

海水无机碳对过量无机氮输入引起的富营养化响应的模拟研究

张乃星^{1,2}, 宋金明^{1*}, 贺志鹏^{1,2}, 郑国侠^{1,2}, 张蓬^{1,2}, 徐亚岩^{1,2}

(1. 中国科学院海洋研究所, 青岛 266071; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:模拟研究了在添加过量无机氮造成海水的富营养化条件下, 水体 pH、无机碳体系、海-气 CO₂ 通量的变化过程, 探讨了海水无机碳对过量无机氮输入引起的富营养化响应机制。结果表明, NO₃⁻ 添加组中, 当浓度 ≤ 37.60 μmol·L⁻¹ 时, HCO₃⁻、p(CO₂) 增加, pH、CO₃²⁻ 下降; 当浓度 ≥ 188 μmol·L⁻¹ 时, 则正好相反。NH₄⁺ 添加组中, 当浓度 ≤ 25.20 μmol·L⁻¹ 时能够明显促进水体 HCO₃⁻、p(CO₂) 减少, pH、CO₃²⁻ 增加, 水体表现为吸收大气 CO₂; 当浓度 ≥ 126 μmol·L⁻¹ 时, 水体表现为向大气释放 CO₂, 且强度随浓度的增加而增强。NO₂⁻ 添加组中, 当 NO₂⁻ 浓度在 7.90 μmol·L⁻¹ 时, HCO₃⁻、p(CO₂) 呈明显的下降趋势, pH、CO₃²⁻ 则随时间明显增加, 水体表现为吸收大气 CO₂ 且强度随时间的增加而增强, 而当 NO₂⁻ 高于和低于此浓度时, 无机碳变化不明显。水体 Chl-a 较对照组的增加量(ΔChl-a)与 Δp(CO₂) 具有很好的负相关关系($r = -0.87$, $p < 0.0001$, $n = 16$), 表明造成以上差异的原因与水体中浮游植物在不同形式不同浓度无机氮作用下对水体无机碳利用性不同有关。

关键词:无机氮; 无机碳体系; 海-气交换通量; 模拟实验

中图分类号: X503 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)06-1469-09

Effects of Excessive Inorganic Nitrogen on Inorganic Carbon System in Seawater Simulated Experiments

ZHANG Nai-xing^{1,2}, SONG Jin-ming¹, HE Zhi-peng^{1,2}, ZHENG Guo-xia^{1,2}, ZHANG Peng^{1,2}, XU Ya-yan^{1,2}

(1. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The influence of excessive inorganic nitrogen (NO₃⁻, NH₄⁺, NO₂⁻) on the pH, inorganic carbon system and air-sea CO₂ flux was studied in laboratory seawater simulation experiments. The result indicates that the excessive inorganic nitrogen significantly has an important influence on the inorganic carbon system in all conditions. At the NO₃⁻ addition groups, HCO₃⁻ and p(CO₂) increase while pH and CO₃²⁻ decrease when the concentration of NO₃⁻ ≤ 37.60 μmol·L⁻¹. But high concentration ≥ 188 μmol·L⁻¹ is just the reverse. The seawater changes from carbon source to carbon sink of atmospheric CO₂ with NO₃⁻ addition increased. At the NH₄⁺ addition groups, HCO₃⁻ and p(CO₂) decrease while pH and CO₃²⁻ increase when the concentration of NH₄⁺ ≤ 25.20 μmol·L⁻¹. However, when the concentration of NH₄⁺ ≥ 126 μmol·L⁻¹, the concentrations of HCO₃⁻ and p(CO₂) increase with NH₄⁺ addition and the seawater changes from carbon sink to carbon source of atmospheric CO₂ and the intensity of carbon source has a positive relationship with the concentration of NH₄⁺. At the NO₂⁻ addition groups, the concentrations of HCO₃⁻ and p(CO₂) decrease while pH and CO₃²⁻ increase with time scale and the seawater acts as a strong carbon sink with NO₂⁻ addition of 7.90 μmol·L⁻¹. While at the other NO₂⁻ concentration levels, the carbon sink is weak in seawater. The Chl-a concentration of nutrient addition groups compared with control (ΔChl-a) shows a significant negative correlation with Δp(CO₂) ($r = -0.87$, $p < 0.0001$, $n = 16$). The main controlling factor to the variation of inorganic carbon system is the adaptation of phytoplankton to different form and concentration of nitrogen.

Key words: inorganic nitrogen; inorganic carbon system; air-sea CO₂ flux; seawater simulated experiment

近年来,随着沿海地区经济的迅速发展和海洋资源的开发利用,以过量氮为主要特征的近海海水富营养化问题日趋严重,已有的研究显示,近几十年来,由于化肥的大量使用,面源无机氮的污染已成为近海主要的污染形式,胶州湾近 30 年来无机氮增加 7.3 倍,南黄海近 10 年来,无机氮浓度也有明显增加^[1],所以,近海过量无机氮引起的富营养化生态环境效应已成为科学家们关注的焦点之一,同时也是影响近海生物资源持续利用必须面临和解决的关键

问题。科学家们对海水富营养化条件下的水生生态系统的结构变化及元素(如重金属等)的迁移转化进行了一些探讨^[2-4],而对海水富营养化条件下水体中无机碳体系的变化规律研究很少涉及。众所周知,

收稿日期: 2007-06-28; 修订日期: 2007-07-29

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2007CB407305); 中国科学院“百人计划”项目(科人 2003-202); 青岛市科技英才专项计划项目(05-2-JC-90)

作者简介: 张乃星(1980~),男,博士研究生,主要研究方向为海洋生物地球化学, E-mail: zhangnaix@mails.gucas.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: jmsong@ms.qdio.ac.cn

海洋是自然界中最大的碳库,它储存的碳相当于大气的 50 倍以上,是调节大气中 CO₂ 含量的重要因素.海水中无机碳体系微量的变化,便可对全球气候产生明显的影响.目前,关于海洋无机碳体系及碳源汇的研究多是通过海洋现场个别站位的观测来进行,由于海洋现场个别站位观测受到多种因素的影响且很难覆盖大海域的空间尺度,在时间上也不可能做到连续观测,因此,通过室内模拟实验进行碳循环研究是必要的,可对外海调查研究起到相互补充和印证的作用.

为探讨过量氮输入引起的海水富营养化对无机碳体系影响,本试验通过对现场海水通过添加过量无机氮进行了实验室模拟培养,研究了在海水中添加不同种类(形式)和浓度的无机氮对海水无机碳体系迁移转化及碳源汇强度的影响,这对深入研究海洋过量氮富营养化的生态环境效应有重要科学意义.

1 材料与方法

1.1 样品采集与实验设计

模拟实验用海水取自受人影响很小的胶州湾湾外黄海开阔海域,于涨潮时在深水区用盐酸浸泡去离子水冲洗过的塑料桶采集,海水的背景值见表

表 1 模拟实验所用海水的背景值

Table 1 Background values of the sampled seawater

参数	温度/℃	透明度/m	pH	盐度/‰	NO ₃ ⁻ /μmol·L ⁻¹	NH ₄ ⁺ /μmol·L ⁻¹	NO ₂ ⁻ /μmol·L ⁻¹	Chl- <i>a</i> /μg·L ⁻¹
背景值	18.7	1.6	7.994	31.08	3.76	2.52	0.79	1.98

表 2 模拟实验添加无机氮的初始浓度/μmol·L⁻¹

Table 2 Initial concentrations of dissolved inorganic nitrogen (DIN) of the incubation experiments/μmol·L⁻¹

项目	1	2	3	4	5	6
NO ₃ ⁻	7.52	18.8	37.6	188	376	
NH ₄ ⁺	5.04	12.60	25.20	126	252	504
NO ₂ ⁻	1.58	3.95	7.90	39.50	79	

1.2 测定方法

Chl-*a*、NO₃⁻、NH₄⁺、NO₂⁻ 的测定参照《海洋监测规范》采用分光光度法测定,盐度采用盐度计测定,pH 采用 Orion 420A Ross 8102BN 酸度计测定,精密度 ± 0.002(使用 NBS 标度),总碱度(total alkalinity, TA)采用电位滴定并用 Gran 作图法测定^[5].

目前,对海水无机碳的获取主要有直接测定法(主要是库仑滴定法及红外 CO₂ 分析法)和间接测定法^[1](通过测定 pH 和 TA 结合热力学原理计算获得).直接测定法不太适合外海大密度的采样,大量

1.采集的海水过 200 μm 筛绢,以除去大型浮游动物的随机性影响,随后用长、宽、高为 50 cm × 40 cm × 30 cm 的白色半透明塑料箱加入过滤后的海水 40 L,以透明塑料薄膜覆盖,以排除大气碳酸盐颗粒物沉降、气流扰动等因素对实验水体的影响,放置 24 h 使箱内海水与大气充分接触达到平衡后,进行实验.实验分空白对照组、加 NaNO₃ 组(编号 NO₃-1、NO₃-2、NO₃-3、NO₃-4、NO₃-5,浓度依次增加)、加 NH₄Cl 组(编号 NH₄-1、NH₄-2、NH₄-3、NH₄-4、NH₄-5、NH₄-6,浓度依次增加)、加 NaNO₂ 组(编号 NO₂-1、NO₂-2、NO₂-3、NO₂-4、NO₂-5,浓度依次增加)4 种处理方式,浓度分别为背景值的 2、5、10、50、100、200 倍,无机氮浓度见表 2,平行双样.与淡水体系最大的不同,海水是一缓冲体系,具有较高的缓冲容量^[1],对试验所添加的极少量的 NaNO₃、NH₄Cl 和 NaNO₂(水体浓度数量级为 μmol·L⁻¹),经 SPSS 统计分析,对海水 pH 基本没有影响($p > 0.05$),所以,不影响海水无机碳体系的测定.将培养箱置于控温实验室内(25℃ ± 1℃),光照为室内的自然光加日光灯,并保持在约 4 500 lx,光暗比 = 12:12,培养周期为 7 d.以加无机氮为 $t = 0$ 时刻,每天定时取样.

的研究表明,在实际的外海特别是表层海水,由于海水与大气的充分接触,大气二氧化碳与水体无机碳基本处于平衡状态,2 种方法获得的无机碳浓度没有显著的差异^[1],针对本试验的室内模拟,由于水体与大气不受扰动而处于平衡状态,所以,采用了测定 pH 和总碱度(TA)来计算获得海水无机碳浓度的方法^[6].

$$\begin{aligned} \text{DIC} &= \text{CA} \frac{c_{\text{H}^+} + K'_2 + c_{\text{H}^+}^2 / K'_1}{c_{\text{H}^+} + 2K'_2} \\ p(\text{CO}_2) &= [\text{CO}_{2(\text{T})}] = \text{CA} \frac{c_{\text{H}^+}^2}{K'_1 \alpha (c_{\text{H}^+} + 2K'_2)} \\ \text{CA} &= [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] = \text{TA} - B_{\text{T}} \frac{K'_{\text{B}}}{c_{\text{H}^+} + K'_{\text{B}}} \\ [\text{HCO}_3^-] &= \text{CA} \frac{c_{\text{H}^+}}{c_{\text{H}^+} + 2K'_2} \end{aligned}$$

式中,CA 为碳酸盐碱度,DIC 为溶解无机碳, K'_1 、 K'_2 为碳酸的第一、二级解离常数, K'_{B} 为硼酸的解离常数, α 为海水中二氧化碳的溶解度系数, T 为

实验测定温度, B_T 为海水中的总硼酸浓度, 与盐度有如下关系 $B_T = 0.000\ 427(S/35)\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1[7]}$, S 为盐度, c_{H^+} 近似为海水中 H^+ 浓度. 实验与计算结果精度分别为 TA 、 $\text{CA}(\pm 6\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$, DIC 、 $\text{HCO}_3^- (\pm 4\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 及总溶解 CO_2 [包括 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$, 本研究以 $p(\text{CO}_2)$ 表示] ($\pm 4\text{Pa}$). 实验测定数值如表 3.

表 3 模拟实验过程中 pH 及 TA 的测定结果

Table 3 Results of pH and TA in the incubation experiment processes

编号	项目	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d	7 d
NO ₃ -1	pH	8.007	8.021	8.008	8.01	8.001	8.01	8.019
	TA/ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	2 261	2 262	2 256	2 253	2 261	2 242	2 284
NO ₃ -2	pH	8.032	8.05	8.04	8.019	8.032	8.005	8.04
	TA/ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	2 306	2 256	2 241	2 261	2 251	2 236	2 251
NO ₃ -3	pH	8.063	8.073	8.064	8.064	8.079	8.085	8.069
	TA/ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	2 321	2 265	2 256	2 260	2 258	2 255	2 265
NO ₃ -4	pH	8.027	8.021	8.018	8.028	8.009	8.009	8.015
	TA/ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	2 287	2 277	2 255	2 250	2 244	2 248	2 271
NO ₃ -5	pH	8.031	8.047	8.053	8.053	8.063	8.039	8.045
	TA/ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	2 270	2 242	2 233	2 249	2 249	2 248	2 270
NH ₄ -1	pH	8.027	8.031	8.028	8.026	8.023	8.024	8.024
	TA/ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	2 261	2 243	2 245	2 254	2 256	2 249	2 273
NH ₄ -2	pH	8.041	8.047	8.038	8.036	8.05	8.033	8.03
	TA/ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	2 341	2 268	2 244	2 255	2 264	2 245	2 247
NH ₄ -3	pH	8.045	8.05	8.045	8.05	8.053	8.035	8.047
	TA/ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	2 344	2 271	2 244	2 268	2 250	2 252	2 258
NH ₄ -4	pH	8.006	8.016	8.007	8.002	8.011	7.995	8.016
	TA/ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	2 270	2 259	2 252	2 237	2 244	2 247	2 254
NH ₄ -5	pH	7.998	7.991	7.987	7.987	7.984	7.985	7.984
	TA/ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	2 281	2 237	2 231	2 246	2 249	2 222	2 257
NH ₄ -6	pH	7.979	7.988	7.993	7.983	7.982	7.973	7.978
	TA/ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	2 285	2 250	2 245	2 261	2 265	2 257	2 277
NO ₂ -1	pH	8.029	8.021	8.038	8.036	8.041	8.033	8.035
	TA/ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	2 279	2 257	2 258	2 248	2 262	2 259	2 262
NO ₂ -2	pH	8.022	8.045	8.039	8.048	8.052	8.028	8.039
	TA/ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	2 286	2 258	2 258	2 256	2 246	2 246	2 258
NO ₂ -3	pH	8.027	8.069	8.072	8.08	8.082	8.086	8.092
	TA/ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	2 263	2 262	2 241	2 263	2 266	2 258	2 245
NO ₂ -4	pH	8.025	8.056	8.043	8.055	8.045	8.028	8.034
	TA/ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	2 267	2 268	2 257	2 260	2 257	2 245	2 265
NO ₂ -5	pH	8.033	8.043	8.04	8.035	8.041	8.031	8.033
	TA/ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	2 279	2 268	2 256	2 266	2 281	2 241	2 276
对照组	pH	8.034	8.036	8.038	8.03	8.027	8.023	8.031
	TA/ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	2 288	2 248	2 251	2 258	2 249	2 253	2 262

2 结果与讨论

随着工农业的发展,越来越多的富营养化工业废水、生活污水被排放入海洋,从而引起海洋化学环境、生态环境的变化,这种变化不可避免地海洋中无机碳体系的迁移转化过程产生影响.本研究模拟了不同浓度、不同形式的氮盐对海洋 pH 及无机碳体系各组分含量的影响,以了解水体富营养化对海洋无机碳体系及碳源汇格局的作用.

2.1 海水 pH 的变化过程

海水 pH 是海洋化学研究的重要参数之一,其

对海洋中各种元素的存在形态及其反应过程具有直接影响,并在很大程度上决定着水体无机碳体系的含量及变化,可以作为表征水体无机碳的重要参数.另一方面,无机碳平衡体系又反过来影响并控制着海水 pH 值的变化.因此,测定并分析海水 pH 值的变化对研究海水无机碳的迁移转化以及海水理化性质的影响具有重要意义^[8].

加 NO₃⁻ 组中,高浓度的 NO₃-4、NO₃-5 较对照组呈明显的增加,并随培养时间的延长分别在 $t = 5$ 和 $t = 6$ 时达到峰值,pH 分别增加 0.036 和 0.062.其它浓度组 pH 则较对照组有所降低,其中以低浓度组

NO_3^- -1 最为明显. 加 NH_4^+ 组中 NH_4^- -2、 NH_4^- -3 浓度组在培养过程中变化趋势相似, pH 一直高于对照组, 并在 $t = 5$ 双双出现峰值, 整个培养期间约高出对照组 0.012 个 pH 单位. 低浓度的 NH_4^- -1 基本在零附近变化, 略低于对照组. 高浓度的 NH_4^- -4 ~ NH_4^- -6 在培养过程中则明显低于对照组, 并随浓度的增加而与

对照组差距拉大, 平均低于对照组分别为 0.023、0.042 和 0.051 个 pH 单位. 加 NO_2^- 组中以 NO_2^- -3 组的 pH 变化最为明显, 其在培养期间 pH 随时间的延长一直呈上升趋势, 至培养结束 pH 平均高出对照组 0.042 个 pH 单位. 其它浓度组变化则较为相似, 整个培养期间 pH 略高于对照组(见图 1).

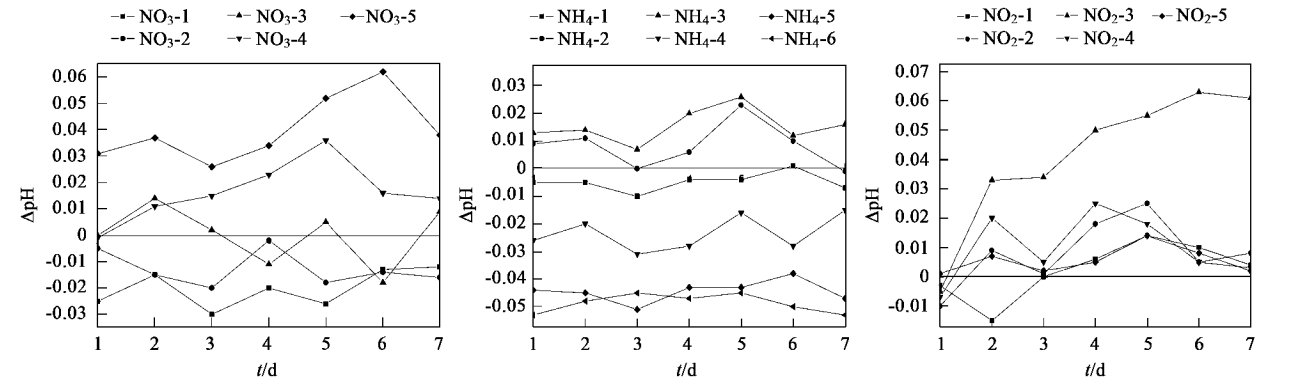


图 1 不同形式无机氮添加后 pH 随时间的变化
Fig.1 Changes of pH-time in different DIN addition groups

对海水 pH 值起控制作用的有海水的温度、压力、盐度以及无机碳平衡体系^[9], 由于实验在室内恒温进行, 因此本实验中 pH 只与水体中的无机碳平衡体系 $\text{CO}_2\text{-HCO}_3^-\text{-CO}_3^{2-}$ 相关, 而水体中无机碳平衡体系又受生物活动特别是浮游植物光合作用强弱的影响. 当浮游植物光合作用强度大于生物呼吸及溶解有机质(DOC)氧化分解强度时, 海水中出现 CO_2 的净消耗, $c_{\text{CO}_2}/c_{\text{CO}_3^{2-}}$ 的比值减少, 则 pH 值上升; 反之, 当光合作用受外界因素影响而下降或停止时, 此时呼吸作用和 DOC 降解作用较强, 产生的 CO_2 逐渐积累, $c_{\text{CO}_2}/c_{\text{CO}_3^{2-}}$ 比值不断提高, 则海水 pH 值逐渐下降^[8,10]. 已有的研究表明, 白天微藻的光合作用能够导致周围环境 pH 值的增加, 而夜间的呼吸作用和有机质(DOC)在生物的降解作用下矿化产生 CO_2 则会降低周围环境的 pH 值^[11~13], 有机物氧化产生的二氧化碳约占总无机碳再生量的 80%^[14].

此实验中, NO_3^- 组高浓度的 NO_3^- -4、 NO_3^- -5, NH_4^+ 组低浓度的 NH_4^- -2、 NH_4^- -3 和 NO_2^- 组的 NO_2^- -3 中 pH 较对照组均呈现明显上升趋势, 这与浮游植物光合作用吸收水体中的溶解 CO_2 密切相关.

2.2 过量无机氮作用下海水中无机碳的变化

海水中溶解无机碳体系(DIC), 包括 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 和总溶解 CO_2 , 其与海水的理化性质及生态环境密切相关. 结果表明, 随着时间的推移, 海水中无

机碳体系各组均发生一定量的变化, 其变化趋势及变化幅度因无机氮的形式及含量的不同而异, 图 2 为扣除对照组(表 4)后无机氮组的无机碳体系随时间的变化.

表 4 对照组无机碳体系参数随时间的变化
Table 4 Components change of inorganic carbon system with time in control group

项目	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d	7 d
$\text{HCO}_3^-/\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	1 933	1 921	1 914	1 925	1 932	1 932	1 933
$\text{CO}_3^{2-}/\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	146	134	138	137	130	135	143
$p(\text{CO}_2)/\text{Pa}$	649	632	620	636	685	671	658

水体中 DIC 主要以 HCO_3^- 的形式存在, 其约占 DIC 的 85% 以上^[15], 在本实验水体中更是占到了 90% 以上, 因此很大程度上 DIC 的变化是由 HCO_3^- 的变化引起的. 对于 HCO_3^- 的变化, 在 NO_3^- 添加组中, 随着浓度的增加, 其与对照组相比含量一直呈下降趋势. 低浓度的 NO_3^- -1、 NO_3^- -2 在实验过程中一直高于对照培养组, 平均高出对照组分别为 14.6 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 11.6 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, NO_3^- -3 在培养期间一直在零附近波动, 说明与对照组无明显差别, 而高浓度的 NO_3^- -4、 NO_3^- -5 则明显低于对照组平均 -16.4 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 -14.1 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 在 NH_4^+ 添加组中, 低浓度组 NH_4^- -1 与对照组无明显差别, NH_4^- -2、 NH_4^- -3 浓度组中的 HCO_3^- 对于营养盐的添加在初始阶段响

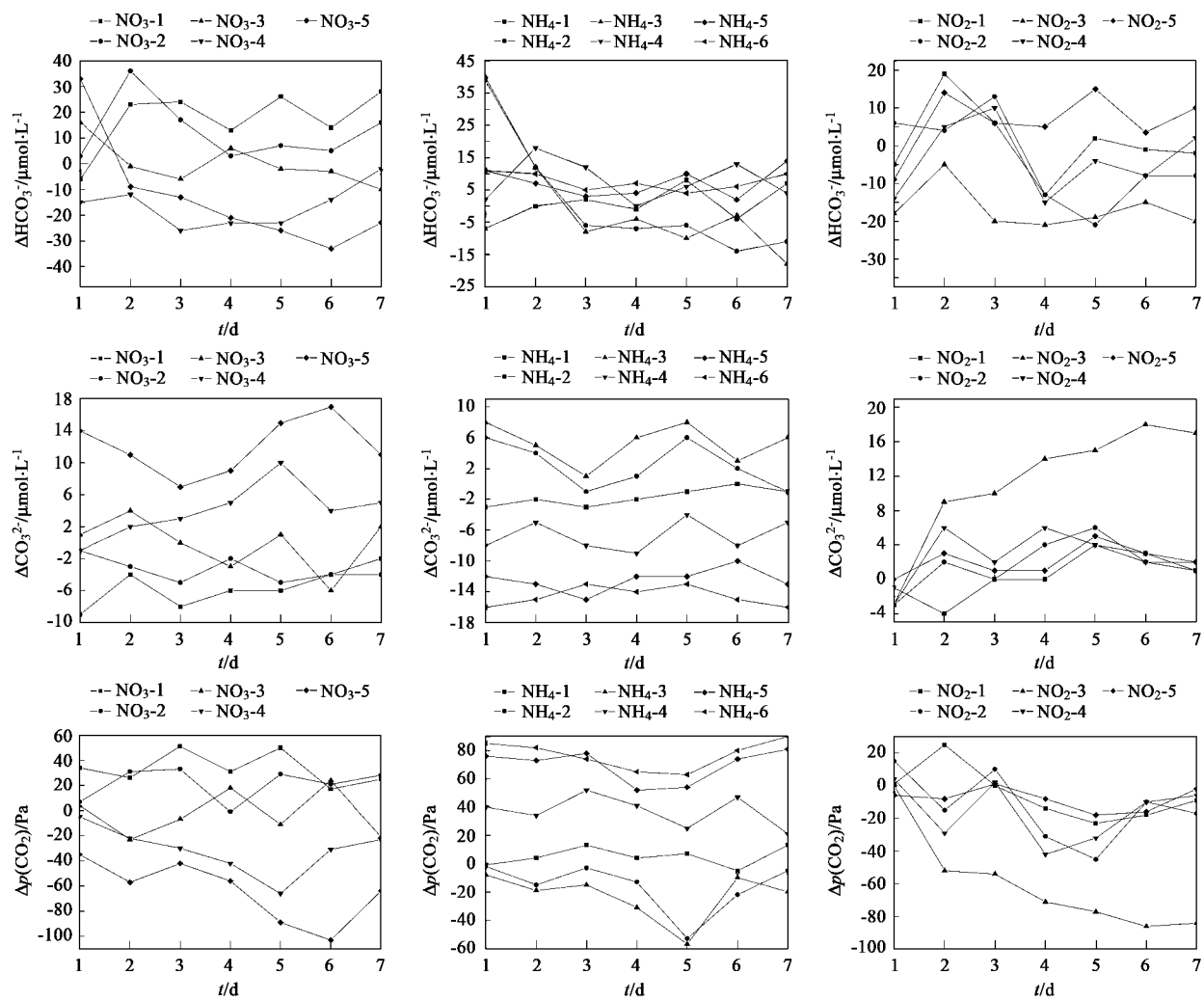


图2 不同形式无机氮添加后无机碳体系参数随时间的变化

Fig.2 Components change of inorganic carbon system with time in DIN addition groups

应明显,前3 d 浓度迅速下降,降幅约 $-50\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,后期则逐渐趋于平稳,并略低于对照组,高浓度的 $\text{NH}_4\text{-4}\sim\text{NH}_4\text{-6}$ 组在培养期间其 HCO_3^- 含量变化相似,均略高于对照组,平均高出对照组分别为 $8.1, 7$ 和 $7.5\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 在 NO_2^- 添加组中, $\text{NO}_2\text{-1}$ 、 $\text{NO}_2\text{-2}$ 、 $\text{NO}_2\text{-4}$ 组在培养前期 ($t < 4$) 波动较大,后期变化趋于平稳并略低于对照组. $\text{NO}_2\text{-3}$ 和高浓度的 $\text{NO}_2\text{-5}$ 与其它各组区别明显,培养期间较对照组随时间的变化趋势比较平稳,平均与对照组分别相差 $-19\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $7\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

CO_3^{2-} 在培养过程中变化比较明显,其随时间的变化趋势因无机氮的形式及浓度的不同而异. 在 NO_3^- 添加组中,其与对照组的差值随着浓度的增加逐渐由平均低于对照组 $-5.6\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 转变为高于对照组 $12\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 在 NH_4^+ 添加组中,各浓度组与

对照组的差别比较明显,高浓度的 $\text{NH}_4\text{-4}\sim\text{NH}_4\text{-6}$ 使得 CO_3^{2-} 较对照组出现明显的下降,低浓度组 $\text{NH}_4\text{-2}$ 、 $\text{NH}_4\text{-3}$ 则略高于对照组. 在 NO_2^- 添加组中, $\text{NO}_2\text{-3}$ 随培养时间的延长而不断增加,其余各组则无明显变化,基本略高于对照组.

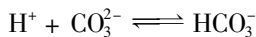
对于 $p(\text{CO}_2)$ 的变化,在 NO_3^- 组中,各浓度组差别明显,随着浓度的增加, $p(\text{CO}_2)$ 逐渐由高于对照组 $33.5\ \text{Pa}$ 转变为低于对照组 $-63.7\ \text{Pa}$,且各组之间的差距逐渐变大,其中尤以 $\text{NO}_3\text{-4}$ 、 $\text{NO}_3\text{-5}$ 与其它各组区分最为明显,培养期间明显低于对照组,且分别在 $t = 5$ 和 $t = 6$ 时达到最低值. 在 NH_4^+ 组中,低浓度的 $\text{NH}_4\text{-1}$ 基本在零附近变化,与对照组无明显差别. $\text{NH}_4\text{-2}$ 、 $\text{NH}_4\text{-3}$ 在培养期间略低于对照组,且变化趋势较相似,而高浓度的 $\text{NH}_4\text{-4}\sim\text{NH}_4\text{-6}$ 则明显高

于对照组,并随浓度的增加而略有上升,变化幅度从 -23 Pa到 74 Pa.在 NO_2^- 组中,中等浓度的 NO_2^- -3 中 $p(\text{CO}_2)$ 变化较对照组明显,培养期间其浓度一直在下降,平均低于对照组 -60.5 Pa,其它浓度组在培养期间也均略低于对照组.

2.3 引起海水无机碳变化的因素

造成以上 HCO_3^- 浓度差异的原因可能与浮游植物对无机碳源的利用程度不同有关.浮游植物进行光合作用以 2 种方式吸收水体中的溶解无机碳,一种是直接吸收水体中游离的 CO_2 ,另一方式则是 HCO_3^- 在碳酸酐酶的催化下形成 CO_2 , CO_2 经过扩散或主动运输参与细胞光合作用^[16,17].在水体中,浮游植物中碳酸酐酶活性与 CO_2 的缺乏限制密切相关^[18,19].当浮游植物在适宜的温度和光照条件下,大量吸收水体的 CO_2 时,极易造成 CO_2 的缺乏限制.同时,不同氮盐对碳酸酐酶活性也有一定的刺激性差异.本实验水体中主要浮游植物优势种为中肋骨条藻,其约占总浮游植物的绝大部分,陈雄文等^[20]研究发现,在高 NO_3^- ($300 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 条件下中肋骨条藻具有很高的胞外碳酸酐酶活性,能够较快地催化吸收 HCO_3^- ,而低 NO_3^- ($10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 条件下其活性降低了 70%,二者共同导致浮游植物吸收 HCO_3^- 量的差异.从图 2 HCO_3^- 变化来看,高浓度的 NO_3^- -4、 NO_3^- -5 中 HCO_3^- 含量的下降幅度明显高于低浓度 NO_3^- -1 ~ NO_3^- -3 组;低浓度的 NH_4^+ -2、 NH_4^+ -3 和中浓度的 NO_2^- -3 对碳酸酐酶的刺激较其它浓度组明显,在这些培养箱中均发现有 HCO_3^- 的明显下降.

由于 CO_3^{2-} 在水体中所占比例较低,约占总溶解无机碳的 9% 左右,且不能被浮游植物的光合作用所吸收^[21],因此水体中 CO_3^{2-} 的含量变化可能主要是受 H^+ 浓度所引起的碳酸盐平衡影响,在水体中, CO_3^{2-} 存在着下列平衡:



当 HCO_3^- 在碳酸酐酶的作用下被浮游植物吸收时,为达到电荷平衡,产生等量的代谢产物 OH^- ^[22],从而使水体 H^+ 浓度减少,平衡向左移动,导致 CO_3^{2-} 增加.对比图 1 pH 随时间的变化可以看出, CO_3^{2-} 与 pH 随时间的变化趋势非常相似,当 pH 升高时,则 CO_3^{2-} 浓度也随之上升,反之亦然.

研究表明,浮游植物以优先吸收水体中游离的 CO_2 为主^[23]. $p(\text{CO}_2)$ 的增大或减少与大气对水体 CO_2 的补充、浮游植物的光合作用以及水体溶解有

机质(DOC)的分解矿化密切相关.水体中的 DOC 包括藻类释放的胞外多聚物及腐烂的腐殖质类有机物等^[24].陈小睿等^[25]研究发现,夏季胶州湾表层水体中的 DOC 含量为 $4.07 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,具有较高的 DOC 含量,因此 DOC 的分解矿化也是水体 CO_2 的重要来源.当藻类生长旺盛时, CO_2 的消耗量高于其产生量,水体 $p(\text{CO}_2)$ 下降;反之,当藻类停止生长或死亡时,此时呼吸作用与有机质的矿化作用较强,大量放出 CO_2 , 水体 $p(\text{CO}_2)$ 上升.从 NO_3^- 组的变化可以看出,低浓度组 NO_3^- -1 ~ NO_3^- -3 的 $p(\text{CO}_2)$ 培养期间略有上升,虽然在这些培养箱中浮游植物 Chl-a 也有一定的增长(表 5),但是由于异养细菌等微生物在较高的温度(培养温度高于现场温度)条件下新陈代谢活跃,有机质的分解矿化速率加快^[12], CO_2 的产生速率高于其消耗速率,因此水体 $p(\text{CO}_2)$ 表现出净增长.而在 NO_3^- -4、 NO_3^- -5 组中,由于高浓度的 NO_3^- 能明显抑制异养细菌的生物量及活性^[26],从而使 CO_2 的消耗速率高于 DOC 的矿化速率, $p(\text{CO}_2)$ 一直低于对照组.在 NH_4^+ 组中,低浓度时水体 $p(\text{CO}_2)$ 较对照组下降,这是由于 NH_4^+ 是浮游植物的最适宜氮源,适量的 NH_4^+ ($\leq 25.2 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 能够促进水体中浮游植物吸收游离 CO_2 进行光合作用,而高浓度的 NH_4^+ ($\geq 126 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$),则会渗透到细胞内抑制蛋白质合成时 α -淀粉酶的活性^[27],对浮游植物产生毒害作用,抑制浮游植物的生长,从而使 $p(\text{CO}_2)$ 较对照组增加.从表 3 可以看出, NO_2^- 组中浮游植物均有一定的增长,这是由于 NO_2^- 水解有一定的弱碱性,其过量加入会对浮游植物产生弱胁迫作用,浮游植物在遭弱胁迫情况下,往往表现出促进作用,刺激其生长^[28],同时,由于高浓度的 NO_2^- 对水体微生物同样具有抑制作用^[29],从而减少了有机质分解矿化速率,对水体 CO_2 的供应减少,二者共同导致了 NO_2^- 组中 $p(\text{CO}_2)$ 的下降.

表 5 为实验结束时各培养组中 Chl-a 浓度.在 NO_3^- 组中,Chl-a 随 NO_3^- 浓度的增加而略有增加,实验结束时各浓度组的 Chl-a 含量均较初始有了一定的增长.在低浓度的 NH_4^+ -1 ~ NH_4^+ -3 组中,随着 NH_4^+ 浓度的增加,Chl-a 浓度明显增加,而高浓度的 NH_4^+ -4 ~ NH_4^+ -6 组中,Chl-a 则随浓度的增加而下降.加 NO_2^- 组(NO_2^- -5 除外)的 Chl-a 浓度均较对照组增加,对实验末期($t = 7$)各水体的 Chl-a 较对照组的增加量($\Delta\text{Chl-a}$)与 $\Delta p(\text{CO}_2)$ 作相关性分析发现,二者具有

很好的负相关关系($r = -0.87$, $p < 0.0001$, $n = 16$)(图3),这与谭燕等^[30]研究结论相一致,但本实验中这种负相关关系较东海现场研究更为明显,这可能与实验室模拟情况下水体无机氮与二氧化碳分

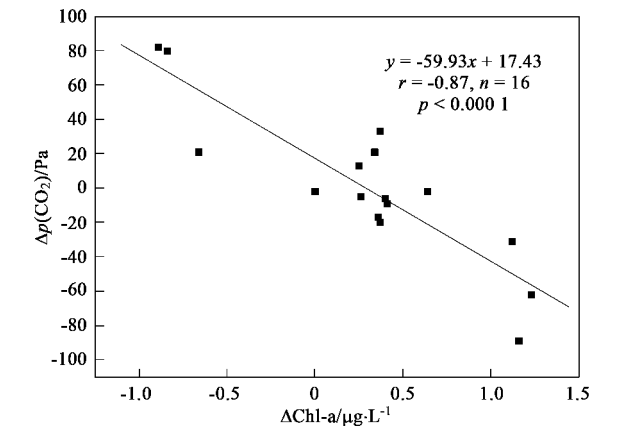


图3 实验组 $\Delta\text{Chl-a}$ 与 $\Delta p(\text{CO}_2)$ 的相关性

Fig.3 Correlation between $\Delta\text{Chl-a}$ and $\Delta p(\text{CO}_2)$

压受到的影响因素更少有关.

2.4 过量无机氮对海-气界面 CO_2 通量(F)的影响

海洋的源与汇是海洋碳循环中关键环节,其在控制全球大气 CO_2 变化中起着重要的作用.目前,海洋源与汇的判断主要是通过测定表层海水与大气 CO_2 分压,通过计算海-气界面 CO_2 通量后,根据其正负值来确定源与汇.海-气界面碳通量的定量计算目前普遍采用双扩散模型,其计算公式为^[31]:

$$F = K_g[p(\text{CO}_2)_{\text{sw}} - p(\text{CO}_2)_{\text{atm}}]$$

式中, K_g 为气体交换系数, $p(\text{CO}_2)_{\text{atm}}$ 为大气 CO_2 分压, $p(\text{CO}_2)_{\text{sw}}$ 为表层海水 CO_2 分压. F 为海-气界面的碳通量 $[\text{mmol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}]$,当 F 为负值,则此区域为大气 CO_2 的汇,即大气中的 CO_2 可以溶入海水中;当 F 为正值,则为源,海水中的 CO_2 向大气释放.图4为添加不同形式无机氮组水体碳源汇性质的变化.

表5 模拟实验结束时海水的 Chl-a 浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 5 Concentrations of Chl-a when the incubation experiments were over/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

项目	对照	编号(NO_3^-)					编号(NH_4^+)						编号(NO_2^-)				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
Chl-a	2.18	2.45	2.52	2.62	3.30	3.51	2.43	2.44	2.55	1.52	1.34	1.29	2.59	2.54	3.34	2.58	2.18

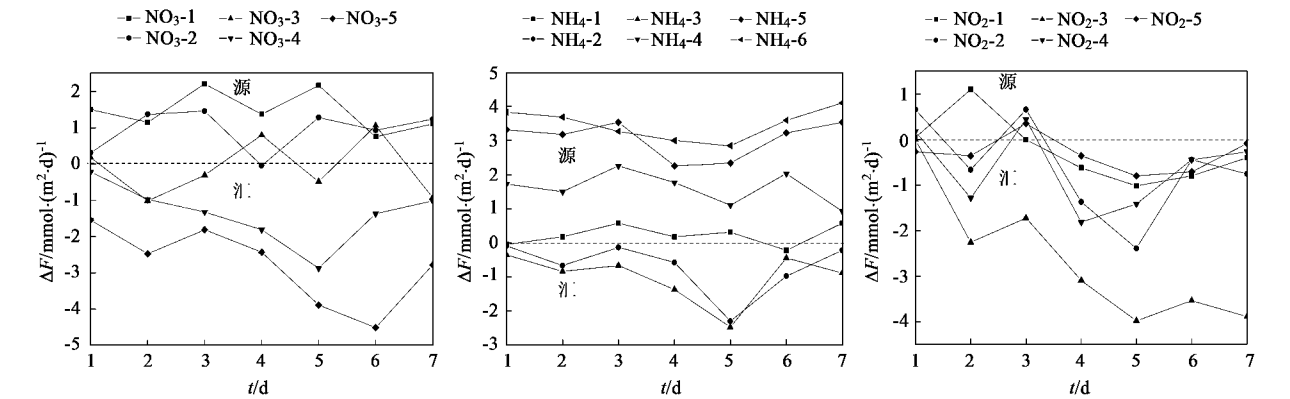


图4 无机氮添加对水体碳源汇强度变化的影响

Fig.4 Effect of DIN addition on CO_2 flux

实验结果表明,由于无机氮浓度及形式的不同,各实验组相对于对照组所表现出的水体源汇的性质和强度各有变化.在加 NO_3^- 组中(图4),随着浓度的增加,水体会发生碳的源汇间的过渡.当浓度 $\leq 37.6 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,水体表现为大气 CO_2 的源,且随着浓度的增加其源的强度逐渐减弱.当 NO_3^- 浓度 $\geq 188 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,水体则表现为大气 CO_2 的汇,且其汇的强度分别在 $t = 5$ ($\text{NO}_3\text{-4}$)和 $t = 6$ ($\text{NO}_3\text{-5}$)达到

最高值 $-2.87 \text{ mmol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ 和 $-4.51 \text{ mmol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$ (以碳计),表现出较强的吸收大气 CO_2 的能力.在加 NH_4^+ 组中,其源汇的变化则与 NO_3^- 组正好相反.低浓度时($\leq 25.2 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)水体表现为大气 CO_2 的汇,而高浓度时($\geq 126 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)则为源. $\text{NH}_4\text{-2}$ 和 $\text{NH}_4\text{-3}$ 组变化趋势相似,实验初期表现为 CO_2 的弱汇,随着培养时间的延长其汇的强度逐渐增强,至 $t = 5$ 时共同达到最大值

$-2.3 \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ 和 $-2.47 \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, 之后则逐渐减弱, 整个培养期间平均 CO_2 净交换通量为 $-0.71 \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ 和 $-1 \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$. 高浓度的 NH_4^+ -4 ~ NH_4^+ -6 组随时间的变化趋势相对比较平稳, 一直表现为 CO_2 的源, 且源的强度随着浓度的增大而增强, 培养期间其平均净交换通量分别为 1.62 、 3.06 和 $3.83 \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$. 在加 NO_2^- 组中, 培养期间各浓度组基本表现为 CO_2 的汇, 其中低浓度组 NO_2^- -1、 NO_2^- -2 和高浓度组 NO_2^- -4、 NO_2^- -5 汇的强度较弱, 其净交换通量基本在 $-0.24 \sim -0.66 \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ 范围内. 中等浓度的 NO_2^- -3 从实验开始到结束其汇的强度一直处于增加趋势, 至实验 $t = 7$ 时, 其 CO_2 的净交换通量达到最大值 $-3.89 \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, 明显高于其它浓度组, 表现出较强的吸收大气 CO_2 能力. 造成以上差异的主要原因同样应归因于浮游植物对不同无机氮的利用性及耐受限度的差异. 当无机氮浓度促进浮游植物的生长时, 光合作用较强, CO_2 被消耗, 大气中的 CO_2 可以溶入水体中; 反之, 当无机氮浓度限制了浮游植物的生长时, 此时呼吸和有机质的矿化作用较强, CO_2 含量增加, 从而导致水体向大气释放 CO_2 .

3 结论

(1) 过量无机氮的添加可引起海水 pH 及无机碳体系各组分不同程度的变化, 其变化趋势及变化幅度因无机氮的形式及浓度的不同而异. NO_3^- 组随着浓度的增加, HCO_3^- 、 $p(\text{CO}_2)$ 浓度较对照组呈规律性的递减, pH、 CO_3^{2-} 呈递增趋势. NH_4^+ 组中, 低浓度组 NH_4^+ -1 ~ NH_4^+ -3 有利于浮游植物对无机碳的利用, HCO_3^- 、 $p(\text{CO}_2)$ 浓度下降, pH、 CO_3^{2-} 上升; 高浓度组则与之相反. NO_2^- 组中以 NO_2^- -3 ($7.9 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的变化最为显著, 明显促进了水体无机碳的减少.

(2) 过量无机氮的输入对水体碳源汇的性质和强度有明显的影响. 对于 NO_3^- 组, 随着浓度的增加, 水体逐渐由大气 CO_2 的源转变为汇. 对于 NH_4^+ 组, 随着浓度的增加, 水体则由 CO_2 的弱汇转变为 CO_2 的源, 并随着浓度的增加, 源的强度增加. 对于 NO_2^- 组, 在实验中的各浓度下, 水体均表现为 CO_2 的汇, 高于或低于此浓度时汇的强度减弱.

(3) 浮游植物在不同形式不同浓度无机氮作用下对无机碳的利用性差异是造成以上变化的主要原因. 当无机氮促进藻类生长并刺激碳酸酐酶活性时,

HCO_3^- 、 CO_2 被吸收, 水体 pH、无机碳浓度下降; 反之, 当无机氮对浮游植物产生毒害抑制其蛋白质合成时 α -淀粉酶的活性时, CO_2 的消耗速率低于产生速率, 水体 pH、无机碳浓度上升. 同时, 轻微的外源营养盐胁迫作用也可明显促进浮游植物的生长, 增加对无机碳体系的吸收.

参考文献:

- [1] 宋金明. 中国近海生物地球化学[M]. 济南: 山东科技出版社, 2004. 1-591.
- [2] 吴玉霖, 孙松, 张永山. 环境长期变化对胶州湾浮游植物群落结构的影响[J]. 海洋与湖沼, 2005, 36(6): 487-498.
- [3] Wang W X, Robert C H. Effect of major nutrient additions on metal uptake in phytoplankton [J]. Environmental Pollution, 2001, 111: 233-240.
- [4] 赵亮, 魏皓, 冯士筭. 渤海氮磷营养盐的循环和收支[J]. 环境科学, 2002, 23(1): 78-81.
- [5] Louanchi F, Ruiz-Pino D P, Jeandel C, *et al.* Dissolved inorganic carbon, alkalinity, nutrient and oxygen seasonal and interannual variations at the Antarctic Ocean JGOFS-KERFIX site [J]. Deep-Sea Research I, 2001, 48: 1581-1603.
- [6] Mehrbach C, Culbertson C H, Hawley J E, *et al.* Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure [J]. Limnology and Oceanography, 1973, 18(6): 897-907.
- [7] Millero F J, Degler E A, O'Sullivan D W, *et al.* The carbon dioxide system in the Arabian Sea [J]. Deep-Sea Research II, 1998, 45: 2225-2252.
- [8] Menéndez M, Martínez M, Comín F A. A comparative study of the effect of pH and inorganic carbon resources on the photosynthesis of three floating macroalgae species of a Mediterranean coastal lagoon [J]. Journal of Experimental Marine Biology and Ecology, 2001, 256: 123-136.
- [9] Ríos A F, Pérez F F, Álvarez M. Seasonal sea-surface carbon dioxide in the Azores area [J]. Marine Chemistry, 2005, 96: 35-51.
- [10] 沈国英, 施并章. 海洋生态学[M]. 北京: 科学出版社, 2002. 88-91.
- [11] 陈长平, 高亚辉, 林鹏. 盐度和 pH 对地栖硅藻胞外多聚物的影响[J]. 海洋学报, 2006, 28(5): 123-129.
- [12] Puddu A, Zoppini A, Fazi S, *et al.* Bacterial uptake of DOM released from P-limited phytoplankton [J]. FEMS Microbiology Ecology, 2003, 46(3): 257-268.
- [13] Li B H, Yoon H, Park B. Foraminiferal assemblages and CaCO_3 dissolution since the last deglaciation in the Maxwell Bay, King George Island, Antarctica [J]. Marine Geology, 2002, 169: 239-257.
- [14] 李绪录, 周毅频. 南海中部深水中溶解氧和总无机碳的垂直分布模式及其相互关系[J]. 海洋与湖沼, 1991, 22(2): 162-167.
- [15] 宋金明, 李学刚, 李宁, 等. 一种海水中溶解无机碳的准确简易测定方法[J]. 分析化学, 2004, 32(12): 1689-1692.

[16] Hobson L A, Hanson C E, Holeton C. An ecological basis for extracellular carbonic anhydrase in marine unicellular algae [J]. Journal of Phycology, 2001, **37**: 717-723.

[17] Tortell P D, Reinfelder J R, Morel F M M. Active uptake of bicarbonate by diatoms [J]. Nature, 1997, **390**: 243-244.

[18] 姚南瑜. 藻类生理学[M]. 大连: 大连工学院出版社, 1987.

[19] 程丽华, 张林, 陈欢林, 等. 微藻固定 CO₂ 研究进展[J]. 生物工程学报, 2005, **21**(2): 177-181.

[20] 陈雄文, 高坤山. 赤潮藻中肋骨条藻的光合作用对海水 pH 和 N 变化的响应[J]. 水生生物学报, 2004, **28**(6): 635-639.

[21] 岳国峰, 王金霞, 朱明远, 等. 藻类无机碳营养的研究进展 (II)——藻类利用无机碳的机理及其调节[J]. 海洋科学, 2003, **27**(6): 31-34.

[22] 吴红艳. 钝顶螺旋藻的无机碳吸收及其碳酸酐酶作用[J]. 自然科学进展, 2006, **16**(5): 633-636.

[23] Laws E A, Thompson P A, Popp B N, *et al.* Sources of inorganic carbon for marine microalgal photo-synthesis: A reassessment of ¹³C data from batch culture studies of *Thalassiosira pseudonana* and *Emiliania huxleyi* [J]. Limnology and Oceanography, 1996, **43**(1): 136-142.

[24] Decho A W. Microbial exopolymer secretions in ocean environments: their role(s) in food webs and marine processes [J]. Oceanography and Marine Biology Annual Reviews, 1990, **28**: 73-153.

[25] 陈小睿, 宫海东, 单宝田, 等. 胶州湾海洋微表层铜络合的容量[J]. 环境科学, 2006, **27**(5): 885-891.

[26] Kirchman D L, Wheeler P A. Uptake of ammonium and nitrate by heterotrophic bacteria and phytoplankton in the sub-Arctic Pacific [J]. Deep-Sea Research I, 1998, **45**: 347-365.

[27] 王秀红, 沈健英, 陆贻通. 氮肥对 3 种固氮蓝藻种群数量的影响[J]. 云南农业大学学报, 2006, **21**(3): 333-340.

[28] Gao S D, Wu Y P, Zhao X Y. The physiological effects of organotin on marine microalgae I. Effects of organotin on photosynthetic pigments of two marine phytoplankton [J]. Oceanologia et Limnologia Sinica, 1994, **25**(3): 259-265.

[29] Glass C, Silverstein J, Oh J. Inhibition of Denitrification in activated sludge by nitrite [J]. Water Environment Research, 1997, **69**(6): 1086-1093.

[30] 谭燕, 张龙军, 王凡, 等. 夏季东海西部表层海水中的 p_{CO₂} 及海-气界面通量[J]. 海洋与湖沼, 2004, **35**(3): 241-244.

[31] Wanninkhof R. Relationship between wind speed and gas exchange over the Ocean [J]. Journal of Geophysical Research, 1992, **97**: 7373-7383.