

综述

水域沉积物氮磷赋存形态和分布的研究进展

刘峰^{1,2}, 高云芳¹, 王立欣³, 李秀启¹, 师吉华¹, 客涵¹, 王亚楠¹, 冷春梅¹, 王芳², 董双林²

(1. 山东省淡水水产研究所, 山东 济南 250013; 2. 中国海洋大学教育部海水养殖重点实验室, 山东 青岛 266003;
3. 无锡欣昌锦鲤特种水产有限公司, 江苏 无锡 214000)

Review on Nitrogen and Phosphorus Forms and Distribution in Sediments

LIU Feng^{1,2}, GAO Yun-fang¹, WANG Li-xin³, LI Xiu-qi¹, SHI Ji-hua¹, Ke Han¹,
WANG Ya-nan¹, LENG Chun-mei¹, WANG Fang², DONG Shuang-lin²)

(1. Freshwater Fisheries Research Institute of Shandong Province, Jinan 250013, China;
2. The Key Laboratory of Mariculture, Ministry of Education,
Ocean University of China, Qingdao 266003, China;
3. Wuxi Xinchang KOI Co., Ltd, Wuxi 214000, China)

摘要: 根据国内外近年来相关的调查和研究资料,对沉积物氮磷赋存、分布及影响因素进行了较为详尽的阐述,以期对沉积物氮磷的转化过程以及其与水体“内负荷”的潜在关系研究提供基础资料。沉积物氮磷分布主要受到地域分布、水域类型、水域利用类型、水体污染状况、沉积物—水界面氮磷交换通量和沉积物生物扰动等因素影响。在较为稳定的水域中,微生物、温度和 DO 是影响沉积物氮释放的主要因素;氧化还原电位、pH、温度及有机质含量是影响沉积物磷释放的主要因素。氮磷循环对生态环境的影响、氮磷测定方法的改进、沉积物氮磷特性的实验室模拟和沉积物氮磷含量的控制是下一步研究的发展方向。

关键词: 沉积物;氮;磷;赋存形态;分布

中图分类号: X131 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-3075(2011)04-0137-08

氮磷是水域生态系统物质循环的重要元素,其含量和比例的改变会影响水体浮游植物和藻类的群落结构及生长,影响底质营养盐分布和积累,影响生态系统能量流动和转化(Naylor et al, 1998; Smith et al, 1999; Jackson et al, 2003)。工农业废水大量排放,邻近河流、湖泊和近海水体富营养化及沉积物污染问题日益突出,养殖水体尤为严重。沉积物作为水体氮磷的重要蓄积库,上覆水的氮磷进入到沉积物后,会发生明显的形态转化和再迁移作用,其“活性”取决于氮磷在沉积物中存在的化学形式(王雨春等, 2004; 2005)。研究发现氮磷生物有效性与其分布形态密切相关,其分布形态与内源负荷直接相关。当外源性营养物质被控制后,沉积物作为内源

污染,其氮磷仍可以通过间隙水与上覆水进行物理、化学和生物的交流作用,可能会使水体处于富营养化状态(冯峰等, 2007)。因此,了解沉积物中氮磷的赋存和分布,是准确理解沉积物—水体系统氮磷循环及其对环境的影响的前提,对评价沉积物生源要素动态循环,防止富营养化,控制“内负荷”具有重要意义(王立群等, 2007)。近年来国内外对水体沉积物中的氮磷含量变化及氮磷形态垂直分布的研究多集中于湖泊、河流和近海水域(范成新等, 2000; 杨洪等, 2004; 谭镇等, 2005; 夏卓英等, 2007)的调查中,养殖水域属于人工干扰生态系统,其氮磷的赋存和分布情况复杂多变,相关报道较少。

根据国内外近年来相关调查和研究资料,对沉积物氮磷赋存和分布以及污染机制进行了较为详尽的阐述,并对今后的研究发展方向进行了展望。

1 沉积物氮磷赋存形态

沉积物是氮磷等生源要素的重要蓄积库,它在承担对上覆水环境净化的同时,也在一定程度上发

收稿日期: 2010-10-20 收修改稿日期: 2011-03-23

基金项目: 国家海洋公益性行业科研专项(200905020, 200805070, 200905009-5)。

通讯作者: 李秀启。E-mail: lixiuqi2004@yahoo.com.cn

作者简介: 刘峰, 1983年生,男,博士研究生,主要从事水域环境生态学研究。E-mail: fengliu2758@yahoo.com.cn

挥着营养源的作用,不断向上覆水释放营养盐,对水体富营养化具有重要的贡献(岳维忠等,2003)。一般来说,水体中的氮磷进入底质都是要经过“沉降—降解—堆积”的3个阶段,自上而下呈现逐渐变小的趋势。但是由于各个地方物质来源组成、水动力环境、生物化学条件及生物种群等不同,使其含量在垂直分布变化上产生波动,从而反映出不同区域环境的不同变化。沉积物氮磷主要来源于水体中颗粒有机物的沉降积累(Ren et al,2010)。以人工养殖系统为例,饵料、肥料输入及其有限的利用率导致水体和底质氮磷积累较为明显。据报道,人工投饵输入虾池的氮仅有19%转化为体内氮,大部分(62%~68%)积累到底质中,8%~12%以悬浮物颗粒氮、溶解态有机氮和无机氮的形式存在水体中(杨逸萍等,1990)。Funge-Smith等曾对精养虾池中的物质平衡做过研究,发现在养殖过程中只有10%的氮和7%的磷被利用,其他都以各种形式进入环境中,大部分沉积下来。水域系统中未被动物利用的氮磷营养盐主要分为3个去处:水体浮游植物和藻类吸收利用、排放到外环境中和水域自身底质积累。水体氮磷营养盐含量过高易引发自身及外部水域的富营养化,严重时导致赤潮或水华频发。很多研究早已证明外源输入的氮磷污染是导致水体富营养化的主要原因。如泰国Inter湾氮含量被证明与养殖面积呈正相关关系,渤海湾养殖场附近水域活性磷含量高出于近海900倍(周小壮等,2004),都是受到养殖业的排放污染。而底质积累也被证实会作为内源污染重新释放到水体中,造成二次污染。

1.1 氮形态

沉积物氮形态可分为有机态和无机态。

有机氮含量一般能占到70%~90%,主要是蛋白质、核酸、氨基酸和腐殖质4类,大部分是腐殖质,以颗粒有机氮的形式进入沉积物。有机氮必须经过底质微生物转化成为无机态氮才能被水生生物利用。各种含氮有机物的分解随其分子结构的不同和环境条件的不同差异很大。在被物理作用转运,化学作用转化和被埋入沉积物之前,每个氮原子通过各种各样的生物地质化学形态循环着,但大部分颗粒氮最终会被矿化。 NH_4^+ -N作为有机氮矿化产物有3个可能的出路:一是扩散到上覆水中刺激藻类的生产,二是在硝化细菌的作用下转化为硝酸态氮,从而有可能发生反硝化作用,转化为不能被大多数藻类直接利用的 N_2 ,三是进入沉积物的无机氮 NH_4^+ -N库中(常杰,2006;侯立军等,2007)。因此,

沉积物—上覆水 NO_3^- -N、 NO_2^- -N和 NH_4^+ -N的通量受氨氮产量以及硝化和反硝化作用的平衡所控制。

无机氮是水体中生物繁殖生长所必需的营养成分,也是碎屑及其它有机物的分解产物,它能够直接被水体中的初级生产者吸收利用于光合作用,对水环境具有重要的生态意义。无机氮占的比例很小,主要包括 NO_3^- -N、 NO_2^- -N和 NH_4^+ -N,以 NH_4^+ -N为主。 NH_4^+ -N一般被浮游植物优先吸收,其次才吸收 NO_3^- -N。因此, NH_4^+ -N含量的水平直接决定着浮游生物的生长状况,进而成为水域富营养化关键因素。掌握水体中不同形态氮的含量水平,对于有效地解释和预防富营养化发生意义重大。此外,还可以根据底质中 NH_4^+ -N和 NO_3^- -N含量的对比分析来判断沉积物的氧化还原状态。沉积物的还原程度高,反硝化作用和氨化作用强烈, NH_4^+ -N含量相对较高。大部分 NH_4^+ -N来自于沉积物和水界面处新近沉积的、高质量有机质的矿化分解,小部分来自于更深层次的有机物的矿化分解(Blackburn et al,1983; Cowan et al,1996)。 NO_3^- -N主要富集在沉积物的表层, NO_2^- -N在浸水土壤中(水层厚1~2 cm)的含量,一般只有 NO_3^- -N含量的0.5%~1.7%(金相灿等,2004)。在某些河口区和海湾,再生营养盐可提供初级生产力所需氮的20%~94%,磷的10%~83%。在Belt Sea等海区的研究表明,沉积物中有机氮的净矿化产物有44%~66%通过 NH_4^+ -N、 NO_3^- -N和 N_2 的形式进入了水体,可以提供初级生产者30%~82%的氮需求。

目前沉积物无机氮的测定主要是采用KCl浸取法提取样品中的 NO_3^- -N、 NO_2^- -N和 NH_4^+ -N,再使用水样测定方法测定提取液中的离子浓度。

1.2 磷形态

沉积物磷是以多种复杂的结合形式存在的,目前国内关于磷形态分析方法较多,但基本都是参照国外研究发展的方法,如Ruttenberg(Rutterber,1992)提出的SEDEX连续提取法、Golterma(黄清辉等,2003)提出的螯合剂EDTA连续提取法、Ruban等提出的SMT标准测试程序(黄清辉等,2004)等。不同分级分离方法导致各个沉积物磷形态可比性不是很强。国内学者参照国外研究的方法加以改进、修正和完善,使之适用不同的水域沉积物分析。目前朱广伟和秦伯强(2003)改进的SEDEX分级方案引起诸多学者的关注和讨论,认为其对促进国内水域沉积物磷形态调查、研究和区域对比具有重要意

义。目前按照 SEDEX 连续提取法分类,沉积物磷主要包括吸附(弱结合)态磷(Loosely-sorbed P)、铁结合态磷(Fe-bound P)、钙结合态磷(Ca-bound P)、矿物晶格中结合力强的残留态磷(Detrital-P)和有机态磷(Organic-P)。

吸附态磷(简称 L-P)主要是指与沉积物胶体(铁氧化物等)、粘土矿物以及碳酸钙等通过配位交换形式发生专属性吸附的磷酸根,其含量与底质组成有较大关系。一般来说,L-P 仅在较浅的沉积层发生梯度变化,以后随沉积深度的增加不再发生明显变化,因为表层沉积物有机磷会发生强烈的矿化降解,向孔隙水中提供了较多的溶解磷酸盐,使相对较多的磷酸根被沉积物颗粒吸附;随着沉积物深度的增加,有机质的降解作用减弱,孔隙水中磷酸盐减少,同时沉积物环境条件变得更为“还原”,有利于吸附磷的解吸,随沉积深度的增加沉积物吸附磷的含量减少且基本不发生变化。

铁结合态磷(简称 Fe-P)主要是指铁的氧化或氢氧化物(如水铁矿、纤铁矿、针铁矿等)发生共沉淀的磷酸盐,它在沉积物中的含量可以作为污染的指标之一,利用它可以了解并评价海域不同历史时期的污染情况(Ruiz et al, 2002)。一般来说铁结合态磷是所占比例最大的无机态磷,易受到水中铁含量、溶氧以及沉积时间和酸碱性等影响,被认为是沉积物中易解析的部分,会随着氧化还原环境的变化而变化。活泼的铁氧化物对磷的快速吸附和释放控制着间隙水中磷酸盐的浓度,进而直接影响沉积物—水界面的磷交换。在较深部位的沉积物层,有机质降解消耗溶解氧,使环境条件变得相对还原,铁磷矿物还原溶解,释放出的溶解磷酸通过孔隙水向上迁移,在氧化还原电位较高的上部(表层)沉积物中重新形成矿物而沉淀下来,沉积物中高含量的铁结合态磷,在一定条件下(如底层水缺氧时),可能在沉积物—水界面形成较大的溶解磷释放通量。

钙结合态磷(简称 Ca-P)主要是指自生磷灰石、湖泊沉积碳酸钙以及生物成因(生物残骸)的含磷矿物有关的沉积磷存在形态。Ca-P 含量水平与有机质含量相关,有机质分解带来大量各种形态的磷(不仅只是有机磷),而浮游动植物则是沉积物中 Ca-P 的一个主要来源。

残留态磷(简称 D-P)主要是指矿物晶格中结合力强的残留态磷,这部分磷主要来自流域风化侵袭产物中磷灰石矿物晶屑。

有机态磷(简称 O-P)主要是包括水生生物的遗体以及为矿化降解的有机污染物等。一般来说有机磷是沉积物中重要的“磷蓄积库”,伴随着有机质的矿化降解,可以分解成溶解性的小分子有机磷或者溶解磷酸根,通过孔隙水,在浓度梯度的驱动下向上覆水体迁移扩散;或是被吸附、络合而转化成其它形态的含磷化合物。藻类等浮游植物对沉积物中 O-P 具有优先吸收的性能,这为评价以磷作为浮游植物生长限制因子海域的初级生产力水平提供了可靠的理论基础。

2 沉积物氮磷分布

从水域类型来看,以养殖池塘、浅水湖泊、内陆河流和近海河口为主要研究对象;从地域分布上来看,长江流域、珠江流域、太湖、巢湖和武汉东湖等相关研究比较多。随着研究的深入,关于氮磷释放机理及沉积物疏浚及修复模式的研究开始逐渐成为水域及底质污染净化修复的热点。

近年来水域富营养化问题特别是与氮磷形态相关研究较多。如关于东海、南黄海、渤海湾、乳山湾、莱州湾和胶州湾等海域沉积物研究;河流则集中在长江口、黄河口、珠江口以及其他入海河流的河道;湖泊调查方面有浅水湖泊江苏太湖、安徽巢湖、云南滇池、云南洱海和惠州西湖等,深水湖泊有红枫湖、百花湖和抚仙湖等,还有新疆博斯腾湖、内蒙古乌梁素海、岱海和乌伦古湖等一些地域特征明显的水域;养殖水域则集中在参、虾、贝和鱼等池塘及网箱养殖区,以及全国各地一些功能各异的大型水库。

不同污染状况和生态系统状况的水域沉积物中,氮磷的赋存及其分布存在较大的差异。如长江、珠江流域的沉积物氮磷含量调查结果明显高于黄河流域,这主要受地区经济迅速发展对环境造成富营养化排放压力的影响,其季节性分布主要是受气候、温度等因素影响,差异也较大;浅水湖泊云南滇池、武汉东湖、江苏太湖和安徽巢湖等底质氮磷含量也高于深水湖泊贵州红枫湖和百花湖等,这与周围人为污染程度、当地政府保护力度和湖泊自身净化能力密切相关;传统养殖水域,如淡水鱼类、对虾、鲑鱼、鲆鲽类等养殖水域,其底质积累远高于天然水域。国家“十五”期间加强对太湖、滇池和巢湖治理和保护,“十一五”加强对高效生态健康养殖品种的推广和利用,对水域及底质氮磷污染治理也都取得了明显的研究成果和治理效果。

3 影响沉积物氮磷赋存和分布的因素

3.1 影响氮赋存和分布的因素

沉积物氮循环在整个氮循环系统中占据重要地位,目前对沉积物中氮循环的研究已经在氮的早期成岩过程、氮硝化与反硝化作用、氮在沉积物—水界面的转移过程以及交换通量等方面进行了深入研究(宋金明,1997;Jordan,1998)。水体温度、盐度、pH、DO、微生物作用、物质来源与输送速度、生物扰动以及动力因素等都会影响沉积物氮的形成、分解和释放,而且这些因素具有较强的相互作用和彼此影响的关联性,在很大程度上控制沉积物中氮的赋存和分布(吕晓霞等,2004)。一般认为,在较为稳定的水域中,微生物作用是影响沉积物氮释放的主要因素,温度和DO与微生物生命活动密切相关。氮的释放还取决于沉积物中氮化合物的氧化分解的程度,因为沉积物中存在的各种氮化合物在细菌作用下可以相互转化,不同形态氮的释放和转化能力不同。

3.1.1 微生物 氮在沉积物中的形态转变主要是通过细菌硝化和反硝化作用实现的。在沉积物中,硝化和反硝化过程常受生物扰动及温度等外界环境的影响。在反硝化过程中,反硝化细菌在缺氧的条件下将 NO_3^- -N还原为 NH_4^+ -N。在硝化过程中,硝化细菌在 O_2 的参与下将 NH_4^+ -N氧化为 NO_3^- -N,并产生中间产物 N_2O ;一般来说,沉积物中 O_2 比较缺乏,适合反硝化细菌的生存,限制硝化细菌生长,促进反硝化过程,使 NH_4^+ -N大量产生。藻类的加入使反硝化作用减弱,生物扰动效应却正好相反,如海底动物群能加剧沉积物氮的反硝化过程。生物扰动效应使间隙水 PO_4^{3-} -P浓度减小,生物排泄 NH_4^+ -N约占沉积物中总量的5%~10%。另外大多数沉积物环境属于还原性,氧化还原度较低,促使高价态 NO_2^- -N和 NO_3^- -N向低价态 NH_4^+ -N转化。

3.1.2 温度 很多学者致力于温度变化对底质氮素释放的影响,结果发现随着温度升高沉积物 NH_4^+ -N的释放量增大。原因是高温使微生物的活动趋于活跃,加速了底质矿化过程和氧气的快速耗尽,导致氧化层的深度减小从而阻止了硝化反应。沉积物中释放出 NH_4^+ -N蓄于间隙水中,并遵循分子扩散规律向上覆水体扩散。形成释放,这种以扩散为主形成的释放,其速率必将表现为随温度的增加而增加。

3.1.3 DO 底泥中的氮素不断向上覆水体进行释

放,但在不同DO水平下会呈现出不同的变化规律。若沉积物表面水层为厌氧状态时,以 NH_4^+ -N溶出为主;好氧状态时,以硝态氮溶出为主,溶出速度比厌氧状态时快。因为在高溶解氧水平下($\text{DO} > 5.0 \text{ mg/L}$),硝化细菌进行硝化作用,将水体中大部分 NH_4^+ -N转化为 NO_3^- -N,使得底泥向上覆水体释放 NH_4^+ -N的作用受到一定的抵消,水体中 NH_4^+ -N浓度的升高不明显。厌氧条件使得硝化作用强度减弱,沉积物中有机氮通过氨化作用形成的 NH_4^+ -N不能完全转化为 NO_3^- -N,大量的 NH_4^+ -N会重新释放到水体中,因此厌氧条件是促使底泥释放 NH_4^+ -N的重要因素。这和霞浦湖沉积物在好氧和厌氧条件下得到的氮释放的实验结果是一致的,也符合前人得出的氮释放的规律。如叶琳琳研究安徽瓦埠湖沉积物发现,在好氧、厌氧条件下,沉积物 NH_4^+ -N都有释放。在好氧条件下呈低释放状态,厌氧状态下呈高释放状态,且24h以后的厌氧状态下释放量是好氧条件下的4.8倍。而在充气的过程中,底泥由于受到了轻微的扰动,间隙水中的营养物质会释放出来,所以无论是好氧还是厌氧,物理条件的改变都会引起氮的释放(黄清辉等,2006)。

3.2 影响磷赋存和分布的因素

底质磷的“汇源”效应转化对沉积物—上覆水体之间的磷循环和整个水域生态系统具有重要的意义。从地质尺度来看,沉积物是流域磷循环的重要归宿。从流域中进入到水体的磷,以及水生生物吸收的磷最终都会进入到磷沉积物。在形成稳定的磷矿物(如钙氟磷灰石)被永久埋藏之前,在有机质的矿化降解驱动下,底质磷可能发生一系列复杂的形态转化和再迁移作用。磷的沉积过程包括自然沉降、吸附沉积、浮游生物及细菌的生物吸收,沉积的有机物以湿性磷铁化合物的形式保存于底质中而极难再次参加循环。底质磷的沉积迁移依赖物理化学及微生物的复杂过程,形成了有机无机的沉积及迁移形式(Richardson et al,1993;House et al,1995)。底质释磷形成内负荷同时发生2个过程:一是磷溶解进入间隙水;二是通过扩散、风力和船只搅动、底栖动物扰动及气体对流等物理作用形成泥水的界面交换,溶解态的磷又被迁移到水体。磷的溶解受到一系列环境条件的制约,其中氧化还原电位、pH、温度及有机质含量是最重要的影响因素。在相同的外部条件下,不同性状底泥的释磷机制存在着显著的差别,这种差异性归因于底泥不同的磷饱和度和磷组分的构成(Bostrom et al,1982)。

3.2.1 氧化还原电位(Eh) 沉积物磷含量变化受氧化还原环境控制,与其中Ca、Fe离子含量关系密切。Ca和Fe的含量由于人为污染等因素变化时,磷就会在不同形态之间发生一系列解析释放和重新结合过程实现各形态转化。Fe-P“活性”最高,随氧化还原环境变化而改变,进而改变各种形态磷的比例。盐度增加也能引起水体 Fe^{2+} 含量迅速减少,相应Fe吸附磷的能力会减弱,Ca含量相对变高,促使Fe-P向Ca-P转化;当氧化还原电位降低时, Fe^{3+} 被还原并溶解,同时与Fe结合态的磷就会被活化而进入水体中,与其他离子结合。目前,国内关于氧化还原电位对水体磷释放的研究不多,尤其是微生物介入这些过程,使得有关界面磷释放机理更加复杂,值得进一步研究。

3.2.2 pH 研究表明表层沉积物磷释放受沉积物上覆水的pH控制,底层水体酸化会导致磷的释放。黄清辉(2006)比较东部浅水湖泊不同类型沉积物(主要是磷形态比例、有机质含量、活性铁铝含量等存在差异)在经历pH变化时表现出不同的磷释放模式,Fe-P/Ca-P比值小于0.5的沉积物在较低pH时可达较高的磷释放强度,具有酸化引起的磷释放风险;Fe-P/Ca-P比值较高的沉积物在较高pH时可达较高的磷释放强度,具有碱化引起的磷释放风险,其它研究也发现了类似的规律。沉积物中Fe-P/Ca-P比值可作为鉴别酸化或碱化引起的磷释放的简单指数,尽管沉积物中磷的不同释放模式可能在很大程度上取决于活性铁铝和有机质的含量。

3.2.3 有机质 沉积物有机磷多数磷酸酯(包括肌醇六磷酸)、磷脂、核酸、磷蛋白和磷酸糖类以及一些未知的化合物等形态出现,其中肌醇六磷酸是沉积物中有机磷的重要形态,含量较高。在需氧或厌氧降解过程中肌醇六磷酸被有效地矿化成无机磷,其矿化程度和速率与氧化还原条件密切相关。还有观点认为有机质的沉积和降解是控制沉积物磷酸盐分布的主要机制。在太湖五里湖研究中发现,内源自生有机质发生降解时优先释放有机磷(黄涛辉等,2004)。还有研究证明沉积物中酸可提取有机磷的释放可能是导致湖泊富营养化的重要过程之一,认为铁结合态磷的迁移是贫营养湖泊中磷释放的最重要机制,近期沉积的活性有机磷组分却是富营养湖泊磷释放的主力。

3.3 沉积物—水界面氮磷交换通量

沉积物—水界面是水环境中水相和沉积物相之间的转换区,是水环境的一个特殊而重要的区域,对

水体中物质循环、转移和储存有重要的作用。养殖池塘底部沉积物中营养物质的再生,对水体中营养盐的收支和营养盐循环动力学有很重要的作用(薛清儒等,2007)。

欧美等许多国家的学者对于营养盐在沉积物—水界面之间的交换速率及其影响因素进行了大量的研究。从早期的间隙水浓度梯度到后期的现场培养和实验室培养,运用逐步完善的方法在世界不同区域进行了大量研究。在Chesapesk湾,沉积物中营养盐的释放量占整个营养盐负荷的10%~40%。在Port Phillip湾,沉积物中营养盐的再生量占每年溶解氧总负荷的63%、磷负荷的72%。Antonio等(2001)估算了巴西Guarapiranga水库沉积物—水界面的营养盐通量;在澳大利亚菲利普海湾,每年通过沉积物再生的氮、磷分别占输入的63%和72%,而其中有63%再生的氮由反硝化作用流失(Berelson et al,1998)。

在我国,沉积物—水界面营养盐通量的研究起步较晚,对河口、自然海区的营养盐通量研究较多,已初步探讨了渤海、黄海、东海和南沙群岛等海域的营养盐通量(戚晓红等,2006),通过对闽东罗源湾沉积物—水界面磷、硅的交换研究发现,沉积物中扩散的磷、硅占河流入海通量的10%和25%;吕莹等(2006)用估算法和实验室培养法研究了春季珠江口沉积物—水界面处的交换通量,发现实验室得到的通量大于估算的结果。潘建明等(2002)同样对该区域夏季的营养盐交换通量进行了测定,指出珠江口沉积物有机质的降解对水体的营养盐循环有较大的贡献;胡佳等(2007)等测定了东海春季赤潮前后沉积物—海水界面的营养盐交换速率;蒋增杰等(2007)用Fick第一定理对唐岛湾网箱养殖区沉积物—水界面溶解无机氮的扩散通量进行了估算,并发现营养盐的扩散对该养殖区的水环境质量影响较大。

伴随着底栖生物作用的有机质降解,底质间隙水的氮磷的浓度高于上层水体的浓度,通过底栖生物扰动、分子扩散、对流、沉积物再悬浮等过程,参与沉积物—水界面的交换(Friedl et al,1998)。沉积物与水体界面的营养盐交换意义重大,当水体中的营养盐不能满足浮游植物需求时,沉积物中营养盐的释放再生成为初级生产者营养盐需求的主要部分。沉积物和间隙水中氮磷的含量对上覆水中氮磷的供给或补充十分重要。当水体中营养盐含量水平相对较高时,可以经沉积物—水界面过程转移至沉

积物中,沉积物是氮磷的容纳场所,具有营养盐储存蓄积的功能,主要通过间隙水与上覆水之间进行交换。生源要素的扩散转移主要取决于界面上下浓度梯度引起的浓差扩散过程。当间隙水中氮磷含量超过上覆水中氮磷的含量时,溶解的氮磷才能被释放到上覆水中去。浅海养殖水域底质与其上覆水的物质交换是养殖水体中营养要素的主要来源(孙耀等,1996;1997)。宋金明(1997)研究了辽东湾间隙水中 NH_4^+ -N 的早期成岩过程,当沉积物中 NH_4^+ -N 浓度较高时, NH_4^+ -N 也可能作为一种自生沉淀的组分而沉积下来。沉积物矿化再生的 NH_4^+ -N 在进入上覆水之前可能被进一步氧化为 NO_3^- -N (或 NO_2^- -N) 即发生硝化作用。硝化作用改变了氮循环的形式,将氮的矿化再生与反硝化这一去营养化作用联系起来,且与异氧生物争夺有限的溶解氧。硝化作用产生的 NO_3^- -N 可在缺氧条件下还原成为 N_2 (即反硝化作用),反硝化作用通常在无氧条件下发生,所以受到沉积物中的 O_2 、 NO_3^- -N 和水状态等影响。由于硝化—反硝化作用导致沉积物再生氮的流失,从而影响整个氮循环过程,这个问题近年来受到了研究者的广泛关注(Zheng et al,2009)。

3.4 沉积物生物扰动及其他影响

生物扰动(bioturbation)是指底栖动物通过摄食、建管和筑穴等使沉积物物理和化学结构发生重要变化,对沉积物—水界面的物质交换和能量运转有显著的影响(Rhoads et al,1974;张志南,2000a;2000b)。底栖动物的行为导致底质层的再悬浮或迁移、有机物含量变化和底质粒度的差异。海洋底部无脊椎动物通过冲洗挖掘 8~12 cm 深层的海洋底质可以提高排放 NH_4^+ -N 量约为 50%。杜永芬和张志南(2004)研究表明滤食性双壳贝类对沉积物具有一定的生物扰动作用。底栖动物,特别是大型动物活动不仅能对沉积物初级结构造成改变,其活动范围内颗粒上下混合,也能促使颗粒态和溶解态的物质释放进入水体再悬浮。定量研究生物扰动作用对深入开展水层和底栖耦合等重要过程意义重大。养殖中选择合适的滤食性双壳类与经济种类混养,不但能通过其生物沉降作用净化水质,还能通过生物扰动作用净化沉积物(Cohen et al,1984;韩洁等,2001)。矿化成岩和颗粒沉降都会对氮磷营养盐循环产生重要影响。礁湖沉积物氮的矿化部分相当于输入总量的 6.5%。表层沉积物近 80% 是由悬浮物沉降组成,因此,研究悬浮物颗粒的沉降行为对探讨沉积物生源要素的循环意义重大。颗粒沉降过

程受风浪、潮流等水动力条件和生物扰动作用影响明显。

沉积物中形态氮磷及其相对含量的差异,可以提供关于沉积古环境方面的信息,还可以反映出污染源化学组份和污染程度的不同,为探索水体污染源和污染源强提供依据。探讨沉积物中氮磷的存在形态,对探讨在外部作用下各形态氮磷在沉积物—水界面累积迁移及相互转化过程有重要的参考价值,还有助于了解某些沉积矿产的成因和其他生物元素的循环。氮磷作为水域生态系统中重要和活跃的生源要素,其赋存和分布的变化受沉积物中生物作用大小、氮磷形态含量、氧化还原状况、水动力状况及沉积物粒度等多种因素的影响,有时甚至几种环境因素会共同产生作用,或者随着深度的改变,控制氮磷形态的关键因子也会发生变化。也有报道说沉积速率的影响显著。其物理和化学行为对环境产生不可忽视的影响。沉积物粒度对氮磷形态分布的影响显著,沉积物粒度越细,氮磷含量越高。目前关于沉积物氮磷复杂变化及其影响过程的研究还不够深入,有待于进一步探讨。

4 研究展望

虽然我国近几年对沉积物氮磷含量、形态和分布特征等方面做了大量的调查研究工作,水域富营养化治理与保护也取得一定的效果,但从长远来看,还应从以下几个方面加强研究、保护和治理的力度:

(1) 氮磷循环对生态环境的影响 关于氮磷循环对生态环境的影响研究还不够系统、全面和深入,对沉积物—水体界面和沉积物内部氮磷形态转化过程、迁移机制及影响因素的研究发展较慢,缺少理论基础研究。很多氮磷形态变化途径和原因尚未得知,很多数据的测定只能依靠大致估算和推测,导致结果存在偏差,难以细致有效的反映沉积物氮磷变化过程。

(2) 氮磷测定方法的改进 国内研究起步较晚,大多采用国外流行的处理和分析方法,研究进程也尚处于采样分析阶段。沉积物不同形态氮磷的测定方法较为混乱。选用测定方法的不同可能会导致结果差异较大。目前,改进的 SEDEX 分级方案对促进国内水域沉积物磷形态调查、研究和区域对比具有重要意义。

(3) 沉积物氮磷特性的的实验室模拟 在对大水域进行研究的同时,应建立实验室模拟系统。与大水域调查相结合,建立和完善实验室内部模拟系

统,结合沉积物营养元素的特征,建立可靠的数学模型,从水文条件、沉积物—水体界面扩散影响、水生生物对氮磷的吸收利用等方面,探索沉积物氮磷形态、分布特征和变化规律,从而进行水体富营养化污染预测。

(4) 沉积物氮磷含量的控制 积极采取各种有效措施减少沉积物氮磷含量。目前,国际上采用方法主要有2种,一是种植水生植物,二是底泥疏浚,最重要的是当地政府和居民要做好水质保护和污染源头控制工作,从根本上杜绝先污染后治理的错误思想,坚定不移的走可持续发展之路。

参考文献

常杰. 2006. 对虾、青蛤和江篱不同混养系统氮磷收支的实验研究[D]. 青岛:中国海洋大学.

杜永芬, 张志南. 2004. 菲律宾蛤仔的生物扰动对沉积物颗粒垂直分布的影响[J]. 中国海洋大学学报, 34(6): 988-992.

范成新, 杨龙元, 张路. 2000. 太湖底泥及其间隙水中氮磷垂直分布及相互关系分析[J]. 湖泊科学, 12(4): 359-366.

冯峰, 方涛, 刘剑彤. 2007. 武汉东湖沉积物氮磷形态垂向分布研究[J]. 环境科学, 27(6): 1079-1082.

韩洁, 张志南, 于子山, 等. 2001. 菲律宾蛤仔对潮间带水层—沉积物界面颗粒物通量影响的研究[J]. 青岛海洋大学学报, 3(5): 723-729.

侯立军, 吴群河, 江栋, 等. 珠江底泥氮转化细菌及三氮特征[J]. 桂林工学院学报, 2007, 2: 227-230.

胡信, 张传松, 王修林, 等. 2007. 东海春季赤潮前后沉积物—海水界面营养盐交换速率的研究[J]. 环境科学, 28(7): 1442-1446.

黄清辉, 王东红, 王春霞, 等. 2004. 太湖梅梁湾和五里湖沉积物磷形态的垂向变化[J]. 中国环境科学, 24(2): 147-150.

黄清辉, 王东红, 王春霞, 等. 2003. 沉积物中磷形态与湖泊富营养化的关系[J]. 中国环境科学, 23(6): 583-586.

黄清辉, 王磊, 王子健. 2006. 中国湖泊水域磷形态转化及其潜在生态效应研究动态[J]. 湖泊科学, 18(3): 199-206.

蒋增杰, 崔毅, 陈碧聘. 2007. 唐岛湾网箱养殖区沉积物—水界面溶解无机氮的扩散通量[J]. 环境科学, 28(5): 1001-1004.

金相灿, 王圣瑞, 庞燕. 2004. 太湖沉积物磷形态及pH值对磷释放的影响[J]. 中国环境科学, 24(6): 707-711.

吕晓霞, 宋金明. 2004. 南黄海不同粒度表层沉积物中可转化氮与环境因子的关系[J]. 环境化学, 23(3): 314-

319.

吕莹, 陈繁荣, 杨永强, 等. 2006. 春季珠江口内营养盐剖面分布和沉积物—水界面交换通量的研究[J]. 地球与环境, 34(4): 1-6.

潘建明, 周怀阳, 张美, 等. 2002. 夏季珠江口沉积物中营养盐剖面分布和界面交换通量[J]. 海洋学报, 24(3): 52-59.

戚晓红, 刘素美, 张经东. 2006. 黄海沉积物—水界面营养盐交换速率的研究[J]. 海洋科学, 30(3): 9-15.

宋金明. 1997. 中国近海沉积物—海水界面化学[M]. 北京: 海洋出版社: 166-170.

孙耀. 1996. 池塘养殖环境中底质—水界面营养盐扩散通量的现场测定[J]. 生态学报, 16(6): 664-666.

孙耀, 李健, 崔毅. 1997b. 虾塘新生残饵的N、P营养物溶出速率及其变化规律研究[J]. 应用生态学报, 8(5): 541-544.

谭镇, 钟萍, 应文晔, 等. 2005. 惠州西湖底泥中氮磷特征的初步研究[J]. 生态科学, 24(4): 318-321.

王立群, 戴雪荣, 华路, 等. 2007. 安徽龙河口水库沉积物碳、氮、磷地球化学记录及其环境意义[J]. 海洋湖沼通报, (04): 59-64.

王雨春, 这里能布, 马根连, 等. 2005. 洱海沉积物磷的化学赋存形态研究[J]. 中国水利水电科学研究学报, 6(3): 150-154.

王雨春, 马梅, 万国江, 等. 2004. 贵州红枫湖沉积物磷赋存形态及沉积历史[J]. 湖泊科学, 16(1): 21-27.

吴永红, 胡俊, 金向东, 等. 2005. 滇池典型湖湾沉积物氮磷化学特征及疏浚层推算[J]. 环境科学, 7(26): 77-82.

夏卓英, 郑燕萍, 王鹤, 等. 2007. 三湘江和池塘沉积物磷形态及其生态意义[J]. 漳州师范学院学报:自然科学版, (1): 85-88.

薛清儒. 2007. 我国海参技术养殖发展状况和存在的问题[J]. 齐鲁渔业, 24(11): 14-16.

杨洪, 易朝路, 谢平, 等. 2004. 武汉东湖沉积物碳氮磷垂向分布研究[J]. 地球化学, 33(5): 507-514.

杨逸萍, 王增焕, 孙健, 等. 1990. 精养虾池主要水化学因子变化规律和氮的收支[J]. 海洋科学, (1): 5-17.

岳维忠, 黄小平. 2003. 近海沉积物中氮磷的生物地球化学研究进展[J]. 台湾海峡, 22(3): 407-412.

张志南, 周宇, 韩洁, 等. 2000. 应用生物扰动实验系统(AFS)研究双壳类生物沉降作用[J]. 青岛海洋大学学报, 30(2): 270-276.

张志南. 2000. 水层—底栖耦合生态动力学研究的某些进展[J]. 青岛海洋大学学报, 30(1): 115-122.

周小壮, 林小涛, 林继辉, 等. 2004. 不同模式对虾养殖的自身污染及其环境效应[J]. 生态科学, 23(1): 68-72.

朱广伟, 秦伯强. 2003. 沉积物中磷形态的化学连续提取法

- 应用研究[J]. 农业环境科学学报, 23(3): 349-352.
- Berelson W M, Heggie D, Longmore A, et al. 1998. Benthic nutrient recycling in port Phillip Bay, Australia [J]. Estuarine Coastal Shelf Science, 1998, 46: 917-934.
- Blackburn T H, Henriksen K. 1983. Nitrogen cycling in different types of sediments from Danish waters [J]. Limnol Oceanogr, 28(3): 477-49.
- Bostrom B, Jansson M, Forsberg C. 1982. Phosphorus release from lake sediments[J]. Arch Hydrobiol Beih Ergebn Limnol, 18: 5-59.
- Cohen R R H, Dresler P V, Phillips E G P, et al. 1984. The effect of the Asiatic clam, *Corbicula fluminea* on phytoplankton of the Potomac Rive Maryland [J]. Limnology and Oceanography, 29: 170-180.
- Cowan J L W, Boynton W R. 1996. Sediment-water oxygen and nutrient exchanges along the longitudinal axis of Chesapeake Bay: Seasonal patterns, Controlling factors and ecological significance [J]. Estuaries, 19: 562-580.
- Frankowski L, Bolalek J, Szostek A. 2002. Phosphorus in bottom sediments of Pomeranian Bay (Southern Baltic-Poland) [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 54: 1027-1038.
- Friedl G, Dinkel G, Wehrli B. 1998. Benthic fluxes of nutrients in the northwestern Black Sea[J], Marine Chemistry, 62:77-88.
- House W A, Denison F H, Armitage P D. 1995. Comparison of the uptake of inorganic phosphorus to a suspended and stream bed-sediment [J]. Water Res, 29: 767-779.
- Jackson C, Preston N, Thompson P, et al. 2003. Nitrogen budget and effluent nitrogen components at an intensive shrimp farm [J]. Aquaculture, 218: 397-411.
- Jordan M B. 1998. Seasonal variation in nitrate: phosphate ratios in the English channel 1923-1987 [J]. Estuarine Coastal Shelf Science, 46: 157-164.
- Martens C S, Rosenfeld J K. 1978. Intertidal water chemistry of anoxic long island sound sediments [J]. Limnological Oceanographer, 23: 605-617.
- Mozeto A A, Silverio P F, Aluisio Soares. 2001. Estimates of benthic fluxes of nutrients across the sediment-water interface (Guarpiranga reservoir, Sao Paulo, Brazil) [J]. The Science of the Total Environment, 266: 135-142.
- Naylor R L, Goldberg R J, Mooney H. 1998. Nature-s subsidies to shrimp and salmon farming [J]. Science, 282: 883-884.
- Rhoads D C. 1974. Organism-sediment relations on the muddy sea floor [J]. Oceanogr Mar Biol Ann Rev, 12: 263-300.
- Richardson C J, Craft C B. 1993. Effective phosphorus retention in wetlands: fact or fiction? [M]//Moshiri G A. Constructed Wetlands for Water Quality Improvement. Boca Raton: CRC Press;271-282.
- Ruiz F A C, Hillaire M C, Ghaled B, et al. 2002. Recent sedimentary history of anthropogenic impacts on the Culiacan River Estuary, northwestern Mexico: geochemical evidence from organic matter and antrients [J]. Environmental Pollution, 118: 365-377.
- Rutterber K C. 1992. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorous in marine sediments [J]. Limnol . Oceanogr. , 37(7): 1460-1482.
- Smith V H, Tilman G D, Nekola J C. 1999. Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine and terrestrial ecosystems [J]. Environmental Pollution, 100: 179-196.
- Yichao Ren, Shuanglin Dong, Fang Wang, et al. 2010. Sedimentation and sediment characteristics in sea cucumber *Apostichopus japonicus* (Selenka) culture ponds [J]. Aquaculture Research, 1-8.
- Yoshiyuki N, Fatos K. 2000. Effect of filter-feeding bivalves on the distribution of water quality and nutrient cycling in a eutrophic coastal lagoon [J]. Marine System, 26: 209-210.
- Zheng Z M, Dong S L, Tian X L, et al. 2009. Sediment-water Fluxes of Nutrients and Dissolved Organic Carbon in Extensive Sea Cucumber Culture Ponds [J]. Clean-Soil, Air, Water, 37 (3): 218-224.

(责任编辑 杨春艳)