黑潮延伸区系泊浮标海表 pH 的年际和季节变化

武雨茜[1], 刘 聪[2], 贺双颜[1,2], 陈 栋[1,2*], 姜庆岩[1,2], 李培良[1,2]

（1. 浙江大学海洋学院，浙江 舟山 316021；
2. 浙江大学海南研究院，海南 三亚 572025）

摘 要： 西北太平洋海表 pH 具有显著的长期酸化趋势和季节性变化。近十年来，位于黑潮延伸区的 KEO 浮标（144°36′E, 32°24′N）提供了丰富的观测数据。基于 2008 至 2019 年浮标海表实测盐度、温度、气压和 CO_2 分压数据，利用 CO2SYS 程序重建了近原位海表 pH 时间序列，并对其年际趋势和季节变化进行了分析讨论。结果表明，KEO 站点 2008 年至 2019 年海表 pH 下降速率为（2.18±0.52）×10^{-3}/a，与日本周边海域 pH 下降速率趋势一致。气候态月平均 pH 在夏季最小，其季节变化与位于西北太平洋同一纬度的其他两个 JMA（Japan Meteorological Agency）站点（（137°E, 32°N）和（165°E, 32°N））相似。KEO 站点的海表 pH 季节变化较邻近的近岸 CL 站点（（140°22′E, 35°10′N），位于千叶县）更为显著。KEO 站点海表 pH 最大下降速率发生在夏季（3.22±0.64）×10^{-3}/a，与秋季（2.55±0.44）×10^{-3}/a 相当，其次发生在春季（1.89±0.42）×10^{-3}/a，最后在冬季（1.66±0.37）×10^{-3}/a，约为最大值的 1/2。本研究所用时间序列较短（小于等于 12 年）且存在数据缺口，使得趋势计算具有较高不确定性，建议采用更长的时间序列进一步研究海洋酸化的年际和季节趋势差异。本研究有助于加深对黑潮延伸区海洋酸化的认识。

关键词： 海洋酸化；季节变化；年际变化；KEO；海表 pH 重建

中图分类号： P734 **文献标志码：** A **文章编号：** 1671-6647（2024）03-0466-12

doi: 10.12362/j.issn.1671-6647.20230427001

引用格式： 武雨茜, 刘聪, 贺双颜, 等, 2024. 黑潮延伸区系泊浮标海表 pH 的年际和季节变化[J]. 海洋科学进展, 42(3): 466-477. WU Y Q, LIU C, HE S Y, et al, 2024. Decadal trend and seasonal variation of sea surface pH of the Kuroshio Extension Observatory moored buoy[J]. Advances in Marine Science, 42(3): 466-477.

由于化石燃料燃烧、森林砍伐以及农业和土地利用活动等，全球大气中的 CO_2 含量不断上升（Doney et al, 2020）。海洋吸收了大气中 1/3 的 CO_2，人类活动导致的过量 CO_2 输入使得海水碳酸盐化学成分一直在发生变化（Le Quéré et al, 2018; 魏皓等, 2022）。从 1770 年至 2000 年，全球海洋表面 pH 平均下降了约 0.11（Jiang et al, 2019）。在过去的 30 年里，海洋中的氢离子浓度增加了 20%～50%，且在未来将持续增加（Bates et al, 2014）。pH 和碳酸钙（$CaCO_3$）饱和度的降低统称为海洋酸化，对珊瑚、贝类海洋生物造成了直接影响（Doney et al, 2009），并可能危及许多生态系统服务功能，如渔业和水产养殖业（Yuan et al, 2019）。

除人为影响外，还有许多因素影响着海表 pH 的复杂时空变化。全球海表 pH 以碱性为主，变化范围为 8.1～8.2（Bates et al, 2014）。在中低纬度开阔海域，海表 pH 夏季下降，冬季升高的趋势较为明显（Hagens et al, 2016; Sutton et al, 2016; Ishida et al, 2021）。海表温度对 pH 有着显著影响：温度升高

收稿日期： 2023-04-27

资助项目： 三亚崖州湾科技城管理局 2022 年度科技计划项目（SKJC-2022-01-001）；海南省科技计划三亚崖州湾科技城联合项目（2021CXLH0020）；舟山科技项目（2022C01004）

作者简介： 武雨茜（1998—），女，硕士研究生，主要从事海洋数据分析方面研究. E-mail: 22034120@zju.edu.cn

*** 通信作者：** 陈 栋（1989—），男，工程师，硕士，主要从事水下观测系统集成与应用方面研究. E-mail: chendong@ouc.edu.cn

（胡筱敏 编辑）

直接影响海水 CO_2-碳酸盐体系的解离过程，导致 pH 降低；间接通过改变海-气 CO_2 交换、溶解无机碳（Dissolved Inorganic Carbon, DIC）与总碱度（Total Alkalinity, TA）比率，导致 pH 升高（Jiang et al, 2019）。上述两种作用相互抵消，减小了 pH 的纬度差异，使得海表 pH 由热带向极地均匀分布。DIC 和叶绿素 *a*（Chl *a*）的变化与海表 pH 的季节变化显著相关（Hagens et al, 2016; Carstensen and Duarte, 2019）。在西北太平洋，pH 的季节变化范围为 7.5～8.1，在高纬度地区季节变化则更明显（Watanabe et al, 2020）。

有许多研究者对不同海域的 pH 下降趋势进行了分析。由于人为排放导致的大气中 CO_2 增多造成的 pH 长期下降趋势，称为下降速率（β_{pH}），即原位温度下海表 pH 随时间变化的平均速率，通常由简单线性回归（Simple Linear Regression, SLR）分析得到（Midorikawa et al, 2012; Bates et al, 2014; Lui et al, 2017; Wakita et al, 2017）。1981 至 2011 年，北太平洋开阔海域浮标系泊的 β_{pH} 平均值为（1.80±0.40）×10^{-3}/a，主要受到表层海洋碳化学系统的驱动。β_{pH} 值在沿海海域显著高于开放海域，且 β_{pH} 值与 Chl *a* 显著相关（Carstensen et al, 2019）。在西北太平洋，1983 至 2007 年 β_{pH} 平均为 0.20×10^{-3}/a，具有明显的季节和纬度变化，高纬度地区在夏季和秋季的变化更大（Midorikawa et al, 2010; Wakita et al, 2017; Ishida et al, 2021）。研究表明，海水表面 pH 的长期下降主要是由 DIC 的增加驱动的。DIC 对大气 CO_2 吸收率的增加产生直接影响，占所有影响因素的 60%，其次是温度（Lauvset et al, 2015）。随着海洋酸化的持续，腐蚀性的海水化学条件已经对西北太平洋的一些有壳海洋生物造成了损害（Barton et al, 2012; Bednaršek et al, 2014; Reum et al, 2016）。1983 年至 2017 年北太平洋西部黑潮环流区海洋酸化呈现加速趋势，在 2008 年至 2017 年 β_{pH} 为 2.77×10^{-3}/a，约为 1983 年至 2017 年的 1.3 倍（Ono et al, 2019）。

上述不同海域的研究证明，海表 pH 的下降趋势存在空间变化。在西北太平洋海洋酸化持续加速的背景下，本研究旨在精细化分析位于该地区 KEO（Kuroshio Extension Observatory）浮标站点的海表 pH 在近十年的季节和年际变化趋势。KEO 站点位于亚热带模态水形成区的中心，与北太平洋其他开放海域浮标系泊相比，KEO 站点的 TA 和 DIC 的季节变化明显，这可能导致海表 pH 也存在强烈的季节性变化。研究表明，该站点的海表 pH 在 2015 年（Sutton et al, 2016）已低于工业化以前水平。然而，其 KEO 浮标测量的 pH 数据量（9 116 条）仅占总数据量（30 496 条）的 30%。由于海表 pH 的季节性变化较大，采样分布不均匀的观测数据会造成 β_{pH} 的计算偏差（Lui et al, 2015）。因此，本研究基于 KEO 测量数据重建了 2009 年至 2019 年间连续的 pH 时间序列，并分析了其年际趋势和季节变化。

1　数据与方法

1.1　数据来源

KEO 浮标是一个海洋气候站系泊，位于（144°36′E, 32°24′N）（图 1），属于全球 142 个 OceanSITES 站点（http://www.oceansites.org/index.html）中的一部分，目前由全球数据组装中心（Global Data Assembly Center）管理。该浮标搭载了美国巴特尔纪念研究所（Battelle Memorial Institute）MapCO$_2$ 系统，可用于测量大气及海水中的二氧化碳分压（pCO_2）；同时测量海表温度、盐度及溶解氧浓度等。2011 年 KEO 浮标增加了用于测量海表 pH 的 Sunburst SAMI-pH 传感器，利用光谱法测量的海表 pH（总氢离子浓度标度 pH）。本研究选取 2008 年至 2019 年 KEO 浮标各项实测数据（https://www.ncei.noaa.gov/data/oceans/ncei/ocads/data/0100071/）开展 pH 数据重建以及分析研究。研究划定了 KEO 浮标附近验证区（143°～148°E, 30°～33°N）（图 1），并利用验证区中的走航实测数据进行重建数据验证。走航

数据选自全球海洋数据项目(Global Ocean Data Analysis Project, GLODAP)v2.2022 数据集，选取了2013 年至2020 年间共50 个海表实测点(https://www.glodap.info/index.php/merged-and-adjusted-data-product-v2-2022/)。此外，本研究选择与KEO 浮标同一纬度的两个日本气象厅(Japan Meteorological Agency, JMA)站点((137°E, 32°N)和(165°E, 32°N))进行对比分析，以上站点数据选取自JMA 重建得到的137°E(3°～34°N)断面与165°E(5°～35°N)断面的海表月平均pH 数据(https://www.data.jma.go.jp/gmd/kaiyou/english/oa/oceanacidification_en.html)。

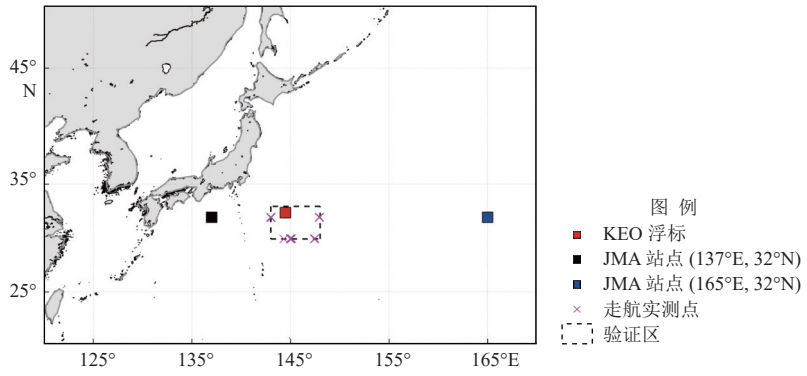


图 1 KEO 浮标与JMA 站点及周围走航实测点位置

Fig. 1 Map showing the KEO buoy, JMA sites, and nearby hydrography stations

1.2 重建pH 时间序列

海水pH 变化主要受控于物理和生物活动的因素(Hunter, 1998)。海表温度(Sea Surface Temperature, SST)、海表盐度(Sea Surface Salinity, SSS)和位势温度(θ, ℃)已被广泛用于表示影响海水pH 的物理过程；海表叶绿素a(μg/L)和溶解氧(DO, μmol/kg)被广泛用于表示影响海水pH 的生物过程。研究者们(Nakano et al, 2005; Li et al, 2016)通过大量实测数据，构建了相关研究区域的SST、SSS、Chl a(或DO)与pH 的经验公式，公式重建的pH 与实测pH 之间的偏差为0.006～0.013。此外，海水碳酸盐体系共包含4 个主要参数(DIC、TA、pH 和pCO_2)，其中pH 值可以利用任何其他两个参数计算得到(Dickson et al, 1987; Dickson et al, 2007; Millero, 2007)。使用pCO_2-DIC、pCO_2-TA 作为输入参数计算pH 的计算误差比使用TA-DIC 时更低，以上3 种组合方式的计算误差分别小于等于±0.025、小于等于±0.026、小于等于±0.062(Millero, 2007)。本研究将分别利用以上海水碳酸盐系统参数转化方法与参数化公式重建KEO 浮标的pH 时间序列，并利用航次实测数据进行验证。在重建数据与实测数据的对比中，主要的评价指标包括平均误差和均方根误差。

1.2.1 重建TA 时间序列

在海水碳酸盐系统参数转化方法中，除了KEO 浮标实测的pCO_2 时间序列，还需要重建浮标的TA 或DIC 时间序列。TA 反映了水吸收质子的能力，主要受盐度调控(Brewer et al, 1986)，其变化相对稳定。目前，全球TA 的重建研究已广泛开展(Lee et al, 2006; Takatani et al, 2014)，且反演精度良好。根据Lee 等(Lee et al, 2006)构建的全球海表TA 与SSS、SST 的经验公式，本研究利用部分验证区中走航站位点的TA 和温盐数据进行算法构建，得到的拟合关系如下：

$$TA = 2299.00(\pm0.75) + 64.92(\pm3.16) \times (SSS - 35) - 0.024(\pm0.31) \times (SST - 20)。 \quad (1)$$

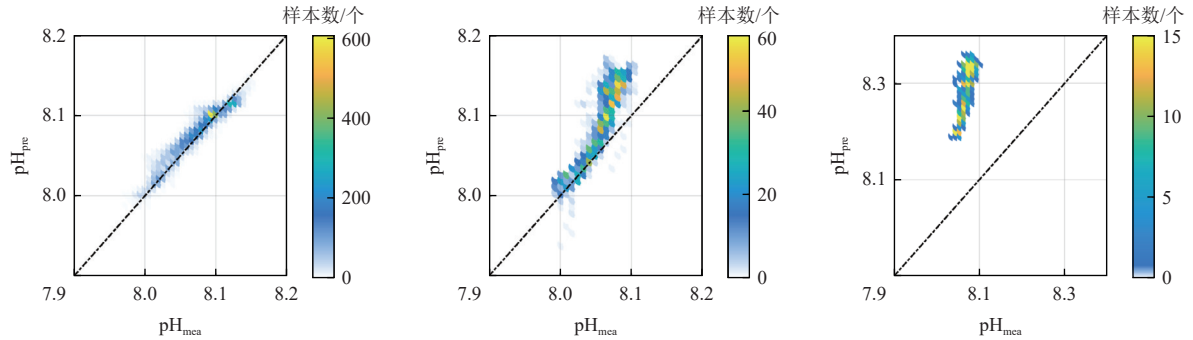
在上述回归中决定系数R^2 为0.92，均方根误差为2.4 μmol/kg。同时，利用验证区其他站位实测

数据(与算法构建时不同的)对上式进行验证，验证均方根误差为 1.98 μmol/kg，说明该式在验证区各点计算精度良好，可用于 KEO 浮标的 TA 时间序列计算。利用 KEO 浮标实测 SST、SSS 重建浮标 TA 时间序列后，通过对 TA 时间序列进行盐度的归一化(nTA=TA×35/SSS)后，可排除降水和海表面蒸发的影响。KEO 浮标的 nTA 在 2008 年至 2019 年间稳定在(2 298.5±0.5) μmol/kg，与验证区中各实测点 nTA 数值相符((2 298.3±2.7) μmol/kg)，同时符合 Midorikawa 等(Midorikawa et al, 2010)指出的西北太平洋 nTA 数值基本稳定在 2 295 μmol/kg 的观点。

1.2.2　重建 pH 时间序列

基于以上重建的 TA 时间序列和 KEO 浮标实测 pCO_2 时间序列，本研究重建了 KEO 浮标在过去十年(2008 年至 2019 年)的海表 pH 时间序列。研究人员已经为海表碳酸盐系统构建了一些计算软件包(Orr et al, 2015)，CO2SYS 是第一个公开可用的软件包，在使用 TA 与 pCO_2 作为输入变量估算海表 pH 值时，其计算差异可以忽略不计(在 0.000 1 以内)。因此，本研究在具体碳酸盐体系参数转换中使用 CO2SYS 程序的 MATLAB 版本(v3.1.1)(Lewis et al, 1998; Sharp et al, 2021)，在计算中根据文献推荐的最佳碳酸解离常数、硫酸盐解离常数等数值进行设置(Dickson et al, 2007)。除了以上各常数，计算中输入的各参数包括：估算的 TA(μmol/kg)；来自 KEO 浮标现场测量的 pCO_2(μatm)、SSS、SST(℃)和大气压(hPa)；营养盐浓度(磷酸盐和硅酸盐)假设为 0。除了以上估算方式，本研究同时参考了前人在西北太平洋开展的 pH 参数化算法(Nakano et al, 2005; Li et al, 2016)，使用了 KEO 浮标实测的 SST、SSS、DO 和 Chl a 对浮标处海表原位温盐下的总氢离子标度 pH 的时间序列进行估算。由于 KEO 浮标的 Chl a、DO 实测数据量有限，该算法的计算结果数据量仅为 CO2SYS 程序计算得到的数据量的 7%。

将以上两种方法的预测 pH(pH_{pre})与 KEO 浮标实测 pH(pH_{mea})进行比较(图 2 和表 1)。两种参数化计算方法具有较大误差(表 1 中的序列 b 和 c)，因此本研究选择基于 TA 和 pCO_2 计算的 KEO 浮标的重建海表 pH 时间序列。如图 3 所示，重建 pH 时间序列与实测序列具有一致的变化趋势，同时与浮标附近走航实测数据保持一致。在表 1 中，重建 pH 的计算偏差与碳酸盐化学系统溶液的不确定性一致(Matthews, 2013)，与基于碳酸盐系统直接进行解离计算(输入 TA 和 pCO_2)pH 值时的误差处于同一量级±0.002 6(Millero, 1994)。因此，本研究基于该方法重建的 KEO 浮标海表 pH 时间序列进行后续分析。



(a) 对应表 1 中 CO2SYS 的重建方式　(b) 对应表 1 中 SST、Chl a 参数化重建方式　(c) 对应表 1 中DO、SST、SSS 参数化重建方式

图 2　重建 KEO 浮标的预测 pH_{pre} 与实测 pH_{mea} 对比

Fig. 2　Comparison of pH_{pre} and pH_{mea} at the KEO site for different calculation methods

表 1 KEO 浮标实测 pH 重建方法比较

Table 1 Comparison of reconstruction approaches for pH at the KEO mooring buoy

序 列	pH 重建方法	平均误差±均方根误差	样本数/个
a	CO2SYS（TA, pCO_2）	0.008±0.007	30 469
b	0.013 25×SST−0.025 3×Chl *a*+4.150	0.045±0.025	1 831
c	6.354+0.001 62×DO+0.033 5×SST+0.021 9×SSS	0.210±0.039	1 671

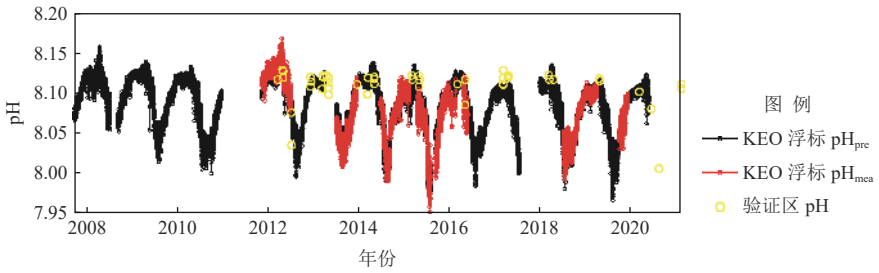


图 3 KEO 浮标重建与实测海表 pH 时间序列及验证区采样数据

Fig. 3 Reconstruction and measured sea surface pH time series for the KEO site, as well as sampling data in the verification area

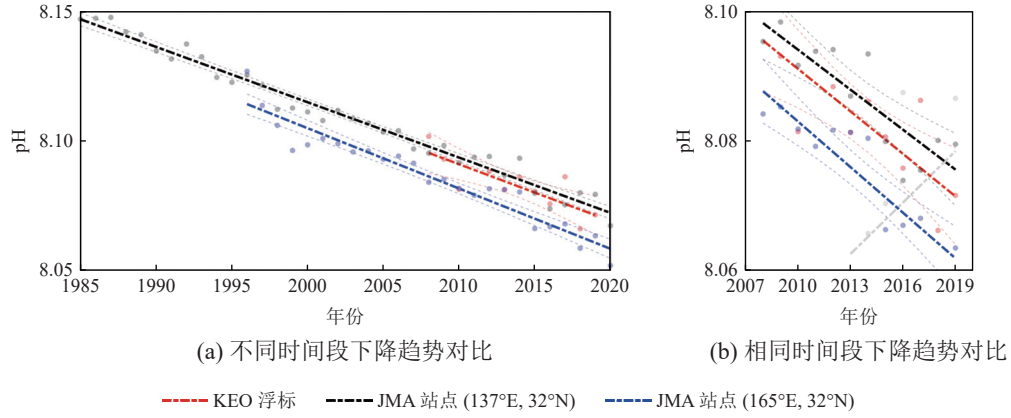
1.3 pH 时间序列趋势分析

本研究基于最小二乘法的 SLR 模型，对 2008 年至 2019 年间 KEO 站点的重建海表 pH 年平均数据与对应年份的线性关系进行拟合。在实际的拟合中，以年份为因变量，年平均数据按照时间顺序排列。其中未包含原始数据缺失的年份，例如 2007 年、2011 年和 2020 年（图 3）。重建 pH 时间序列的数据波动较小，标准误差（Standard Deviation, SD）为 1.88×10^{-4}，用年平均值具有一定的代表性。根据 Sutton 等（Sutton et al, 2022）的建议，用相关系数的平方（R^2）衡量线性拟合的优度，同时计算拟合系数的 95% 置信区间和标准误差。以上线性拟合关系的斜率表示 pH 年平均随时间的变化率，即下降速率（β_{pH}）。为了分析 KEO 站点 pH 值在各季节的变化规律，本研究按照时间序列分 4 个季节：春季为 3 月至 5 月；夏季为 6 月至 8 月；秋季为 9 月至 11 月；冬季为 12 月至翌年 2 月，分别计算各季节的 pH 季节平均值，并通过上述同样方式求出 2008 年至 2019 年间各季节平均的 β_{pH}。在趋势分析中，为确保趋势可靠性，将上述线性趋势的标准误差与浮标 pH 仪器的测量误差进行比较。

2 结 果

2.1 年际变化

基于 KEO 站点在 2008 年至 2019 年的 pH 时间序列，本研究得到了近 11 年海表 pH 的年平均数据，并通过 SLR 拟合得到了十年变化趋势 β_{pH} 为（2.18±0.59）$\times10^{-3}$/a（图 4a，表 2）。再使用 KEO 浮标不连续的实测采样数据，共有 6 a 的年平均 pH 数据，回归拟合得到 β_{pH} 为（2.64±0.19）$\times10^{-3}$/a（图 4b 和表 2）。两种不同的拟合结果表明 β_{pH} 的计算易受时间段影响。从以上对比可以看出，KEO 浮标非连续的实测数据不能真实反映该站点的海表 pH 实际变化趋势，这也验证了在该站点补充 pH 数据的必要性。



(a) 不同时间段下降趋势对比　　(b) 相同时间段下降趋势对比

图 4　KEO 站点和 JMA 站点的海表 pH 年际趋势（粗虚线）与 95% 置信区间（细虚线）

Fig. 4　Interannual trends (thick dashed lines) and 95% confidence intervals (thin dashed lines) of sea surface pH at KEO and JMA sites

表 2　KEO 和 JMA 站点海表 pH 的年际变化和季节变化趋势

Table 2　Decadal and seasonal trends of sea surface pH at KEO and JMA sites

站 点	起始年至结尾年	年际变化趋势/($\times10^{-3}$ pH·a^{-1})	季节变化趋势/($\times10^{-3}$ pH·a^{-1})			
			春季	夏季	秋季	冬季
（137°E, 32°N）	1985 年至 2021 年	−2.13±0.06 （0.97）	−2.08±0.04 （0.99）	−2.13±0.12 （0.91）	−2.20±0.10 （0.93）	−2.11±0.04 （0.99）
（137°E, 32°N）	2008 年至 2019 年	−2.05±0.39 （0.74）	−2.33±0.43 （0.95）	−2.16±0.73 （0.47）	−1.76±0.65 （0.42）	−1.96±0.24 （0.87）
KEO 站点	2008 年至 2019 年	*−2.18±0.52* *（0.66）*	−2.23±0.43 （0.73）	−3.22±0.64 （0.73）	−2.55±0.44 （0.83）	−1.66±0.34 （0.73）
（165°E, 32°N）	2008 年至 2019 年	−2.34±0.34 （0.82）	*−2.53±0.59* *（0.65）*	−2.89±0.55 （0.73）	*−1.51±0.38* *（0.61）*	−2.44±0.35 （0.83）
（165°E, 32°N）	1996 年至 2021 年	−2.32±0.13 （0.93）	−2.22±0.19 （0.85）	−2.29±0.19 （0.86）	−2.40±0.15 （0.91）	−2.38±0.14 （0.93）

注：年际变化趋势和季节变化趋势均为$-\beta_{pH}$±SD，其中β_{pH}为 pH 年平均、季节平均随时间的变化率，SD 为标准误差；括号中数值为决定系数 R^2；除斜体标注的值以外，各回归斜率均满足 P<0.001。

为了得到该海域酸化趋势的统一规律，本研究选择了与 KEO 站点同纬度的（137°E, 32°N）和（165°E, 32°N）两个 JMA 站点进行对比，由图 4a 可见，JMA 站点 pH 数据的时间跨度分别是 1985 至 2021 年、1996 至 2021 年。由图 4 可见，在 2008 至 2019 年的多数年份中，KEO 浮标的年平均 pH 处于两个 JMA 站点之间，三者之间的年平均 pH 满足从近岸向开放大洋逐渐降低的趋势。上述 3 个站点的时间观测范围分别为：1985 年至 2021 年（137°E 站点）、2008 年至 2019 年（KEO 站点）、1996 年至 2021 年（165°E 站点），各站点的海表 pH 同样呈现下降的趋势（表 2）。在 32°N，3 个站点的β_{pH}存在随经度增加而增加的趋势，但上述增加规律在β_{pH}标准误差（表 2）范围内统计意义较不显著。此外，针对西北太平洋酸化加速现象（Ono et al, 2019），本研究进一步对比了上述 3 个站点在相同时间段（2008 年至 2019 年）的下降速率（图 4b）。对于（137°E, 32°N）站点，近十年的下降速率β_{pH}为（2.05±0.43）$\times10^{-3}$/a，稍缓于自 1985 年以来的下降速率。在（165°E, 32°N）站点，近十年的下降速率β_{pH}为（2.34±0.38）$\times10^{-3}$/a，与自 1996 年以来的下降速率近似（表 2）。

2.2 季节变化

季节性变化是海水 pH 变化的重要特征。本研究利用重建的 KEO 站点 pH 月平均数据及 JMA 两站点的月平均 pH 数据，分别计算了 3 个站点在 2008 年至 2019 年间的海表气候态月平均 pH（图 5a），并将所有气候态月平均 pH 按照月份进行排序，分析了各站点在近十年间海表 pH 的季节变化趋势（图 5b～图 5e）。在距离 KEO 浮标 490 km 的太平洋西侧沿岸，日本海洋生态研究所在千叶县（140°22′48″E, 35°10′48″N）部署了近岸实验室（Central Laboratory, CL），以监测沿岸海域近三十年的海表 pH 变化（Ishida et al, 2021）。将以上 KEO 站点的季节变化趋势同步与文献记载的 CL 站点对比。

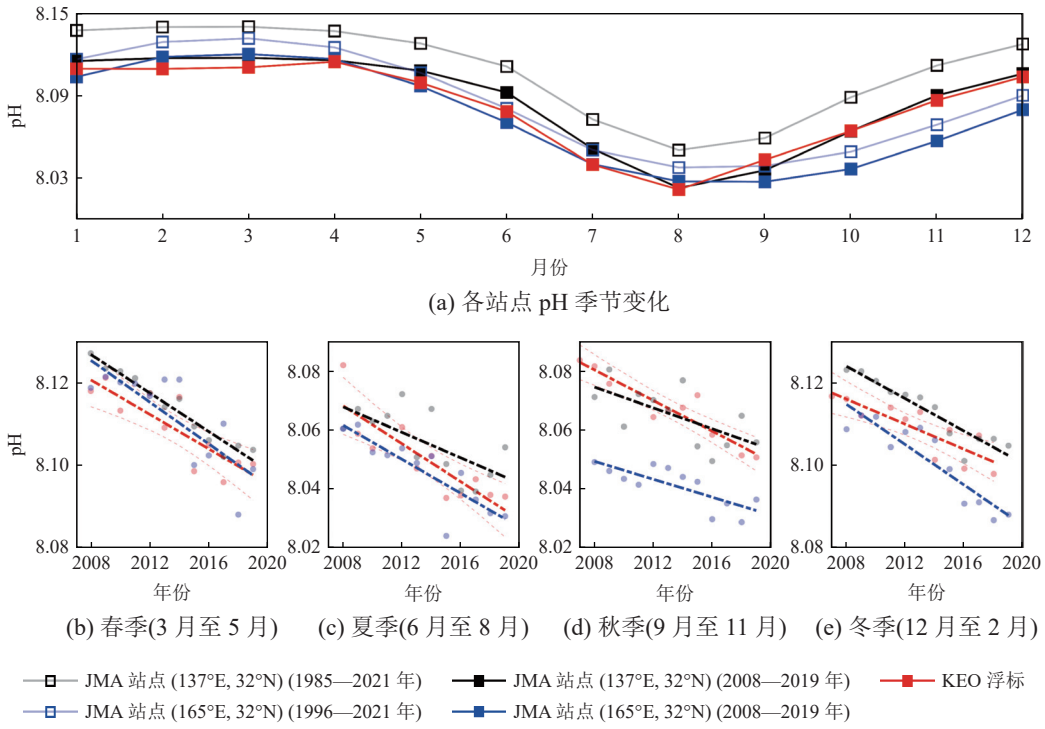


图 5 KEO 和 JMA 站点海表 pH 的季节性变化和各季节的长期趋势

Fig. 5 Seasonal variation of sea surface pH at KEO and JMA sites and long-term trends across seasons

如图 5 所示，KEO 浮标站点与 JMA 站点的海表 pH 呈现相似的季节变化：在夏季（6 月至 8 月）最小，在冬季（12 月至翌年 2 月）最大。KEO 站点的海表气候态月平均 pH 最小值的出现时间早于 CL 站点（最小值出现在秋季）。2008 年至 2019 年，KEO 浮标和 JMA 站点的季节变化幅度相似。KEO 的海表气候态月平均 pH 变化幅度为 0.09（变化范围为 8.02～8.11），比较接近（165°E, 32°N）站点的幅度（0.09，变化范围为 8.03～8.12），略低于（137°E, 32°N）站点的幅度（0.10，变化范围为 8.02～8.12）。在 JMA 站点，近十年的季节变化趋势与过去三十年呈现一致，但季节变化幅度存在差异。在（137°E, 32°N）站，近十年的季节变化幅度有所增加，该幅度由 0.090 增加至 0.095；而在（165°E, 32°N）站点，季节变化幅度变化不显著。此外，相比 CL 站点在 2019 年呈现的海表 pH 季节性变化（变化范围为 8.15～8.28, 幅度为 0.13），KEO 浮标的海表 pH 季节变化更显著（变化范围为 7.97～8.11, 幅度为 0.14），该现象反映了从沿海到开阔海域 pH 的季节变化差异。

与 pH 值一样，β_{pH} 也呈现一定的季节变化。为了探究 KEO 站点在不同季节 β_{pH} 之间的差异，本研究首先将站点原始数据分为 4 个季节；然后，分别计算各季节平均 pH；最后，逐一拟合各季节的 pH 变化趋势 β_{pH}。基于 SLR 进行回归分析计算各季节的 β_{pH} 时，应剔除原始数据中未记录完整季

节数据的月份。如图 5b～图 5e 所示，KEO 和 JMA 站点在 4 个季节均呈现下降趋势，且β_{pH}有显著的季节差异。在夏季，KEO 站点的海表 pH 有着最大下降速率，且该速率为冬季的 2 倍。与 KEO 不同，JMA 站点的β_{pH}在不同季节并未呈现显著差异。当时间范围调整至 2008 年至 2019 年时，JMA 站点的β_{pH}季节差异变得更显著（图 5），其各季节的β_{pH}具体数值见表 2。对于同一纬度的两个 JMA 站点，其β_{pH}的最小值均出现在秋天。以上 3 个站点中，KEO 的海表 pH 呈现下降且速率β_{pH}最大的季节差异，其次是（165°E, 32°N）站点 pH。以上规律揭示了海表β_{pH}在不同季节的分布，与β_{pH}计算时间间隔的选择有密切关系，即酸化现象在不同季节有不同的规律。

3　讨　论

KEO 站点近十年的年平均 pH 下降速率与日本周边海域的趋势相似（各海域的β_{pH}在1.60×10^{-3}～2.30×10^{-3}/a），远低于日本近岸 CL 站点在近 30 年的下降速率（β_{pH}为6.8×10^{-3}/a）（Ishida et al, 2021）。以上两个站点之间的速率差异符合文献描述，也即近岸海域受人类活动影响较大，海酸化速度较快（Carstensen et al, 2019）。近几十年来，西北太平洋的大气 CO_2 浓度逐渐增加（Midorikawa et al, 2012; Ono et al, 2019）。海表碳酸盐系统对大气中人为 CO_2 增加的响应体现为海面 pCO_2 的增加（Midorikawa et al, 2010）。在过去十年中，KEO 浮标的海表 pCO_2 与大气 pCO_2 保持同步增加的趋势（增长率分别为（2.50±0.54）、（2.30±0.16）μatm/a），且 KEO 站点的海表 Revelle 因子保持与其他亚热带浮标站点一致的增长率（0.015 1±0.005）/a（Bates et al, 2014），表明 KEO 表层海水对于 CO_2 吸收的缓冲能力在降低，这符合海水对大气中人为 CO_2 排放的持续吸收的反应理论。因此，海表 CO_2 的增加与缓冲能力的降低共同促使了 KEO 浮标的海表 pH 在近十年的下降。此外，KEO 浮标所处的黑潮再循环的表层海水中，海表碳酸盐系统的变化也可能受到北太平洋副热带模式水中 CO_2 含量增加及其浅滩化的影响（Ono et al, 2019）。

季节性变化通常是开放海域海表 pH 变化的重要特征。Sutton 等（Sutton et al, 2019）分析了 2004 年至 2017 年间共 40 个海表浮标数据，得到了沿海、开放海域的气候态月平均 pH 的季节变化范围分别为：0.08～0.14、0.01～0.07。在本研究中，KEO 和 JMA 站点在 2008 年至 2019 年间的季节变化比上述研究中的开放海域更为显著，表明在过去十年开放海域海表 pH 的季节变化有增加的趋势。此外，研究表明，近岸表层海水 pH 值的季节性变化幅度比开放海域更为显著（Carstensen et al, 2019）。但在本研究中，KEO 站点与 CL 站点的季节变化呈现与上述结论相反的模式，即开放海域站点的变化更显著。与在副热带开阔海域的海表 pH 季节变化幅度与温度有关不同，在沿海海表 pH 值的季节变化与 Chl *a* 等其他因素密切相关。由于降雨和河流的影响，CL 站盐度的季节变化与 pH 相似，其最小值出现时间与 pH 同月（10 月）。KEO 站点显著的 pH 季节变化可能与 DIC 的强烈季节性波动有关。同时，黑潮延伸区是西北太平洋以复杂水动力过程为特征的边界区，KE 路径的稳定性会影响该区域的涡旋活动以及混合层厚度（Oka et al, 2015）。在 KEO 站点春季水华现象明显，例如 2008 年与 2012 年，该水华现象与涡旋增加有关（Fassbender, 2014）。垂直涡旋驱动影响混合层深度异常，营养盐供应增加为表层海水的生产力维持较高水平提供了帮助。春季水化时间与 pH 的峰值时间重叠，说明生物活动也可能影响了 KEO 站点海表 pH 显著的季节性。

此外，KEO 站点海表 pH 的下降速率β_{pH}的季节差异与海表 pCO_2 相同。不同季节 pCO_2 的增加规律与季节 pH 的下降趋势一致：夏季的速率较快，为（3.80±0.74）μatm/a；秋季次之，为（2.95±0.42）μatm/a；春季的速率为（2.21±0.51）μatm/a，是冬季速率的 2 倍，冬季为（1.69±0.34）μatm/a。在黑潮延伸区，盛夏（7 月）和秋季（10 月），海表 pCO_2 的变化受热效应主导；在冬季和春季（1 月至 5 月），热效应只解释了海面 pCO_2 的部分空间变化，而生物作用等非热效应则有增加海面 pCO_2 的趋势（Li

et al, 2022)。海洋吸收 CO_2 使得海表 DIC 浓度增加，从而导致 pH 值下降(Doney et al, 2009)。在 KEO 站点，夏季和秋季大气与海表 pCO_2 的差值 ΔpCO_2($\Delta pCO_2=pCO_{2sea}-pCO_{2air}$)分别以(1.53±0.87) μatm/a 和(0.93±0.40) μatm/a 的速率增加。春季和秋季呈下降趋势，下降速率分别为(0.18±0.58) μatm/a、(0.75±0.49) μatm/a。随着 ΔpCO_2 的持续增加，海面 CO_2 吸收率的增加导致夏季和秋季 *n*DIC(盐度归一化后的 DIC)的增加速率分别为(1.22±0.77) μmol/a 和(0.612±0.37) μmol/a，使得夏季和秋季酸化速度较快，且夏季比秋季更显著。同时，温度对 pH 下降趋势的影响随季节变化存在差异(Midorikawa et al, 2010)。夏季、秋季的温度变化((0.06±0.02) ºC/a 和(0.09±0.02) ºC/a)及 pH 变化趋势明显高于春季和冬季对应变化。此外，KEO 站点下降速率 β_{pH} 的季节差异可能也与黑潮区域的季节性蒸发和降水有关。春季和初夏，黑潮海域的强降水带来了更多的淡水输入，使得海水中的 DIC 浓度降低，影响了海水的缓冲水平。海水缓冲力的对于 pH 的季节性波动至关重要(Matthews, 2013)。在 KEO 站点，夏季的 DIC 下降速率为(6.52±1.75)μmol/(kg·a)，Revelle 因子的增加速率为(0.020 4±0.007 4)/a，增加了夏季海表对于大气 CO_2 增加的敏感性。

4 结 语

基于重建的 KEO 浮标 2008 年至 2019 年连续海表 pH 数据时间序列，分析发现在黑潮延伸区 pH 的季节性变化和十年间酸化趋势显著。近十年 KEO 站点的海标 pH 年下降速率为(2.18±0.59)×10^{-3} /a，与日本周边海域的研究结果一致。在 2008 年至 2019 年，KEO 站点和 JMA 站点的 β_{pH} 按经度顺序排列分别为(2.05±0.43)×10^{-3}/a、(2.18±0.59)×10^{-3}/a 和(2.34±0.38)×10^{-3}/a。以上 3 个站点在研究时间段内 pH 值的季节变化幅度相似，其中 KEO 的季节变化幅度比附近沿海 CL 站点的季节变化幅度显著。KEO 站点的表层海水 pH 值下降速率在 4 个季节中的变化比 JMA 站点更显著。在 KEO 站点，pH 下降在夏季最快，β_{pH} 为(3.22±0.72)×10^{-3}/a，该速率为冬季下降速率的两倍((1.52±0.37)×10^{-3}/a)。在(137°E, 32°N)和(165°E, 32°N)两个 JMA 站点，季节性 β_{pH} 的最小值均发生在秋季分别为(1.76±0.73)×10^{-3}/a 和(1.51±0.43)×10^{-3}/a。KEO 站点夏季较高的 pH 下降速率受到 pCO_2、DIC 的共同影响。由于存在数据缺口和以及研究时间序列长度较短(小于等于 12 年)，本研究得到的 KEO 海表 pH 年际趋势具有较高的不确定性。未来可以使用更长的扩展时间序列来更好地描述其年际变化模式。该研究可以了解黑潮延伸区海洋酸化现状、评估酸化对生态环境的影响提供参考。

参考文献 (References):

魏皓, 罗晓凡, 祁第, 2022. 北冰洋太平洋扇区碳循环过程对环境变化响应的研究进展与展望[J]. 海洋科学进展, 40(4): 624-639. WEI H, LUO X F, QI D, 2022. Progress and prospect of the response of carbon cycling to the changing environment in the Pacific Arctic Region[J]. Advances in Marine Science, 40(4): 624-639.

BARTON A, HALES B, WALDBUSSER G G, et al, 2012. The Pacific oyster, Crassostrea gigas, shows negative correlation to naturally elevated carbon dioxide levels: implications for near-term ocean acidification effects[J]. Limnology & Oceanography, 57(3): 698-710.

BATES N R, ASTOR Y M, CHURCH M J, et al, 2014. A time-series view of changing ocean chemistry due to ocean uptake of anthropogenic CO_2 and ocean acidification[J]. Oceanography, 27(1): 126-141.

BEDNARŠEK N, FEELY R A, REUM J C P, et al, 2014. Limacina helicina shell dissolution as an indicator of declining habitat suitability owing to ocean acidification in the California Current Ecosystem[J]. Proceedings Biological Sciences, 281(1785): 20140123.

BREWER P G, BRADSHAW A L, WILLIAMS R T, 1986. Measurements of total carbon dioxide and alkalinity in the

North Atlantic Ocean in 1981[C]//TRABALKA J R, REICHLE D E. The changing carbon cycle. New York: Springer, 348-370.https://doi.org/10.1007/978-1-4757-1915-4_18.

CARSTENSEN J, DUARTE C M, 2019. Drivers of pH variability in coastal ecosystems[J]. Environmental Science and Technology, 53(8): 4020-4029.

DICKSON A G, MILLERO F J, 1987. A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media[J]. Deep-Sea Research Part A, 34(10): 1733-1743.

DICKSON A G, SABINE C L, CHRISTIAN J R, 2007. Guide to best practices for ocean CO_2 measurements[M]. Canada: PICES Special Publication: 3191.

DONEY S C, FABRY V J, FEELY R A, et al, 2009. Ocean acidification: the other CO_2 problem[J]. Annual Review of Marine Science, (1): 169-192.

DONEY S C, BUSCH D S, COOLEY S R, et al, 2020. The impacts of ocean acidification on marine ecosystems and reliant human communities[J]. Annual Review of Environment and Resources, 45(1): 83-112.

FASSBENDER A J, 2014. New approaches to study the marine carbon cycle[D]. Washington: University of Washington.

HAGENS M, MIDDELBURG J J, 2016. Attributing seasonal pH variability in surface ocean waters to governing factors[J]. Geophysical Research Letters, 43(24): 528-537.

HUNTER K A, 1998. The temperature dependence of pH in surface seawater[J]. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers, 45: 1919-1930.

ISHIDA H, ISONO R S, KITA J, et al, 2021. Long-term ocean acidification trends in coastal waters around Japan[J]. Scientific Reports, 11(1): 5052.

JIANG L Q, CARTER B R, FEELY R A, et al, 2019. Surface ocean pH and buffer capacity: past, present and future[J]. Scientific Reports, 9(1): 18624.

LAUVSET S K, GRUBER N, LANDSCHÜTZER P, et al, 2015. Trends and drivers in global surface ocean pH over the past 3 decades[J]. Biogeosciences, 12(5): 1285-1298.

LE QUÉRÉ C, ANDREW R M, FRIEDLINGSTEIN P, et al, 2018. Global Carbon Budget 2018[J]. Earth System Science Data, 10(4): 2141-2194.

LEE K, TONG L T, MILLERO F J, et al, 2006. Global relationships of total alkalinity with salinity and temperature in surface waters of the world's oceans[J]. Geophysical Research Letters, 33(19): L19605.

LEWIS E, WALLACE D W R, ALLISON L J, 1998. CO_2SYS-Program developed for CO_2 system calculations: ORNL/CDIAC-105[P/OL]. (1998-01-01)[2023-04-27]. https://www.researchgate.net/publication/240194526_CO2SYS-Program_developed_for_CO2_sys-tem_ calculations. DOI: 10.2172/639712.

LI B, WATANABE Y W, YAMAGUCHI A, 2016. Spatiotemporal distribution of seawater pH in the North Pacific subpolar region by using the parameterization technique[J]. Journal of Geophysical Research: Oceans, 121(5): 3435-3449.

LI C L, ZHAI W D, QI D, 2022. Unveiling controls of the latitudinal gradient of surface pCO_2 in the Kuroshio Extension and its recirculation regions (northwestern North Pacific) in late spring[J]. Acta Oceanologica Sinica, 41(5): 110-123.

LUI H K, ARTHUR CHEN C T, 2015. Deducing acidification rates based on short-term time series[J]. Scientific Reports, (5): 11517.

LUI H K, ARTHUR CHEN C T, 2017. Reconciliation of pH_{25} and pH_{insitu} acidification rates of the surface oceans: a simple conversion using only in situ temperature[J]. Limnology and Oceanography Methods, 15(3): 328-335.

MATTHEWS J B R, 2013. Seasonal variability of sea surface carbonate chemistry and temperature[D]. Canada, British Columbia: University of Victoria.

MIDORIKAWA T, ISHII M, SAITO S, et al, 2010. Decreasing pH trend estimated from 25-yr time series of carbonate parameters in the western North Pacific[J]. Tellus B: Chemical and Physical Meteorology, 62(5): 649-659.

MIDORIKAWA T, ISHII M, KOSUGI N, et al, 2012. Recent deceleration of oceanic pCO_2 increase in the western North Pacific in winter[J]. Geophysical Research Letters, 39: L12601.

MILLERO F J, 1994. Thermodynamics of the carbon dioxide system in the oceans[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,

59(4): 661-677.

MILLERO F J, 2007. The marine inorganic carbon cycle[J]. Chemical Reviews, 107(2): 308-341.

NAKANO Y, WATANABE Y W, 2005. Reconstruction of pH in the surface seawater over the North Pacific basin for all seasons using temperature and chlorophyll-*a*[J]. Journal of Oceanography, 61(4): 673-680.

OKA E, QIU B, TAKATANI Y, et al, 2015. Decadal variability of Subtropical Mode Water subduction and its impact on biogeochemistry[J]. Journal of Oceanography, 71(4): 389-400.

ONO H, KOSUGI N, TOYAMA K, et al, 2019. Acceleration of ocean acidification in the western North Pacific[J]. Geophysical Research Letters, 46(22): 13161-13169.

ORR J C, EPITALON J M, GATTUSO J P, 2015. Comparison of ten packages that compute ocean carbonate chemistry[J]. Biogeosciences, 12(5): 1483-1510.

REUM J C P, ALIN S R, HARVEY C J, et al, 2016. Interpretation and design of ocean acidification experiments in upwelling systems in the context of carbonate chemistry co-variation with temperature and oxygen[J]. ICES Journal of Marine Science, 73(3): 582-595.

SHARP J D, PIERROT D, HUMPHREYS M P, et al, 2021. CO2SYSv3 for MATLAB (Version v3.1.1)[P]. 202212-21. https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/78378-co2sysv3-for-matlab.

SUTTON A J, SABINE C L, FEELY R A, et al, 2016. Using present-day observations to detect when anthropogenic change forces surface ocean carbonate chemistry outside preindustrial bounds[J]. Biogeosciences, 13(17): 5065-5083.

SUTTON A J, FEELY R A, MAENNER J S, et al, 2019. Autonomous seawater pCO_2 and pH time series from 40 surface buoys and the emergence of anthropogenic trends[J]. Earth System Science Data, 11(1): 421-439.

SUTTON A J, BATTISTI R, CARTER B, et al, 2022. Advancing best practices for assessing trends of ocean acidification time series[J]. Frontiers in Marine Science, (9): 193-202.

TAKATANI Y, ENYO K, IIDA Y, et al, 2014. Relationships between total alkalinity in surface water and sea surface dynamic height in the Pacific Ocean[J]. Journal of Geophysical Research: Oceans, 119(5): 2806-2814.

WAKITA M, NAGANO A, FUJIKI T, et al, 2017. Slow acidification of the winter mixed layer in the subarctic western North Pacific[J]. Journal of Geophysical Research: Oceans, 122(8): 6923-6935.

WATANABE Y W, LI B F, YAMASAKI R, et al, 2020. Spatiotemporal changes of ocean carbon species in the western North Pacific using parameterization technique[J]. Journal of Geophysical, 76(2): 155-167.

YUAN X C, GUO Y, CAI W J, et al, 2019. Coral responses to ocean warming and acidification: implications for future distribution of coral reefs in the South China Sea[J]. Marine Pollution Bulletin, 138(1): 241-248.

Decadal Trend and Seasonal Variation of Sea Surface pH of the Kuroshio Extension Observatory Moored Buoy

WU Yuqian[1], LIU Cong[2], HE Shuangyan[1,2], CHEN Dong[1,2], JIANG Qingyan[1,2], LI Peiliang[1,2]

(1. *Ocean College*, *Zhejiang University*, Zhoushan 313000, China;
2. *Hainan Institute* of *Zhejiang University*, Sanya 572025, China)

Abstract: The sea surface pH in the Northwestern Pacific Ocean shows significant long-term and seasonal variation with an apparent acidification trend. In the past decade, the Kuroshio Extension Observatory (KEO) moored buoy in the Kuroshio extension (144°36′E, 32°24′N) has provided a wealth of data. Based on the field measured salinity, temperature (°C), atmospheric pressure (hPa), and CO_2 partial pressure (pCO_2, μatm) from the sea surface, the near-situ seawater surface pH data was reconstructed from 2008 to 2019 using the CO2SYS program. Then, its decadal trend and seasonal variation were analyzed. At the KEO site, the rate of sea surface pH decline from 2008 to 2019 was $(-2.18\pm0.52)\times10^{-3}$/a, consistent with the trend in the coastal sea around Japan. The climatological monthly average pH reached its minimum in summer, with seasonal variations similar to those observed at two other sites at the same latitude in the western North Pacific (137°E, 32°N and 165°E, 32°N). At the same time, the seasonal variation was more significant than the nearby coastal Central Laboratory site (located in Chiba Prefecture). The maximum rate of ocean acidification occurred in summer $(-3.22\pm0.64)\times10^{-3}$/a, which was comparable to autumn $(-2.55\pm0.44)\times10^{-3}$/a, followed by the spring $(-1.89\pm0.42)\times10^{-3}$/a, and the lowest rate occurred in winter $(-1.66\pm0.37)\times10^{-3}$/a, which was about twice less than the maximum. Considering the high uncertainties due to data gaps and the short length of the time series in this study (less than or equal to 12 years), more extended time series are suggested to be used to further investigate the decadal and seasonal trends in ocean acidification. This research could enrich our understanding of the accelerated ocean acidification rate in the Kuroshio extension area.

Keywords: ocean acidification; seasonal change; decadal trend; KEO; pH reconstruction

Received: April 27, 2023