

典型有机污染物影响下海水二氧化碳体系变化的室内模拟研究

郑国侠¹, 宋金明^{2*}, 王云华³, 于淑萍¹, 李学刚²

(1. 大连大学环境与化学工程学院, 大连 116622; 2. 中国科学院海洋研究所, 青岛 266071; 3. 大连大学医学院, 大连 116622)

摘要:通过室内模拟实验,研究了典型有机污染物[乙醇、丙酮、尿素(ON)和多灭磷(OP)]对海水 pH 和二氧化碳体系的影响。结果表明, $t = 7$ d 时,低浓度的醇和酮 ($< 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 促进生物固碳体系生长,相应水体中的 pH 值升高,而 DIC、 HCO_3^- 和 $p(\text{CO}_2)$ 与对照组相比都明显下降 ($p < 0.01$); 引起 DIC、 HCO_3^- 及 $p(\text{CO}_2)$ 下降幅度最大的醇和酮浓度分别为 $0.25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。当醇、酮达到一定浓度后,藻类固碳能力开始下降,甚至分解并转化为无机碳,从而引起 DIC、 HCO_3^- 和 $p(\text{CO}_2)$ 含量的升高及 pH 值的下降。实验设计范围内的 ON 和 OP 添加组中,上述二氧化碳体系各组分含量与其初始值相比,均呈现负变化,即对应水体中 DIC、 HCO_3^- 和 $p(\text{CO}_2)$ 均在降低。 $t = 7$ d 时,4 种典型有机污染物影响下的 DIC 变化幅度 (ΔDIC) 与相应水体中孔石莼干重变化量 (Δm) 呈现显著负相关 ($p < 0.01$ 或 $p < 0.05$),相关系数分别为: -0.902 、 -0.945 、 -0.898 和 -0.918 。造成以上差异的原因与生物固碳体系在不同种类不同浓度有机污染作用下对海水二氧化碳利用性不同有关。

关键词:有机污染物; 二氧化碳体系; 模拟实验; 生物固碳体系

中图分类号: X503 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)05-1306-09

Effects of Typical Organic Pollutants on Marine Dioxide Carbon System in Simulated Experiments

ZHENG Guo-xia¹, SONG Jin-ming², WANG Yun-hua³, YU Shu-pin¹, LI Xue-gang²

(1. College of Environment and Chemical Engineering, Dalian University, Dalian 116622, China; 2. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 3. Medical College, Dalian University, Dalian 116622, China)

Abstract: The effects of typical organic pollutants (ethanol, acetone, ON, OP) on pH and marine carbon dioxide system were investigated in laboratory simulated experiments. The results indicated that the growth of biological carbon fixed system was promoted by ethanol and acetone of low concentration ($< 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) ($t = 7$ d). So pH increased while DIC, HCO_3^- and $p(\text{CO}_2)$ significantly decreased compared to the controls ($p < 0.01$). The concentrations of ethanol and acetone which resulted in the maximum decrease of carbon dioxide parameters were $0.25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ and $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively. When the infusion of organic pollutants were higher than the "critical concentration", the carbon dioxide parameters increased and pH decreased compared to the controls with the decrease of carbon fixation strength of alga. As for ON and OP groups, when they were in the range of experimental concentration, decreasing trends of inorganic carbon in sea water were always found. The concentration changes of DIC (ΔDIC) under the press of the four typical organic pollutants were significantly negatively correlated with the changes of dry weight of alga ($p < 0.01$ or $p < 0.05$) and the coefficient parameters were -0.902 , -0.945 , -0.898 and -0.918 , respectively ($t = 7$ d). The main controlling factor to the variation of carbon dioxide system was the adaption of biological carbon fixed system to different concentration and kind of organic pollutants.

Key words: organic pollutants; carbon dioxide system; simulated experiments; biological carbon fixed system

随着现代工农业的迅速发展和城市人口的增加,越来越多的工业废弃物、生活垃圾、残留农药和化肥等有机污染物通过各种途径最终进入到海洋中,引发了一系列的环境问题。已有的研究显示,近几十年来,由于化肥的大量施用,以过量氮为主要特征的近海海水富营养化问题日趋严重;而随着有机磷农药的广泛使用及工业有机污水排放量的日益增多,对生态环境特别是水环境也产生了极大的破坏作用^[1~3]。所以,有机污染物引起的海洋生态环境效应已经成为科学家们关注的焦点之一,同时也是影

响海洋生物资源持续利用必须面临和解决的关键问题。科学家们对海洋环境中有机污染物自身的迁移转化过程及有机污染下海洋生态系统的结构变化进行了大量的探讨^[4~6],而对有机污染条件下海水二氧化碳体系的变化规律研究很少涉及。众所周知,海洋中碳的储量约为 $35\,500 \sim 39\,000 \text{ Gt}$,是地球表面 5

收稿日期: 2008-05-11; 修订日期: 2008-09-04

基金项目: 大连大学博士启动基金项目

作者简介: 郑国侠(1978~),女,博士,讲师,主要研究方向为海洋生物地球化学, E-mail: lingxunai@sina.com

* 通讯联系人, E-mail: jmsong@ms.qdio.ac.cn

个主要碳库中最大的一个,蕴含着大气 50 倍以上的可溶性无机碳,是调节大气二氧化碳的主要因素,海水中二氧化碳体系微量变化便可对全球气候产生深远的影响^[7,8].目前,关于海洋二氧化碳体系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做到时空的连续性观测,因此,通过室内模拟实验进行海水二氧化碳体系迁移转化的研究是必要的,可对外海调查研究起到预测和相互补充的作用.

鉴于大型海藻固碳作用是构成海域初级生产力的基础之一,在海洋碳收支过程中起着至关重要的作用^[9,10].本研究以大型藻类-孔石莼作为生物固碳体系,应用室内模拟实验过程,来观测典型有机污染物(有机化工和农残类)和孔石莼共同作用下,海水

二氧化碳体系的变化过程.本研究以藻类的干重及光合固碳量等参数的变化表征了外加有机污染源对海水生物固碳体系的影响,并总结不同有机污染程度对海水 pH 和二氧化碳体系各组分含量[溶解无机碳(DIC)、 HCO_3^- 、 $p(\text{CO}_2)$ 和 CO_3^{2-}]的影响机制,这对深入研究海洋过量有机污染的生态环境效应有重要的科学意义.

1 材料与方法

1.1 实验材料

从青岛胶州湾采集孔石莼(*Ulva pertusa*),于藻类培养室内实验条件下培养 2 d 后用于实验.实验用海水取自青岛胶州湾近海,海水经沉淀过滤后存放于聚乙烯塑料桶中备用,其背景值见表 1.

表 1 所取实验海水背景值
Table 1 Background values of the sampled sea water

参数	温度/℃	pH	盐度/‰	$\text{NO}_3^-/\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{PO}_4^{3-}/\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{Chl-a}/\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$
背景值	26.6±0.2	7.994±0.008	33.48±0.01	7.1±0.4	0.43±0.02	5.05±0.02

1.2 实验试剂

乙醇(AR)、丙酮(AR),以去离子水配成 1.0 mol·L⁻¹的母液备用;尿素(AR)、多灭磷(AR),以去离子水分别配成 2.0 mmol·L⁻¹和 0.1 mmol·L⁻¹的母液备用,HCl 标准溶液(0.038 48 mol·L⁻¹).

1.3 仪器与设备

Orion420A 精密台式 pH 计;Technicon 自动分析仪(AA-II);台式电子天平;DIC 测定系统^[11].

1.4 方法原理

本实验的模型设计是基于“箱”式原理,以 2 L (0.2 m×0.1 m×0.1 m)玻璃箱盛满所取海水,加入孔石莼来定量放大生物影响,用玻璃板覆盖、密封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,来模拟海洋中的表层碳库,该模型主要包括物理、化学和生物 3 个过程,一般可用以下的方程来表示^[12]:

$\partial C/\partial t + \text{Adv}(C) = \text{Diff}(C) + \text{Bio}(C) + S(C)$
式中, C 代表海洋生态模型中的一个变量;Adv 和 Diff 分别表示为物理过程中平流和扩散,扩散项中还包括了对流调整;Bio 表示因生化过程对 C 的影响; $S(C)$ 表示源汇项对 C 的影响.当 C 代表 DIC 时,该模型则成为无机碳循环模式.因箱式碳循环模式是建立在所设计的每个箱中的二氧化碳体系各组分含量都是均匀分布的基础上,且实验中所设计的培养箱是密闭的,不存在与大气间的物质交换过程,

所以上述海洋生态系统动力学模型方程中的 Adv 和 Diff 项分别为 0,即方程可简化为:

$$\partial C/\partial t = \text{Bio}(C) + S(C)$$

式中, $S(C)$ 作为源汇项,如对于营养盐(N),可包括河流输入、大气沉降和水底界面交换等过程.N 作为上述模型中十分重要的一项,它往往驱动生化过程 Bio(C),从而对海水二氧化碳体系产生影响.本实验以有机污染物来做为源汇项 S ,大型藻类孔石莼来定量放大生物的影响, C 表示二氧化各碳组分含量.与淡水体系不同的是,海水是一缓冲体系,具有较高的缓冲容量^[8,13],并且有机物在海水中降解需要一定的条件和时间过程^[5],实验所添加少量有机污染物(水体浓度数量级为 mmol·L⁻¹),经 SPSS 统计分析,在实验期间对海水 pH 基本没有影响($p > 0.05$),所以,在本研究中有有机物田间对实验水体二氧化碳体系的直接影响可以忽略不计.但是,藻类作为海洋生态系统的初级生产者,对有机污染却极为敏感^[14],因此,本模拟实验中作为源汇项 S 的有机污染物与营养盐(N)的作用一样,均是通过驱动生化过程,通过藻类作用于 C ,以此模式来研究有机污染物对海水中二氧化碳体系产生的影响.具体实验操作如下.

实验共分 5 组:对照组,有机化工类的醇(乙醇)添加组和酮(丙酮)添加组及农残类的有机氮添加组(尿素)和有机磷(多灭磷)添加组;每组均设有 2 个

平行实验. 污染物浓度梯度分别为, 醇添加组[醇($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$): 0.10 (醇 1)、0.25 (醇 2)、0.50 (醇 3)、0.75 (醇 4)、1.0 (醇 5), 酮添加组[酮($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$): 0.10 (酮 1)、0.25 (酮 2)、0.50 (酮 3)、0.75 (酮 4)、1.0 (酮 5), 有机氮添加组[ON($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$): 0.03 (ON 1)、0.15 (ON 2)、0.3 (ON 3)、0.6 (ON 4)、1.2 (ON 5)和有机磷添加组[OP($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$): 2.25 (OP 1)、9 (OP 2)、22.5 (OP 3)、45 (OP 4)、90 (OP 5). 有机物添加开始于 2007-10-17T12:30, 并于该日的 14:30 结束. 本研究以 2007-10-17T14:30 作为实验的初始时刻($t = 0 \text{ d}$). $t = 0 \text{ d}$ 时, 在 5 组培养箱中分别加入生长外观基本一致的孔石莼藻片 $3.5000 \text{ g} \pm 0.0058 \text{ g}$ (含水量为 70.82%) 来定量放大生物影响. 将培养箱置于流水控温槽中($26.4^\circ\text{C} \pm 0.2^\circ\text{C}$), 室内自然光照下培养, 培养周期为 7 d. $t = 7 \text{ d}$ 时, 测定培养水体中的 pH 值和 DIC. 其中, 以 Orion420A Ross 8135BN pH 计测定 pH 值(NBS 标度; $< \pm 0.003 \text{ pH}$ 单位); DIC 采用气提法测定^[11]. 然后根据海水温度、盐度、pH 和 DIC 计算箱内水体中二氧化碳各组分的含量(包括 DIC、 HCO_3^- 、 $p(\text{CO}_2)$ 和 CO_3^{2-})^[15,16]. 水体固碳体系的变化, 以培养周期前后藻干重变化(Δm)及固碳量变化(ΔP)来表征:

$$\Delta m = W_t - W_0; \Delta P = 95\% \times (W_t - W_0)/V$$

式中, W_0 和 W_t 分别为初始和最终藻的干重(g), V 为模拟实验水体的体积(m^3).

2 结果与讨论

2.1 有机污染下模拟固碳体系的变化

实验结束时, 典型有机污染物胁迫下藻干重及固碳量变化见表 2. 从中可见: 适宜浓度的醇和酮能够促进藻类的生长, 藻重量和固碳量都有所增加, 说明适量的外源有机污染会促进藻类生长, 提高水体的固碳能力. 毒物在一定浓度下出现这种增益现象, 是其在无毒情况下的刺激反应, 被称之为“毒物的兴奋效应”^[17]. 事实上, 有机物对藻类的毒害和藻类降解有机物 2 个过程同时存在, 在一定浓度范围内, 降解过程占主导地位, 因而在整体上表现为降解, 降解产物可以作为促进藻类生长的营养源. 但一旦高于某个浓度, 有机物对藻类的毒害作用成为主导, 就会对藻产生毒性, 抑止其生长, 甚至使藻死亡分解, 从而产生失重现象. 实验结果表明, 促进实验固碳体系增长最佳的醇和酮的浓度分别为 $0.25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. 与对照组相比, $< 0.25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的

醇和酮都可显著促进藻的生长($p < 0.01$), 但当二者浓度高于 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 就会对藻产生毒害作用, 抑止其生长; 酮添加组中藻干重变化(Δm)甚至为开始负值, 说明藻类开始死亡分解, 出现失重现象. 这应与酮和醇对孔石莼毒性程度不同有关. 在有机化合物中, 脂溶性化合物的渗透性大于水溶性化合物, 其致毒能力强于水溶性化合物, 因此相应的酮类物质的毒性要高于醇类^[18]. 所以本实验中, 在醇添加组中固碳体系只是受到抑制时, 酮添加组中孔石莼已经开始死亡失重. 在本实验设计的 ON 和 OP 各浓度添加组中, 藻干重及固碳量均要大于初始值, 并且在一定的浓度范围内($\text{ON} < 0.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{OP} < 90 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 随着有机物浓度增加, 藻干重及固碳量也增大. 有机污染物能促进藻类生长, 是因为藻类能利用有机物作为生长的营养源, 如磷胺在较低浓度可作为颤藻的碳源和磷源而促进颤藻的生长, 紫球藻能以葡萄糖和醋酸盐作为碳源从而促进其迅速增殖; 有些有机物能增加藻体内某些酶的活性, 从而促进藻的生长, 提高固碳体系固碳能力, 如乐果在较低浓度时可作为磷源而刺激普通小球藻生长, 体内的 APA(碱性磷酸酶)也会增加, APA 可使磷酸酯水解成无机磷酸盐被藻利用^[17,19]. 因此, 本实验中有有机氮、磷污染物对藻类的增重作用也是源自上述毒物的增益效应, 藻类将二者作为碳源和氮、磷营养源加以利用, 从而持续生长, 水体固碳能力的得到提升. 当 ON 为 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 添加组中藻的干重虽然显著高于对照组($p < 0.01$), 但开始低于低浓度添加组中的藻重, 这说明随着 ON 浓度的增加, 其对藻类生长的毒害作用开始逐渐显示. 实验设计的 OP 浓度范围内, 对藻类生长均以促进作用为主导.

2.2 有机污染物胁迫下海水 pH 的变化

海水中 CO_2 与 H_2O 发生反应并达到热力学上的平衡: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$. 从而, 海水中的二氧化碳各组分的形态和含量很大程度上由 pH 值所决定, pH 值可以作为表征水体二氧化碳体系的重要参数. 另一方面, 二氧化碳体系平衡体系又反过来影响并控制海水的 pH 值. 因此, 测定并分析海水 pH 值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.

$t = 7 \text{ d}$ 时, 低浓度($< 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)化工类污染物添加组中 pH 较对照组呈明显的增加(表 3), 其中醇 2 和酮 1 增幅最为明显, 分别增加 1.486 和 1.745. 当醇和酮的浓度较高时, pH 值均开始低于对

表 2 典型有机污染物影响下模拟固碳体系的变化

Table 2 Changes of carbon fixation system under the press of typical organic pollutants

类型	编号	藻干重 m/g	$\pm$ Sd.	藻干重变化 $\Delta m^{1)}/g$	固碳量变化 $\Delta P^{2)}/g \cdot m^{-3}$
对照		1.096 3	0.015 4	0.074 9	3.558 1
化工类/醇	醇 1	1.135 7	0.018 9	0.114 3	5.431 3
	醇 2	1.166 6	0.017 2	0.145 2	6.895 7
	醇 3	1.146 0	0.012 8	0.124 6	5.919 2
	醇 4	1.092 0	0.015 9	0.070 6	3.352 3
	醇 5	1.079 7	0.023 4	0.058 3	2.769 2
	酮 1	1.258 4	0.016 6	0.237 0	11.257 5
化工类/酮	酮 2	1.177 6	0.013 0	0.156 2	7.419 5
	酮 3	1.071 9	0.011 4	0.050 5	2.400 3
	酮 4	0.933 6	0.010 0	-0.087 8	-4.168 5
	酮 5	0.933 5	0.018 5	-0.087 9	-4.176 2
农残类/有机氮(ON)	ON1	1.131 1	0.018 6	0.109 7	5.211 5
	ON2	1.146 8	0.015 0	0.125 4	5.957 7
	ON3	1.155 9	0.019 5	0.134 5	6.390 3
	ON4	1.132 6	0.013 9	0.111 2	5.280 1
	ON5	1.112 8	0.017 5	0.091 4	4.342 8
农残类/有机磷(OP)	OP1	1.131 3	0.021 8	0.109 9	5.221 3
	OP2	1.156 7	0.017 4	0.135 3	6.428 8
	OP3	1.153 2	0.019 3	0.131 8	6.259 4
	OP4	1.155 2	0.016 5	0.133 8	6.353 9
	OP5	1.167 7	0.017 5	0.146 3	6.947 5

1) Δm 为正值,表示试验结束时的藻干重大于藻干重的初始值; Δm 为负值,藻与初始值相比出现失重现象; 2) ΔP 为正值,表示试验结束时生物固碳体系固碳量大于初始值;当小于初始值时, ΔP 为负值

照,并且随着有机物浓度的增高,其水体 pH 下降幅度越大.农残类污染物 ON 添加组中,除 ON5 外,其余各组中 pH 均高于对照.OP 添加组中水体 pH 较比对照增幅明显,并且随着添加浓度的增高,pH 值升高的幅度加大,其中 OP5 中 pH 增加了 1.983.对海水 pH 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^[20].经前述分析,本研究中添加少量有机污染物(水体浓度数量级为 mmol·L⁻¹),在实验期间对海水 pH 基本没有影响($p > 0.05$),并且实验是在恒温条件下进行的,因此本实验中 pH 只与水体中无机碳平衡体系 CO₂-CO₃⁻-CO₃²⁻ 相关,而水体中无机碳平衡体系又受到自养生物光合作用的影响.当自养生物光合固碳量较大时,海水中出现 CO₂ 的净消耗, $C_{CO_2}/C_{CO_3^{2-}}$ 的比值减少,则 pH 值上升;反之,当光合固碳受到抑制,CO₂ 逐渐积累,则 $C_{CO_2}/C_{CO_3^{2-}}$ 的比值升高,则 pH 值下降^[21,22].

2.3 有机污染对海水二氧化碳体系的影响

实验结束时,二氧化碳各组分含量与其初始值相比的变化幅度(Δ)与有机污染物浓度的对应关系见图 1~4.与初始值相比,低浓度各有机物添加组中 DIC、HCO₃⁻ 及 $p(CO_2)$ 均呈现下降的现象.但对于某些污染物,一旦高于某个浓度,所对应水体中

DIC、HCO₃⁻ 及 $p(CO_2)$ 与其初始值相比的变化幅度(Δ)开始趋于 0,甚至出现正变化幅度,即与初始值相比,DIC、HCO₃⁻ 及 $p(CO_2)$ 没有降低,反而是增高了.有机污染添加后水体中 CO₃²⁻ 的变化恰好与上述变化正好相反.

引起 DIC、HCO₃⁻ 及 $p(CO_2)$ 下降幅度最大的醇和酮浓度分别为 0.25 mmol·L⁻¹ 和 0.1 mmol·L⁻¹,该浓度也是促进固碳体系增长的最佳浓度.其中,引起 DIC 下降幅度分别为 -0.91 mmol·L⁻¹ (醇 2) 和 -0.98 mmol·L⁻¹ (酮 1),与对照之间存在明显差异($p < 0.01$).但当醇和酮浓度高于 0.5 mmol·L⁻¹ 时,二氧化碳体系各组分含量与其初始值相比的变化幅度(Δ)开始向 0 趋近;当酮浓度达到 0.75 mmol·L⁻¹ 时,对应着 ΔDIC 、 ΔHCO_3^- 和 $\Delta p(CO_2)$ 由负值过渡到正值的“转折浓度”,并且随着酮浓度的升高, ΔDIC 、 ΔHCO_3^- 和 $\Delta p(CO_2)$ 也越高. $t = 7$ 时,实验设计范围内的 ON 各浓度添加组中,二氧化碳体系 DIC、HCO₃⁻ 和 $p(CO_2)$ 与其初始值相比,均呈现负变化,即对应水体中二氧化碳体系各组分浓度均在降低.除 ON1 添加组外,与对照组相比,<0.6 mmol·L⁻¹ 的 ON 添加组中 DIC、HCO₃⁻ 及 $p(CO_2)$ 的下降幅度都很显著($p < 0.01$).引起 DIC、HCO₃⁻ 及 $p(CO_2)$ 下降幅度最

表 3 有机污染物胁迫下海水 pH 的变化

Table 3 Changes of pH under the press of typical organic pollutants

类型	编号	pH(<i>t</i> = 0 d)	± Sd.	pH (<i>t</i> = 7 d)	± Sd.
对照		7.994	± 0.018	9.282	± 0.053
化工类/醇	醇 1	7.991	± 0.020	9.356	± 0.056
	醇 2	7.994	± 0.028	9.480	± 0.047
	醇 3	7.993	± 0.026	9.386	± 0.032
	醇 4	7.993	± 0.013	9.031	± 0.044
	醇 5	7.992	± 0.035	8.727	± 0.074
化工类/酮	酮 1	7.994	± 0.026	9.739	± 0.042
	酮 2	7.995	± 0.014	9.458	± 0.063
	酮 3	7.994	± 0.040	8.474	± 0.064
	酮 4	7.993	± 0.022	7.842	± 0.070
	酮 5	7.994	± 0.019	7.678	± 0.031
农残类/有机氮(ON)	ON1	7.995	± 0.030	9.279	± 0.052
	ON2	7.994	± 0.024	9.300	± 0.082
	ON3	7.995	± 0.033	9.396	± 0.017
	ON4	7.992	± 0.027	9.348	± 0.075
	ON5	7.994	± 0.036	9.108	± 0.056
农残类/有机磷(OP)	OP1	7.994	± 0.011	9.282	± 0.057
	OP2	7.995	± 0.021	9.312	± 0.034
	OP3	7.993	± 0.011	9.508	± 0.026
	OP4	7.993	± 0.028	9.703	± 0.063
	OP5	7.993	± 0.024	9.976	± 0.032

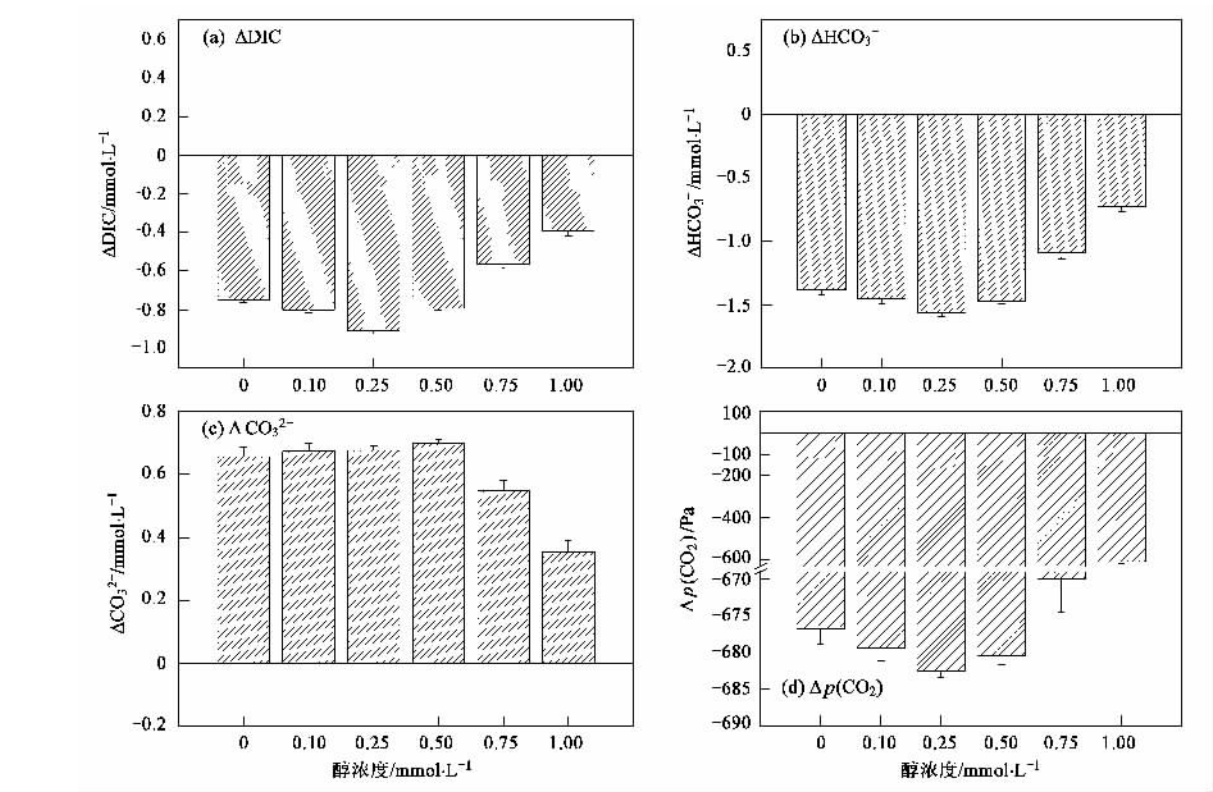


图 1 醇胁迫下无机碳体系各参数与其初始值相比的变化幅度

Fig.1 Concentration changes of inorganic carbon system relative to the initial values under the press of ethanol

大的 ON 为 0.3 mmol·L⁻¹, 该浓度也是促进固碳体系增长的最佳浓度. 当 ON 高于最佳浓度后, DIC、HCO₃⁻ 及 *p*(CO₂) 的下降幅度开始减小; 当 ON 达到 1.2 mmol·L⁻¹ 时, 水体中二氧化碳各组分含量与对

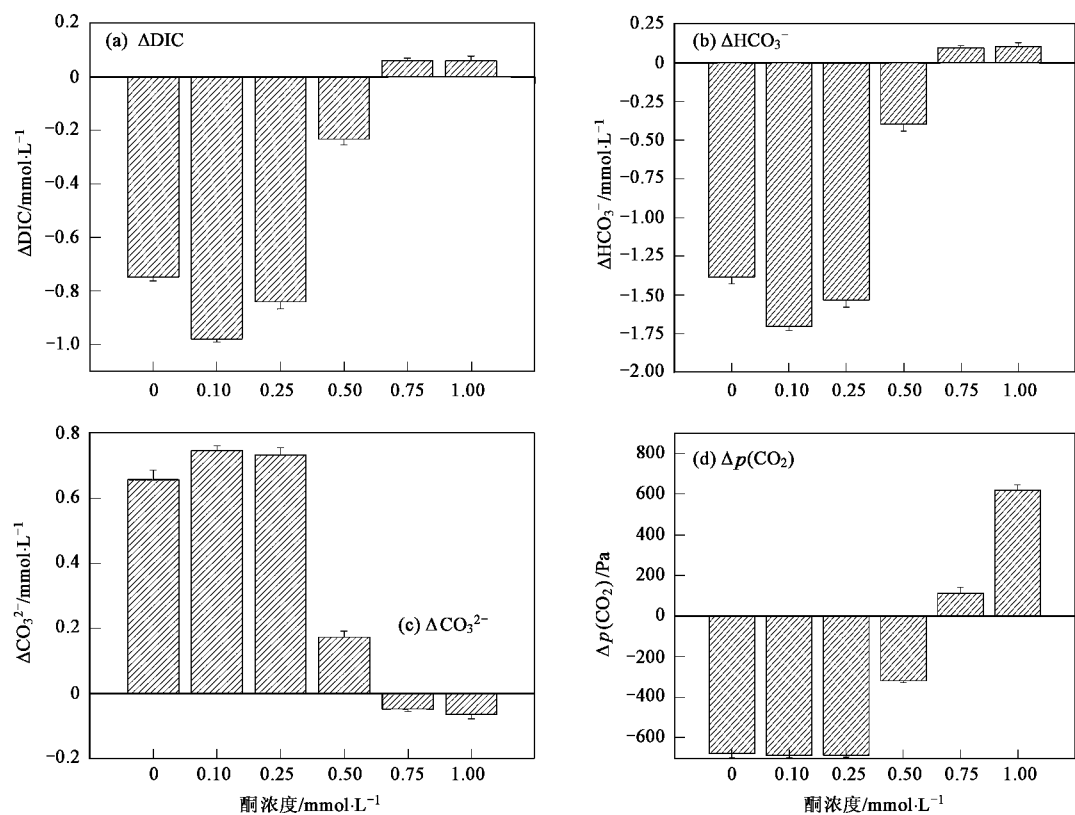


图2 酮胁迫下无机碳体系各参数与其初始值相比的变化幅度

Fig.2 Concentration changes of inorganic carbon system relative to the initial values under the press of acetone

照相比无明显差异 ($p > 0.05$),但仍为负变化幅度.说明,当 ON 达到较高浓度时,对藻类生长由促进作用向毒害作用过渡,对水体中二氧化碳体系的吸收作用也开始降低.在实验设计的 OP 浓度范围内,二氧化碳体系 DIC、 HCO_3^- 和 $p(\text{CO}_2)$ 与其初始值相比,均呈现负变化,并且随着有机污染物浓度的增加,上述二氧化碳体系各组分含量也逐渐增加.

以上现象均与各组中藻类的生长情况对应(见表 2).研究表明,生物因素是影响海水表层 $p(\text{CO}_2)$ 的重要因素^[23,24],在春夏季水华期, $p(\text{CO}_2)$ 会因为溶解性无机碳(DIC)的生物吸收而明显下降.真光层内浮游植物在进行光合作用时将无机碳转化为有机碳,从而引起了海水表层 $p(\text{CO}_2)$ 的降低及 $C_{\text{org}}/C_{\text{inorg}}$ 的增高.然而,海洋生物的死亡及细菌对生物残骸及颗粒有机物的分解作用会使海水中 CO_2 和 HCO_3^- 的含量增大,海水 pH 值降低,这进一步促使碳酸盐溶解,使海水中总无机碳显著增加^[25].大型海藻可以直接利用海水中游离的 CO_2 ,使海水二氧化碳平衡体系向 CO_2 一方移动,导致大气 CO_2 向海水溶入

量增加;但当其光合作用受到抑制甚至死亡分解时,则削弱海水的碳汇强度^[10,12].本实验在培养箱中添加孔石莼作为固碳体系,来模拟生物对二氧化碳体系的影响,同时尽可能排除了其他的影响因素,并且本实验有机物添加对水体 pH 和二氧化碳体系的影响可以忽略不计,因此箱内水体中 DIC 与 $p(\text{CO}_2)$ 在不同种类及浓度有机污染物胁迫下变化的差异,显然是因不同有机污染对藻类生长影响程度不同的缘故. $t = 7$ 时, DIC 与初始值相比的变化幅度(Δ)与有机污染物(醇、酮、ON 和 OP)影响下的孔石莼干重变化量(Δm)呈现显著负相关($p < 0.01$ 和 $p < 0.05$),相关系数分别为: -0.902 、 -0.945 、 -0.898 和 -0.918 (图 5).这说明,低浓度的有机污染物促进孔石莼的生长,孔石莼通过光合作用将无机碳转化为有机碳,藻类重量和固碳量都有所增加, DIC 和 $p(\text{CO}_2)$ 因生物吸收而明显下降.然而当有机污染物超出一定的浓度范围,藻类因受到毒害其生长开始受到抑制,甚至开始出现死亡失重现象,孔石莼残体因分解而转化为无机碳,从而引起了水体中 DIC 与 $p(\text{CO}_2)$ 的增高.

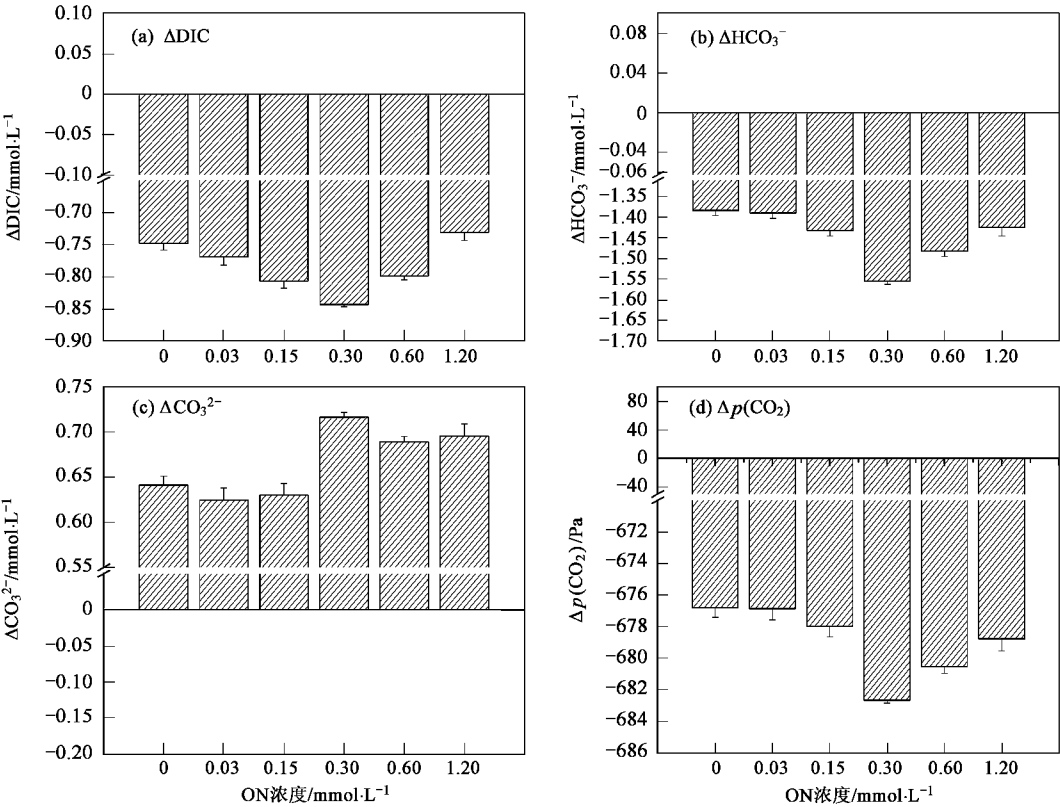


图 3 尿素胁迫下无机碳体系各参数与其初始值相比的变化幅度

Fig.3 Concentration changes of inorganic carbon system relative to the initial values under the press of ON

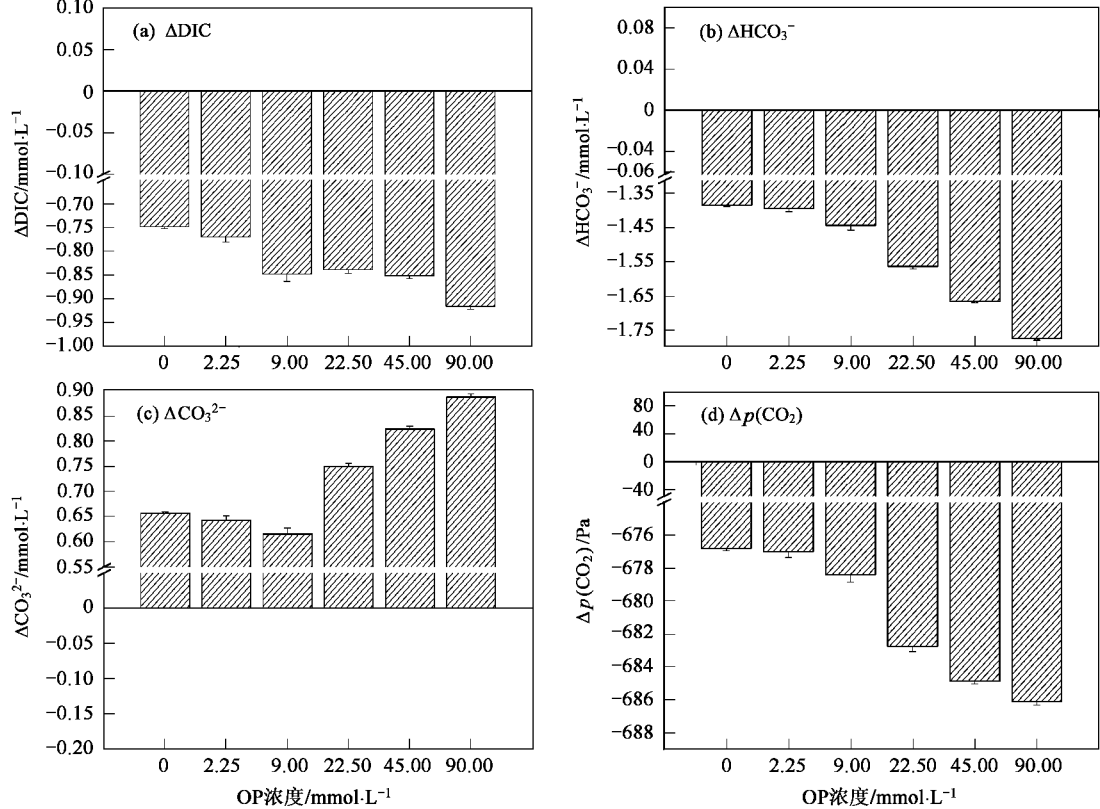


图 4 多灭磷胁迫下无机碳体系各参数与其初始值相比的变化幅度

Fig.4 Concentration changes of inorganic carbon system relative to the initial values under the press of OP

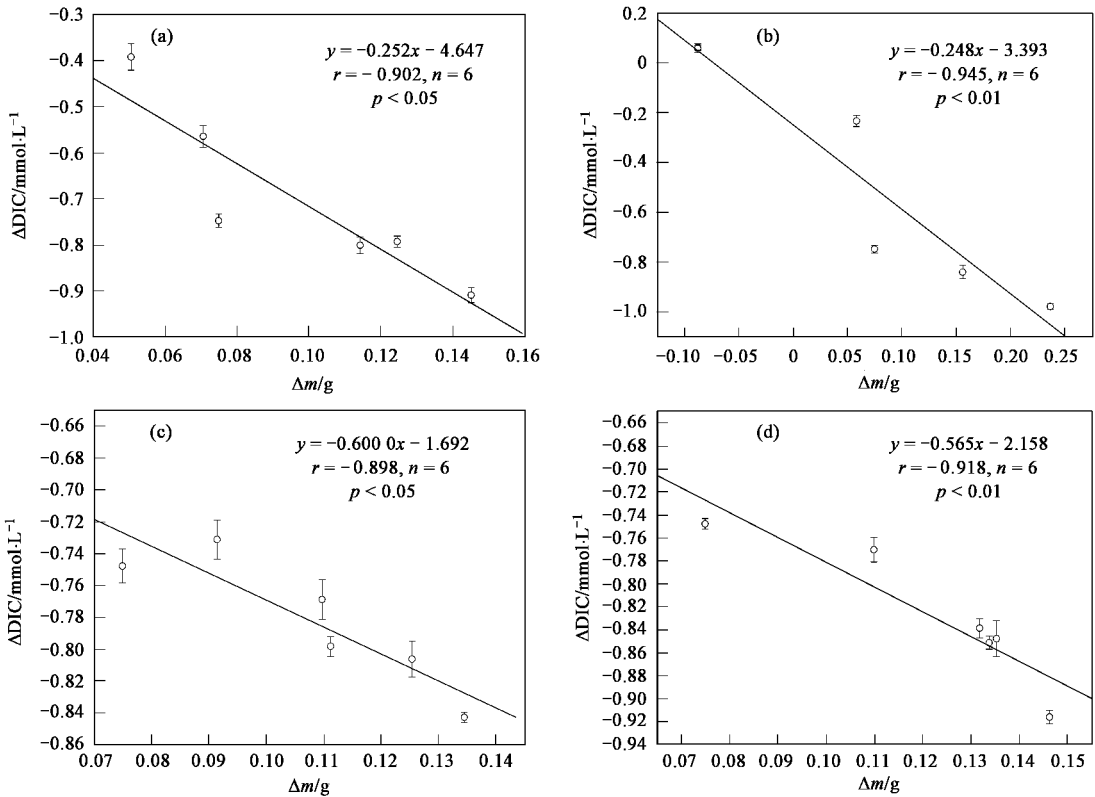


图5 DIC与初始值相比的变化幅度(Δ)与孔石莼干重变化量(Δ*m*)相关性分析
Fig.5 Correlation analyses of ΔDIC with changes of dry weight (Δ*m*) of the *Ulca pertusa*

3 结论

(1)室内模拟实验显示,有机污染物(醇、酮、ON和OP)对水体二氧化碳体系有重要的影响,实验水体中pH及二氧化碳体系各参数因有机污染物的种类和浓度不同而变化各异.低浓度的醇、酮添加组中,pH值升高,而DIC、HCO₃⁻和*p*(CO₂)与对照组相比都明显下降.引起DIC、HCO₃⁻及*p*(CO₂)下降幅度最大的醇和酮浓度分别为0.25 mmol·L⁻¹和0.1 mmol·L⁻¹.此时,二者水体中pH分别增加1.486和1.745;引起DIC下降幅度分别为-0.91 mmol·L⁻¹(醇2)和-0.98 mmol·L⁻¹(酮1),并与对照之间存在明显差异(*p* < 0.01).当醇、酮达到一定浓度后,水体pH开始下降,而DIC、HCO₃⁻和*p*(CO₂)含量呈明显增高.*t* = 7 d时,实验设计范围内的ON和OP添加组中,上述二氧化碳体系各组分含量与其初始值相比,均呈现负变化,即对应水体中DIC、HCO₃⁻和*p*(CO₂)均在降低.

(2)藻类在不同种类不同浓度有机污染物作用下对海水二氧化碳的利用性差异是造成以上变化的

主要原因.低浓度的醇、酮添加组中藻干重及固碳量均要大于初始值,说明适量的外源有机污染会促进藻类生长,提高水体的固碳能力,相应水体中的pH值升高,而DIC、HCO₃⁻和*p*(CO₂)与对照组相比都明显下降.当醇、酮达到一定浓度后,由于其毒害作用,使得水体生物固碳体系的固碳能力下降,甚至分解并转化为无机碳,从会引起水体pH的下降,而DIC、HCO₃⁻和*p*(CO₂)含量呈明显增高.在本实验设计的ON和OP各浓度添加组中,藻类将ON和OP作为碳源和氮、磷营养源加以利用,水体固碳能力的得到提升,藻干重及固碳量均要大于初始值,从会引起水体pH上升,而DIC、HCO₃⁻和*p*(CO₂)含量下降.

参考文献:

[1] 柴超, 俞志明, 宋秀贤, 等. 长江口水域富营养化特性的探索性数据分析[J]. 环境科学, 2007, 28(1): 53-58.
[2] 李广楼, 崔毅, 陈碧娟, 等. 秋季莱州湾及附近水域营养现状与评价[J]. 海洋环境科学, 2007, 26(1): 44-49.
[3] Bondi G, Mirza U B, Al-Omair A, *et al.* Spatial distribution of Polychlorinated Biphenyls in coastal marine sediments receiving industrial effluents in Kuwait[J]. Arch Environ, 2006, 50: 166-174.
[4] Koziol A S, Pudykiewicz J A. Global-scale environmental transport of

- persistent organic pollutants[J]. *Chemosphere*, 2001, **45**: 1181-1200.
- [5] 刘文新, 凌晰, 陈江麟, 等. 黄海近岸表层沉积物中 DDTs、PCBs 与酞酸酯的地理分布[J]. *环境科学*, 2008, **29**(7): 1761-1767.
- [6] Lin K D, Yuan D X. Degradation kinetics and products of triazophos in intertidal sediment[J]. *J Environ Sci*, 2005, **17**: 933-936.
- [7] Thomas H, Bozec Y, Elkalay K, *et al.* Enhanced open ocean storage of CO₂ from shelf sea pumping [J]. *Science*, 2004, **304**: 1005-1008.
- [8] 宋金明. 中国近海生物地球化学[M]. 济南: 山东科技出版社, 2004.
- [9] Alvera-Azcarate A, Ferreira J G, Nunes J P. Modelling eutrophication in mesotidal and macrotidal estuaries. The role of intertidal seaweeds[J]. *Estuar Coast Shelf S*, 2003, **57**: 715-724.
- [10] 杨宇峰, 宋金明, 林小涛, 等. 大型海藻栽培及其在近海环境的生态作用[J]. *海洋环境科学*, 2005, **24**(3): 77-80.
- [11] 宋金明, 李学刚, 李宁. 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.
- [12] 郑国侠, 宋金明, 戴纪翠. 孔石莼和重金属(铜与镉)对海水无机碳体系影响的模拟研究[J]. *环境科学*, 2006, **27**(12): 2445-2452.
- [13] 张乃星, 宋金明, 贺志鹏, 等. 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[J]. *环境科学*, 2008, **29**(6): 1469-1477.
- [14] 孙红文, 黄国兰. 藻类与有机污染物间的相互作用研究[J]. *环境化学*, 2003, **22**(5): 440-444.
- [15] Mehrbach C, Culbertson C H, Hawley J E. Measurement of the apparent dissociation at atmosphere pressure [J]. *Limnol Oceanog*, 1973, **18**(6): 897-907.
- [16] Weiss R E. Carbon dioxide in water and seawater. The solubility of a non ideal gas [J]. *Mar Chem*, 1974, **2**: 203-211.
- [17] 沈宏, 周培疆. 环境有机污染物对藻类生长作用的研究进展[J]. *水生生物学报*, 2002, **26**(5), 529-535.
- [18] 高为, 张华. 酮类化合物急性毒性的测定与评价[J]. *苏州科技学院学报(工程技术版)*, 2005, **18**(3): 61-63.
- [19] 王明兹, 庄惠如, 陈必链, 等. 有机物质对紫球藻生长的影响[J]. *微生物学通报*, 2001, **28**(1): 31-35.
- [20] Menéndez M, Martínez M, Comin 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]. *J Exper Mar Biol Ecol*, 2001, **256**: 123-136.
- [21] Ríos A F, Pére Z F F, Alvarez M. Seasonal sea-surface carbon dioxide in Azores area [J]. *Mar Chem*, 2005, **96**: 35-51.
- [22] 沈国英, 施并章. 海洋生态学 [M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [23] Kohfeld K E, Le Q C, Harrison S P, *et al.* Role of marine biology in glacial-interglacial CO₂ cycles[J]. *Science*, 2006, **308**: 74-78.
- [24] 郑国侠, 宋金明, 戴纪翠. 海洋碳的迁移转化与主要化学驱动因子的相互关系[J]. *应用生态学报*, 2006, **17**(4): 740-746.
- [25] Chen N, Thomas S, Brent A, *et al.* Early diagenesis of chloropigment biomarkers in the lower Mississippi River and Louisiana shelf: implications for carbon cycling in a river-dominated margin [J]. *Mar Chem*, 2005, **93**(2-4): 159-177.