

32-38

休伦湖 Saginaw 湾沉积物反硝化率的测定
及其时空特征杨龙元¹Wayne S. Gardner^{2*}

(1. 中国科学院南京地理与湖泊研究所, 南京 210008)

(2. NOAA/Great Lakes Environmental Laboratory, Ann Arbor, Michigan 48105, USA)

提 要 用 N_2 生成法测定了北美休伦湖 Saginaw 湾 1995 年夏季 7、8 月份沉积物反硝化率。Saginaw 湾内湾的沉积物反硝化率为 $16.0-39.6 \mu\text{molN}_2/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 外湾沉积反硝化率为 $22.7-26.1 \mu\text{molN}_2/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。比较了不同湖泊沉积物反硝化率数值大小, 指出休伦湖 Saginaw 湾水体现阶段的营养状况为贫—中营养水平, 内外湾沉积物反硝化率数值波动大小与 Saginaw 河及休伦湖的影响有关, N_2 : TIN 通量比值有不随采样时间的变化而变更等特性。在反硝化率测定过程中, 反硝化率与 O_2 消耗率之间有明显的正相关关系; 沉积物上覆水中 NH_4^+ 与 NO_3^- 之间通量值在变化趋势上有明显的负相关关系。

关键词 反硝化率, 沉积物, 休伦湖, N_2 生成法

分类号 P342

湖泊

在湖泊水体生态系统中, 在沉积物—水界面上进行的氮的反硝化作用是一个重要的氮汇而受到广泛关注^[1]。在厌氧条件下, 经反硝化细菌的作用, 有机物被高价含氮氧化物如 NO_3^- 等氧化而还原生成 N_2O 或 N_2 等气态物质进入大气库中, 离开水体生态系统。Seitzinger^[1]认为, 沉积物—水界面上的氮的反硝化作用可除去湖泊外源性氮输入负荷的 30%—50%。研究富营养化水体中沉积物—水界面上氮的硝化、反硝化作用的特点及时空变化特征, 对合理规划水域功能, 充分利用水体生态系统的自净能力, 降低营养元素污染负荷, 改善水质, 限制“水华”发生的范围及频率, 探索治理水体富营养化污染的新途径有一定的现实意义。

本文用 N_2 生成法测定了 1995 年夏季 7、8 月北美休伦湖 Saginaw 湾两个测点上沉积物样品的反硝化率, 分析比较了反硝化率的时空变化特征及测定过程中各组分间浓度变化趋势关系, 为湖泊沉积物—水界面营养元素动力学研究提供了实验资料。

1 实验及方法

1.1 采样点

休伦湖 Saginaw 湾总面积为 2772km^2 , 东深西浅, 平均深度 7.5m, 容积 24.54km^3 (图 1)。内、外湾面积大致相等, 内湾为 1554km^2 , 平均深度 5.1m, 容积 7.9km^3 ; 外湾面积为 1217km^2 。

- 中国科学院“中国生态系统研究网络(CERN)”项目和美国商业部大气海洋局(NOAA)大湖环境研究实验室共同资助。
- 收稿日期: 1996-10-24; 收到修改稿日期: 1998-01-16。杨龙元, 男, 1945年生, 副研究员。
- 现通讯处: University of Texas at Austin, Marine Science Institute, 750 Channelview Drive, Port Aransas, Texas 78373, USA

平均深度 13.7m, 容积 16.6km³. 考虑到 Saginaw 湾水环境特征, 选择了 2 个有代表性的观测点进行沉积物反硝化率观测研究. 1 号点位于 Saginaw 湾西北部近岸区, 根据美国大湖环境研究实验室 (Great Lakes Environmental Research Laboratory, 简称 GLERL) 的长期监测资料, 除个别测点外, 整个外湾水环境参数差别不大^[2]. 因此, 1 号点可代表与休伦湖相连接的外湾水体生态系统环境状况. 2 号点位于 Saginaw 湾西南部近岸区, 是 GLERL 进行 Saginaw 湾内湾生态环境研究中多年沿用的典型代表点. 该点的观测值可代表与 Saginaw 河相连接的内湾水体生态环境的平均状况.

每个采样点上同时平行采集表面未经扰动的沉积物样品三份, 送实验室恒温培养, 测定沉积反硝化率. 实验中使用的上覆水取自同一采样点的湖水, 过滤去除大颗粒物质后送实验室备用.

1.2 测定

小心倾出沉积物岩芯 ($\varnothing=76\text{mm}$) 上部的上覆水, 用重力法除去离表层约 100mm 以下的多余岩芯. 上部 100mm 以内的沉积物样品移入圆柱式培养瓶中^[3]. 放入“O”型密封圈, 盖上培养瓶盖. 用金属夹钳夹紧, 确保紧密不漏气. 称重, 记录重量. 打开培养瓶顶部阀门, 注满上覆水. 再次称重, 记录重量. 用注射器从培养瓶上部抽取 60mL 上覆水, 使培养瓶上部准确留出 60mL 气室. 由两次称得的重量值计算充填在沉积物岩芯样品顶部的上覆水体积. 经长注射器针头导入含 O₂ 20.00% 的高纯氮气净化上覆水和气室, 除去沉积物岩芯中被污染的 N₂. 净化操作结束后, 培养瓶及其内部的沉积物和上覆水样品送入恒温室, 在采样的温度条件下 (22.0℃) 培养 24—48h. 取培养瓶内气体 (0.5mL) 和上覆水 (6.0mL) 样品, 分别用 GC-8A 型气相色谱仪测定气体样品中 O₂ 和 N₂ 的浓度^[3], 用高效液相色谱仪 (HPLC) 测定水样中 NH₄⁺ 浓度^[4] 和 Auto Analyzer I 型连续流动分析仪测定 NO₃⁻ 的浓度^[5].

1.3 计算公式

1.3.1 气室中 N₂、O₂ 的生成或消耗通量

$$F = 91.02XV_g / (T_2 - T_1) \quad (1)$$

其中, F 为 N₂ 的生成或 O₂ 的消耗通量 [$\mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$]; X 为 N₂ 或 O₂ 在气室中的百分浓度值; V_g 为气室体积 (mL); T_2 为培养结束时间 (h); T_1 为培养开始时间 (h).

1.3.2 上覆水中 NH₄⁺ 和 NO₃⁻ 离子的交换通量

$$F = 0.22046(C_2 - C_1)V_w / (T_2 - T_1) \quad (2)$$

其中, F 为 NH₄⁺ 和 NO₃⁻ 离子的交换通量 [$\mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$]; C_2, C_1 为培养结束和开始时 NH₄⁺ 或 NO₃⁻ 的浓度 ($\mu\text{mol}/\text{L}$); V_w 为上覆水体积 (mL); 其余同 (1) 式.

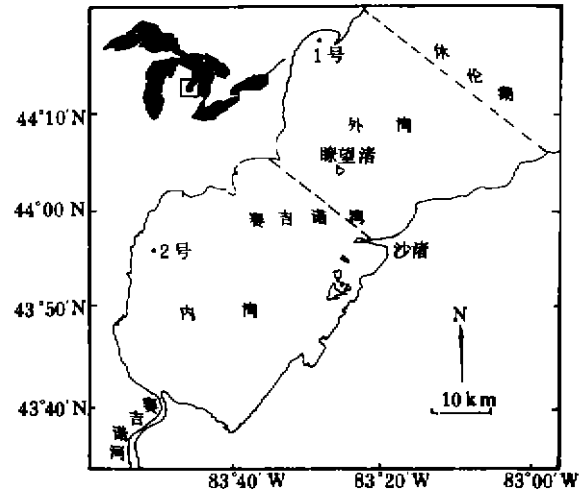


图 1 休伦湖 Saginaw 湾地形和采样点位置
Fig. 1 The topographical shape of Saginaw Bay, Lake Huron, and the location of sampling sites

1.4 测定结果

休伦湖 Saginaw 湾沉积物反硝化率以及相关化学组份的测定结果见表 1。

表 1 Saginaw 湾沉积物反硝化率以及相关化学组份的测定结果¹⁾

Tab. 1 The measured results of sediment denitrification rates and other relative chemical compounds in Saginaw Bay, Lake Huron

采样时间	测定组份	外湾(1号点)			外湾(2号点)		
		F($\mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$)	SE	n	F($\mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$)	SE	n
1995 年 7 月	N ₂	22.7	9.9	6	16.0	3.4	5
	O ₂	1069	105	7	752	22	5
	NH ₄ ⁺	17.3	14	7	-5.4	6.1	5
	NO ₃ ⁻	19.1	6.7	7	14.2	8.1	5
1995 年 8 月	N ₂	26.1	5.5	7	39.6	4.4	7
	O ₂	768	42	7	802	38	7
	NH ₄ ⁻	24.2	11	7	1.1	5.1	7
	NO ₃ ⁻	12.6	4.1	7	19.1	3.6	7

1) 3 个标状岩芯平行测定的平均值。

2 讨论

2.1 休伦湖和 Saginaw 河对沉积物反硝化作用的耦合影响

Saginaw 湾位于 Saginaw 河与休伦湖之间,是 Saginaw 河入湖必经通道(图 1)。Saginaw 河流域工业发达,人口众多,是 Saginaw 湾的主要污染源。Saginaw 河输入的水量占入 Saginaw 湾径流量的 70%;污染物占全湖湾污染负荷的 80%^[6]。由于 Saginaw 河与内湾直接相连,内湾水环境受 Saginaw 河影响较大;而外湾因与休伦湖相沟通,离 Saginaw 河相对较远,水体生态系统的各物理、化学、生物参数主要受水质较好的休伦湖控制。休伦湖和 Saginaw 河对 Saginaw 湾的这种耦合影响,在沉积物反硝化作用的变化规律上也有一定的反映。从表 1 可看出,1995 年夏季,外湾沉积物反硝化率变幅不大,相对较稳定。[22.7—26.1 $\mu\text{molN}_2/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$]。内湾则有较大波动,7 月份沉积物反硝化率平均值为 16.0 $\mu\text{molN}_2/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,而 8 月份则升高了 1.5 倍,达到 39.6 $\mu\text{molN}_2/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。7 月份,内、外湾 O₂ 的消耗率与反硝化率之比均为 47:1。而在 8 月份,外湾 O₂:N₂ 的比值降为 29:1,降低得相对较少;而内湾 O₂:N₂ 的比值降低为 20:1,降低得相对较多。Nielsen^[7]等指出,水环境中 DO、NO₃⁻OC、pH 值和温度等是影响反硝化反应速率的重要因素。因此,凡能改变水体中上述因子浓度梯度的环境因素均能影响沉积物—水界面上硝化及反硝化反应的强度。Saginaw 河受人类活动的影响,水环境参数随时间的变动较大,导致内湾湖泊沉积物反硝化率变化幅度较大;而休伦湖储水量大,水质相对稳定,在其控制影响下,外湾湖泊沉积物反硝化率变化范围相对较小。

2.2 Saginaw 湾水体的营养水平

水体中有机物多寡是影响沉积物反硝化率的重要因子^[7]。富营养化水平不同的水体,沉积物上层所含的有机物量是各不相同的。因此,沉积物反硝化率数值也有较大区别。研究表明,在贫营养和中营养湖泊中,沉积物反硝化率数值较小;而在富营养湖泊中,沉积物反硝化率数值较大。由表 2 可知,Saginaw 湾沉积物反硝化率与属于贫营养湖泊的 Michigan 湖和属于中营养的 Vechten 湖相接近;比富营养湖泊如 Frie 湖等的反硝化率数值低得多。依据沉积物反硝化

率测定数据分析, Saginaw 湾水体现阶段的营养水平应属于贫—中营养型。鉴于内湾水体中 TP、TN、NO₃⁻-N、NH₄⁺-N、Chl-a 等多年平均值均高于外湾^[2], 内湾的营养水平应高于外湾, 内湾为中营养型, 外湾为贫营养型。

按 Saginaw 湾水域面积为 2772km² 计算, 1995 年夏季 6—9 月内, 通过沉积物—水界面发生的反硝化反应, 可排放 (3.6—9.0) × 10⁹gN₂ 进入大气层中。Saginaw 湾水体叶绿素 a 的浓度最高值为 16.0μg/L。若有机物分子式按 (CHO)₁₀₆(NH₃)₁₆H₃PO₄ 计算, 此数值约为该湾水体中叶绿素 a 所含有有机氮总量 3.1 × 10⁷g 的 100—300 倍。数据表明, 在夏季高温期, 沉积物—水界面上发生的硝化—反硝化作用对水体生态系统氮平衡和氮循环的影响不容忽视。在富营养化污染水体中, 由于湖泊沉积物—水界面间持续进行的硝化—反硝化作用除去了水体中很大一部分氮负荷, 延缓了水体的富营养化进程, 从而有利于水体生态系统向良性方面发展。

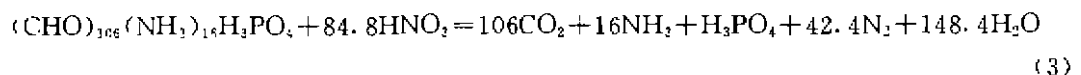
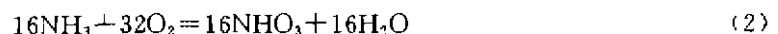
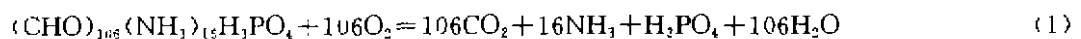
表 2 营养水平不同的湖泊沉积物反硝化率数值比较^[9]

Tab. 2 The comparing values of sediment denitrification rates for lakes of different nutrient levels

	湖泊名称	反硝化率(F)[μmolN ₂ /(m ² ·h)]	测定方法
贫—中营养型	Michigan	12—51	N ₂ 生成法
	Hampen, Denmark	5—50	乙炔抑制法
中营养型	Okeechobee	2—25	乙炔抑制法
	Vechten	11—55	NO ₃ ⁻ 浓度法
富营养型	Erie	20—292	N-乙酰水杨酸法
	OWC Estuary	40—428	乙炔生成法
Saginaw 湾	内湾	16.0—39.6	N ₂ 生成法
	外湾	22.7—26.1	N ₂ 生成法

2.3 测定过程中培养瓶内相关化学组份的变化趋势

Christensen^[10]和 Vanderborcht^[14]等研究了沉积物内硝化—反硝化反应的垂向分层机制。指出硝化反应是富氧反应, 反硝化反应是贫氧反应; 硝化反应只发生在沉积物顶部厚度仅几厘米的薄层内, 而反硝化反应在紧接着富氧层下面的贫氧层中进行。在恒温培养期间, 培养瓶中由气室—上覆水—沉积物构成的“微环境”(microcosm)系统内, 在细菌的参与下, 沉积物表层自上而下发生硝化—反硝化耦合反应, 反应式为^[1]:



反应(1)和反应(2)严格地在富氧层内进行; 而反应(3)严格地在贫氧层内进行。除有机物 (CHO)₁₀₆(NH₃)₁₆H₃PO₄ 外, O₂、N₂、NO₃⁻、NH₄⁺ 和 PO₄³⁺ 均是硝化—反硝化耦合反应的相关组分。由于用 N₂ 生成法测定沉积物反硝化率是在一个与外界基本隔离的“微环境”系统内进行的, 经过一段较长时间的恒温培养, 系统内各种化学组份趋于平衡态。因此, 反应物与生成物之间应该存在某种联系。Rysgaard 等^[12]指出, 改变上覆水柱中 DO 的浓度, 会影响 O₂ 穿透进入沉积物上层内的深度, 因而影响反硝化反应的强度; Andersen^[13]曾报道了 6 个湖泊水体中反硝化率与 NO₃⁻ 浓度间的正比关系。Niels^[14]等则用¹⁵N 同位素示踪法证明, 由上覆水柱中

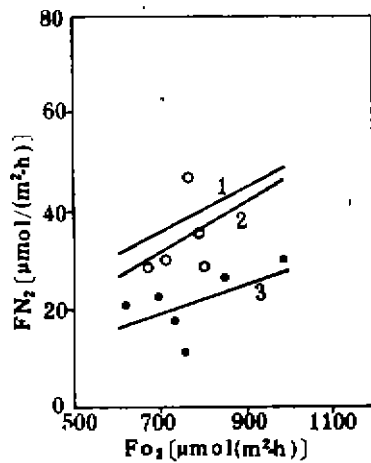


图2 气室内反硝化率与 O_2 消耗率之间的变化趋势

- 1) 2号点, 1995年8月;
- 2) 2号点, 1995年7月;
- 3) 1号点, 1995年8月.

Fig. 2 Change in denitrification rates and O_2 consumption rates in the gas cell

- 1) Site 2, August of 1995;
- 2) Site 2, July of 1995;
- 3) Site 1, August of 1995.

含量、颗粒度、pH值和细菌种群结构等参数是不同的。因而在测定过程产生的 N_2 、 NH_4^+ 和 NO_3^- 浓度比例也各不相同。使得 R 值呈现出较显著的空间差异。从前述“微环境”系统内发生的硝化—反硝化耦合反应式也能得到合理的解释。

表3 1995年夏季Saginaw湾沉积物反硝化率与TIN的比值

Tab. 3 The ratio value of sediment denitrification rates and TIN at Saginaw Bay, Lake Huron, in the summer of 1995

测定时间	外湾 (1号点)			外湾 (2号点)		
	N_2 [$\mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$]	TIN [$\mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$]	N_2 : TIN (%)	N_2 [$\mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$]	TIN [$\mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$]	N_2 : TIN (%)
7月	22.7	59.1	38.4	16.0	25.6	62.5
8月	26.1	62.9	41.5	39.6	59.8	66.2

营养水平较高的内湾中,受Saginaw河携带的污染物的影响,沉积物岩芯内有机碎屑丰富,培养中产生的 N_2 较多,使 R 值升高;而在贫营养的外湾深水湖泊水体中,受水质较好的休伦湖的影响,沉积物岩芯内有机碎屑相对缺乏,培养过程中硝化—反硝化耦合反应强度变弱。

NO_3^- 引起的反硝化率几乎是正比于水柱中 NO_3^- 浓度的。从图2可见,虽然两者间相关系数不高(0.40—0.65),但是,沉积物反硝化率与气室中 O_2 消耗率呈正比的趋势很明显。这是因为在培养过程中,气室内的 O_2 气经上覆水穿透进入沉积物上部愈多,依据反应(1)和(2),沉积物上部由硝化作用生成的 NO_3^- 离子浓度愈高,由 NO_3^- 离子扩散进入贫氧层中引起的反硝化反应(3)的强度也愈大,能产生较多的 N_2 进入气室中,反硝化率也便愈高。从图3可见,随培养时间的增加,上覆水中 NH_4^+ 浓度不断降低, NO_3^- 浓度却不断增高,培养时间大于320h后, NH_4^+ 的通量由正变为负,而 NO_3^- 的通量由负变正, NH_4^+ 和 NO_3^- 浓度间呈现较好的反比关系,相关系数分别为-0.8266和-0.7133。实验表明,水体中沉积物—水界面的硝化—反硝化作用的大小与DO、 NH_4^+ 和 NO_3^- 等离子浓度密切相关。

2.4 N_2 : TIN 通量比值

由表3可看出,无论是外湾还是内湾,均有 $R(N_2$: TIN)值随时间变动较小。内湾, R 保持在62.5%—66.2%之间;外湾,保持在38.4%—41.5%之间。外湾比内湾的 R 值低,约为内湾的60%。这一现象也许与沉积物岩芯的组成和特性相关。在同一采样点,沉积物岩芯的组成基本相同,随采样时间的变化不大,因而不同月份测定所得的 R 值基本恒定;但是在不同采样点,由于水体理化、生物环境参数的差异,沉积物岩芯中有机物

释放出的 N_2 较少,因而 R 值相对较低。

3 结论

(1) 1995 年夏季,休伦湖 Saginaw 湾沉积物岩芯的反硝化率波动在 $16-40 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 之间,外湾沉积物反硝化率变化幅度不大,相对较稳定;内湾则有较大波动,反映了休伦湖和 Saginaw 河对沉积物-水界面反硝化作用的耦合影响。

(2) 比较了营养水平不同的湖泊沉积物反硝化率数值,指出 Saginaw 湾水体现阶段的营养水平属于贫-中营养型,外湾为贫营养型,内湾为中营养型。

(3) 分析了用 N_2 生成法测定沉积物反硝化率过程中培养瓶内相关化学组份的变化趋势,指出反硝化率与 O_2 消耗率之间有正相关关系,上覆水中 NH_4^+ 离子浓度与 NO_3^- 离子浓度之间有负相关关系,每个采样点上测定的沉积物反硝化率与总无机氮的比值 R 有不随采样时间变动的特性。

致谢 美国大湖环境研究实验室的 Cotner J., Fanslow D. 和 Johengen T. 等先生帮助采集沉积物岩芯样品,Johnson J. R. 与 Johengen T. H. 先生,Cavalatto J. F. 女士在实验中给予热情的指导和帮助,协助测定 NH_4^+ 和 NO_3^- 等浓度,在此一并致谢。

参 考 文 献

- 1 Seitzinger S. *et al.* Denitrification and N_2O production in near-shore marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, **44**, 1853-1860
- 2 Gardner W S. *et al.* Effects of the zebra mussel (*Dreissena Polymorpha*) on Community nitrogen dynamics in Saginaw Bay, Lake Huron. *J Great Lakes Res.* 1995, **21**:529-544
- 3 Gardner W S. *et al.* Nitrogen mineralization and denitrification in Lake Michigan sediments. *Limnol Oceanogr.* 1987, **32**: 1226-1238
- 4 Gardner W S. High-performance liquid chromatographic method to determine ammonium ion and primary amines in seawater. *Anal Chem.* 1991, **63**:537-540
- 5 APHA. Standard methods for the examination of water and waste water. 17th edition. American Public Health Association, Washington D C. 1990
- 6 Canale R P and J Squire. A model for total phosphorus in Saginaw Bay, Lake Huron. *J Great Lakes Res.* 1976, **2**:364-373
- 7 Nielsen L P. *et al.* Denitrification and photosynthesis in stream sediment studied with microsensor and wholecore techniques. *Limnol Oceanogr.* 1990, **35**:1135-1144
- 8 Seitzinger S. *et al.* Denitrification in aquatic sediments. In: Revsbech N P ed. Denitrification in soil and sediment. New York, Plenum Press. 1990, 301-322

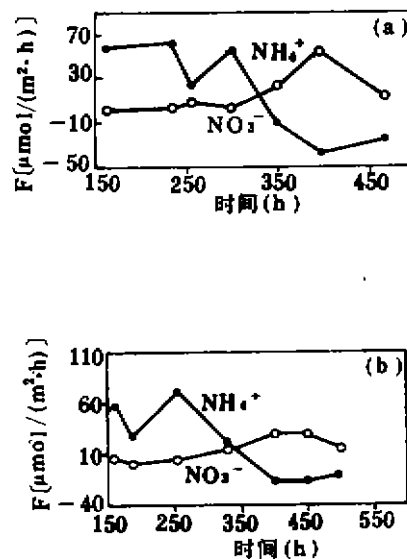


图 3 1 号点沉积物反硝化率测定过程中 NH_4^+ 和 NO_3^- 之间反比关系曲线
a) 1995 年 7 月, $r = -0.8266$;
b) 1995 年 8 月, $r = -0.7133$

Fig. 3 The negative correlation curves between NH_4^+ and NO_3^- in the incubation timecourse at site 1
a) July of 1995, $r = -0.8266$;
b) August of 1995, $r = -0.7133$

- 9 Tomyszek J A, Gardner W S, T H Johengen. Denitrification in sediments of a Lake Erie coastal wetland (Old Woman Creek, Huron, Ohio, USA). *J Great Lakes Res.* 1997, **23**(4):403-415
- 10 Christensen P B, *et al.* Microzonation of denitrification activity in stream sediments as studied with a combined oxygen and nitrous oxide microsensors. *Appl Environ Microbiol.* 1989, **55**:1234-1241
- 11 Vanderhorcht J and G Billen. Vertical distribution of nitrate concentration in interstitial water of marine sediments with nitrification and denitrification. *Limnol Oceanogr.* 1977, **20**:935-961
- 12 Rysgaard S, *et al.* Oxygen regulation of nitrification and denitrification in sediments. *Limnol Oceanogr.* 1994, **39**:1613-1652
- 13 Andersen J M. Rates of denitrification of undisturbed sediment from six lakes as a function of nitrate concentration, oxygen and temperature. *Arch Hydrobiol.* 1977, **80**:147
- 14 Nils R P, *et al.* Diurnal variation of denitrification and nitrification in sediments colonized by benthic macrophytes. *Limnol Oceanogr.* 1994, **39**:573-579

The Sediment Denitrification Rates Measurement and Their Spatial and Temporal Character Analysis in Saginaw Bay, Lake Huron

Yang Longyuan¹ Wayne S. Gardner^{2*}

¹ Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008;

² National Oceanic and Atmospheric Administration, Great Lakes Environmental Research Laboratory, Michigan 48105, USA

Abstract

The denitrification rates (DR) of sediment in Saginaw Bay, Lake Huron, have been measured with N₂ production method. Triplicate samples of sediment core were collected at two GLERL long-term monitoring sites of the Bay in July and August of 1995. The DR is 16.0 - 39.6 and 22.7 - 26.1 micromol N₂/(m² · h) in the Inner and Outer regions of Saginaw Bay, respectively. The spatial and temporal characters of DR in Saginaw Bay was studied also in this paper. The DR was influenced by the interaction between the Saginaw River as a main pollution source and Lake Huron as a reservoir of high quality water. According to the measured DR, it has been evaluated that the nutrient condition of Saginaw Bay is oligotrophic/mesotrophic level in the present period. The molar ratios of N₂ : TIN were kept constant at both sampling sites and not seriously changed with sampling time. The DR was positively correlated to O₂ consumption rates in the headspace of timecourse. Additionally, a negative correlation between NH₄⁺ and NO₃⁻ concentrations in the overlying water was found.

Key Words Denitrification rate, sediment, N₂ production method, Lake Huron

* Present Add: The University of Texas at Austin, Marine Science Institute, 750 Channelview Drive, Port Aransas, Texas 78373, USA.