

胶州湾沉积物氮的环境生物地球化学意义

戴纪翠^{1,2}, 宋金明^{1*}, 郑国侠^{1,2}, 李学刚¹, 袁华茂¹, 李宁¹

(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 100049)

摘要: 利用氮的分级浸取技术, 研究了胶州湾不同粒级沉积物中氮的赋存形态. 研究表明, 胶州湾沉积物中可转化态氮可分为离子交换态、弱酸浸取态、强碱浸取态和强氧化剂浸取态. 不同粒级沉积物中各形态氮占可转化态氮的比例各不相同. 在细、中和粗粒级沉积物中, 强氧化剂浸取态氮是可交换态氮的优势形态, 分别占可转化态氮的 35.38%、44.38% 和 58.69%. 在中、粗粒级沉积物中, 强碱浸取态氮是无机氮的主要赋存形态, 分别占可转化态氮的 26.31% 和 25.85%. 在细粒级沉积物中, 离子交换态氮是优势态的无机氮, 占可转化态氮的 27.67%. 相关分析表明, 对于胶州湾来说, 沉积物的粒度越细, 氮的含量就越高, 各形态氮大致与细、中粒级沉积物含量呈正相关, 而与粗粒级沉积物含量呈负相关. 研究还表明, 不同粒级沉积物中氮与浮游植物数量、叶绿素 a 以及上覆水体中硝酸盐的含量大致都在一定程度上呈正相关, 这一方面说明了沉积物对上覆水体元素的数量有着不可忽视的影响, 另一方面也说明了沉积物中的氮对海水的富营养化水平有着较好的指示和十分重要的环境意义.

关键词: 胶州湾沉积物; 氮; 地球化学特征; 粒度; 环境生物地球化学

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)09-1924-05

Environmental Biogeochemical Significance of Nitrogen in Jiaozhou Bay Sediments

DAI Ji-cui^{1,2}, SONG Jin-ming¹, ZHENG Guo-xia^{1,2}, LI Xue-gang¹, YUAN Hua-mao¹, LI Ning¹

(1. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The geochemical characteristics of nitrogen forms in different grain size sediments of Jiaozhou Bay were investigated employing the sequential extraction technique. Results showed that the transferable nitrogen in Jiaozhou Bay sediments can be divided into four forms, ion exchangeable form (IEF-N), weak acid extractable form (WAEF-N), strong alkaline extractable form (SAEF-N) and strong oxidant extractable form (SOEF-N). The percentages of nitrogen forms for transferable nitrogen in different grain size sediments were different. Generally, for all grain size sediments, the SOEF-N was the primary form accounted for 35.38%, 44.38% and 58.69% of transferable nitrogen for fine, medium and coarse sediments. And for medium and coarse grain size sediment, SAEF-N was the dominant inorganic nitrogen accounted for 26.31% and 25.85%, respectively. And for fine-grained sediments, IEF-N was the primary inorganic nitrogen accounted for 27.67% of transferable nitrogen. The correlation analysis showed that generally, nitrogen was positive correlated with fine and medium grain size but negative correlated with coarse sediments. In addition, nitrogen in different grain size sediments had also positive correlations with phytoplankton abundance, chlorophyll-a and NO₃⁻ concentrations of overlying water. The results showed that sediments had great influences on element concentrations of overlying water, and on the other side, it also illustrated that sedimentary nitrogen was an excellent indicator of hypereutrophication and had essential environmental significance.

Key words: Jiaozhou Bay sediments; nitrogen; geochemical characteristic; grain size; environmental biogeochemistry

沉积物是海洋环境中氮重要的源和汇^[1], 沉积物中的氮在早期成岩过程中, 在适宜的条件下, 部分氮可以从沉积物中释放出来返回到水体中参与再循环^[2], 其余部分则以不同的结合形态保存在沉积物中^[3~5]. 因此在某种程度上可以认为, 沉积物-水界面的物质交换可对上覆水体的营养水平和环境质量产生不可忽视的影响^[6]. 不同结合态的氮形成的机制不同, 在循环中所起的作用也不尽相同. 另外, 沉积物的粒度也是影响氮的生物地球化学循环的一个关键因素, 不同粒度沉积物对氮的富集程度不一致^[6], 参与循环的氮的比例也不同. 氮作为生物生命活动所必需的营养元素之一, 由于不同海区氮的含量和形态各不相同, 可被生物吸收和利用的数量就

不相同, 氮的形态、含量与分布等地球化学特征在一定程度上反映了水体和沉积环境的演变过程, 对沉积物中氮的形态研究有助于了解氮在生物地球化学循环过程和食物链中的形成、迁移以及埋藏等. 因此, 研究海洋沉积物中氮的形态, 对于了解各形态氮与生物种群及环境的响应关系, 探讨其环境地球化学意义具有十分重要的作用.

胶州湾是位于山东半岛南岸 1 个半封闭海域,

收稿日期: 2006-11-16; 修订日期: 2006-12-25

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2007CB407305); 中国科学院“百人计划”项目(2003-202); 青岛市科技将才专项计划项目(04-3-JJ-03, 05-2-JC-90); 中国科学院知识创新工程重大项目(KZCX3-SW-214)

作者简介: 戴纪翠(1977~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为海洋生物地球化学, E-mail: daisy771109@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: jmsong@ms.qdio.ac.cn

与黄海仅以一宽 3.1 km 的出口相连,平均水深 7 m,最大水深 64 m^[7].在人类活动的影响下,近年来胶州湾出现了海水的富营养化水平显著提高、赤潮频繁发生、重金属和有机污染日益严重等现象^[8].因此,研究不同粒级沉积物中氮的地球化学特征及其与生态学参数的关系,对于理解胶州湾近年来的富营养化水平具有重要的意义^[9].本文主要以胶州湾湾内的柱状样岩心 B3 为对象,对不同粒级沉积物中氮的垂向分布特征进行了研究,并初步探讨了其与生态学参数之间的关系,揭示了其环境生物地球化学意义.

1 材料与方法

1.1 样品的采集

2003-09-06 乘“金星二号”科考船用重力活塞式取样器在胶州湾湾内取得沉积物柱状样 B3,取样点位置如图 1 所示.取得的样品立即以 2 cm 的间隔分样.样品立即密封冷冻,带回实验室待测.

岩芯 B3 (36°07′07″N, 120°15′04″E)位于胶州湾中央水道以南,该海域水深 16 m.沉积物多为粉砂类物质.柱状样表层 0 ~ 2 cm 是黄灰色砂质泥,50 cm 以下、尤其是 70 cm 以下,贝壳和砂含量明显增多.

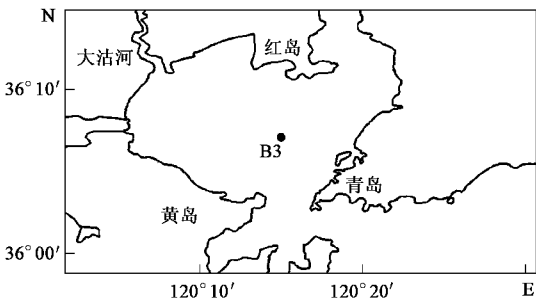


图 1 取样站位
Fig.1 Sampling site in Jiaozhou Bay

1.2 分析测定方法

取适量沉积物样品尽可能薄地平摊在培养皿中,在 60℃ 下烘干 12 ~ 14 h,取适量样品在经 0.45 μm 醋酸纤维膜抽滤后的海水中将各个样品依次通过 250 和 500 目的网筛,将沉积物分为大于 63 μm (粗粒级)、31 ~ 63 μm (中粒级)及小于 31 μm (细粒级)3 个粒级,静置离心后倾去上清液,于 60℃ 下烘干后称重,计算各个粒级所占的百分含量^[10].

准确称取 1.000 0 g 的沉积物样品,采用马红波等的方法^[11],分别以 1 mol/L MgCl₂ 溶液、HAc-NaAc (pH = 5)缓冲溶液、0.1 mol/L NaOH 和碱性过硫酸钾

(NaOH:K₂S₂O₈ = 0.15 mol/L:0.15 mol/L)为浸取剂,得到沉积物中的 4 种可转化态氮:离子交换态氮(IEF-N)、弱酸浸取态氮(WAEF-N)、强碱浸取态氮(SAEF-N)和强氧化剂浸取态氮(SOEF-N),这 4 种形态氮统称为可转化态氮,其中前 3 种氮为无机形态氮,强氧化剂浸取态主要为有机氮.浸取液中的氮采用重氮偶氮分光光度法测定,其中 NH₄⁺-N 用次溴酸钠氧化法氧化后测定,NO₃⁻-N 用 Zn-Cd 法还原后测定,测定的误差均 < ± 5%^[12,13].

2 结果与讨论

2.1 胶州湾不同粒级沉积物中氮的地球化学特征

胶州湾不同粒级沉积物氮的含量和分布各不相同,图 2 给出的是不同形态氮的分布特征.

2.1.1 离子交换态氮(IEF-N)

离子交换态氮(IEF-N)是与沉积物结合能力最弱的吸附态氮,是沉积物中最“活跃”的部分.胶州湾沉积物 3 个不同粒级沉积物中,IEF-N 的含量范围分别为 0.029 8 ~ 0.069 5 mg/g (31 μm)、0.008 6 ~ 0.029 4 mg/g (31 ~ 63 μm)和 0.008 2 ~ 0.016 9 mg/g (63 μm),占可转化态氮的 9.54% ~ 27.67% (如表 1 和表 2 所示).从图 2 可以看出,IEF-N 的含量大小顺序为:细粒级 > 中粒级 > 粗粒级.在中、粗 2 个粒级沉积物中,IEF-N 自上而下变化的幅度不大,中粒级只在 12 cm 处至表层显著增大,而细粒级沉积物中 IEF-N 的含量自下而上呈波状增加.

表 1 胶州湾沉积物中不同形态氮含量的平均值/μg·g⁻¹
Table 1 Average concentration of nitrogen in Jiaozhou Bay sediments/μg·g⁻¹

粒度/μm	IEF-N	WAEF-N	SAEF-N	SOEF-N	可转化态氮
31	0.048 2	0.028 2	0.036 2	0.061 7	0.174
31 ~ 63	0.014 8	0.018 9	0.030 3	0.051 1	0.115
63	0.011 7	0.006 0	0.031 7	0.071 9	0.122

表 2 胶州湾 B3 岩心沉积物中不同形态氮在可转化态氮中所占份额/%
Table 2 Percentage of different nitrogen forms in Jiaozhou Bay B3 core sediments/%

粒度/μm	IEF-N	WAEF-N	SAEF-N	SOEF-N
31	27.67	16.17	20.78	35.38
31 ~ 63	12.90	16.41	26.31	44.38
63	9.54	4.89	25.85	58.69

IEF-N 在沉积物氮循环中占有重要的地位,是所有可转化态氮中最易参与循环的形态,温度、盐度、pH、溶解氧(DO)及有机质的含量及生物扰动作用都会影响 IEF-N 的含量及释放,它除与上述因子

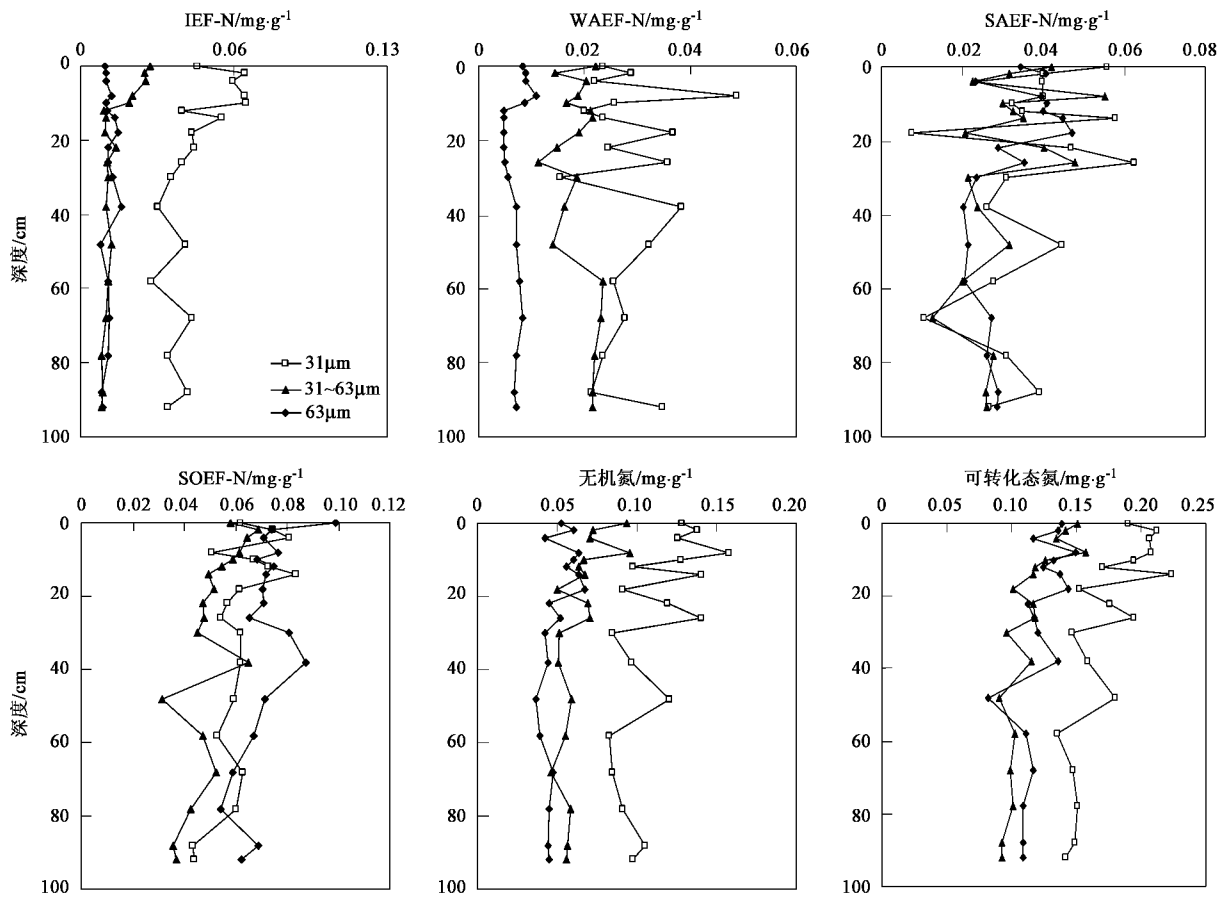


图 2 胶州湾不同粒级沉积物中氮的垂向分布

Fig.2 Vertical profiles of nitrogen in different grain sizes in Jiaozhou Bay core sediments

呈一定的相关性之外,还与沉积物本身的结构、性质及粒度都有着直接的关系.如表 3 所示,IEF-N 与沉积物中细、中粒度组分呈现出显著的正相关,这是因为沉积物的粒度越细,沉积物的比表面积越大,吸附容量也越大.同时,细粒级沉积物中有机质的含量越高,可吸附的位点就越多,这进一步增大了沉积物的吸附容量.

表 3 胶州湾沉积物不同形态氮与粒度的
相关关系(n=18)

Table 3 Correlationship between nitrogen and grain size
in Jiaozhou Bay sediments (n=18)

粒度/ μm	IEF-N	WAEF-N	SAEF-N	SOEF-N	可转化态氮
31	0.34	0.40	0.20	0.34	0.28
31~63	0.30	0.31	-0.26	0.59	0.47
63	-0.32	-0.01	0.05	-0.53	-0.44

2.1.2 弱酸浸取态氮(WAEF-N)

弱酸浸取态氮(WAEF-N)是所有结合形式含量最小的 1 种形态,其结合能力相当于碳酸盐的结合能力.胶州湾 3 个粒级沉积物中 WAEF-N 的含量分

别为 0.015 5 ~ 0.048 7 mg/g (细粒级)、0.011 3 ~ 0.023 5 mg/g (中粒级)和 0.006 1 ~ 0.006 2 mg/g (粗粒级).从 WAEF-N 的平均含量来看,其大小顺序为细粒级 > 中粒级 > 粗粒级.从其垂直分布特征来看,除粗粒级沉积物中 WAEF-N 的变化不大外,细、中 2 个粒级沉积物中其变化幅度较大.中粒级沉积物中 WAEF-N 的含量在 58 cm 以下变化不大.WAEF-N 的含量及分布也受到多种因素的影响,尤其是受到 pH 和沉积物粒度的影响较大.在碳酸盐含量较高的地区,OC 的含量较低,矿化作用较弱,pH 变化较小,不易发生 CaCO_3 的溶解和沉淀过程.沉积物中 WAEF-N 与细粒度组分呈较好的正相关,说明细粒度组分含量越高,OC 的含量越高,矿化作用较强,pH 的变化较大,WAEF-N 的含量较高.

2.1.3 强碱浸取态氮(SAEF-N)

强碱浸取态氮(SAEF-N)主要是铁锰氧化物吸附的氮,是沉积物中无机氮的优势形态.胶州湾沉积物中 SAEF-N 的含量分别为 0.007 5 ~ 0.062 3 mg/g (细粒级)、0.012 6 ~ 0.055 2 mg/g (中粒级)和 0.020 2

~0.047 2 mg/g (粗粒级).从整个柱状样 SAEF-N 的平均含量来看,3 个粒级 SAEF-N 的大小顺序为:细粒级>粗粒级>中粒级.从其垂直分布特征来看,3 个粒级 SAEF-N 的垂直分布模式较为复杂,出现多峰多谷的变化特点.SAEF-N 的形成和分布主要由沉积物的氧化还原环境控制.当粒度是氧化还原环境的主要控制因素时,SAEF-N 应与细粒度的含量呈正相关.

2.1.4 强氧化剂浸取态(SOEF-N)

强氧化剂浸取态(SOEF-N)是可转化态氮的优势形态,主要是有机形态的氮.3 个粒级沉积物中 SOEF-N 的含量大小为0.043 5~0.083 5 mg/g (细粒级)、0.031 5~0.068 7 mg/g (中粒级)和0.054 2~0.099 1 mg/g (粗粒级),并且从其垂直分布特征来看,3 个粒级沉积物中的 SAEF-N 自下而上逐渐增加.SOEF-N 的分布与沉积物来源、有机质含量、沉积物的粒度、有机质向沉积物的输送速度、沉积速率及沉积物的氧化还原环境有关.如表 3 所示,SOEF-N 与细粒级沉积物的含量呈正相关,而与粗粒级沉积物的含量呈负相关,这是因为在通常情况下,沉积物的粒度越细,堆积得越紧密,使沉积物处于不透气的厌氧环境.沉积环境越还原,有机质在这种条件下越容易保存,矿化分解反应难以进行,SOEF-N 的含量就越高.

2.1.5 可转化态氮

可转化态氮是能参与界面循环的氮形态的总和.胶州湾 3 个粒级沉积物中可转化态氮的含量大小为 0.136~0.224 mg/g (细粒级)、0.090~0.157 mg/g (中粒级)和 0.082~0.149 mg/g (粗粒级),并且其垂直分布模式大致类似,即自下而上可转化态氮的含量逐渐增加,这一方面说明了在人类活动影响下,氮的陆源输入增加,另一方面主要是因为沉积物经过早期成岩转化为更稳定的形态,可转化的部分减少,因此表层沉积物中可转化态氮比下层占其总量的比例要高.

2.2 沉积物中不同形态氮的环境生物地球化学意义

生源要素是海洋生物生长繁衍最基本的物质来源,沉积物中的氮与海区生物种群的丰度、分布有着密切的关系,然而在这方面的研究较少.吕晓霞等^[14]对南黄海表层沉积物中不同形态氮的生态学功能进行了研究,认为不同粒度的沉积物中各形态氮的生态学功能有较大差异,一般细粒度沉积物中可转化的各形态氮与浮游植物、底栖生物有较密切

的关系,而且中、粗颗粒沉积物中的可转化氮主要与浮游动物有关.海洋浮游植物是海洋生态系中初级生产者,在海洋食物链中起着重要作用,它的种群结构和数量分布的显著变化将影响整个食物链中的物质循环和能量转换.沉积物是海洋环境中氮重要的源和汇,沉积物既可接受来自水体沉降、颗粒物运输等多种途径带来的氮,而氮又可以在特定的环境条件下,从沉积物中释放出来,重新返回到水体中参与循环,因此沉积物通过影响上覆水体中的氮可以影响该地区生物种群的丰度和分布,所以其对研究氮的环境生物地球化学循环具有十分重要的意义.作者通过²¹⁰Pb测年计算胶州湾的沉积速率,从而确定沉积物的年龄^[15].表 4 给出的是沉积层所对应年代,从而给出胶州湾沉积物中氮与浮游植物数量的长期变化^[16]、叶绿素 a^[17]以及水体中 NO₃⁻^[8]的对应关系.在此基础上,分别分析了胶州湾 B3 岩心不同粒级沉积物中的氮与它们之间的相关关系,如表 5 所示.

表 4 胶州湾沉积物层及其对应年代

Table 4 Sediment layers and corresponding years in Jiaozhou Bay

深度/cm	年份
0	2003
5	2001
9	1994
13	1987
17	1984
23	1964
31	1938
39	1912
49	1879
69	1824

从表 5 可以看出,不同粒级沉积物中的各形态氮与水体中硝酸盐大致呈正相关,细粒级沉积物与其相关性较中、粗粒级沉积物显著.其中 IEF-N 和 SOEF-N 与上覆水体中硝酸盐相关性较好,由此说明了这 2 种形态氮对氮的生物地球化学循环的贡献较大.而浮游植物与不同形态氮的相关研究也表明,SAEF-N、IEF-N 以及中、细粒级沉积物中的 SOEF-N 与浮游植物数量的长期变化趋势基本上一致,而粗粒级沉积物中的各形态氮对浮游植物的生长和繁殖的贡献较小,说明大颗粒沉积物即使在强烈的环境变化时也不易破碎而使氮溶出,只有颗粒外层的氮或在海水中自生的小颗粒中的氮才能真正参与循环^[11].叶绿素 a 是衡量初级生产力的重要标准,它通过一系列的物理、化学作用及生物活动与海洋沉

积物相互作用.研究发现,胶州湾叶绿素 a 与中、细 2 个粒级沉积物中各形态氮大致成正相关,这与吕晓霞等^[14]的研究结果相一致,说明叶绿素 a 高的海区,光合作用较强,浮游植物的生长活动比较活跃,富含有机质的排泄物在水动力作用下被埋藏和沉积,这从某种程度上影响了沉积物的物理化学反应,从而改变了沉积物中元素的形态,使有机态的 SOEF-N 的含量增大,因此两者呈正相关.

表 5 不同形态氮与水体中硝酸盐的相关关系($n=8$)

Table 5 Correlationship between the nitrogen and nitrate in overlying water ($n=8$)					
项目	粒度/ μm	IEF-N	WAEF-N	SAEF-N	SOEF-N
水体中的硝酸盐	31	0.30	0.14	0.35	0.31
	31~63	0.11	0.05	0.22	0.36
	63	-0.19	0.09	-0.21	-0.04
浮游植物数量	31	0.23	0.31	0.38	0.28
	31~63	0.24	-0.24	0.43	0.26
	63	-0.31	-0.31	0.11	-0.23
叶绿素 a	31	0.34	0.25	0.08	0.47
	31~63	0.18	0.22	-0.21	0.33
	63	0.13	0.12	-0.19	0.15

3 结论

(1) 利用改进了分级浸取程序,将胶州湾不同粒级沉积物中的可交换态氮分为离子交换态、弱酸浸取态、强碱浸取态和强氧化剂浸取态.一般来说,在 3 个粒级沉积物中 SOEF-N 是可转化态氮的优势形态,SAEF-N 大致是可转化态无机氮中的优势形态.不同粒级沉积物中各形态氮所占的比例不同,但大致是沉积物的粒度越细,氮的含量就越高.

(2)在²¹⁰Pb定年的基础上,初步研究了氮的环境生物地球化学意义,探讨了近年来胶州湾沉积物中各形态氮与浮游植物数量、叶绿素 a 以及上覆水体中硝酸盐的相关关系.研究表明,中细粒级沉积物中各形态氮大致与上述三者呈正相关,但仍有例外,说明浮游植物的生长除了与营养盐的含量有关外,还与各营养盐之间的比例有关.

参考文献:

[1] 刘敏,侯立军,许世远,等. 河口沿岸潮滩沉积物-水界面 N、P 的扩散通量[J]. 海洋环境科学, 2001, 20(3): 19~23.

[2] 张兴正,陈振楼,邓焕广,等. 长江口北支潮滩沉积物-水界面无机氮的交换通量及季节变化[J]. 重庆环境科学, 2003, 25(9): 31~34.

[3] Wang B D, Liu F, Zhan R. The review on the biogeochemistry of nutrients in the Yellow Sea [J]. Bohai and Yellow Sea, 2000, 19(2): 99~105.

[4] Cowan J L W, Boynton W R. Sediment-water oxygen and nutrient exchanges along the longitudinal axis of Chesapeake Bay: Seasonal patterns. Controlling factors and ecol ~ significance[J]. Estuaries, 1996, 19(3): 562~580.

[5] Nedwelli D B, Trimmer M. Nitrogen fluxes through the upper estuary of the Great Ouse England: the role of the bottom sediments [J]. Marine Ecology Progress Series, 1996, 142: 273~286.

[6] 范成新,张路,秦伯强,等. 太湖沉积物-水界面生源要素迁移机制及量化——1. 铵态氮释放速率的空间差异及源-汇通量[J]. 湖泊科学, 2004, 16(1): 10~20.

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

[8] Shen Zhiliang, Liu Qun, Wu Yulin, *et al.* Nutrient structure of seawater and ecological responses in Jiaozhou Bay, China [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2006, 69: 299~307.

[9] 冯峰,方涛,刘剑彤. 武汉东湖沉积物氮磷形态垂向分布研究[J]. 环境科学, 2006, 27(6): 1078~1082.

[10] 吕晓霞,宋金明,袁华茂,等. 南黄海表层不同粒级沉积物中氮的地球化学特征[J]. 海洋学报, 2005, 27(1): 64~69.

[11] 马红波,宋金明,吕晓霞,等. 渤海沉积物中氮的形态及其在循环中的作用[J]. 地球化学, 2003, 32(1): 48~54.

[12] 宋金明. 中国近海沉积物-海水界面化学[M]. 北京: 海洋出版社, 1997. 1~222.

[13] 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.

[14] 吕晓霞,宋金明,袁华茂,等. 南黄海表层沉积物中氮的潜在生态学功能[J]. 生态学报, 2004, 24(8): 1635~1642.

[15] 戴纪翠,宋金明,李学刚,等. 胶州湾沉积物中的磷及其环境指示意义[J]. 环境科学, 2006, 27(10): 1953~1962.

[16] 吴玉霖,孙松,张永山. 环境变化对胶州湾浮游植物群落结构的影响[J]. 海洋与湖沼, 2005, 36(3): 487~498.

[17] 吴玉霖,孙松,张永山,等. 胶州湾浮游植物数量长期动态变化的研究[J]. 海洋与湖沼, 2004, 5(6): 518~523.