中国科学: 地球科学 2018 年 第 48 卷 第 6 期: 671 ~ 682
SCIENTIA SINICA Terrae earthcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
论 文 中国海碳储库与碳循环专题

黄海的季节性酸化现象及其调控

翟惟东*

山东大学海洋研究院, 济南 250100
* E-mail: wdzhai@126.com; wdzhai@sdu.edu.cn

收稿日期: 2017-09-10; 收修改稿日期: 2017-10-24; 接受日期: 2017-11-28; 网络版发表日期: 2018-02-06
国家重点研发计划项目(编号: 2016YFA0601103)和国家自然科学基金项目(批准号: 41276061、91751207)资助

摘要 根据2012和2015年开展的涵盖四季的黄海碳化学调查, 研究了水柱溶解氧和碳酸盐体系参数的分布、特征及其生物地球化学调控. 结果表明, 黄海表层以下的冷水团持续积累群落呼吸产生的CO_2, 造成夏、秋季调查区域1/3面积上的底层海水文石型碳酸钙饱和度(Ω_{arag})达不到1.5, 对钙化生物的生存与发育构成严重威胁. 按照21世纪中叶大气CO_2增量的预测值同步提高黄海底层海水的CO_2逸度, 计算得出2050年前后黄海夏、秋季底层水Ω_{arag}不足1.5的区域将比现在扩大55%(夏季)和33%(秋季), 届时黄海将有50%左右的海底面积在夏、秋季被Ω_{arag}不足1.5的季节性酸化水体所覆盖, 甚至开始出现Ω_{arag}低于1.0的底层海水, 相应的总氢离子标度pH为7.85上下(夏季)和7.80上下(秋季). 本研究再次说明, 黄海冷水团区域可能是中国近海最先遭受海洋酸化潜在负面影响危害的海区之一.

关键词 碳酸钙饱和度, 海水酸化, 黄海

1 引言

工业革命以来, 海洋蓄积了人类排放CO_2总量的41%(Ciais等, 2013), 引起海表pH平均下降0.12(Caldeira和Wickett, 2003; Doney等, 2009)、上层海洋对大气CO_2的化学缓冲能力减弱30%(Sabine等, 2004; Zhai和Zhao, 2016)等重大变化. 所谓的海洋酸化不仅涉及pH下降, 还引起海水碳酸钙($CaCO_3$)饱和度下降(Feely等, 2012), 预计到21世纪中叶, 海洋酸化将会对中、高纬度的贝类和翼足类(很多经济鱼类赖以为食的一种软体动物)等钙化生物构成严重威胁(Orr等, 2005). 此外, 海洋酸化还会加剧有毒酚类物质在食物链中的蓄积(Jin P等, 2015), 从而影响到那些表面上看来对酸化不敏感的生物物种.

相较于开阔大洋, 近海生态系统可能更容易受海洋酸化负面作用的影响. 在高生产力的近海水域中, 藻类或其他生源颗粒沉降之后在表层以下的水体里矿化分解, 大量消耗溶解氧; 而生源颗粒矿化分解往往伴随着大量酸性气体CO_2的释放, 造成近海的酸化程度超过开阔大洋的情况:

$$C_{106}H_{263}O_{110}N_{16}P+18HCO_3^-+138O_2 \rightarrow 124CO_2+16NO_3^-+HPO_4^{2-}+140H_2O \quad (1)$$

这种在近海发生, 与富营养化相伴的酸化现象是局部的和季节性的(Borges和Gypens, 2010; Feely等, 2010; Melzner等, 2013), 与当前全球大气CO_2升高导

中文引用格式: 翟惟东. 2018. 黄海的季节性酸化现象及其调控. 中国科学: 地球科学, 48: 671–682, doi: 10.1360/N072017-00304
英文引用格式: Zhai W D. 2018. Exploring seasonal acidification in the Yellow Sea. Science China Earth Sciences, 61: 647–658, https://doi.org/10.1007/s11430-017-9151-4

© 2018 《中国科学》杂志社

致的总体的趋势性的“海洋酸化”问题并不相同(Duarte等, 2013), 然而, 这种近海酸化可在两三个月时间内迅速发展(翟惟东等, 2012; Zhai等, 2014), 其在数月内的环境效应相当于大洋表层未来50~150年的酸化进程, 从而对水生生物产生较大的环境胁迫, 易酿成灾害事件. 值得关注的是, 这种季节性海水酸化必然会与响应大气CO_2升高的海洋酸化叠加起来, 共同作用, 甚至因为高CO_2条件下海水对pH的化学缓冲容量下降, 而使得这两种酸化现象的负面效应相互强化(Cai等, 2011).

对于近海酸化, 一般采用文石饱和度(Ω_{arag})~1.5作为对贝类等钙化生物构成严重威胁的临界指标(Gruber等, 2012; Ekstrom等, 2015; Waldbusser等, 2015). Ω_{arag}是海水中钙质生物形成文石型$CaCO_3$骨骼或外壳的化学势, 其定义为, 海水中钙离子浓度和碳酸根离子浓度的乘积与文石型$CaCO_3$表观溶度积的比值(Mucci, 1983). 在化学上, Ω_{arag}>1表示文石型$CaCO_3$矿物在海水中是稳定的, 而Ω_{arag}<1则表示文石型$CaCO_3$矿物在海水中不能稳定, 将发生$CaCO_3$溶解. 海洋环境中的实际情况远比上述化学定义要复杂, 中、低纬度海水环境中一些珊瑚的钙质骨骼在Ω_{arag}还有2~3.5时就会发生溶解(Yamamoto等, 2012).

在中国近海, 已有数据显示黄海的群落代谢活动显著, 夏、秋季在冷水团区域出现显著的季节性酸化现象(国家海洋局, 2013; Zhai等, 2014; Xu等, 2016). 也有研究表明, 棘皮动物对东黄海大型底栖生物多样性的贡献率正呈下降趋势, 可能跟海水酸化有关(Jin S F等, 2015). 此外, 近年来中国正逐渐开展远海养殖方面的探索, 其中黄海冷水团也是开发利用的方向之一(如http://www.xumurc.com/main/ShowNews_43285.html). 本文在已有研究的基础上进一步整合季节性调查资料, 旨在揭示黄海特别是南黄海季节性酸化现象的总体面貌及其特征和主要驱动过程, 加深对黄海这一重要海域环境状况及其自然变异的理解, 从而为科学制订黄海冷水团的开发和利用方案提供部分依据.

2 材料与方法

黄海总面积约为37×10^{4}km^2, 自然地区分为北黄海和南黄海两个部分(图1). 北黄海处于山东半岛和辽东半岛之间, 东邻朝鲜, 西接渤海, 面积约7×10^{4}km^2, 平均水深38m; 南黄海与东海相邻, 二者以长江口与韩国济州岛连线为界, 面积约30×10^{4}km^2, 平均水深44m, 最深处在韩国一侧, 可达103m. 黄海的气候主要受控于东亚季风, 每年12月至次年3月处于冬季, 强劲的东北季风引发自北向南的沿岸流, 此时黄海中部则被补偿流性质的黄海暖流所控制(图1b); 而黄海夏季的水文特征则主要表现为冬季冷却过程残余下来的低温水

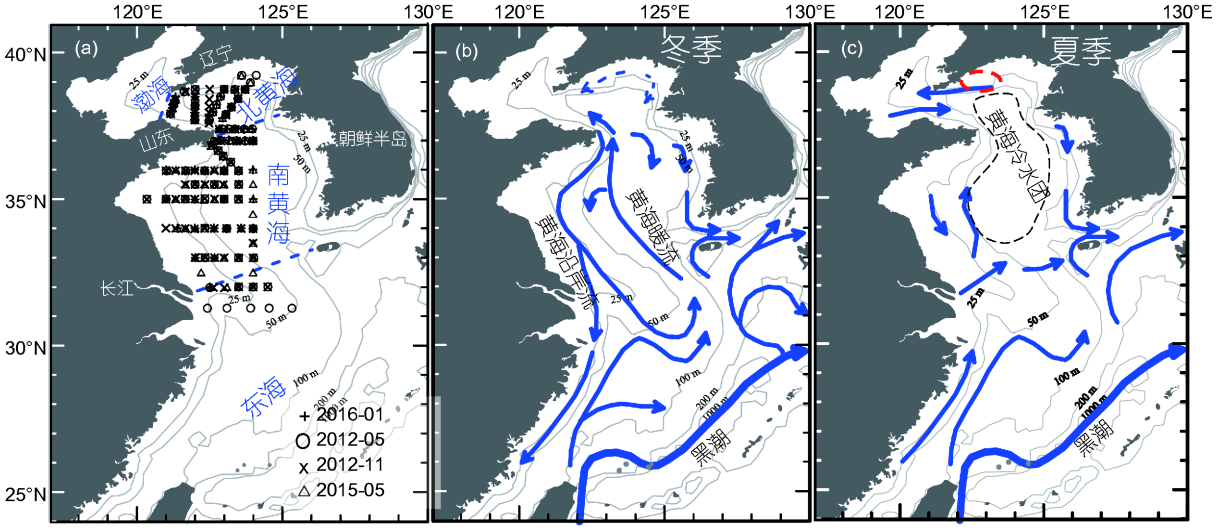


图 1　研究区域、调查站位(a)和冬季(b)、夏季(c)的环流形势

灰色细线表示25、50、100、200和1000m等深线. 蓝色虚线示意渤海、北黄海、南黄海以及东海之间的分界线. 冬季的黄海暖流和沿岸流参阅臧家业等(2001), 夏季冷水团区域参阅Chen(2009). 红色虚线椭圆显示辽宁东南海水养殖海域(Zhai等, 2014)

(8~11℃)被表层15~25m厚的暖水所覆盖，形成深厚而稳定的次表层冷水团现象(图1c). 黄海受大气干湿沉降营养物质的滋养(Zhang, 1994; Shi等, 2012; Tan和Wang, 2014), 春季(4月)经常发生浮游植物旺发的情况(He等, 2013; Tan和Wang, 2014), 这为夏、秋季海表层以下发生耗氧和季节性酸化现象提供了充足的生源颗粒(Zhai等, 2014; Xu等, 2016).

分别于2012年5月和11月、2015年8月和2016年1月，参加国家自然科学基金委员会渤、黄海共享航次(东方红2号船)，在黄海47~75站调查水柱各层的温度、盐度、溶解氧和碳酸盐体系参数(表1)，涵盖冬、春、夏、秋4个季节. 每次季节性调查都涵盖北黄海和南黄海，调查涉及的水域面积占黄海总面积的50%左右(图1a).

调查过程中的水温和盐度采用提前校准过的美国海鸟公司出品SBE911+型直读式温盐深剖面仪(CTD)现场获取; 测定现场温度和盐度的同时, 利用与CTD捆绑在一起的12~24个容积为12L的翻盖式采水器，采集2~4个深度的水样，分别测试溶解氧(DO)、溶解无机碳(DIC)和总碱度(TAlk)，其中表层水样控制在距海表2~3m，底层水样控制在距离海底2~3m. DO水样的分取、固定和滴定都按照经典的Winkler流程，并加入0.01%的NaN_3以排除水中亚硝酸盐的干扰. 溶解氧饱和度通过实测DO除以大气平衡DO来计算得出，而大气平衡DO则通过文献公式(Benson和Krause, 1984), 以水温、盐度以及现场大气压来计算得出. 为了在一定程度上定量水体的净代谢过程，本文还通过大气平衡DO与实测DO的差减计算出表观耗氧量(AOU)，如果忽略海-气交换及水体混合的效应，则AOU>0表示群落呼吸起主导作用，而AOU<0则表示发生净的群落生产过程.

DIC、TAlk水样都不过滤，分别盛装在60mL螺口硼硅酸盐玻璃瓶(DIC)和140mL螺口高密聚乙烯瓶中，立即加入50μL饱和$HgCl_2$, 并密封起来, 在荫凉处室温下保存, 带回实验室分析. 水样测定前都预先在实验室静置, 使悬浮颗粒物充分沉淀, 然后取上清液分析. 其中DIC水样用磷酸酸化, 随后在N_2的吹扫下将CO_2通入非分散红外光度仪通过峰面积定量，而TAlk则在25℃下通过Gran滴定法来测定. 测定过程中定期检测美国A. G. Dickson实验室提供的标准参考物质，控制分析精度在±2μmol kg^{-1}的水平(Zhai等, 2014).

水体的总氢离子标度pH(pH_T，为氢离子浓度与硫酸氢根离子浓度之和的负对数)、CO_2逸度(fCO_2)和Ω_{arag}都通过DIC、TAlk、水温和盐度, 利用碳酸盐体系互算软件(Lewis和Wallace, 1998; Pelletier等, 2015)计算得到. 为了进一步检验数据质量，还计算出水样的NBS标度pH, 将其与同样标度的现场实测pH数据做比较, 绝大多数比较结果都相互吻合(Zhai等, 2014), 说明实测数据和计算结果都是可靠的.

3　结果

3.1　数据概况

黄海的水温冬季最低，平均只有(7.0±2.8)℃(表1), 有些沿岸站位的水温只有0.87~3.0℃(图2a). 春季平均水温为(9.5±2.9)℃，略高于冬季，最低水温为3.9℃(图2b). 到了夏季, 海表水温可高达22.8~29.6℃(图2c), 表层以下的水温则大都维持在春季的水平，只有6.6~11.8℃(图2c). 夏季平均水温达到(18.9±6.8)℃，为全年最高；秋季平均水温为(15.2±3.5)℃，则比夏季有所降低，但显著高于冬、春两季(表1). 黄海的平均盐度从冬季的(32.2±0.4)和春季的(32.0±0.9)略微降低至夏季的(31.5±0.9)和秋季的(31.4±0.8)(表1). 图3显示, 黄海冬、春季的高盐度区域基本与黄海暖流影响范围(图1b)相一致，而夏、秋季的底层低温水则反映出黄海冷水团(图1c)的典型特征. 该冷水团的盐度往往超

表 1　航次概况以及航次水温、盐度、总碱度(TAlk)、溶解无机碳(DIC)、CO_2逸度(fCO_2)的平均值±标准偏差[a)]

季节	调查时间	采样站点	水温(℃)	盐度	TAlk (μmol kg^{-1})	DIC (μmol kg^{-1})	fCO_2 (μatm)
冬季	2016-01-15~2016-01-28	47	(7.0±2.8) (*n*=153)	(32.2±0.4) (*n*=153)	(2308±25) (*n*=153)	(2144±30) (*n*=153)	(375±57) (*n*=153)
春季	2012-05-02~2012-05-15*	65	(9.5±2.9) (*n*=211)	(32.0±0.9) (*n*=211)	(2278±23) (*n*=209)	(2094±43) (*n*=208)	(358±57) (*n*=206)
夏季	2015-08-17~2015-08-31	57	(18.9±6.8) (*n*=204)	(31.5±0.9) (*n*=204)	(2279±30) (*n*=204)	(2086±89) (*n*=204)	(521±126) (*n*=204)
秋季	2012-11-02~2012-11-16**	75	(15.2±3.5) (*n*=213)	(31.4±0.8) (*n*=213)	(2253±25) (*n*=213)	(2075±57) (*n*=212)	(470±104) (*n*=212)

a) *, 该航次部分数据发表于Zhai等(2014); **, 该航次部分数据发表于国家海洋局(2013)和Xu等(2016)

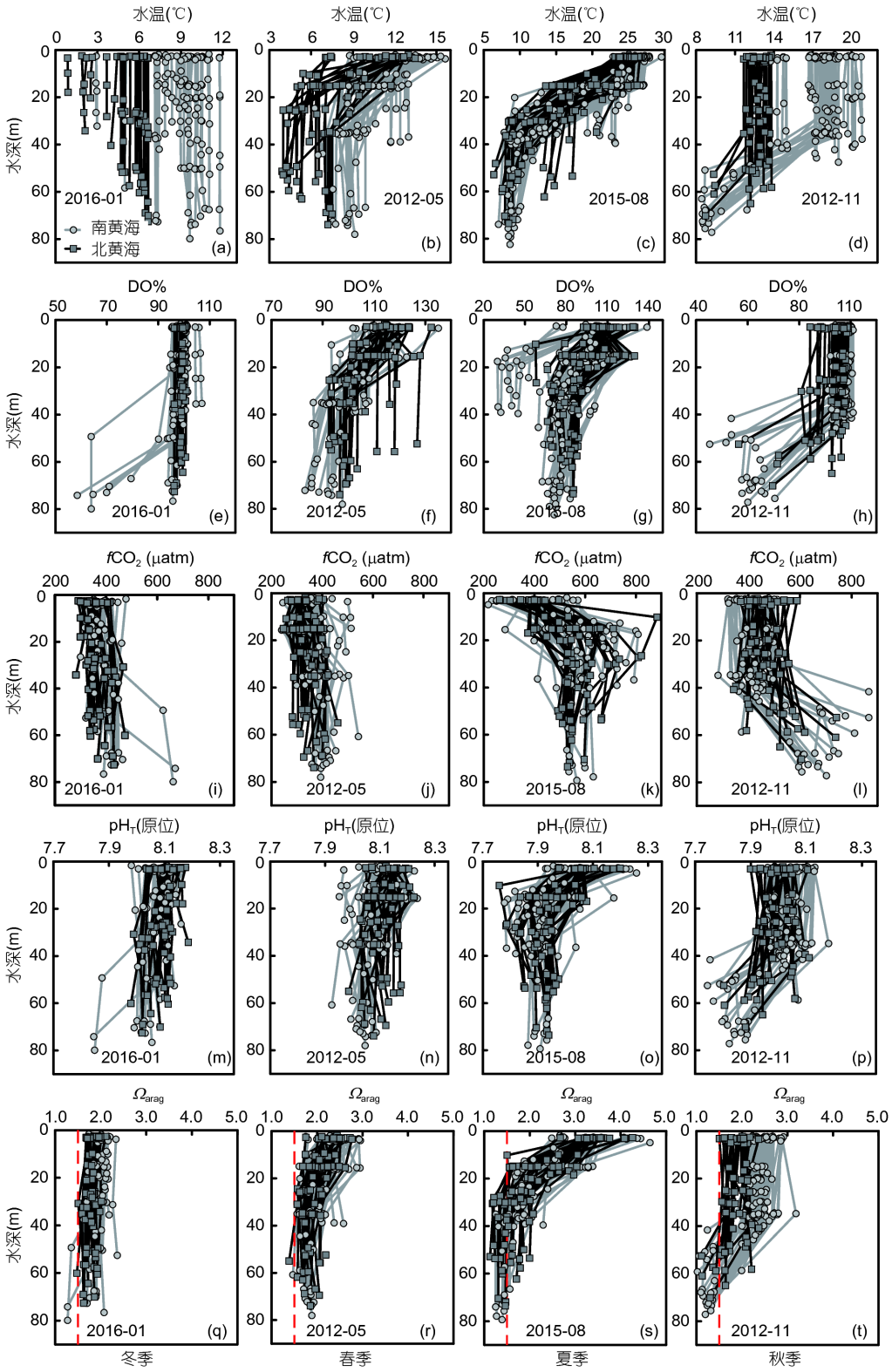


图 2 冬、春、夏、秋四季水温((a)~(d))、溶解氧饱和度((e)~(h))、CO_2逸度((i)~(l))、pH((m)~(p))和文石饱和度((q)~(t))的垂直分布

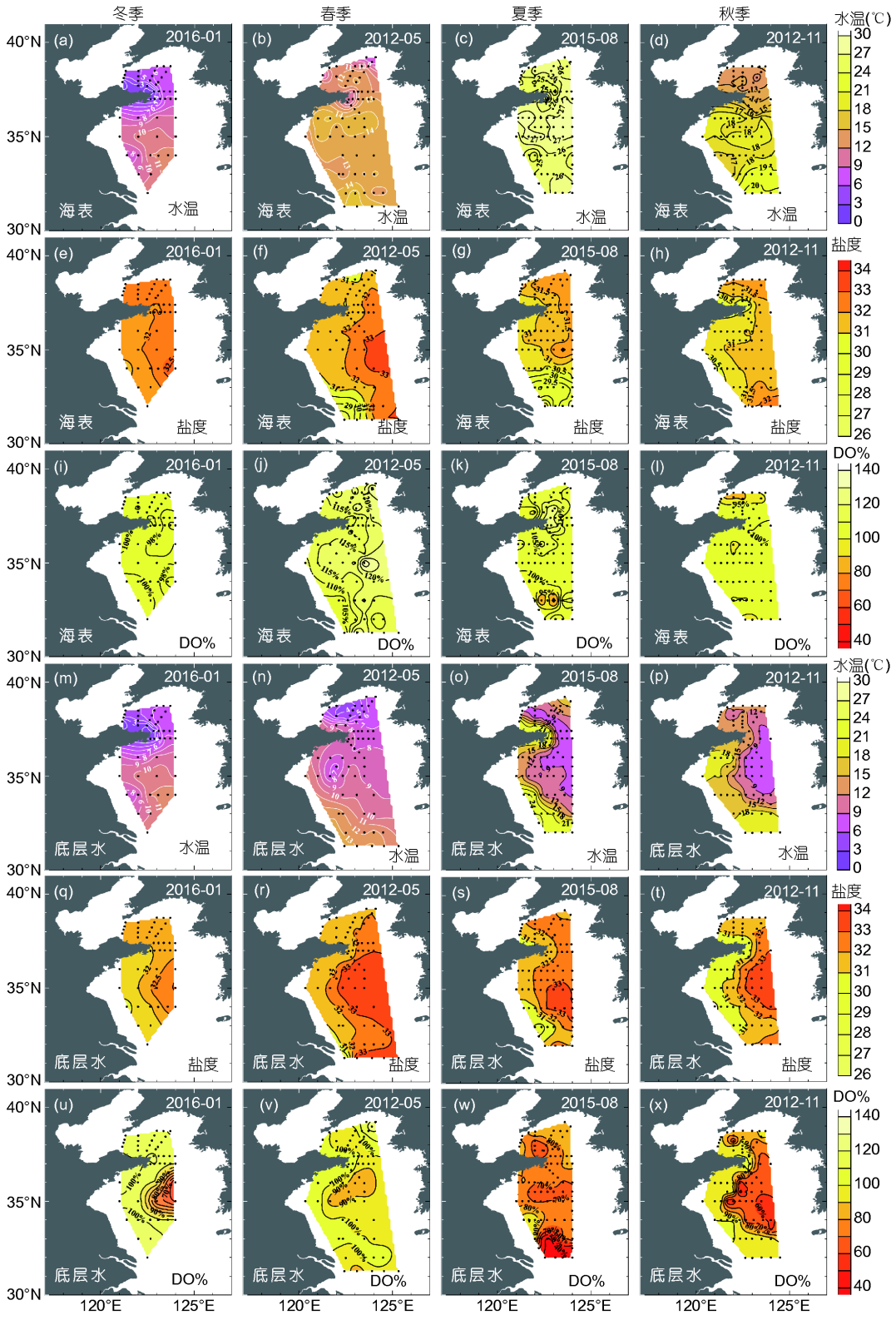


图 3　冬、春、夏、秋四季水温、盐度和溶解氧饱和度的表、底层分布

过32(图3), 这与科学界对黄海冷水团形成于冬季黄海暖流水冷却之后保留到夏、秋季的一般认识是一致的.

与黄海冷水团密切相关的是夏、秋季显著的水体层化现象(图2c和d), 后者使得黄海群落呼吸产生的AOU和游离CO_2可以积累起来. 图2和3显示, 冬、春季黄海大部分站位的DO都在100%饱和上下, 只有南黄海中部少数站位的底层水DO饱和度在冬季仍低达58~79%, 而fCO_2大都分布在300~430μatm范围, 与大气平衡的CO_2分压水平(~390μatm)接近. 夏、秋季的黄海则是很多站位的水柱DO显著低于大气平衡水平(图2和3). 除了夏季南黄海靠近长江口的局部底层DO低达30~52%以外, 黄海主体海域夏、秋季的底层DO分布在60~88%(夏季)和45~98%(秋季). 相应地, 黄海夏、秋季的底层水fCO_2大都分布在480~860μatm(图4), 显著高于与大气平衡的CO_2分压水平.

3.2 黄海的碳酸盐体系特征和冷水团的季节性酸化现象

表1显示, 黄海冬、春、夏三季TAlk的航次平均值和标准偏差都与之前在北黄海研究得出的TAlk特征值(2290±25)μmol kg^{-1}(Zhai等, 2014)比较接近, 只有秋季航次的TAlk数据(2253±25)μmol kg^{-1}显著偏低. 航次汇总的DIC数据呈现出夏、秋季标准偏差高于冬、春季的局面, 相应的航次平均fCO_2也是夏、秋季显著高于冬、春季, 显示出冷水团在夏、秋季蓄积DIC的过程主导着黄海碳酸盐体系的季节变化.

图4显示, 与夏、秋季黄海冷水团区域底层较高fCO_2相对应的水体pH和Ω_{arag}都比较低. 很多调查站位的底层水pH_T从冬、春季的7.98~8.19变化至夏季的7.79~7.98和秋季的7.74~7.94(图2m~p), 而底层水Ω_{arag}则从冬、春季大多数站位的1.57~2.19降至夏季的1.13~2.00和秋季的1.02~2.21(图2q~t). 需要指出的是, 黄海夏、秋季底层水Ω_{arag}低于1.5的范围分别达到6.5和6.7万km^2(图4w~x), 占所调查面积的35.5%(夏季)和32.6%(秋季), 非常显著.

4 讨论

4.1 黄海冷水团季节性酸化现象的主要调控过程

TAlk是一个准保守的参量, 其与盐度的关系(图5)显示, 很多不太显著的潜在端元共同影响着黄海碳酸盐体系. 而DIC则直接受控于群落代谢过程, 初级生产过程可移除DIC, 而群落呼吸作用则造成DIC积累. 图5和6显示, 夏、秋季低温高盐的黄海冷水团水体DIC明显高于其春季测值, 相应地, 冷水团水体的耗氧量也显著高于春季(图6c和d), 而Ω_{arag}则正相反(图6e和f). 尽管TAlk的变异因素必然也会影响到Ω_{arag}, 然而, 图7显示, 黄海的Ω_{arag}显著地受控于DIC, 表现为DIC较高海域的Ω_{arag}总体低于DIC较低海域的Ω_{arag}数值.

本课题组通过碳酸盐体系互算软件计算得出Ω_{arag}与DIC的理论关系(将盐度设定为32、总碱度设定为2290μmol kg^{-1}), 从而将Ω_{arag}的主要变化基本表现为DIC这个单一因子的一次函数(图7a和b), 而黄海夏、秋季的温度变化(8~25℃)对Ω_{arag}与DIC的关系只有不太显著的影响(图7c).

为了探讨黄海夏、秋季引起高fCO_2、低Ω_{arag}的DIC来源, 本课题组利用实测温度、盐度和TAlk, 计算出与大气CO_2相平衡(fCO_2为390μatm)的DIC^{equ}, 将实测DIC与DIC^{equ}差减, 得出超过大气平衡的DIC(Excess-DIC). 图8显示, ExcessDIC与AOU之间的关系在很大程度上符合传统的Redfield关系, 这表明群落呼吸对黄海冷水团季节性累计DIC起到主导作用. 之前的研究表明, 北黄海冷水团的净耗氧作用速率大致为1μmol O_2 kg^{-1} d^{-1}(Zhai等, 2014), 按照这一速率, 最多需要150d(=5个月), 就可形成图8所示的150μmol O_2 kg^{-1}左右的秋季最高AOU, 进而导致图4所示的秋季底层水低Ω_{arag}现象, 这与黄海冷水团在每年5月基本形成, 一直维持到11月的基本事实相吻合. 需要注意的是, 本研究夏季航次数据中有些测站的AOU在8月份就已高达100~150μmol O_2 kg^{-1}, 这些测站都分布在受长江冲淡水影响的南黄海南部(图3w), 根据前人的研究报道, 那里的水柱耗氧作用速率是比较高的(Chen等, 2006). 如果剔除那些受长江冲淡水影响的站位, 则本研究夏季航次期间黄海主体的最高AOU只有100μmol O_2 kg^{-1}左右(图6e和f), 以1μmol O_2 kg^{-1} d^{-1}的净耗氧作用速率估算, 则只需要3个月左右的时间即可达到, 这恰与5月黄海冷水团形成和8月航次观测之间的时间跨度一致. 此外, 图8还显示, 北黄海夏季很多数据点偏离Redfield关系, 这可能说明, CO_2海-气交换与大气复氧之间的不均衡性, 以及碳酸钙沉淀等其他生物地球化学过程也起到一定作用(Zhai等, 2014), 需要进一步探讨.

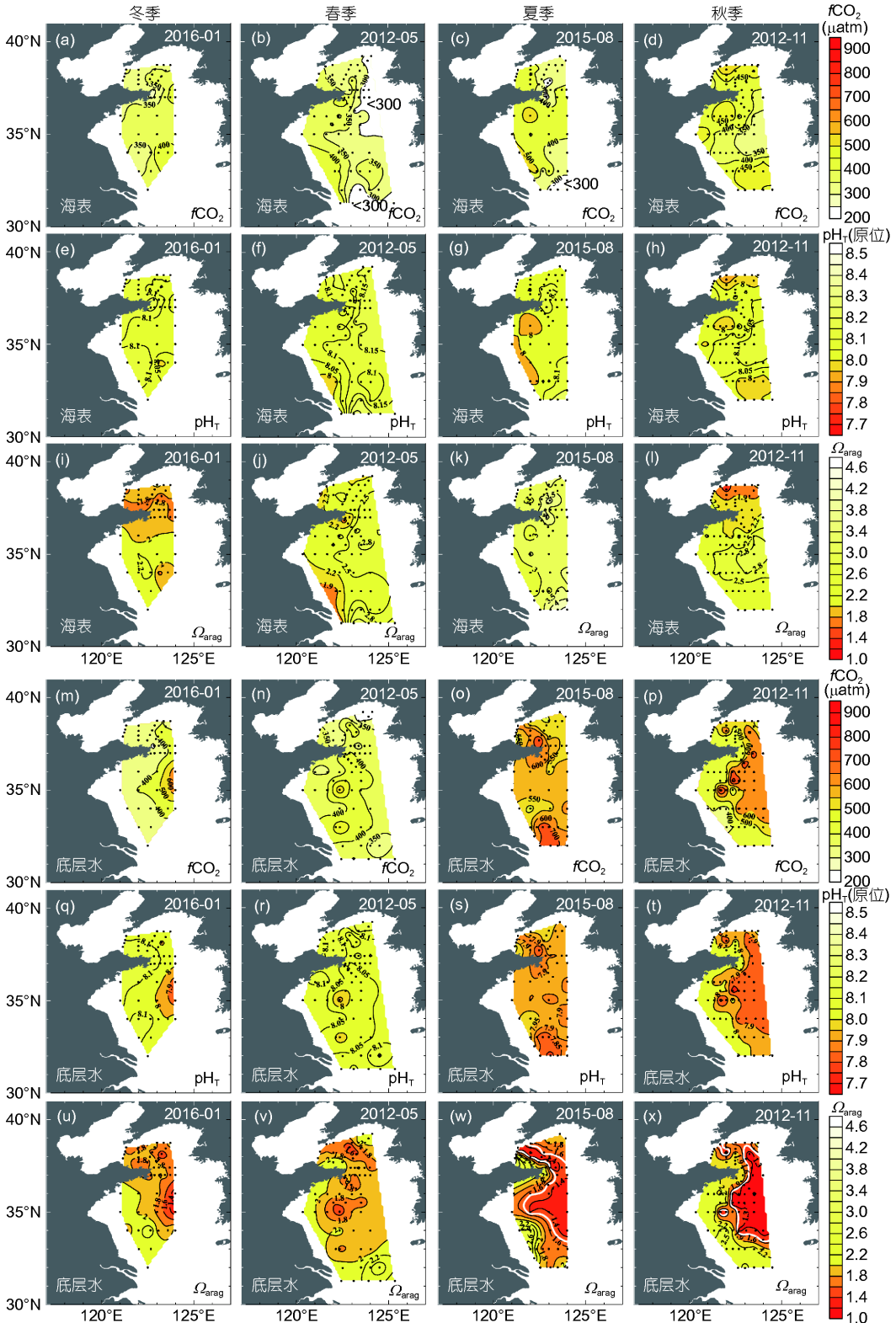


图 4　冬、春、夏、秋四季CO_2逸度(fCO_2)、pH和文石饱和度(Ω_{arag})的表、底层分布

(w)和(x)中的白色粗线显示Ω_{arag}=1.5的等值线

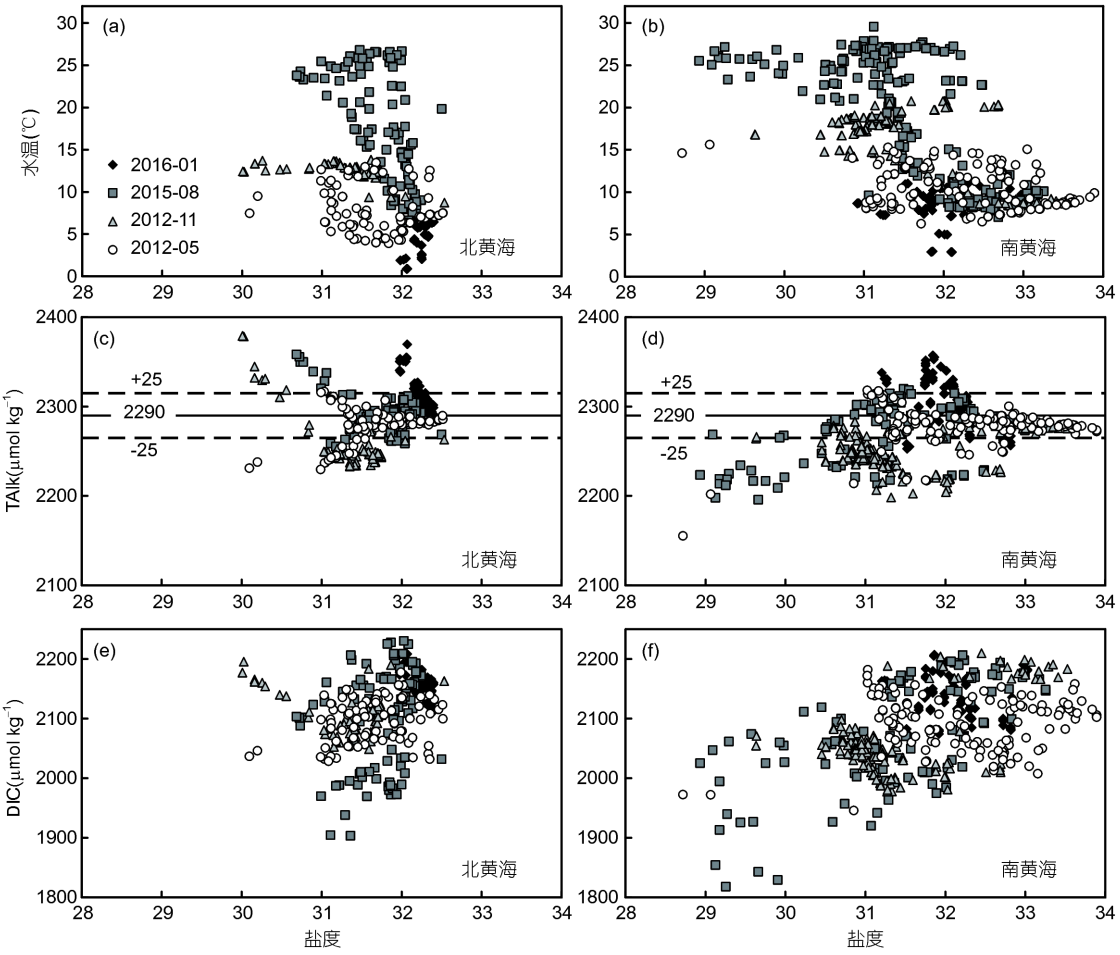


图 5　北黄海和南黄海水温、总碱度(TAlk)、溶解无机碳(DIC)与盐度的关系

北黄海TAlk的典型值(2290±25)μmol kg^{-1}, 引自Zhai等(2014)

4.2　黄海碳酸盐体系对未来30年大气CO_2升高的可能响应

多数气候变化模式预测2050年前后的大气CO_2浓度将达到492~541μmol mol^{-1}(Gruber等, 2012), 比现在的大气CO_2水平(~400μmol mol^{-1})高100μmol mol^{-1}左右. 图2表明, 黄海全水柱的碳酸盐体系可在每年冬季到春季的一段时间里与大气CO_2再平衡, 因而全球大气CO_2升高的趋势可在一年左右的时间尺度上充分影响到黄海的碳酸盐体系, 造成冬季黄海DIC逐年升高. 而图7表明, 在盐度和TAlk基本保持现有水平的条件下, 包括群落呼吸以及大气CO_2侵入在内的任何过程, 只要增加黄海DIC, 就都会导致该海域的Ω_{arag}下降, 并且海水Ω_{arag}水平大致可以通过DIC的数值预测出来. 当黄海冷水团的DIC超过2170μmol kg^{-1}, 则该水体的Ω_{arag}将达到对贝类等钙化生物构成严重威胁的阈值(~1.5). 这一DIC数值在冷水团温度条件(8~11℃)下对应于fCO_2为510~580μatm, 而在夏、秋季的黄海深层水中经常可以观测到fCO_2超过580μatm的现象(图2和4).

如果未来几十年中黄海的环境条件不发生根本改变, 特别是当下的盐度和碱度的分布格局仍能基本保持, 并且夏、秋季的冷水团和水体层化等水文现象依然像现在这样每年发生的话, 则群落呼吸作用释放的CO_2将与大气CO_2侵入造成的DIC增量叠加起来, 共同控制黄海夏、秋季的Ω_{arag}. 按照21世纪中叶大气CO_2增量的预测值同步提高黄海底层海水的CO_2逸度, 预计2050年前后黄海夏、秋季底层水fCO_2超过580μatm, 而Ω_{arag}不足1.5的区域将大幅扩大, 届时本研究调查区

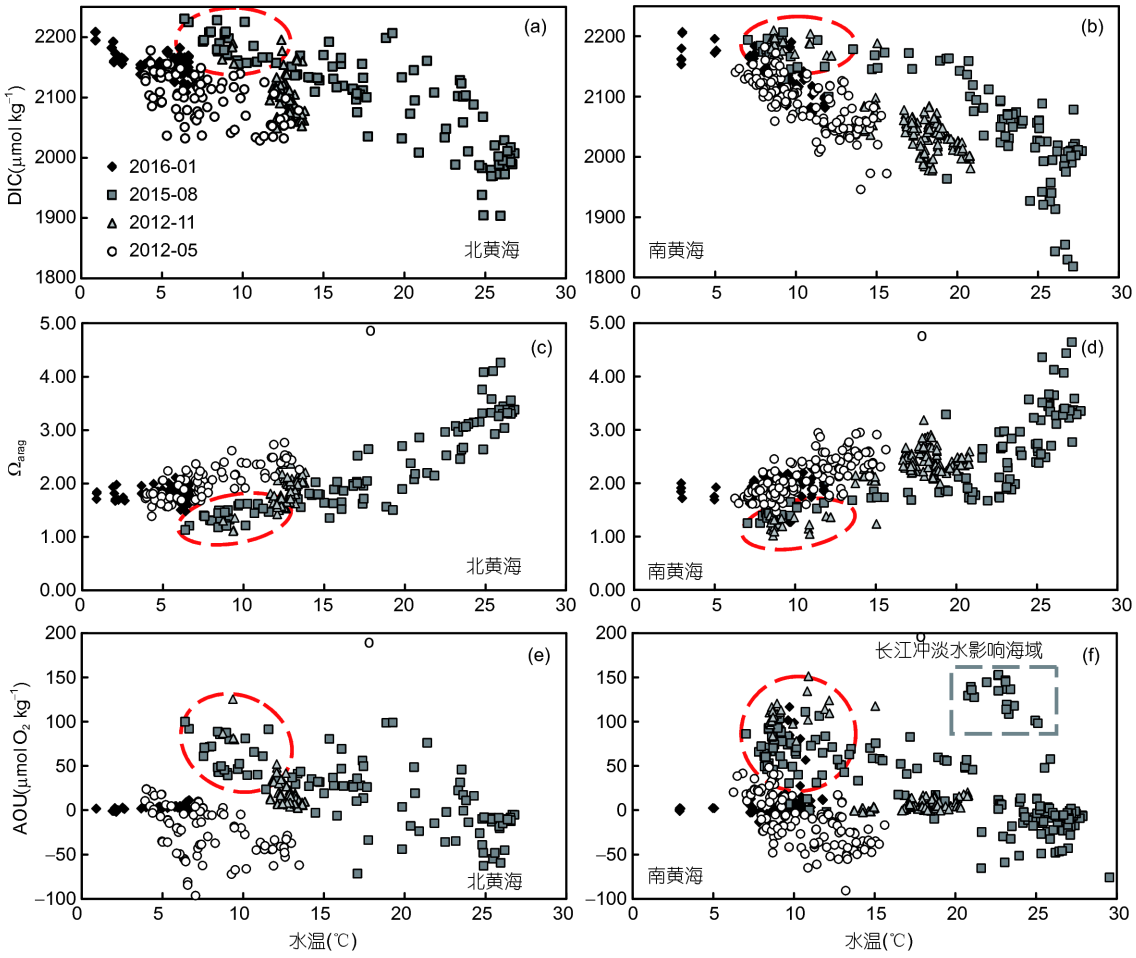


图 6　**北黄海和南黄海溶解无机碳(DIC)、文石饱和度(Ω_{arag})、表观耗氧量(AOU)与水温的关系**

虚线椭圆指示夏、秋季冷水团的数据. 虚线方框指示长江冲淡水影响区域的数据

域可能50%左右的底栖生物群落将在夏、秋季被Ω_{arag}不足1.5的季节性酸化水体所覆盖，甚至开始出现Ω_{arag}低于1.0的底层水，相应的pH_T为7.85上下(夏季)和7.80上下(秋季).

需要指出的是，黄海冷水团化学环境未来30年变化的潜在影响因素很多，除了直接响应大气CO_2升高以外，黄海微型生物群落可能会因富营养化和海洋酸化而发生改变，进而影响到群落呼吸，导致实际情况偏离上述简单预测的情境. 无论如何，本研究再次说明，有些海域遭受海洋酸化问题严重影响的时间点可能不在21世纪末，而在21世纪中叶或更早(Orr等, 2005; Gruber等, 2012). 黄海冷水团正是此类需要格外关注的酸化敏感海域之一. 因此，需要定期监测，以便及时把握黄海水化学环境的发展动态. 此外，真光层的初级生产过程会消耗一部分从大气侵入的CO_2，因而在黄海的表层水体，暖季不大容易出现大范围的Ω_{arag}低值区，只有在冬季，由于水温较低，生物活动较弱，黄海水体可沿着图7c的8℃线响应大气CO_2升高，形成大范围的较低Ω_{arag}水体.

4.3　黄海低Ω_{arag}现象的潜在影响

实验室研究表明，即使是短时间暴露于酸化海水中，贝类的很多生理活动也会受到强烈的干扰(Liu和He, 2012; 徐雪梅等, 2013). 甚至棘皮动物也对海洋酸化敏感，实验研究表明，海水pH降低会导致刺参的生长速率、能量消耗和排便速率线性降低(Yuan等, 2016)，并对海参幼苗的特定成长阶段产生负面影响(Yuan等, 2015). 需要指出的是，近海的水动力环境十

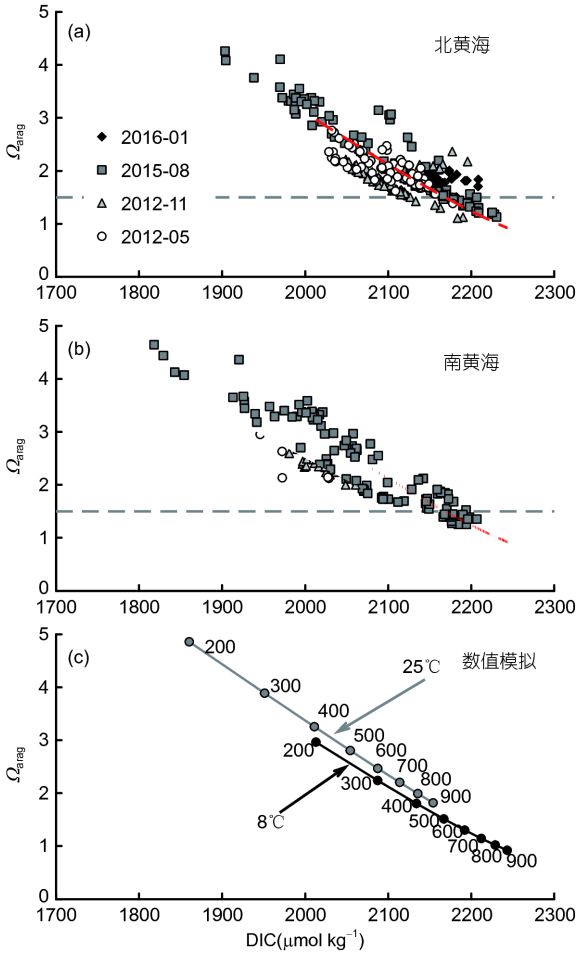


图 7　黄海文石饱和度(Ω_{arag})与溶解无机碳(DIC)含量之间的关系

(a)和(b)中的红色虚线对应于(c)中水温8℃条件下通过碳酸盐体系互算软件计算得出的Ω_{arag}与DIC理论关系，灰色虚线(Ω_{arag}=1.5)显示酸化海水对贝类等钙化生物造成较大环境胁迫的危急水平(Gruber等, 2012; Ekstrom等, 2015; Waldbusser等, 2015). (c)的数值计算设定为盐度32、总碱度2290μmol kg^{-1}，水体CO_2逸度从200μatm变化到900μatm，水温采用8和25℃，分别对应于夏季黄海冷水团和表层水的典型温度(图2c)

分复杂，有时酸化的冷水团海水会在潮流或风海流等因素的驱动下脉冲式影响特定的贝类栖息地，从而造成难以预料的严重损失. 这对于辽宁东南海域那些依赖北黄海冷水环境的海水养殖业实体(图1c)而言，可能是个需要高度重视的环境风险.

在酸化加剧的自然环境中，贝类生物可能被迫向小型化的方向发展(Garilli等, 2015). 事实上, 最近在渤海已经报道“个体较大、生命周期较长的双壳类、虾蟹类逐步被个体更小、生命周期更短的干扰耐受种代

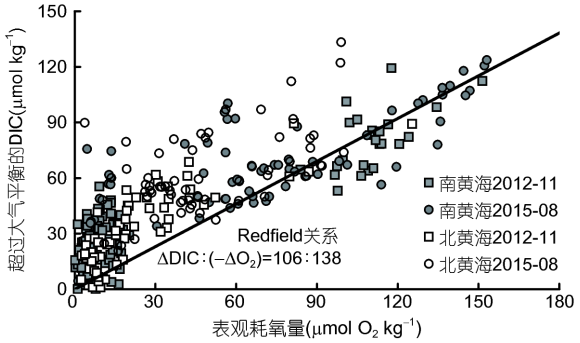


图 8　黄海夏、秋季次表层或底层水体中超出大气平衡溶解无机碳与表观耗氧量之间的关系

替”的现象(蔡文倩等, 2013; 刘晓收等, 2014). 另有研究表明，棘皮动物对东黄海大型底栖生物多样性的贡献率呈下降趋势，可能跟海水酸化有关(Jin S F等, 2015). 尽管这些现象与区域性海水碳化学的关系还有待求证, 然而, 如果海水酸化的进程持续发展, 则无疑将严重影响黄海底栖生物群落的结构与功能，甚至可能降低相关海产品的品质和可利用性.

5　总结与展望

黄海冷水团区域的群落呼吸作用产生大量CO_2，这些生源CO_2在夏、秋季水文条件下无法排放，就地积累造成显著的季节性酸化现象. 当前，黄海调查区域有1/3左右已经出现夏、秋季底层海水酸化程度严重威胁钙化生物(Ω_{arag}<1.5)的现象，该季节性酸化海水的pH_T为7.90左右. 如果2050年前后大气CO_2升高至500μmol mol^{-1}左右，而黄海的水文条件和群落呼吸速率并不发生大幅改变的话，则黄海50%左右的底栖生物群落(主要是冷水团区域)都将在夏、秋季被Ω_{arag}不足1.5的季节性酸化水体覆盖，甚至开始出现Ω_{arag}低于1.0的底层水，相应的pH_T为7.85上下(夏季)和7.80上下(秋季). 这种环境胁迫将如何影响底栖生态系统的结构与功能，以及近海生物地球化学将如何响应，值得进一步深入研究.

致谢　国家自然科学基金委员会历年的渤黄海海洋学综合科学考察航次，以及王厚杰教授和东方红2号船全体船员给本研究提供大力支持；水样测定用到国家海洋环境监测中心和近海海洋环境科学国家重点实验室(厦门大学)的仪器和实验条件；郑楠、刘鹏飞和李茹协助获取海

水水样的碳酸盐体系数据; 在此一并致谢.

参考文献

蔡文倩, 孟伟, 刘录三, 朱延忠, 周娟. 2013. 渤海湾大型底栖动物群落优势种长期变化研究. 环境科学学报, 33: 2332–2340

国家海洋局. 2013. 2012年中国海洋环境状况公报. http://www.mlr.gov.cn/zwgk/tjxx/201311/t20131128_1294239.htm

刘晓收, 范颖, 史书杰, 华尔, 张志南. 2014. 渤海大型底栖动物种类组成与群落结构研究. 海洋学报, 36: 53–66

徐雪梅, 翟惟东, 吴金浩. 2013. 急性CO_2酸化对菲律宾蛤仔钙壳和呼吸作用的影响. 海洋学报, 35: 112–120

臧家业, 汤毓祥, 邹娥梅, Lie H J. 2001. 黄海环流的分析. 科学通报, 46(增刊): 7–15

翟惟东, 赵化德, 郑楠, 许懿. 2012. 2011年夏季渤海西北部、北部近岸海域的底层耗氧与酸化. 科学通报, 57: 753–758

Benson B B, Krause Jr. D. 1984. The concentration and isotopic fractionation of oxygen dissolved in freshwater and seawater in equilibrium with the atmosphere1. Limnol Oceanogr, 29: 620–632

Borges A V, Gypens N. 2010. Carbonate chemistry in the coastal zone responds more strongly to eutrophication than ocean acidification. Limnol Oceanogr, 55: 346–353

Cai W J, Hu X P, Huang W J, Murrell M C, Lehrter J C, Lohrenz S E, Chou W C, Zhai W D, Hollibaugh J T, Wang Y C, Zhao P S, Guo X H, Gundersen K, Dai M H, Gong G C. 2011. Acidification of subsurface coastal waters enhanced by eutrophication. Nat Geosci, 4: 766–770

Caldeira K, Wickett M E. 2003. Anthropogenic carbon and ocean pH. Nature, 425: 365–365

Chen C C, Chiang K P, Gong G C, Shiah F K, Tseng C M, Liu K K. 2006. Importance of planktonic community respiration on the carbon balance of the East China Sea in summer. Glob Biogeochem Cycle, 20: GB4001

Chen C T A. 2009. Chemical and physical fronts in the Bohai, Yellow and East China seas. J Mar Syst, 78: 394–410

Ciais P, Sabine C, Bala G, Bopp L, Brovkin V, Canadell J, Chhabra A, DeFries R, Galloway J, Heimann M, Jones C, Le Quéré C, Myneni R B, Piao S, Thornton P. 2013. Carbon and other biogeochemical cycles. In: Stocker T F, Qin D, Plattner G K, Tignor M, Allen S K, Boschung J, Nauels A, Xia Y, Bex V, Midgley P M, eds. Climate Change 2013. The Physical Science Basis, Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge: Cambridge University Press. 465–570

Doney S C, Fabry V J, Feely R A, Kleypas J A. 2009. Ocean acidification: The other CO_2 problem. Annu Rev Mar Sci, 1: 169–192

Duarte C M, Hendriks I E, Moore T S, Olsen Y S, Steckbauer A, Ramajo L, Carstensen J, Trotter J A, McCulloch M. 2013. Is ocean acidification an open ocean syndrome? Understanding anthropogenic impacts on seawater pH. Estuar Coast, 36: 221–236

Ekstrom J A, Suatoni L, Cooley S R, Pendleton L H, Waldbusser G G, Cinner J E, Ritter J, Langdon C, van Hooidonk R, Gledhill D, Wellman K, Beck M W, Brander L M, Rittschof D, Doherty C, Edwards P E T, Portela R. 2015. Vulnerability and adaptation of US shellfisheries to ocean acidification. Nat Clim Change, 5: 207–214

Feely R A, Alin S R, Newton J, Sabine C L, Warner M, Devol A, Krembs C, Maloy C. 2010. The combined effects of ocean acidification, mixing, and respiration on pH and carbonate saturation in an urbanized estuary. Estuar Coast Shelf Sci, 88: 442–449

Feely R A, Sabine C L, Byrne R H, Millero F J, Dickson A G, Wanninkhof R, Murata A, Miller L A, Greeley D. 2012. Decadal changes in the aragonite and calcite saturation state of the Pacific Ocean. Glob Biogeochem Cycle, 26: GB3001

Garilli V, Rodolfo-Metalpa R, Scuderi D, Brusca L, Parrinello D, Rastrick S P S, Foggo A, Twitchett R J, Hall-Spencer J M, Milazzo M. 2015. Physiological advantages of dwarfing in surviving extinctions in high-CO_2 oceans. Nat Clim Change, 5: 678–682

Gruber N, Hauri C, Lachkar Z, Loher D, Frölicher T L, Plattner G K. 2012. Rapid progression of ocean acidification in the California current system. Science, 337: 220–223

He X, Bai Y, Pan D, Chen C T A, Cheng Q, Wang D, Gong F. 2013. Satellite views of the seasonal and interannual variability of phytoplankton blooms in the eastern China seas over the past 14 yr (1998–2011). Biogeosciences, 10: 4721–4739

Jin P, Wang T F, Liu N N, Dupont S, Beardall J, Boyd P W, Riebesell U, Gao K S. 2015. Ocean acidification increases the accumulation of toxic phenolic compounds across trophic levels. Nat Commun, 6: 8714

Jin S F, Wang Y L, Xia J J, Xiao N, Zhang J L, Xiong Z. 2015. Decline in the species richness contribution of Echinodermata to the macrobenthos in the shelf seas of China. Phys Chem Earth, 87–88: 43–49

Lewis E, Wallace D W R. 1998. Program developed for CO_2 system calculations, ORNL/CDIAC-105, Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, US Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee

Liu W G, He M X. 2012. Effects of ocean acidification on the metabolic rates of three species of bivalve from southern coast of China. Chin J Ocean Limnol, 30: 206–211

Melzner F, Thomsen J, Koeve W, Oschlies A, Gutowska M A, Bange H

W, Hansen H P, Körtzinger A. 2013. Future ocean acidification will be amplified by hypoxia in coastal habitats. Mar Biol, 160: 1875–1888

Mucci A. 1983. The solubility of calcite and aragonite in seawater at various salinities, temperatures, and one atmosphere total pressure. Am J Sci, 283: 780–799

Orr J C, Fabry V J, Aumont O, Bopp L, Doney S C, Feely R A, Gnanadesikan A, Gruber N, Ishida A, Joos F, Key R M, Lindsay K, Maier-Reimer E, Matear R, Monfray P, Mouchet A, Najjar R G, Plattner G K, Rodgers K B, Sabine C L, Sarmiento J L, Schlitzer R, Slater R D, Totterdell I J, Weirig M F, Yamanaka Y, Yool A. 2005. Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms. Nature, 437: 681–686

Pelletier G J, Lewis E, Wallace D W R. 2015. CO2SYS.XLS: A calculator for the CO_2 system in seawater for Microsoft Excel/VBA (Version 24). Washington State Department of Ecology, Olympia, Washington. http://www.ecy.wa.gov/programs/eap/models.html

Sabine C L, Feely R A, Gruber N, Key R M, Lee K, Bullister J L, Wanninkhof R, Wong C S, Wallace D W R, Tilbrook B, Millero F J, Peng T H, Kozyr A, Ono T, Rios A F. 2004. The oceanic sink for anthropogenic CO_2. Science, 305: 367–371

Shi J H, Gao H W, Zhang J, Tan S C, Ren J L, Liu C G, Liu Y, Yao X. 2012. Examination of causative link between a spring bloom and dry/wet deposition of Asian dust in the Yellow Sea, China. J Geophys Res, 117: D17304

Tan S C, Wang H. 2014. The transport and deposition of dust and its impact on phytoplankton growth in the Yellow Sea. Atmos Environ, 99: 491–499

Waldbusser G G, Hales B, Langdon C J, Haley B A, Schrader P, Brunner E L, Gray M W, Miller C A, Gimenez I. 2015. Saturation-state sensitivity of marine bivalve larvae to ocean acidification. Nat Clim Change, 5: 273–280

Xu X M, Zang K P, Huo C, Zheng N, Zhao H D, Wang J Y, Sun B. 2016. Aragonite saturation state and dynamic mechanism in the southern Yellow Sea, China. Mar Pollut Bull, 109: 142–150

Yamamoto S, Kayanne H, Terai M, Watanabe A, Kato K, Negishi A, Nozaki K. 2012. Threshold of carbonate saturation state determined by CO_2 control experiment. Biogeosciences, 9: 1441–1450

Yuan X, Shao S, Dupont S, Meng L, Liu Y, Wang L. 2015. Impact of CO_2-driven acidification on the development of the sea cucumber *Apostichopus japonicus* (Selenka) (Echinodermata: Holothuroidea). Mar Pollut Bull, 95: 195–199

Yuan X, Shao S, Yang X, Yang D, Xu Q, Zong H, Liu S. 2016. Bioenergetic trade-offs in the sea cucumber *Apostichopus japonicus* (Echinodermata: Holothuroidea) in response to CO_2-driven ocean acidification. Environ Sci Pollut Res, 23: 8453–8461

Zhai W D, Zhao H D. 2016. Quantifying air-sea re-equilibration-implied ocean surface CO_2 accumulation against recent atmospheric CO_2 rise. J Oceanogr, 72: 651–659

Zhai W D, Zheng N, Huo C, Xu Y, Zhao H D, Li Y W, Zang K P, Wang J Y, Xu X M. 2014. Subsurface pH and carbonate saturation state of aragonite on the Chinese side of the North Yellow Sea: Seasonal variations and controls. Biogeosciences, 11: 1103–1123

Zhang J. 1994. Atmospheric wet deposition of nutrient elements: Correlation with harmful biological blooms in Northwest Pacific coastal zones. Ambio, 23: 464–468

(责任编委: 余克服)