

环境酸化引起钙失衡的生理生态学效应*

吴飞华^{1,2} 裴真明² 郑海雷^{1,2,3*}

(¹厦门大学滨海湿地生态系统研究教育部重点实验室, 福建厦门 361005; ²厦门大学生命科学学院, 福建厦门 361005;

³厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室, 福建厦门 361005)

摘要 环境酸化是全球气候变化引起的主要问题之一, 陆地和湖泊等生态系统受酸雨的长期影响, 呈现出 pH 下降的趋势, 而海洋生态系统也由于大气 CO₂ 浓度的急剧上升而出现酸化。环境的酸化对生态系统中 Ca 的平衡造成巨大影响。在海洋生态系统中表现为, 随着 pH 下降海水中 CO₃²⁻ 浓度降低, 富 Ca 海洋生物无法维持其体内 CaCO₃ 形成的硬质结构, 造成珊瑚钙化生长变缓、翼足目软体动物外壳腐蚀穿孔等, 影响其种群繁衍。另外, 在陆地生态系统中, 由于酸雨的长期淋溶, 大量的生物可利用 Ca 从生态系统中流失, 动植物无法获得充足的 Ca 来满足其生理需要。蜗牛、水虱等土壤及湖泊中高 Ca 动物的生长、繁殖受抑制, 鸟类也由于缺 Ca 造成种群数量下降。陆地植物体内依赖于 Ca 的信号转导系统也遭受严重干扰, 进而影响光合、抗逆和繁殖等诸多生理过程, 表现出不同程度的生产力、物种多样性下降和森林的衰退。环境酸化导致不同生态系统中 Ca 循环失衡, 大多表现出不利于富 Ca 生物体的存活, 这可能是一个较为普遍的生态学模式。

关键词 环境酸化; 生态系统; 钙; 钙平衡

中图分类号 Q148 文献标识码 A 文章编号 1000-4890(2009)07-1373-08

Eco-physiological effect of calcium imbalance caused by environmental acidification A review. WU Fei-hua^{1,2}, PEI Zhen-ming², ZHENG Hai-lei^{1,2,3} (*Ministry of Education of Key Laboratory for Coast and Wetland Ecosystem, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China;* ²*School of Life Sciences, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China;* ³*State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China*). *Chinese Journal of Ecology*, 2009, 28(7): 1373-1380

Abstract Environmental acidification is one of the major problems caused by global climate change. Due to the long-term effects of acid rain, the pH of terrestrial and lake ecosystems presents a declining trend, and in the meanwhile, acidification of marine ecosystem also occurs because of the dramatic increase of atmospheric CO₂ concentration. Calcium homeostasis in organisms or/and ecosystems can be disturbed by environmental acidification. In marine ecosystem, calcium-rich species will have difficulties in maintaining their external calcium carbonate skeletons, resulting in the declining of coral calcification and the corroding of pteropod shell. With the decrease of ocean pH and carbonate ion concentration, the reproduction of marine organism may be declined. In terrestrial ecosystem, organisms cannot absorb enough essential calcium because large quantity of bio-available calcium has been depleted from the ecosystem by the long-term acid rain. Therefore, anthropogenic acidification has caused the decline in calcium-rich species populations such as snail and *Daphnia* in soil and fresh waters, and birds also have low reproductive success as a result of calcium deficiency under long-term acid rain stress. In plants, acid rain disturbs calcium signal transduction cascades, and further negatively affects physiological processes such as photosynthesis, stress-resistance, and reproduction, with the ecological consequences such as primary productivity and biodiversity decrease and forest decline. It may be a universal ecological pattern that calcium-rich species will be much more difficult in survival under the scenario of calcium homeostasis in ecosystems being disturbed by environmental acidification.

Key words environmental acidification; ecosystem; calcium; calcium homeostasis

* 国家自然科学基金项目 (30670317, 30770192)、教育部博士基金项目 (20070384033)、留学回国人员科研启动基金项目 (2008-890)、厦门大学新世纪优秀人才基金项目 (NCEIXMU07115) 和“长江学者和创新团队发展计划”资助项目。

** 通讯作者 E-mail: zhengh@xmu.edu.cn

收稿日期: 2009-01-05 接受日期: 2009-03-31

环境酸化是全球面临的重大环境问题之一。环境的酸化主要是由于大气中含有大量人为排放的酸性气体引起的,如 SO_2 、 NO_x 以及 CO_2 等,当这些酸性气体随降雨、降雪或者直接落在地球表面时,就造成地球表面土壤和水体环境的酸化。北美、欧洲和中国南部地区是全球的三大酸雨危害区,土壤酸化严重(冯宗炜, 2000)。此外,由于大气 CO_2 浓度相比工业革命前上升了 30%,海洋吸收 CO_2 后,导致表面海水 pH 也已下降了 0.1 个单位 (CaHeira & Wickett 2003)。

由于环境酸化是酸沉降对土壤和水体的长期作用结果,生态系统已受其严重的影响,虽然环境酸化研究已经进行多年,但目前仍是最引人注目的世界环境问题,也是我国重大环境问题之一。在美国《科学》杂志 2008 年年末回顾中,对 2009 年全球科研热点的预测就将 CO_2 升高引起的海洋酸化作为热点之一 (Science 2008)。环境酸化危害海洋及陆地生态系统健康的原因有许多,本文重点从环境酸化导致生态系统 Ca 失衡的角度加以探讨。

Ca 是自然界中丰度最高的几个元素之一,在自然界中主要以矿物态 Ca 形式存在,矿物态 Ca 占土壤总 Ca 的 40% ~ 90%,是整个生态系统的 Ca 来源。矿物态 Ca 风化后形成的土壤颗粒通过风力移动,或以 Ca^{2+} 形态进入土壤溶液和水体中,其中一部分为生物所利用,并在生物体与环境中循环,另外很大一部分则最终随地表径流进入海洋,其总 Ca 量达 $12 \times 10^{12} \sim 15 \times 10^{12} \text{ mol} \cdot \text{a}^{-1}$,占海洋 Ca 循环输入的 80% 以上,其余由海底热液所提供 (Milliman 1993)。在淡水水体和海洋内, Ca^{2+} 大多最终以 CaCO_3 形式沉积,从而达到动态平衡状态,且 Ca 的汇主要以生物成因的 CaCO_3 为主,而无机成因形成 CaCO_3 的速率则由水体中 CO_3^{2-} 的浓度所控制 (Milliman 1993; Zuddas & Mucci 1998)。

生物体中的 Ca 主要是通过植物的根系或藻类自身细胞吸收土壤溶液或水体中的 Ca^{2+} ,并通过食物链转移到动物体内。Ca 在生物体内具有极其特殊的作用,一方面,它在生物体内主要作为结构支持物质(如植物中的茎干和动物的内外骨骼等);另一方面,它不仅可以与细胞膜上的磷脂及蛋白质共同结合加强细胞膜的稳定性以及参与代谢,而且可以作为胞内第二信使,调节生物体对环境变化的响应过程 (McLaughlin & Wimmer 1999)。

环境的酸化,导致 Ca 的溶解加强,从而扰动了

生态系统各环节 Ca 循环的动态平衡。虽然环境酸化后的初期有利于增加环境中的生物可利用 Ca 含量,但长期影响下可能造成生物体自身 Ca 的流失,如水体生物以 CaCO_3 为主要成分的硬质结构的溶解破坏,另一方面当土壤中的 Ca 被过度淋溶后,陆地生态系统中 Ca 大量流失、平均周转期缩短,从而对生物体造成长期的影响。环境酸化后导致 Ca 失衡后的生态后果,在海洋、湖泊以及陆地生态系统中均有不同程度的表现,总体表现为不利于富 Ca 生物存活,这可能是一个较为普遍的生态学模式,但目前国内还较少对这一问题展开全面、系统的研究。本文从环境酸化导致 Ca 失衡的背景出发,综述了环境酸化对不同生态系统中动、植物的生理生态影响,期望引起国内相关研究领域的关注与发展。

1 海洋酸化造成海洋生物 Ca 流失

通过冰芯气泡分析和夏威夷莫纳罗亚山气象站的长期观测表明, CO_2 在 200 年内急剧上升了 30% (Solomon *et al.*, 2007)。全球海洋通量联合研究计划 (JGOFS) 和世界海洋环流实验 (WOCE) 通过长期的观测数据绘制出了全世界海洋碳浓度图, Sabine 等 (2004) 利用基于碳源标志物的分离技术 (tracer-based separation technique) 分析这些数据表明,自 1800 年以来,表层海水吸收了化石燃料燃烧排放 CO_2 的 48%,这有利于减缓大气 CO_2 的温室效应,但也是有代价的,与前工业化时代相比,表层海水的 pH 值已经降低了 0.1 个单位,这意味着 H^+ 含量增加了 30% (CaHeira & Wickett 2003)。

海水吸收 CO_2 的量是左右海水 pH 值变化的关键因素之一 (Zeebe *et al.*, 2008)。表层海水通常是弱碱性的,其 pH 值因区域或季节的变化而变化,平均 pH 值约为 8.1 左右, CO_2 溶入海水时,形成碳酸 (H_2CO_3),碳酸解离形成 HCO_3^- 和 H^+ , HCO_3^- 可再解离形成 CO_3^{2-} 和 H^+ ,为此海水的 pH 会因 CO_2 浓度的升高而下降 (CaHeira & Wickett 2003)。如果这个趋势继续下去,海洋的 pH 值将继续直线下降,到 2050 年,海水 pH 值将在现在的水平上 (8.1) 降低 0.35 个单位之多 (Zeebe *et al.*, 2008),从现在开始的几个世纪里,海洋 pH 值将比过去 3 亿年里的任何时候都要低 (CaHeira & Wickett 2003)。

另一方面,表面海水中的这些 H^+ 往往与 CO_3^{2-} 化合,形成 HCO_3^- ,因此 CO_2 浓度的增加最终会造成 pH 值和 CO_3^{2-} 数量的双重减少 (Orr *et al.*, 2005)。

这对海洋中 Ca 的动态平衡造成影响, 使海水中的 Ca^{2+} 难以形成 CaCO_3 , 且已有的 CaCO_3 饱和度下降, 使其更易溶解 (Zuddas & Mucci 1998)。许多深海冷水的酸性足以溶解 CaCO_3 , 这类海水称为“不饱和的”; 而浅层温暖表面海水则是“超饱和的”。在这二者之间的转变带, 称为饱和线, 低于这个水平, CaCO_3 矿物就开始溶解。同 19 世纪相比, 饱和线已经向上移动了 50~200 m, 且研究表明, 饱和线将进一步上移 (Orr *et al.*, 2005)。

海洋中主要的海洋钙质生物群 (包括颗石藻、翼足目软体动物、有孔虫类、珊瑚类、珊瑚藻等) 均利用 CaCO_3 来形成钙质外壳、骨骼和小片。这些 CaCO_3 以 2 种独特的形式出现: 方解石 (calcite) 和霏石 (aragonite), 有些分泌方解石的生物还向混合物里添加镁元素。霏石和含镁方解石的溶解性比一般方解石更好。由于珊瑚和翼足目软体动物都形成霏石壳, 而珊瑚藻则制造含镁方解石, 且大多生活在海底, 因此它们都更易遭受海洋酸化的危害, 按照 IPCC 对大气 CO_2 上升的预测, 在 2100 年左右它们生活的海域就会处于饱和线之下 (Orr *et al.*, 2005; Hoegh-Guldberg *et al.*, 2007)。而颗石藻以方解石为外壳, 且生活在海洋表层“超饱和”的海水中, 但也只能比珊瑚等延缓 50 年面对海洋酸化的威胁 (Orr *et al.*, 2005)。

在霏石饱和线之下的海底沉积物中找到的翼足目软体动物的空外壳, 上面出现了穿孔或部分溶解, 而用外壳做的模拟试验也发现, 在不饱和的海水下溶解速度加快 (Byrne *et al.*, 1984)。对翼足目软体动物的活体控制试验表明, 在对于霏石而言呈饱和状态的海水中停留 48 h 虽然 14 个供试的尖菱蝶螺 (*Clio pyramidata*) 均仍然存活, 但在外壳边缘出现深达 7 μm 以上的蚀坑, 个别甚至出现穿孔 (Orr *et al.*, 2005)。据预测, 在海洋持续酸化的情况下, 到 2100 年左右, 极地和副极地海域表层海水可能就会达到霏石不饱和的状态 (Zeebe *et al.*, 2008), 尖菱蝶螺等翼足目软体动物将很难适应如此快的变化, 可能导致其种群的衰退或向低纬度更温暖的海域迁移。翼足目软体动物是整个海洋食物网的重要组成部分, 鲸鱼和鲑鱼都以它们为食, 翼足目软体动物的种群变化将会引起影响海洋生态系统中各个营养级生物的生长、繁衍 (Orr *et al.*, 2005)。

此外, 海洋生态系统中最重要生态系统之一, 珊瑚礁生态系统也受到了海洋酸化的巨大影响

(Anthony *et al.*, 2008)。在澳大利亚大堡礁 16 年的长期定位观察发现, 珊瑚礁在一些地方由于受酸化的影响出现了“漂白” (bleaching) 的现象, 且当地的多滨珊瑚属 (*Porites*) 的面积出现年平均 1.02% 的下降, 而珊瑚骨架密度同时也出现每年 0.36% 的下降, 生长速率在 16 年中合计已下降了 21% (Hoegh-Guldberg *et al.*, 2007)。最新的研究说明, 大堡礁大部分地区均出现了珊瑚钙化速率的下降, 且大多集中在近 20 年, De'ath 等 (2009) 在 2000 多公里的大堡礁区域跨越纬度 10° 的 69 个样地中采集了 328 个样品, 其珊瑚礁样品的年轮时间跨度最长的可追溯到 400 多年前, 检测结果表明, 1900—1970 年珊瑚钙化速率上升 5.4%, 1990—2005 年钙化速率急剧下降了 14.2%。此外, Kuffner 等 (2008) 利用中型模拟控制试验证实, 珊瑚藻 (*Porolithon onkodes*) 也会受影响, 人为控制海水中 CO_2 含量上升后, 由于无法维持其 Ca 骨架, 在 7 周的试验中具壳珊瑚藻的生长受到了严重抑制。

由此可见, 尽管由于地表径流的输入, 海水中 Ca^{2+} 含量很高, 其含量达 $390 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (陈德昌, 1987), 不过随着海洋酸化, 海洋生物却出现缺 Ca 的症状。由于 CaCO_3 被酸化的海水溶解形成 Ca^{2+} , 珊瑚等重要海洋生物种群以 CaCO_3 为主要成分的硬质结构受到腐蚀, 海洋生物无法利用环境中大量的 Ca^{2+} 来形成生存必须的外骨骼等结构, 这些生物体的生存和繁衍受到致命的影响, 其长期生态影响更是难以计算 (Orr *et al.*, 2005; Hoegh-Guldberg *et al.*, 2007)。

2 环境酸化造成陆地生态系统 Ca 流失

陆地的环境酸化主要是受酸雨的长期影响所致, 酸雨中的 H^+ 与土壤胶体表面上吸附的盐基离子进行交换反应而被吸附在土壤颗粒表面, 被交换下来的盐基离子则随渗漏水而淋失 (凌大炯等, 2007)。土壤中盐基离子对酸雨的敏感性顺序一般是 $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+, \text{Na}^+$, 当土壤 pH 降到 4 左右, Ca^{2+} 就已基本流失殆尽, 而这个时间跨度则由土壤性质和淋溶强度等决定 (Tomlinson 2003)。

在欧洲、北美和中国南部地区这三大全球酸雨危害区, 土壤大多为灰化土或红壤等酸性土壤, 其缓冲能力很弱。虽然酸雨最初增加了土壤 Ca 淋溶和地表水 Ca 浓度, 然而在这些酸性土壤中, 淋溶率通常超过来自风化和大气沉降的补给率, 几十年酸雨

的累积就会引起了土壤盐基饱和度的降低和 Ca 的缺乏 (Lkens *et al.*, 1996 杨昂等, 1999 Jandl *et al.*, 2004)。如在 Hubbard Brook 实验林长达 45 年的试验结果证明, 土壤受酸雨影响酸化以后, 大量矿质元素流失, 其中 Ca 下降了约 50%, 且 Ca 在生态系统中的周转速率也已由温带森林生态系统平均的 5.9 年缩短为 3 年左右 (Lkens *et al.*, 1996)。

2.1 陆地环境酸化导致 Ca 流失对动物的影响

土壤酸化所导致的 Ca 流失对土壤中的微生物和土壤动物产生了显著的影响。由于可利用 Ca 含量是影响土壤微生物的种群数量和活性的决定性因素之一, Ca 的流失将造成细菌和放线菌的数量减少, 而一些真菌则会增加 (McLaughlin & Wimmer, 1999)。添加 CaCO_3 或草木灰后, 土壤微生物的生长出现明显好转, 群落组成也发生巨大变化 (Bilth & Anebrant, 1994)。在鼎湖山的研究表明, 在成熟林中, 土壤动物在个体数量、类群数及其多样性等指标均随酸沉降量的增大而显著下降 (徐国良等, 2005)。而蚯蚓等大型地下土壤动物生长繁殖也受到了土壤 Ca 含量的制约, 在波兰进行的长达 30 年的野外控制试验 (Reich *et al.*, 2005) 表明, 在同一地区的不同地表土壤 pH 和土壤 Ca 含量的样地中, 蚯蚓的生物量与 0~40 cm 的地表土壤可交换性 Ca 含量成正比 ($r = 0.92$, $P < 0.0001$), 且在高 Ca 样地中蚯蚓物种多样性更丰富。此外, 另一种大型土壤动物蜗牛, 由于需要形成钙质外壳, 对土壤中 Ca 的含量表现的更加敏感。Graveland 等 (Graveland *et al.*, 1994 Graveland & Wal, 1996) 的研究发现, 在荷兰 14 个橡木林中, 蜗牛数量与其土壤腐植层 Ca 含量相关, 当腐植层 Ca 含量低于 $2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时就已无法发现蜗牛, 而历史数据更表明在长期酸雨影响下, 低 Ca 地区, 1992 年相对 1970 年的单位面积中蜗牛个体数量下降了 20% ~ 50%, 物种数则从每个样地平均发现 3.4 个种下降到仅剩 *Nesovitrea hammonis* 一个种, 而同样受酸雨影响的富 Ca 地区则无明显变化。

上述荷兰地区的研究同时发现, 处在更高营养级的鸟类也出现了明显的缺 Ca 症状, 由于雌性大山雀 (*Parus major*) 在产卵期间对 Ca 的需求是平时的 10~15 倍, 而蜗牛壳正是山雀摄入食物中的主要 Ca 来源, 随着酸雨影响下蜗牛物种的变化和生物量的下降, 山雀无法及时补充充足的 Ca 从而导致蛋壳变薄、易碎 (Graveland *et al.*, 1994)。在北美洲东

部地区研究也表明, 一种广泛分布的画眉鸟 (*Hyalocichla mustelina*) 种群呈现长期的衰退, 1966—1998 年每年繁殖率出现 $1.7\% \pm 0.5\%$ 的负增长, 而通过对近 700 个样地的长期观测数据的分析表明, 酸雨导致 Ca 的大量流失是这种鸟类种群衰退的主导因素, 这个现象在一些高海拔的低 Ca 土壤区域尤为突出 (Hanes *et al.*, 2002)。

酸雨危害区水体 Ca 含量的下降是环境酸化的另一种危害表现形式, 这种趋势是与集水区土壤可交换 Ca 浓度下降相联系的 (Alewel *et al.*, 2000)。北美高纬度地区淡水湖泊中的水体 Ca 含量已证实出现显著下降。例如, 在加拿大安大略的 Plastic 湖附近, 土壤中的可交换性 Ca 出现近 40% 的下降, 与此同时, 地表径流中 Ca 也下降了 20% 左右 (Wattmough & Dillon, 2004), 而湖水 Ca 含量由 1980 年的 $2.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降低到 2006 年的 $1.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 自 1991 年后出现了一个急剧下降时期 (Jeziorski *et al.*, 2008)。此外, 对整个安大略地区 770 个湖泊的长期监测数据表明, 自 1980 年开始大量湖泊出现 Ca 含量的下降, 目前有 35% 的湖泊 Ca 含量低于 $1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 62% 的湖泊 Ca 含量低于 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (Jeziorski *et al.*, 2008)。

Ca 含量的下降对安大略地区一种主要的甲壳纲浮游动物 *Daphnia pulex* 的繁衍产生了严重的影响 (Jeziorski *et al.*, 2008), 实验室内的实验表明, 这种水蚤在低 Ca 水体 ($< 1.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 中会延迟生育, 降低产卵数并大幅度降低种群更新。Jeziorski 等 (2008) 等进一步运用沉积柱芯的分析, 对 Musko-ka 地区 43 个湖泊中现代和工业化前的 *D. pulex* 蚤体残骸丰度进行比较, 在目前 Ca 含量小于 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 17 个湖泊中, 有 64% 的湖泊沉积物中出现 *D. pulex* 相对丰度的降低。这种变化与 Ca 含量超过 $2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的湖泊中相对丰度的增加形成鲜明对比。在淡水生态系统中, 甲壳纲浮游动物既是重要的浮游植物捕食者, 又是大型食肉无脊椎动物和小型食浮游生物鱼类的主要掠食对象。因此, 甲壳纲浮游动物群落的变化将深刻地影响到水生生态系统生物组成和生态功能。

2.2 陆地环境酸化导致 Ca 流失对植物的影响

动物对 Ca 的需求主要通过摄食来满足, 而且身内的 Ca 大多分布在骨骼等硬质结构, 约占总量的 99%, 其余 1% 分布在血液、细胞间液及软组织中。当摄入 Ca 不足时, 可通过激素的变化来加以

调节, 并动用骨骼等体内的 Ca 库应急。因此动物较难表现出严重缺 Ca 的症状, 只有在产卵或需大量形成钙质外壳骨骼等情况时才表现出来。

对植物而言, 更易遭受环境酸化导致 Ca 流失的影响。首先植物固着在土壤中, 不能主动避开酸雨的淋洗和低 Ca 的环境, 只能通过根系的生长来获取土壤中的 Ca。其次, 由于 Ca 不像 K、Mg 等其他营养元素, 它在植物体内不易移动, 在衰老过程或缺 Ca 时不能够通过再分配或韧皮部回流来缓解植物对 Ca 的需求。因此, 当植物缺 Ca 时, 易表现出新生组织发育不良、叶片早衰、植株抗性下降等症状 (McLaughlin & Wimmer, 1999), 如 Dehayes 等 (1999) 发现叶片 Ca 含量低于 $800 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 阈值的糖枫 (*Acer saccharum*) 表现出更易遭受低温伤害, 且在叶片 Ca 含量与抗冻能力之间存在强烈的正相关。

植物体内, 绝大部分 Ca 存在于细胞壁和液泡中, 细胞质中游离 Ca^{2+} 一般仅约 $200 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在植物细胞内, 这些游离 Ca^{2+} 以周期性振荡 (oscillation) 的浓度变化形式起到第二信使的功能: 气孔运动的调控被认为是保卫细胞内 Ca^{2+} 浓度以分钟或秒为周期振荡的结果 (Allen et al., 2001); 而胞内 Ca^{2+} 浓度的昼夜交替变化则认为会参与植物光周期调控 (Tang et al., 2007)。

对拟南芥的研究表明, 胞内 Ca 振荡的幅度是由培养基质中的 Ca 含量和植物的蒸腾通过胞外 Ca 浓度变化来控制的 (Tang et al., 2007)。由蒸腾流变化引起的胞外 Ca 浓度波动有可能与叶片气孔保卫细胞调控密切相关, 植物快速生长时, 必然会导致 Ca 浓度下降, 从而可能提供一个信号刺激气孔开放, 随着蒸腾流加大, Ca 浓度恢复 (McLaughlin & Wimmer, 1999)。当培养基质中 Ca 含量下降时, 植物叶片中细胞胞外 Ca 和胞内 Ca 振荡均明显减弱, 从而影响植物 Ca 信号转导 (Tang et al., 2007)。当有些敏感的植物不能适当感知环境中的低 Ca 胞内依赖于 Ca 的信号途径受干扰时, 其生长、繁殖等就会产生严重的问题, 如研究 (Han et al., 2003) 表明在低 Ca 条件下, 不能很好感知胞外 Ca 水平的 *CASs* 拟南芥反义植株, 就无法开花结果、完成生活史, 而野生型植株则能正常生长。

酸雨对植物中 Ca 的影响主要有 2 方面。一方面是酸雨造成了叶片中 Ca 的淋溶, 由于酸雨淋洗出的 Ca 主要来源于叶片细胞质外体 (Fink, 1991), 从而造成胞外 Ca 浓度的异常变化。实验 (Borer et

al., 2005) 也证明红云杉 (*Picea rubens*) 叶片在酸雨处理下, 发现细胞膜相关的 Ca (membrane-associated calcium, mCa) 含量下降的同时可以观测到气孔运动响应明显滞后, 这一结果表明, 酸雨导致植物依赖于 Ca 的应答途径中断, 影响了气孔的正常关闭, 造成植物不能在酸雨胁迫下保护自己, 引起进一步的伤害。另一方面是酸雨导致土壤中可利用 Ca 的匮乏, 在利用低 Ca 的基质培养来模拟酸雨导致的极端缺 Ca 环境和野外控制实验中, 红云杉叶片均出现 mCa 含量的下降, 并使赤松成年树及幼苗的耐寒性降低了 $3^\circ\text{C} \sim 10^\circ\text{C}$ (Schaberg et al., 2001)。酸雨导致土壤和红云杉叶片中 Ca 流失的生理影响, 与低钙培养下拟南芥胞内 Ca 信号减弱后生长受影响相一致 (Tang et al., 2007)。

环境酸化导致 Ca 流失可进而导致植物对酸雨等逆境生理响应的紊乱。如酸雨导致叶片中 Ca 的流失, 影响了植物叶片中叶绿素的合成, 叶绿素含量减少, 另外 Ca^{2+} 是参与光合作用过程关键酶系的重要辅基, 缺 Ca 会导致这些酶的活性下降, 同样缺 Ca 会导致膜脂过氧化, 降低光合磷酸化效率, 从而导致光合作用能力的下降 (李志国等, 2007)。Liu 等 (1997) 对美国佛蒙特州的 2 个糖枫种群的研究发现, 在遭受酸雨危害严重的地区, 糖枫叶片中的 Ca 和 Mg 远低于对照区, 进而造成叶片 CO_2 同化能力下降。

长期酸雨作用下植物光合、生长长期受抑制的结果, 导致了森林的衰退和整个生态系统生产力的下降。Likens 等 (1996) 从 1962 年就开始对美国 Hubbard Brook 森林实验站进行监测, 关注整个森林的 Ca 的变化, 结果表明, 在过去的 45 年间, 由于长期受酸雨的影响, 森林生态系统中的 Ca 库下降了 50%, 生态系统的年净生产量下降了 75%。在我国, 在酸雨危害最严重的四川盆地和贵州省等地区, 酸雨对森林的破坏比欧洲还要严重, 这些酸雨危害区的土壤 pH 均从 20 世纪 50 年代的 4.7 下降到 20 世纪末的 3.8 左右, 土壤碱基饱和度也仅为 10% 左右 (Larsen & Camichael, 2000), 统计显示, 1990 年左右重庆南山 1500 hm^2 马尾松 (*Pinus massoniana*) 林已死亡 46%, 四川峨眉山冷杉 (*Abies fabri*) 林死亡率达 40%, 四川奉节县茅草坝林场 6000 hm^2 华山松 (*P. amandii*) 林已经死亡达 96% (冯宗炜, 2000)。

此外, 酸雨还导致植物繁殖过程受到严重干扰, 模拟控制实验和野外观测均发现白桦 (*Betula pu-*

bescen)、荔枝 (*Litchi chinensis*) 等植物柱头、花粉受损, 部分花粉还丧失了发芽能力, 并使花粉管缩短, 从而降低了植物的坐果率和种子数量 (Neuvonen *et al.*, 1991; Qi *et al.*, 2005), 人为施 Ca 后则可减少因酸雨对荔枝雌花和坐果的危害 (Qi *et al.*, 2005)。而且种子的萌发和幼苗生长也受到酸雨的明显抑制, 在美国北部的 Hubbard Brook 森林实验站进行的大规模补 Ca 实验显示, 相对对照区而言, 补 Ca 后的集水区糖枫的种子雨和幼苗密度显著升高, 种子萌发率提高了 50%, 幼苗成活率增加 3 倍 (Juice *et al.*, 2006)。这些研究均说明, 酸雨对植物生长、繁殖过程中的危害有较大可能是通过影响 Ca 来产生的。

此外, 酸雨导致的 Ca 流失改变了森林生态系统中物种组成和生物多样性, 由于植物对 Ca 缺失的敏感性不同, 经过一个长期的选择过程, 低 Ca 植物逐渐替代高 Ca 植物。Hamburg 等 (2003) 通过比较酸雨影响下土壤、不同树龄植物和水体中的 Ca 的变化, 指出土壤中 Ca 的含量可以影响树种的组成, 如低 Ca 植物美洲山毛榉 (*Fagus grandifolia*) 和红槭 (*Acer rubrum*) 在森林中的比例上升。酸雨对物种的影响可能与植物体内 Ca 含量, 或对低 Ca 环境的响应有关, 糖枫和美洲槲木 (*Tilia americana*) 在生长过程中受到土壤 Ca 含量的限制 (Fujinuma *et al.*, 2005), 对酸雨胁迫的较为敏感, 在北美地区呈现出明显的衰退迹象 (Duchesne *et al.*, 2005)。而与此相对应, 糖枫群落中美洲山毛榉则随着糖枫的衰退而产生大量新生幼苗, 它能更好的耐受土壤中 Ca 的流失 (Duchesne *et al.*, 2005)。Bigelow 和 Canham (2007) 对几种阔叶和针叶树种的幼苗生长研究也表明, 糖枫和北美红栎 (*Quercus rubra*) 的正常生长需要丰富的 Ca, 而美洲山毛榉和加拿大铁杉 (*Tsuga canadensis*) 则与其野外成年植株一样对 Ca 的需求并不大。酸雨引起生态系统 Ca 库浓度降低, 从而有利于低 Ca 植物或能较好耐受低 Ca 环境植物的生长, 长期影响就进而改变了原有植物群落和森林生态系统。

3 结 语

由于人类活动的大规模增加, 特别是化石燃料的大量燃烧, 引起 CO₂ 浓度的急剧升高, NO_x 及 SO₂ 的大量排放, 因此环境酸化仍将是未来几十年甚至更长时间内主要的全球性环境问题之一。虽然环境

酸化对生态系统的影响是多方面的和复杂的, 但越来越多的证据已经表明, 环境酸化对生态系统和生物体中 Ca 的影响无疑是关键环节之一。

在海洋、湖泊和陆地生态系统中, 不同生物均已表现出缺 Ca 的症状, 其影响范围和强度均达到了前所未有的程度。海洋中生物体内 Ca 的流失主要是由于海水酸化后的融蚀, 虽然海水中有充足的 Ca²⁺, 但生物体无法维持其 CaCO₃ 硬质结构, 而体内依赖于 Ca²⁺ 的生理响应机制是否也受到影响, 目前尚无相关深入研究。而在陆地上, 虽然酸雨最初增加了土壤 Ca 淋溶和地表水 Ca 浓度, 然而在敏感的酸性土壤中, 淋溶率通常超过来自风化和大气沉降的补给率, 在长期酸雨作用下, 环境中的可利用 Ca 下降, 造成生物体无法摄入充足的 Ca 而蜗牛及其鸟类等由于生殖需求大量的 Ca, 从而导致种群数量下降。陆地植物相对动物而言受环境酸化导致 Ca 流失的影响更大, 研究证实不仅 Ca 含量受到影响, 且体内依赖于 Ca 的信号转导系统也遭受严重干扰, 进而影响光合、抗逆和繁殖等诸多生理过程, 在生态学上表现出不同程度的森林衰退, 生产力和物种多样性下降。

环境酸化下, 在不同的生态系统中均表现出不利于富 Ca 生物体的存活, 这可能是一个较为普遍的生态学模式。在地球漫长的地质历史时期中, 发生过类似的全球气候变化事件, 如古新世-始新世极热事件 (Paleocene-Eocene Thermal Maximum, PETM) 导致的环境酸化和钙质底栖有孔虫的大规模灭绝等 (Zachos *et al.*, 2005), 且现代气候变化速度远远超过了地质历史事件以千年为尺度单位的速度, 生物体极难适应这样的环境急剧变化。因此, 在环境酸化导致 Ca 流失的背景下, 深入研究不同动植物的生理生态效应, 对预测全球气候急剧变化下整个生态环境的响应具有重要意义。

我国针对海洋和陆地生态环境的酸化问题已开展了大量的研究。例如 Liu 等 (2009) 利用珊瑚化石硼同位素的研究证实, 我国南海海域在近代已明显出现酸化趋势。而莫江明、周国逸等研究团队在广东鼎湖山地区从动、植物及生态系统生态学等不同层面对森林生态系统环境酸化问题开展了长期深入的研究 (温达志等, 2000; 刘菊秀和周国逸, 2005; 徐国良等, 2005)。目前从 Ca 失衡的角度进行系统研究的报道还较少, 针对我国南方酸雨危害区普遍的 Ca 流失的生态后果关注不够, 南方低 Ca 红壤环境

中, 农田、森林生态系统 Ca 失衡的情况还有待深入考察。而不同 Ca 需求的动、植物在环境酸化下的生理生态响应差异, 对于研究全球变化下的生态环境恶化可能是一个新的观察视角。

参考文献

- 陈德昌. 1987 海洋化学手册. 北京: 海洋出版社.
- 冯宗炜. 2000 中国酸雨对陆地生态系统的影响和防治对策. 中国工程科学, 2(9): 5-11.
- 李志国, 翁忙玲, 姜武, 等. 2007. 模拟酸雨对乐东拟单性木兰幼苗部分生理指标的影响. 生态学杂志, 26(1): 31-34.
- 凌大炯, 章家恩, 欧阳颖. 2007 酸雨对土壤生态系统影响的研究进展. 土壤, 39(4): 514-521.
- 刘菊秀, 周国逸. 2005 土壤累积酸化对鼎湖山马尾松林物质元素迁移规律的影响. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 31(4): 381-391.
- 温达志, 周国逸, 孔国辉, 等. 2000 南亚热带酸雨地区陆地生态系统植被、土壤与地表水现状的研究. 生态学杂志, 19(5): 11-18.
- 徐国良, 莫江明, 周国逸. 2005 模拟氮沉降增加对南亚热带主要森林土壤动物的早期影响. 应用生态学报, 16(7): 1235-1240.
- 杨昂, 孙波, 赵其国. 1999 中国酸雨的分布、成因及其对土壤环境的影响. 土壤, 31(1): 13-18.
- Allwell C, Manderscheid B, Meisenburg H, et al. 2000 Environmental chemistry: Is acidification still an ecological threat? *Nature*, 407: 856-857.
- Allen GJ, Chu SP, Harrington CL, et al. 2001. A defined range of guard cell calcium oscillation parameters encodes stomatal movements. *Nature*, 411: 1053-1057.
- Anthony KR, Kline DJ, Diaz-Pulido G, et al. 2008. Ocean acidification causes bleaching and productivity loss in coral reef builders. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 105: 17442-17446.
- Bath E, Ambrant K. 1994 Growth rate and response of bacterial communities to pH in limed and ash treated forest soils. *Soil Biology & Biochemistry*, 26: 995-1001.
- Bigelow SW, Canham CD. 2007. Nutrient limitation of juvenile trees in a northern hardwood forest. Calcium and nitrate are preeminent. *Forest Ecology and Management*, 243: 310-319.
- Borer CH, Schaberg PG, DelHayes DH. 2005. Acidic mist reduces foliar membrane-associated calcium and impairs stomatal responsiveness in red spruce. *Tree Physiology*, 25: 673-680.
- Byme RH, Acker JG, Betzer PR, et al. 1984. Water column dissolution of aragonite in the Pacific Ocean. *Nature*, 312: 321-326.
- Caldeira K, Wickett ME. 2003. Anthropogenic carbon and ocean pH. *Nature*, 425: 365-365.
- Death G, Lough JM, Fabricius KE. 2009. Declining coral calcification on the Great Barrier Reef. *Science*, 323: 116-119.
- DelHayes DH, Schaberg PG, Hawley GJ, et al. 1999. Acid rain impacts on calcium nutrition and forest health - Alteration of membrane-associated calcium leads to membrane destabilization and foliar injury in red spruce. *Bioscience*, 49: 789-800.
- Duchesne L, Oudin R, Moore JD, et al. 2005. Changes in structure and composition of maple-beech stands following sugar maple decline in Quebec, Canada. *Forest Ecology and Management*, 208: 223-236.
- Fink S. 1991. Unusual patterns in the distribution of calcium oxalate in spruce needles and their possible relationships to the impact of pollutants. *New Phytologist*, 119: 41-51.
- Fujinuma R, Bockheim J, Baster N. 2005. Base-cation cycling by individual tree species in old-growth forests of upper Michigan, USA. *Biogeochemistry*, 74: 357-376.
- Graveland J van der Wal R, van Balen JH, et al. 1994. Poor reproduction in forest passerines from decline of snail abundance on acidified soils. *Nature*, 368: 446-448.
- Graveland J Wal R. 1996. Decline in snail abundance due to soil acidification causes eggshell defects in forest passerines. *Oecologia*, 105: 351-360.
- Hamburg SP, Yanai RD, Arthur MA, et al. 2003. Biotic control of calcium cycling in northern hardwood forests: Acid rain and aging forests. *Ecosystems*, 6: 399-406.
- Hames RS, Rosenberg KV, Lowe JD, et al. 2002. Adverse effects of acid rain on the distribution of the wood thrush *Hylocichla mustelina* in North America. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 99: 11235-11240.
- Han S, Tang R, Anderson LK, et al. 2003. A cell surface receptor mediates extracellular Ca²⁺ sensing in guard cells. *Nature*, 425: 196-200.
- Hoegh-Guldberg O, Mumby PJ, Hooten AJ, et al. 2007. Coral reefs under rapid climate change and ocean acidification. *Science*, 318: 1737-1742.
- Jandl R, Allwell C, Prietzel J. 2004. Calcium loss in Central European forest soils. *Soil Science Society of America Journal*, 68: 588-595.
- Jeziorska I, Yan ND, Paterson AM, et al. 2008. The widespread threat of calcium decline in fresh waters. *Science*, 322: 1374-1377.
- Juice SM, Fahey TJ, Siccan A TG, et al. 2006. Response of

- sugar maple to calcium addition to Northern Hardwood Forest *Ecology*, **87**: 1267–1280
- Kuffner IB, Andersson AJ, Jokiel PL, *et al* 2008. Decreased abundance of crustose coralline algae due to ocean acidification *Nature Geoscience*, **1**: 114–117
- Larssen T, Camichael GR. 2000. Acid rain and acidification in China: The importance of base cation deposition *Environmental Pollution*, **110**: 89–102
- Likens GE, Driscoll CT, Buso DC. 1996. Long-term effects of acid rain: Response and recovery of a forest ecosystem *Science*, **272**: 244–246
- Liu X, Ellsworth DS, Tyree MT. 1997. Leaf nutrition and photosynthetic performance of sugar maple (*Acer saccharum*) in stands with contrasting health conditions *Tree Physiology*, **17**: 169–178
- Liu Y, Liu WG, Peng ZC, *et al* 2009. Instability of seawater pH in the South China Sea during the mid-late Holocene: Evidence from boron isotopic composition of corals *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**: 1264–1272
- McLaughlin SB, Wimmer R. 1999. Calcium physiology and terrestrial ecosystem processes *New Phytologist*, **142**: 373–417.
- Milliman JD. 1993. Production and accumulation of calcium carbonate in the ocean: Budget of a nonsteady state *Global Biogeochemical Cycles*, **7**: 927–957.
- Neuvonen S, Nyyssonen T, Ranta H, *et al* 1991. Simulated acid rain and the reproduction of mountain birch [*Betula pubescens* ssp. *tortuosa* (Ledeb.) Nyman]: A cautionary tale *New Phytologist*, **118**: 111–117.
- Orr JC, Fabry VJ, Aumont O, *et al* 2005. Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms *Nature*, **437**: 681–686
- Qin DL, Liu XH, Guo SZ. 2005. Effects of simulated acid rain on fertility of litchi *Journal of Environmental Sciences-China*, **17**: 1034–1037.
- Reich PB, Oleksyn J, Modrzyński J, *et al* 2005. Linking litter calcium, earthworms and soil properties: A common garden test with 14 tree species *Ecology Letters*, **8**: 811–818
- Sabine CL, Feely RA, Gruber N, *et al* 2004. The oceanic sink for anthropogenic CO₂ *Science*, **305**: 367–371.
- Schaberg PG, DeHayes DH, Hawley GJ. 2001. Anthropogenic calcium depletion: A unique threat to forest ecosystem health? *Ecosystem Health*, **7**: 214–228
- Science. 2008. Break through of the year: A reas to watch *Science*, **322**: 1773.
- Solomon S, Qin D, Manning M, *et al* 2007. Climate Change 2007 – The Physical Science Basis: Working Group IV Contribution to the Fourth Assessment Report of the IPCC. Cambridge: Cambridge University Press.
- Tang RH, Han S, Zheng H, *et al* 2007. Coupling diurnal cytosolic Ca²⁺ oscillations to the CAS-IP₃ pathway in *Arabidopsis* *Science*, **315**: 1423–1426
- Tomlinson GH. 2003. Acidic deposition, nutrient leaching and forest growth *Biogeochemistry*, **65**: 51–81.
- Watmough SA, Dillon PJ. 2004. Major element fluxes from a coniferous catchment in central Ontario, 1983–1999. *Biogeochemistry*, **67**: 369–398
- Zachos JC, Rohlf U, Schellenberg SA, *et al* 2005. Rapid acidification of the ocean during the Paleocene-Eocene thermal maximum. *Science*, **308**: 1611–1615
- Zeebe RE, Zachos JC, Caldeira K, *et al* 2008. Oceans: Carbon emissions and acidification *Science*, **321**: 51–52
- Zuddas P, Mucci A. 1998. Kinetics of calcite precipitation from seawater ⊕. The influence of the ionic strength *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**: 757–766

作者简介 吴飞华,男,1978年生,博士研究生。主要从事植物生理生态研究。E-mail wufehu@xmu.edu.cn
责任编辑 魏中青
