科学通报 2012 年 第 57 卷 第 9 期: 753 ~ 758
论 文 www.scichina.com csb.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

2011 年夏季渤海西北部、北部近岸海域的底层耗氧与酸化

翟惟东[①②], 赵化德[①②], 郑楠[①], 许懿[②]

① 国家海洋环境监测中心, 国家海洋局近岸海域生态环境重点实验室, 大连 116023;
② 厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室, 厦门 361005
E-mail: wdzhai@126.com

2011-09-20 收稿, 2011-11-30 接受
国家重点基础研究发展计划(2009CB421204)、国家自然科学基金(41076044, 40876040)和国家海洋局海洋环境保护司(DOMEP-MEA-01-10)资助

摘要 于 2011 年 6 月下旬和 8 月下旬调查了渤海中央海区. 6 月份渤海所有测站底层溶解氧都超过 7.0 mg/L, 饱和度为 85%~115%, pH 为 7.82~8.04. 而到了 8 月份, 在渤海西北部、北部近岸水深 20~35 m 的带状区域内出现底层溶氧显著下降并且酸化的现象. 溶解氧最低值为渤海北部近岸的 3.3~3.6 mg/L, 只有 6 月份的 44%~47%; 相应 pH 为 7.64~7.68, 比 6 月份低 0.16~0.20. 表观耗氧速率最高和 pH 降幅最大的测站都出现在渤海西北部近岸海域, 累积溶解氧下降 5.6 mg/L, pH 降幅则高达 0.29, 相当于总氢离子浓度升高 1 倍. 简化的碳酸盐体系与耗氧量耦合分析表明, 渤海西北部、北部近岸海域夏季底层低氧以及酸化环境的形成, 与赤潮或者周边养殖业产生的生源颗粒在底层水体矿化分解, 以及季节性层化现象阻滞海-气交换等因素密切相关. 这样严酷并且剧变的水化学条件, 是 2011 年夏季在渤海西北部、北部近岸海域发生海洋生态灾害事件的重要环境背景.

关键词
溶解氧
pH
低氧
酸化
渤海

溶解氧(DO)和 pH 都是水环境健康的重要指标. 当前低氧已经成为世界范围内沿岸物理交换不良水域的一个主要环境问题[1], 典型的例子当属墨西哥湾和长江口外的季节性大范围底层低氧现象[2,3]. 当 DO 低于 2 mg/L 时, 鱼、虾等很多水生生物都难以正常生活[2~4], 但也有研究表明, 许多海洋生物在溶解氧 3~4 mg/L 时就受到显著影响[5~7]. 而且, 海洋生物对低氧的耐受能力还受水温调控, 预计全球变暖可能会加剧低氧问题的环境效应[8]. 实验室研究表明, 低氧条件下珊瑚出现白化症状[9].

pH 表示水中酸性物质氢离子(H^+)浓度的负对数($pH=-\log_{10}[H^+]$). 对于淡水体系和河口体系, 通常采用美国 NIST 标准, 指示水中游离态 H^+浓度的负对数. 然而, 海水体系一般采用总 H^+标准, $pH_T=-\log_{10}[H^+]_T$, 而 $[H^+]_T=[H^+]+[HSO_4^-]$[10,11]. 利用碳酸盐体系互算软件[12]可以算出, 通常海水(盐度范围 30~35, 并且校正到盐度 35 的总碱度为 2300 μmol/kg)在与清洁大气(CO_2 分压为 38.5 Pa)平衡的条件下, 25℃时的总 H^+标准 pH 为 8.02~8.06, 而 NIST 标准 pH 则为 8.16~8.20.

已有研究显示, 在比正常海水 pH 低 0.2~0.3 的环境中, 即水中 H^+浓度升高 60%~100%, 很多海洋生物都会受到影响, 特别是珊瑚、有孔虫和一些藻类的钙质骨骼将难以形成[13,14], 养殖贝类存活率下降[15]. 如果 pH 进一步下降, 则一些螺类的外壳趋向于溶解[16]. 此外, 酸化也对其他非钙化生物造成负面影响[17,18].

一般认为, 上述季节性的底层低氧现象与近海富营养化及其引发的藻华/赤潮密切相关. 藻类或其他生源颗粒在藻华后期发生沉降, 于底层矿化分解, 大量消耗 DO. 如果局部水动力条件不利于底层 DO

英文版见: Zhai W D, Zhao H D, Zheng N, et al. Coastal acidification in summer bottom oxygen-depleted waters in northwestern–northern Bohai Sea from June to August in 2011. Chin Sci Bull, 2012, 57: 1062–1068, doi: 10.1007/s11434-011-4949-2

补充, 则持续耗氧就会引发低氧. 海洋学中经验性的 Redfield 方程式(式(1))概略地说明了这个矿化过程中涉及主要生源要素的比例关系:

$$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}H_3PO_4 + 138O_2 \rightarrow 106CO_2 + 16HNO_3 + H_3PO_4 + 122H_2O, \quad (1)$$

由式(1)可见, 矿化过程中与耗氧相伴的是生成大量酸性气体 CO_2, 因此, 通常低氧水体的 pH 都比较低. 这种在近海发生, 与低氧相伴的酸化现象是局部的、季节性的, 与当前全球大气 CO_2 升高导致的总体的趋势性的"海洋酸化"问题并不相同[19]. 然而, 与开阔大洋在最近 15 年间 pH 下降 0.06[20]的酸化进程相比, 近海酸化事件的危害更加显著. 由于 pH 在短时间内迅速下降, 并且伴随着 DO 供应不足的问题, 因而会对水生生物造成较大的环境胁迫. 如果水生生物的环境适应能力不足, 就容易酿成突发性的环境灾害. 虽然已经开展不少实验研究探讨水生生物对缺氧和 pH 变化的适应性[5~18], 但总体而言, 目前对于这种在近海环境中出现的, 季节性低氧与酸化相耦合现象及其生态环境效应的研究还很薄弱[19,21].

渤海三面环陆, 仅东部以渤海海峡与北黄海相通, 由于面积不大(77000 km^2), 平均深度只有 18 m, 导致水交换不畅. 1979 年以来渤海中央海区的 DO 呈波动降低的趋势[22,23]. 近年来, 渤海 3 个主要海湾(北面辽东湾、西面渤海湾和南面莱州湾)的富营养化问题加剧(参见 2010 年中国海洋环境状况公报), 赤潮频发[24], 贝类养殖业经常遭受损失. 例如, 1997~1998 两年夏季, 在渤海周边近岸海域都曾发生养殖扇贝大量死亡的事件[15], 针对这一灾害开展的实验研究表明, 养殖贝类对 pH 等环境因素变化的适应性相当有限[15]. 然而, 就现实的环境变化而言, 此前在渤海海域尚无关于底层低氧、酸化及其生态环境效应的研究报道.

1 材料与方法

2011 年 6 月 24~28 日和 8 月 23~25 日, 我们对渤海中央海区及其周边 20~23 个站位的 DO 和 pH 进行了采样观测, 在其中的 19 个测站实现重复观测. 这些测站在空间上大致均匀分布, 绝大多数测站的水深只有 15~35 m (图 1). 其中, 位于渤海西北部的测站靠近以扇贝养殖业而著称的河北省乐亭县和昌黎县沿岸海域, 也与正在重点建设的曹妃甸工业区毗邻, 而位于渤海北部的测站则处于辽东湾的南缘(图 1).

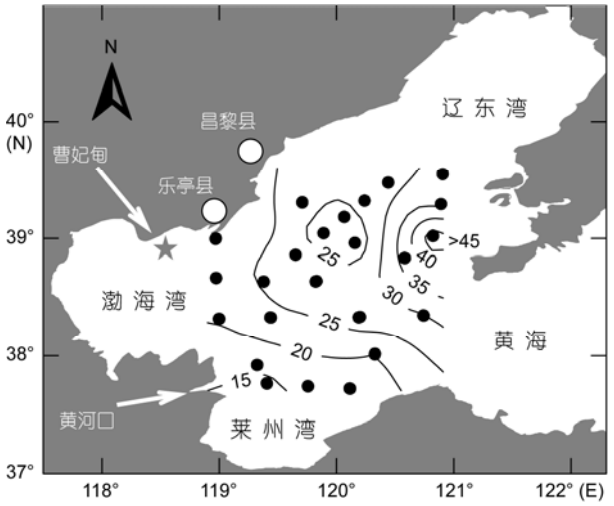

图 1 调查区域、站位以及渤海中央海区的实测水深分布

黑色线条为等深线, 单位: m

调查期间, 通过 SBE911+CTD (6 月)或 SBE19+ CTD (8 月)控制葵花式采水器上的 12 个卡盖式采水瓶, 采集 3~4 层水样, 其中底层水样控制在距离海底 2~3 m. DO 水样的分取、固定和滴定都按照经典的 Winkler 流程, 并加入适量 NaN_3 以排除水中亚硝酸盐的干扰. 根据调查期间对所用 $Na_2S_2O_3$ 滴定试剂重 复标定的结果, 推断 DO 测定的不确定水平在 0.5%以下.

pH 水样采取充分溢流的方式在甲板上分样, 注意在样品瓶中不留显著的气泡, 并按照 0.02%的比例加入饱和 $HgCl_2$ 溶液以固定水样. 分样之后于 6 h 内在 25℃下, 用奥立龙 8102BN Ross 复合电极和精密 pH 计测定, 所用的 pH 电极定期采用 2~3 个标准缓冲液校准. 本研究现场调查期间采用了 2 套标准缓冲液, 其中 2 次调查都用到的是 3 个与美国 NIST 标准相当的标准缓冲液, 该标准表征水样中游离 H^+的活度. 而在本研究的 6 月份航次期间还用到了与总 H^+标准相对应的 Tris 缓冲溶液(25℃时 pH_T=8.0936)和 2-氨基吡啶缓冲溶液(25℃时 pH_T=6.7866)[10]. 在 8 月份航次期间则没有获取总 H^+标准的 pH 数据. 根据 6 月份的比测结果, 渤海总 H^+标准的 pH 数据比 NIST 标准的 pH 低 0.143±0.006(平均值±标准偏差, n=73), 这与通常海水中此 2 种标准 pH 数据的理论差值[12]十分接近. 利用这个结果, 把 8 月份调查获取的 NIST 标准 pH 数据修正到总 H^+标准, 再与 6 月份调查获取的总 H^+标准 pH 数据一并分析、讨论. 本文报告的总 H^+标准 pH 数据的不确定水平为 0.01 pH 单位.

2 结果

调查结果显示, 夏季渤海中央海域盐度分布比较均匀. 在 2 次调查期间, 除了黄河口附近个别站位以外, 其他测站全水柱的盐度都分布在 30.2~31.5 这样一个狭小的范围内. 而水温的分布则与盐度不同. 图 2 显示, 在渤海西部的渤海湾和北部的辽东湾, 海水水柱的温度层化结构在 6 月就已初步形成, 暖而轻的表层水覆盖在比较冷因而比较重的底层水之上. 到了 8 月份, 该层化结构显著增强, 在水柱中央形成一个鲜明的跃层(图 2). 由于在盐度变化不大的水体中密度主要取决于温度, 所以这个温度跃层对表层水与底层水的物质交换会起到显著的阻隔作用. 与此形成鲜明对照的是渤海南部莱州湾一带, 从 6 月到 8 月, 这里一直保持表、底层温度差不大的状态(数据未报告), 基本不出现温跃层, 表明这里发生较强的水体混和作用. 本研究现场调查得到的渤海北部、西北部层化显著, 而南部莱州湾附近层化较弱的格局, 基本体现了渤海夏季温跃层分布的典型状况[25].

6 月份渤海 DO 分布在 7.0~10.2 mg/L (图 3(a)), pH 分布在 7.82~8.12 范围(图 3(b)), 二者的水平差异和垂直差异均不显著. 而到了 8 月份, 渤海水化学状况发生很大变化, DO 分布在 3.3~9.1 mg/L (图 3(a)), pH 分布在 7.64~8.17 (图 3(b)), 数据范围都比 6 月份宽泛了很多. 其中, 8 月份观测到的表层 DO 为 7.3~9.1 mg/L, 只比 6 月份的表层数据稍有下降(图 3(a)), 这很大程度上是由 6~8 月期间水温升高引起的. 若换算成 DO 饱和度, 则 8 月份表层 DO 饱和度为 100%~124%, 与 6 月份基本相同. 而 8 月份表层 pH 也分布在与 6 月份相近的 7.86~8.17 范围(图 3(b)). 这 2 次调查的差别主要体现在底层, 8 月份的底层 DO 和 pH 都出现一些相当低的测值(图 3). 特别突出的是, 尽管在 6 月份调查中所有站位底层 DO 都高达 7.0~9.5 mg/L (图 3(a)), 然而到了 8 月份却在渤海西北部和北部近岸海域出现一个底层 DO 不足 4 mg/L 的带状区域, 所涉及的测站占该航次全部测站数的 20%, 特别是在辽东湾南部, 底层 DO 最低测值只有 3.3 mg/L (图 4(a)). 与此相伴的是这一带状区域的底层 pH 都在 7.75 以下, 甚至在昌黎附近海域底层 pH 只有 7.64 (图 4(b)). 这种低 DO、低 pH 的特征在有些站位距底 10 m 左右还能观察到(图 3).

3 讨论

我们计算了这 2 次调查期间各重复观测站位底层 DO 的差值, 在渤海西北部和北部近岸带状区域内这个差值都超过 4 mg/L, 特别显著的是在乐亭县附近的测站, 8 月份底层 DO 比 6 月份低 5.6 mg/L (图 4(c)), 与长江口外底层低氧区的表观耗氧量水平[3]相当. 如果忽略这 2 次调查期间通过表底层混合作用补充底层 DO 的可能, 也不考虑通过平流输运对 DO 的影响, 则这个差值可视为对底层水体表观耗氧速率的一个保守估计: 大致是每天耗氧约 0.1 mg/L, 这与

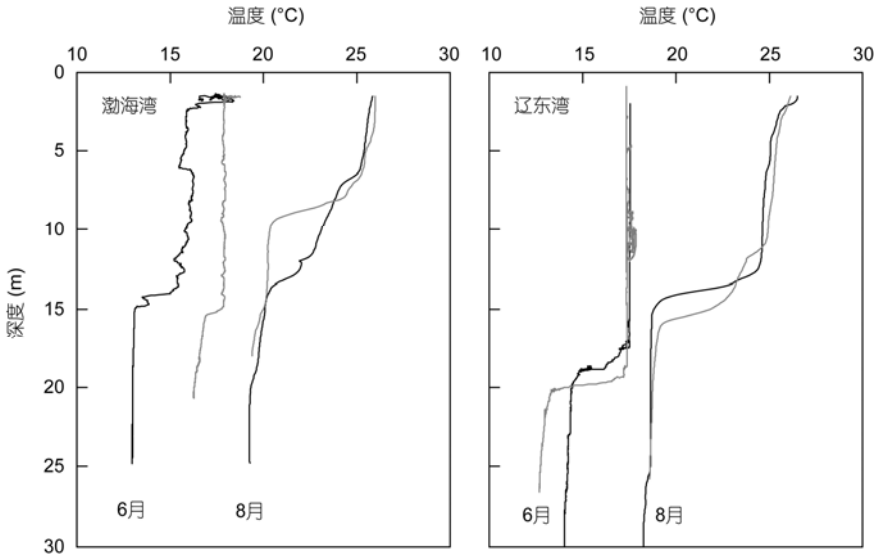

图 2 2 次调查期间渤海西北部(渤海湾)和渤海北部(辽东湾)典型测站水温垂直分布的变化

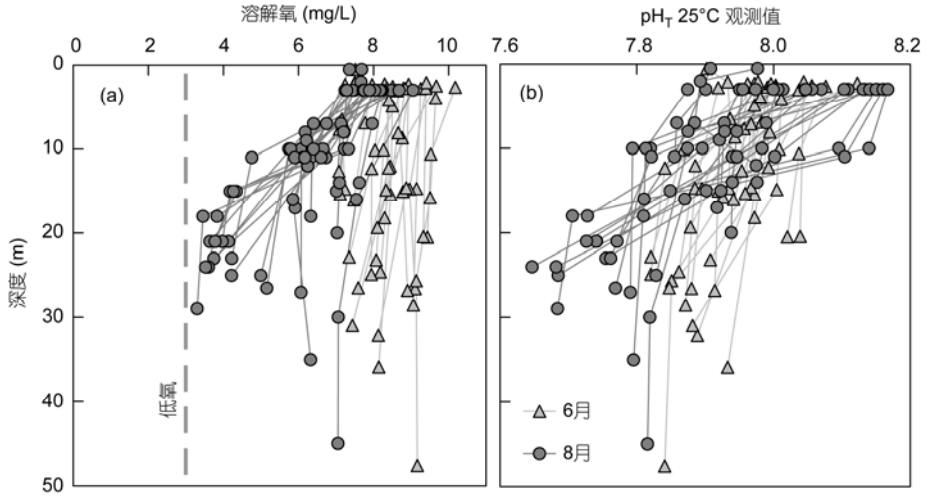

图 3 2011 年 6 和 8 月份渤海调查站位溶解氧(a)及 pH (b)的垂直分布

其中绝大多数测站在 2 个航次中处于相同位置, 各站位深度最大的数据代表距离海底 2~3 m 的水样

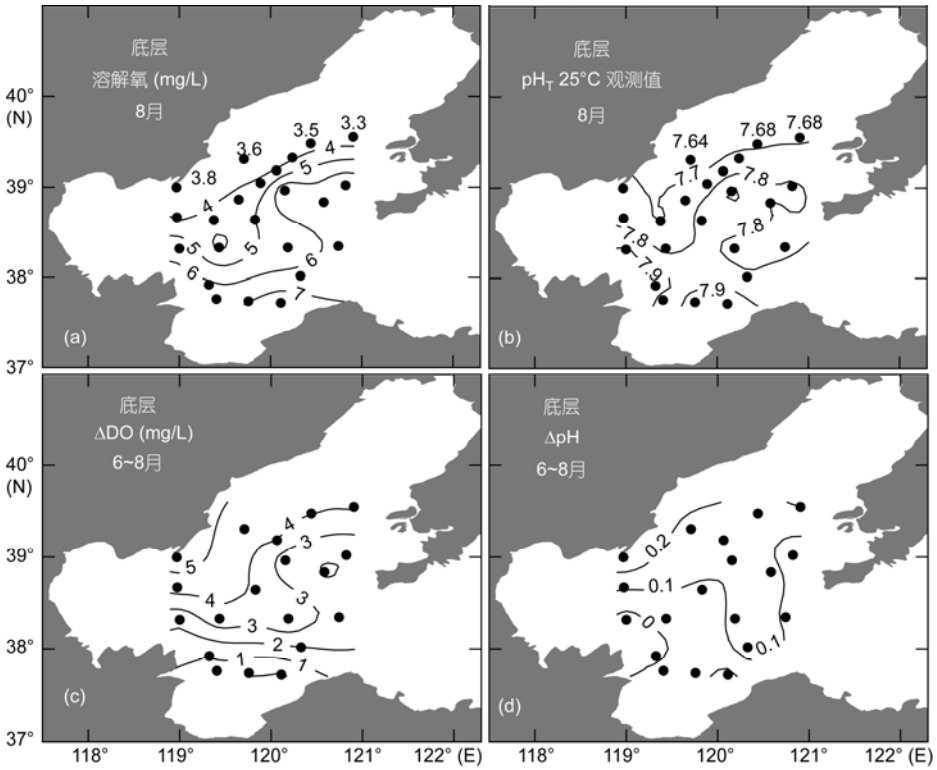

图 4 8 月下旬的底层溶解氧分布(a)、底层 pH$_T$ 25℃观测值分布(b)、6~8 月底层溶解氧之差(c)和 6~8 月底层 pH 之差(d)

东海陆架区夏季呼吸作用的平均水平[26]相当.

与 DO 差值相似, 图 4(d)清晰地显示出, 2 次调查期间各重复观测站位底层 pH 的差别在渤海西北部和北部达到 0.20 上下, 其中在乐亭附近测站, 底层 pH 下降达到 0.29 (图 4(d)), 而在渤海东南部和南部则基本无差别. 这意味着, 2011 年 6~8 月期间, 渤海西北部、北部带状区域内底层的总 H^+浓度升高了 60%~100%, 相当于大洋表层未来 50~100 年的酸化进程. 如此快速的海水酸化对当地的贝类养殖业相当不利[15].

根据渤海夏季底层 DO 与 pH 显著正相关的现象

(图 5), 我们推断, 图 4 所显示的渤海西北部、北部近岸海区底层耗氧与酸化, 都受控于邻近的赤潮, 或者周边养殖业产生的大量有机碎屑在底层矿化分解, 大量耗氧的同时也引起底层水体酸化(式(1)). 于 6 月份调查期间在乐亭县附近观察到一次显著的赤潮, 在该测站, 全水柱的叶绿素含量都很高(26~33 mg/m^3, 商少凌未发表数据), 目测水体呈现赤潮状态. 据报载该赤潮也波及到昌黎附近海域, 并于 7 月初消退(http://news.xinhuanet.com/2011-08/25/c_121910529.htm). 可能受这次赤潮的直接影响, 图 4 中表观耗氧速率最大的区域与酸化最快的区域都位于渤海西北乐亭县附近近岸海域, 该区域恰与在 6 月份调查中观察到显著赤潮的位置相同. 将 2011 年夏季在这一位置观察到的酸化幅度(ΔpH=–0.29)与表观耗氧(ΔDO=–5.6 mg/L)相比较, 可知渤海西北部底层每消耗 1 mg/L 的 DO, 相应的 pH 降幅为 0.052, 这与墨西哥湾底层低氧区单位 DO 消耗所引起 pH 下降的幅度[21]基本相当.

我们还可以根据式(1), 以本研究 6 月份在乐亭县附近观测到的底层温度、盐度、溶解无机碳和总碱度为初始条件, 按照每天升温 0.1℃, 耗氧 0.1 mg/L 的速率递推, 先计算出碳酸盐体系变化与 DO 变化之间的关系, 再利用碳酸盐体系互算软件[12]计算出 pH 变化与 DO 变化之间的理论关系. 从 6 月 25 日推算到 8 月 30 日, 结果如图 5 中的虚线所示. 图 5 表明, 理论推算的 pH-DO 耦合变化趋势与大面站观测得到的 pH-DO 相关性基本吻合. 可见, 我们关于“渤海西北部、北部夏季底层耗氧和酸化都缘于生源碎屑矿化分解”的推断是合理的. 根据国家海洋环境监测中心发布的海洋环境信息, 仅 2011 年 7 月一个月, 在渤海就记录到 5 次赤潮(http://www.mem.gov.cn/hyxx/index.htm), 这些赤潮为渤海局部海域底层耗氧和酸化提供了充足的生源碎屑补给.

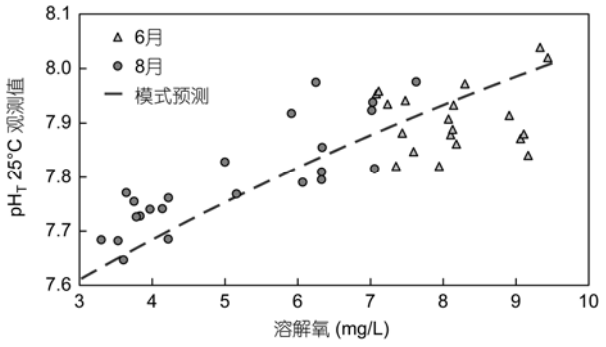

图 5　2011 年夏季渤海底层 pH$_T$ 25℃观测值与溶解氧(DO)的关系

虚线表示根据式(1)推算出的渤海西北部底层水体 pH 变化与 DO 变化之间的理论关系. 详见正文. 在推算中忽略海-气交换和沉积物的影响, 并假设单点的时间序列变化可代表整个海区的变化规律

需要指出, 导致近岸海域底层低氧与酸化的生源碎屑, 既可能来源于赤潮, 也可能来源于海水养殖业的自身污染[27], 具体到引起 2011 年 8 月渤海西北部、北部底层溶氧不足与酸化环境的生源碎屑是什么来源, 还需要进一步研究.

就浅水区域底层低氧与酸化环境形成之后的维持机制而言, 如果水中的 DO 和游离 CO_2 能参与海气交换, 则该水域的耗氧和酸化都应当可以迅速恢复. 然而渤海一般从 4 月份开始出现季节性层化现象, 至 9 月份才逐步消散[25]. 根据 CTD 观测结果, 2011 年夏季的水体层化现象在渤海西北部、北部近岸水域比较突出(图 2), 这有效地阻碍了底层水 DO 的补充和游离 CO_2 的逸失, 对其低 DO、低 pH 环境起到至关重要的维持作用. 而在渤海南部莱州湾一带, 较强的水体混和作用使得邻近海域底层 DO 和 pH 一直保持在比较高的水平, 表观上几乎看不出耗氧和酸性气体的积累(图 4).

4　总结与展望

综上, 2011 年夏季在渤海西北部和北部近岸海域观测到显著的底层耗氧和酸化现象, 二者是耦合在一起的. 这可能是由于 6 月下旬以来赤潮或者附近养殖业产生的生源颗粒矿化分解所致. 而这一带状海域的水动力条件不活跃, 对于 8 月份在该海域底部形成溶氧不足与酸化并存的环境也有贡献. 观测到的溶氧不足现象, 虽然没达到国际上“低氧”的标准, 但已经处于临界状态, 而其所伴生的短期酸化现象则与墨西哥湾和长江口外典型近岸低氧区相当. 这再次说明, 渤海西北部、北部近岸海域的生态环境状况已经达到危急的程度. 在这样酸化与溶氧不足相耦合的近岸浅海环境中, 海洋生物和包括沉积物化学在内的其他生物地球化学过程将如何响应, 钙化生物将受到多大程度的胁迫, 都值得进一步深入研究.

致谢 感谢国家自然科学基金委员会 2011 年渤黄海海洋学综合科学考察(41049901)夏季航次首席科学家王厚杰教授, 以及东方红 2 号船(青岛)、意兴轮(大连)全体船员的大力支持. 黄晓、臧昆鹏、蒋岳文、李明浩参加采样, 商少凌研究组提供叶绿素数据; 王菊英研究员和孙军教授参加讨论; Paolo Domenici 提出建设性的修改意见, 在此一并致谢.

参考文献

1 Díaz R J, Rosenberg R. Spreading dead zones and consequences for marine ecosystems. Science, 2008, 321: 926–929
2 Rabalais N N, Turner R E, Justic D, et al. Characterization of Hypoxia: Topic 1 Report for the Integrated Assessment on Hypoxia in the Gulf of Mexico. NOAA Coastal Ocean Program Decision Analysis Series No.15. Silver Spring (MD): NOAA Coastal Ocean Program. 1999
3 李道季, 张经, 黄大吉, 等. 长江口外氧的亏损. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2002, 32: 686–694
4 Zhang J, Gilbert D, Gooday A J, et al. Natural and human-induced hypoxia and consequences for coastal areas: Synthesis and future development. Biogeosciences, 2010, 7: 1443–1467
5 Wu R S S. Hypoxia: From molecular responses to ecosystem responses. Mar Pollut Bull, 2002, 45: 35–45
6 Vaquer-Sunyer R, Duarte C M. Thresholds of hypoxia for marine biodiversity. Proc Natl Acad Sci USA, 2008, 105: 15452–15457
7 Díaz R J, Breitburg D L. The hypoxic environment. In: Richards J G, Farrell A P, Brauner C J, eds. Hypoxia. Fish Physiology, 27. Burlington: Academic Press, 2009. 1–23
8 Vaquer-Sunyer R, Duarte C M. Temperature effects on oxygen thresholds for hypoxia in marine benthic organisms. Glob Change Biol, 2011, 17: 1788–1797
9 朱葆华, 王广策, 黄勃, 等. 温度、缺氧、氨氮和硝氮对 3 种珊瑚白化的影响. 科学通报, 2004, 49: 1743–1748
10 Dickson A G, Sabine C L, Christian J R. Guide to best practices for ocean CO_2 measurements. PICES Special Publication 3. 2007
11 Marion G M, Millero F J, Camões M F, et al. pH of seawater. Mar Chem, 2011, 126: 89–96
12 Pelletier G J, Lewis E, Wallace D W R. CO2SYS.XLS: A calculator for the CO_2 system in seawater for Microsoft Excel/VBA. Version 14. Olympia (Washington): Washington State Department of Ecology, 2007
13 Gao K S, Aruga Y, Asada K, et al. Calcification in the articulated coralline alga *Carollina pilulifera*, with special reference to the effect of elevated CO_2 concentration. Mar Biol, 1993, 117: 129–132
14 Zeebe R E, Zachos J C, Caldeira K, et al. Carbon emissions and acidification. Science, 2008, 321: 51–52
15 袁有宪, 陈聚法, 陈碧娟, 等. 栉孔扇贝对环境变化适应性研究——盐度、pH 对存活、呼吸、摄食及消化的影响. 中国水产科学, 2000, 7: 73–77
16 Hall-Spencer J M, Rodolfo-Metalpa R, Martin S, et al. Volcanic carbon dioxide vents show ecosystem effects of ocean acidification. Nature, 2008, 454: 96–99
17 Munday P L, Dixson D L, McCormick M I, et al. Replenishment of fish populations is threatened by ocean acidification. Proc Natl Acad Sci USA, 2010, 107: 12930–12934
18 Domenici P, Allan B, McCormick M I, et al. Elevated carbon dioxide affects behavioural lateralization in a coral reef fish. Biol Lett, 2012, 8: 78–81
19 Feely R A, Alin S R, Newton J, et al. The combined effects of ocean acidification, mixing, and respiration on pH and carbonate saturation in an urbanized estuary. Estuar Coast Shelf Sci, 2010, 88: 442–449
20 Byrne R H, Mecking S, Feely R A, et al. Direct observations of basin-wide acidification of the North Pacific Ocean. Geophys Res Lett, 2010, 37: L02601, doi: B10.1029/2009GL040999
21 Cai W J, Hu X P, Huang W J, et al. Acidification of subsurface coastal waters enhanced by eutrophication. Nat Geosci, 2011, 4: 766–770
22 俎婷婷, 鲍献文, 谢骏, 等. 渤海中部断面环境要素分布及其变化趋势. 中国海洋大学学报, 2005, 35: 889–894
23 Ning X R, Lin C L, Su J L, et al. Long-term environmental changes and the responses of the ecosystems in the Bohai Sea during 1960–1996. Deep-Sea Res II, 2010, 57: 1079–1091
24 林凤翱, 卢兴旺, 洛昊, 等. 渤海赤潮的历史、现状及其特点. 海洋环境科学, 2008, 27(增刊 2): 1–5
25 周锋, 黄大吉, 苏纪兰. 夏季渤海温跃层下的双中心冷水结构的数值模拟. 科学通报, 2009, 54: 1591–1599
26 Chen C C, Chiang K P, Gong G C, et al. Importance of planktonic community respiration on the carbon balance of the East China Sea in summer. Glob Biogeochem Cycle, 2006, 20: GB4001, doi: 10.1029/2005GB002647
27 崔毅, 陈碧鹃, 陈聚法. 黄渤海海水养殖自身污染的评估. 应用生态学报, 2005, 16: 180–185