

模拟添加氮对海水溶解无机碳体系的影响

张乃星^{1,2}, 宋金明¹, 贺志鹏^{1,2}, 李学刚¹ 袁华茂¹, 李 宁^{1,2}

(1. 中国科学院 海洋研究所, 山东 青岛 266071; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘要: 碳和氮作为主要的生源要素对维持海洋生态系的正常运转起着至关重要的作用, 碳与氮的变化是相互耦合的且呈双向作用, 为探讨海水无机碳与氮的相互作用规律, 研究了室内模拟添加硝酸盐对海水无机碳体系 pH、溶解无机碳(DIC)、HCO₃⁻、二氧化碳分压(P_{CO₂})的影响。结果表明, 在室内培养的条件下, 单纯添加硝酸盐(增加至原海水硝酸盐浓度的5~20倍)可引起培养体系浮游生物量的变化, 但不能引起海水 pH 及 DIC、HCO₃⁻含量的明显变化, 对 DIC 而言, 其变化率仅仅在1%以内, 但可导致海水 P_{CO₂}的相对明显升高, 其最终结果导致海水碳汇强度的减弱, 碳源强度的增加。

关键词: 硝酸盐; 海水无机碳; 室内模拟

中图分类号: P734.4

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2006)12-0047-05

海洋碳循环是全球海洋变化研究的核心, 研究海洋中碳的迁移转化机制对于探讨人为与自然因素导致的海洋生态环境变化, 持续利用海洋资源意义重大。海水中的溶解无机碳 DIC (HCO₃⁻、CO₃²⁻、CO₂、H₂CO₃) 占海水中总碳的80%以上, 是控制海洋碳循环至关重要的因素。但由于监测技术等限制, 海水无机碳已成为海洋碳循环研究的最薄弱环节, 成为揭示海洋碳循环过程的瓶颈性限制因素^[1]。所以, 深入研究海水无机碳体系, 已成为海洋学术界必须要面对的课题。

众所周知, 适量营养盐能显著促进海洋浮游植物的生长, 提高水体的初级生产力, 在水体中, 其最初的过程是浮游植物按一定比例吸收营养盐与二氧化碳进行光合作用, 从而改变水体中无机碳和营养盐的相对组成^[2]。因此浮游植物对海水无机碳体系的影响部分是通过二氧化碳与营养盐的相互关系表现出来的。营养盐与无机碳的相互作用还体现在其共同的物理化学作用过程上, 海水体系剧烈的环境变化也可导致其无机碳与营养盐的变化, 但到目前, 营养盐对海水无机碳体系影响的报道还很少见^[2,3]。为探讨营养盐与海水无机碳体系的相互依赖关系, 作者室内模拟研究了外加硝酸盐对海水无机碳体系的影响, 这对深入研究海水无机碳体系的变化机制具有重要的科学价值。

1 材料与方法

1.1 实验设计

模拟实验用海水取自受人为影响较轻的胶州湾外, 于2005年8月22日涨潮时在深水区用盐酸浸泡过的塑料桶采集。采样区海水的基本特征是水色16, 透明度1.6 m, 表层水温21℃, 盐度为31.08。

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 的白色半透明敞口塑料箱加入过滤后的海水进行模拟研究。初始海水 NO₃⁻ N 浓度为5.4 μmol/L, 叶绿素 a 质量浓度为2.31 μg/L, 模拟实验添加的氮用 KNO₃ 配制成200 mmol/L 营养盐母液, 高温灭菌锅灭菌后置于冰柜中4℃冷藏保存。实验共分4组: (1) 对照组(C), (2) 低N添加组(LN: 32.4

收稿日期: 2005-11-08; 修回日期: 2006-04-20

基金项目: 青岛市科技将才专项计划项目(043JJ03, 052-JG90); 中国科学院“百人计划”资助项目; 中国科学院创新重大项目(KZCX1-SW-01-08; KZCX1-01-17)

作者简介: 张乃星(1980), 男, 山东即墨人, 博士研究生, 主要从事海洋生物地球化学研究, E-mail: zhangnaix@mails.gucas.ac.cn; 宋金明, 通讯作者, 电话: 0532-82898583, E-mail: jmsong@ms.qdio.ac.cn

$\mu\text{mol/L NO}_3^- \text{N}$), (3) 中 N 添加组 (MN: $9.4 \mu\text{mol/L NO}_3^- \text{N}$), (4) 高 N 添加组 (HN: $113.4 \mu\text{mol/L NO}_3^- \text{N}$)。平行双样。将培养箱置于流水控温槽中室内模拟现场培养 14 d, 光照为室内的自然光加日光灯, 并保持在约 400 lx, 光暗周期 L: D 为 18 h: 6 h。以培养初始为第 1 天, 每天上午定时取样按《海洋调查规范》测定水体的 pH 和总碱度, 实验结束时测定叶绿素 a 的浓度。

1.2 测定方法

叶绿素 a、 $\text{NO}_3^- \text{N}$ 采用分光光度法测定, 盐度采用盐度计法测定, pH 采用 Orion 420A Ross 8102BN 酸度计测定, 精密度为 ± 0.002 (使用 NBS 标度), 总碱度采用电位滴定并用 Gran 作图法测定^[4]。

DIC 、 P_{CO_2} 、 HCO_3^- 是通过测定 pH 和总碱度 (A_T), 结合同时测定的温度、盐度等数据根据以下关系式求得:

$$\text{DIC} = A_C \frac{C_{\text{H}^+} + K'_2 + C_{\text{H}^+}^2 / K'_1}{C_{\text{H}^+} + 2K_2};$$

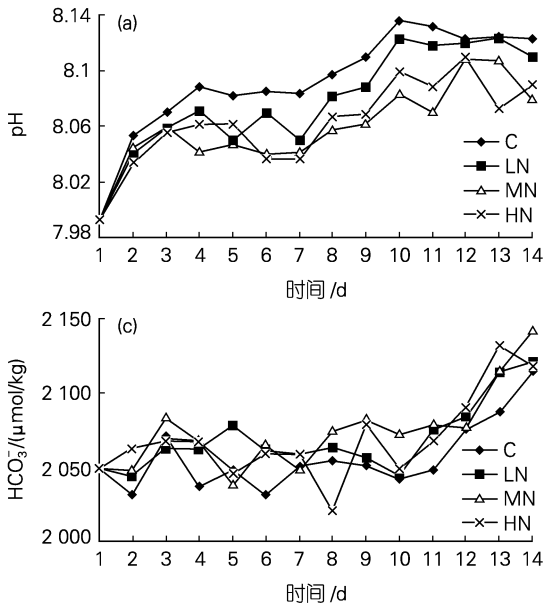


图 1 模拟添加氮对海水 pH、DIC、 HCO_3^- 、 P_{CO_2} 的影响

Fig. 1 Influence of $\text{NO}_3^- \text{N}$ enrichment on the pH, DIC, HCO_3^- and P_{CO_2}

C 为对照组; LN 为低氮组; MN 为中氮组; HN 为高氮组

C: control groups; LN: Low nitrate groups; MN: middle nitrate groups; HN: high nitrate groups

从图 1(a) 可以看出, 对模拟培养水体的 pH 而言, 对照组的 pH 随培养时间有增加的趋势, 在培养的第 10 天以后 pH 逐渐趋于平稳, 且略有下降, pH 的最低值出现在培养开始的第 1 天, 为 7.993, 最高值出现在培养后期的第 10 天, 为 8.135, 较初始增加

$$P_{\text{CO}_2} = A_C \frac{C_{\text{H}^+}}{K'_1 \alpha (C_{\text{H}^+} + 2K'_2)}$$

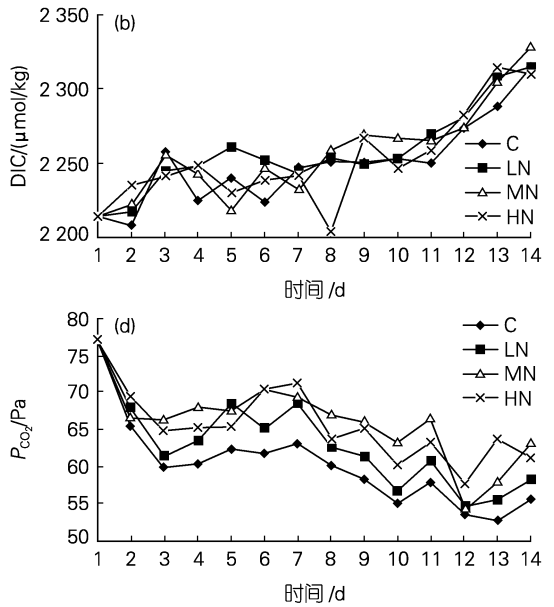
$$A_C = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] = A_T - C_{\text{B,T}} \frac{K'_B}{C_{\text{H}^+} + K'_B}; [\text{HCO}_3^-] = A_C \frac{C_{\text{H}^+}}{C_{\text{H}^+} + 2K'_2}$$

式中 A_C 为碳酸盐碱度; K'_1 、 K'_2 为碳酸的第一、二级解离常数^[5]; 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, $C_{\text{B,T}}$ 为海水中的总硼酸浓度, 与盐度有如下关系 $C_{\text{B,T}} = 0.000416 (S/35) \text{ mol/kg}$ ^[6], C_{H^+} 近似为海水中 H^+ 浓度, S 为盐度值。

2 结果与讨论

2.1 添加氮后 pH、DIC、 HCO_3^- 、 P_{CO_2} 的变化特征

图 1 是对照组与添加不同浓度氮后的 3 个实验组中 pH、DIC、 HCO_3^- 、 P_{CO_2} 在 14 天培养中的变化情况。



了 0.142 个 pH 单位, 增幅明显。整个培养过程中对照组的 pH 的平均值为 8.093 ± 0.038 。其它加 N 组也有与对照组类似的变化趋势, 培养初期 pH 最低, 之后随培养时间缓慢增加, 到第 10~12 天 pH 达到其最大值, LN、MN 和 HN 的最大值分别为 8.123、

8.108和 8.109, 均低于对照组的最大值 8.135。其中, MN 和 HN 的变化曲线较相近, 与对照组 pH 相比均差距较大, 平均低于对照组约 0.03 个 pH 单位, 而 LN 与对照组的差距较小。从培养的第 2 天开始各加 N 组每日的 pH 都略低于对照组, 整个培养过程中加 N 组 pH 的平均值分别为 8.078±0.039、8.060±0.030 和 8.062±0.031, 可以看出加 N 组水体中的 pH 较对照组略偏低, 但并不显著。

在培养期间海水 DIC 的变化情况是(图 1b), 对照组的总溶解无机碳(DIC)在第 10 天以前一直处于比较平稳的状态, 第 10 天以后则有明显增加, 从培养初期的 2 214 μmol/kg 到培养结束时的 2 316 μmol/kg, DIC 增加了 105 μmol/kg, 增幅为 4.74%。加 N 组也表现出与对照组同样的变化趋势, 在培养

初期 DIC 处于最低值, 到第 13~14 天时达到最高值, LN、MN 和 HN 的最大值分别为 2 315、2 329 和 2 314 μmol/kg, 较初始值分别增幅为 4.74%、5.19% 和 4.52%, 增幅与对照组相比差别不大。在整个实验过程中, 对照组的 DIC 平均值为 2 250 μmol/kg ± 29 μmol/kg, LN、MN 和 HN 的 DIC 平均值分别为 2 258 μmol/kg ± 29 μmol/kg、2 257 μmol/kg ± 33 μmol/kg 和 2 252 μmol/kg ± 32 μmol/kg, 加 N 组与对照组差别较小。对比各加 N 组与对照组在 DIC 每日的变化率, 其差值百分率的绝对值大部分在 1% 以下(表 1), 说明加 N 组与对照组相比在 DIC 每日变化上也没有明显差别, 加 N 对水体的 DIC 影响并不明显。

表 1 加氮培养与对照相比 DIC 的日变化率(%)

Tab. 1 Rates of daily variation of DIC in the external source NO₃-N simulation experiments (%)

| 组别 | 日变化率 (%) | | | | | | | | | | | | | |
|----|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14* |
| LN | 0 | 0.41 | 0.58 | 0.99 | 0.94 | 1.30 | 0.18 | 0.13 | 0.04 | 0 | 0.89 | 0.26 | 0.96 | 0.04 |
| MN | 0 | 0.63 | 0.04 | 0.81 | 0.94 | 1.08 | 0.67 | 0.40 | 0.84 | 0.62 | 0.71 | 0.04 | 0.79 | 0.56 |
| HN | 0 | 1.22 | 0.67 | 1.03 | 0.40 | 0.72 | 0.27 | 2.09 | 0.76 | 0.27 | 0.4 | 0.35 | 1.14 | 0.30 |

注: LN 为低氮组; MN 为中氮组; HN 为高氮组; * 1~14 表示第 1 天至第 14 天

对于 HCO₃⁻ 的变化(图 1c), 对照组的 HCO₃⁻ 在培养前期变化不大, 到后期从第 10 天开始则明显增加, 到培养结束时浓度为 2 115 μmol/kg, 比初始值增加了 66 μmol/kg, 增幅为 3.22%。加 N 组在培养前期与对照组的趋势相似, HCO₃⁻ 浓度基本处于平稳状态, 到后期 LN 和 HN 从第 10 天开始也有明显增加, 而 MN 则从第 12 天开始增加, 到实验结束时其最大值分别为 2 120、2 142 和 2 132 μmol/kg, 增幅分别为 3.47%、4.54% 和 4.05%, 稍高于对照组的增加幅度。

模拟实验中对照组和加氮组的 HCO₃⁻ 浓度最大变化范围分别为 2 031~2 115 μmol/kg, 2 044~2 120 μmol/kg, 2 048~2 142 μmol/kg 和 2 049~2 132 μmol/kg, 平均值分别为 2 057 μmol/kg ± 23 μmol/kg, 2 069 μmol/kg ± 23 μmol/kg, 2 075 μmol/kg ± 27 μmol/kg 和 2 069 μmol/kg ± 29 μmol/kg, 可以看出在实验过程中对照组的 HCO₃⁻ 平均含量略低于加氮组, 但差异也不明显。

表层海水二氧化碳分压(P_{CO2})的大小直接决定

了海水作为大气碳源汇强度的强弱, 在培养实验中(图 1d), 对照组的 P_{CO2} 在模拟培养期间变化较大, 从培养开始到结束一直呈现这种状况。在实验开始的前两天, P_{CO2} 迅速下降, 从 77.1 Pa 下降到 59.9 Pa, 之后下降趋势开始减缓, 一直到培养结束, 变化范围在 77.1~52.8 Pa, 比初始下降了 31.54%, 变化幅度较大。加 N 组的 P_{CO2} 也有与对照组类似的变化趋势, LN、MN、HN 中的变化范围分别为 77.1~54.7 Pa, 77.1~54.6 Pa, 77.1~57.6 Pa, 变化幅度分别为 29.04%、29.17% 和 25.36%, 变化幅度均低于对照组。对比加 N 组与对照组每日的变化率(表 2), 可以看出加 N 组与对照组每日的 P_{CO2} 差值都较大, 平均日变化率以 MN 为最大, HN 次之, LN 最小。实验过程中加 N 组中 LN、MN 和 HN 的平均值分别为 63 Pa ± 6.1 Pa, 66.1 Pa ± 5.4 Pa, 65.6 Pa ± 5.1 Pa, 均高于对照组(60.3 Pa ± 6.1 Pa), 其中尤以 MN 和 HN 组明显, 可以看出加 N 组与对照组在 P_{CO2} 上的差距高于二氧化碳体系的其他参数, 加 N 对水体吸收 CO₂ 的限制作用相对较明显。

表 2 加氮培养与对照相比 P_{CO_2} 的日变化率(%)

Tab. 2 Rates of daily variation of P_{CO_2} in the external source NO_3^- N simulation experiments (%)

| 组别 | 日 变 化 率 (%) | | | | | | | | | | | | | |
|----|-------------|------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14* |
| LN | 0 | 4.18 | 2.37 | 5.38 | 9.58 | 5.57 | 8.83 | 4.38 | 5.39 | 3.13 | 5.08 | 2.08 | 5.18 | 4.73 |
| MN | 0 | 2.17 | 10.83 | 12.94 | 8.28 | 13.44 | 10.27 | 11.11 | 13.57 | 14.55 | 15.06 | 1.89 | 10.17 | 13.46 |
| HN | 0 | 6.19 | 8.63 | 8.07 | 4.87 | 13.93 | 12.52 | 5.89 | 11.83 | 9.21 | 9.46 | 7.37 | 20.54 | 9.82 |

注: * 1~14 表示第 1 天到第 14 天

2.2 加氮培养海水无机碳变化分析

模拟实验过程中,各实验组的 pH 值在前几天均有较明显增加,是由于水体中的浮游植物在适宜的温度(培养水体温度为 $25^{\circ}C \pm 1^{\circ}C$,稍高于实际海水温度)和适宜的营养盐含量下(8 月份青岛进入丰水期,河流径流量增大,导致胶州湾营养盐含量增加)^[7]其繁殖和新陈代谢加快,吸收水体中的无机碳所致。从第 4 天以后 pH 增长逐渐减缓,这可能是由于浮游植物的指数生长期结束,生长达到相对平衡,此时虽然浮游植物的繁殖和新陈代谢仍在进行,但已经开始减慢,无机碳的利用速率减慢,相对来说呼吸作用产生的 CO_2 增多而且大气中的 CO_2 可以有充足的时间进行补充,该现象也可从 P_{CO_2} 从该天起不再迅速下降中看出(图 1d)。培养期间从第 1 天到第 10 天各实验组 pH 一直处于上升趋势,说明浮游植物一直处于较旺盛的生长状态,同时也说明对照组和加 N 组中营养盐含量充足,这与丘耀文等^[8]的研究结果相一致。到第 10 天左右, pH 停止增长,此时可能出现营养盐限制,由于加 N 组与对照组有同样的变化趋势,因此可以认为水体中的 N 含量充足,此时的水体中可能为 P 或 Si 限制^[9]。

实验过程中各实验组水体中的 DIC 前期均基本处于平稳的状态,到实验后期(第 10 天以后)则增加明显,这可能是由于水体中的浮游植物在生长过程中主要以吸收水体中的 CO_2 为主,而 CO_2 在 DIC 中所占比例很小,不足以引起水体中 DIC 发生明显的变化,同时占 DIC 主体的 HCO_3^- 在实验前期的少量变化也并不显著(图 1c),因此总体来看在实验前期 DIC 基本处于平稳状态。实验后期(第 10 天以后),由于水体中出现了营养盐限制,浮游植物的生长受阻,而此前浮游植物生长时释放的大量溶解有机碳(DOC)与前期光合作用释放到水体中的富足的氧气开始发生氧化反应^[10],导致 DOC 转变为 DIC 增加,从而造成水体中 DIC 含量有较明显增加。

以往的研究表明,水体中的 P_{CO_2} 与浮游植物有较好的相关关系。谭燕等^[3]曾就夏季东海西部表层海水中的 P_{CO_2} 与叶绿素 a 的研究发现,二者有很好

的负相关关系($R = -0.6269$),叶绿素 a 的浓度越高, P_{CO_2} 的数值就越低。在南黄海表层,低 P_{CO_2} 区中叶绿素 a 的平均含量约是高 P_{CO_2} 区的 4 倍,说明 P_{CO_2} 受浮游植物的生命活动影响比较明显,这可能是由于浮游植物在进行光合作用时优先吸收水体中的溶解 CO_2 所致。由此推测,本文模拟实验中各组水体中的 P_{CO_2} 出现的下降趋势与浮游植物的生长繁殖有一定的关系,实验结束时测定各组叶绿素 a 质量浓度分别为对照组 $4.58 \mu g/L$, LN 为 $4.17 \mu g/L$, MN 为 $3.93 \mu g/L$, HN 为 $3.87 \mu g/L$,均较实验初始时有所增加也证实了以上的推论。其中对照组高于加 N 组可能是由于原取样海水中的 N、P、Si 等营养盐含量比例适宜,过量 N 的添加可能打破了水体中营养盐的比例平衡,对浮游植物产生轻微的毒理作用,相对抑制了其生长速率^[11]。

实验过程中对照组与加 N 组海水中 pH、DIC、 HCO_3^- 、 P_{CO_2} 均较初始值有一定的变化幅度(表 3),各培养箱中无机碳体系以 P_{CO_2} 的变化幅度最大,为 $-25.36\% \sim -31.54\%$,其次为 DIC,其变化在 $4.52\% \sim 5.19\%$ 之间, HCO_3^- 为 $3.72\% \sim 5.49\%$, pH 的变化幅度在 $1.44\% \sim 1.78\%$,说明由于受生物活动及其它因素的影响,溶解无机碳各参数的浓度都不同程度地发生了变化,但加 N 组与对照组在无机碳各参数 pH、DIC、 HCO_3^- 变化幅度上差别不大,实验中单纯加 N 对水体中 pH、DIC、 HCO_3^- 影响较小。对于 P_{CO_2} 的变化来看,加 N 组的下降幅度都低于对照组,其中尤以 HN 组明显,可能加 N 限制了水体碳汇强度的增加。

表 3 模拟加氮培养与对照组无机碳体系的最大变化幅度(%)

Tab. 3 Rates of the biggest variation of inorganic carbon system in the external source NO_3^- N simulation experiments (%)

| 无机碳 | 对照组 | LN | MN | HN |
|------------|--------|--------|--------|--------|
| pH | 1.78 | 1.63 | 1.44 | 1.45 |
| DIC | 4.89 | 4.74 | 5.19 | 4.52 |
| HCO_3^- | 4.14 | 3.72 | 5.10 | 5.49 |
| P_{CO_2} | -31.54 | -29.04 | -29.17 | -25.36 |

3 结语

作者对模拟添加氮海水体系中溶解无机碳体系各参数的变化进行了研究, 通过比较各参数的最大变化幅度、加 N 组相对于对照组的日变化率、随时间的变化趋势以及在整个实验过程中的平均值。可知, 对照组与加 N 组在溶解无机碳体系 pH、DIC、 HCO_3^- 、 P_{CO_2} 的变化趋势基本一致, 模拟添加氮后并没有引起主参数 pH、DIC、 HCO_3^- 的明显变化, 而 P_{CO_2} 却有较明显的改变。可以认为, 在海水中单纯添加硝酸氮不会引起海水无机碳体系中 pH、DIC、 HCO_3^- 等主量的明显变化, 但可引起海水中 P_{CO_2} 相对较大的变化, 最终导致海水碳源汇强度的变化, 即海水中加入硝酸氮后, 其海水碳汇的强度将减弱, 碳源的强度将增加。

参考文献:

[1] 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.

[2] 顾德宇, 杨绪琳, 王伟强. 厦门港湾水体中的二氧化碳碳体系[J]. 台湾海峡, 1984, 3(2): 144-150.

[3] 谭燕, 张龙军, 王凡, 等. 夏季东海西部表层海水中的 P_{CO_2} 及海-气界面通量[J]. 海洋与湖沼, 2004, 35(3): 239-244.

[4] 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**, 2001, 48: 1581-1603.

[5] 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.

[6] Mellero F J, Zhang J Z, Lee K, *et al.* Titration alkalinity of seawater[J]. **Marine Chemistry**, 1993, 44: 153-166.

[7] 任玲, 张曼平, 孙军, 等. 胶州湾内外水体部分化学、生物因子的调查分析[J]. 青岛海洋大学学报, 2003, 33(4): 557-564.

[8] 丘耀文, 朱良生, 李锦蓉, 等. 赤潮过程浮游植物与营养物质时间变化率研究[J]. 应用生态学报, 2003, 14(7): 1127-1130.

[9] 沈志良. 胶州湾营养盐结构的长期变化及其对生态环境的影响[J]. 海洋与湖沼, 2002, 33(3): 322-331.

[10] 扈传昱, 潘建明, 张海生, 等. 夏季南极普里兹湾碳的生物地球化学循环 IV: 有机碳的垂直迁移与转化[J]. 极地研究, 2003, 15(2): 115-120.

[11] 王勇, 周毅, 孙鹤鲲. 胶州湾营养盐限制的上行效应研究[A]. 中国科学院海洋研究所. 海洋科学集刊[C]. 北京: 科学出版社, 2004. 46: 148-157.

Influence of external source nitrate on dissolved inorganic carbon system in seawater simulation experiments

ZHANG Nai xing^{1,2}, SONG Jir ming¹, HE Zhi peng^{1,2}, LI Xue gang¹, Yuan Hua mao¹, Li Ning^{1,2}

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

Received: Nov., 8, 2005

Key words: external source nitrate; inorganic carbon; simulation experiment

Abstract: As one of the main biogenic elements, nitrogen plays an important role in marine carbon cycling. In this article, the influence of external source nitrate on the inorganic carbon system in seawater simulation experiment was discussed. The external source NO_3^- N can cause the variation of plankton quantity. However, the variation of the content for the inorganic carbon system such as pH, DIC, HCO_3^- is little. The relative variation of DIC was lower than 1%, but the increase of the P_{CO_2} in seawater is up to 10%. The final result is that the external source nitrate may induce the intensity of carbon sink weakened while the intensity of carbon source being enhanced.

(本文编辑: 张培新)