

低氧环境对沉积物中生源要素生物地球化学循环的影响

Impact of hypoxia on biogeochemical cycling of biogenic elements in sediment

杨波, 王保栋, 韦钦胜, 孙霞

(国家海洋局 第一海洋研究所, 山东 青岛 266061)

中图分类号: P734.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2012)05-0124-06

目前, 低氧现象已经成为一个全球性的海洋环境问题, 而且有逐步恶化的趋势, 据报道, 世界范围内的低氧区已经由 20 世纪 50 年代以前的 20 多个增长到现在的 400 多个^[1]。尤其是在近海海域, 由于人为活动的影响, 造成了非常严重的富营养化问题, 而由此所引起的低氧现象也日益严重, 并已成为海洋学家广泛关注的热点问题。研究发现, 近海海域中的溶解氧含量正以 $(-0.35 \pm 0.12) \mu\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{a})$ 的速度下降^[2], 同时, 近海海域低氧现象的发生频率、范围和持续时间还呈现出上升趋势^[1]。对我国长江口外低氧区的研究也表明, 其作为长江口外一个重要的生态环境问题, 亦在逐渐恶化^[3-4]。

低氧现象对海洋环境具有重要影响。低氧发生后, 生态系统将由有氧环境变为低氧甚至无氧环境, 促使水体和沉积物理化性质发生改变, 从而显著影响氧化还原环境敏感元素的生物地球化学循环模式, 进而改变沉积物和水体中氮、磷等营养盐的存在形式和分布状态, 并导致有机碳在沉积物中的降解行为发生变化。而这一过程又会对整个生态系统产生一定的反馈作用, 加剧或者减缓低氧的产生^[5]。研究海洋低氧环境沉积物中生源要素的生物地球化学循环过程, 对于揭示低氧的潜在长期影响具有重要作用。本文较为系统地总结了前人关于低氧环境沉积物中生源要素(C、N、P)生物地球化学循环的研究成果, 并在此基础上对相关科学问题以及今后研究的重点进行探讨。

1 低氧对底质环境理化性质的影响

通常情况下, 有机物在沉降过程中, 首先被溶解氧氧化分解, 进行有氧呼吸, 随着深度的增加, 溶

解氧含量逐渐降低, 有机物就会在厌氧生物的作用下进行厌氧分解, 该过程所涉及的氧化剂主要有硝酸盐、铁、锰以及硫酸盐等, 其氧化顺序主要是由各离子的热力学和动力学性质以及所处的环境(生物扰动、涡流等)所决定^[6]。最后, 当所有的氧化剂消耗完毕时, 有机物开始进行厌氧发酵, 并产生二氧化碳和甲烷。各种氧化剂氧化分解有机物质后生成多种还原性物质(氨, 二价铁和锰, 硫化氢以及甲烷等), 在一定条件下, 这些还原性物质又可重新被水体混合所带来的溶解氧(或者由其他方式获得补充)氧化变成氧化剂, 从而完成整个循环过程^[7]。这样在有氧水体中氧化剂/还原剂形成一个缓冲体系, 维持生态系统的平衡, 使得有机物源源不断地被分解。据估算, 海洋沉积物中超过 75%的溶解氧用来氧化还原物质, 只有不到 25%的溶解氧才是用于有氧呼吸^[8]。

可见, 在氧气能够获得及时补充的情况下, 底质环境中的氧化还原过程是一个良性循环, 有利于维持系统的稳定和平衡。但是低氧的产生会打破这个平衡, 由于有机物不断分解, 氧化剂不断被消耗, 还原性物质逐步积累, 而溶解氧补充量又远远小于消耗量, 使得生态环境由氧化性变为弱氧化性、甚至是无氧状态的还原性。此时, 沉积物中的铁和锰由深层不断扩散到表层然后被还原, 形成易于溶解的组分, 在低氧环境下又不能氧化, 从而源源不断地释放到水体中^[9]。例如在长江口外低氧区表层沉积物中就发现了强烈的 Fe、Mn 还原现象^[4]。由于热力学

收稿日期: 2011-09-10; 修回日期: 2011-12-01

基金项目: 国家 973 计划项目(2010CB429004)

作者简介: 杨波(1985-), 男, 河北保定人, 硕士研究生, 研究方向为生
源要素海洋生物地球化学, E-mail: yangbo@fio.org.cn; 王保栋, 通信作者,
研究方向为生源要素海洋生物地球化学, E-mail: wangbd@fio.org.cn

的缘故, 锰氧化物比铁氧化物易于被还原, 动力学的限制又使还原性的锰比还原性的铁更难被氧化^[6], 因此锰更易由沉积物进入水体中。研究发现长江口外低氧区 Mn ($35.7\sim 439.5 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$) 的沉积物-水界面通量远远高于 Fe 的 ($3\sim 10.5 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$)^[4]。当锰、铁氧化剂消耗完毕时, 硫酸根就充当有机物的氧化剂, 且由于硫酸根是海水中的常量元素, 在这种情况下沉积物中会积累大量硫离子, 因而在低氧区的水体中会存在大量硫化氢。低氧产生的硫离子会与铁形成不溶性的铁硫化物, 会进一步降低了铁的循环利用效率。

总之, 低氧打破了生态系统的理化平衡, 生态系统的功能发生突变, 改变了生源要素的分布特征和迁移变化规律, 从而使生源要素表现出与有氧环境下完全不同的循环特点。

2 低氧环境对沉积物中磷循环的影响

磷是维持海洋生物生命活动的重要生源要素之一, 它的含量和分布直接影响着海区初级生产力及浮游植物的种类、数量和分布。海洋沉积物是海洋水体中磷的重要源和汇。Conley 等^[10]研究发现在波罗的海沉积物释放的 DIP 是外部输入的 10 倍。但是低氧的出现, 改变了海洋沉积物和水体理化性质, 从而磷的分布和迁移规律也随之改变, 造成沉积物在磷的源和汇的角色之中发生转换, 最终给生态系统带来巨大的反馈效应。

根据 SEDEX 方法, 沉积物中的磷经提取后主要分为弱吸附态、铁结合态、自生磷灰石及钙结合态、碎屑态、有机态以及硅酸盐碎屑态等 6 种地球化学赋存形态^[11]。低氧环境下不同形态磷呈现出与有氧环境不同的分布变化特点。低氧环境下沉积物中铁磷呈现出表层富集、深层迅速降低几近于零的分布趋势。低氧导致系统由氧化性变为弱氧化性或还原性后, 易于发生 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 化学反应, 破坏铁磷的稳定性从而分解释放出磷酸盐, 另外低氧环境下产生的硫化物会与生成的 Fe^{2+} 形成难溶化合物, 阻碍了铁磷的形成^[12], 导致沉积物中铁磷含量随深度增加而不断降低。有氧环境中有机物可以利用各种氧化剂进行多种矿化作用, 但是低氧环境中有机物只能利用硫酸盐因此矿化效率降低, 大量有机物沉降到沉积物上, 导致沉积物中有机磷含量增高, 尤其是对于近岸海域, 有机磷变为沉积物中主要埋藏形式,

占到活性磷的 60%~80%^[13], 达到总磷的 12%~44%^[14]。低氧对钙磷影响的研究较少, 不过低氧环境中有机物矿化效率低且低氧不利于铁磷和有机磷向钙磷的转变, 因此低氧抑制沉积物中的钙磷的生成。低氧对碎屑态和硅酸盐碎屑态磷则几乎没有影响。低氧对于沉积物中各形态磷的影响程度为: 铁磷 > 有机磷 > 钙磷。

低氧改变了沉积物中各形态磷的分布, 进而也影响到沉积物上覆水中磷酸盐的含量, 使得沉积物对海洋水体中磷由汇变为源, 具体来说就是低氧促进铁磷和有机磷的分解从而释放出磷酸盐增加水体中 DIP 含量。低氧环境下氧化还原条件的变化导致铁磷迅速分解释放出磷酸盐, 因此沉积物间隙水中磷酸盐和铁含量之间具有正相关关系^[15]。低氧环境下大量有机磷沉降到沉积物上, 由于没有氧化物的抑制, 有机磷被微生物降解的速率加快, 同时硫化物的形成也有助于有机物质中磷的再生, 因此导致有机物质中 C/P 远大于 Redfield 比值, 有机磷含量丰富的沉积物上覆水中具有高含量的磷酸盐。由上文可知低氧可使沉积物中铁磷迅速分解且抑制其生成, 因此在相对短时期内铁磷是磷酸盐的主要释放源。而有机磷与铁磷反应机理不同, 其分解是一个缓慢过程, 研究发现在波罗的海低氧区沉积物中有机磷和生物磷组分的半降解时间 ($T_{1/2}$) 为 3~16 年^[16]。因此对于那些长期遭受低氧或者无氧影响的海域, 有机磷对于沉积物上覆水磷酸盐的贡献则更为重要。

低氧环境促进沉积物中铁磷和有机磷的分解释放出磷酸盐, 其释放速率是有氧状态的 10 倍左右^[17], 因此导致了低氧区上覆水中磷酸盐的含量与溶解氧含量之间有密切关系(图 1)。Conley 等^[10]总结波罗的海多年监测资料发现沉积物释放的 DIP 通量与水体

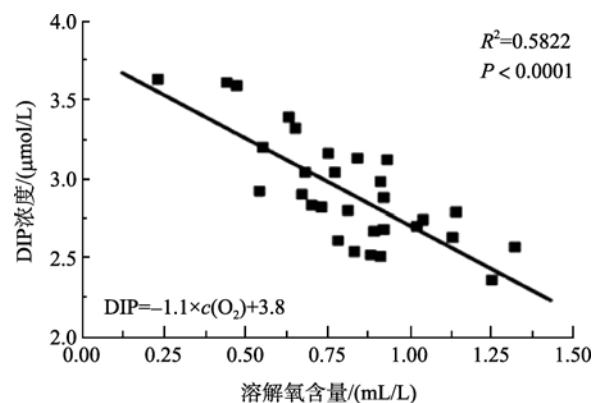


图 1 低氧区上覆水中 DIP 浓度与溶解氧含量之间的关系^[10]

底部低氧面积之间存在负相关关系,而与总磷含量则没有明显的相关性。当低氧面积增大时 DIP 通量增大,当低氧面积减小时,DIP 通量也减小。

低氧造成生态系统的突变,改变了沉积物及水体的氧化还原环境,从而影响沉积物中各形态磷的分布和变化,降低铁磷含量,增加有机磷含量,抑制了钙磷的形成,同时促进铁磷和有机磷分解释放磷酸盐,提高了生态系统的初级生产力。短时间内铁磷是磷酸盐的主要释放源,但是长时间尺度内有机磷的贡献则更加重要和显著。不过当前关于沉积物中磷在低氧环境中的分布变化规律的研究多以室内培养实验为主,与现场环境具有显著差异,而现场调查资料又相对匮乏,并且低氧抑制钙磷形成和促进有机磷分解释放磷酸盐的机理还不清楚,导致人们在估算沉积物中磷酸盐释放通量的时候与实际情况具有很大出入,需要进一步的研究和探讨。

3 低氧环境对沉积物中氮循环的影响

低氧不仅改变磷的分布变化规律,而且对无机氮的分布与转化也具有显著影响。低氧条件下由于溶解氧含量降低,有机物分解生成的氨大部分不能被氧化为硝酸根,即硝化作用的效率会降低,同时在低氧环境中硝酸根又会发生异化反应生成氨(即 DNRA)^[18],双重作用导致环境中氨含量增加,硝酸根含量降低。在长江口外低氧区沉积物间隙水中, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 是 DIN 的主要存在方式,约占 99%^[4]。在有氧环境下沉积物向上覆水释放硝酸根,低氧环境下水体中的硝酸根沉降到沉积物上,而且在低氧水体中硝酸根含量越高,硝酸根沉降率就越大^[7]。这种沉积物对硝酸根在源与汇角色之间的转变,充分说明环境中溶解氧含量的稍微变化就会导致生态系统功能的重大改变。

低氧环境下氧化还原环境的变化,为厌氧微生物创造了绝佳的生存条件,它们可以利用各种氧化剂和还原剂将海洋中的无机氮经过一系列反应最终转化为氮气排放到大气中,从而维持了生态系统的平衡。厌氧微生物将无机氮转化生成氮气的途径有 2 个:即脱氮作用和厌氧氨氧化作用。其中脱氮作用主要是厌氧微生物利用还原剂将硝酸根通过一系列的中间产物最终转化为氮气的过程(图 2)。进行脱氮作用的微生物分为异养和自养两种。异养脱氮作用的效率依赖于溶解氧浓度的变化,随着溶解氧浓度的

降低脱氮速率先是迅速增大到最高值然后缓慢降低,是一个非线性变化。原因可能有 2 个方面:一是低氧条件下硝酸根浓度随着深度增加而降低,使得脱氮作用效率降低;二是在低氧区的底部产生硫化物的可能性增大,也可能抑制异养脱氮作用^[19]。自养脱氮作用是最新发现的一种脱氮作用,主要是厌氧微生物利用硫化物还原硝酸根生成氮气产生能量来合成有机物,它能在很低的溶解氧浓度下甚至无氧环境中进行,且随着硫化物浓度的增大脱氮速率也增大^[20]。

厌氧氨氧化过程是厌氧微生物利用亚硝酸根和氨生成氮气的自养过程($\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$)。Thamdrup^[21]于 2002 年第一次报道在海洋沉积物中发现该作用。现在借助于氮同位素标记物培养实验,在越来越多的生态系统中发现了厌氧氨氧化作用(例如温带和北极陆架区沉积物、近岸和大洋水域、河口和淡水系统等)。在海洋沉积物中估计有 80%的氮气来源于厌氧氨氧化作用,其余则是脱氮作用的贡献^[22]。厌氧氨氧化作用主要发生在深水海域,随着深度的增加氮气的生成速率也增大^[23]。这些海域活性有机碳含量少,溶解氧含量极低(甚至无氧),产生硫化物的可能性很大,利于厌氧氨氧化作用的进行^[24]。溶解氧浓度对厌氧氨氧化作用具有重要影响,以前研究认为它是严格厌氧的(溶解氧浓度小于 $1 \mu\text{mol/L}$),但是最近在黑海的研究发现^[25],当溶解氧浓度分别为 3.5 和 $8.0 \mu\text{mol/L}$ 时,厌氧氨氧化生成氮气的速率分别为无氧条件下的 70%和 50%,这说明虽然溶解氧含量增高会对该微生物活性产生影响,但是其在低氧条件下还能够保持足够的活性。由此可以看到厌氧氨氧化作用并不一定需要完全的厌氧条件,除了深水海域,我们有理由相信厌氧氨氧化作用可能会在更加广阔的低氧海域尤其是近岸海域存在,在氮循环过程中可能扮演更加重要的角色。

在厌氧氨氧化作用被发现之前,脱氮作用一直被人们认为是生态系统中产生氮气的唯一途径。但是随着越来越多的海洋生态系统、特别是远海和大洋中发现厌氧氨氧化作用,使人们以为厌氧氨氧化作用似乎是海洋环境中氮气生成的主要途径。但是同样为低氧区,在智利秘鲁外海域的低氧区只发现有厌氧氨氧化作用的存在^[26],而在阿拉伯海脱氮作用则仍然是生成氮气的主要途径^[24]。此外,Hannig^[20]还在波罗的海发现了由脱氮作用向厌氧氨氧化作用

的转变过程,表明即使在同一个低氧区,当环境条件发生变化时无机氮转化为氮气的途径也会随之改变。这一切均表明我们对脱氮作用和厌氧氨氧化作用了解还有待深入,他们在生态系统中各自的地位和贡献需要更加详细的研究才能确定。

低氧环境中理化性质的变化以及脱氮作用和厌氧氨氧化作用,其最终导致海洋中无机氮转化为氮气,降低了无机氮的含量。研究发现在波罗的海中 DIN 含量与低氧水体体积存在负相关关系(图 3)。因此低氧区相当于“转化器”的作用(图 2),把海洋的无机氮转化为氮气,对维持生态系统的平衡显得至关重要,尤其是对一些富营养化严重的海域,其往往也是受低氧影响最大的海域。脱氮作用和厌氧氨氧化作用的发现已经两次改变了我们对于氮循环的认识,我们相信在低氧这么极端的环境下或许还有更加新奇的事物等着我们去发现。不过由于低氧环境中氮的转化途径多种多样,而且相互联系,而且我们认识有限,使得我们定量化研究时困难重重,不能准确计算每年海洋将多少无机氮转化为氮气,因此评估低氧对生态系统中氮的影响总是与实际有很大出入。

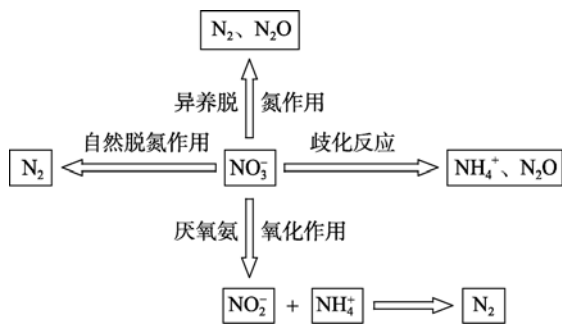


图 2 低氧环境中氮的转化

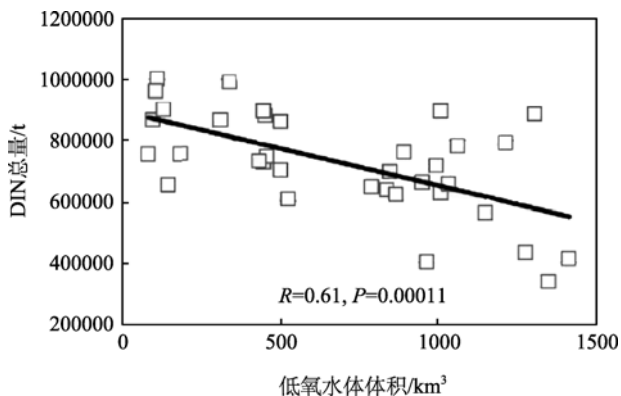


图 3 DIN 与低氧水体体积的关系^[27]

4 低氧环境对沉积物中温室气体循环的影响

全球变暖会加剧海水层化现象,为底层低氧的出现提供更为有利的外在动力条件,并使得低氧现象更为严重,而海洋低氧环境又会促使更多温室气体的产生,其向大气中的释放则会进一步加剧全球变暖,最终形成恶性循环。 CH_4 和 N_2O 是大气中除 CO_2 外的 2 种主要温室气体,能强力吸收由地球表面反射的红外线,其效率分别是 CO_2 的 300 倍和 25 倍^[28]。海洋是大气 CH_4 的净源,它对大气 CH_4 的贡献可达 1%~4%^[29]。海洋亦被认为是大气中 N_2O 的重要来源,占自然环境 N_2O 释放总量的 1/3 以上^[30]。海洋环境中 CH_4 和 N_2O 的产生和释放受溶解氧浓度的影响很大,所以研究低氧环境沉积物中 CH_4 和 N_2O 的循环特征对全球变暖问题有重要意义。

低氧环境有利于 CH_4 的产生和积累,这里主要有两个原因:首先生态系统发生低氧以后,有机物只能被硝酸盐、铁、锰以及硫酸盐氧化进行厌氧分解,生成各种还原性物质,低氧的持续进行造成还原性物质越积越多,而氧化剂则越来越少,其最终结果就是大量有机物不能被氧化分解,从而不断地沉降到沉积物上,进行厌氧发酵生成大量的 CH_4 ,有机物的含量决定着 CH_4 的产量;其次在正常情况下沉积物产生的 CH_4 在向上释放过程中不断被硝酸盐、铁、锰以及硫酸盐氧化,因此虽然每年海洋产生的 CH_4 达到 85~300 Tg,但是超过 90% 的 CH_4 会发生无氧氧化反应被消耗掉^[31]。但是低氧的出现改变了氧化还原环境,氧化剂含量越来越低,还原性物质越积越多,导致沉积物释放的 CH_4 大部分不能被氧化。因此上述两个原因使低氧区产生和释放大量的 CH_4 ,造成严重的温室效应。

低氧环境下沉积物产生的 CH_4 大量富集在底部低氧水体中,能够达到很高的浓度。例如在墨西哥湾死亡区 CH_4 浓度达到数百纳摩尔,而在黑海底部 CH_4 浓度更是达到几十微摩尔^[32]。这些积累在底部低氧水体中的大量 CH_4 气体通过气体迸发、水平对流或者垂直混合进入大气。长江口外低氧区在秋季由于水体垂直混合可释放出夏季积累在水体底部的 CH_4 ,并使得 CH_4 含量呈现出夏季最高秋季最低的季节变化特点。低氧区沉积物释放的 CH_4 量是大气中 CH_4 的一个重要的来源。在长江口低氧区沉积物释放到大气 CH_4 含量为 $25 \times 10^6 \text{ mol/a}$,占长江输入河口和

临近海域 CH_4 量($70.6 \times 10^6 \text{ mol/a}$)的 1/3 多^[33]。

低氧区是大气中 N_2O 的重要来源。溶解氧浓度与 N_2O 在海洋中的分布呈负相关关系^[34], 表明低氧环境有利于 N_2O 积累。随着溶解氧浓度降低, N_2O 的含量增加, 不过当溶解氧浓度低于 0.7 mg/L 时, N_2O 的浓度不再增大而是降低^[35], 表明低氧情况下 N_2O 对溶解氧浓度变化非常敏感, 其产生和消耗完全取决于溶解氧浓度的高低。 N_2O 在海水中通过硝化作用和脱氮作用生成, 最新研究发现 DNRA 也能产生 N_2O , 但是不同的低氧环境产生 N_2O 的途径不同, 到现在为止 N_2O 的产生机制还没有一个明确的定论。

5 结论与展望

低氧改变沉积物和水体的理化性质, 使生态系统发生突变, 由氧化环境变为还原环境, 从而改变了生源要素的分布和变化规律。低氧环境下沉积物中铁磷含量降低, 有机磷含量增高, 抑制钙磷的形成, 低氧促进沉积物中铁磷和有机磷分解释放出磷酸盐, 增加了初级生产力。低氧改变了无机氮的分布变化, 通过脱氮作用和厌氧氨氧化作用将无机氮转化为氮气使其从生态系统除去, 降低了富营养化程度。低氧环境有利于 CH_4 和 N_2O 的产生和积累, 其分布变化完全取决于溶解氧浓度的变化, 低氧区是大气温室气体的重要来源。

虽然人们对低氧环境中生源要素的生物地球化学循环已经开展了一系列的研究, 也取得了一些令人欣喜的可贵成果, 但随着研究的深入又产生了诸多亟待解决的新问题: (1)低氧抑制钙磷形成和促进有机磷分解释放磷酸盐的机理还需要深入细致的研究; (2)脱氮作用和厌氧氨氧化作用作为仅有的两种完全去除氮的过程其对生态系统的贡献大小一直存在争议, 需要进一步研究各自的作用机制才能解决此问题; (3)随着低氧区的扩大 CH_4 和 N_2O 对全球气候的影响还需要长期的观察与研究, 且 N_2O 在低氧环境中不同的产生机制还需要进一步的研究。

参考文献:

[1] Diaz L R J, Rosenberg R. Spreading dead zones and consequences for marine ecosystems[J]. *Science*, 2008, 321: 926-929.
[2] Gilbert D, Rabalais N N, Diaz R J, et al. Evidence for greater oxygen decline rates in the coastal ocean than in

the open ocean[J]. *Biogeosciences Discuss*, 2009, 6: 9127-9160.

[3] WANG B D. Hydromorphological mechanisms leading to hypoxia off the Changjiang estuary[J]. *Marine Environmental Research*, 2009, 67: 53-58.
[4] 邹建军, 石学法, 刘季花, 等. 长江口及其邻近海域孔隙水地球化学特征[J]. *地球科学*, 2010, 39(6): 580-589.
[5] Conley D J, Carstensen J, Duarte C M, et al. Ecosystem thresholds with hypoxia [J]. *Hydrobiologia*, 2009, 629(1): 21-29.
[6] Burdige D. *Geochemistry of Marine Sediments*[M]. USA: Princeton University Press, 2006.
[7] Middelburg J J, Levin L A. Coastal hypoxia and sediment biogeochemistry[J]. *Biogeosciences*, 2009, 6: 3655-3706.
[8] Glud R N. Oxygen dynamics of marine sediments[J]. *Marine Biology Research*, 2008, 4(4): 243-289.
[9] Konovalov S K, Luther G W, Yucel M. Porewater redox species and processes in the Black Sea sediments[J]. *Chemical Geology*, 2007, 245(3-4): 254-274.
[10] CONLEY D J, Humborg C, Rahm L, et al. Hypoxia in the Baltic Sea and Basin-Scale Changes in Phosphorus Biogeochemistry[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(24): 5315-5320.
[11] Ruttenberg K C. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments[J]. *Limnology and Oceanography*, 1992, 37(7): 1460-1482.
[12] Berner R A. Sedimentary prite formation: An update[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, 48(4): 605-615.
[13] Mort H P, Slomp C P, Gustafsson B G, et al. Phosphorus recycling and burial in Baltic Sea sediments with contrasting redox conditions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(4): 1350-1362.
[14] Lukkari K, Leivuori M, Kotilainen A. The chemical character and behaviour of phosphorus in poorly oxygenated sediments from open sea to organic-rich inner bay in the Baltic Sea[J]. *Biogeochemistry*, 2009, 96(1-3): 25-48.
[15] Rozan T F, Taillefert M, Trouwborst R E, et al. Iron-sulfur-phosphorus cycling in the sediments of a shallow coastal bay: Implications for sediment nutrient release and benthic macroalgal blooms[J]. *Limnology*

- and ceanography, 2002, 47(5): 1346-1354.
- [16] Ahlgren J, Reitzel K, Tranvik L, et al. Degradation of organic phosphorus compounds in anoxic Baltic Sea sediments: a ^{31}P nuclear magnetic resonance study[J]. *Limnology and Oceanography*, 2006, 51(5): 2341-2348.
- [17] 王晓蓉, 华兆哲, 徐菱, 等. 环境条件变化对太湖沉积物磷释放的影响[J]. *环境化学*, 1996, 15(1): 15-19.
- [18] Mccarthy M J, Mcneal K S, Morse J W, et al. Bottom-water hypoxia effects on sediment-water interface nitrogen transformations in a seasonally hypoxic, shallow bay(Corpus christi bay, TX, USA)[J]. *Estuaries and Coasts*, 2008, 31(3): 521-531.
- [19] Gardner W S, Mccarthy M J. Nitrogen dynamics at the sediment –water interface in shallow, sub-tropical Florida Bay: why denitrification efficiency may decrease with increased eutrophication[J]. *Biogeochemistry*, 2009, 95(2–3): 185-198.
- [20] Hanning M, Lavik G, Kuypers M M M, et al. Shift from denitrification to anammox after inflow events in the central Baltic Sea[J]. *Limnology and Oceanography*, 2007, 52(4): 1336-1345.
- [21] Thamdrup B, Dalsgaard T. Production of N_2 through anaerobic ammonium oxidation coupled to nitrate reduction in marine sediments[J]. *Applied Environmental Microbiology*, 2002, 68(3): 1312-1318.
- [22] Dalsgaard T, Thamdrup B, Canfield D E. Anaerobic ammonium oxidation (anammox) in the marine environment[J]. *Research in Microbiology*, 2005, 156(4): 457-464.
- [23] Burgin A J, Hamilton S K. Have we overemphasized the role of denitrification in aquatic ecosystems? A review of nitrate removal pathways[J]. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 2007, 5(2): 89-96.
- [24] Bulow S E, Rich J J, Naik H S, et al. Denitrification exceeds anammox as a nitrogen loss pathway in the Arabian Sea oxygen minimum zone[J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2010, 57(3): 384-393.
- [25] Jensen M M, Kuypers M M M, Lavik G, et al. Rates and regulation of anaerobic ammonium oxidation and denitrification in the Black Sea[J]. *Limnology and Oceanography*, 2008, 53(1): 23-26.
- [26] Lam P, Lavik G, Jensen M M, et al. Revising the nitrogen cycle in the Peruvian oxygen minimum zone[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2009, 106(12): 4752-4757.
- [27] Vahtera E, Conley D J, Gustafsson B G, et al. Internal ecosystem feedbacks enhance nitrogen-fixing cyanobacteria blooms and complicate management in the Baltic Sea[J]. *Ambio*, 2007, 36(2–3): 186-194.
- [28] Naqvi S W A, Bange H W, Monteiro P M S, et al. Coastal hypoxia/anoxia as a source of CH_4 and N_2O [J]. *Biogeosciences Discussions*, 2009, 6(5): 9455-9523.
- [29] Karl D M, Beversdorf L, Church M J, et al. Aerobic production of methane in the sea[J]. *Nature*, 2008, 1(7): 473-478.
- [30] Bange H W. New Directions: The importance of the oceanic nitrous oxide emissions[J]. *Atmospheric environment*, 2006, 40(1): 198-199.
- [31] Reeburgh W S. Oceanic methane biogeochemistry[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(2): 486-513.
- [32] Bange H W, Bergmann K, Hansen H P, et al. Dissolved methane during hypoxic events at the Boknis Eck time series station (Eckernfoerde Bay, SW Baltic Sea)[J]. *Biogeosciences*, 2010, 7(4): 1279-1284.
- [33] Zhang G, Zhang J, Liu S, et al. Methane in the Changjiang (Yangtze River) Estuary and its adjacent marine area: riverine input, sediment release and atmospheric fluxes[J]. *Biogeochemistry*, 2008, 91: 71-84.
- [34] Naqvi S W A, Jayakumar D A, Nair M, et al. Nitrous oxide in the western Bay of Bengal[J]. *Marine chemistry*, 1994, 47(3–4): 269-278.
- [35] Farias L, Cornejo M, Castro-Gonzalez M, et al. Denitrification and nitrous oxide cycling within the upper oxycline of the eastern tropical South Pacific oxygen minimum zone[J]. *Limnology and Oceanography*, 2009, 54(1): 132-144.

(本文编辑: 张培新)