

哑铃湾网箱养殖海域沉积物中的氮

王文强^{1,2}, 韦献革², 温琰茂²

(1.德州学院 化学系, 山东 德州 253023; 2.中山大学 环境科学系, 广东 广州 510275)

摘要: 2003年1月采集了哑铃湾网箱养殖区和非养殖区的沉积物柱状样, 对氮的垂直剖面和沉积物-海水界面的通量进行了比较研究。结果表明, 养殖区和非养殖区氮的垂直剖面和通量存在很大差异。交换态 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和交换态氮养殖区随深度的增加而降低, 非养殖区随深度的增加而增加; 非交换态氮养殖区与非养殖区差异不大; 其它各形态氮一般随深度的增加呈降低的趋势。除非交换氮以外, 各形态氮的含量表层和近表层养殖区明显高于非养殖区, 养殖年限越长含量越高。氮的通量, 主要是氨氮的通量, 养殖区为 $80.54 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 非养殖区仅为 $5.58 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 养殖较长时间现已停养的海区也达到了 $86.18 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。

关键词: 哑铃湾; 网箱养殖; 沉积物; 氮

中图分类号: S968:X171 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3096 (2006) 11-0041-06

沉积物是近海网箱养殖营养盐的重要的储蓄库, 残饵及生物体的排泄物携带大量的氮磷等营养盐沉降进入沉积物中^[1, 2], 同时沉积物中的营养盐又通过扩散释放到上覆水体^[3], 易造成养殖水体的富营养化, 威胁到养殖的健康发展。氮是养殖生态系统重要的生源要素之一, 沉积物中氮的垂直分布及沉积物-水体界面氮的通量, 对于氮的物质平衡及循环的研究具有重要意义, 可进一步指导近海网箱养殖业的可持续发展。作者对哑铃湾网箱养殖海域沉积物中氮的垂直分布及其通量进行了研究。

哑铃湾位于广东省大亚湾西北部, 约 $114^\circ 30' \sim 114^\circ 34' \text{E}$, $22^\circ 39' \sim 22^\circ 43' \text{N}$ 之间, 是一个半封闭型的小海湾, 呈哑铃形状。该湾东西长 12 km, 南北宽 7 km, 水域面积 50 km^2 , 水深约为 3~6 m, 周围无内河径流, 潮波主导着水流运动, 平均流速 0.1 m/s, 沉积物类型为粉砂质粘土。网箱养殖是哑铃湾最重要的水产养殖方式, 目前仍采用木架浮动式网箱, 共有约 4 000 个, 面积约 $50\ 000 \text{ m}^2$, 年产量 2 000 t。养殖的主导品种主要有: 红鳍笛鲷 (50%)、花尾胡椒鲷 (20%) 和美国红鱼 (10%) 等。

1 采样与分析

1.1 样品采集

2003年1月采集了哑铃湾网箱养殖区和对照区的共4处柱状样, S1为养殖时间3~5a的网箱下沉积

物柱状样; S2为养殖时间8~10a的网箱下沉积物柱状样; S3为对照海域的沉积物柱状样; S4为养殖时间达20a现已停养海域的沉积物柱状样。采样点的布设见图1, 采用重力柱状采泥器采集样品, 冷冻保存。柱样0~10cm以2cm间隔分层取样, 10cm以下以5cm间隔取样, 一部分留做沉积物的分析, 湿样装保鲜袋冷冻保存, 干样风干后保存; 另一部分经离心(4 000 r/min, 20 min)得间隙水, 水样经 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜过滤, 4°C 冷藏, 24 h 内分析。

1.2 分析方法

沉积物总氮(N_T)采用高氯酸-硫酸消化法^[4]; 可交换态氮(N_{EX}): 用 2 mol/L KCl 溶液振荡提取沉积物样(液固比为 10:1)1 h, 离心分离样液经定容后, 以海水三氮的测定方法^[5]分析 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的含量; 非交换态氮(N_{NEX})参照 Silva-Bremner 法^[6]用碱性次溴酸钾 (KOBBr) 溶液处理沉积物样品, 分离后的残余物再用 5 mol/L HF 1 mol/L HCl 振荡提取 24 h, 再在半微量定氮仪中与 10 mol/L KOH 水蒸气蒸馏, 蒸出之氨用硼酸指示剂吸收后, 以标准 H_2SO_4

收稿日期: 2005-04-19; 修回日期: 2005-06-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40071074)

作者简介: 王文强 (1977-), 男, 山东临沂人, 硕士研究生, 主要研究区域环境与可持续发展, 电话: 13953451202, E-mail: wwqzs@163.com

溶液滴定, 求 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的含量; 有机氮(N_O)为总氮与无机氮之差; 总氮等于 N_O 、 N_EX 和 N_NEX 之和。间隙水水样分析按海水三氮的分析方法进行^[5]。S4 采样点沉积物只分析了交换态三氮。

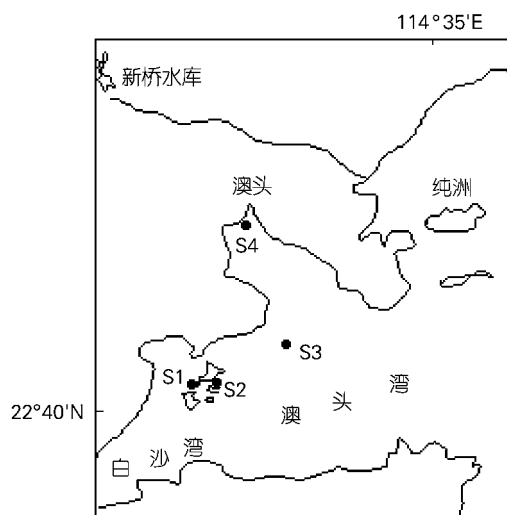
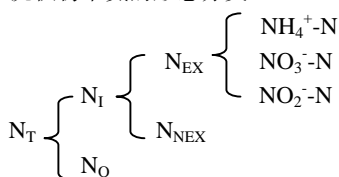


图1 采样布点图
Fig.1 Sampling sites

沉积物中氮的形态分类:



2 结果与讨论

2.1 沉积物中氮的垂直分布

各形态氮的垂直剖面如图2所示。

交换态氮主要指沉积物中的有机氮被底栖微生物降解和化学氧化生成的无机三态氮 ($\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$), 吸附于沉积物中无机胶体的形态, 它们在水文动力作用下会回归水体被生物利用, 对氮的动态循环起重要作用。交换态 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 是交换态氮的主要形态, 含量占 76%~98%, 养殖区比例较高。交换态 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量在 S1, S2 和 S4 三站点均是随深度的增加而降低, 而在对照点 S3 则是随深度的增加而升高, 垂直分布的态势刚好相反, 见图 2a。S1, S2 及 S4 三站点, 交换态 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的产生主

要与沉积物强还原条件和丰富的有机物含量有关, 因为表层和近表层残饵及鱼类的排泄物等堆积并随养殖年限的增加形成一定的沉积厚度, 有机负荷加大, 微生物耗氧分解, 沉积环境呈强还原状态, 有机质矿化分解后经铵化作用氨氮大量产生; 下层未受到养殖污染, 沉积物性状处于养殖前的状态, 即使深度增加, 缺氧呈还原环境, 但只有少量的有机物供矿化分解, 交换态 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量降低。S1、S2 和 S4 三站点分别在 10, 35 和 15 cm 的深度, 交换态 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量有一个明显下降的趋势, 可能这一深度正是网箱养殖所能影响到的层次。对照点 S3 沉积物处于自然状态, 交换态 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的含量主要与沉积物中氧的含量有关, 氧随深度的增加含量降低, 还原环境的加强促成交换态 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的含量增加。S1、S2 和 S3 三站点有机质与交换态 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的相关分析也表明, 在 S1, S2 两站点具有显著的正相关关系 ($P < 0.05$)。表层和近表层交换态 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的含量 S1、S2 和 S4 站点明显大于对照点 S3, 含量高了一个数量级, 尤其是网箱养殖历史较长的 S2 站点, 在 35 cm 以上的层次都有较高的质量比, 在 198.93~241.73 mg/kg 之间; 对照点 S3 整个深度内变化不大, 质量比在 50.72~74.04 mg/kg 之间。 t -检验表明, 交换态 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量和垂直分布态势对照点 S3 与 S1、S2 和 S4 三站点均存在显著差异 ($P < 0.05$); 养殖历史较长的 S2 与 S1、S3 和 S4 三站点均存在显著差异 ($P < 0.05$)。可见网箱养殖明显增加了沉积物近表层交换态 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的含量, 并使其垂直分布态势与自然条件下呈相反的趋势。养殖年限越长, 这一趋势越明显, 而停氧一段时间, 则会得到一定的缓解。

交换态 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 垂直剖面分布基本上呈波动状态, 不稳定, 见图 2b。S1 和 S3 表层到底层交换态 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 质量比差异不大, 分别在 1.37~4.28 和 2.26~4.66 mg/kg 之间, 分布态势相似。S2 和 S4 两站点近表层含量要高于底层, 15 cm 以上的层次又高于 S1 和 S3。S2 站点 35 cm 以上均保持有较高含量的交换态 $\text{NO}_3^-\text{-N}$, 因为那儿有足够的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 供硝化反应的发生, 并与有机质含量显著正相关 ($P < 0.05$)。

交换态 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 在所有站点都是表层和近表层含量高于以下层次, 20 cm 以上有所波动, 以下几乎处于同一较低的质量比水平, 在 0.5 mg/kg 以下。 t -检验表明, 所有站点两两差异均不显著。

交换态氮在 S2 站点为无机氮的主要存在形态, 占无机氮的 50% 以上, 而在 S1 和 S3 则低于 50%, 非交换态氮为无机氮的主要存在形态。交换态 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 占有交换态氮的绝对大的比例, 交换态氮的

垂直剖面与交换态 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 几乎一致，表层和近表层 养殖区大于非养殖区，见图 2d。

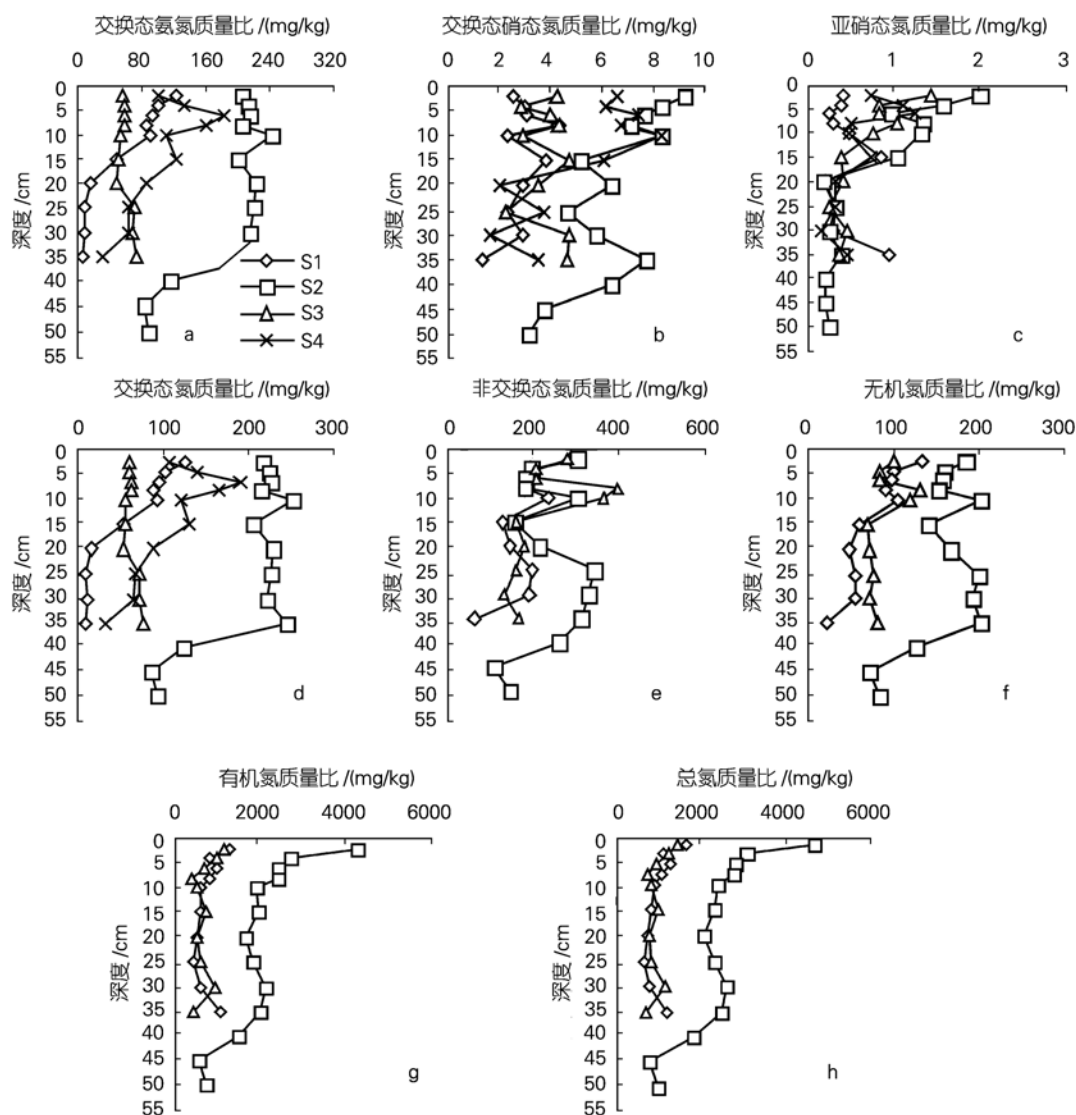


图2 哑铃湾沉积物氮的垂直分布

Fig.2 Nitrogen vertical distributions in the sediments of Yaling Bay

非交换态氮是沉积物中粘土矿物稳定结合的一种形态，难以被生物利用。如图 2e， N_{NEX} 所有站点垂直分布上有相似性，波动的规律基本一致，说明 N_{NEX} 主要是由沉积物本身的性质决定的，不受网箱养殖的影响。0~2 cm 都有较高的含量，S1,S2 和 S3

三站点分别为 143.67, 151.45 和 140.14 mg/kg，然后下降，在 10 cm 附近又增大，再下降。S2 站点在 25~40 cm 的深度内也有较高的含量，可能是这一深度即是原沉积物的近表层，本身具有较多的 N_{NEX} 。t-检验亦表明， N_{NEX} 在三个站点之间均无显著差异 ($P>0.05$)。

养殖区交换态氮的含量明显大于何清溪^[7]在大亚湾的研究结果,而非交换态的含量比较接近,不难看出网箱养殖对各形态氮量上的再分配。

无机氮总的趋势是随深度的增加而降低, S1 和 S3 在 10 cm 以下有明显的下降, S2 在 35 cm 以下有显著的下降。表层 S1 站点高于 S3, S2 站点 35cm 以上的层次明显高于 S1 和 S3。S1 和 S2 站点无机氮与有机质显著正相关 ($P<0.05$), 网箱养殖增加了表层和近表层无机氮的含量, 养殖年限越长, 则存在更深的高无机氮含量的表面层, 见图 2f。

有机氮是沉积物中氮的主要存在形态, 占总氮的 65%~96%, 网箱养殖 S1 和 S2 站点比例更高, 占 80% 以上。有机氮所有站点均随深度的增加而降低, 见图 2g, 最大含量均出现在 0~2 cm, S1, S2 和 S3 分别为 1 390.54、4 283.10 和 1 267.73 mg/kg, S2 站点在 35 cm 以上层次含量明显高于 S1 和 S3, 且三站点有机氮与有机质均显著正相关 ($P<0.05$)。t-检验表明, 对于有机氮, S2 与 S1 和 S3 均差异显著 ($P<0.05$)。随着养殖年限的增加, 网箱养殖会增大沉积物中有机氮的含量。

有机氮是总氮的主要存在形态, 占有很大的比例, 总氮各站点的垂直剖面与有机氮十分吻合, 由表层到底层降低, 见图 2h, S2 站点含量明显高于 S1 和 S3。

C:N(摩尔, 0~10 cm) S1、S2 和 S3 三站点分别为 18.99~25.20, 12.10~19.70, 20.05~34.09, 平均比分别为 22.72, 17.00, 27.34。S2<S1<S3, 养殖区表层沉

积物, 有机质加速矿化分解, 营养盐中氮明显富集。

2.2 沉积物间隙水中氮的垂直分布

间隙水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量在所有站点都是随深度的增加先增加后降低, 见图 3a。表层氧的存在, 与上覆水体强烈的物质交换, 减少了间隙水中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量, 但随深度的增加, 缺氧的条件和大量有机质的矿化分解后铵化作用的加强, 形成大量的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$, 也增加了进入间隙水中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的含量, 到一定深度, 已没有太多的有机质, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的含量又降低到较低的水平。S2 和 S4 两站点间隙水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的含量在整个 0~30 cm 的深度内明显高于 S1 和 S3, 前者的质量浓度范围分别为 22.56~55.75 和 24.32~54.57 mg/L, 平均分别为 41.13 mg/L 和 44.85 mg/L; 后者的质量浓度范围分别为 3.95~15.11 和 1.56~9.46 mg/L, 平均分别为 9.50 mg/L 和 5.50 mg/L。在表层和近表层, S1 又略高于 S3, S4 又略高于 S2。可以看出, 养殖历史较长仍在养殖和养殖历史较长已停养一定时间的海区沉积物间隙水中含有较高的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$, 这对于上覆养殖水体是极为有害的。

间隙水中 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 表层到底层基本处于一种波动的状态, 不稳定, 表层和近表层波动幅度较大, 底层较小。整个层次来看, 随深度的增加 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 含量呈一种降低的趋势, 但对对照点 S3 在 20 cm 以下又突然增大, 可能是因为沉积物性质的改变, 有较多的交换态的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 进入间隙水中。间隙水中 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 质量浓度很低, 一般在 0.50 mg/L 以下, 如图 3b。

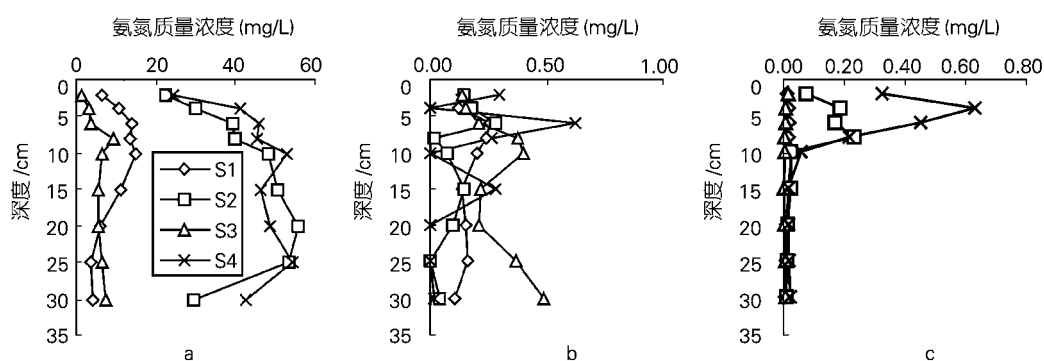


图3 哑铃湾沉积物间隙水中氮的垂直分布

Fig.3 Nitrogen vertical distributions in sediment interstitial waters of Yaling Bay

$\text{NO}_2^-\text{-N}$ 在 S1 和 S3 站点垂直剖面几乎没有波动, 质量浓度极低, 小于 0.03 mg/L。S2 和 S4 站点

则是在 10 cm 以上有较高的含量,先增加,后降低,在 10 cm 以下降低到与 S1 和 S3 相同的水平,并稳定下来,如图 3c 所示。10 cm 以下的层次,硝化和反硝化已达到了一种平衡的状态,作为两者中间产物的 NO_2^- -N 含量很少。

间隙水中的三氮和沉积物中的交换态三氮及总氮之间不存在相关关系,说明沉积物中氮的含量并不是间隙水中氮的含量大小的决定因素,而沉积物本身的性质、生物扰动等因素可能具有更大的影响。

2.3 沉积物-海水界面氮的扩散通量

沉积物-海水界面营养盐的转移通量主要取决于界面上下浓度梯度引起的浓度差扩散过程,其净通量可用 Fick 第一定律计算^[8]:

$$F = -\varphi_0 D_s \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=0}$$

其中, F 为通过沉积物-海水界面的扩散通量, φ_0 为表层沉积物的空隙度, $\left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=0}$ 为沉积物-海水界面的浓度梯度,一般可近似用界面附近的浓度差 $\Delta C/\Delta x$ 代替, D_s 为包括沉积物颗粒排列不规则的弯曲效应在内的分子扩散系数。当 $\varphi_0 \leq 0.7$ 时, $D_s = \varphi_0 D_0$; 当 $\varphi_0 > 0.7$ 时, $D_s = \varphi_0^2 D_0$ 。 D_0 为离子在无限稀释溶液中的理想扩散系数, 25 °C 时 NH_4^+ -N、 NO_3^- -N 和 NO_2^- -N 理想溶液的扩散系数分别是 19.8、19.0 和 $19.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。用上覆水与 0~2 cm 沉积物间隙水浓度差表示浓度梯

度,在本次调查研究区域,取 $\varphi_0 = 0.75$ ^[9]。

通量计算结果如图 4, 由图 4 可知, NH_4^+ -N、 NO_3^- -N、 NO_2^- -N 及 DIN 通量 S2 和 S4 站点明显高于 S1 和 S3, S2 和 S4 相近, S1 又高于对照点 S3, 对照点 S3 通量最低。S2 和 S4 站点 NH_4^+ -N 的通量分别达到了 80.54 和 86.18 $\text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, S1 也达到了 23.17 $\text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 而对照点 S3 只有 5.58 $\text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。 NO_3^- -N、 NO_2^- -N 的通量与 NH_4^+ -N 相比低了两个数量级, DIN 的通量主要是指 NH_4^+ -N 的通量。三氮通量的方向在所有站点都是向上的,即由沉积物扩散到上覆水体,可知在网箱养殖区沉积物向上覆水体氮的输送量是相当可观的,即使停养一定时间,依然保持着较高的氮通量,这对于网箱养殖的持续发展和养殖环境的修复是极为不利的。本试验所得的 NH_4^+ -N、 NO_3^- -N、 NO_2^- -N 通量结果远高于丘耀文^[10]在大亚湾得到的平均值: 5.44、-0.11 和 -0.002 8 $\text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 可能因为采样的点位不同,其主要是在养殖区采样,而本文是在养殖区网箱下采样,可见网箱下与网箱周围三氮的通量大小和方向有很大的不同。但又远低于 Lois^[11]在苏格兰 Creran 海湾网箱养殖区的研究结果,这种差异主要是养殖区具体的环境条件和通量测算方法的不同, Creran 海湾网箱养殖历史更长,网箱更密集,通量通过现场测量得到。

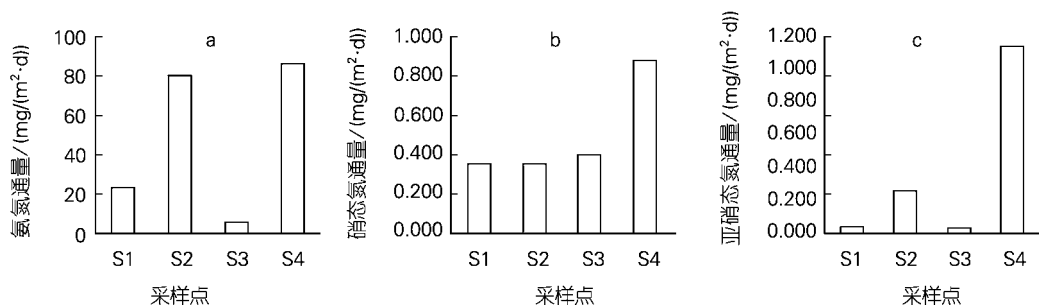


图 4 沉积物-海水界面氮的通量

Fig.4 Nitrogen fluxes across sediment-seawater interface

3 小结

养殖对沉积环境的影响,致使沉积物中氮的含量和垂直剖面与非养殖区比较,发生了很大的改变。交换态 NH_4^+ -N、交换态氮养殖区随深度增加而降低,非养殖区则随深度的增加而增加;交换态 NO_3^- -N、交换态 NO_2^- -N、无机氮、有机氮和总氮养殖区和非

养殖区一般都随深度的增加而降低;非交换态氮各站点均呈波动的趋势,垂直剖面相似。除非交换态氮以外,其它各形态氮表层和近表层均是养殖区大于非养殖区,特别是交换态 NH_4^+ -N、交换态氮更为明显。养殖年限越长,沉积物表层以下更深的层次内均有较高含量的氮,即使停养一定时间,氮的含量依然很高。

养殖区沉积物向上覆水体有很高的 NH_4^+ -N,

NO₃⁻-N 和 NO₂⁻-N 的通量, 主要是 NH₄⁺-N 的通量, 养殖年限最长的区域为 80.54 mg/(m² · d), 是非养殖区 5.58 mg/(m² · d) 的 14 倍, 即使停养一定时间的海域也有很高的通量, 为 86.18 mg/(m² · d)。

参考文献:

- [1] Hall P O J, Holby O, Kollberg S, *et al.* Chemical fluxes and mass balances in a marine fish cage farm IV. Nitrogen[J]. **Marine Ecology Progress Series**, 1992,89:81-91.
- [2] Holby O, Hall P O J. Chemical fluxes and mass balances in a marine fish cage farm II. Phosphorus[J]. **Marine Ecology Progress Series**, 1991,70:263-272.
- [3] Ackefors H. Enell M. Discharge of nutrients from Swedish fish farming to adjacent sea areas [J]. **Ambi**, 1990,19:28-35.
- [4] 中国科学院南京土壤研究所.土壤理化分析[M].上海:上海科学技术出版社,1978.
- [5] GB127634-98,海洋调查规范[S].
- [6] American Society of Agronomy Inc, Page A L.Methods of soil analysis[M]. America:Soil Science Society of American Publisher, 1982, 2: 595-689.
- [7] 何清溪,张穗,方正信,等.大亚湾沉积物中氮和磷的地球化学形态分配特征[J].*热带海洋*,1992,**11**(2):38-45.
- [8] 宋金明.中国近海沉积物-海水界面化学[M].北京:海洋出版社,1997.155-170.
- [9] 卢博,张福生,黄韶健,等.大亚湾表层沉积物性质及其对海水养殖的影响[J].*台湾海峡*,2002,**21**(4):489-495.
- [10] 丘耀文,王肇鼎,高红莲,等.大亚湾养殖水域沉积物-海水界面营养盐扩散通量[J].*热带海洋*,1999,**18**(13):83-89.
- [11] Lois A N,Kenneth D B,David J H,*et al.*Bioturbation,sediment fluxes and benthic community structure around a salmon cage farm in Loch Creran,Scotland[J].**Journal of Experimental Biology and Ecology**, 2003,285:221-233.

Nitrogen in the sediments at cage farming sea areas of Yaling Bay

WANG Wen-qiang^{1,2}, WEI Xian-ge², WEN Yan-mao²

(1.Department of chemistry, Dezhou University, Dezhou 253023,China; 2.Department of Environmental Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275,China)

Received:Apr.,19,2005

Key words:Yaling Bay; cage farming; sediment; nitrogen

Abstract:Nitrogen profiles in the sediments and fluxes are reaserched comparatively between cage farming regions and natural regions of Yaling Bay. Results indicate that the contents of transferable NH₄⁺-N and transferable nitrogen decrease with the depth increase in cage farming regions,but that is in reverse in natural regions.The contents of the other forms of nitrogen generally decrease with the depth increase. Except for N_{NEX}, the nitrogen contents of other forms in surface sediments are as follows: the contents in cage farming regions>those in natural regions, which will be higher when the time of cage farming is prolonged.Nitrogen fluxes,mostly for NH₄⁺-N,are 80.54 mg/(m² · d) in cage farming regions, 5.58 mg/(m² · d) in natural regions, and 86.18 mg/(m² · d) in previous cage farming regions which have not been farmed now.

(本文编辑:刘珊珊)