

取一定体积水样, 用预先 500 °C 焙烧过的玻璃纤维滤膜 (Whatman GF/F, φ 47 mm) 过滤, 滤液加 HgCl₂ 固定, 于 4℃ 冷藏保存带回实验室采用总有机碳分析仪 (TOC-V, Shimadzu) 测定. 测量相对偏差低于 2%.

1.2.3 风速的测定

由 Model 27600- 4X Ship-borne Weather Instrument (Young, US) 在距离海水表面约 10 m 处测定.

1.2.4 CO 的测定

采用顶空分析法测定海水中的 CO, 具体步骤为: 现场采集样品后, 立即用注射器定容, 精确控制水样体积在 44 mL 处, 随后再向注射器内注入 6 mL 的 CO 零空气 (CO 零空气: 不含 CO 的高纯 N₂, 由 CO 分析仪给出), 然后将注射器用聚四氟乙烯的三通阀密封, 再用摇摆实验机 (广东塘厦飞蝗高精度仪器有限公司) 摇晃 5 min (120 r/min), 气液两相平衡后, 通过阻水滤膜 (0.2 μm Nuclepore Teflon filter, φ 13 mm) 将顶空气体注入 CO 分析仪测定 (Trace Analytical, Ametek, USA)^[17,18]. 用标准 CO 气体

($1\,020 \times 10^{-9}$, 大连大特气体有限公司)校正. CO 大气样品则直接注入 CO 分析仪测定. 该方法测量的相对标准偏差 $< 4.4\%$, 方法的最低检出限为 $0.06\text{ nmol/L}^{[18]}$.

1.2.5 CO 的光致生成量

向 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤后的水样鼓入无 CO 的空气以降低水样中 CO 浓度的背景值后, 通过一根 Teflon 管子利用虹吸原理将水样转移到 500°C 烘过的石英试管中, 进水管口插到石英管底部, 并溢流出 2 倍体积的水样后封口. 然后采用装有 1 kW 氙灯 SUNTEST CPS 光照模拟器 (Atlas, Germany) 照射, 水浴温度为现场采样时的温度. 实验条件下 CO 的暗反应产量用 2 个相同的石英管平行测定并在总产量中扣除. 将 8 片滤膜[型号分别为 280、295、305、320、345、395、435 和 495 nm (50% 的透光率)]置于石英管的上方以获得不同波段的入射光. 采用 ILT-900R UV-VIS (International Light Technologies, USA) 分光辐射计来监测样品照射前后每一片滤膜下的光强变化.

1.3 计算方法

1.3.1 海-气通量的计算

顶空气的测定值与海水原始浓度的换算公式如下:

$$[\text{CO}]_{\text{surf}} = 10^9 p m_a (\beta p V_w + V_a) / (RT V_w)$$
式中, $[\text{CO}]_{\text{surf}}$ 为表层海水中 CO 的浓度 ($\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$); β 是 busen solubility coefficient, 为 CO 在海水中的溶解度常数, 与海水温度和盐度有关^[19]; m_a 为平衡后顶空气中 CO 的体积分数; p 为大气压力 (Pa); V_w 为海水样品的体积 (mL); V_a 为顶空气体的体积 (mL); R 为气体常数 $0.083\,14\text{ [Pa} \cdot \text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}]$; T 为现场测得的海水温度 (K).

与大气相平衡时, 表层海水中 CO 的平衡浓度:

$$[\text{CO}]_{\text{eq}} = ([\text{CO}]_{\text{atm}} \times \beta) / M$$
式中, $[\text{CO}]_{\text{atm}}$ 是现场测得的大气中 CO 的体积分数; M 为标准压力和温度下 CO 的摩尔体积 $25.094\text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}\text{[9,20]}$.

CO 在海-气界面的交换通量 F [$\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$], 由下式求得:

$$F = k ([\text{CO}]_{\text{surf}} - [\text{CO}]_{\text{eq}})$$
式中, k 为气体交换常数 ($\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$), 与风速有关, 分别采用 Liss 等^[21]建立的模型 (LM86) 和 Wanninkhof 建立的模型 (W92)^[22] 计算. 2 种模型计算得到的 k 值都需校正: 模型 LM86 的 k 值乘以系数 $(600/\text{Sc})^n$ (风速 $< 3.6\text{ m/s}$ 时 $n = 2/3$, 风速 $> 3.6\text{ m/s}$ 时 $n =$

$1/2$), 模型 W92 的 k 值乘以系数 $(\text{Sc}/660)^{-0.5}$, Sc 是 Schmidt number, 称 Sc 常数.

Sc 值通过下式得出^[23]:

$$\text{Sc} = -0.055\,3t^3 + 4.382\,5t^2 - 140.07t + 2\,134$$
式中, t 为海水的温度 ($^{\circ}\text{C}$).

1.3.2 AQY 的计算

某一波长下光照产物的表观量子产率 (apparent quantum yield, AQY) 定义为每吸收 1 mol 光子所生成产物的物质的量, AQY 是波长的函数^[24].

$$\text{AQY} = \frac{\text{产物的物质的量}}{\text{吸收光量子的物质的量}}$$
AQY 是通过 Matlab 程序计算确定的^[25,26], 在此采用 Zhang 等^[27] 的 AQY 计算公式:

$$\text{AQY}(\lambda) = m_1 \times \exp\left(\frac{m_2}{m_3 + \lambda}\right)$$
式中 m_1 、 m_2 和 m_3 是方程参数. 该方程比单一参数的指数衰减方程能更好地表征 CO 的表观量子产率, 尤其是在 UV-A 和可见光波段^[28].

2 结果与讨论

2.1 大气中 CO 的含量

此次调查的各站位海面上方大气中 CO 的含量 ($[\text{CO}]_{\text{atm}}$) 见图 2. $[\text{CO}]_{\text{atm}}$ 在 $215 \times 10^{-9} \sim 850 \times 10^{-9}$ 之间, 平均值在 414×10^{-9} ($\text{SD} = 140 \times 10^{-9}$, $n = 69$). 从图 2 可以看出, 在渤海的辽东湾、渤海湾的湾口和黄河口附近 (从 B17 站到 B29 站) CO 均呈现出较高含量 ($[\text{CO}]_{\text{atm}} > 550 \times 10^{-9}$), 而黄海各站位 $[\text{CO}]_{\text{atm}}$ 普遍低于渤海, 约以 320×10^{-9} 为中心波动, 在个别站位 (H36、H42、B34 和 B36 站位) 表现为较低含量 ($[\text{CO}]_{\text{atm}} < 260 \times 10^{-9}$). 据报道, 大气中 CO 的浓度具有季节性变化, 表现为冬季 $>$ 春、秋季 $>$ 夏季^[29]. 本研究的调查结果与文献值相比, 远

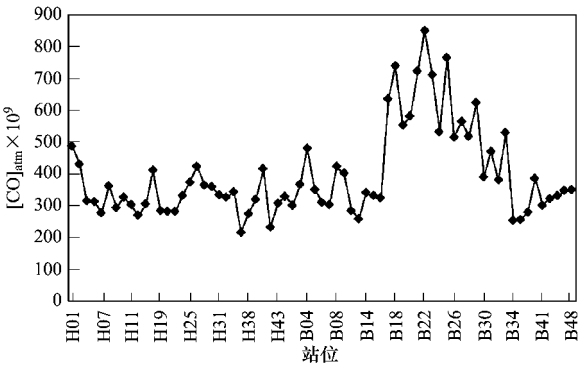


图2 大气中 CO 的含量

Fig. 2 Concentrations of CO in the air

高于春季香港岛东南部鹤咀海岸春季 (22.2°N , 114.3°E) 海平面上方 60 m 处调查的 CO 含量 (220×10^{-9}) 和春季开阔大洋值 (151×10^{-9})^[9], 而与鹤咀海岸冬季调查 CO 的大气含量 (400×10^{-9}) 相类似^[29], 说明在黄、渤海这样的内陆架海区, 大气中 CO 的含量明显受到了陆源输入的影响。

2.2 表层海水中 CO 的浓度

各站位表层海水中 CO 的浓度见图 3。整个调查海域表层海水中 CO 的浓度 $[\text{CO}]_{\text{surf}}$ 为 $(0.19 \sim 3.57) \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均值为 $1.24 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\text{SD} = 0.79$, $n = 69$), 该浓度值与 Zafiriou 等^[23] 在马尾藻海春季的调查数值 (1.09 ± 0.53) $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 相近。

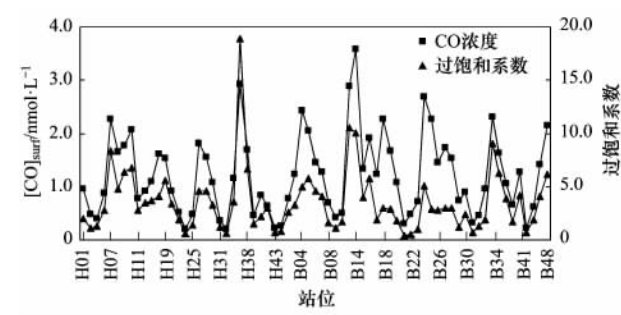


图3 表层海水中 CO 的浓度和过饱和系数
Fig. 3 Concentrations of CO and saturation factor in the surface seawater

本调查由于 $[\text{CO}]_{\text{surf}}$ 受到太阳光照, 风速和 CDOM 含量等综合因素的影响, $[\text{CO}]_{\text{surf}}$ 在分布趋势上, 总体来看, 呈现出近岸高、远海低的趋势。在山东半岛荣成市、黄、渤海交界地带和辽东湾秦皇岛市附近 $[\text{CO}]_{\text{surf}}$ 较高。最高值和次高值分别出现在黄渤海交界处的 B14 站和江苏近岸的 H36 站位, CO 浓度分别为 $3.57 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2.93 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$; 两站的采样时间分别为 13:02 和 11:53, 此时太阳光辐射强度较高, CO 的量子产量增大; 同时在这 2 个站位采样时风速较小 (H36: $1.3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, B14: $5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) 致使海水中的 CO 通过海-气扩散交换到大气的量减少, 因此在综合因素的影响下使这 2 个站位 $[\text{CO}]_{\text{surf}}$ 较高。 $[\text{CO}]_{\text{surf}}$ 较低值出现在 H23、B01、B31、B43 等离岸相对较远的站位, 其采样时间都在凌晨, 且风速相对比较大, 导致相对较低的浓度值。

为了考察 $[\text{CO}]_{\text{surf}}$ 的日变化, 把采样时间按 1 h 的间隔分割后, CO 浓度在每个小时内取平均值, 再以各平均值对时间作图, 如图 4 所示。总体上, $[\text{CO}]_{\text{surf}}$ 较低值出现在凌晨 02:00 ~ 05:00, 较高值出现在中午前后。表层海水中的 CO 主要是由海水

中的 CDOM 经光照产生, 而其消耗或移除有 2 条途径, 一是通过微生物的降解, 二是通过海水表层挥发进入大气。正是生产和消耗的相互作用, 使得海水中 CO 的浓度呈现周日变化, 往往浓度的最大值出现在太阳光辐射较强的时间段, 此时, CO 的量子产率较大且微生物消耗受抑制, 最小值出现在无太阳辐射的时段, CO 的量子产量较小, 而微生物消耗速率比白天要大^[30]。此外, 从图 4 还可以看出, CO 的最高浓度约为最低浓度的 10 倍; Jones^[31] 报道表层海水中 CO 的浓度有明显的日变化, 并指出中午的最高浓度与凌晨的最低浓度可相差 2 ~ 20 倍; Stubbins 等^[9] 也曾做出相关报道, 发现最高浓度和最低浓度的相差倍数为 5 ~ 7 倍; 可见本研究结果与上述文献报道是一致的。在调查中, 还同步测定了 DOC 的浓度 (表 1)。虽然某些站位 DOC 的浓度与 $[\text{CO}]_{\text{surf}}$ 相对应, 但是从整体来看, DOC 与表层海水 CO 的浓度没有明显相关性 ($y = 0.998x + 0.08$, $n = 68$, $R = 0.184$, $p = 0.13$), 说明在本研究中二者之间不存在简单的关系, DOC 不是影响 CO 分布的决定性因子。

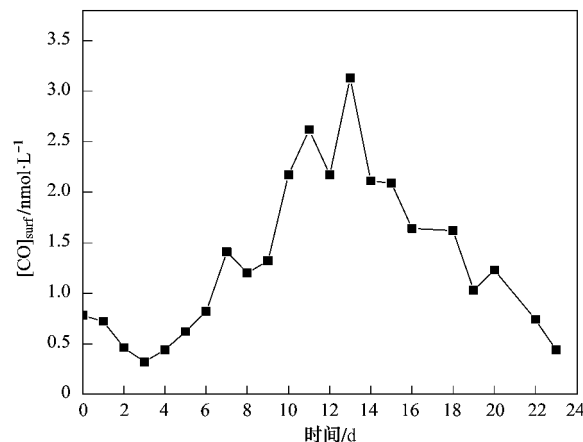


图4 CO 的浓度随时间的变化
Fig. 4 Variation in the concentrations of CO with time of day

2.3 CO 的海-气交换通量

在调查中, 各站位 CO 的过饱和系数 ($[\text{CO}]_{\text{surf}} / [\text{CO}]_{\text{eq}}$, 当其值等于 1 时, CO 为水气相平衡状态) 见图 3。在整个调查海域, 海水中的 CO 相比上方大气呈现出过饱和的状态, 过饱和系数为 $0.42 \sim 18.90$, 平均值为 3.61 ($\text{SD} = 2.99$, $n = 69$), 其中 86% 的站位是过饱和的。在不饱和的站位中, 多数采样时间在没有太阳辐射的凌晨, 可见采样时间的不同也决定着过饱和度的变化。相对于大气中 CO 的浓度, 总体上海水中的 CO 处于绝对的过饱和状态, 表明所调查的黄海和渤海海域是大气 CO 的源。

表 1 采样的站位、海水温度(*t*)、盐度(*S*)、采样时间、DOC 的浓度,测量 AQY 的站位

Table 1 Sampling stations, surface water temperature (<i>t</i>), salinity(<i>S</i>), sampling time, and stations sampled for measurement of AQY											
站位	<i>t</i> /℃	<i>S</i>	时间	DOC/mg·L ⁻¹	AQY	站位	<i>t</i> /℃	<i>S</i>	时间	DOC/mg·L ⁻¹	AQY
H01	7.0	32.0	01:00	2.67		B07	5.8	32.4	20:27	12.0	
H02	7.1	32.0	02:43	2.10		B08	5.6	32.5	22:53	6.83	
H03	6.6	31.9	04:19	1.72	★	B09	5.5	32.4	00:31	1.94	
H05	6.6	32.0	08:20	3.20		B10	4.4	32.1	09:04	2.38	
H07	8.1	32.5	12:28	1.77		B12	4.5	32.1	11:00	4.89	★
H08	9.0	32.7	16:02	2.01		B14	4.7	32.2	13:02	1.56	
H09	9.0	32.8	18:55	1.71		B15	6.2	32.2	14:15	2.17	
H10	9.6	33.0	22:07	4.60	★	B16	5.9	32.2	15:27	5.54	
H11	9.8	33.2	00:43	2.01		B17	7.1	32.1	16:34	1.74	
H13	7.8	32.3	04:25	2.51		B18	6.4	32.2	10:13	2.16	
H15	7.8	32.2	8:13	2.01	★	B19	5.3	32.2	08:21	2.03	
H17	8.0	32.1	12:40	7.74		B20	5.3	32.0	06:03	3.38	
H19	8.1	31.9	16:27	2.09		B21	5.5	32.1	03:25	2.20	
H20	8.9	30.2	19:38	2.13	★	B22	4.3	32.2	01:53	2.29	
H21	9.4	30.1	23:10	1.59		B23	3.6	32.2	00:21	2.21	★
H23	9.8	32.4	02:46	1.53		B24	6.7	32.2	13:41	2.22	
H25	9.4	32.8	06:24	1.58	★	B25	5.7	32.1	15:17	2.42	
H27	10.7	33.8	10:31	2.75		B26	5.5	31.8	16:49	2.67	
H29	10.0	33.1	16:27	1.81		B27	6.5	31.7	19:05	3.73	
H30	11.0	33.4	20:17	1.14	★	B28	8.0	31.3	20:30	4.47	
H31	10.1	32.3	23:46	1.20		B29	9.0	31.2	01:00	3.29	
H33	9.9	32.4	04:57	2.23		B30	8.7	31.3	02:14	2.89	
H35	9.9	32.6	08:47	6.93		B31	8.7	31.4	03:25	3.23	★
H36	19.8	32.4	11:53	6.38	★	B32	8.7	31.6	04:51	3.44	
H38	10.5	31.0	15:59	1.27		B33	9.6	31.2	06:28	3.52	
H40	11.2	31.6	19:02	1.24	★	B34	6.1	32.2	16:27	2.74	
H41	10.8	31.9	22:16	1.62		B36	6.3	32.2	18:09	2.62	
H42	10.6	32.1	00:28	1.45	★	B38	7.7	32.1	20:05	3.52	★
H43	10.4	31.8	03:04	1.78		B39	8.0	32.1	22:32	2.80	
B01	8.5	32.6	05:00	2.00	★	B41	6.3	32.2	00:24	120.7	
B02	6.6	32.2	06:31	2.44		B43	6.7	32.3	02:22	2.79	
B03	6.8	32.3	08:27	2.34		B44	6.6	32.3	05:22	2.56	
B04	5.7	31.9	10:42	2.27		B46	7.0	32.3	07:29	2.52	
B05	5.5	32.0	16:59	2.45	★	B48	7.4	32.1	09:04	2.86	
B06	5.5	32.2	18:49	2.81							

CO 的海-气交换通量与风速见图 5,从中可以看出,海-气通量与风速整体趋向走势一致,说明风速是影响 CO 海-气通量的一个主要因子. 由 LM86 计算得到 CO 的海-气交换通量变化范围为 $-1.29 \sim 6.66 \mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$, 平均值为 $1.22 \mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ ($SD = 1.70, n = 69$); 由 W92 计算得到 CO 的海-气交换通量变化范围为 $-2.45 \sim 10.82 \mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$, 平均值为 $2.13 \mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ ($SD = 2.91, n = 69$). 本调查结果类似于 Stubbins 等^[9] 春季的调查结果 [$1.9 \mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$], 但小于 Zafiriou 等^[23] 马尾藻海春季的调查结果 [$6.54 \mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$]. 与文献相

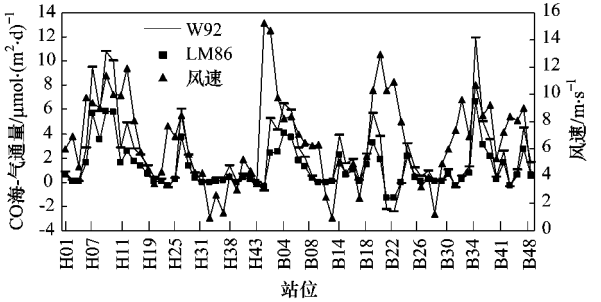


图 5 表层海水中 CO 的海-气交换通量和风速

Fig. 5 Flux of CO in the surface seawater and wind speed

比,黄、渤海上方大气中较高的 CO 浓度,较低的海水表层温度以及相对较低的风速,是导致平均海-气

交换通量相对较小的原因. 由 LM86 的计算结果作为下限, W92 的计算结果作为上限计算得到黄、渤海向大气输送 C 的速率为 $6.69 \times 10^6 \sim 11.68 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$.

2.4 CO 的光生产

在本调查中,笔者还研究了 CO 的 AQY 值. 胶州湾(2010 年 4 月末)、黄海和渤海、大西洋的缅因湾^[32]和太平洋水样^[10]以及淡水^[12]的 AQY 对波长的关系,如图 6 所示. 从中可以看出,AQY 由于水域不同呈现差异,在整个紫外可见光区,太平洋的 AQY 值最小,其次是黄海与渤海、胶州湾和缅因湾,而淡水区的 AQY 数值最大.

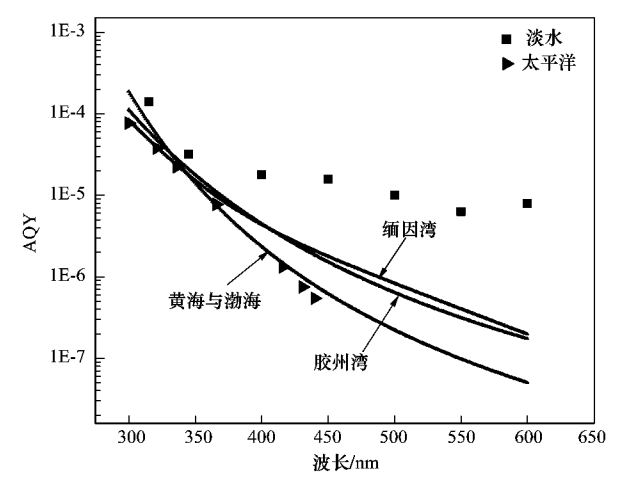


图 6 不同水域的 AQY
Fig. 6 AQY of different waters

不同水域间 AQY 的差异随着波长的递减而变小,淡水水域的 AQY 明显要高于陆架和开阔大洋区域,对此现象的解释有: ① UV-A (320 ~ 400 nm 的紫外线部分)和可见光对 CDOM 的降解速率低,UV-B(280 ~ 320 nm 的紫外线部分)对 CDOM 的降解速率高^[33]. ②淡水水域的陆源 CDOM 的含量要远高于开阔大洋区域,同时陆源 CDOM 比海源 CDOM 具有更高的光化学反应活性^[27,35]. ③在淡水中金属离子(如 Fe^{3+} 和 Cu^{2+})已被证明能有效催化 CDOM 降解,且二者在河口水中的含量通常高于海水. 在调查中^[27]发现吸光系数与 AQY 有很好的线性关系,如 a_{350} (CDOM 在 350 nm 处的吸光系数,单位 m^{-1})和 SUVA_{254} [$a_{254}/(\text{DOC})$, 单位 $\text{L} \cdot \text{m}^{-1} \cdot (\text{mg})^{-1}$],用以表征 CDOM 中芳香碳的含量^[34]. 本研究考察了 SUVA_{254} 和 AQY 的关系,如图 7 所示, SUVA_{254} 和 AQY 有良好的线性相关性,验证了 Stubbins 等^[35]所提到的特定的芳香族化合物可以更有效地生产 CO.

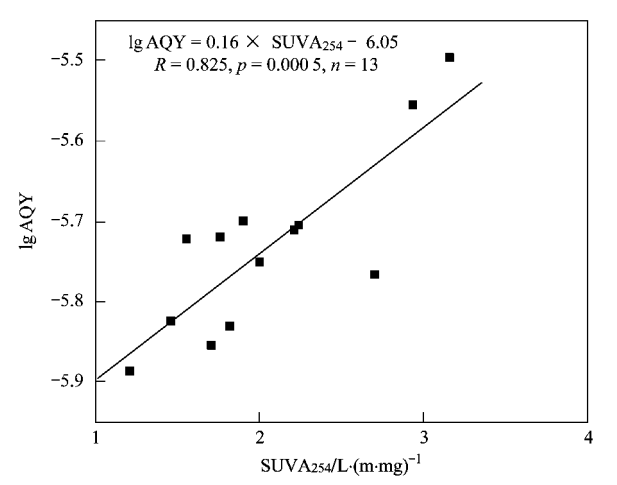


图 7 调查区域中 lgAQY 和 SUVA_{254} 的关系
Fig. 7 Relationship between lgAQY and SUVA_{254}

水体中 CO 的光化反应产率 P [$\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$]^[10]可用如下公式计算:

$$P = \int_{280}^{600} \left(\text{irradiance} \times \text{attenuation factor}_{1+2} \times \frac{\alpha_{\text{CDOM}}}{\alpha_{\text{Total}}} \times \text{AQY}_{\text{CO}} \right) d\lambda$$

式中,irradiance 是调查区域的光量子通量;衰减系数 1 和 2 (attenuation factor₁₊₂) 分别是云层和水的反射系数,其值分别是 0.8^[10]和 0.93^[36]. α_{CDOM} 是 CDOM 的吸光系数; α_{Total} 是 CDOM 的吸光系数与纯水的吸光系数和颗粒物的吸光系数之和,纯水的吸光系数引自文献^[37,38],颗粒物的吸光系数等于未过滤水样与过滤后水样吸光系数之差. 光量子通量的计算有 2 种模型:一是 Zafiriou 等^[10]采用的模型,包含 297.5 ~ 800 nm 的太阳光量子通量,间隔 2.5 ~ 50 nm;另一种是 SMARTS2 模型^[39],包含 280 ~ 4 000 nm 的太阳光量子通量,间隔 0.5 nm. Stubbins 等^[14]指出,SMARTS2 在 280 ~ 450 nm 的计算比较精确,高于 450 nm 时,计算值高于 10%. 本研究采用文献较多使用的 SMARTS2 模型,运用上述公式计算得出黄、渤海 CO 的光化反应产率为 $54.60 \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$,整个区域的春季光致生成量(CO-C)为 $26.95 \times 10^9 \text{ g}$. Zafiriou^[10]及 Xie 等^[40]都曾指出中低纬度地区,微生物消耗是 CO 主要的汇,全球海洋中 86% 的 CO 被微生物消耗,且 John 等^[30]提出近岸区域的微生物消耗的速率明显高于开阔海洋. 本研究光化反应产率约为海-气交换通量的 25 ~ 50 倍,说明黄海与渤海的 CO 大部分被微生物所消耗,结果与文献报道是一致的.

3 结 论

(1) 黄海与渤海上方大气中 CO 的体积浓度在 $215 \times 10^{-9} \sim 850 \times 10^{-9}$ 之间, 平均值为 414×10^{-9} ; 黄、渤海上方的大气由于受到陆源输入的影响显著, 大气中 CO 的浓度高于开阔大洋.

(2) 表层海水中 CO 浓度为 $(0.19 \sim 3.57) \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均值为 $1.24 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$; 整体上看 CO 浓度分布呈现近岸高、远海低的趋势; 表层海水中的 CO 浓度受采样时间的显著影响, 中午最高, 凌晨最低, 且最大值是最小值的 10 倍.

(3) 黄海与渤海表层海水总体上处于过饱和状态, 表明黄、渤海海水是大气 CO 的净源. 海-气通量用 LM86 和 W92 计算结果分别为 $(1.22 \pm 1.70) \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ 和 $(2.13 \pm 2.91) \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$.

(4) 运用 SMARTS2 模型计算得到的黄海与渤海的光化反应产率为 $54.60 \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, 整个区域的春季光致生成 C 的量为 $26.95 \times 10^9 \text{ g}$, 光化反应产率约为海-气交换通量的 25 ~ 50 倍, 说明黄海与渤海的 CO 大部分被微生物所消耗.

参考文献:

[1] Thompson A M. The oxidizing capacity of the Earth's atmosphere: Probable past and future changes [J]. Science, 1992, **256**: 157-165.

[2] Swinnerton J W, Linnenbom V J, Cheek C H. Distribution of methane and carbon monoxide between the atmosphere and natural waters [J]. Environmental Science and Technology, 1969, **3**: 836-838.

[3] Swinnerton J W, Linnenbom V J, Lamontagne R A. Ocean: A nature source of carbon monoxide [J]. Science, 1970, **167**: 984-986.

[4] Seiler W, Junge C. Carbon monoxide in the atmosphere [J]. Journal of Geophysical Research, 1970, **75**: 2217-2226.

[5] Conrad R, Seiler W, Bunse G, *et al.* Carbon Monoxide in seawater (Atlantic Ocean) [J]. Journal of Geophysical Research, 1982, **87**(C11): 8839-8852.

[6] Erickson D J. Ocean to atmosphere carbon monoxide flux: global inventory and climate implications [J]. Global Biogeochemical Cycles, 1989, **3**: 305-314.

[7] Khalil M A K, Rasmussen R A. The global cycle of carbon-monoxide: trends and mass balance [J]. Chemosphere, 1990, **20** (1-2): 227-242.

[8] 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, 1995, **100** (D11): 23093-23101.

[9] Stubbins A G, Uher V, Kitidis C, *et al.* The open-ocean source

of atmospheric carbon monoxide [J]. Deep-Sea Research II, 2006, **53**: 1685-1694.

[10] Zafriou 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): 1015-1029.

[11] Amon R M W, Opsahl S, Benner R. Major flux of terrigenous dissolved organic matter through the Arctic Ocean [J]. Limnology Oceanography, 1999, **44**: 2017-2023.

[12] 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.

[13] 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 ocean [J]. Naturwissenschaften, 1995, **82** (10): 472-474.

[14] Stubbins A G, Uher C S, Law K, *et al.* Upstill-Goddard, Open-ocean carbon monoxide [J]. Deep-Sea Research II, 2006, **53**: 1695-1705.

[15] Babin M D, Stramski G M, Ferrari H, *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, 2003, **108** (C7): doi: 10.1029/2001JC000882.

[16] Loh A N, Bayer J E, Druffel E R M. Variable ageing and storage of dissolved organic components in the open ocean [J]. Nature, 2004, **430**: 877-881.

[17] 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**: 93-108.

[18] 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.

[19] Wiesenburg D A, Guinasso N L. Equilibrium solubilities of methane, carbon monoxide, and hydrogen in water and sea water [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 1979, **24**: 356-360.

[20] Lide D R. The Handbook of Chemistry and Physics [M]. Florida: CRC Press, 1992.

[21] Liss P S, Merlivat L. Air-sea gas exchange rates: introduction and synthesis [A]. In: Buat-Menard P. The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling [C]. D. Reidel Publishing Company, 1986. 113-127.

[22] Wanninkhof R. Relationships between wind speed and gas exchange over the ocean [J]. Journal of Geophysical Research, 1992, **97** (C5): 7373-7382.

[23] Zafriou O C, Xie H, 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]. Limnology Oceanography, 2008, **53**(2): 835-850.

[24] Leifer A. The kinetics of Environmental Aquatic Photochemistry [M]. California: American Chemical Society, 1988. 5-10.

[25] Ziolkowski L. Marine photochemical production of carbon monoxide[D]. Halifax: Dalhousie University, 2000.

[26] Johannessen S C, Miller W L. Quantum yield for the photochemical production of dissolved inorganic carbon in seawater[J]. Marine Chemistry, 2001, **76**: 271-283.

[27] Zhang Y, Xie H X, Chen G H. Factors affecting the efficiency of carbon monoxide photoproduction in the St. Lawrence estuarine system (Canada) [J]. Environmental Science and Technology, 2006, **40**: 7771-7777.

[28] Xie H X, Gosselin M. Photoproduction of carbon monoxide in first-year sea ice in Franklin Bay, southeastern Beaufort Sea[J]. Geophysical Research Letters, 2005, **32**: L12606, doi: 10.1029/2005GL022803.

[29] Lam K S, Wang T J, Chan L Y, *et al.* Flow patterns influencing the seasonal behavior of surface ozone and carbon monoxide at a coastal site near Hong Kong [J]. Atmospheric Environment, 2000, **35**: 3121-3135.

[30] Tolli J D, Taylor C D. Biological CO oxidation in the Sargasso Sea and in Vineyard Sound, Massachusetts [J]. American Society of Limnology and Oceanography, 2005, **50**(4): 1205-1212.

[31] Jones R D. Carbon monoxide and methane distribution and consumption in the photic zone of the Sargasso Sea[J]. Deep-Sea Research, 1991, **38**(6): 625-635.

[32] Ziolkowski L A, Miller W L. Variability of the apparent quantum efficiency of CO photoproduction in the Gulf of Maine and Northwest Atlantic [J]. Marine Chemistry, 2007, **105**: 258-270.

[33] Zepp R G. Solar UVR and aquatic carbon, nitrogen, sulfur and metals cycles[A]. In: Helbling E W, Zagarese H. UV effects in aquatic organisms and ecosystems [C]. The Royal Society of Chemistry, 2003. 137-184.

[34] Weishaar J L, Aiken G R, Bergamaschi B A, *et al.* Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon [J]. Environmental Science and Technology, 2003, **37**: 4702-4708.

[35] Stubbins A, Hubbard V, Uher G, *et al.* Relating carbon monoxide photoproduction to dissolved organic matter functionality [J]. Environmental Science and Technology, 2008, **42**: 3271-3276.

[36] Zepp R G, Cline D M. Rates of direct photolysis in aquatic environments [J]. Environmental Science and Technology, 1977, **11**: 359-366.

[37] Pope R M, Fry E S. Absorption spectrum (380-700 nm) of pure water. Integrating cavity measurements [J]. Applied Optics, 1997, **36**(33): 1261-1267.

[38] Buiteveld H, Hakvoort J M H, Donze M. The optical properties of pure water [A]. In: Jaffe J S. Ocean optics XIII [C]. California: SPIE, 1994, **2258**: 174-183.

[39] Gueymard C. Smarts: A simple model of the atmospheric radiative transfer of sunshine: algorithms and performance assessment[R]. Florida: Florida Solar Energy Center, 1995.

[40] Xie H X, Simon B, Serge D, *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.