

冉祥滨,车宏,孙涛,等. 渤海颗粒有机碳与生物硅的分布及来源[J]. 海洋学报, 2014, 36(10): 12—24, doi:10.3969/j.issn.0253-4193.2014.10.002

Ran Xiangbin, Che Hong, Sun Tao, et al. Distributions and sources of particle organic carbon and biogenic silica in the Bohai Sea[J]. Acta Oceanologica Sinica(in Chinese), 2014, 36(10): 12—24, doi:10.3969/j.issn.0253-4193.2014.10.002

# 渤海颗粒有机碳与生物硅的分布及来源

冉祥滨<sup>1</sup>, 车宏<sup>1,2</sup>, 孙涛<sup>1</sup>, 马永星<sup>3</sup>, 刘森<sup>1</sup>, 臧家业<sup>1</sup>

(1. 国家海洋局第一海洋研究所 海洋生态研究中心, 山东 青岛 266061; 2. 中国海洋大学 化学化工学院, 山东 青岛 266100; 3. 青岛大学 化学化工学院, 山东 青岛 266062)

**摘要:** 海洋碳、硅循环及其相关联的生物地球化学过程是全球环境变化的热点问题,也是海洋科学关心的重要领域。利用2012年5月和11月份对渤海海域的调查结果,对该海域颗粒有机碳和生物硅的分布特征及来源进行了讨论。主要结论为:渤海有机碳以溶解有机碳为主,具有春季高和秋季低的特征;由陆地来源和海洋自生的有机碳组成,且以海洋来源的有机碳为主。渤海生物硅分布具有明显的梯度特征,河流输入同样对其含量的影响较为突出。渤海沉积物中生物硅含量较高,明显高于中国东部陆架海。渤海表层沉积物中生物硅主要是海源的,依次由浮游藻类、植硅体和海绵骨针所构成,其中浮游藻类占62.9%,陆源植硅体占31.1%。渤海沉积物发现了来自于草本植物的植硅体,这说明了陆地产生的植硅体对海洋生物硅的贡献。

**关键词:** 渤海; 颗粒有机碳; 生物硅

**中图分类号:** P343.5; P714.4

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4193(2014)10-0012-13

## 1 引言

全球碳循环是国际地圈-生物圈计划(International Geosphere-Biosphere Programme, IGBP)的核心问题之一。海洋碳循环及其相关联的硅生物地球化学过程是全球环境变化的热点问题,也是海洋科学关心的重要领域<sup>[1-2]</sup>。河流影响下的边缘海又是陆源有机碳和生物硅在海洋中的主要储库,是有机碳和生物硅埋藏、转化的主要场所,在全球碳与硅的生物地球化学循环中起着重要作用<sup>[2-3]</sup>。海水中有有机碳与生物的生命活动、初级生产力密切相关,是海洋碳固化与迁移的主要形式;海洋中的生物硅又主要来源于硅藻、放射虫和海绵骨针等,特别是硅藻控制了全球海洋40%以上的初级生产力<sup>[1]</sup>。在宏观上,水体中颗

粒有机碳和生物硅的分布、含量与上层水体初级生产密切相关<sup>[1-2]</sup>;在微观上,硅藻体内硅与碳在分子或细胞水平上的相互作用还很大程度上影响了二者的埋藏和重新释放等过程<sup>[4]</sup>。

相比于河流生物硅的含量而言,海洋中生物硅的含量普遍较低,且不同海区差异较大<sup>[3,5]</sup>。不过,海洋面积巨大,约占地球表面积的2/3,全球海洋中生物硅的总量可达 $240 \times 10^{12}$  mol/a,其与陆地植物产生的生物硅的总和相当<sup>[6]</sup>。由此可见,海洋中生物硅在硅循环中起着非常重要的作用。再者,海洋中以硅藻为主的硅循环又是全球变化科学中“生物泵”作用(即通过生物学过程对大气中温室气体的清除)的重要内容<sup>[4,7-8]</sup>。因此,硅循环也是碳循环中重要的一环<sup>[1,4]</sup>;研究海洋中的生物硅,有助于揭示硅循环的基

收稿日期:2013-10-10;修订日期:2014-06-23。

基金项目:国家自然科学基金(41106072);中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(2012G29)。

作者简介:冉祥滨(1980—),男,山东省夏津县人,博士,副研究员,主要从事海洋生物地球化学研究。E-mail:rxsb@fio.org.cn

本规律,并可为碳循环及全球环境变化提供基础依据<sup>[4]</sup>。更为重要的是,陆架边缘海靠陆地最近,受人类影响最大,具有较高的碳<sup>[9]</sup>和硅<sup>[3,10]</sup>的输入量,这使其更值得关注和研究。自20世纪90年代,国外学者陆续开展了大量关于生物硅参与硅循环的研究<sup>[6,7,11-17]</sup>,其在近海硅循环中的重要作用也被逐渐揭示<sup>[18]</sup>。国内关于生物硅的研究开始于21世纪初<sup>[5,19-23]</sup>;研究也从最初的分析方法的研究<sup>[19,21]</sup>向生物硅含量与分布<sup>[24-27]</sup>及循环与收支<sup>[5,22-23]</sup>等方向拓展。不过,目前的研究缺少生物硅组成与来源方面的探索。在近海,尤其在明显受到陆地影响的水域,生物硅来源复杂,有必要对其组成进行分析和研究。更为关键的是,近30年来,渤海生态环境发生了比较显著的变化<sup>[28-29]</sup>,分析碳和硅各参数之间的相互关系,将有助于认识渤海环境的发展趋势,为渤海生态环境的保护与修复提供依据,并可为区域碳与硅的循环研究提供基础数据。

## 2 材料与方法

### 2.1 样品的采集

2012年春季(5月15—20日)和秋季(11月16—19日),搭载调查船“东方红2”号在渤海进行了海洋科学综合调查,调查范围覆盖渤海大部分区域,调查站位如图1所示。调查中,用CTD采水器(911 Plus)采集水样,同时获得水体温度、盐度等水文参数。所有站位均采集表层和底层水样。调查项目包括:总悬浮颗粒物(SPM)、生物硅(BSi)、溶解硅(DSi)、颗粒有机碳(POC)、溶解有机碳(DOC)和颗粒有机氮(PN)等。另外,在春季采用箱式采泥器采集了6个表层沉积物样品(图1),用于POC和BSi含量与组成的分析。

取一定体积水样用孔径 $0.45\ \mu\text{m}$ 聚醚砜滤膜收集(预先用1:1 000 HCl浸泡24 h,并以Milli-Q水洗至中性,烘箱内 $45\ ^\circ\text{C}$ 烘72 h称重),将膜放入膜盒, $-20\ ^\circ\text{C}$ 冷冻保存,用于测定水体悬浮颗粒物中SPM和BSi;滤液分装于聚乙烯样品瓶中(样品瓶预先在1:5 HCl中浸泡48 h以上,用Milli-Q水洗数遍,然后包上洁净的塑料袋,备用)中,加入氯仿1滴,常温保存,用于DSi的测定。另取一定体积水样用孔径 $0.70\ \mu\text{m}$  GF/F滤膜(预先用1:1 000 HCl浸泡24 h,并以Milli-Q水洗至中性, $450\ ^\circ\text{C}$ 马弗炉中灼烧6 h烘干称重)收集,将膜放入膜盒, $-20\ ^\circ\text{C}$ 冷冻保存,用于测定水体悬浮颗粒物中POC和PN,滤液用于测定

DOC。

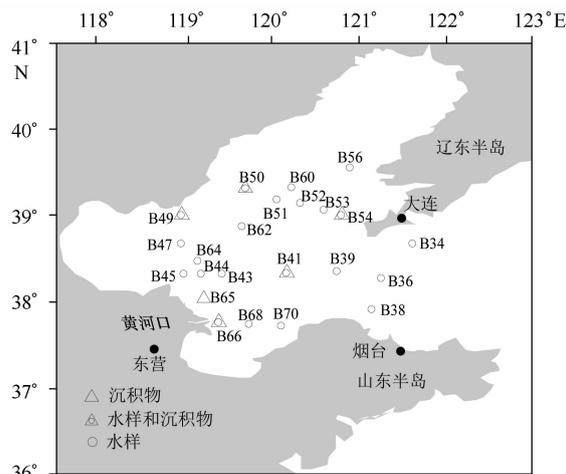


图1 渤海2012年春季和秋季调查站位

Fig. 1 Map of the sampling locations in the Bohai Sea in Spring and Autumn 2012

沉积物采样选择在春季

Sediments were collected in Spring

### 2.2 样品的分析

POC和PN采用元素分析仪测定(EURO公司, EA3000)。测定前,将滤膜置于烘箱内 $45\ ^\circ\text{C}$ 烘72 h称重,过滤前后膜质量的差值即为膜上颗粒物的质量。之后,用5%的盐酸洗掉无机态的碳与氮,再用Milli-Q水清洗掉滤膜上的残留的盐酸,烘干后称重( $45\ ^\circ\text{C}$ , 72 h),上机测试。水体颗粒物中BSi含量采用陈洪涛等<sup>[21]</sup>等改进的Ragueneau方法<sup>[30-31]</sup>测定方法测定。DOC利用总有机碳分析仪(日本岛津, TOC5000A),采用燃烧氧化—非分散性红外吸收法测定。DSi采用硅钼蓝法,利用营养盐自动分析仪(SEAL公司, QuAAtro)进行分析<sup>[23]</sup>。沉积物中BSi含量采用DeMaster<sup>[32]</sup>, Conley<sup>[33]</sup>和Sauer等<sup>[34]</sup>的方法测定。测定时取 $0.2\ \text{g}$ 风干研磨过筛后的沉积物样品,加入盐酸(1:1)处理沉积物样品,而后用蒸馏水将沉积物清洗干净,烘干,配置 $2\ \text{mol/L}$ 的碳酸钠溶液,对样品进行连续提取,碳酸钠溶液体积为 $40\ \text{mL}$ ,反应温度为 $85\ ^\circ\text{C}$ ,提取时间间隔为1 h,冷却后吸取 $125\ \mu\text{L}$ 反应溶液,将其稀释80倍,用硅钼蓝法测定硅的含量,连续提取5~8次,采用斜率反推计算BSi的含量。沉积物中BSi形态观测采用Kelly<sup>[35]</sup>和王永吉和吕厚远<sup>[36]</sup>的方法测定。风干采集回的样品,并对样品进行轻微的研磨,称取 $3\sim 5\ \text{g}$ 沉积物放入小烧杯中,加入一定体积的30%的双氧水去除沉

积物中的有机质部分,直至反应完全,然后加入盐酸(1:1)去除沉积物中的碳酸盐成分,直至反应完全,然后用蒸馏水清洗处理后的样品 3~5 次(2 000 r/min, 2 min),样品清洗干净后用比重为 2.35 g/cm<sup>3</sup> 左右的溴化锌重液提取植硅体(2 500 r/min, 10 min),后制片镜检。其中,DSi 的检出限为 0.030 μmol/L,相对标准偏差小于 0.3%<sup>[29]</sup>;颗粒物中 BSi 的分析不确定度为 0.25%,相对标准偏差小于 3%<sup>[15]</sup>;POC 和 PN 的分析相对标准偏差小于 10%<sup>[37]</sup>。

### 3 结果和讨论

#### 3.1 温、盐的分布特征

研究海域春秋两季表层水温均略高于底层;相对于春季而言,秋季水温变化幅度较小,总体均一。水温的分布见图 2。由图可知,春秋两季表、底层水温总体上具有东部低,西部高,西南高、东北低的特点

(图 2)。较高水温水域包括黄河口以东、莱州湾以北水域。较低水温区位于渤海海峡靠近辽东半岛附近。从观测来看,无论是春季还是秋季,渤海较低水温都是黄海低温水体直接影响的结果,而较高的水温均与滨岸陆地增温有关。

渤海春秋两季表层盐度均略低于底层;相对于春季而言,秋季盐度变化幅度较大。盐度的分布见图 3。由图可知,春秋两季表、底层盐度总体上具有东部高,西部低,西南低、东北高的特点(见图 3)。较低盐度水域包括黄河口以东、莱州湾以北水域。较高盐度区位于渤海海峡靠近辽东半岛附近。与温度类似,无论是春季还是秋季,渤海较高盐度都是高盐的北黄海水直接影响的结果,而较低的盐度区与黄河冲淡水的注入直接相关。从温度和盐度延伸的平面分布看,从表层到底层,秋季同一区域温度和盐度变化不大,混合相对均匀。

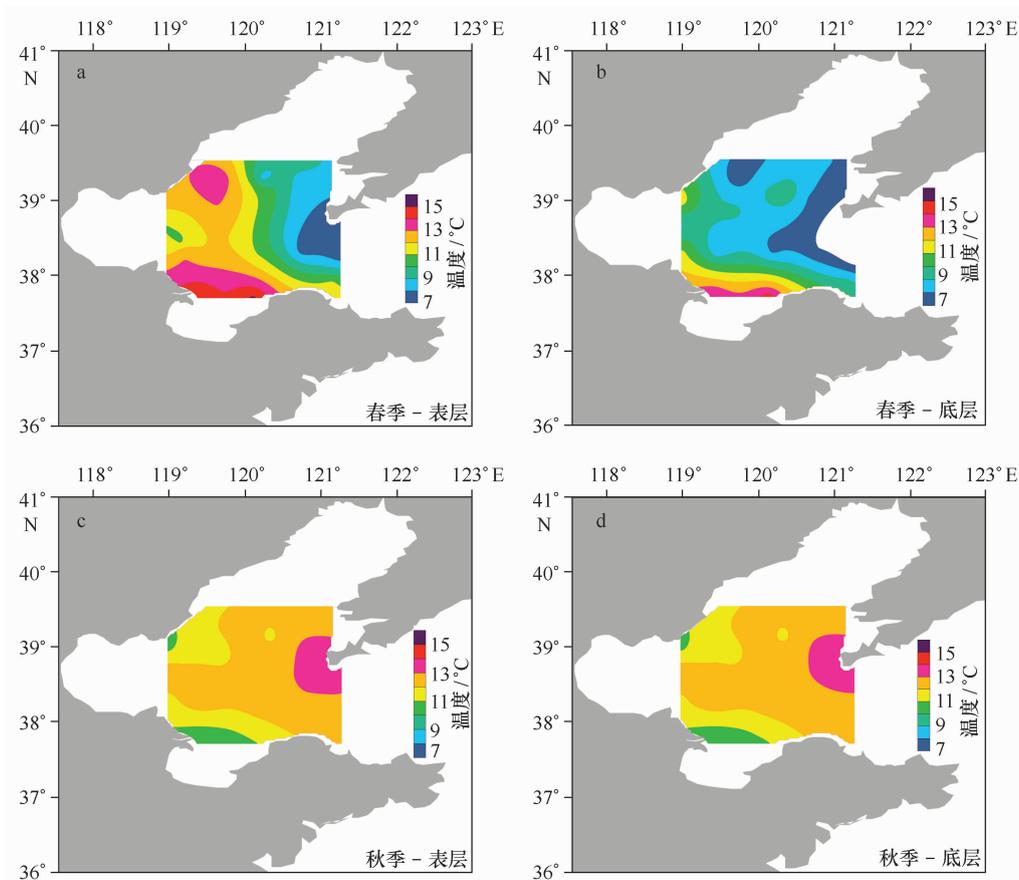


图 2 渤海 2012 年春和秋季温度的分布

Fig. 2 Distributions of temperature in the Bohai Sea in 2012

a 和 b 分别为春季表层和底层; c 和 d 分别为秋季表层和底层

a and b are surface and bottom layers in Spring, respectively; c and d are surface and bottom layers in Autumn, respectively

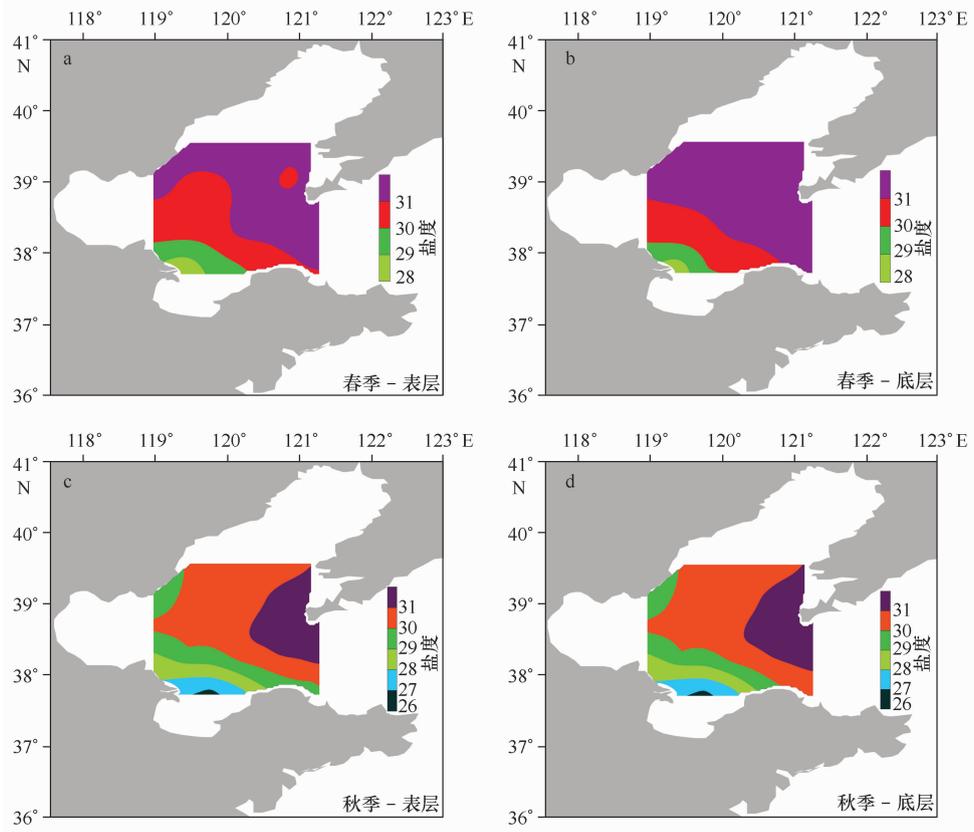


图 3 渤海 2012 年春和秋季盐度的分布

Fig. 3 Distributions of Salinity in the Bohai Sea in 2012

a 和 b 分别为春季表层和底层; c 和 d 分别为秋季表层和底层

a and b are surface and bottom layers in Spring, respectively; c and d are surface and bottom layers in Autumn, respectively

由温盐关系图(图 4)并结合温盐分布(见图 2 和图 3)可以大致看出,冲淡水、渤海中部水以及北黄海水共同对研究海域水文参数产生一定的影响。在春季,渤海中部水体盐度变化较小,但温度变化大,且面积较广;冲淡水的盐度和温度变化都较大,但区域面

积却很小。在秋季,渤海中部水位于图 4b 右上角,面积较春季有所降低;冲淡水的盐度和温度的变化进一步扩大,且控制面积也进一步扩展。调查水域盐度在秋季( $29.84 \pm 1.35$ )略低于春季( $30.70 \pm 0.76$ ),这也说明在秋季,即调查月份之前有大量的淡水输入到渤海。

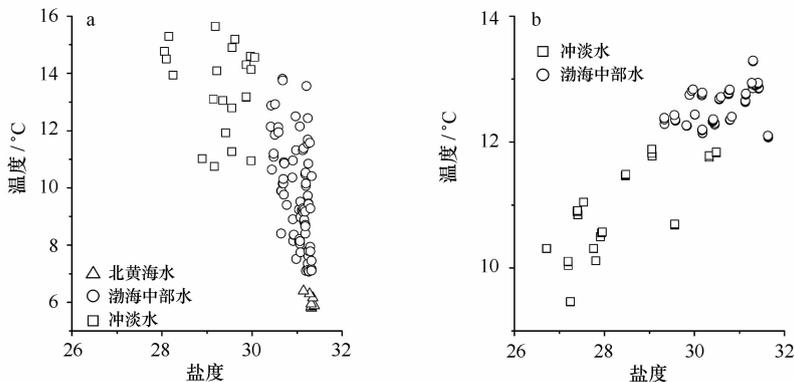


图 4 渤海 2012 年春季和秋季温度与盐度相关关系

Fig. 4 Relationships between temperature and salinity in the Bohai Sea in 2012

a. 春季, b. 秋季 a. Spring, b. Autumn

### 3.2 有机碳的分布特征

调查海域 POC 的统计结果见表 1。春季, 整个研究区 POC 的含量范围为  $90.4 \sim 740 \mu\text{g/L}$ , 平均浓度为  $410 \mu\text{g/L}$ 。表层和底层 POC 的含量变化范围都较大, 但二者之间的差异不显著 ( $p < 0.01$ )。表、底层高值区出现在黄河口及其以北水域, 随着离岸距离的增大, POC 向外海逐渐降低; 低值区出现在调查区域的北部以及渤海海峡, 并沿北黄海海水的扩展方向逐渐

升高(图 5)。由此可见, 相对于北黄海而言, 渤海水域 POC 的含量较高。秋季, 整个研究区 POC 的含量范围为  $9.31 \sim 140 \mu\text{g/L}$ , 平均浓度为  $55.6 \mu\text{g/L}$ 。在秋季, 表层和底层 POC 的含量变化范围也都较大, 且均明显低于春季 POC 的含量, 仅为后者的  $1/8$  左右; 与春季相同的是, 秋季表层和底层水体中 POC 的含量差异依然不大(表 1)。

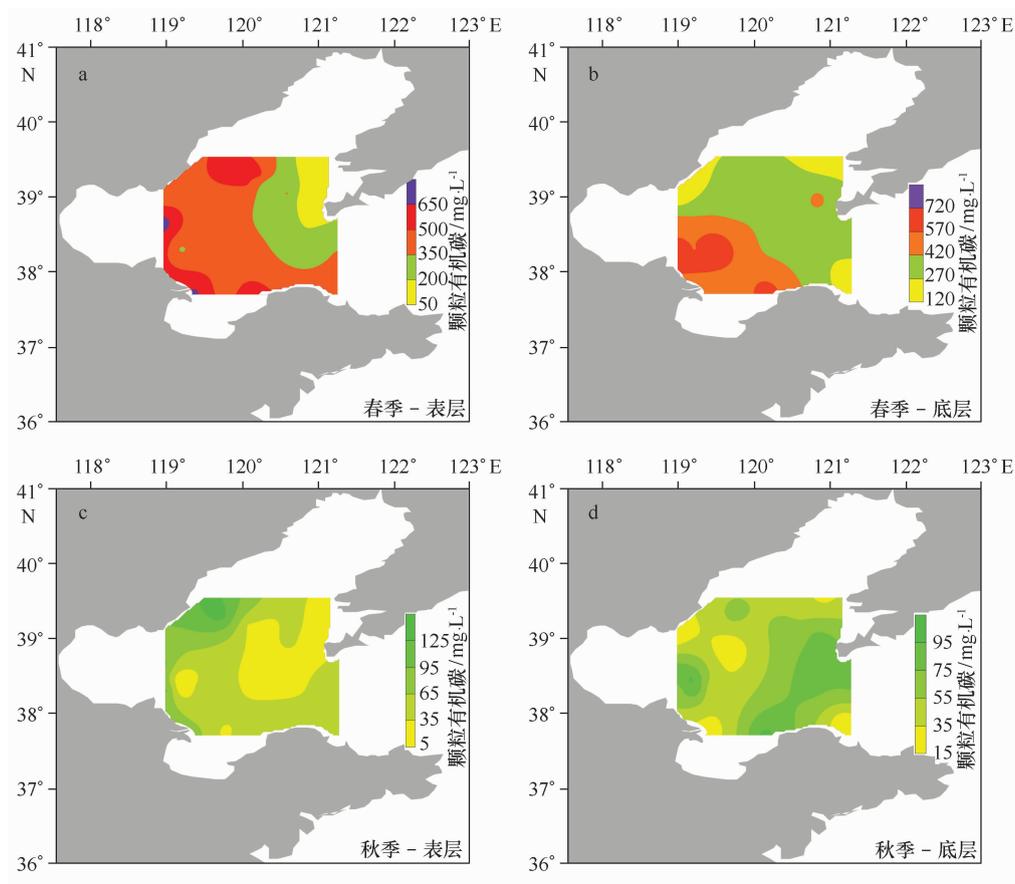


图 5 渤海 2012 年春季和秋季颗粒有机碳的分布图

Fig. 5 Distributions of particulate organic carbon in the Bohai Sea in 2012

a 和 b 分别为春季表层和底层; c 和 d 分别为秋季表层和底层

a and b are surface and bottom layers in Spring, respectively; c and d are surface and bottom layers in Autumn, respectively

表 1 渤海 2012 年春季和秋季颗粒有机碳、溶解有机碳和生物硅的均值和范围

Tab. 1 Average values and ranges of particulate organic carbon, dissolved organic carbon and biogenic silica in the Bohai Sea in the Spring and Autumn 2012

		颗粒有机碳/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$		溶解有机碳/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$		生物硅/ $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	
		春季	秋季	春季	秋季	春季	秋季
表 层	均值	$413 \pm 163$	$51.0 \pm 32.3$	$4\ 030 \pm 2\ 300$	$2\ 720 \pm 620$	$0.68 \pm 0.91$	$3.44 \pm 3.86$
	范围	$90.4 \sim 740$	$9.31 \sim 140$	$1\ 090 \sim 8\ 930$	$1\ 540 \sim 4\ 300$	$— \sim 2.76$	$0.23 \sim 16.4$

续表 1

		颗粒有机碳/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		溶解有机碳/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		生物硅/ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	
		春季	秋季	春季	秋季	春季	秋季
底层	均值	406 ± 159	58.4 ± 27.0	3 540 ± 1 550	2 470 ± 470	1.42 ± 1.47	3.77 ± 4.03
	范围	128 ~ 725	16.7 ~ 102	1 630 ~ 8 000	1 730 ~ 3 460	0.07 ~ 4.42	0.06 ~ 16.3
全层次	均值	410 ± 159	55.6 ± 29.6	3 840 ± 1 950	2 610 ± 560	1.10 ± 1.23	3.60 ± 3.88
	范围	90.4 ~ 740	9.31 ~ 140	1 090 ~ 8 930	1 540 ~ 4 300	— ~ 4.42	0.06 ~ 16.4

注:“—”表示未检出。

对比国内其他研究发现,春季 POC 的含量与渤海夏季的含量相一致<sup>[37]</sup>,处在白洁等<sup>[38]</sup> 1999 年同一海区数据范围之内。水体 POC 和 SPM 的对比分析还发现,两者有很好的空间一致性。对于渤海这样的内海,陆源黄土母质、人为污染和陆源有机质等在河口、海湾及近岸区域可能表现的更加突出<sup>[39]</sup>,而在渤海中部可能更大程度上受到叶绿素 *a* 含量的影响<sup>[38,40]</sup>。相比春季,黄河秋季水体颗粒物中较低的有机碳含量<sup>[39]</sup>以及可能较低的叶绿素 *a* 含量是造成其 POC 含量明显低于春季的主要因素。如图 6 所示,研究区域 POC 的含量与 SPM 浓度总体上呈正相关关系,说明 SPM 的浓度和来源是控制 POC 含量高低的一个重要因素;另外,表层 SPM 与 POC 的相关性高于底层,这种现象主要是由于 SPM 的来源不同造成

的;上层水体由于受到更多的生物活动因素而非无机颗粒物的影响,使得其 POC 含量相对较高,且 POC 与 SPM 的相关性显著于底层。进一步分析还发现,在春季当 SPM 的浓度较高时(大于 0.012 g/L),SPM 与 POC 的浓度之间相关性不显著;同样,在秋季,当 SPM 的浓度较高时(大于 0.025 g/L),SPM 与 POC 的浓度之间相关性也不显著。SPM 含量高的水域主要位于黄河口附近及其他近岸水域,陆源无机颗粒物的输入致使其水体 SPM 含量较高,但这部分颗粒物中 POC 含量相对较低,这便是导致 SPM 与 POC 相关性不显著的主要原因。结合表底层盐度分布图还可以看出,春秋季 POC 的高值主要位于盐度较低的水域,而低值主要位于盐度较高的区域;显然高值区域与河流输入有关,而低值区域则受河流影响较小。

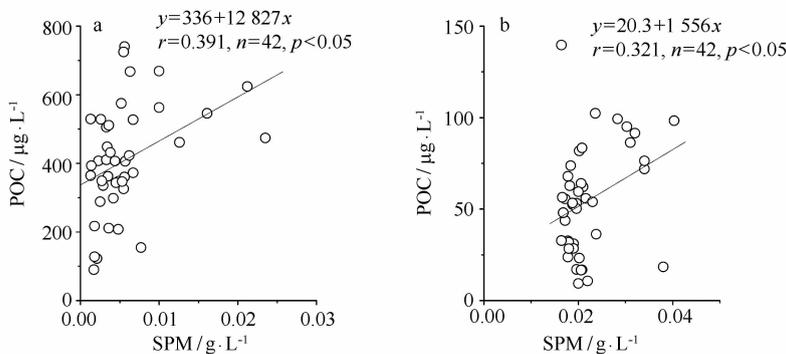


图 6 渤海 2012 年春秋季 POC 与 SPM 的相关关系

Fig. 6 Relationships between particulate organic carbon and suspended particulate materials in the Bohai Sea in 2012

a. 春季, b. 秋季

a. Spring, b. Autumn

春季,整个研究区 DOC 的浓度范围为 1 090 ~ 8 930  $\mu\text{g}/\text{L}$ ,平均浓度为 3 840  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。表层和底层 DOC 的含量变化范围都较大,且表层平均含量略高于底层。秋季 DOC 的含量范围为 1 540 ~ 4 300  $\mu\text{g}/\text{L}$ ,平均浓度为 2 610  $\mu\text{g}/\text{L}$ ,同样表层和底层 DOC

的含量变化范围都较大,均明显低于春季 DOC 的含量,且与李鸿妹等<sup>[41]</sup> 2010 年渤海秋季的数据极为接近。对比 POC 和 DOC 可知,二者具有相一致的季节变化规律,且它们之间存在显著的线性关系 ( $n=43$ ,  $p<0.05$ ),这说明二者具有相一致的来源和控制因

素。另外,DOC/POC 的均值在春季为 11.4 (2.25~35.9),在秋季为 70.0 (20.2~240),这表明海区有机碳以溶解态为主。

另外,渤海表层沉积物中 POC 的含量介于 1.11~5.94 mg/g 之间,平均值为 3.80 mg/g。对比水体中有机碳的分布可知,一般水体中有机碳含量高的水域,其沉积物中含量也较高。将水体中 POC 对 SPM 归一化,可知春季水体颗粒物中有机碳含量介于 20.1~399 mg/g 之间,平均值为 109 mg/g。由此可见,水体颗粒物中有机碳含量远高于沉积物中有机碳的含量,这表明颗粒物中有机碳在沉降过程中存在一定量的降解。

### 3.3 生物硅的分布特征

#### 3.3.1 水体颗粒物

调查海域 BSi 的统计结果见表 1。春季,整个研究区 BSi 的含量范围为未检出至 4.42  $\mu\text{mol/L}$ ,平均浓度为 1.10  $\mu\text{mol/L}$ 。表层和底层 BSi 的含量变化范

围都较大,且底层较高。表层在渤海湾口高,底层则是渤海湾和辽东湾交界处、渤海中部高,随着离岸距离的增大,BSi 向外海逐渐降低,低值区出现在调查区域的北部以及渤海海峡,并沿北黄海海水的扩展方向逐渐升高(图 7)。由此可见,相对于北黄海而言,渤海水域春季 BSi 的含量较高。秋季 BSi 的含量范围为 0.06~16.4  $\mu\text{mol/L}$ ,平均浓度为 3.60  $\mu\text{mol/L}$ 。相比与春季而言,秋季 BSi 的含量较高。分布特征表现为黄河口水域浓度较高,并梯度向渤海中部延伸,浓度低值主要位于山东半岛以北水域(图 7)。与 POC 相似的是,秋季 BSi 含量与盐度呈显著的负相关关系( $r=-0.404, n=43, p<0.05$ ),这也从一个侧面表明 BSi 存在一定量的陆源输入。中国东海水体中 BSi 大约为 0.21~9.19  $\mu\text{mol/L}$ ,表层水体 BSi 的平均含量为 1.3  $\mu\text{mol/L}$ <sup>[4]</sup>;与东海水体相比,渤海水体中 BSi 含量与之处于同一量级,表明 BSi 是近海水体中硅的重要组成部分。

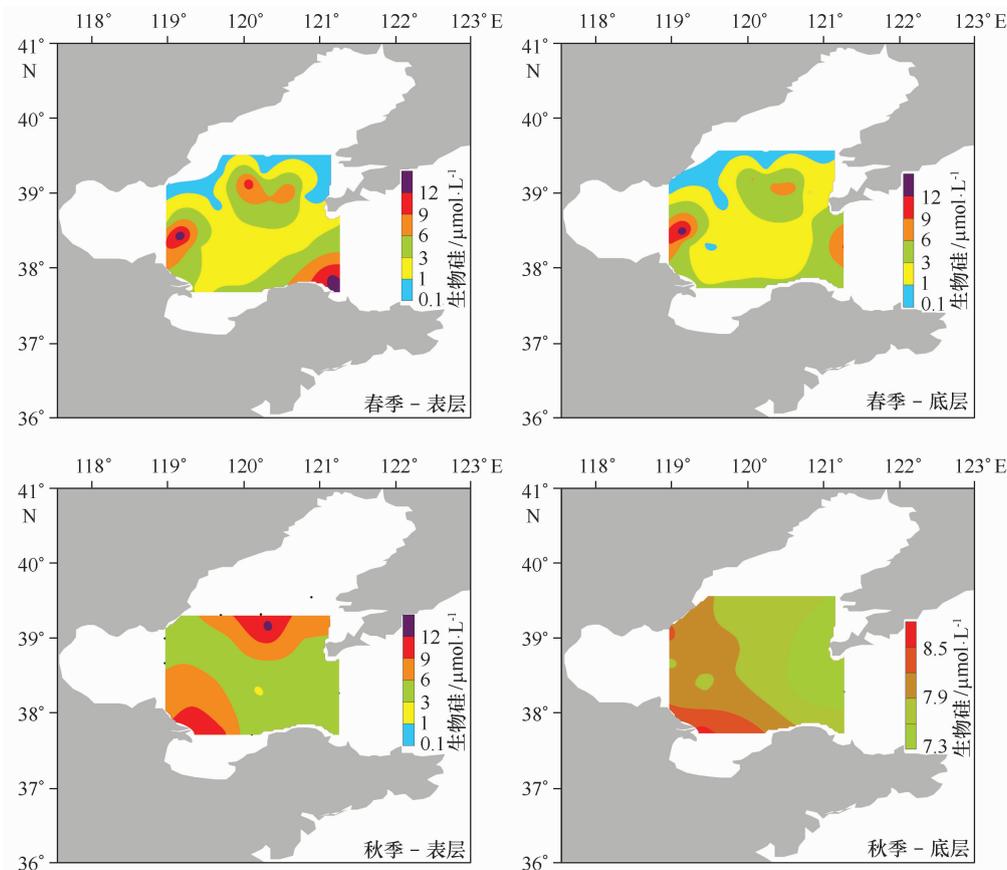


图 7 渤海 2012 年春季和秋季生物硅的分布图

Fig. 7 Distributions of biogenic silica in the Bohai Sea, 2012

a 和 b 分别为春季表层和底层; c 和 d 分别为秋季表层和底层

a and b are surface and bottom layers in Spring, respectively; c and d are surface and bottom layers in Autumn, respectively

总体来看,BSi的分布趋势与POC并不一致(见图5和图7),且秋季BSi与POC以及SPM之间不存在显著的线性相关关系(图8),这说明BSi来源复杂性。POC与BSi含量的摩尔比介于4.64~2160之间,平均值为

330,这从一定程度上表明POC和BSi的再生情况有所不同,同时也表明BSi和POC来源的复杂性。另外,无论是春季还是秋季,BSi与DSi之间均无显著的线性关系,这表明DSi并非控制BSi含量的主要因素。

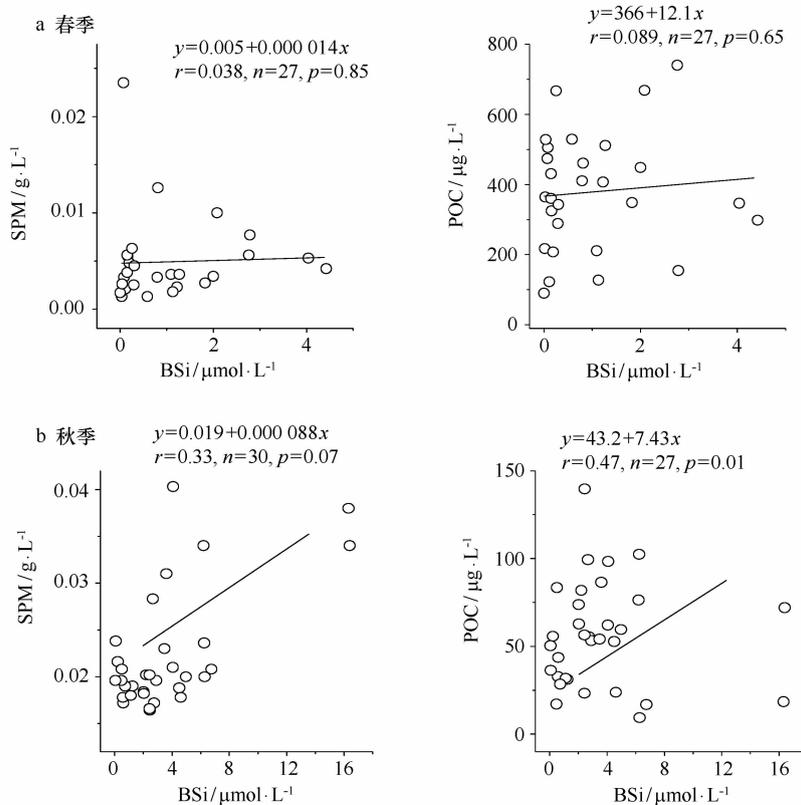


图8 渤海2012年春季和秋季BSi与SPM和POC的相关关系

Fig. 8 Relationships between biogenic silica and suspended particulate materials and particulate organic carbon in the Bohai Sea in 2012

a. 春季, b. 秋季

a. Spring, b. Autumn

### 3.3.2 沉积物

渤海表层沉积物中BSi的含量介于0.7~2.2 mg/g之间,平均值为1.3 mg/g。从渤海表层沉积物中BSi含量来看,所有表层沉积物中BSi含量低于1%,属于低含量海域,这些站位位于渤海中部或者渤海海峡,受河流直接作用较小(见表2)。本研究中,渤海沉积物中BSi含量略高于Liu等<sup>[19]</sup>的数据,最高值大约为Liu等<sup>[19]</sup>的4倍。另有研究显示,春季黄海表层沉积物中BSi含量为0.48%,长江口为0.62%,东海为0.26%<sup>[20]</sup>。显然,本研究中渤海的BSi含量普遍高于东海、黄海,同时也高于长江口水域。原因可能是高悬沙的黄河水携带了大量的泥沙入海,而这些

泥沙中含有一定量的BSi,其对渤海表层沉积物中BSi的贡献较大。而且渤海是内海,半封闭的地形环境限制了其与外海的物质交换,这也导致了水体中的BSi含量较高。同样,将水体中BSi对SPM归一化,可知春季水体颗粒物中BSi含量介于0.06~30.0 mg/g之间,平均值为7.74 mg/g。与有机碳相似,水体颗粒物中BSi含量也高于沉积物中的含量,这也表明颗粒物中BSi在沉降过程中存在一定量的降解。另外,表层沉积物中POC和BSi的摩尔比介于0.35~2.04之间,平均值为0.84;相比于水体而言,沉积物中碳硅比值有很大程度的降低,这也从一定程度上表明POC比BSi更易被分解。相比于POC和BSi含量比值,水

体较低 BSi 和 SPM 含量比值也从一个侧面表明水体中有机碳比生物硅更容易被降解。

### 3.4 颗粒有机碳和生物硅物源分析

#### 3.4.1 颗粒有机碳物源分析

总体来看,PN 的分布趋势与 POC 的基本一致。对 PN 与 POC 进行相关性分析,如图 9 所示,春季和秋季 POC 与 PN 的关系表现出不同的特征,其中秋季呈现出两组不同的线性关系,当 PN 含量小于 40  $\mu\text{g/L}$ ,其线性关系与春季极为接近;当 PN 含量大于 40  $\mu\text{g/L}$ ,其斜率要高于前者。

一般认为海洋生物有机质的碳氮含量比值为 5~7<sup>[42]</sup>,陆源高等植物有机质的碳氮含量比值大于 15<sup>[43]</sup>。本研究中,POC 和 PN 含量比值范围是,春季为 1.7~9.8,秋季为 0.2~9.8,这一比值从直观上反映出调查海域有机质主要为海洋生物来源。实际上,海洋中颗粒氮有一部分来源于颗粒无机氮(PIN),即线性回归方程的截距<sup>[37,44]</sup>,其来源的一方面可能是由于海底细颗粒沉积物的再悬浮,还有就是有机碳包裹的部分,且处理过程中不易被盐酸清洗掉。扣除颗粒无机氮的影响,得到严格意义上的颗粒有机氮

(PON),重新计算 POC 和 PON 含量比值;这一方法在分析渤海有机碳来源上有成功使用的案例<sup>[37,44]</sup>。扣除 PIN 的影响后,调查区域春季 POC 和 PON 含量比值范围介于 3.2~53 之间,平均值为 11,这反映出春季研究区颗粒有机质应为混合来源。秋季,当 PN 含量大于 40  $\mu\text{g/L}$ ,POC 和 PON 含量比值范围介于 0.32~1.36,平均值为 0.80,这部分 POC 应主要来源于海洋自生的浮游植物;当 PN 含量小于 40  $\mu\text{g/L}$ ,POC 和 PON 含量比值范围介于 5.9~260,平均值为 34,这部分 POC 应主要来源于陆地高等植物。综合分析,这部分站位数量较多,且主要位于河口水域或其他近岸水体,明显受到了陆地径流的影响;相比于春季 [(6.0  $\pm$  4.8)mg/L],秋季较高的 SPM 含量 [(22  $\pm$  6.1)mg/L]也从一个侧面说明了这一点。另外秋季的温盐关系(见图 4b)呈线性关系,一定程度上表明研究海域存在低温低盐的冲淡水与高温高盐的渤海中部水的混合过程,这两种不同性质的水体混合也是造成秋季 POC 与有机氮在不同数值区间内分别呈现各自线性关系的重要原因。

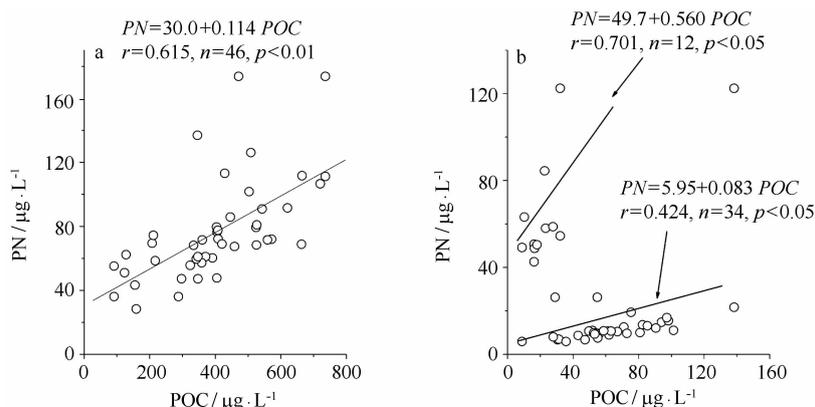


图 9 渤海 2012 年春季和秋季 PN 与 POC 相关关系

Fig. 9 Relationships between particulate organic nitrogen and carbon in the Bohai Sea in 2012

a. 春季, b. 秋季

a. Spring, b. Autumn

实际上,POC 与 SPM 含量存在两种关系(见图 6 和图 9),在以陆源输入为主的区域 SPM 含量增大时,大颗粒增多,POC 含量降低。值得说明的是,河流水体颗粒物中 POC 的含量普遍较高,如黄河水体中 POC 含量介于 2.2~188 mg/L 之间<sup>[39]</sup>,其远高于渤海水体中 POC 含量。尽管研究水域温盐的分布受河流的影响显著(主要是黄河),尤其是秋季,但是秋季

水体中 POC 含量并不高,且明显低于春季的含量。由图 9 可知,在秋季当 PN 含量大于 40  $\mu\text{g/L}$  时,POC 和 PON 含量比值显示这部分碳主要是来源于海洋生物;已有的研究也证实该水域浮游植物对 POC 有重要的贡献<sup>[38-40]</sup>。由此不难推知,河流输送的 POC 在春季对渤海的贡献不大,而在秋季其应主要沉积在河口附近水域,对渤海中部 POC 的贡献作用也十分有

限。春季(调水调沙前)黄河极低的径流量(约 200 m<sup>3</sup>/s)与较低的物质输送通量也从一个侧面说明了这个问题<sup>[39]</sup>。

### 3.4.2 生物硅来源分析

由 POC 的来源分析可知,陆源输入一定程度上影响了渤海水体物质含量,特别是秋季径流大,陆源影响也较大<sup>[27]</sup>,这可能是 BSi 在秋季高值区集中在黄河口的主要原因,也是秋季显著高于春季的主要原因。本研究中秋季渤海水体悬浮物含量明显高于春季即也从一个侧面证明了这一点,因此,陆地来源的 BSi 对海洋 BSi 的贡献也可能进一步增加,即表现为 BSi 含量在秋季明显高于春季。另外,BSi 的降解速率比有机碳低<sup>[1,4]</sup>,降解速率的差异可能使得 BSi 比有机碳更容易在水柱内累积,这也可能是造成秋季 BSi 高于春季,而有机碳却低于春季的原因。

结合 BSi 提取实验可知,春季渤海表层沉积物中 BSi 由浮游藻类、海绵骨针和植硅体所构成;平均值由大到小依次为:浮游藻类(62.9%)、植硅体(31.1%)和海绵骨针(6.0%) (表 2)。在浮游藻类中,硅藻贡献量较大,而金藻(小等刺硅鞭藻)贡献量较小;在硅藻中,中心硅藻纲对 BSi 的贡献量最大,占 BSi 总量的 22.1%~64.5%,其又以圆筛藻为主要组成部分。植硅体组成比例介于 14.9%~62.0%,并以平滑棒形为主要形态(表 2)。植硅体的存在有力的证明了陆地来源的 BSi 对海洋硅组成的贡献,尤其是靠近黄河口

的 B65 站位,这些植硅体应主要来源于黄河的输送以及渤海对黄河口湿地的侵蚀,其随着该区域逆时针的渤海环流<sup>[45-48]</sup>向东北方向扩展。实际上,渤海沉积物主要来自于周边河流<sup>[49]</sup>;渤海地质<sup>[50]</sup>条件又进一步证实,B41、B65 和 B66 等站位均处在黄河入海物质影响的区域,黄河颗粒中 BSi 组成又占 DSi 与 BSi 之和的 20%<sup>[27]</sup>,而这部分 BSi 中植硅体贡献了 95%以上<sup>[51]</sup>,大量水沙及营养盐入海必然对黄河口及渤海生态系统产生重要的影响。渤海对河口三角洲湿地的侵蚀作用也会导致湿地土壤中植硅体的流失,这也会进一步增加陆源硅的供给。不过,从目前的统计来看(表 2),除 B65 站位外,其他站位中植硅体对海洋 BSi 的贡献较小,仅介于 14.9%~37.8%之间;由此可见,渤海春季现存的 BSi 主要是海源的(黄河 BSi 中硅藻贡献量小于 5%<sup>[51]</sup>,淡水硅藻对海洋 BSi 的贡献近乎可以忽略)。渤海沉积物中陆源 BSi 即植硅体的比例较低,这貌似与河流的贡献量相悖,究其原因可能是环境条件(如盐度、酸碱度等)的改变导致植硅体溶解作用大大加强<sup>[17,52]</sup>,影响植硅体的保存。另外,尽管河流中 BSi 含量较高<sup>[27,51]</sup>,但从分布和各自贡献来看,渤海对河流带来的 BSi 具有一定的稀释作用。上述推断需要进一步的证实,渤海硅循环与收支方面的计算将有利于揭示陆地(主要是河流)对渤海的影响。

表 2 渤海 2012 年春季表层沉积物中生物硅组成个数比例 (%)

Tab. 2 Composition of biogenic silica in surface sediments of the Bohai Sea in Spring 2012 (%)

站位	浮游藻			海绵骨针	植硅体									
	硅藻门		金藻门		平滑棒形	刺状棒形	齿形	尖形	哑铃形	扇形	圆形	帽形	三角形	短鞍形
	中心硅藻纲	羽纹硅藻纲	硅鞭藻纲											
B41	56.4	4.5	5.7	12.9	11.4	3.4	0.8	1.1	0	1.1	0	1.1	1.1	0.4
B49	64.5	9.0	5.5	6.3	3.6	0.6	1.9	3.3	0.6	0.6	1.6	2.7	0	0
B50	63.5	1.8	7.7	1.2	11.6	2.1	2.4	2.7	1.5	1.2	0.3	4.2	0	0
B54	53.9	6.9	7.2	6.2	13.2	0	2.6	1.0	3.0	1.3	1.6	3.0	0	0
B65	22.1	10.5	0.5	4.9	17.5	2.3	4.2	7.2	0	7.7	10.5	6.8	5.8	0
B66	48.4	7.9	1.5	4.5	10.2	1.7	2.1	5.9	0	6.6	6.4	4.9	0	0

## 4 结论

(1)渤海春季颗粒有机碳含量介于 90.4~740

μg/L 之间,平均浓度为 410 μg/L;秋季含量介于 9.31~140 μg/L 之间,平均浓度为 55.6 μg/L。渤海有机质具有春季高和秋季低的特征,高值区均出现在

黄河口及其以北水域,并随着河口距离的增大 POC 向外海逐渐降低。渤海颗粒有机碳由海洋自生和陆地来源的有机碳组成,且以海源为主。

(2)渤海生物硅含量介于未检出至  $16.4 \mu\text{g/L}$  之间,秋季含量高于春季,分布具有明显的梯度特征,秋季河流输入对其含量的影响较为突出。

(3)渤海沉积物中生物硅含量较高,明显高于其他中国东部陆架海域。渤海表层沉积物中生物硅主要是海源的,依次由浮游藻类、植硅体和海绵骨针所构成,其中浮游藻类占 62.9%,陆源植硅体占 31.1%。渤海沉积物发现了来自于草本植物的植硅体,这说明陆地产生的植硅体对近海生物硅的贡献。

## 参考文献:

- [1] Smetacek V. Diatoms and the ocean carbon cycle[J]. *Protist*,1999,150(1): 25–32.
- [2] Conley D J. Riverine contribution of biogenic silica to the oceanic silica budget[J]. *Limnology and Oceanography*,1997,42(4): 774–777.
- [3] Bianchi T S, Allison M A. Large-river delta-front estuaries as natural “recorders” of global environmental change[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*,2009,106(20): 8085–8092.
- [4] Ragueneau O, Schultes S, Bidle K, et al. Si and C interactions in the world ocean: Importance of ecological processes and implications for the role of diatoms in the biological pump, *Global Biogeochem Cycles*,2006,20: GB4S02.
- [5] Liu S M, Zhang J, Li R X. Ecological significance of biogenic silica in the East China Sea[J]. *Marine Ecology Progress Series*,2005,290: 15–26.
- [6] Conley D J. Terrestrial ecosystems and the global biogeochemical silica cycle[J]. *Global Biogeochemical Cycles*,2002,16(4): 68–1–68–8.
- [7] Dugdale R C, Wilkerson F P, Minas H J. The role of a silicate pump in driving new production[J]. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*,1995,42(5): 697–719.
- [8] 张经. 近海生物地球化学的基本原理[M]. 北京: 高等教育出版社,2009: 195.
- [9] Thomas C D, Cameron A, Green R E, et al. Extinction risk from climate change[J]. *Nature*,2004,427(6970): 145–148.
- [10] Dürr H H, Meybeck M, Hartmann J, et al. Global spatial distribution of natural river silica inputs to the coastal zone[J]. *Biogeosciences*,2011,8(3): 597–620.
- [11] Bormann B T, Wang D, Bormann F H, et al. Rapid, plant-induced weathering in an aggrading experimental ecosystem[J]. *Biogeochemistry*,1998,43(2): 129–155.
- [12] Meunier J D, Colin F, Alarcon C. Biogenic silica storage in soils[J]. *Geology*,1999,27(9): 835–838.
- [13] Alexandre A, Meunier J D, Colin F, et al. Plant impact on the biogeochemical cycle of silicon and related weathering processes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*,1997,61(3): 677–682.
- [14] Meunier J D, Guntzer F, Kirman S, et al. Terrestrial plant-Si and environmental changes[J]. *Mineralogical Magazine*,2008,72(1): 263–267.
- [15] Cary L, Alexandre A, Meunier J D, et al. Contribution of phytoliths to the suspended load of biogenic silica in the Nyong basin rivers (Cameroon) [J]. *Biogeochemistry*,2005,74(1): 101–114.
- [16] Fulweiler R W, Nixon S. Terrestrial vegetation and the seasonal cycle of dissolved silica in a southern New England coastal river[J]. *Biogeochemistry*,2005,74(1): 115–130.
- [17] Struyf E, Dausse A, Van Damme S, et al. Tidal marshes and biogenic silica recycling at the land-sea interface[J]. *Limnology and Oceanography*,2006,51(2): 838–846.
- [18] Tréguer P J, De La Rocha C L. The world ocean silica cycle[J]. *Annual Review of Marine Science*,2013,5(1): 477–501.
- [19] Liu S M, Ye X W, Zhang J, et al. Problems with biogenic silica measurement in marginal seas[J]. *Marine Geology*,2002,192(4): 383–392.
- [20] 赵颖翡, 刘素美, 叶曦雯, 等. 黄、东海柱状沉积物中生物硅含量的分析[J]. *中国海洋大学学报*,35(3): 423–428.
- [21] 陈洪涛, 张欣泉, 米铁柱, 等. 悬浮颗粒物中生物硅测定方法的改进与应用[J]. *海洋学报*,2007,29(4): 156–160.
- [22] Ran X B, Yu Z G, Yao Q Z, et al. Silica retention in the Three Gorges Reservoir[J]. *Biogeochemistry*,2013,112(1/3): 209–228.
- [23] Ran X B, Yu Z G, Chen H T, et al. Silicon and sediment transport of the Changjiang River (Yangtze River): Could the Three Gorges Reservoir be a filter? [J]. *Environmental Earth Sciences*,2013, 70(4): 1811–1893.
- [24] 扈传昱, 姚梅, 于培松, 等. 南大洋普里兹湾沉积物中生物硅含量与分布[J]. *海洋学报*,2007,29(5): 48–54.
- [25] 杨茜, 孙耀, 王迪迪, 等. 东海、黄海近代沉积物中生物硅含量的分布及其反演潜力[J]. *海洋学报*,2010,32(3): 51–59.
- [26] 李延伟, 刘素美, 朱卓毅, 等. 万泉河口悬浮颗粒态磷和硅的分布特征及收支估算[J]. *海洋学报*,2011,33(6): 180–188.
- [27] 陈沛沛, 刘素美, 张桂玲, 等. 黄河下游营养盐浓度、入海通量月变化及“人造洪峰”的影响[J]. *海洋学报*,2013,35(2): 59–71.
- [28] 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[J]. *Deep-Sea Research II*,2010,57(11/12): 1079–1091.
- [29] Liu S M, Li L W, Zhang Z N. Inventory of nutrients in the Bohai[J]. *Continental Shelf Research*,2011,31(16): 1790–1797.
- [30] Ragueneau O, Tréguer P. Determination of biogenic silica in coastal waters: applicability and limits of the alkaline digestion method[J]. *Marine*

- Chemistry,1994,45(1/2): 43—51.
- [31] Ragueneau O,Savoye N,Yolanda D A,et al. A new method for the measurement of biogenic silica in suspended matter of coastal waters: Using Si: Al ratios to correct for the mineral interference[J]. *Continental Shelf Research*,2005,25(5/6): 697—710.
- [32] DeMaster D J. The supply and accumulation of silica in the marine environment[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*,1981,45(10): 1715—1732.
- [33] Conley D J. An interlaboratory comparison for the measurement of biogenic silica in sediments[J]. *Marine Chemistry*,1998,63(1/2): 39—48.
- [34] Sauer D,Saccone L,Conley D J,et al. Review of methodologies for extracting plant-available and amorphous Si from soils and aquatic sediments [J]. *Biogeochemistry*,2006,80(1): 89—108.
- [35] Kelly E F. Methods for extracting opal phytoliths from soil and plant material. Internal Document of the department of agronomy[D]. Colorado State University,1990: 10.
- [36] 王永吉,吕厚远. 植物硅酸体研究及应用[M]. 北京: 海洋出版社,1993: 170—177.
- [37] 胡利民,邓声贵,郭志刚,等. 夏季渤海湾及邻近海域颗粒有机碳的分布与物源分析[J]. *环境科学*,2009,30(1): 39—46.
- [38] 白洁,李岿然,李正炎,等. 渤海春季浮游细菌分布与生态环境因子的关系[J]. *青岛海洋大学学报(自然科学版)*,2003,33(6): 841—846.
- [39] Zhang L J,Wang L,Cai W J,et al. Impact of human activities on organic carbon transport in the Yellow River[J]. *Biogeosciences*,2013,10(4): 2513—2524.
- [40] 孙军,刘东艳,柴心玉,等. 1998~1999年春秋季节渤海中部及其邻近海域叶绿素 *a* 浓度及初级生产力估算[J]. *生态学报*,2003,23(3): 517—526.
- [41] 李鸿妹,石晓勇,商容宁,等. 秋季黄渤海溶解有机碳的分布特征及影响因素[J]. *海洋环境科学*,2013,32(2): 161—164.
- [42] Redfield A C,Ketchum B H,Richards F A. The influence of organisms on the composition of sea water[C]// Hill M N. *The Sea*. Version 2. New York and London: Interscience,1963: 26—77.
- [43] Meyers P A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic,paleolimnologic,and paleoclimatic processes[J]. *Organic Geochemistry*,1997,27(5/6): 213—250.
- [44] 陈彬,胡利民,邓声贵,等. 渤海湾表层沉积物中有机碳的分布与物源贡献估算[J]. *海洋地质与第四纪地质*,2011,31(5): 37—42.
- [45] 赵保仁,庄国文,曹德明,等. 渤海的环流、潮余流及其对沉积物分布的影响[J]. *海洋与湖沼*,1995,26(5): 466—473.
- [46] Wei H,Hainbucher D,Pohlmann T,et al. Tidal-induced Lagrangian and Eulerian mean circulation in the Bohai Sea[J]. *Journal of Marine Systems*,2004,44(3/4): 141—151.
- [47] Hainbucher D,Hao W,Pohlmann T,et al. Variability of the Bohai Sea circulation based on model calculations[J]. *Journal of Marine Systems*,2004,44(3/4): 153—174.
- [48] Mao X Y,Jiang W S,Zhao P,et al. A 3-D numerical study of salinity variations in the Bohai Sea during the recent years[J]. *Continental Shelf Research*,2008,28(19): 2689—2699.
- [49] 乔淑卿,石学法,王国庆,等. 渤海底质沉积物粒度特征及输运趋势探讨[J]. *海洋学报*,2010,32(4): 139—147.
- [50] 秦蕴珊,赵一阳,赵松龄,等. 渤海地质[M]. 北京: 科学出版社,1985: 232.
- [51] Ran X B,Che H,Zang J Y,et al. Variability in the composition and export of silica in the Huanghe River basin[J]. *Science China: Earth Sciences*, in press.
- [52] Loucaides S,Cappellen P V,Behrends T. Dissolution of biogenic silica from land to ocean: Role of salinity and pH[J]. *Limnology and Oceanography*,2008,53(4): 1614—1621.

## Distributions and sources of particle organic carbon and biogenic silica in the Bohai Sea

Ran Xiangbin<sup>1</sup>, Che Hong<sup>1,2</sup>, Sun Tao<sup>1</sup>, Ma Yongxing<sup>3</sup>, Liu Sen<sup>1</sup>, Zang Jiaye<sup>1</sup>

(1. *Research Center for Marine Ecology, First Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Qingdao 266061, China*; 2. *School of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China*; 3. *School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Qingdao, Qingdao 266062, China*)

**Abstract:** Carbon and silicon cycles are hot issue of global environmental change, and also an important area of marine science. Base on the investigation in the Bohai sea in May and November 2012, distributions and sources of

particulate organic carbon (POC) and biogenic silica (BSi) were discussed. Conclusions are as follows: POC was higher in Spring than in Fall, and its component was consisted by the both the terrestrial and marine materials. BSi distribution showed gradient trend and was influenced by the Huanghe River as well, and a significant linear relationship was found between BSi and POC, which indicated their sources were same to some extent. BSi content in sediment was much higher in the Bohai Sea than other China Sea. Marine phytoplankton and terrestrial phytolith were the main components of BSi in the sediment, and phytoplankton supplied about 62.9% of total BSi. Terrestrial phytolith was found in the sediment, which is of great importance for marine silicon cycle as well.

**Key words:** Bohai Sea; particulate organic carbon; biogenic silica