

海洋沉积物中氮的形态及其生态学意义^{*}

吕 晓 霞^{1, 2} 宋 金 明¹

(¹ 中国科学院海洋研究所海洋生态与环境科学重点实验室)

(² 中国科学院研究生院)

海洋沉积物作为生源要素氮的重要源与汇, 在其生物地球化学循环中起着至关重要的作用。该项研究旨在查清海洋沉积物中氮的存在形态及其生态学意义。氮是生物生命活动必需的营养要素, 海洋中的氮往往是海洋初级生产力的限制因子, 氮的吸收与再生释放在估算海洋新生产力和生源要素的生物地球化学循环率上也有重要贡献。海洋沉积物中的氮作为海水中氮的重要供给源是海洋生物赖以生存的重要物质基础, 对维持海洋生态平衡、修复失衡的海洋生态环境具有重要意义。但由于不同海区海洋沉积物的来源和环境不同, 氮的形态和含量亦不相同, 可被生物吸收和利用的数量就不相同, 因此造成了不同海区生物种群和环境不同, 进而影响生态环境。因此, 研究海洋沉积物中氮的形态, 了解各个形态与沉积物中生物种群及与环境的关系, 确定其生物和化学活性, 查清氮不同形态的生态学功能, 对于深入探讨海洋生物资源可持续利用的方法和策略具有重要意义。本文主要阐述海洋沉积物中氮的存在形式与分布、氮的早期成岩和去营养化作用、硝化和反硝化作用以及氮与生物特定种群的关系等, 探讨了影响海洋沉积物中的氮循环的主要因素, 并分析了海洋沉积物中的氮与生态系的关系, 以期对研究氮的海洋生物地球化学过程有所帮助。

一、海洋沉积物中氮的形态与分布

由于海洋是一个复杂的生态体系, 海洋中的化学物质以多样的、复杂的形态存在。尽管目前专门从事沉积物中氮形态研究的人员较少, 但纵观海洋沉积物中氮的矿化作用、硝化—反硝化作用及通量研究等, 仍可以得出沉积物中氮的形态与沉积物含水量、 Eh 、 pH 、温度、沉积物中的生物种群及上覆水体的各种物理化学条件等因素有关。通常情况下, 随着沉积深度的加深, 沉积物中含水量逐渐降低, Eh 、 pH 值也随着降低, 反硝化作用、 NO_3^- 的氨化作用及有机氮的矿化作用增强, 致使有机碳与有机氮的比值升高, $(NO_3+NO_2)-N$ 及有机氮含量降低, NH_4-N 含量增高。在有机物质含量高的近海沉积物

^{*} 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 4539 号。

国家杰出青年科学基金(4925614) 与中国科学院创新重大项目 KZCX1-SW-01-08 资助。

收稿日期: 2001 年 8 月 20 日。

中, NH_4^+ 含量也就较高。通常情况下, 表层沉积物中有机物质的含量较高, 因此, 有机氮和 $\text{NH}_4\text{-N}$ 是表层沉积物中氮的主要存在形式。固定 $\text{NH}_4\text{-N}$ 是无机氮的主要存在形式, 在无机氮中含量最高, $(\text{NO}_3 + \text{NO}_2)\text{-N}$ 浓度除了在氧化性沉积物—水界面有一最大值外, 在整个沉积物中含量一直很低, 可交换 $\text{NH}_4\text{-N}$ 含量在表层低, 随沉积深度增加而增加, 到一定程度后于某一深度又开始降低。从 Kemp(1972)等对 Ontario 湖不同类型柱状沉积物中氮形态进行的较系统的研究中得出了沉积物中氮形态的分布特征(见表 1)。可以看出有机氮是 Ontario 湖沉积物—水界面附近沉积物中氮的主要存在形态, 其含量约为总氮量的 92%。在沉积物—水界面附近的砂质泥沉积物中含量最高, 占总氮量的 96%; 在冰川沉积物中含量较低, 最高仅为总氮量的 5%; 在粉砂中为 76%(Kemp et al., 1972)。由于海洋沉积物与湖泊沉积物主要受陆源输入的影响, 且有相近的形成机制, 它们的沉积物中有机质的成岩过程也基本相似, 尽管海洋生物和湖泊生物种类不同, 但动物粪便及其排泄物和生物死亡后的残体是沉积物中有机质的主要来源, 因此湖底沉积物中氮的形态分布与海洋沉积物中氮的形态分布具有一定的相似性。马红波(2003)研究表明, 渤海沉积物中可转化有机氮占总氮量的 26.45%, 是可转化无机氮的 6 倍; 吕晓霞(2003)研究得到南黄海表层沉积物中可转化态有机氮占总氮量的 31.25%, 是可转化无机氮的 4 倍余, 所以可以说有机氮是海洋沉积物中氮的主要存在形式。

表 1 Ontario 湖沉积物中氮的主要形态[平均含量/($\mu\text{g/g}$)]

	总氮	有机氮	固定 $\text{NH}_4\text{-N}$	$(\text{NO}_3 + \text{NO}_2)\text{-N}$	$\text{NH}_4\text{-N}$
砂质泥沉积物	4587	4259(92)	266(< 7)	7 (< 1)	60 (1)
冰川沉积物	290	8 (3)	273(94)	6 (2)	4 (1)
粉砂质沉积物	410	313 (76)	48 (12)	4 (1)	45 (11)

注: 括号内为相对于总氮量的百分含量。

海洋沉降颗粒物的最终归宿是形成沉积物, 而氨基酸是海洋沉降颗粒物中氮的重要组成部分, 约占有机氮含量的 30%~60%, 研究氨基酸的组成和含量是研究沉降颗粒中有机氮形态及分布的关键。从氨基酸的组合特征来看, 以甘氨酸、天门冬氨酸、谷氨酸、丙氨酸、丝氨酸、苏氨酸及赖氨酸为主, 约占 70%以上, 对于各种成分的绝对含量的研究尚无形成系统的方法, 但其相对含量与浮游生物的氨基酸组成相似, 均呈现酸性氨基酸大于碱性氨基酸的特征。从氨基酸含量随深度变化来看, 由于颗粒物质在向下沉降过程中有机质有明显的分解和溶解作用, 以及颗粒物质的不断侧向运动, 造成深浅沉降颗粒物质的通量变化不一致, 深层沉降颗粒物质的通量变化总体上仅占浅层沉降颗粒物质的 60%左右(陈建芳等, 1997)。氨基酸的缓慢矿化作用使氨基酸含量沿柱垂直逐渐降低, 从而使 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的含量有所增加。

在不同海区, 由于其沉积物来源及环境气候条件不同, 从而造成氮的形态和分布也不相同。在封闭海湾, 由于其与所连接的海域发生物质交换很少, 所处状态相对稳定, 且由陆地输入大量有机物质, 海湾则处于相对富营养化状态, 使 O_2 的消耗增加, 因此硝化作用较低而反硝化作用较强, NO_3^- 含量较低, NH_4^+ 的含量较高。而在开放海湾, 由于平流运动与大洋不断地发生物质交换, 富营养化程度较低, 氧气的消耗相对较小; NH_4^+ 含

量比封闭海湾略低一些, NO_3^- 要稍高一些。在富营养化海湾, NH_4^+ 的通量通常随着温度的升高和溶解氧浓度的降低而增加; $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ 的平均通量要比其他海湾低; 溶解有机氮(DON)的最大通量通常出现在寒冷的季节里(Cowan et al., 1996)。

海洋沉积物中氮的存在形态与沉积物所处的微环境有极其重要的关系。在缺氧条件下, 由于硝化作用的停止及 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的不断生成, 致使还原条件(AN)下沉积物中可溶性 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、溶解有机氮(DON)含量比氧化环境(OX)下的高(Hansen et al., 1991)。海洋沉积物中氮的各种形态的含量随季节也有变化, 通常情况下, NH_4^+ 再生速率随温度升高而增大, 夏季气温较高, 沉积物—水界面处 NH_4^+ 通量增大, 沉积物中不同深度的 NH_4^+ 相应含量在 8 月最大, $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ 在夏季由于硝化作用减弱含量较低。季节性降雨量的不同影响总有机氮(TON)输入海洋, 沉积物中有机氮的季节变化在很大程度上局限于上层几厘米, 尤其在上层 10mm 内; 而在上层 3~5mm, 有机氮随季节的变化非常显著, 这主要是由于有机氮的矿化作用随季节变化所致。

二、氮的生态学功能

1. 沉积物中氮的去营养化和早期成岩

早期成岩作用是指沉积物(沉积岩)的温度在不明显高于常温(25℃)下, 沉积物固体或所含间隙水相内所发生的全部反应。细菌参与的有机质降解(分解)反应是早期成岩作用的一个明显特征。早期成岩的驱动反应为有机质的氧化分解反应, 这一过程往往在沉积物—水界面附近进行。海底氧化分解作用制约了被有机物利用的有机碎屑部分, 同时决定了营养物质释放进入上覆水体的速率。根据有机物质氧化作用过程中的最终电子受体的不同可将早期成岩作用分为三个区带: (1) 强氧化区: 以氧作为最终电子受体; (2) 次氧化区: 以 NO_3^- 、 MnO_2 、 Fe_2O_3 作为最终电子受体; (3) 厌氧区: 以 SO_4^{2-} 作为最终电子受体。发生在这些区带里的不同物质的溶解和沉降过程大大地影响了组分的浓度和可溶成分的扩散通量(Breyman et al., 1990; Schulz et al., 1994)。

沉积物对近海体系中含氮化合物的转移具有非常重要的作用。沉积物中的氮除少部分被埋藏外, 大部分通过矿化作用得以再生, 并通过早期成岩作用以 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 NO_2^- 的形式释放。Lohse 等(1995)研究了北海中无机氮化合物在沉积物—海水界面上沿有机物质的运输通量, 同时得出了有机物质的沉积作用导致了不同簇团中氮矿化作用的形式不同。

矿化速率高导致很少量的 O_2 渗透入沉积物中, 从而使 NH_4^+ 的输出在海底总氮循环中占主导地位。在北海的 Dogger Bank 地区, 矿化作用过程中产生的所有氨几乎均在沉积物中被硝化, 硝化作用可达氨化作用的 80%, 而反硝化作用仅有硝化作用的 20%~40%和海底总氨化作用的 20%~30%, 最后大约有 70%~80%有机氮在 Dogger Bank 沉积物中发生矿化作用, 大部分以 NO_3^- 形式重新转移于水体。 $\text{NH}_4^+ \text{-NO}_3^-$ 组合模型揭示了有机氮转变为氨的矿化作用仅发生在上层 6~59mm 内(Raaphorst et al., 1990)。在有机物中加入有机填充物会提高 O_2 的消耗量及氮的矿化速率, 反硝化作用也会随着有机填充物的加入而降低(Sloth et al., 1992)。

在大陆架沉积物中生存有大量的微生物和小型动物,小型动物生存于沉积物表层,微生物在沉积物深层 40cm 处仍可存活,在沉积物—水界面以下 1cm 内的沉积层中,微生物和小型动物的种类非常丰富。它们在有机和无机物质中以颗粒或可溶形式存在,并在沉积物—海水界面发生的营养交换过程中起重要作用。微生物和小型动物均能生成大量的细胞外多聚物,这些多聚物可与小的无机颗粒结合在一起,形成沉降颗粒,从而改变它们的水动力学特性,也可在最轻微的扰动下再悬浮进入上覆水体。

细菌在营养物质的早期成岩作用中的效能需要较长时间才能体现,传统上认为细菌是有机物质的加工者,可以释放矿化了的营养物质,因此,细菌的增长率和矿化营养物质的释放存在着正相关关系。然而,对深海矿物现场测定和实验室培养研究则发现,细菌只是矿化营养物质的净消费者,而不是净生产者(Jürgens et al., 1990)。Tupas 等(1991)发现细菌首次可矿化相当一部分溶解有机氮,并同化自由 NH_4^+ 满足它们自身的氮需求。由细菌净再生 P 与 N 的前提是当沉积物中 C:N:P 的比值< 细菌生物中的比值 45:9:1 方可实现。

沉积物中 NO_3^- 的连续还原反应是氮循环的一个重要途径(一般发生在缺氧环境中), NO_3^- 可被反硝化细菌还原为 N_2 。由于气态氮不能被藻类同化,在近表层沉积物受物理和生物作用扰动,气态氮逸出进入上覆水体,造成一部分 N_2 流失,这就是通常所谓的去营养化作用。因为 N_2 的固定在大多数海区非常有限,故 NO_3^- 的还原反应也是氮的去营养化过程。这是一个细菌作用过程,与温度、生物扰动、溶解氧浓度、有机质、 NO_3^- 、 NO_2^- 及 NH_4^+ 的浓度有关,并且还随季节和区域变化。 NO_3^- 的还原反应大多发生在近表层沉积物,在低氧或缺氧条件下加入有机基质,反硝化细菌将 NO_3^- 还原为气态 N_2 ,海岸沉积物能提供有机基质和缺氧环境,因此进入缺氧或低氧区域的沉积物中的 NO_3^- -N 将被反硝化。在 Baltic 海,初级生产力是主要的氮限制,人类活动生成的氮被认为是造成本区域富营养化的直接因素(Stockenberg et al., 1997)。Baltic 海富营养化的显著特征是沉积物中有机物质的连续增加和这些物质降解造成底部缺氧区的扩展,伴随着有机碳的分解,使缺氧环境成为可能,这大大地促进了海底反硝化反应的发生,从而使反硝化反应成为重要的去营养化过程。

沉积物中的有机物质被不同的异氧细菌分解时产生 NH_4^+ , NH_4^+ 对成岩作用具有重要的影响。当 NH_4^+ 被释放到溶液中时, NH_4^+ 可被重新氧化,或重新结合成有机物,或被吸附于颗粒物质,或者随浓度梯度扩散进入沉积物的其他区域。颗粒物质对 NH_4^+ 的吸收通常有两种形式:①可交换吸附:发生于颗粒物质表面的离子交换反应;②固定吸附:吸附于颗粒物质内部,进入晶格结构中,不能再由其他阳离子取代。

1970 年,Stevenson 等(1970)发现了海洋沉积物中 NH_4^+ 的重要性,并检测到固定 NH_4^+ 占总氮量的 10%~20%,推翻了以前关于沉积物中 NH_4^+ 皆为固定 NH_4^+ 的理论。 NH_4^+ 的浓度在通常情况下随深度的增加而增加,到一定程度时趋于稳定,然后随深度增加又有所降低。当其浓度特别高时, NH_4^+ 可能再沉淀为自生矿物。在缺氧区,转移 NH_4^+ 的主要反应通常是颗粒物间的离子交换反应,定量描述 NH_4^+ 的吸附对于营养物质的循环模型和成岩作用都有重要意义(Mackin et al., 1984)。在研究 NH_4^+ 的吸附作用时,吸

附系数 K 是一个重要的参量,它是吸附 NH_4^+ 浓度与溶解 NH_4^+ 浓度的比值,是沉积物中有机物质分解产生的 NH_4^+ ,是间隙水中溶解 NH_4^+ 的倍数。因此,沉积物中 NH_4^+ 的吸附是一个重要的过程,在研究近岸缺氧沉积物中氮的成岩作用时,一般都要考虑 NH_4^+ 的吸附作用。

DON 是海洋沉积物中总溶解氮的重要部分且更易被细菌和浮游生物利用。在某些特定的环境下,沉积物中 DON 的输出可能较高,这主要是由于海底存在活跃的大型生物群落,或者是由有机物质暂时输入引起。在前一种情况下,DON 主要是尿素;在后一种情况下,DON 的输出会因沉积物的水解和矿化效应而暂时降低,并伴随有不完全矿化的 DON 输出。通常情况下,有机氮对沉积物的输入和输出之间存在偏差,其中未经破坏的上覆水体的各成分浓度变化显著。

对海洋沉积物早期成岩作用的研究从定性转为定量始于 Berner 于 1980 年关于“扩散—平流—反应”模式的提出。其假设沉积物中氮的反应过程为扩散、溶解、吸附、沉淀、平流等,在此基础上对其进行定量研究。Soetaert 等(1996)提出了一维线性模型,它包括有氧矿化和缺氧矿化。这个模型是适合于由不同深度的生物扰动和空隙形状决定的变化情况下的早期成岩模型,它既可以用于稳定状态下,又可以用于不断变化的状态下,并已经用于海岸的 C、O、N 的循环再生测定,解决了 C、O、N、 NH_4^+ 和其他还原性物质的沉积深度构型。

2 硝化—反硝化作用

近十余年来,近海沉积物的硝化和反硝化作用在生物地球化学和生态学上的重要性已引起了科学家们的关注。微生物将 NH_4^+ 转化为 NO_3^- 的硝化作用是氮循环的一个重要过程,尤其是它还通过反硝化作用连接氮的矿化作用与 N_2 从海底沉积物流失之间的关系。硝化作用的生态学作用本质是高 NH_4^+ 浓度的解毒作用(对生物而言)及消耗溶解氧,并耗尽底部水体氧。反硝化作用减轻了氮从陆地到海岸的负载,并在某种程度上限制了海洋的初级生产力(Kemp et al., 1990; Seitzinger et al., 1993),因此,硝化和反硝化作用及由反硝化作用所造成的 N_2 的流失在海洋沉积物氮的定量预算中非常重要。

硝化和反硝化作用已被证实是相伴发生在同一沉积层中(Jenkins et al., 1984),在大部分海区,硝化作用速率通常由可利用 O_2 和 NH_4^+ 含量来决定;反硝化作用的季节变化是由可利用的 NO_3^- 决定的。因此,反硝化作用速率受硝化作用制约,硝化—反硝化作用互相依存。硝化作用一般发生在富氧区, NH_4^+ 的氧化和硝化细菌通常存在于 O_2 能够渗透入的沉积物表层比较窄的区域,通常是沉积物上层 2~5mm 处,硝化细菌可以在缺氧条件下存活很长时间。反硝化作用则主要发生在缺氧区,通常以有机碳作基质,在有氧—缺氧界面中心由反硝化细菌直接还原 NO_3^- 为 N_2 。另外,还有人发现反硝化作用还能发生于富氧区海底多毛环节动物的腐质片层内(Sayama et al., 1983)。

控制硝化—反硝化作用速率的因素主要有温度、沉积物的氧化还原环境及上浮水体的溶解氧浓度。 O_2 渗透进入沉积物中的深度决定了硝化作用发生的区域,氧化区域的深度与 O_2 的消耗速率有关,温度的升高通常会加快 O_2 的消耗速度,海底大型动物的掘穴筑巢和灌溉作用也直接影响 O_2 的消耗和渗透。在不同季节,由于温度或输入海洋的有机物质的变化,或海底大型动物活动的季节性不同,使渗透进入沉积物中的 O_2 呈季节性

不同,硝化—反硝化作用速率也因之而随季节发生变化。通常情况下,冬季温度较低,上覆水体的溶解 O_2 浓度高,水体的上下混合导致沉积物处于较强的氧化环境中,故硝化作用显著。春、夏季温度回升,海底生物活动加强,上覆水体中溶解 O_2 浓度降低,使沉积物处于一还原环境中,尽管温度升高使硝化和反硝化作用都有所降低,但反硝化作用仍相对占优势。Hiroshima 海湾沉积物中硝化和反硝化作用程度随季节和地区呈显著不同。除夏季以外,Hiroshima 海湾沉积物通常情况下处于氧化状态,因此,该地区的硝化作用占优势;夏季,则反硝化作用处于优势(Kim et al., 1997)。

另外,生物扰动和盐度变化也会影响硝化—反硝化作用水平。Enoksson 等(1987)发现生物扰动可大大促进硝化—反硝化作用进程,海底生物能加快从无机氮化合物释放出的气态氮的逸出;而增加盐度,硝化和反硝化作用均将随之降低。Rysgaard 等(1991)发现当盐度增加 10%时,硝化—反硝化作用可降低 50%。并且,盐度还能影响从沉积物中释放出的氮的形态(Seitzinger et al., 1991)。

3. 海洋沉积物中的氮与生物特定种群的关系

(1) 海洋生物在氮循环中的作用

沉积物中的生源物质是海洋生物赖以生存的物质基础之一,而海洋生物又对沉积物中生源物质的循环起关键作用。氮循环通过有机氮的矿化作用生成 NH_4^+ , NH_4^+ 在硝化细菌的作用下被氧化为 NO_3^- , NO_3^- 通过反硝化作用或氨化作用再转化为 N_2 或 NH_4^+ , 气态氮有一部分流失,使沉积物去营养化等一系列反应得到体现。在整个转化过程中,海洋生物吸收利用可交换部分供自身需要,在体内转化为有机氮,然后通过排泄和死亡分解而实现氮的循环。通常情况下,海洋植物大量地从海水或沉积物中吸收大量的无机氮盐以合成氨基酸、蛋白质等生命活动所需要的氮水化合物,海洋生物通过食物链摄取自身需要的能量,并由代谢排泄以及死亡分解而开始营养物质的再矿化过程。生物体氮的代谢产物有相当部分是以气态氮的形式直接释放到环境中,即泌氮排泄,这种氮的形态可直接被植物所利用。代谢废物还包括含氮有机物,这些溶解性有机物也逐渐被分解矿化。海洋动物排出的粪团或死亡尸体等颗粒有机氮在下沉过程中也逐渐被分解矿化。

在海洋生物地球化学循环中起重要作用的生物是底栖生物,它主要包括微生物、原生动物、小型动物和大型动物等。底栖生物的摄食与海洋沉积物中营养物质的循环具有不可分割的关系,氮作为海洋沉积物中生源元素的一种与底栖生物的活动息息相关。

微生物包括细菌和真菌,它们是海底有机物质的分解者。真菌可以分解木质纤维和甲壳质,细菌则可以分解颗粒态有机碳,通过细菌的分解作用使其中的营养元素得以循环,维持海洋生物链平衡。常见的细菌有硝化细菌和反硝化细菌,硝化细菌是需氧化能自养型细菌,反硝化细菌是厌氧的异养型细菌,它们在作用于作用物的过程中吸收自身需要的物质得以生存。海洋细菌常因受病毒感染而死亡,死亡细胞的溶解产物中核酸和蛋白质的含量很高,因此细菌也是营养物质的潜在来源。

原生动物和小型动物的食物来源比较复杂,它们主要有三种捕食方式:① 全植营养:具有色素体的原生动物利用太阳的光能将 CO_2 和 H_2O 合成碳水化合物得到养料;② 全动营养:吞食其他的生物或有机碎片为食;③ 腐生:借体表的渗透作用,摄取周围的有机物质。它们主要摄食细菌和超微型自养浮游生物。原生动物的相对生物量代谢速率很

高, 营养物质的排泄速率也很高, 在排泄和摄取过程中实现氮的循环。原生动物和小型动物氮的再生速率与相应食物的营养质量及动物自身的生长状态有关(沈国英等, 1990), 相应食物的营养质量高, 含氮量高, 且动物的生长状态稳定, 则氮的再生效率高; 反之, 食物的营养质量低, 动物自身处于快速增长阶段, 则氮的再生效率低。

大型动物则主要以捕食和牧食为主, 主要捕获悬浮物或沉降物为食, 并通过对颗粒物和沉降物的吞食和排出, 来实现沉积物的有效搬运(宋金明, 2000)。大型动物在氮循环中的作用主要是通过影响氮的矿化、硝化、反硝化及氨化过程来实现。底栖生物的扰动和灌溉作用改变了沉积物的物理化学性质(Tuominen et al., 1999), 促进了硝化和反硝化作用。由于底栖动物的大小、聚集度及代谢速率等因素的不同, 将造成它们在氮循环中的作用不同(Pelegri et al., 1995)。例如多毛类环节动物生存的微环境中 O_2 的消耗速率和反硝化作用就比双壳类软体动物活动的微环境要高 2 倍。多毛类环节动物扰动提高了上覆水体和沉积物的反硝化作用, 其中 79% 的反硝化作用由多毛类环节动物扰动造成。双壳类软体动物并不能显著促进 O_2 的吸收, 但提高了沉积物的有氧呼吸; 多毛类环节动物则正相反, 它大大促进了 O_2 的吸收, 但对于提高沉积物中的有氧呼吸作用甚微, 这可能是由于这些动物不同的灌溉机理所造成的。掘穴动物的活动增加了沉积物与上覆水体接触的区域, 携带营养物质、 O_2 及某些微生物进入沉积物深层, 并可以从沉积物深层到表层互相转移物质。端足类甲壳动物洞穴壁的硝化作用比表面沉积物高 3 倍, 这是由于含有大量硝化细菌的内壁的特殊组成和化学特征所致, 因此可以得出: 底栖动物对有机物质沉降和沉积物中氮的转移过程均具有重要影响。多毛类环节动物通过反硝化作用转移 NO_3^- , 而双壳类软体动物则主要促进了硝化作用过程。另外, 底栖动物自身也依赖于可利用的 O_2 , 当开放海区停滞时期, 沉积物缺氧, 因此影响营养物质循环不仅通过缺氧环境自身, 而且也通过生物扰动作用的停止和相关沉积物通气反应来减少反硝化作用。因此, 底栖动物对氮的再生过程有相当的作用, 其再生效果与食物氮的丰度有关, 食物氮的丰度大, 再生效果就明显, 但与原生动物和细菌相比较, 其在营养盐再生过程中的作用是次要的。

浮游植物和海藻作为浮游生物对氮循环也具有重要影响。增加浮游植物的量会降低光线的传输并间接削减浅海区海底小型藻类的反应, 增加藻类沉积并因此而造成沉积物中 O_2 消耗量的增加对反硝化作用有利。Tuominen 等 (1999) 研究发现在沉积物中加入藻类, 则反硝化速率降低。这是因为在沉积物中加入藻类加速了沉积物中细菌的产生, 因此 O_2 的消耗量也增大, 使沉积物成为缺氧型, 且由于硝化作用的最后一步 ($NO_2^- \rightarrow NO_3^-$) 对 O_2 浓度最敏感, 也就没有 NO_3^- 产生, 所以反硝化作用可以利用的 NO_3^- 就很少, 故反硝化作用降低。另外, 藻类的加入可以导致 NH_4^+ 从沉积物中快速逸出, 因此, 加入藻类物质会降低反硝化与矿化作用的比值(Andersen et al., 1992)。Conley 等 (1995) 研究发现在沉积物—海水界面加入藻类有机碳加速了反硝化作用使 NO_3^- 还原为 N_2 的量增大, 从而导致 $NO_2^- + NO_3^-$ 从水体进入沉积物的通量增大。

(2) 不同生态条件下沉积物中的氮

人类的活动可造成海岸带可利用氮种类的转换。例如, 砍伐森林可导致腐殖酸的释放; 富氧情况下处理废水将导致 NH_4^+ 转变为 NO_3^- ; 富营养化导致的有机物质大量沉积使

缺氧环境增加,这将成为沉积物中 NH_4^+ 量比 NO_3^- 明显增多的原因。在缺氧环境下,当上覆水体 NO_3^- 浓度高时,沉积物是 N 的汇,反硝化作用较强;当上覆水体 NO_3^- 浓度低时,由于受 NO_3^- 局限的反硝化作用减弱,使 N_2 的产生和氮的转移变少。

水体中从下向上输送的氮的含量不同,则相应的生产者也不相同。海草生长在浅海海底,对氮的需求很少,它的生长主要受光的影响;大型藻类则主要受氮限制,它可以很快地吸收并储存营养,并能在相对低的光照下生长良好。因此,在浅海区,随着由沉积物表面输出氮的量增多,海底主要大型生产者由海草变为大型藻类,最后又由浮游生物代替大型藻类。

海洋沉积物中的氮在特定的生态条件下有不同的响应。在春华及水华前期,由于浮游植物增多,光合作用增强,水体中 O_2 量增多;浮游动物大量捕食浮游植物,浮游动物增多,底栖动物的食物也相对丰富,底栖动物生长活跃。这些造成沉积物中的 O_2 和营养物质不断消耗;后期,浮游植物大量繁殖,在生长繁殖的代谢过程及死亡细胞被微生物分解的过程中大量消耗海水中的氧气,使海水严重缺氧,造成许多海洋动物因缺氧窒息而死亡,同时水体的营养物质暂时缺乏,一部分浮游植物也因此而死亡。在赤潮发生时,某些赤潮生物体内及代谢产物都含有生物毒素,使捕食这些生物的动物中毒死亡,沉积物中的氧气和营养成分不断向水体运输,使沉积物处于缺氧环境,一部分底栖生物也将因 O_2 的缺乏而死亡,死亡的动物和植物在细菌作用下分解、沉降、矿化,增加的沉降颗粒物使沉积物中有机物质增多,沉积物在春华、水华及赤潮后期处于缺氧环境,反硝化作用显著,因此沉积物中有机氮及 NH_4^+ 含量增大, NO_3^- 含量相对较小。

大型藻类的繁盛与沉积物中营养元素的生物地球化学循环有重要的联系。当营养物质的填充速率高时,大型藻类用根从沉积物中吸收营养物质,大型藻类的冠层则能阻挡由沉积物再生的营养物质从沉积物—海水界面释放,并隔离吸收可能进入水体而促进沉积物表面营养物质循环的营养物质 (Valiela et al., 1997)。由大型藻类冠层阻挡的 NH_4^+ 量可看出,由沉积物再生的 NH_4^+ 量白天高、夜晚低,这是大型藻类吸收的营养物质的量与光合作用密切相关的结果。大型藻类是食草类底栖动物的食物,因此底栖动物与藻类的生长繁殖有不可分割的关系。食草生物的密度、生物量及藻类的生长速率是藻类繁盛与否的决定因素。如果氮的填充速率较高,并且藻类的生长速率比捕食者影响大,则快速增长的海藻可能克服捕食者的控制。

褐潮的发生和发展也是一种较普遍的生态现象,是一种极微小浮游藻类 (*Auracoccus anophagefferens*) 在气温较高的夏季和盐度升高的海域繁盛。通常发生在比较浅的、不成层的海湾河口。这种藻类的生长主要受氮限制,当由陆源或海底向上输入的营养物质充足时,即使光照很弱,这种生物也能生长良好,并且对不同形态的氮 (NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ 或脲) 均能吸收利用,且很少量的无机氮即能使其快速生长。褐潮的发生减少了海底光照强度,使海韭菜的生长受到限制,使许多寄生在海韭菜上和以海韭菜为食的底栖生物明显减少(海底双壳类动物对此反应较敏感)。同时,褐潮的持续发展还会影响浮游动物(尤其是原生动物和后生动物)及海底悬浮捕食者的生长,桡足类甲壳动物及双壳类甲壳动物都能大量捕食这种植物,促进自身的生长繁殖 (Bricelj et al., 1997)。

三、展 望

海洋沉积物中的氮的生物地球化学循环是一个复杂的作用过程。目前,对海洋沉积物中氮的研究主要集中在氮的早期成岩作用、氮的循环(包括矿化作用、硝化—反硝化作用)及沉积物—海水界面氮的通量研究上,建立了各种理论模型和分析手段,对氮的循环有了较系统的了解。但是,对于氮在海洋沉积物中的形态和分布、氮与其他营养元素循环的关系、重金属元素在氮循环中的作用的研究则很少,尤其是不同海区、不同粒度的沉积物中氮的具体形态的研究则更少。研究氮在沉积物中的形态与分布,对于了解氮在海洋沉积物中的形成和转化、氮的可利用性及埋藏程度、氮在生物链中的作用及与海洋生物活动的关系,从更深层次上对氮在海洋生态环境演变和海洋生物地球化学循环中的作用有了了解。但对不同类型的海洋生物对于氮循环的影响,其作用的具体机理和过程尚有待于进一步深入研究。

海洋是地球上资源蕴涵丰富而又未得到充分开发的最后区域,如何合理开发利用和保护是人类共同面临的重大课题,这就要求我们对海洋有充分的认识和了解,以便于保护和改善海洋生态环境。因此,研究海洋中的营养元素在其生态环境中的作用至关重要。

参 考 文 献

- 马红波、宋金明、吕晓霞、袁华茂, 2003. 渤海沉积物中氮的形态及其在循环中的作用, *地球化学*, 32(1): 48~54.
- 吕晓霞、宋金明, 2003. 南海海表层沉积物中不同形态氮的分布特征及其影响因素, *环境科学学报*(待刊).
- 宋金明, 2000. 海洋沉积物中的生物种群在生源物质循环中的功能, *海洋科学*, 24(4): 22~26.
- 沈国英等, 1990. *海洋生态学*(修订版), 厦门大学出版社, 141~144, 178~189.
- 陈建芳等, 1997. 南海北部时间系列沉降颗粒的有机地球化学特征及意义, *地球化学*, 26(6): 47~56.
- Andersen, F. O., et al., 1992. Regeneration of inorganic phosphorus and nitrogen from decomposition of seston in a freshwater sediment, *Hydrobiologia*, 228: 71~81.
- Breyman, V. M. T., et al., 1990. Magnesium adsorption and ion exchange in marine sediments: A multi-component model, *Göchim. Cosmchim. Acta*, 54: 3295~3313.
- Brice, M. V., et al., 1997. *Aureococcus anophagefferens*: Causes and ecological consequences of brown tides in U. S. mid-Atlantic coastal waters, *Limnol. Oceanogr.*, 42(5, part 2): 1023~1038.
- Conley, D. J., et al., 1995. Biogeochemistry of N, P and Si in Baltic Sea sediments: response to a simulated deposition of a spring diatom bloom, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 122: 265~276.
- Cowan, J. L. W., et al., 1996. Sediment-water oxygen and nutrient exchanges along the longitudinal axis of Chesapeake bay: Seasonal patterns, controlling factors and ecological significance, *Estuaries*, 19(3): 562~580.
- Emoksson, V., et al., 1987. Nitrification and dissimilatory ammonium production and their effects on nitrogen flux over the sediment-water interface in bioturbated coastal sediments, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 36: 181~189.
- Hansen, L. S., et al., 1991. Aerobic and anaerobic mineralization of organic material in marine sediment microcosms, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 75: 283~291.
- Jenkins, M. C., et al., 1984. The coupling of nitrification and denitrification in two estuarine sediments, *Limnol. Oceanogr.*, 29(3): 609~619.
- Jürgens K., et al., 1990. Incorporation and release of phosphorus by planktonic bacteria and phagotrophic flagellates, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 59: 271~284.
- Kemp, A. L. W., et al., 1972. Distribution and forms of nitrogen in a lake Ontario sediment core, *Limnol. and*

- Oceanogr.*, 17(6): 855 ~ 867.
- Kemp W. M., et al., 1990 Ammonium recycling versus denitrification in Chesapeake Bay sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 35: 1545 ~ 1563.
- Lohse L. F., et al., 1995, Sediment-water fluxes of inorganic nitrogen compounds along the transport route of organic matter in the North Sea. *Ophelia*, 41: 173 ~ 179.
- Li Xiaoxia, Song Jinming, 2002, Grain structure of nitrogen in the southern Yellow Sea surface sediments. *AMBIO* (待刊).
- Mackin, J. E., et al., 1984, Ammonium adsorption in marine sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 29(2): 250 ~ 364.
- Nixon, S. W., 1981, Remineralization and nutrient cycling in coastal marine ecosystems. In B. J. Neilson and L. E. Cronin, *Estuaries and nutrients. Humana*, 111 ~ 138.
- Pelegri, S. P., et al., 1995, Effect of bioturbation by *Nereis* sp., *Mya arenaria* and *Cerastoderma* sp. on nitrification and denitrification in estuarine sediments. *Ophelia*, 42: 289 ~ 299.
- Raaphorst, W. V., et al., 1990, Nutrient early diagenesis in the sandy sediments of the Dogger Bank area, North Sea: Pore water result. *Netherlands Journal of Sea Research*, 26(1): 25 ~ 52.
- Rysgaard, S., et al., 1991, Effects of salinity on NH_4^+ adsorption capacity, Nitrification and denitrification in Danish Estuarine sediments. *Estuaries*, 22(1): 21 ~ 30.
- Sayama M., et al., 1983, Relationship between burrowing activity of the polychaetous annelid, *Neanthes japonica* (Izuka) and nitrification-denitrification processes in the sediments. *J. exp. mar. Biol. Ecol.*, 72: 233 ~ 241.
- Schulz H. D., et al., 1994, Early diagenetic processes: fluxes and reaction rates in sediments of the South Atlantic. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(9): 2041 ~ 2060.
- Seitzinger, S., et al., 1991, The effect of salinity on ammonium sorption in aquatic sediments: Implications for benthic nutrient cycling. *Estuaries*, 14: 167 ~ 174.
- Seitzinger, S. P., 1993, Denitrification and nitrification rates in aquatic sediments. *Handbook of Methods in Aquatic Microbial Ecology*, 633 ~ 642.
- Sloth, N. P., et al., 1992, Nitrification in sediment cores measured with acetylene inhibition. *Limnol. Oceanogr.*, 37: 1108 ~ 1112.
- Soetaert, K., et al., 1996, A model of early diagenetic processes from the shelf to abyssal depths. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(6): 1019 ~ 1040.
- Stevenson, F. J., et al., 1970, Nitrogenous constituents of deep sea sediments. *Advances in Organic Geochemistry*, 237 ~ 264.
- Stockenberg, A., et al., 1997, Benthic denitrification in the gulf of Bothnia. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 45: 835 ~ 842.
- Tuominen, L., et al., 1999, Nutrient fluxes porewater profiles and denitrification in sediment influenced by algal sedimentation and bioturbation by *Monoporeia affinis*. *Estu. Coast. And Shelf Sci.*, 49: 83 ~ 97.
- Tupas, L., et al., 1991, Simultaneous uptake and regeneration of ammonium by mixed assemblages of heterotrophic marine bacteria. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 70: 273 ~ 282.
- Valiela I., et al., 1997, Macroalgal blooms in shallow estuaries: Controls and ecophysiological and ecosystem consequences. *Limnol. Oceanogr.*, 42(5, part 2): 1105 ~ 1118.

NITROGEN FORMS AND THEIR ECOLOGICAL IMPORTANCE IN MARINE SEDIMENTS^{*}

Lü Xiaoxia^{1, 2}, SONG Jinming¹

(¹MEES, Institute of Oceanology, The Chinese Academy of Sciences)

(²Graduate School of the Chinese Academy of Sciences)

Abstract

As the important resource and sink of biogenic element nitrogen, marine sediments have significant effect on nitrogen biogeochemical cycling. It is the key of this research to make clear nitrogen forms in sediments. Nitrogen biogeochemical cycling in marine sediments is a complex process. This research is focused on nitrogen early diagenesis, counter-eutrophication, nitrogen cycling (including mineralization, nitrification and denitrification), and nitrogen flux at the sediment-water interface. Various theory models and analysis methods have been built up. By now, systematic knowledge of nitrogen cycling has been obtained. Therefore, little was known about the distribution and forms of nitrogen, the relationship between nitrogen and other nutrients cycling, the effect of strong metals in nitrogen cycling, especially idiographic forms of nitrogen in different grain-size sediments in various sea areas. To research on the distribution and forms of nitrogen in sediments is the key for learning how nitrogen forms and transports in sediments, utilization and burying degree of nitrogen, the effect of nitrogen in the biological chain, and the relationship between nitrogen and marine biological activities. The effect of nitrogen on marine ecological evolvement and marine biogeochemical cycling must be deeply studied.

The ocean is the last region rich in resources that has not been completely exploited. How to exploit it properly is an important problem.

^{*} Contribution No. 4539 from the Institute of Oceanology, The Chinese Academy of Sciences.