

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

郑国侠^{1,2}, 宋金明^{1*}, 戴纪翠^{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 100039)

摘要: 通过室内实验模拟并应用海洋生态系统动力学模型, 研究了孔石莼和重金属(铜与镉)共同作用下, 海水二氧化碳体系及海洋碳源汇强度的变化过程。结果表明, 二氧化碳体系各组分含量随时间的变化幅度(Δ)和趋势与重金属种类和添加浓度有关。与对照相比, 低浓度($0.1 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)的铜、镉添加组中, DIC、 HCO_3^- 和 p_{CO_2} 均随时间的延长呈下降趋势($p = 0.01$)。而当铜、镉浓度大于“转折浓度”后, $t = 7$ 时 DIC、 HCO_3^- 和 p_{CO_2} 均要大于初始值, 其增幅随着重金属浓度的增加而增大。对于 Δ 由负值过渡到正值所对应的“转折浓度”, 铜添加组要明显低于镉添加组。这与孔石莼对不同种类重金属的耐受程度不同有关。此外, 当重金属浓度不同时, 箱中的碳源汇格局亦随时间做不同的变化。当重金属浓度较低时, 箱内水体表现为 CO_2 的汇, 并且随着时间推移, 可能过渡成为大气 CO_2 的源; 高浓度重金属的影响下, 箱内水体表现为 CO_2 的源, 且随重金属浓度的增大, 其向大气释放 CO_2 的量也增加。

关键词: 重金属; 二氧化碳体系; 碳源汇; 实验模拟

中图分类号: X131.2; X145 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)12-2445-08

Effects of Heavy Metal (Copper and Cadmium) Coupled with *Ulva pertusa* on Marine Inorganic Carbon System in Simulated Experiments

ZHENG Guoxia^{1,2}, SONG Jinming¹, DAI Jicui^{1,2}

(1. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Simulated experiments coupled with ocean biota dynamics were performed in laboratory. In these experiments, effects of heavy metal (copper and cadmium) coupled with *Ulva pertusa* on marine inorganic carbon system and CO_2 fluxes were investigated. The results indicated that concentration changes (Δ) of components in carbon dioxide system with time scale were correlated with the concentrations and kinds of heavy metal. In copper groups and cadmium groups ($0.1 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ and $1 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), DIC, HCO_3^- and p_{CO_2} significantly decreased comparing to the control experiment data ($p = 0.01$). However, when the heavy metal infusions were higher than the “critical concentration”, the above mentioned parameters increased with time scale and their increments followed the uptrend with increasing heavy metal concentrations. The “critical concentration” in copper groups was much lower than that in cadmium groups, which attributed to the tolerance diversity of *Ulva pertusa* to copper and cadmium. Furthermore, CO_2 fluxes under the influences of heavy metal were also regularly changed with time. Sea waters with low infusions of heavy metal represented as sinks to the atmosphere CO_2 . These sinks would probably convert into CO_2 sources after a period of time. Sea waters with comparatively high amount of heavy metal were always to be CO_2 sources, and their release fluxes of CO_2 augmented along with the increasing infusions of heavy metal.

Key words: heavy metal; carbon dioxide system; CO_2 sink and source; simulated experiments

大量的研究已经证实, 深海大洋是大气二氧化碳的净汇, 每年可吸收的碳量达 2Pg, 对于陆架边缘海而言, 尽管 JGOFS 认为其可能是大气 CO_2 的源^[1], 但有人估算, 这个受人类活动影响巨大的海域可能是地球“丢失碳汇”的主体之一, 每年吸收的碳可达 0.2~1Pg。也就是说, 陆架边缘海可能是大气 CO_2 的另一重要汇^[2]。陆架边缘海作为陆地与大洋的连接带, 虽然面积远比大洋小, 但由于人类活动的影响, 致使其中发生的生物地球化学过程比大洋

更为复杂。据估计^[3], 河流带入近岸海域的营养物质的通量在人为影响下已增加了 2 倍, 输入近海中的颗粒有机碳、溶解有机碳和溶解无机碳也明显增

收稿日期: 2005-12-12; 修订日期: 2006-03-22

基金项目: 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(04-3-JJ-03); 中国科学院知识创新工程重大项目(KZCX1-SW-01-08, KZCX1-SW-01-17)

作者简介: 郑国侠(1978~), 女, 博士研究生, 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

加,大量污染物的排入也影响了碳源汇格局与碳循环的机制.近年来,研究者在这方面投入了巨大的努力,取得了一系列的重要科学进展^[4, 5].但是由于受到时空和研究方法的限制以及自然和人为双重影响的复杂性,目前为止这一领域的工作还没有较清晰的结论,甚至连碳的源汇格局这一基本问题也一直悬而未决^[2].因此,研究陆架边缘海及近岸海域碳源汇的强度及碳循环的生物地球化学机制是阐明全球变化区域响应必须面对的科学问题之一.

目前关于海洋碳源汇的数据基本是以海洋现场观测为基础,用模式计算获得的,相对应的是要系统研究海洋及其影响因素以及机制等一系列过程.其中,箱式碳循环模式是将很大一个水体视为均匀的箱,以一个时间的函数来表示箱体内状态变量的变化^[6].这类模型大都强调生物过程的细节,个别模型中还考虑了流场结构^[7, 8].本研究将上述箱式模型应用于室内模拟实验过程,来观测孔石莼和重金

属(铜与镉)共同作用下,近岸水体中二氧化碳体系和源汇形成的变化过程.虽然影响陆架边缘海碳循环的因素很多,但有关重金属污染对近海中各碳参数影响的观测研究尚未见报道.本研究分析了不同浓度、不同种类的重金属作用下二氧化碳体系各组分含量(DIC、 HCO_3^- 、 pCO_2 和 CO_3^{2-})随时间的变化过程,总结了不同重金属污染程度对近海碳源汇格局所造成的影响,以期了解陆架边缘海碳循环这一复杂的生物地球化学过程提供有用的基础资料.

1 材料与方法

1.1 实验材料

2005-06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2d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/‰	$\text{NO}_3^-/\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{PO}_4^{3-}/\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{Cu}/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{Cd}/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{Chla}/\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$
背景值	26.6 ± 0.2	7.994 ± 0.008	33.48 ± 0.01	7.1 ± 0.4	0.43 ± 0.02	3.48 ± 0.02	1.26 ± 0.01	5.05 ± 0.02

1.2 实验试剂

$\text{CdCl}_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (AR)、 $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (AR),以去离子水配成 $180\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的母液备用;HCl标准溶液($0.03848\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

1.3 仪器与设备

Orion420A精密台式pH计;Technicon自动分析仪(AA-II);岛津AA-670原子吸收分光光度计;台式电子天平;碱度滴定系统^[9].

1.4 方法原理

简单的三箱碳循环模式中,除大气外,海洋仅被分成混合均匀的表层箱和深层箱^[6].该模式包括了 CO_2 的界面交换、经过复杂的生物地球化学过程的无机碳与有机碳间的相互转化以及各种形态的碳在表层碳库和深层碳库间的交换等碳循环过程.本实验的模式设计是基于“箱”式原理,将上述三箱碳循环模式中的“表层箱”应用于实验室的静态模拟实验.以5L玻璃箱盛满所取海水,来模拟海洋中的表层碳库.为定量研究重金属对海水中二氧化碳体系的调节作用,实验采用塑料薄膜将培养箱封口形成密闭环境.在此条件下,各培养箱中碳体系的总量是一定的,不存在与外界的交流.此外,本研究中的箱

模式还耦合了海洋生态系统动力学模型.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^[10]:

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

式中, C 代表海洋生态模型中的1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 表示源汇项.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各组分含量都是均匀分布的基础上^[6~8],且实验中所设计的培养箱是密闭的,不存在与大气箱及海洋深层碳库间的物质交换过程,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:

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

其中, S 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.绿色浮游植物(P)利用太阳能进行光合作用,是海洋最基本的生产者.浮游动物(Z)摄食浮游植物,并将物质和能量向更高的营养级传送.这3个变量

(PZN) 是构成海洋生态动力学最基本的状态变量^[11]. 基于上述 PZ 体系的建立模式, 本实验以重金属(M) 来做为源汇项 S , 大型藻类孔石莼来定量放大生物(PZ) 的影响, C 表示二氧化碳组分含量, 即以重金属(M) 来驱动生化过程, 通过孔石莼作用于 C , 以此模式(PZM) 来研究重金属对海洋中碳迁移转化过程所产生的影响.

实验共分 3 组: 对照组, 铜添加组, 镉添加组; 每组均设有 2 个平行组. 重金属的添加在 2h 内完成, 以确保重金属可以快速均匀地溶解于水体之中. 一次性添加后, 培养箱水体中金属离子的浓度分别为, 铜添加组 (Cu^{2+} , 单位: $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$): 0.1 (Cu1)、1 (Cu2)、2 (Cu3)、5 (Cu4)、10 (Cu5)、50 (Cu6); 镉添加组 (Cd^{2+} , 单位: $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$): 0.1 (Cd1)、1 (Cd2)、10 (Cd3)、15 (Cd4)、20 (Cd5)、50 (Cd6)、100 (Cd7). 重金属添加开始于 2005-06-17T 12:30, 并于该日的 14:30 结束. 本研究以 2005-06-17T 14:30 作为实验的初始时刻 ($t=0$). $t=0$ 时, 在 3 组培养箱中分别加入生长外观基本一致的孔石莼 $8.500\text{ g}\pm 0.005\text{ g}$ (含水量为 243.25%) 来定量放大生物影响. 将培养箱置于流水控温槽中 ($26.4\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$), 室内自然光照下培养. 实验在开始后的第 7d, 即 $t=7$ 时结束. 期间, 每天以 Orion420A Ross 8135BN pH 计测定培养箱内水体的 pH 值 (NBS 标度; $< \pm 0.003\text{ pH}$ 单位); 总碱度 (TA) 的测定方法 ($\pm 2.0\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) 与 Millero 等报导的方法相同^[9]; 然后根据 pH、TA、海水温度和盐度计算箱内水体中二氧化碳各组分的含量 (包括 DIC 、 HCO_3^- 、 p_{CO_2} 和 CO_3^{2-}). 平行实验精度范围分别为: ($\pm 0.009\sim \pm 0.027$) (pH), ($\pm 7.1\sim \pm 14.4$) $\mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ (TA), ($\pm 0.002\sim \pm 0.055$) $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (DIC 和 HCO_3^-), ($\pm 0.000\sim \pm 0.013$) $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (CO_3^{2-}) 及 ($\pm 0.00\sim \pm 48.42$) Pa (p_{CO_2}).

孔石莼量(ZN) 的变化, 以一段时间后其藻干重 (m) 及生长速率 (R) 来表征. 其中 R ($\%\cdot\text{d}^{-1}$) 可以通过 (1) 式计算^[12]:

$$R = 1/t [\ln (W_t/W_0)] 100\% \quad (1)$$

其中, W_0 和 W_t 分别为初始和最终藻的鲜重 (g), t 为实验周期 (d). m 和 R 平行实验精度范围为: ($\pm 0.035\text{ }0\sim \pm 0.162\text{ }1$) g 和 ($\pm 0.17\sim \pm 0.95$) $\%\cdot\text{d}^{-1}$.

在该实验中, 封闭的培养箱内水体, 被视为是 1 个 CO_2 充分均匀混合的箱, 箱内水体与外界并不发

生水-气界面的气体交换. 因此可以定量的研究添加重金属条件下, 箱内水体中 CO_2 分压 ($p_{\text{CO}_2, 0}$) 的变化, 并将实验结果与自然界大气系统联系起来, 即与大气箱耦合, 来研究重金属添加对海-气 CO_2 交换的影响. 本实验海水取自胶州湾, 实测胶州湾海面大气 CO_2 分压值 ($p_{\text{CO}_2, a}$) 以及 CO_2 通过海-气界面的传递速率常数, 通过 Wanninkhof 法^[13] 计算可得由重金属引起的海-气界面 CO_2 的交换通量 F :

$$F = KS \Delta p_{\text{CO}_2} = KS (p_{\text{CO}_2, 0} - p_{\text{CO}_2, a}) \quad (2)$$

式中 F 是海-气 CO_2 通量, F 为正值, 则表示重金属的作用使海水体系成为大气 CO_2 的源, 即海水中的 CO_2 可向大气中释放; 其值为负, 则为汇, 表示大气中的 CO_2 可以溶入海水中; Δp_{CO_2} 是海-气界面间 CO_2 的分压差, S 是 CO_2 在海水中的溶解度, K 是 CO_2 通过海-气界面的传递速率常数, 可由 (3) 式计算:

$$K = 0.31 W_{10}^2 (Sc/660)^{-0.5} \quad (3)$$

$$Sc = 207\,301 - 125.62t + 3.627\,6t^2 - 0.034\,219t^3 \quad (4)$$

其中 Sc 是 t 摄氏度时的 Schmidt 数, W_{10} 是海面以上 10m 高处的风速 ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$). 此外, 箱内水体中 CO_2 分压 $p_{\text{CO}_2, 0}$ 可由 (5) 得到:

$$p_{\text{CO}_2, 0} = C_A (\alpha_{\text{H}^+})^2 / k'_1 (\alpha_{\text{H}^+} + 2k'_2) \alpha_s \quad (5)$$

上式中 C_A 是海水的碳酸盐碱度, α_{H^+} 为海水中氢离子活度, k'_1 和 k'_2 分别是碳酸在水中的第 1 和第 2 表观离解常数, 其值采用 Mehrbach 等提供的数据^[14]; α_s 是 CO_2 溶解度系数, 其值根据 Weiss^[15] 的 α_s 与温度、盐度的关系方程求出.

1.5 数据处理

实验结果用统计学方法进行处理, 文中所给结果均为平均数; 采用 LSD 法对组内不同浓度重金属添加情况进行差异显著性分析, 并用 Dunnett 法对重金属添加组与对照组间数据进行差异性比较; 用回归法分析藻干重增量-二氧化碳体系组分变化幅度关系, 以相关系数表明相关的紧密程度.

2 结果与讨论

2.1 重金属影响下的二氧化碳体系随时间的变化

如图 1 所示, 二氧化碳体系各组分含量随时间的变化趋势与重金属种类和添加浓度有关. 在低浓度 (0.1 和 $1\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的铜、镉添加组中, DIC 、 HCO_3^- 和 p_{CO_2} 均是随时间的延长呈下降趋势; 而

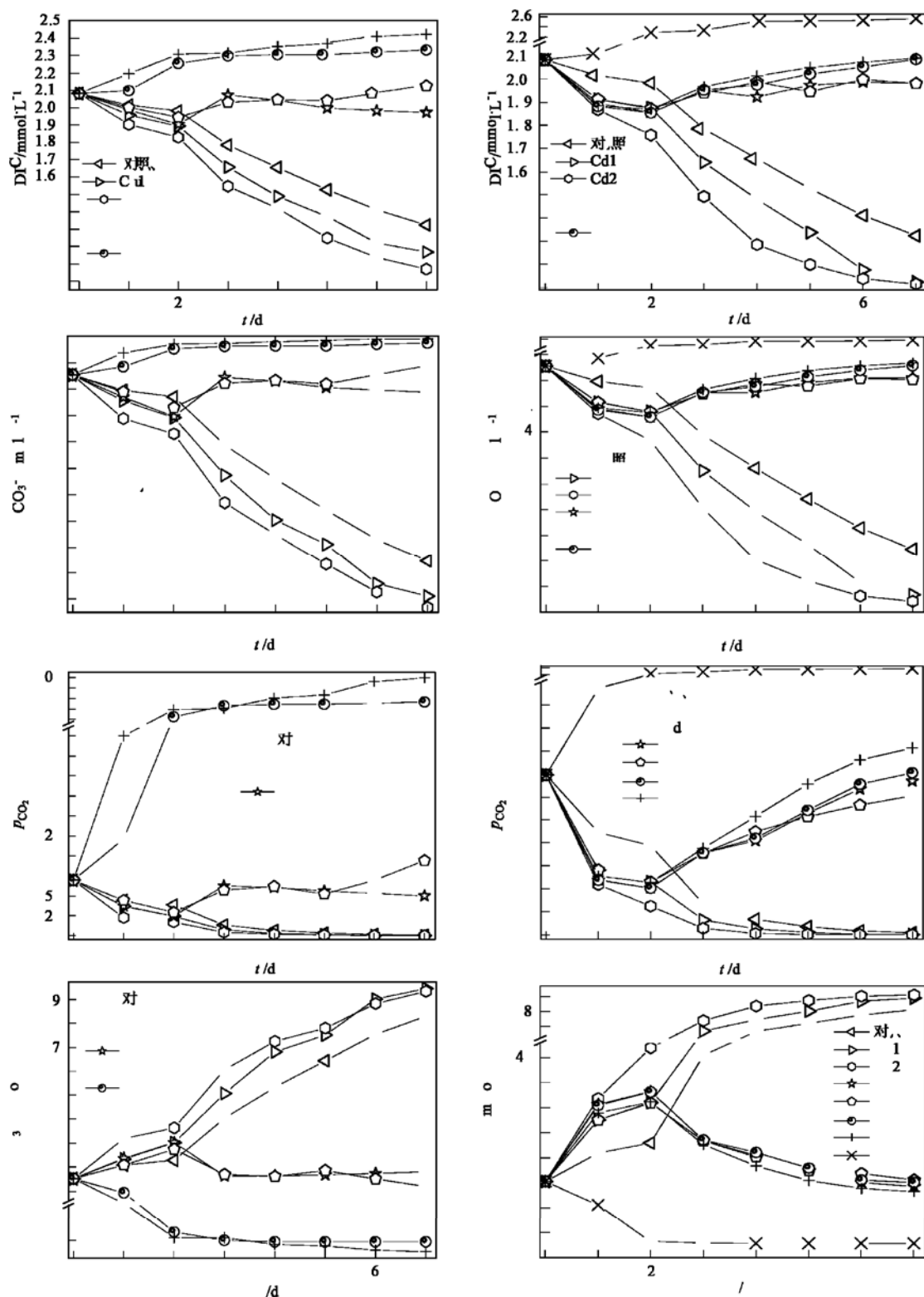


图 1 重金属作用下二氧化碳体系各组分含量随时间 t 的变化

Fig. 1 Concentration changes of components in carbon dioxide system with time and the effects of heavy metal

CO₃²⁻ 的变化与该趋势相反, 其含量在随时间逐渐增大. 与对照相比, 低浓度添加下的 DIC 和 HCO₃⁻ 下降幅度均达到显著水平 ($p = 0.01$), 尤其是在

1 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 添加组中下降更为明显. 铜添加组中, 2 个低浓度组间结果也存在显著性差异 ($p = 0.01$). 在 $t = 2$ 时, 0.1 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 添加组中的 p_{CO_2} 开始明显

低于对照 ($p = 0.05$), $1 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的添加也显著降低了水体中的 p_{CO_2} ($p = 0.01$), 但与 $0.1 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 组间差异不显著. 此后, 低浓度重金属的影响下的 p_{CO_2} 持续下降, 其含量略低于对照, 组间差异开始不明显. 此外, 与对照相比, 低浓度重金属添加组中的 CO_3^{2-} 的增幅也很显著 ($p = 0.01$). 当铜 ($> 2 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、镉浓度 ($> 10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 较高时, DIC、 HCO_3^- 和 p_{CO_2} 随时间的推移基本呈增大趋势; 从 $t = 3$ 开始, 上述二氧化碳各组分含量均显著高于对照 ($p = 0.01$). CO_3^{2-} 随时间的变化与上述趋势相反, 在 $t = 3$ 之后, 其含量开始明显低于对照 ($p = 0.01$). 当 $t = 7$ 时, 二氧化碳各组分含量与其初始值相比的变化幅度 (Δ) 与重金属添加浓度的对应关系见图 2.

从图 2 可知, 与初始值相比, 低浓度 ($< 1 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 铜添加组中 DIC、 HCO_3^- 及 p_{CO_2} 的下降幅度均略低于镉添加组. 当铜、镉浓度较高 (10 和 $50 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 时, 以上二氧化碳各组分含量随时间的

推移呈增大趋势, 其增幅在实验结束时均为: 铜添加组 $>$ 镉添加组 ($p = 0.01$). 当铜、镉添加浓度分别为 $4 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $16 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右时, 对应着 ΔDIC 、 ΔHCO_3^- 和 Δp_{CO_2} 由负值过渡到正值的“转折点”, 本研究中称上述浓度值为“转折浓度”. 就该浓度而言, 铜添加组要明显低于镉添加组. 以上铜、镉添加组间的差异均与孔石莼的生长情况相对应 (表 2). 在铜、镉浓度较低时, 镉添加组中的孔石莼的干重和生长速率均要大于铜添加组. 当铜、镉浓度为 10 和 $50 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 2 种金属添加组中孔石莼均出现失重现象 (与对照相比), 而铜添加组中孔石莼的失重量要高于镉添加组. 这应与孔石莼对不同种类重金属的耐受程度不同有关. Han 等^[16] 研究指出, 孔石莼对镉的耐受性要大于铜, 即抑制孔石莼生长发育的重金属浓度, 镉要高于铜. 从而在相同重金属浓度条件下, 镉添加组中的孔石莼仍在正常生长、光合固碳时, 铜添加组中的孔石莼却可能已受到毒害, 甚至分解并转化为无机碳, 从而导致其水体中无机碳含量要高于镉添加组.

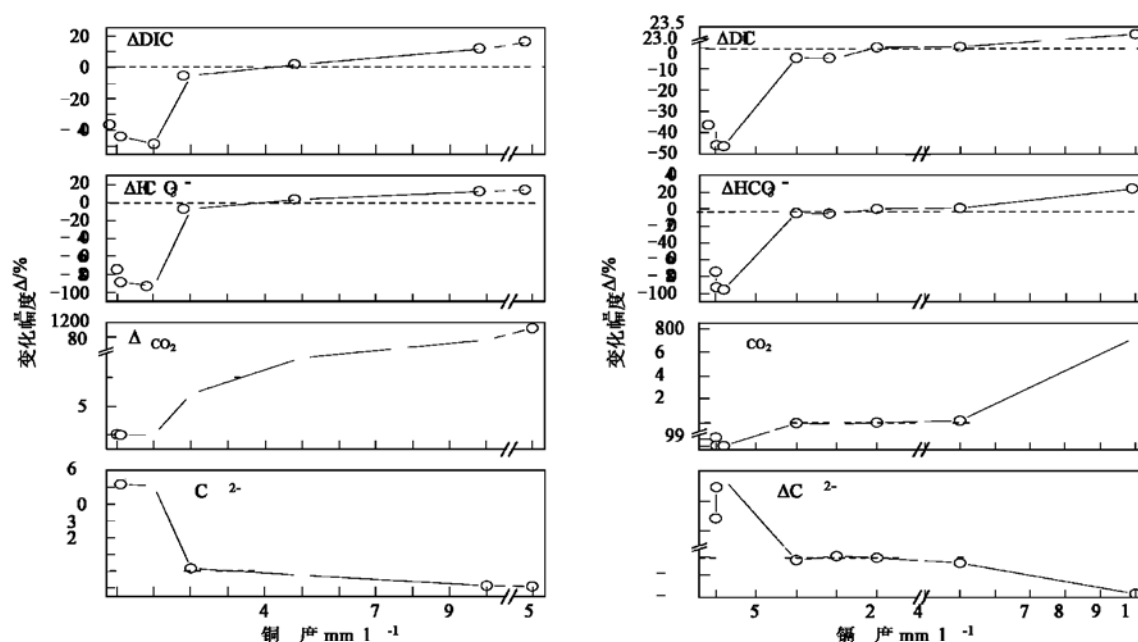


图 2 试验结束时二氧化碳各组分与初始值相比的变化幅度

Fig. 2 Concentration changes Δ of components in carbon dioxide system relative to the initial values

此外, 添加低浓度 (小于“转折浓度”) 的重金属可促进水体中无机碳的吸收, 从而使 p_{CO_2} 下降; 当重金属添加量高于“转折浓度”时, 随着重金属浓度增高, 水体中无机碳的含量也增高, 从而引起 p_{CO_2}

的升高. 研究表明, 生物因素是影响海水表层 p_{CO_2} 的重要因素^[2, 17], 在春夏季水华期, p_{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

表 2 孔石莼的生长情况¹⁾

Table 2 Growth parameters of the *Ulca pertusa*

编号	藻干重 m/g	藻干重变化 $\Delta m/g$	生长速率 $R/\% \cdot d^{-1}$
对照	2.645 9	0.169 6	0.94
Cu1	2.814 4	0.338 1	1.94
Cu2	3.061 9	0.595 6	3.08
Cu3	2.566 8	0.090 5	0.51
Cu4	2.378 5	-0.097 8	-0.58
Cu5	1.985 4	-0.491 0	-3.17
Cu6	1.290 3	-1.186 0	-9.31
Cd1	2.838 1	0.361 8	1.94
Cd2	3.107 4	0.631 1	3.23
Cd3	2.558 7	0.082 4	0.47
Cd4	2.560 3	0.083 7	0.47
Cd5	2.429 8	-0.046 5	-0.27
Cd6	2.312 7	-0.163 6	-0.98
Cd7	1.145 4	-1.331 0	-11.03

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;当小于初始值时,其值为负

碳,从而引起了海水表层 p_{CO_2} 的降低及 C_{org}/C_{inorg} 的增高^[18]. 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^[19,20]. 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^[21]. 本实验在培养箱中添加孔石莼来放大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,箱内水体中 DIC 与 p_{CO_2} 在转折浓度前后变化的差异,显然是因不同重金属浓度对藻类生长影响程度不同的缘故. $t = 7$ 时, DIC 与 p_{CO_2} 与初始值相比的变化幅度 (Δ) 与重金属影响下的孔石莼干重变化量 (Δm) 呈现显著负相关 ($p < 0.0001$),相关系数分别为: -0.855 和 -0.920 (图 3). 说明低浓度的重金属促进孔石莼的生长, p_{CO_2} 因 DIC 的生物吸收而明显下降. 孔石莼通过光合作用将无机碳转化为有机碳,从而引起了海水表层 p_{CO_2} 的降低及 C_{org}/C_{inorg} 的增高. 该结论可从实验中低浓度重金属添加箱中孔石莼的生长速率增大、干重增加得到证明 (表 2). 当重金属浓度高于转折浓度时,孔石莼的生长速率减慢,其光合固碳作用受到抑制;同时,孔石莼残体因分解而出现失重现象,从而引起了水体中无机碳含量的增大.

2.2 重金属对 CO_2 交换通量的影响

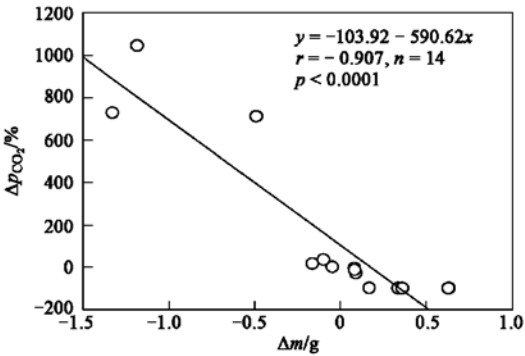
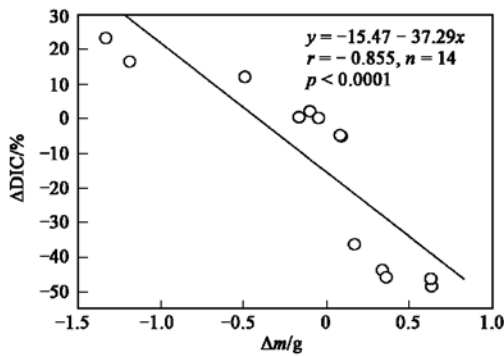


图 3 DIC 与 p_{CO_2} 与初始值相比的变化幅度 (Δ) 与孔石莼干重变化量 (Δm) 相关性分析

Fig. 3 Correlation analyses of ΔDIC and Δp_{CO_2} with changes of dry weight (Δm) of the *Ulca pertusa*

由于本研究模式是在封闭、静态的条件下建立的,箱内水体与外界并不发生水-气界面的气体交换. 因此,可以定量地研究添加重金属条件下,箱内水体中 CO_2 分压 ($p_{CO_2,0}$) 的变化,并将实验结果与自然界水-气系统联系起来,即与大气箱耦合来研究重金属添加对海-气 CO_2 交换的影响 (见图 4). 结果表明,随着重金属浓度的变化,水体会发生碳的汇源

间的过渡. 当重金属浓度小于“转折浓度”时,水体表现为大气 CO_2 的汇;并且适当的增加重金属浓度会使海洋碳汇的能力增强. 而当重金属浓度高于“转折浓度”时,随着时间的推移,水体由汇过渡到源,并且当水体成为 CO_2 的源时,其释放 CO_2 的量随着重金属浓度的增加而增大. 此外,各组培养箱水体的源汇变化也因重金属的种类不同而有差异. 在低浓度

($< 1 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 铜和镉添加组中, $t = 7$ 的通量分别为初始通量的 1.68 ($0.1 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 1.46 ($1 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 倍 (铜添加组) 以及 2.12 ($0.1 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 1.49 ($1 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 倍 (镉添加组). 这说明, 在相同浓度下, 镉添加组的碳汇能力要大于铜添加组. 此外, 发生源汇过渡时所对应的重金属浓度, 铜添加组要明显低于镉添加组, 即当添加镉的水

体还表现为碳汇时, 铜箱内水体可能已经表现为 CO_2 的源. 这同样应归因于孔石莼对不同种类重金属耐受程度的差异. 由于铜对孔石莼的毒害作用较强, 当镉添加组中的孔石莼仍在正常光合固碳, 其水体中的无机碳含量持续下降时, 铜添加组中的孔石莼却可能已死亡分解, 从而导致了水体中无机碳量的增加并向大气释放 CO_2 .

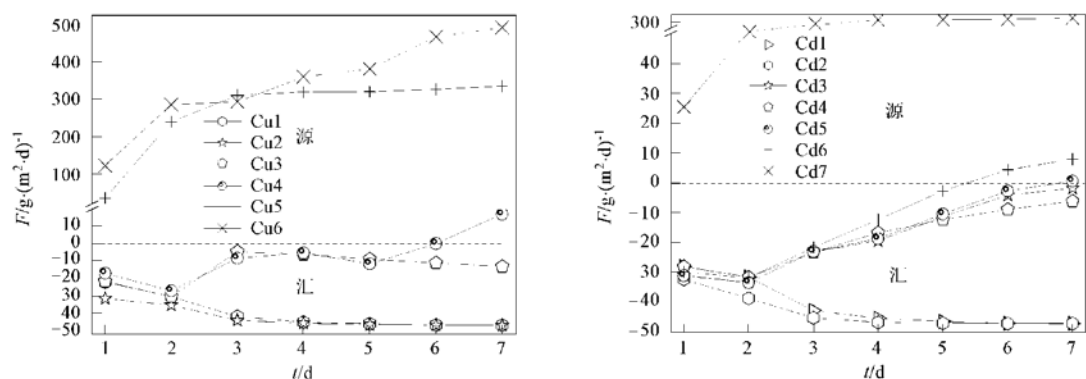


图 4 重金属作用下 CO_2 交换量 (F) 随时间 (t) 变化

Fig. 4 CO_2 flux changes (F) with time (t) and the effects of heavy metal

3 结论

(1) 研究表现, 水体中二氧化碳体系对不同浓度及种类的重金属污染的响应程度不同. 当重金属添加量低于“转折浓度”时, 水体中 DIC 、 HCO_3^- 和 $p\text{CO}_2$ 呈降低趋势; 当重金属达到一定浓度后, 由于其毒害作用, 使得水体藻类及生物的固碳能力下降, 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; 而上述二氧化碳各组分含量在污染前后的变化幅度亦因孔石莼对不同种类重金属耐受程度的差异而不同.

(2) 重金属对海洋碳源汇能力及格局可起到一定的调节作用. 当重金属添加小于转折浓度并排除其他影响因素时, 水体表现为大气 CO_2 的汇; 并且适量的增加重金属浓度会使海洋碳汇能力有所增强. 而当重金属超出转折浓度时, 随着时间的推移, 水体将由大气 CO_2 的汇过渡到源, 并且当水体成为 CO_2 的源后, 其 CO_2 的释放量是随着重金属浓度的增加而增大. 同时, 水体的源汇变化也与重金属种类有关.

参考文献:

[1] Fasham M J R, Balfio B M. A new vision of ocean biogeochemistry after a decade of the Joint Global Ocean Flux Study (JGOFS). AMBIO (Special Report) [R]. Bergen,

Norway: Scientific committee on Oceanic Research and JGOFS international project office, 2001. 1~ 10.

- [2] 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.
- [3] Sabine C L, Mackenzie F T. Oceanic sinks for anthropogenic CO_2 [J]. International Journal of Energy and Environmental Economy, 1991, 1: 119~ 127.
- [4] Hoppema M. Weddel Sea turned from source to sink for atmospheric CO_2 between pre-industrial time and present [J]. Global and Planetary change, 2004, 40: 219~ 231.
- [5] 谭燕, 张龙军, 王凡, 等. 夏季东海西部表层海水中的 $p\text{CO}_2$ 及海气界面通量 [J]. 海洋与湖沼, 2004, 35 (3): 239~ 245.
- [6] Craig H. The natural distribution of radiocarbon and the exchange time of carbon dioxide between atmosphere and sea [J]. Tellus., 1957, 9: 1~ 17.
- [7] Crane A J. The use of traces in modeling the oceanic uptake of carbon dioxide [J]. Phil. Trans. R. Soc. Lond., 1988, A235: 23~ 42.
- [8] Maier R E, Hasselmann K. Transport and storage of CO_2 in the ocean an inorganic ocean circulation carbon cycle model [J]. Cli. Dyn., 1987, 2: 63~ 90.
- [9] 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.
- [10] Franz H G, Mommaerts J P, Radach G. Ecological modeling of the North Sea [J]. Neth. J. Sea Res., 1991, 28 (1/2): 67~ 140.

- [11] 赵亮, 魏皓. 渤海氮磷营养盐的循环和收支[J]. 环境科学, 2002, **23** (1): 78~ 81.
- [12] Wong S L, Chang J. Salinity and light effects on growth, photosynthesis, and respiration of *Grateloupia filicina* (Rhodophyta) [J]. Aquaculture, 2000, **182**(3): 387~ 395.
- [13] Wanninkhof R. Relationship between wind and gas exchange over the ocean [J]. Journal of Geophysical Research, 1992, **97** (C5): 7373~ 7382.
- [14] Mehrbach C, Culberson C H, Hawley J E, *et al.* Measurement of the apparent dissociation at atmosphere pressure [J]. Limnology and Oceanography, 1973, **18**(6): 897~ 907.
- [15] Weiss R E. Carbon dioxide in water and seawater. The solubility of a non ideal gas [J]. Marine Chemistry, 1974, **2**: 203~ 211.
- [16] Han T J, Choi G W. A novel marine algal toxicity bioassay based on sporulation inhibition in the green macroalga *Ulva pertusa* (Chlorophyta) [J]. Aquatic Toxicology, 2005, **75** (3): 202~ 212.
- [17] 宋金明. 海洋碳的源与汇[J]. 海洋环境科学, 2003, **22**(2): 75~ 80.
- [18] Honda M C, Imai K, Nojiri Y, *et al.* The biological pump in the northwestern North Pacific based on fluxes and major components of particulate matter obtained by sediment-trap experiments (1997~ 2000) [J]. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography, 2000, **4** (4~ 5): 5595~ 5625.
- [19] Craddock J P, Nielson K J, Malone D H. Calcite twinning strain constraints on the emplacement rate and kinematic pattern of the upper plate of the Heart Mountain Detachment [J]. Journal of Structural Geology, 2000, **22** (7): 983~ 991.
- [20] 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]. Marine Chemistry, 2005, **93** (2~ 4): 159~ 177.
- [21] 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.