

海洋中氮循环的热力学平衡问题*

顾宏堪

(中国科学院海洋研究所)

海洋中的氮化物, 已知主要以 NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ 及有机氮的形式存在。它们通过浮游生物及微生物等的作用, 构成了一个循环^[6,8]。

在氮循环中, NH_4^+ 、 NO_2^- 及 NO_3^- 之间可能的转化过程是



NH_3 氧化为 NO_2^- 及后者进一步氧化为 NO_3^- 的反应, 按照热力学的趋势, 可自发进行^[1,6], 并且, 在达到平衡时, 氮基本上已转化为 NO_3^- ^[1,4,6]。这在一些氮的转化实验^[4]及季节循环^[5,7]中, 均已得到证明。

氮的转化实验及海洋中各种形态氮的季节循环, 虽已有不少研究, 但尚缺乏较为完整的资料。

对于自有机氮转化为 NH_4^+ 与进一步转化为 NO_2^- 及 NO_3^- 的速率, 也已有人作过一些研究^[2,3,4]。但是, 都没有很好考虑影响反应速率的各种因素。不同海区所得结果, 自然亦有所不同。

本文的目的, 是讨论海洋中各种氮化物是否处在热力学平衡状态。

一、海洋中氮的季节循环

关于海洋中氮的季节循环, 完整的资料较少, 现仅例举几个海区的循环状况。

英吉利海峡海水中 NO_3^- 、 NO_2^- 及 NH_4^+ 的季节循环, 如图 1a 所示^[5]。由图中可见, 无机氮最大值在冬季, 最低值在仲夏。冬季无机氮主要以 NO_3^- 形式存在。Cooper 指出^[5], 无机氮含量的降低, 是由于硅藻的春季大繁殖的缘故。

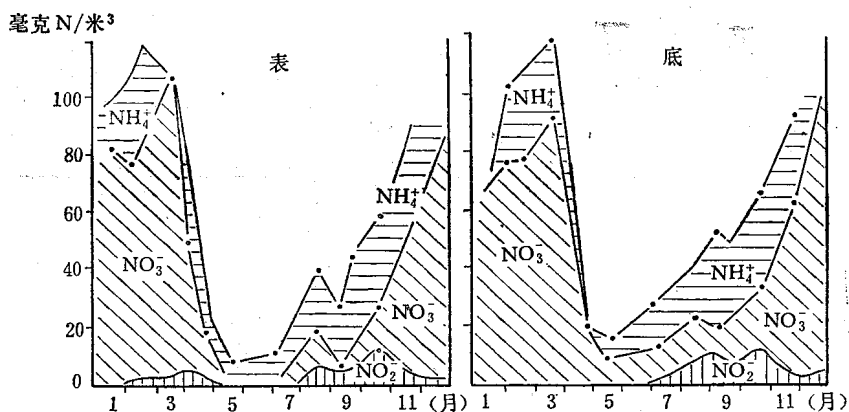


图 1a 英吉利海峡 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 及 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的季节循环。该站位于 Plymouth 西南 20 英里处。1931 年(根据 Cooper, 1933)。

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 362 号; 本文得到郭玉洁同志的帮助并承刘明星同志绘图。

图 1b 表明英吉利海峡中浮游生物量的季节变化^[8]。

美国长岛海峡中部海水中氮化物及浮游植物的季节循环, 见图 2^[7]。无机氮的最大

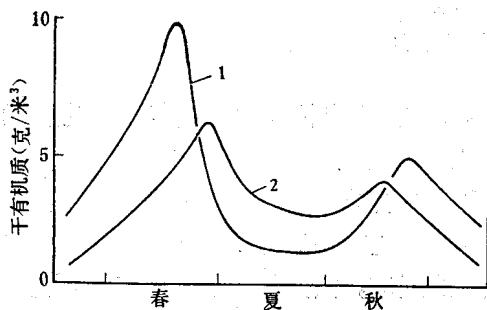


图 1b 英吉利海峡浮游生物量季节变化。离岸 4 英里(根据 Harvey, 1957)。

1. 浮游植物 2. 浮游动物

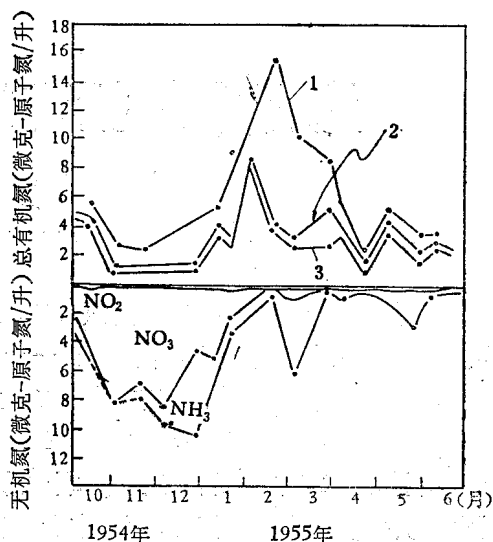


图 2 长岛海峡中部 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、有机氮及浮游植物量等的季节循环(根据 Harris 等, 1959)。

1. 细菌及碎屑, 2. 浮游动物, 3. 浮游植物。

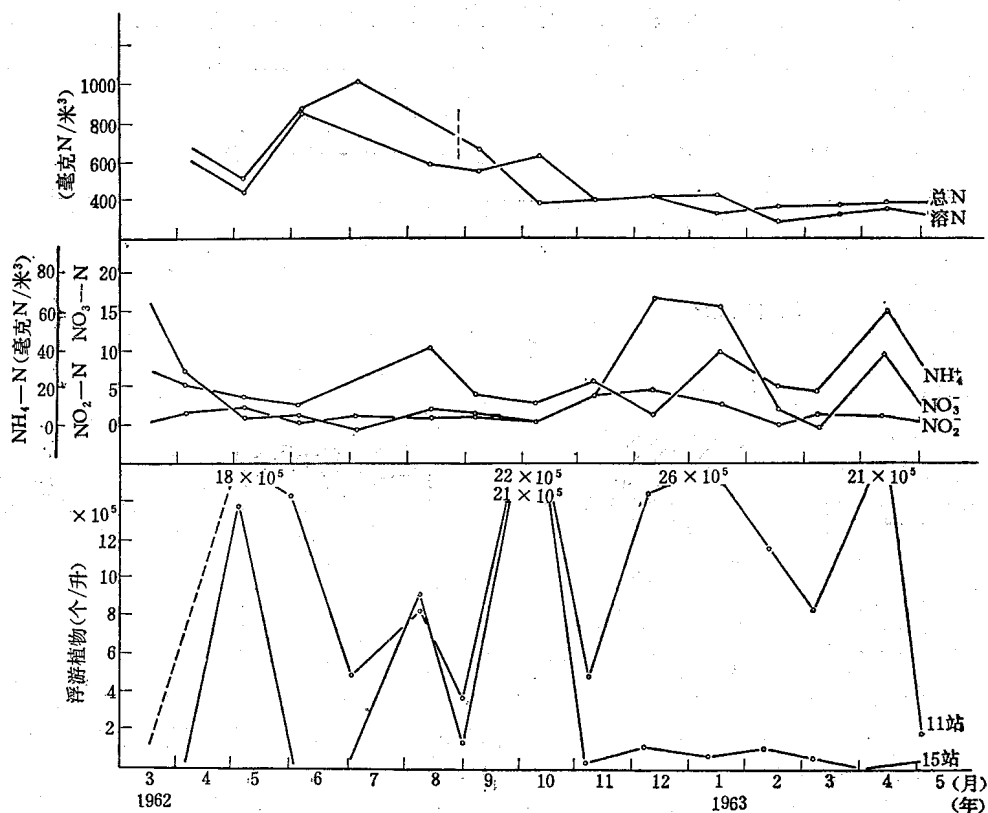
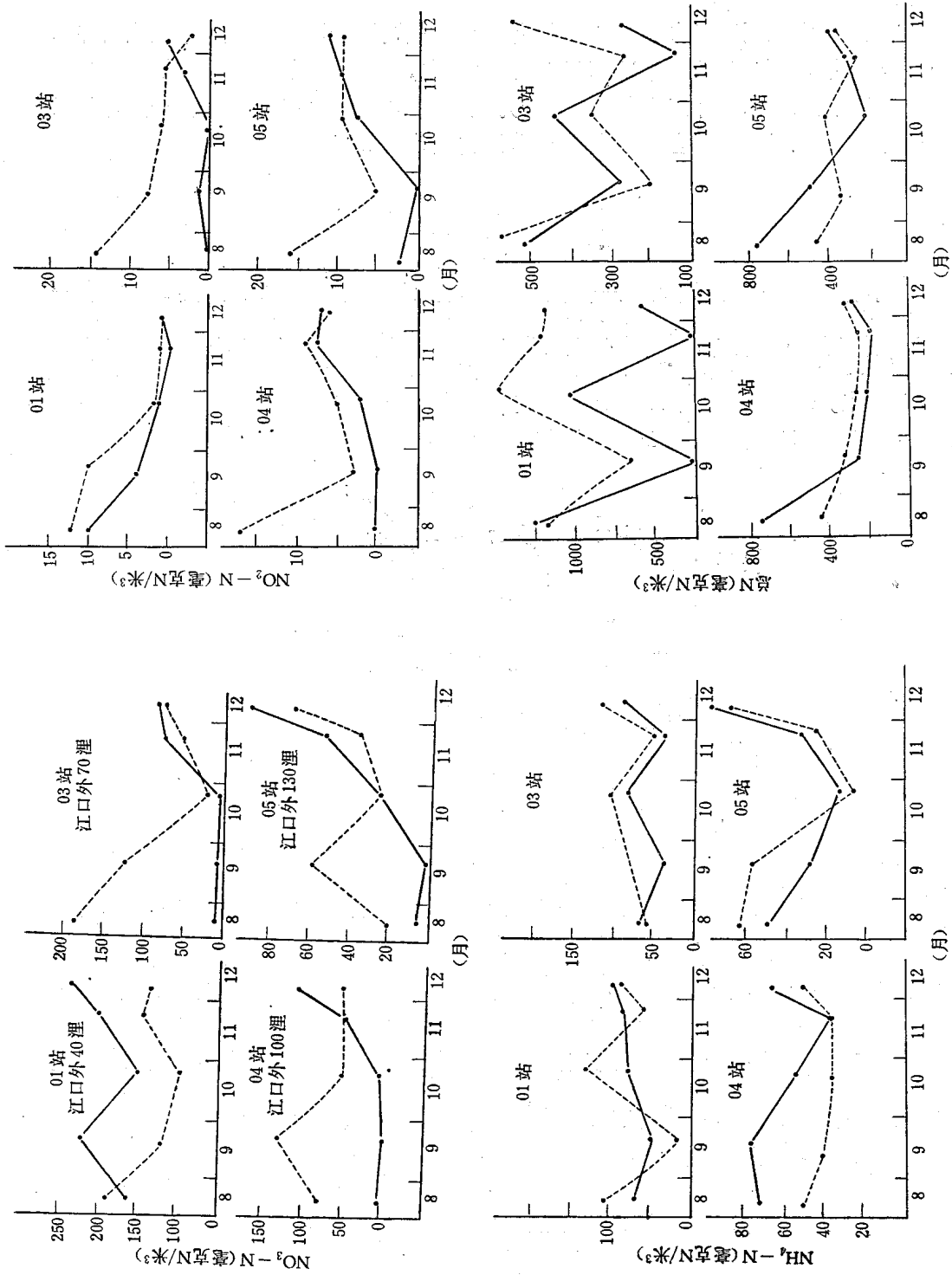


图 3 黄海胶州湾 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、有机氮*及浮游植物量**的季节循环(表层水; 氮为多站平均值)。

[* 根据顾宏堪等的调查研究资料。 ** 根据郭玉洁等的调查资料。]


 图4 东海长江口外 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 及有机氮的月变化*。

[*根据顾宏堪等的调查研究资料。]

值亦在冬季,并且大部转变为 NO_3^- 。Harris 等指出,冬末硅藻的繁殖,使 $\text{NO}_3\text{-N}$ 含量迅速下降。

图 3 表明黄海胶州湾海水中氮化物及浮游植物的季节循环。无机氮冬季最大值并不十分明显,而且也没有充分地转变为 NO_3^- 。无机氮中, $\text{NH}_4\text{-N}$ 的含量比例是很高的。

图 4 表明东海长江口外海水中氮化物的月变化。无机氮初冬 12 月含量已非常高,但其中 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的含量亦占相当比例,没有充分地转变为 NO_3^- 。

二、海水中氮循环的实验

海水中有有机氮的分解速率和进一步由 NH_4^+ 转化为 NO_2^- 及 NO_3^- 的实验,已有一些记载^[2,3,4]。但由于没有很好考虑有机氮性质、催化剂及温度等影响反应速率的因素,因而不同作者的实验结果是不一致的,只能给出一个粗略的状况。

相对说来, Von Brand 及 Rakestraw 的实验较为完整^[4],其主要结果如图 5 所示。曲线表明了由粒状氮逐步转化为 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的过程及大致的时间。

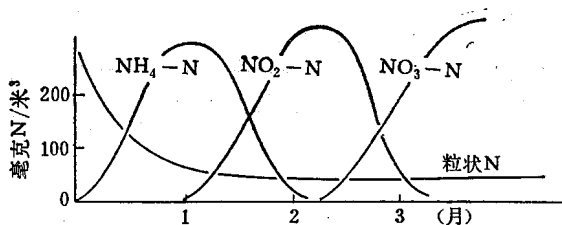
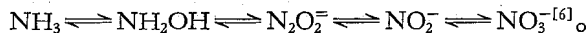


图 5 置于黑暗处海水中的硅藻分解为 NH_4^+ 并进而转化为 NO_2^- 及 NO_3^- 的实验(根据 Von Brand 等, 1937—1942)。

三、讨 论

在海洋氮循环中, NH_4^+ 、 NO_2^- 及 NO_3^- 之间的可能转化过程, Cooper 等指出,是



反应 $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- + \frac{3}{2}\text{O}_2 = \text{H}^+ + \text{NO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$ 的 $\Delta F^\circ = -59,400$ 卡 (25°C), $\text{NO}_2^- +$

$\frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{NO}_3^-$ 的 $\Delta F^\circ = -18,000$ 卡,其自由能都是减小,按照热力学的趋势,反应可自发进行。并且,在达到热力学平衡时,氮将基本上以 NO_3^- 形式存在^[1,6]。

由反应 $\text{NO}_2^- + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{NO}_3^-$ 及 $\Delta F = -18,000$ 卡,则

$$\Delta F_{298} = -RT \ln \frac{a_{\text{NO}_3^-}}{a_{\text{NO}_2^-} \cdot a_{\text{O}_2}} = -18,000 \text{ 卡,}$$

如 O_2 的活度为 0.2 大气压,则得 $a_{\text{NO}_3^-} = 3.1 \times 10^{12} a_{\text{NO}_2^-}$ 。故设海水中含 $\text{NO}_3\text{-N}$ 10 毫克原子/米³时, $\text{NO}_2\text{-N}$ 的平衡活度将为 3×10^{-12} ,因而在平衡情况下, $\text{NO}_2\text{-N}$ 含量必

然甚微。 $\text{NH}_4\text{-N}$ 与 $\text{NO}_2\text{-N}$ 平衡,按该反应 $\Delta F = -59,400$ 卡计算, $\text{NH}_4\text{-N}$ 的平衡浓度应更微^[6]。

上述计算结果,与 Von Brand 等海水中氮循环的实验结果^[4]是一致的(见本文二)。 NH_4^+ 、 NO_2^- 及 NO_3^- 在处于平衡状态时,大部分都转化为 NO_3^- 。其转化是分步进行的。

然而,在海洋中,氮的季节循环表明(见本文一),在 NO_3^- 含量达全年最高的冬季, NO_2^- ,特别是 NH_4^+ ,其含量亦未降到如上所指出的极为微少的程度,有时 NH_4^+ 的含量,甚至还相当高。

不同海区,无机氮的转化程度是不同的。从图中可看出,英吉利海峡及长岛海峡冬季无机氮大部以 NO_3^- 形式存在。但在黄海、东海,这种转化程度是不高的, $\text{NO}_3\text{-N}$ 与 $\text{NH}_4\text{-N}$ 之比值相当低。

显然,尤其是黄海、东海,无机氮化物之间,并没有达到热力学平衡状态。

NH_4^+ 、 NO_2^- 与 NO_3^- 之间,没有达到热力学平衡状态,作者认为,主要是海洋生物活动的结果。最终转化为 NO_3^- 的程度有所不同,是由于各海区的生物活动状况不同。当然,在大江河口,大陆水带来的有机氮及 NH_4^+ ,对氮平衡亦有相当大的影响。

Harvey^[8]指出,无机氮被浮游植物所吸收并转化为有机氮,后者分解时释出 NH_4^+ ,然后又进一步转化为 NO_2^- 及 NO_3^- 。因而这一循环,与浮游植物的繁殖周期及茂盛程度密切相关。当浮游植物繁殖周期很短时, NH_4^+ 来不及转化为 NO_2^- 及 NO_3^- ,此时,将构成 NH_4^+ —浮游植物(有机氮)— NH_4^+ 的直接循环。黄海胶州湾无机氮特别是 NH_4^+ 与浮游植物量的月变化的关系(图3),即充分表明了这种情形。夏季及其前后, NO_2^- 与 NO_3^- 含量都很低,而 NH_4^+ 含量则基本上成锯齿形变化与浮游植物量的变化相对应。秋季海水垂直对流,使水层中 NO_3^- 自海底得到一定的补充,一方面,浮游植物量较低, NH_4^+ 得以有转化为 NO_3^- 的一定时间,因而秋末 NO_3^- 含量达全年最高,但 NH_4^+ 含量亦仍然很高,说明转化极不完全。随着冬初浮游植物的繁殖, NO_3^- 又耗尽了。当浮游植物繁殖周期较长时,则在浮游植物繁殖时无机氮被消耗,过了繁殖期,有机氮分解释出的 NH_4^+ ,就有充分的时间进一步转化为 NO_2^- 及 NO_3^- 。英吉利海峡及长岛海峡即属于这种情形(图1及2)。这些海峡的浮游植物繁殖周期较长,而无机氮冬季最高值,均主要以 NO_3^- 形式存在。

由此可见,海洋中氮化合物 NH_4^+ 、 NO_2^- 及 NO_3^- 之间,没有达到热力学平衡状态,主要是浮游植物活动的结果,由于这些低等藻类参与了氮的循环过程,并使 NH_4^+ 来不及充分地转化为 NO_3^- 。全年无机氮含量达最高值时, NH_4^+ 转化为 NO_3^- 的程度各海区有所不同,这与各海区浮游植物的季节循环周期的长短有关。浮游植物季变周期长,则 NH_4^+ 转化为 NO_3^- 就比较充分,浮游植物季变周期短,则 NH_4^+ 转化为 NO_3^- 就比较不充分。因 NH_4^+ 转化为 NO_3^- 需要一定时间^[4]。

自然,在生物活动较弱及大陆水影响小的大洋,达到平衡的程度显然要高。正如伟大领袖毛主席指出的:“所谓平衡,就是矛盾的暂时的相对的统一。”“矛盾不断出现,又不断解决,就是事物发展的辩证规律”。生物活动在一定条件下对海洋中的化学反应达到热力学平衡状态的影响,看来是带有普遍性的问题。

参 考 文 献

- [1] Бруевич, С. В., 1954. Нитриты и нитрификация в море. *Тр. Ин-та Океанол. АН СССР* 8:3—17.
- [2] Скопинцев, Б. А., 1938. О скоростях регенерации биогенных элементов (N и P) при бактериальном разложении планктонных организмов. *Микробиология* 7(6):755—765.
- [3] ——— et al., 1940. Исследование регенерации азота и фосфора при разложении отмершего фитопланктона. *Докл. АН СССР* 26(8): 814—817.
- [4] Von Brand, T. and Rakestraw, N. W., 1937—42. Decomposition and regeneration of nitrogenous organic matter in sea water. *Biol. Bull., Woods-Hole* 72:165. 77:285;; 79:231; 81:63; 83:273.
- [5] Cooper, L. H. N., 1933. Chemical constituents of biological importance in the English Channel, November, 1930, to January, 1932. I. Phosphate, silicate, nitrate, nitrite, ammonia. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.* 18 (2):677—728.
- [6] ———, 1937. The nitrogen cycle in the sea. *Ibid.* 22:183—204.
- [7] Harris, E., 1959. The nitrogen cycle in the Long Island Sound. *Bull. Bingham Oceano. Coll.* 17(1):31—65.
- [8] Harvey, H. W., 1957. The chemistry and fertility of sea water. Cambridge, 234 pp.

ON THE THERMODYNAMIC EQUILIBRIUM OF NITROGEN CYCLE IN THE SEA*

Gu Hongkan

(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

ABSTRACT

A discussion is made on the thermodynamic equilibrium of nitrogen cycle in the sea. Most of the NH_4^+ , NO_2^- and NO_3^- must be converted to NO_3^- at thermodynamic equilibrium state.

The seasonal variations of nitrogen compounds in English channel, Long Island Sound, the Yellow Sea and the East China Sea suggest that the NH_4^+ and NO_2^- are not converted sufficiently to NO_3^- . The system of NH_4^+ , NO_2^- and NO_3^- are not in the thermodynamic equilibrium state, but there is a difference in the degree of conversion. The degree of conversion is low in the Yellow Sea and the East China Sea.

The system of NH_4^+ , NO_2^- and NO_3^- is not in the thermodynamic equilibrium state, mainly due to activity of phytoplankton. The difference in the degree of conversion in NH_4^+ to NO_3^- is related to period of growth of phytoplankton. The NH_4^+ is converted to NO_3^- more sufficiently in the state of long period, as in the English Channel and Long Island Sound. The conversion is not sufficiently in the state of short period, as in the Yellow Sea and the East China Sea.

* Contribution No. 362 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.