渤海莱州湾沉积物-水界面溶解无机氮的扩散通量*

刘素美

(青岛海洋大学水产养殖开放实验室, 266003 E-mail: zhang j@ mail. ouqd. edu. cn)

张 经 于志刚 陈洪涛 姚庆祯 (青岛海洋大学化学化工学院, 266003)

摘要 为了解不同条件下沉积物中有机物对水体无机氮的贡献,采用野外采样和现场培养法,在 1997-05 和 1997-07 莱州湾 2 个航次进行了沉积物-水界 面营养 盐扩散 通量的 实验研究, NO3 和 NH‡ 的扩散通量 分别为 0.038—3.65 mmol/(m² · d) 和 0.96—2.52mmol/(m² · d).培养结果说明充氮或充空气与加氯化汞或不加氯化汞对沉积物-水界面溶解无机氮的扩散通量没 有明显影响.莱州湾底部营养盐的扩散通量与其它地区比较处于中等偏上水平. 关键词 沉积物-水界面,溶解无机氮,扩散通量,渤海莱州湾,现场培养,

Benthic Fluxes of Dissolved Inorganic Nitrogen in the Laizhou Bay, Bohai Sea^{*}

Liu Sumei

(Aquaculture Research Laboratory, Ocean University of Qingdao, 266003, China E-mail: zhang j@mail.ouqd.edu.cn)

Zhang Jian Yu Zhigang Chen Hongtao Yao Qingzhen

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of Qingdao 266003, China)

Abstract In order to understand the contribution of organic matter mineralization in sediment on the inorganic nitrogen in water, in May and July, 1997, The situ experiments of benthic fluxes in two cruises of Laizhou Bay were curried out by authors of this paper. The benthic fluxes of NO_3^- and NH_4^+ are 0.038—3.65 and 0.96—2.52mmol/(m² · d), respectively. That the input of nitrogen or air to the water above the sediments has no influence on the benthic fluxes of total inorganic nitrogen. Comparison with other world regions indicates that the benthic fluxes of inorganic nitrogen from Laizhou Bay are within the data ranges but ranked at high level side. **Keywords** sediment-water interface, situ culture. dissolved inorganic nitrogen, diffusion fluxes, Laizhou Bay of Bohai Sea.

沉积物-水界面 NO3 和 NH4 的扩散通量 对于水环境中氮的循环具有非常重要的作 用^[1,2].特别在浅水区,沉积物对于水环境体系 的营养水平是主要控制因子之一.沉积物-水界 面的扩散作用、生物扰动和灌溉作用以及吸附/ 解吸作用都与扩散通量密切相关^[3].沉积物-水 界面营养盐的扩散通量可以用现场测定^[1,4]、间 隙水营养盐分布模拟^[4]等方法研究.其中前者 是一种简单、方便且结果与实际较一致的方法. 到目前渤海尚未进行过此项研究.本研究为渤 海进行水环境营养要素生物地球化学循环研究 提供理论基础.

 ^{*} 国家自然科学基金资助项目(Project Supported by National Natural Science Foundation of China): 497901001, 49525609
 刘素美:女,31岁,硕士,讲师 收稿日期: 1998-06-15

1.1 样品的采集

样品采自 1997-05 莱州湾潍河口和 1997-07 莱州湾 2 个航次,取样站位见图 1.分别在鲁 渔政 4401 和北海分局海监 11 号船上用箱式采 样器采集底部沉积物,直接插入直径 7cm 或 8cm 的有机玻璃管,将沉积物和有机玻璃管一 起取出,在采样期间注意避免扰动沉积物表面. 管中沉积物上方加入现场用 Niskin 采水器采 的底层水,加水时切忌将表层沉积物搅起,然后 在聚氯乙烯箱中进行黑暗培养,箱中有现场海 水连续流过,以保持培养实验的温度和现场温度一致.各组培养实验的详细条件见表1.0时 刻取样均是直接过滤 Niskin 采水器采的底层 水,过滤、酸化保存.培养过程中每取出一定体 积的培养水样,即加入相同体积该站位底层水, 以维持沉积物上水的体积在整个培养过程中不 变.在充气培养实验中注意控制气体流量,以不 搅起沉积物为限.

培养过程中加入 HgCl² 是为了减少沉积物 中生物的扰动作用,充氮和充空气条件是为了 观察氧化和还原条件下扩散通量的变化.各组 培养实验的条件见表 1.

表 1 渤海莱州湾沉积物-海水界面溶解无机氮扩散通量培养实验的条件

航次/年-月	站位		条	取样时间/h	取样体积/ml		
1997-05	1	充氮气	充空气	加氯化汞		0, 4, 12, 24, 48, 75, 96, 120	100
1997-07	A 4 F4	氮气加氯化汞 氮气加氯化汞	空气加氯化汞 充氮气	氮气加氯化汞 空气加氯化汞	空气加氯化汞 充空气	0, 8, 24, 48, 72, 9 0, 8, 24, 48, 72	200 200



图 1 采样站位

1.2 分析方法

水样中 NH[‡] -N 的测定采用次溴酸钠氧化 法, NO³ -N 的测定用 Cd-Cu 还原法, 详见文献 [6]. 沉积物-水界面溶解无机氮的扩散通量计 算式为:

$$J_{DM} = \frac{M(t)}{A \cdot t}$$
$$M(t) = V[c(t) - D(t - 1)]$$

M(t) = V[c(t) - D(t - 1)] (1) 式中, *J*_{DM}: 沉积物–水界面营养盐的直接测定通 量[mmol/(m² · d)]; *A*: 有机玻璃管的表面积; *V*: 沉积物上覆水的体积; *M*(t): 由 *t*–1 到 *t* 时刻 营养盐的质量变化; c(t): *t* 时刻直接测得沉积 物上覆水中营养盐的浓度; D(t-1): *t*-1 时刻 沉积物上覆水中营养盐的实际浓度.

值得注意的是 c(t) 为 t 时刻测得沉积物上 覆水中营养盐的浓度, 而 D(t-1)则应为 t-1时刻取出 V_0 体积样品, 再加入 V_0 体积原始底 层水以后的浓度, 即由 t-1 时刻到 t 时刻这段 培养期间上覆水的实际初始浓度, 因每次取样 体积不能忽略. 其计算通式为:

$$D(t) = \frac{(V - V_0) \cdot c(t) + V_0 \cdot c_0}{V}$$
(2)

式中,D(t):t时刻沉积物上覆水中营养盐的实际浓度; $V_0:$ 为每次取样体积; $c_0:$ 原始底层水中营养盐的浓度;c(t):t时刻直接测得的上覆水中营养盐的浓度.

Aller 等在对长江口早期成岩作用和沉积 物-水界面营养盐的变换研究中及 Ullman 等 在对澳大利亚 Great Barrier Reef Langoon 附 近沉积物溶解营养盐扩散通量的研究中均曾采 用类似的计算式进行计算^[1,7].

2 实验结果

渤海莱州湾 1997-05 和 1997-07 沉积物-水界面营养盐的扩散通量值见表 2-4.

(1) 1997-05 莱州湾潍河口沉积物-水界面

溶解无机氮的扩散通量 表 2 表明, 充空气和 充氮 气下总无机氮(TIN = NO^{3} + NH^{4})的通 量相似, 分别为 5.40 和 5.59mmol/(m² · d), 但充空气条件下 NO^{3} 和 NH^{4} 的通量分别为 2.88 和 2.52mmol/(m² · d)(分别占总无机氮 通量的 53%和 47%); 充氮气条件下 NO^{3} 和 NH^{4} 的通量分别为 0.33 和 5.27mmol/(m² · d) (分别占总无机氮通量的 6%和 94%),即充 空气条件下 NO_3 的扩散通量远高于充氮条件 下 NO_3 的通量,而充空气条件下 NH_4 的扩散 通量明显低于充氮气条件下 NH_4 的通量. 仅 加 $HgCl_2$ 的培养总无机氮的扩散通量为 1. $03_{mmol}/(m^2 \cdot d)$,是充氮气和充空气条件下 的 19%, NO_3 和 NH_4 的通量分别为0.12和

表 2 渤海莱州湾 5 月份 1 站位沉积物-海水界面溶解无机氮扩散通量/mmol·(m²·d)⁻¹

时间/h	充	空气时的通		3	范氮气时的 通		加氯化汞时的通量		
	NO3	NH‡	T IN	NO ₃	NH‡	T IN	N O ₃	NH‡	T IN
4	28.5	- 2.3	26.2	2.4	11.18	13.6	1.22	- 0.14	1.08
12	- 6.94	6.34	- 0.6	- 0.093	- 3.02	- 3.12	- 0.64	3.86	3.23
24	- 2.62	0.95	- 1.67	- 0.12	3.7	3.58	- 0.024	0.018	- 0.006
48	0.22	2.18	2.4	0.043	0.36	0.4	- 0.006	1.17	1.16
75	0.4	- 0.23	0.17	0.034	- 0.3	- 0. 27	- 0.13	- 0.55	0.67
96	0.4	2.46	2.86	- 0.0096	9.65	9.64	0.024	0. 99	1.01
120	0.19	8.3	8.49	0.072	15.26	15.3	0.41	1	1.4
平均	2.88	2.52	5.4	0.33	5.27	5.59	0.12	0. 91	1.03
范围	- 6.94 ~ 28.5	- 2.3~8.3	- 1.67~26.2	- 0.12~2.40	- 3.02~15.26	- 3.12~15.3	- 0.64~1.22	- 0.55~3.86	- 0.006 ~ 3.23

表3 渤海莱州湾7月份A4站位沉积物-海水界面溶解无机氮扩散通量 $/mmol \cdot (m^2 \cdot d)^{-1}$

时间/ h -		氮气+ 氯化汞		空气+ 氯化汞			
	N O 3	NH [‡]	TIN	NO3	NH [‡]	TIN	
8	0.085	0.16	0. 24	- 0.32	1.32	1.00	
24	- 0.055	2.69	2.64	0.065	0.86	0.92	
48	- 0.065	0.58	0. 52	- 0.29	1.48	1.19	
72	0. 19	0.95	1.14	0.61	2.64	3.25	
96	0.042	2.66	2.70	- 0.12	2.99	2.88	
平均	0.04	1.41	1.45	0.038	1.86	1.90	
范围	0.065 ~ 0.1	0.16~2.69	0. 24 ~ 2. 70	0. 32~0. 6	0.86~2.99	0. 92 ~ 3. 25	

表 4 渤海莱州湾 7月份 F4 站位沉积物-海水界面溶解无机氮扩散通量/mmol·(m²·d)⁻¹

时间小		氮气+ 氯化汞			氮气			空气+ 氯化汞			空气		
н) [•]/ h	h NO	3 N H	t TP	NO:	3 NH4	t TIN	NO	3 NH	ŧ TIN	NO3	NH	4 TIN	
8	0.99	- 0.11	0.88	0.91	- 1.15	- 0.23	0.96	0.66	1.62	0.87	1.8	2.67	
24	- 0.36	2.62	2.26	- 0.12	1.51	1.39	- 0.005	1.33	1.33	0.103	0.68	0.78	
48	0.01	1.86	1.87	0.043	2.99	3.03	- 0.058	0.89	0.83	0.26	0.82	1.08	
72	0.31	4.9	5.21	0.045	6.96	7.01	- 0.005	2.09	2.09	0.74	3.4	4.14	
平均	0.24	2.32	2.56	0.18	2.58	2.76	0.22	1.24	1.46	0.49	1.67	2.16	
范围	- 0.36 ~ 0.99	0 - 0.11~.9	0.88~5.21	0.12~0.9	- 1. 15 ~ 6. 96-	- 0. 23 ~ 7.01	0.058~0.9	0.66~2.09	0.83~2.09	0.26~0.87	68~3	0.78~4.14	

0. 91 mm ol/ $(m^2 \cdot d)$.

在整个观察期间 N O³ 的扩散通量不论充 空气或充氮气条件下,都呈在最初 4h 最高,随 后迅速降至最低值,而 N H[‡] 除最初 12h 有一 定通量,在 75h 后扩散通量逐渐增加.

(2) 1997-07 A 4 站位沉积物-水界面溶解 无机氮的扩散通量 该站位是充氮气加 H_gCl_2 和充空气加 H_gCl_2 的平行培养实验,以分析有 氧和无氧条件下无机氮的分子扩散通量.表 3 表明氮和充空气条件下,总无机氮的扩散通量 分别为 1.41 和 1.90mmol/(m² · d),其中NO3 的扩散通量分别为 0.040 和 0.038mmol/(m² · d), NH[‡] 的扩散 通量分别为 1.41 和 1.86mmol/(m² · d).2 种条件下无机氮的扩散 通量无明显区别,充空气条件下略高些.

在整个培养观测期间沉积物-水界面溶解 NO³ 的扩散通量变化较小, 而 NH[‡] 的扩散通 量在充空气加 HgCl² 条件下不断增加, 在充氮 气加 HgCl² 条件下最初有较大波动, 随之亦有 增加趋势.

(3) 1997-07 F4 站位沉积物-水界面溶解无 机氮的扩散通量 总无机氮在充氮气加 HgCl2, 充氮气, 充空气加 HgCl2 和充空气条件 下无机氮的扩散通量分别为 2.56,2.76,1.47 和 2. $16 \text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,其中 NO³ 的扩散通量 分别为 0.24, 0.18, 0.22 和 0.49m mol/(m²· d), NH4 的扩散通量分别为 2.32, 2.58, 1.24 和 1. 67mm ol/(m² · d). 在通氮气条件下无机 氮的扩散通量较通空气时略高.考虑到本站位 培养过程中由于时间的关系,最后一次取样是 在下船后回到实验室采的,在由船上向实验室 运送过程中可能由于晃动搅起表层沉积物,使 扩散通量发生异常变化,现将最后一次样品删 除,总无机氮的扩散通量在上述4种条件下分 别为: 1.67, 1.40, 1.26 和 1.51mm ol/(m² · d), NO³ 分别为: 0.21, 0.28, 0.30 和 0.41mmol/ (m² · d), NH[‡] 分别为: 1.46, 1.12, 0.96 和 1. $1 \mod (m^2 \cdot d)$. 修正后 NO³ 的扩散通量 降低,同时通空气和通氮气条件下无机氮的扩 散诵量基本一致.

在培养的第一阶段(8h 内) NO_3 的扩散通 量在上述 4 种条件下基本一致,以后仅充空气 条件下 NO_3 有一定的扩散通量外,其余 3 种 条件下无机氮的扩散通量很低,而 NH_4^4 的扩 散通量在 4 种不同条件下变化较大.

3 讨论

莱州湾 3 个站位沉积物-水界面营养盐扩 散通量的培养过程中, NO³ 的扩散通量除在第 一阶段有较高的由沉积物向水体的扩散作用 外, 均处于较低水平, 甚至存在由水体向沉积物 的扩散作用. Scarlatos 研究湍流、剪切力和扩 散条件下营养盐在水-沉积物间分配时得到 NO³ 由沉积物向水中的分子扩散速度最初很 快, 然后迅降速低, 6—12h 达到平衡^[8], 这与我 们的结果比较一致. NH¹ 的扩散通量在整个培 养过程中均有由沉积物向水中的净扩散且变化 较大, 这主要与沉积物中有机质的降解作用和 间隙水中营养盐的分子扩散作用等有关.

在站位 单纯加氯化汞与充氮或充空气培养相比,前者的扩散通量明显低于后者,这可能与不通气与通气条件下的扩散速率有关,下面通过计算来说明.

在任一时间段(由 *ti-*1到 *ti* 时刻)溶解无机 氮由沉积物向水中的扩散速率 *Sp i* 可表示为:

$$Sp_{i} = \frac{D(t_{i-1}) + c(t_{i})}{t_{i} - t_{i-1}} \qquad (i = 1, 2, \dots)$$
(3)

式中, D(ti-1): ti-1时刻沉积物上覆水中营养盐 的实际浓度; c(ti): ti 时刻直接测得的沉积物上 覆水中的营养盐浓度. 得整个培养期间溶解无 机氮的平均扩散速率:

$$Sp_{n} = \frac{1}{n} \int_{i=1}^{n} \frac{D(t_{i-1}) + c(t_{i})}{t_{i} - t_{i-1}}$$
(4)

式中, n 为整个培养期间的总时间段数.

由式(4)得充空气、充氮气和加氯化汞条件 下总无机氮的平均扩散速率分别为 0.74、0.76 和 0.15μmol/(L·h).加氯化汞培养时总无机 氮的平均扩散速率为充空气和充氮条件的 19%.计算结果说明仅加氯化汞而不通气由于 水体不发生运动,致使扩散进入沉积物上覆水 中的无机氮不能与上层海水交换,阻碍了扩散 的进一步进行.而现场有巨大的水体积和水体 运动,在进行现场培养实验时,必须充气使水体 发生运动.

不同培养条件下的结果说明充氮或充空气 与加氯化汞或不加氯化汞对沉积物-水界面无 机氮的扩散通量没有明显影响(表 2—4).在对 照培养实验过程中加入 HgCl² 的作用是抑制生 物活动从而消除生物扰动作用的影响,而本文 中加 HgCl² 对扩散通量没有影响,说明在培养 过程中生物扰动作用可以忽略或氯化汞存在下 充空气或氮气条件下生物扰动作用和有机质的 微生物降解作用的程度相似.在有氧和缺氧条 件下沉积物和水中的许多生化反应和生物作用 使沉积物-水界面溶解无机氮的扩散通量的研 究更加复杂化.有机质的降解作用与水体(上覆 水和间隙水)中的溶解氧、Fe²⁺、Mn²⁺、NO³和 NH¹等的含量,及沉积物中有机质的组成和含 量、Fe/Mn氧化物的含量直接有关.

对于有氧沉积物和水中总反应为^[9]:

$$OM + 142O_{2} + 2Mn^{2+} + 2Fe^{2+} + NH_{4}^{+} \longrightarrow$$

106CO₂+ 17HNO₃+ H₃PO₄+ 119H₂O
+ 2MnO₂+ 2FeOOH+ 7H⁺ (1)

对于缺氧沉积物和水中总反应为^[9,10]: OM + 33.1HNO₃+ 85.5MnO₂+ 443.7H⁺ + 141.7FeOOH + 2H₂S + FeS \longrightarrow 106CO₂ + 22.7N₂ + H₃PO₄ + 427.7H₂O + 85.5Mn²⁺ + 137.3Fe²⁺ + 5.3Fe(OH)₃ + 3.7NH₃ + 2S⁰ + SO²⁻ (2)

有氧条件下有机质的降解作用消耗很少的 NH[‡],产生大量 NO³;缺氧条件下有机质的分 解作用消耗大量 NO³,产生少量 NH[‡],并放出 N².而充氮缺氧条件下,由于 N² 的通入将影响 反应(2)进行的方向和程度,这就使无机氮在沉 积物-水界面的交换更加复杂.其热力学分析待 进一步分析后才能进行.

表 5 渤海莱州湾与其它近岸地区沉积物-水界面溶解无机氮扩散通量的比较/ $_{mmol} \cdot (m^2 \cdot d)^{-1}$

地区	莱州湾 ¹⁾	亚得里亚海 Trieste 湾	亚得里亚海 陆架区北部	Trieste 湾	澳大利亚 Bowling Green 湾	长江口	新西兰 南部岛屿	西班牙 Cadiz 湾
$NO\bar{3}$	0. 038 ~ 3. 65		0.71	0.8+ 0.7	- 0.0085~0.18	- 1.4~3.2	0.1~0.6	
NH‡	0.96~2.52	- 0.20 ~ 0.80	2.69	0.17+ 0.73	- 0.16~0.76	- 2.6~3.4	0.1~0.7	6. 2 ~ 36. 6
文献	本文	[5]	[11]	[4]	[7]	[1]	[2]	[12]

1) 全部采用充氧条件下结果

将沉积物-水界面溶解无机氮的扩散通量 与世界其它地区比较,说明莱州弯处于中等偏 上水平(表 5).

参考文献

- Aller R C, M ckin J E, Ullman W J et al. Continental Shelf Research, 1985, 4(1/2): 227_ 251
- 2 Kaspar H F, Asher R A and Boyer I C. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 1985, 21: 245_ 255
- 3 Berner R A. Early Diagenesis, a theoretical approach. Princeton: Princeton University Press. 1980
- 4 Bertuzzi A, Faganeli J, Welker C and Brambati A. Water, Air and Soil Pollution, 1997, 99: 305_314
- 5 Cermelj B, Bertuzzi A and Faganeli J. Water, Air and Soil pollution, 1997, **99**: 435_ 444

- Grasshoff K, Ehrhardt M and Kremling K editors. Methods of Seawater Analysis. Verlag Chemie, Florida, 1983.
 419
- 7 Ullman W J and Sandstrom M W. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 1987, 24: 289_ 303
- 8 Scarlatos P D. Water, Air and Soil Pollution, 1997, 99: 411_425
- 9 Dhakar S P and Burdige D J. American Journal of Science, 1996, 296: 296_ 330
- 10 Canfield D E, Thamdrup B and Hansen J W. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1993, 57: 3867_ 3883
- 11 Spagnoli F and Bergam ini M C. Water, Air and Soil Pollution, 1997, 99: 541_556
- 12 Forja J M, Blasco J and Gomez-Parra A. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 1994, 39: 127_ 141