

胶州湾底质溶液中的氮和磷*

顾宏堪 李国基

(中国科学院海洋研究所)

海洋沉积物底质溶液中生原要素的研究,对于了解这些要素在海水与沉积物之间的交换过程等,具有重要意义。但是在文献中,这方面的报道还是比较少的。

值得注意的是: Rittenberg^[1]研究了沉积物管样中 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 及 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 等的垂直分布,并且探讨了生原要素的再生过程; Бруевич^[4-8]研究了鄂霍茨克海、白令海及太平洋底质溶液中 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 、 $\text{SiO}_3\text{-Si}$ 及部分 $\text{NO}_3\text{-N}$ 与 $\text{NO}_2\text{-N}$ 的垂直分布,并且指出了形成这种分布的可能原因; Старикова^[9,10]比较研究了太平洋、鄂霍茨克海、黑海及亚速海底质溶液中 $\text{NH}_4\text{-N}$ 等的垂直分布特征,测定了底质溶液中的氨基酸。

中国近海沉积物底质溶液中,各种形态氮及磷化合物的研究尚未报道过。本文报告了胶州湾底质溶液中氮和磷化合物的初步研究结果。

一、海区及方法

胶州湾及采取沉积物管样的四个站的位置,如图1所示。

样品的采取,系用直径为7.6cm的振动活塞取样管采泥,现场记录沉积物类型及颜色等以后,即将泥样分段装于塑料袋内密封。将样品带到陆上实验室,测定沉积物的pH、Eh及 $\Sigma\text{H}_2\text{S}$,并立即用压榨法^[11]在 $300\text{kg}/\text{cm}^2$ 下从沉积物中压出底质溶液进行分析。从沉积物取样到底质溶液的分析,时间不超过六天。取样时间为1964年10月10日。

沉积物pH及Eh的测定,应用pH计(雷磁25型),并将电极直接插入泥中进行^[12]。以饱和甘汞电极为参考电极,以玻璃电极及铂丝电极分别为测定pH及Eh的指示电极。甘汞电极头部接一段饱和KCl琼胶管,以免通路被泥堵塞。玻璃电极用一条J形的有机玻璃板保护,以免插入泥中时破碎。铂丝电极直接用一条长10cm,直径为0.5mm的铂丝,并用在酒精灯氧化焰中灼烧的方法处理。测量精度:pH为 ± 0.05 ,Eh为 $\pm 10\text{mv}$ 。 $\Sigma\text{H}_2\text{S}$ 为在沉积物中加入数滴浓HCl,并用 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ 试纸鉴定,以黑色的程度表示 $\Sigma\text{H}_2\text{S}$ 的量。

底质溶液的分析^[1], $\text{NO}_3\text{-N}$ 用二苯胺-二苯联苯胺比色法; $\text{NO}_2\text{-N}$ 用Griess-Ilosvay比色法; $\text{NH}_4\text{-N}$ 用Nessler比色法;溶解有机N以 H_2SO_4 消解,以Nessler法比色测定; $\text{PO}_4\text{-P}$ 用磷钼蓝法比色测定;溶解有机P以 H_2SO_4 消解,以磷钼蓝法测定。

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第470号。感谢本所地质室的大力支持,特别是郑铁民、张君元同志协助采样。参加本项工作的尚有魏庆仁、吴玉莺、熊孝先、沈万仁、任广法、姜传贤、刘明星、李延。
本刊编辑部收到稿件日期:1977年6月。

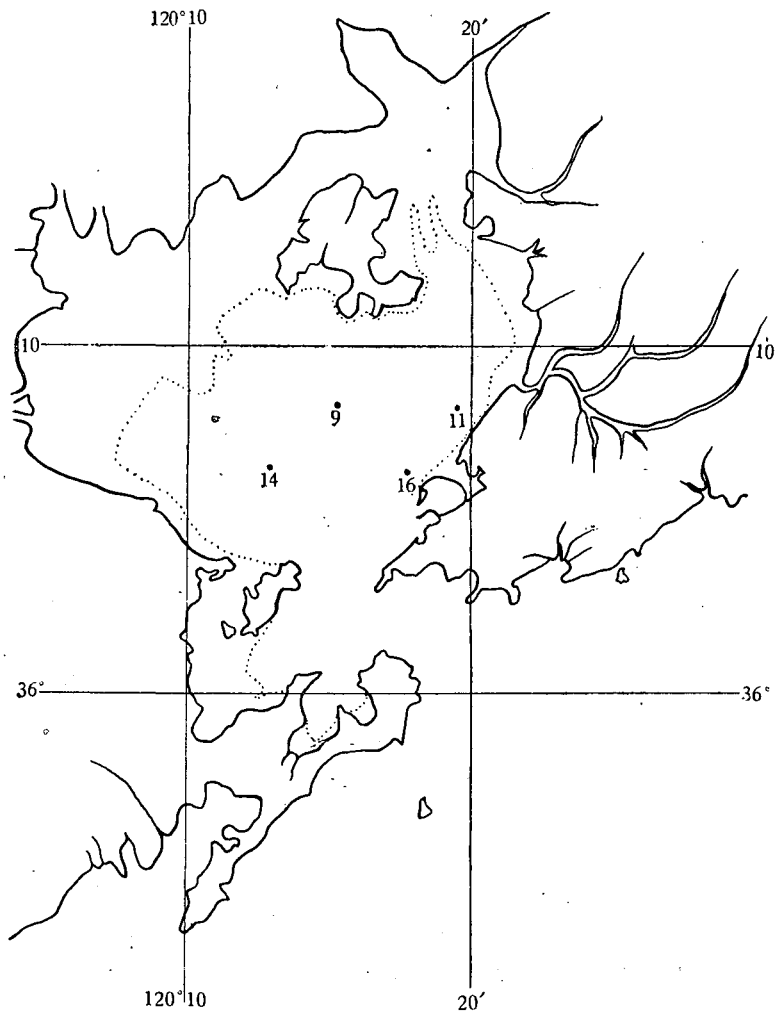


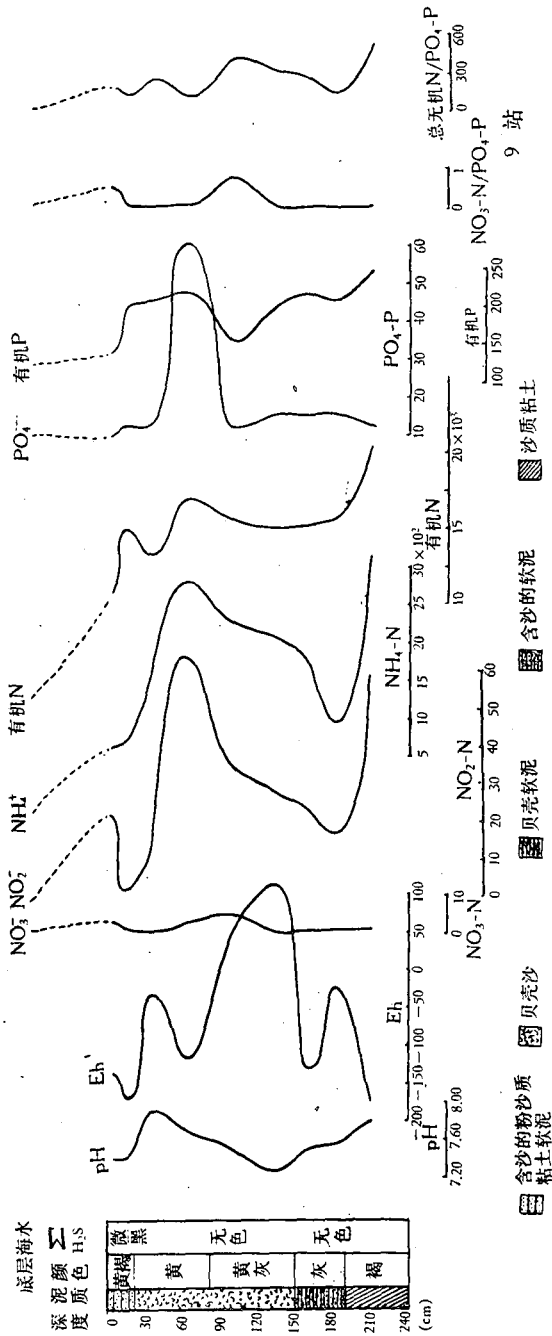
图1 胶州湾及测站位置

二、结果及讨论

所有结果,均列于图2中。站9、11、14、16均包括管样深度、沉积物类型(泥质)、 $\Sigma\text{H}_2\text{S}$ 、pH、Eh;底质溶液的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、溶解有机N、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 、溶解有机P及N/P比。

由图中可以看出,各站溶解有机N分布的一个共同特征,是表层低而下层高,并且在中上层出现明显高值。如9站,溶解有机N含量表层0—10cm为 $11 \times 10^3 \text{mgN/m}^3$,中上层高值为 $17 \times 10^3 \text{mgN}$ (50—80cm),底层为 $21 \times 10^3 \text{mg}$ (190—240cm)。其它站,除中上层高值及底层的深度不同外,分布大致相似。

上述底质溶液中溶解有机N的分布特征,是与沉积物的环境因子密切有关的。沉积物中的粒状有机N,常不断分解而转化为溶解有机N及其进一步的分解产物^[12,14]。沉积物的深度愈大、年龄愈大而转化亦愈多。但溶解有机N进一步转化为无机N的速度,与环



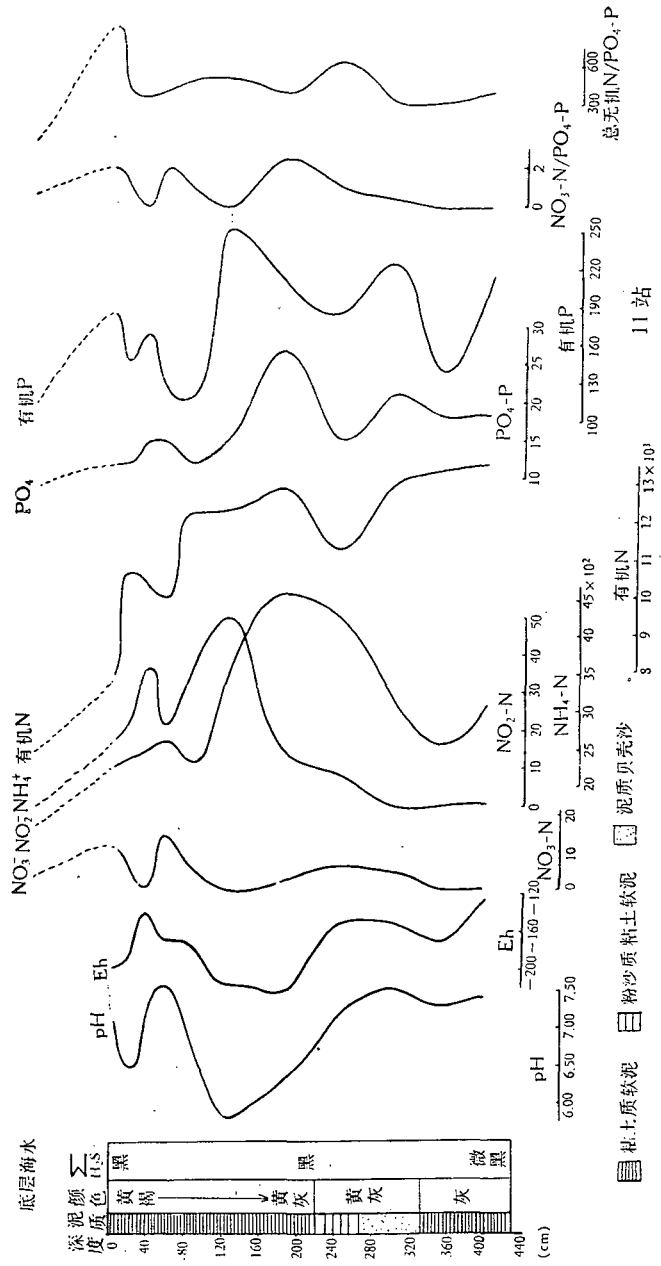
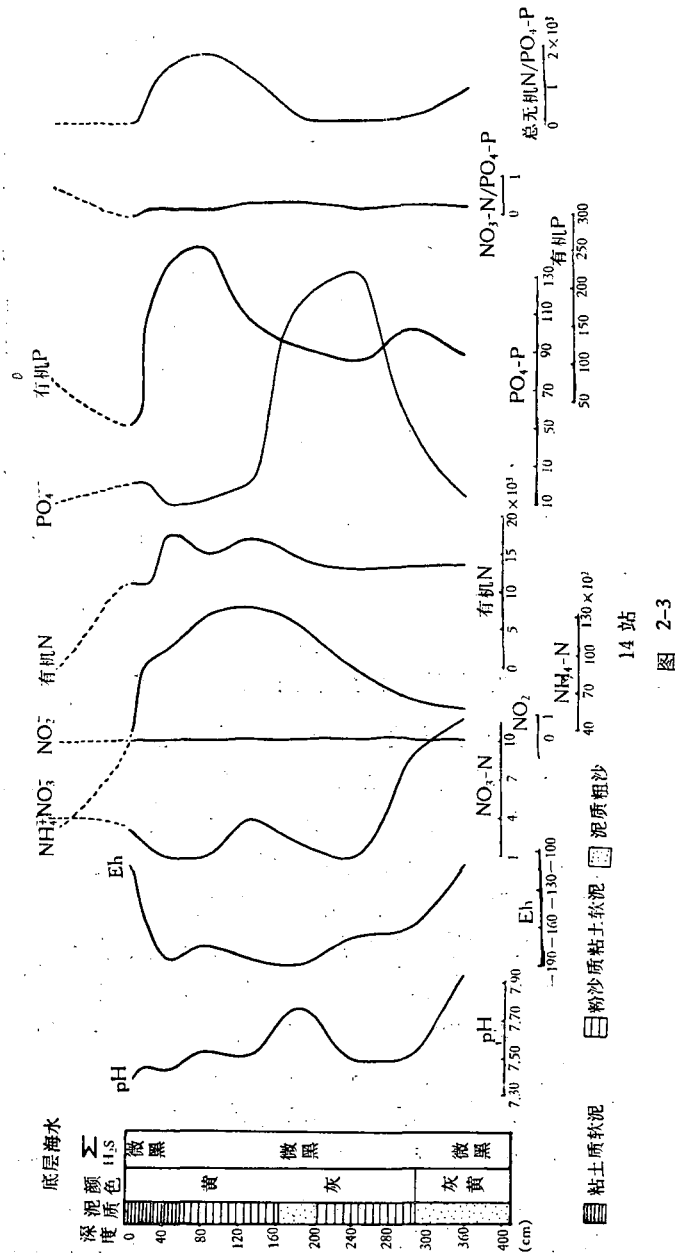


图 2-2



境的氧化还原电势 E_h 有极为密切的关系。一般氧化态或弱还原态者,其有机物转化为无机物的速度要快于强还原环境^[2,9,15]。因而,在强还原环境下,底质溶液中的溶解有机N就会积累起来。胶州湾上述四站沉积物一般呈强还原态, E_h 值大都在 -100 至 -200mV 。因而底质溶液中溶解有机N的积累是显然的。可以看到,溶解有机N的高值,常与 E_h 的低值相应。

$\text{NH}_4\text{-N}$ 具有与溶解有机N大体一致分布趋势。如9站,表层0—10cm $\text{NH}_4\text{-N}$ 含量为 $6 \times 10^3 \text{mgN}/\text{m}^3$, 中上层高值为 $28 \times 10^2 \text{mg}$ (50—80cm), 底层为 $30 \times 10^3 \text{mg}$ (190—

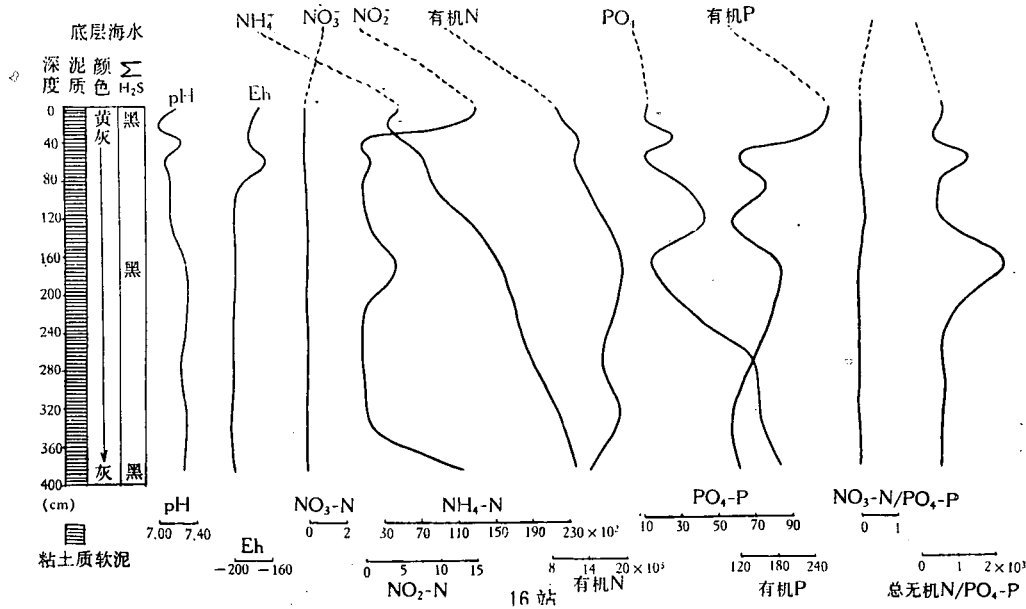


图 2-4

图 2-1,2,3,4 底质溶液中的氮、磷化合物 单位: Eh 为 mv, N、P 化合物为 mgN、P/m³

240cm)。其它各站,除深度不一及 16 站中上层高值不明显外,分布大致相似。

溶解有机 N 多处 $\text{NH}_4\text{-N}$ 亦多,这显然表明 $\text{NH}_4\text{-N}$ 含量高是溶解有机 N 进一步分解的结果。 $\text{NH}_4\text{-N}$ 为有机 N 分解的第一个无机产物^[12,14],虽然以氧化分解为主,但同样可以进行水解及还原分解^[2],因此,在厌氧情况下氨化作用同样可以进行。但是,在 Eh 已达到相当负值时,继续进行氨化作用必然也要受到限制。

$\text{NO}_2\text{-N}$ 及 $\text{NO}_3\text{-N}$,虽然各站的变化不很一致,但是仍然有一个共同的特点,那就是在有机 N 及 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的中上层高值处, $\text{NO}_2\text{-N}$ 及 $\text{NO}_3\text{-N}$ 一般含量亦稍高,惟位置并不完全重合。如 9 站, $\text{NO}_2\text{-N}$ 50—80cm 为 64mgN/m³, $\text{NO}_3\text{-N}$ 80—115cm 为 4mg,除此以外, $\text{NO}_2\text{-N}$ 含量大都较低,或为分析零值。 $\text{NO}_3\text{-N}$ 则大都处于分析零值。

NH_4^+ 进一步氧化为 NO_2^- 及 NO_3^- ,这是热力学的趋势^[3,12]。在微生物或有机催化剂的作用下,反应迅速进行,特别是胶州湾 4 站的 pH 值大都处在微碱性状态而有利于硝化细菌的生长^[2]。 NH_4^+ 多处,其氧化产物自然可以多些,但当转化到一定程度, O_2 被耗尽, SO_4^- 大量还原为 S^{2-} ,而使环境的 Eh 相当负时,继续氧化就受到了阻碍。这时的环境,也已不利于专性好气细菌硝化细菌的生成^[2,15]。胶州湾上述四站的 Eh 值均是相当负的,特别在中上层溶解有机 N 及 $\text{NH}_4\text{-N}$ 含量高时,Eh 更负些,并且明显的出现了 $\Sigma\text{H}_2\text{S}$ 。因而,硝化作用难以继续进行,特别是生成 NO_3^- 更为困难,而使这一化合物基本上处于分析零值或接近分析零值。

底质溶液中的溶解有机 P,分布趋势大致相似于溶解有机 N。中上层高值亦非常明显。如 9 站,表层 0—10 cm 为 132 mgP/m³,中上层 50—80 cm 为 213 mg,其下降至 150mg,底层 190—240 cm 又增为 246 mg。

显然,这是由于影响溶解有机 P 分布的因素,是相似于溶解有机 N 的,惟起分解作用

压释法及稀释法溶液中氮、磷分析结果比较表

站号	层次(cm)	泥质	ΣH ₂ S 位置	pH		Eh		NO ₃ -N		NO ₂ -N		NH ₄ -N		有机N		PO ₄ -P		有机磷		
				泥	压水	泥	压水	压	稀	压	稀	压	稀	压	稀	压	稀	压	稀	
11	0—10	粘土软泥黄褐	黑	7.10	7.62	-198	190	30	60	18.5	15.6	50.40	2250	13050	6885	12	288	198	882	
	10—30	粘土软泥黄褐						30	156	22	6.0	2400	2340	13185	5265	12	240	156	729	
	30—50	粘土软泥黄褐						30	40	37	3.3	2500	2520	13050	5535	15	300	186	828	
	50—70	粘土软泥黄褐						35	45	20.5	3.6	2700	2430	12735	4590	15	300	141	936	
	70—100	粘土软泥黄褐						40	90	34	26.4	2320	2340	14625	4050	12	456	132	990	
	100—150	粘土软泥黄褐			5.85	7.86	-215	179	50	126	50	18.3	3340	3660	15750	—	15	600	270	1620
	150—222	粘土软泥黄灰	黑					45	98	14.5	4.2	4600	5180	17460	5828	27	616	240	2132	
	222—268	粉砂粘土泥						15	68	8.4	5.2	4300	6080	15570	6516	15	816	204	1860	
	268—333	泥质贝壳沙						5	5	0.6		3125		16200		21		246		
	333—380	粘土软泥灰						0	0	0		2525		15930		18		156		
	380—427	粘土软泥灰	微黑		7.40	7.78	-123	148	0	88	0.6	4.2	3175	5880	16650	7920	18	768	228	2136
9	0—10	粉砂	微黑					25	72.0	22.8	4.0	640	4600	11475	7380	9	368	141	1176	
	10—20	粘土软泥		7.40	7.72	-171	178	3		3.3		660		16425		12		207		
	20—50	贝壳沙黄色						2	52.5	10.3	5.3	1400	1610	14760	4253	12	119	213	630	
	50—80	贝壳沙						1	91.0	64.5	10.5	2820	2100	19800	6615	60	189	273	1773	
	80—115	贝壳沙	无色					40	10.5	36.0	5.3	2280	1330	21150	3623	12	102	162	725	
	115—150	贝壳沙			7.52	7.80	50	183	15	72	29.1	25.8	2080	2560	17100	6210	15	252	213	972
	150—170	贝壳软泥灰						18		24.0		1780		17100		15		228		
	170—190	沙软泥灰	无色					1		18.3		940		16425		15		219		
	190—240	沙质粘土褐			7.80	7.82	-173	149	57	45.5	60.6	16.1	3000	2139	23625	12	574	258	1155	

的微生物的种类不同^[2,14]。

$PO_4\text{-P}$, 中上层亦具有明显高值, 虽然位置并不完全与有机 P 及 N 化物相一致。底层 $PO_4\text{-P}$ 大都高于表层, 如 9 站, 0—10 cm 为 9mgP/m^3 , 50—80 cm 为 60 mg, 190—240 cm 为 12 mg。

与溶解有机 N 形成 $NH_4\text{-N}$ 的情形相似, 溶解有机 P 分解时则形成 $PO_4\text{-P}$ ^[2,14]。

底质溶液中 $NO_3\text{-N}/PO_4\text{-P}$ 之原子比, 大都处在分析零值或接近分析零值。这是在强还原环境下, NH_4^+ 难以进一步氧化为 NO_3^- 的结果。总无机 N/ $PO_4\text{-P}$ 之比值则显著地高, 大都在 100—500 以上。这指出 PO_4^{3-} 的浓度, 受到 $Ca_3(PO_4)_2$ 的溶解度的限制^[2,15], 而不能如 NH_4^+ 那样大量地积累起来。

底质溶液中溶解有机 N 及溶解有机 P 的含量非常高, Eh 降低到相当负的数值, 这说明胶州湾海水中有机的原始产量是丰富的。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院海洋研究所化学室编, 1964. 海水分析规范. 1—30 页。
- [2] 姜隆后等编, 1962. 微生物在土壤养分转化中的作用. 科学出版社。
- [3] Бруевич, С. В., 1954. Нитриты и нитрификация в море. *Тр. Ин-та океанол.* 8:3—17.
- [4] Бруевич, С. В., 1956. К химии осадков охотского моря. *Тр. Ин-та океанол.* 17: 41—132.
- [5] Бруевич, С. В., 1959. Химические черты Морских Грунтовых растворов. Preprints, International Oceanographic Congress, 958—960.
- [6] Бруевич, С. В. и Е. Д. Зайцева, 1958. К химии осадков Берингов Моря. *Тр. Ин-та океанол.* 26: 8—108.
- [7] Бруевич, С. В. и Е. Д. Зайцева, 1960. К химии осадков северо-западной части Тихого Океана. *Тр. Ин-та Океанол.* 42: 3—88.
- [8] Бруевич, С. В. и Е. Д. Зайцева, 1964. Биогенные элементы в грунтовых растворах Тихого Океана. *Тр. Ин-та Океанол.* 67: 56—91.
- [9] Старикова, Н. Д., 1959. Органическое Вещество жидкой фазы морских осадков. Preprints, International Oceanographic Congress, 980—982.
- [10] Старикова, Н. Д., 1962. К изучению качественного состава растворенного органического вещества в морских и океанских осадках. *Тр. Ин-та Океанол.* 54: 22—30.
- [11] Шишкина, О. В., 1956. Методы получения и исследования иловых вод. *Тр. Ин-та Океанол.* 17: 148—175.
- [12] Cooper, L. H. N., 1937. The nitrogen cycle in the sea. *J. Mar. Biol. Ass. U. K.* 22: 183—204.
- [13] Emery, K. O. and S. C. Rittenberg, 1952. Early diagenesis of California basin Sediments in relation to origin of oil. *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists* 36 (2): 735—806.
- [14] Harvey, H. W., 1957. The Chemistry and fertility of sea water. Cambridge.
- [15] Rittenberg, S. C. Emery, K. O., and Z. O., Wilson, 1955. Regeneration nutrients in sediments of marine basins. *Deep-sea Res.* 3: 23—45.

附 录

海洋沉积物底质溶液的研究, 首要的问题是如何将底质溶液从沉积物中分离出来。目前应用的底质溶液分离方法有两种, 即压榨法和稀释法。比较结果如下:

压榨法 用压榨机将沉积物中的底质溶液在 300kg/cm^2 的压力下压出, 收集在带塞的小三角瓶中。溶液用 0.7μ 的滤膜过滤后留待分析。

稀释法 按不同含水量, 分别称取一定量的湿沉积物, 加入重蒸馏水稀释, 稀释程度约为原始底质溶液的三倍。将样品在烧杯中搅匀后, 于容量为 $100\times 4\text{ml}$ 每分钟 2500 转的电动离心机中分离。将离心所得澄清的底质溶液, 再通过 0.7μ 的滤膜过滤。滤液留待分析。

用压榨法及稀释法所得底质溶液中 $NO_3\text{-N}$ 、 $NO_2\text{-N}$ 、 $NH_4\text{-N}$ 、溶解有机 N、 $PO_4\text{-P}$ 及溶解有机 P 等的分析结果, 均列于下表中。(见上页表 1)

由分析结果可以看出,压榨法和稀释法所得结果是极其不同的,与压榨法相比,稀释法所得结果中 $\text{NO}_3\text{-N}$ 含量大都增高一倍或数倍; $\text{NO}_2\text{-N}$ 含量降低; $\text{NH}_4\text{-N}$ 某些层变化不大,某些层则或增高或降低;有机 N 大都下降一倍以上; $\text{PO}_4\text{-P}$ 一般至少增高二十倍以上;有机 P 则一般至少亦增高四倍。

两种分离法所得氮、磷结果相差如此之大,其主要原因,就氮来说,可能是稀释法在稀释过程中各种形态氮被进一步氧化了。因为在用重蒸馏水稀释沉积物时,沉积物得到了充足的氧,在有机催化剂存在下,使原始底质溶液以及沉积物中的氮得到了进一步的氧化。按照转化过程: 蛋白质 \rightleftharpoons 氨基酸 \rightleftharpoons NH_4^+ \rightleftharpoons NO_2^- \rightleftharpoons NO_3^- 。因此 $\text{NO}_3\text{-N}$ 明显增高,而 $\text{NO}_2\text{-N}$ 及有机 N 含量明显下降。 NH_4^+ 处在有机 N 转化为 NO_3^- 的中间状态,故含量波动不定。从 Eh 的结果可见,沉积物原来 Eh 在 -200mv 左右,是强还原状态,而溶液暴露在空气中最后 Eh 升至 150 至 200mv 左右,呈氧化态。就磷来说,稀释法 $\text{PO}_4\text{-P}$ 含量增高,主要亦是由于氧化作用。溶解有机 P 的增高,可能系沉积物中的微粒有机 P 被洗出,并分解或通过滤膜的结果。

因此,相对而言,至少在分析 N、P 化合物时,压榨法分离底质溶液要比稀释法可靠。

THE NITROGENOUS AND PHOSPHORUS COMPOUNDS IN INTERSTITIAL WATER OF JIAOZHOU BAY*

Gu Hongkan and Li Guoji

(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

ABSTRACT

The $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NH}_4\text{-N}$, Organic-N, $\text{PO}_4\text{-P}$, Organic-P, pH, Eh in bottom sea water and interstitial water of Jiaozhou Bay were determined and discussed. The depth of the coring was about 4 meters, using vibratory piston-corer with a diameter of 7.6 cm.

The interstitial water was prepared by the pressure method under the pressure 300 kg/cm^2 , and was compared with the dilution method. The pressure method was found to be better than the dilution method for the nitrogenous and phosphorus compounds.

The analytical methods: for the pH, pH meter and glass electrode, for the Eh, pH meter and Pt wire electrode with flame treatment, and for nitrogenous and phosphorus compounds, coloric methods were used.

The characteristics of distribution of the nitrogenous and phosphorus compounds were illustrated. The high content of dissolved organic-N and organic-P and very low Eh showed rich primary production of organic matter in the Jiaozhou Bay.

* Contribution No. 470 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.