烟台四十里湾柱状沉积物氮形态地球化学特征

杨玉玮[1,2], 高学鲁[1*], 李培苗[1,2]
(1. 中国科学院烟台海岸带研究所海岸带环境过程重点实验室, 烟台 264003; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 采用连续浸取法首次对烟台四十里湾柱状沉积物不同形态的氮进行分离, 并对其垂直地球化学特征和影响因素进行分析研究. 可转化态氮分为离子交换态氮(IEF-N)、弱酸浸取态氮(WAEF-N)、强碱浸取态氮(SAEF-N)、强氧化剂浸取态氮(SOEF-N). 结果表明, 在沉积物表层(0~10 cm)可转化态氮占总氮的 26.14%, 并随着深度的增加而含量降低. 各形态氮占可转化态氮比例平均大小顺序为 SOEF-N(89.7%) > IEF-N(7.97%) > WAEF-N(1.19%) > SAEF-N(1.14%), 说明 SOEF-N 是可转化态氮中的绝对优势态. 不同形态氮与沉积物地球化学参数之间的相关关系分析表明, 沉积物含水率、总有机碳、pH 值、氧化还原电位、粒度组成等因素在一定程度上影响各形态氮含量, 但各站位柱状样因其沉积物特征不同受各参数影响程度也不同.

关键词: 连续浸取; 氮形态; 地球化学特征; 柱状沉积物; 四十里湾
中图分类号: X142; X144 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2012)10-3449-08

Geochemical Characteristics of Nitrogen in Core Sediments from Sishili Bay, China

YANG Yu-wei[1,2], GAO Xue-lu[1], LI Pei-miao[1,2]
(1. Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A sequential extraction technique was applied to gain the information about the fractionation of nitrogen in four core sediments from Sishili Bay, China. Based on the binding strength of different nitrogen compounds to the sediment matrix, ranging from easy to more difficult, four forms of labile nitrogen, i. e. nitrogen in ion exchangeable form (IEF-N), nitrogen in weak acid extractable form (WAEF-N), nitrogen in strong alkali extractable form (SAEF-N) and nitrogen in strong oxidant extractable form (SOEF-N), were extracted. The results showed that the content of labile nitrogen averagely accounted for about 26.14% of total nitrogen in the surface (0-10 cm) of core sediments and decreased gradually with depth, which implied that under natural geochemical conditions only a small part of sedimentary nitrogen could participate in recycling in a short time scale. The SOEF-N was the predominant form. The average percentages of the four labile nitrogen forms were 89.7% for SOEF-N, 7.97% for IEF-N, 1.19% for WAEF-N, and 1.14% for SAEF-N, respectively. The contents of nitrogen in different labile forms at different sampling sites are influenced by the combination of environmental factors such as sediment pH, redox potential and particle size.

Key words: sequential extraction; nitrogen forms; geochemical characteristics; core sediments; Sishili Bay

水环境中元素的环境地球化学研究涉及元素的浓度、形态、分布、行为(包括迁移、转化和归宿)和效应(环境效应和生态效应)等各个方面. 虽然许多元素是生物健康生长必不可少的养分, 但当其浓度高于一定值就有可能对环境产生危害, 成为污染物. 沉积物中的元素浓度总量可以反映一定时间内自然或人为引起的元素输入量, 并在一定程度上反映环境健康程度, 但在判断元素的环境和生态效应方面并不能仅用总量来评价, 因为元素的环境和生态效应不仅与其总量有关, 更大程度上取决于其赋存形态, 不同形态的元素产生不同的环境和生态效应.

氮是海洋生物赖以生存的基础营养盐之一, 它的分布及含量直接影响着海区初级生产力及浮游生物的种类、数量和分布, 过量的氮元素输入是引起近海生态系统功能紊乱的重要因素[1]. 沉积物是氮的重要蓄积库, 沉积物中的氮在适宜的条件下, 部分氮可以从沉积物中释放出来返回到水体中参与再循环[2,3], 其余部分则以不同的结合形态保存在沉积物中. 不同结合态氮的形成机制不同, 在循环中所起的作用也不尽相同[4]. 氮的形态、含量与分布等地球化学特征在一定程度上反映了水体和沉积环境的演变过程, 对沉积物中氮的形态研究有助于了解氮在生物地球化学循环过程和食物链中的形成、迁

收稿日期: 2011-12-26; **修订日期:** 2012-03-27
基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-Q07-03, KZCX2-YW-JC203)
作者简介: 杨玉玮(1981~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为海洋生物地球化学, E-mail: ywyang@yic.ac.cn
* 通讯联系人, E-mail: xlgao@yic.ac.cn

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

移以及埋藏等[5,6]. 因此,研究海洋沉积物中氮的形态,对于了解各形态氮与生物种群及环境的响应关系,探讨其环境地球化学意义具有十分重要的作用[7,8].

四十里湾位于北黄海,湾口较阔无屏障,湾底岸线较长. 它三面邻陆,一面向海,为一耳状半封闭式海湾. 它是我国北方最早开展浅海养殖海区之一,自20世纪50年代起,四十里湾附近海域就开始海带等藻类的养殖,是受人类活动影响较早的中国近海海域之一[9~11]. 连续浸取法是沉积物元素形态分析的常用方法. 本研究利用不同的浸取剂,首次对四十里湾近岸海域柱状沉积物进行处理,分离测定沉积物中不同结合强度的氮,并考察各种因素对其含量及分布的影响,以期为进一步地认识四十里湾生源要素氮的生物地球化学循环规律提供参考.

1 材料与方法

2009年5月,利用重力沉积物采样器在四十里湾附近海域采集4个沉积物柱状样,采样点位置如图1所示. 站位B、C获得的柱样长约70 cm,站位D获得的柱样长约80 cm,站位E获得的柱样长约100 cm. 样品采集后,从表层向下,以2 cm间隔分割,然后置于4℃冰箱中储存.

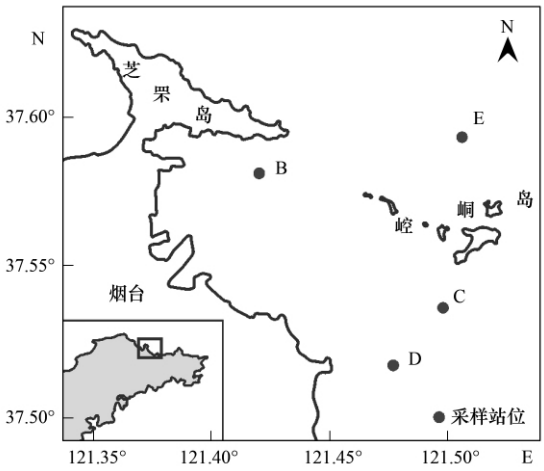

图1 四十里湾附近海域采样站位示意

Fig. 1 Sampling sites in the nearby sea of Sishili Bay

样品含水率采用60℃烘干称重法测定,沉积物粒度利用英国马尔文公司Mastersizer 2000型激光衍射粒度分析仪测定,总氮(TN)含量利用德国元素分析仪测定. 总碳(TC)和总无机碳(TIC)含量利用岛津TOC-V_{CPH}-SSM5000A分析仪测定,两者之差为总有机碳(TOC)含量.

各形态氮浸取方法[12~14]:离子交换态氮(IEF-N):根据含水率称取相当于0.5 g干重的湿样置于50 mL塑料离心管中,加入1.0 mol·L^{-1} KCl溶液10 mL,室温下振荡2 h,离心,取5 mL上层清液,将剩余的上清液倾去,残渣加入10 mL去离子水洗涤1次,离心,取5 mL上清液并与前面留取的上清液合并用于测定浸取液中的总氮含量,将剩余的上清液倾去;弱酸浸取态氮(WAEF-N):将第1步残渣中加入10 mL pH=5的HAc-NaAc溶液,室温下振荡6 h,取5 mL上层清液,将剩余的上清液倾去,残渣加入10 mL去离子水洗涤1次,离心,取5 mL上清液并与前面留取的上清液合并用于测定浸取液中的总氮含量,将剩余的上清液倾去;强碱浸取态氮(SAEF-N):将第2步残渣中加入0.1 mol·L^{-1} NaOH 10 mL,室温下振荡17 h,取5 mL上层清液,将剩余的上清液倾去,残渣加入10 mL去离子水洗涤1次,离心,取5 mL上清液并与前面留取的上清液合并用于测定浸取液中的总氮含量,将剩余的上清液倾去;强氧化剂浸取态氮(SOEF-N):将第3步处理后的样品中加入10 mL碱性过硫酸钾氧化剂(NaOH 0.24 mol·L^{-1},$K_2S_2O_8$ 20 g·L^{-1}),振荡2~3 h,放入高压灭菌锅内氧化1 h(110~115℃),离心,取5 mL上层清液,将剩余的上清液倾去,残渣加入10 mL去离子水洗涤1次,离心,取5 mL上清液并与前面留取的上清液合并用于测定浸取液中的总氮含量,将剩余的上清液倾去;残渣态氮(Residual-N):总氮减去以上各形态氮总和. 第3步操作过程中如有样品的浸取液呈现黄褐色,则需对浸取液进行消解处理:取浸取液2 mL,加入30%浓度H_2O_2 5 mL,氧化15 min(间歇振荡),然后在电热板上加热煮沸至近干,冷却后用蒸馏水定容至50 mL,测定总氮含量. 各步所获得浸取液中的总氮含量采用德国SEAL公司AotuAnalyzer3连续流动分析仪测定,然后换算为沉积物中不同形态氮的含量.

2 结果与讨论

2.1 各种形态氮分布特征

柱状沉积物中不同形态氮的垂直分布特征在一定程度上反映了早期成岩过程中所发生的一系列反应,记录了不同地质时期氮的形态和含量变化与其它环境演变的相关信息,因此研究沉积物中氮的垂向分布特征对研究沉积环境演变的历史具有重要的意义[15,16]. 四十里湾4个柱状沉积物在自然粒度下各形态氮的垂直分布见图2,其地球化学特征如下.

(1)离子交换态氮(IEF-N) 在B、C、D、E这

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

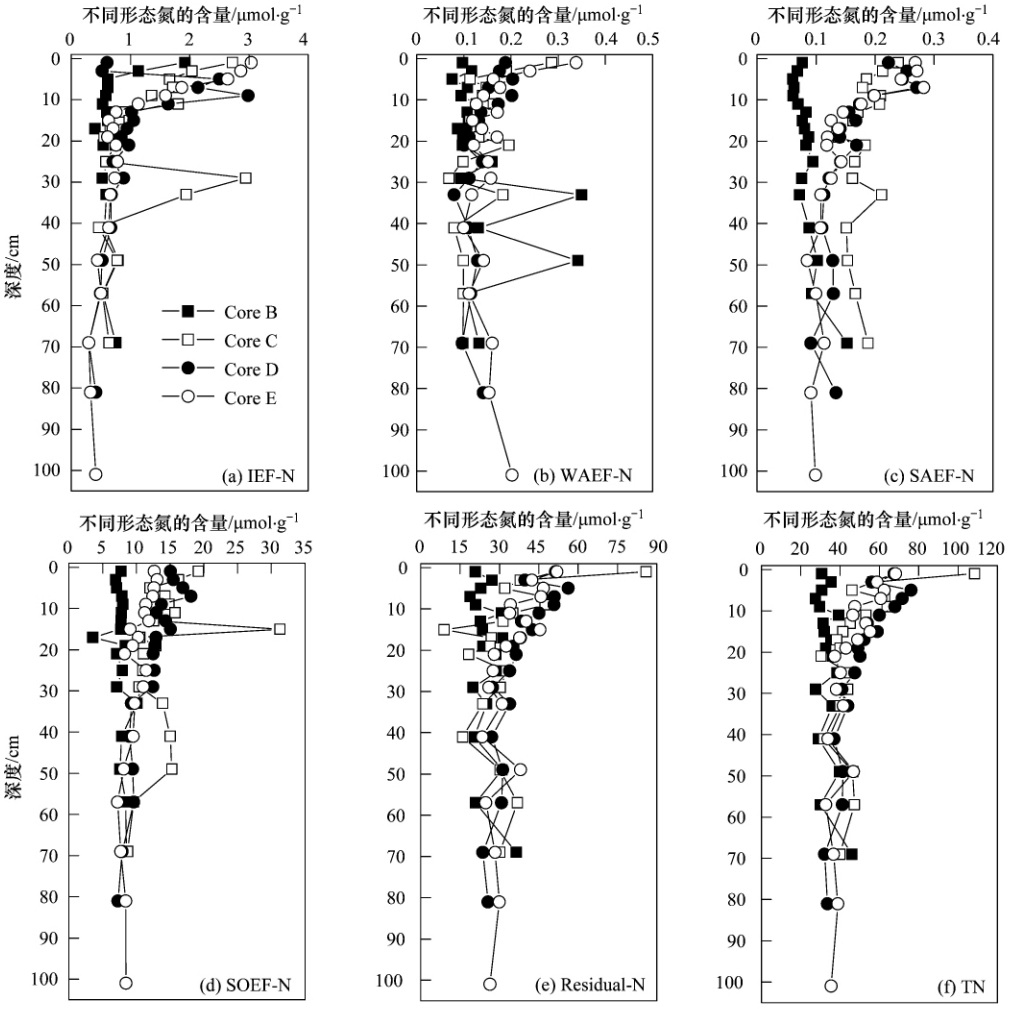

图 2　四十里湾柱状沉积物中不同形态氮的垂向分布

Fig. 2　Contents of nitrogen in sediment cores of the areas in and around Sishili Bay

4 个柱状样中,该形态氮平均含量的大小顺序为 C(1.28 μmol·g^{-1}) > D(1.07 μmol·g^{-1}) > E(0.86 μmol·g^{-1}) > B(0.70 μmol·g^{-1}),变化范围分别为柱 C 0.46 ~ 2.95 μmol·g^{-1}、柱 D 0.42 ~ 2.99 μmol·g^{-1}、柱 E 0.30 ~ 3.04 μmol·g^{-1}和柱 B 0.40 ~ 1.92 μmol·g^{-1}. 各站位 IEF-N 的含量大致在 0 ~ 20 cm 处急剧减小,并且 B、D、E 站位在 20 cm 以下 IEF-N 的含量变化不大,这是因为有机质的矿化作用等生物地球化学过程大都发生在表层和次表层的含氧区,随着深度增加,矿化作用逐渐减弱,因此 IEF-N 含量变化不大.

(2) 弱酸浸取态氮(WAEF-N)　弱酸浸取态氮主要是沉积物中与碳酸盐结合的那部分氮. 该形态氮的含量与分布主要取决于沉积物中碳酸盐的含量及有机质矿化作用过程中 pH 的变化. 4 个柱样中弱酸浸取态氮的平均含量非常接近,在 0.13 ~ 0.16 μmol·g^{-1}之间. 这有可能是因为沉积物中碳酸盐含量较高,有机碳含量较低,矿化作用较弱,pH 变化较小,不易发生碳酸盐溶解和沉淀的过程,所以 WAEF-N 的含量较小[17].

(3) 强碱浸取态氮(SAEF-N)　强碱浸取态氮主要是沉积物中与铁锰氧化物结合的那部分氮,该形态氮的含量主要受氧化还原环境的影响. 柱样 B 中该形态氮的含量随深度变化很小,平均值为 0.08 μmol·g^{-1},除最深的层含量明显较高之外,其他层的含量在 0.06 ~ 0.10 μmol·g^{-1}的范围内波动. 其余 3 个柱状样中强碱浸取态氮的平均含量分别为柱 C 0.18 μmol·g^{-1}、柱 D 0.16 μmol·g^{-1}和柱 E 0.16 μmol·g^{-1},变化范围分别为柱 C 0.14 ~ 0.24 μmol·g^{-1}、柱 D 0.09 ~ 0.27 μmol·g^{-1}和柱 E 0.09 ~ 0.28 μmol·g^{-1}. 总体而言,除柱 B 外,强碱浸取态氮的含量在各柱状样的垂直分布在 0 ~ 20 cm 随

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

深度总体呈降低趋势，这是由于随着沉积物深度的增加，其环境越趋于还原，造成与铁锰氧化物结合的这部分氮释放的结果. 随深度变化有突变现象则反映了受界面氧化还原环境突变的影响.

(4) 强氧化剂浸取态氮(SOEF-N) 强氧化剂浸取态氮主要是沉积物以有机物形式存在的那部分氮. 各柱样中该形态氮平均含量的大小顺序如下: C(14.14 $\mu mol \cdot g^{-1}$) > D(12.35 $\mu mol \cdot g^{-1}$) > E(9.92 $\mu mol \cdot g^{-1}$) > B(7.62 $\mu mol \cdot g^{-1}$)，变化范围分别为柱 C 8.74 ~ 31.29 $\mu mol \cdot g^{-1}$、柱 D 7.27 ~ 18.09 $\mu mol \cdot g^{-1}$、柱 E 7.24 ~ 13.08 $\mu mol \cdot g^{-1}$ 和柱 B 3.57 ~ 10.09 $\mu mol \cdot g^{-1}$. 海洋沉积物中的强氧化剂浸取态氮主要来源于上覆水体中与生物有关的各种过程. 与前面提到的弱酸浸取态氮和强碱浸取态氮相似，在所研究的 4 个柱状沉积物中，除柱 B 中强氧化剂浸取态氮的含量随深度无明显变化之外，其在其他 3 个柱子中均呈现出在 0 ~ 20 cm 左右有一个明显的随深度增加而含量降低的变化特征，这说明有机质的矿化作用主要在沉积物表层和次表层含氧量较高的区域发生. 各站位之间不同的变化趋势则说明强氧化剂浸取态氮的含量及分布是多种因素综合作用的结果.

(5) 残渣态氮(Residual-N) 沉积物中该形态的氮主要来自于陆源输入的矿物风化产物，自然条件下比较稳定，对海洋生态系统中氮的生物可利用性贡献较小，可以较长时间保存在沉积物中. 研究结果显示，残渣态氮是四十里湾沉积物中氮的主要存在形式，因此残渣态氮和总氮具有非常相似的垂直分布模式. 4 个站位的柱状沉积物中残渣态氮占总氮的百分含量的平均值分别为柱 B 74.3%、柱 C 66.0%、柱 D 73.2% 和柱 E 74.8%.

(6) 总氮(TN) 总氮在不同柱状沉积物中的含量差异较大，在所研究的 4 个柱状样中其平均含量的大小顺序为 D(51.65 $\mu mol \cdot g^{-1}$) > C(48.88 $\mu mol \cdot g^{-1}$) > E(46.33 $\mu mol \cdot g^{-1}$) > B(33.79 $\mu mol \cdot g^{-1}$)，变化范围分别为柱 D 32.07 ~ 76.07 $\mu mol \cdot g^{-1}$、柱 C 30.43 ~ 108.43 $\mu mol \cdot g^{-1}$、柱 E 32.71 ~ 68.21 $\mu mol \cdot g^{-1}$ 和柱 B 27.43 ~ 46.00 $\mu mol \cdot g^{-1}$. 总氮平均含量最高的 D 站位是总氮平均含量最低的 B 站位的 1.53 倍. 表明整个研究区域总氮分布的空间差异比较明显. 从垂直分布特征上看，B 站位除最深的一层总氮含量明显较高之外，其他层总氮含量随深度无明显变化; C、D、E 站总氮的垂直分布模式相似，总的趋势是在 0 ~ 20 cm 总氮的含量随深度增加逐渐减小，20 cm 以下其含量则波动较小.

2.2 柱状沉积物中可转化态氮

沉积物中可转化态氮的含量是体现沉积物中能参与氮循环的最大量值. 可转化态氮包括离子交换态氮、弱酸浸取态氮、强碱浸取态氮和强氧化剂浸取态氮这 4 种形态，在环境变化较大时可以经转化进入再循环. 通常表层沉积物中可转化态氮应比下层占其总量的比例高，这是因为深层沉积物经过成岩转化为更稳定的形态，可转化的部分减少[18]. 四十里湾柱状沉积物中可转化态氮占其总量的平均值为 26.14%，柱样中可转化态氮占 TN 的比例大致上随深度增加而降低，但各采样站位的这一比例及其随深度变化的程度有一定差异，这种不同的含量和变化趋势反映了沉积环境的差异. 四十里湾与其他海域沉积物中各形态氮占可转化态氮的比例列于表 1.

表 1 四十里湾和文献报道的其他海域沉积物中各形态氮占可转化态氮的百分比

Table 1 Average percentages of the four labile nitrogen forms in sediments of Sishili Bay and other marine areas that have been investigated

站位	可转化态氮占总氮的百分比/%	不同形态可转化氮的相对百分含量/%			
		IEF-N	WAEF-N	SAEF-N	SOEF-N
B	30.77	8.19	1.58	0.97	89.26
C	23.30	8.14	0.88	1.14	89.96
D	24.51	7.82	0.98	1.17	90.03
E	25.99	7.79	1.32	1.27	89.63
胶州湾[18]	42.87 ~ 54.96	8.16 ~ 11.77	0.82 ~ 7.90	16.96 ~ 25.10	43.70 ~ 94.03
大亚湾[19]	9.53 ~ 22.12	1.27 ~ 3.66	0.38 ~ 0.95	0.26 ~ 0.80	94.76 ~ 98.01
渤海湾[12]	30.85	13.0	1.4	1.0	84.6
南黄海[14]	25.33 ~ 59.87	9.08 ~ 22.67	2.48 ~ 8.08	4.85 ~ 13.83	55.30 ~ 83.59

从表 1 可以看出，强氧化剂浸取态氮是四十里湾柱状沉积物中可转化态氮的绝对优势态，在所研究的 4 个柱状沉积物中占可转化态氮的 89.26% ~ 90.03%，平均值为 89.7%; 其次为可交换态氮，占可转化态氮的比例的平均值为 7.97%; 弱酸浸取态氮占可转化态氮的比例的平

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

均值为 1.19%; 强碱浸取态氮占可转化态的比例与弱酸浸取态氮相当,平均为 1.14%. 这与胶州湾、大亚湾、渤海湾、南黄海的研究结果是一致的,强氧化剂浸取态氮是可转化态氮的主要存在形态,表明上覆水体的生物活动是沉积物中可转化态氮最主要的来源. 由于各海湾所处位置、沉积环境和影响因素不同,可参与氮循环的可转化态氮含量也不相同,具有不同的地球化学特征. 四十里湾可转化态氮含量与渤海湾和南黄海相近,比大亚湾含量高,比胶州湾含量低. 四十里湾沉积物中强氧化剂浸取态氮占可转化态氮的比例比胶州湾、渤海湾和南黄海高,比大亚湾低.

2.3　影响不同形态氮分布的因素

从 20 世纪 80 年代开始,释放到环境中的氮的数量、形态和模式发生了重大的变化,造成这一现象的原因主要是工农业的发展和人类活动的加强,包括激增的人口数量、含氮肥料的大面积使用、工业化和城市化以及海水养殖业的迅猛发展等[20,21]. 这些因素不可避免地会影响氮在环境中的形态及分布. 沉积物中含氮化合物的形成、降解和释放等主要受有机质在矿化作用过程中环境条件与动力因素的控制,沉积物的粒度、pH 值、氧化还原电位(Eh)、物源输入、生物扰动以及水动力因素都可以影响不同形态氮的含量和垂向分布特征,从而可以说明沉积物中氮的存在形态和含量分布特征的变化都是沉积环境变化的反映[22]. 四十里湾研究区域沉积物地球化学参数分布以及各形态氮与各参数之间的相关系数如图 3 和表 2 所示.

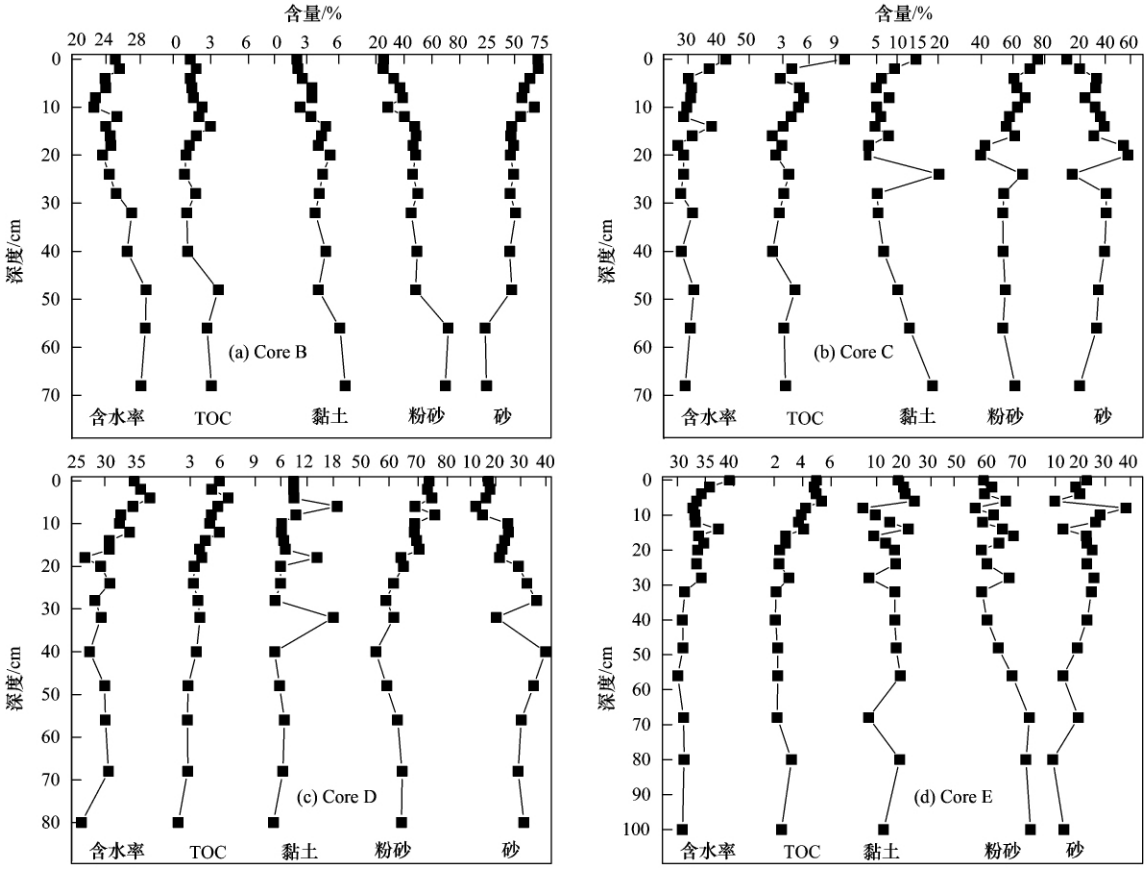

图 3　四十里湾柱状沉积物中不同地球化学参数的垂向分布

Fig. 3　Vertical distribution profiles of different geochemical parameters of core sediments from Sishili Bay

柱状样 B、C、D 和 E 的含水率均值分别为 25.3%、31.1%、31.1% 和 33.3%. 由图 3 可以看出,柱状样 B 的含水率随深度增加呈先减小再增加的趋势; 柱状样 C 中,除 0 ~ 4 cm 和 14 ~ 16 cm 段的样品含水率较高外,其它样品的含水率变化不大,都在 30% 左右; 在柱状样 D 中,含水率随深度增加而降低的趋势比较明显; 柱状样 E 中,含水率在 0 ~ 10 cm 由 38% 减小至 34% 左右,然后维持在这一水平至大约 30 cm 深,30 cm 以下含水率进一步减小,为 31% 左右. 含水率表征沉积物中的孔隙水含量,而孔隙水是固-固和固-液界面间物质交换的桥梁和纽带[23],同时,含水率的大小还可

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

以反映沉积物的疏松情况，并直接影响沉积物的再悬浮程度[24]. 从表 2 中可以看出，B 柱中弱酸浸取态、强碱浸取态氮与含水率呈显著正相关，C 柱中除离子交换态氮外，其他形态氮与含水率之间相关关系都显著. D、E 柱中各形态氮与含水率都成正相关关系. 这说明氮元素在沉积物-海水间的溶解释放与沉淀成岩过程与含水率之间可能存在一定关系.

有机碳是沉积物中有机质含量的量度，通常在表层沉积物中含量较高，而在表层沉积物以下，由于有机质不断的矿化作用，有机碳的含量会相对减少. 沉积物中有机质的含量越高，吸附能力越强. 从图 3 可以看出，四十里湾附近海域的 4 个柱状样中，柱状样 B 的 TOC 含量在 0 ~ 30 cm 随深度变化不大，在 30 cm 以下则有所增加；其它 3 个柱状样的 TOC 含量都随深度增加呈较明显的减少趋势，与 TN 变化趋势一致. 柱 B 中，强碱浸取态氮与 TOC 呈正相关关系；柱 C 除强氧化剂浸取态氮，其他形态氮与 TOC 之间相关关系都显著；柱 D 和 E 中各形态氮与 TOC 都成正相关关系且关系显著. 这说明有机碳含量对四十里湾沉积物中某些形态氮的保存有一定的影响.

表 2 各形态氮与沉积物主要地球化学参数之间的相关系数[1)]

Table 2 Correlation coefficients between various fractions of nitrogen and the main geochemical parameters of sediments

站位	氮形态	含水率	TOC	pH	Eh	黏土	粉砂	砂
B	IEF-N	0.106	-0.101	0.143	0.883**	-0.451	-0.453	0.454
	WAEF-N	0.540*	0.268	0.087	-0.180	0.048	0.105	-0.100
	SAEF-N	0.637**	0.580*	0.443	-0.115	0.718**	0.714**	-0.717**
	SOEF-N	0.301	0.015	0.144	0.045	0.114	0.140	-0.183
	Residual-N	0.184	0.400	-0.088	-0.241	0.264	0.222	-0.227
C	IEF-N	0.433	0.527*	0.095	0.709**	-0.153	0.438	-0.253
	WAEF-N	0.642**	0.648**	0.039	0.568*	-0.032	0.332	-0.226
	SAEF-N	0.527*	0.667**	-0.397	0.557*	0.210	0.608**	-0.523*
	SOEF-N	0.667**	0.276	0.405	0.164	-0.234	0.181	-0.035
	Residual-N	0.535*	0.917**	-0.378	0.748**	0.385	0.691**	-0.654**
D	IEF-N	0.501*	0.642**	-0.499*	-0.031	0.308	0.583**	-0.596**
	WAEF-N	0.733**	0.647**	-0.350	0.544*	-0.013	0.737**	-0.535*
	SAEF-N	0.813**	0.779**	-0.464*	0.422	0.372	0.767**	-0.766**
	SOEF-N	0.760**	0.867**	-0.259	0.280	0.355	0.698**	-0.706**
	Residual-N	0.786**	0.871**	-0.469*	0.413	0.400	0.825**	-0.824**
E	IEF-N	0.643**	0.840**	-0.147	-0.128	0.308	-0.463*	0.118
	WAEF-N	0.625**	0.547*	0.177	-0.026	0.126	-0.043	-0.071
	SAEF-N	0.618**	0.907**	-0.144	-0.225	0.275	-0.395	0.091
	SOEF-N	0.593**	0.782**	0.097	-0.478*	0.124	-0.528*	0.309
	Residual-N	0.720**	0.839**	-0.019	-0.151	0.431	-0.302	-0.099

1) ** 表示在 0.01 水平上显著相关，* 表示在 0.05 水平上显著相关(双尾检验)

pH 值影响着周围环境中微生物的活性、离子交换、吸附、沉淀-溶解、化学平衡等过程. 不同 pH 值下，氮释放表现出不同的特点：酸性条件下，随着 pH 值的升高，氮释放量减少；中性条件下，氮释放量最小；碱性条件下，氮的释放量在弱碱性条件下达到最大值后，随着碱性的增强，释放量迅速减少[25]. 如表 2 所示，四十里湾沉积物中，柱 B、C、E 的各形态氮与 pH 相关性不明显，说明 pH 值对这 3 个站位氮的生物地球化学形态的影响不大. 柱 D 中离子交换态氮、强碱浸取态、残渣态氮与 pH 之间呈显著负相关，说明 pH 值对站位 D 沉积物中这 3 种形态氮的保存有显著影响. Eh 是沉积物氧化还原环境的标志，Eh 越高，沉积物越氧化，反之，沉积环境越还原. 四十里湾柱 B 沉积物样品的中离子交换态氮与 Eh 呈显著正相关，柱 C 离子交换态、弱酸浸取态、强碱浸取态、残渣态氮与 Eh 呈正相关，柱 D 弱酸浸取态与 Eh 呈正相关关系，柱 E 强氧化剂浸取态氮与 Eh 呈负相关关系. 这说明 Eh 也是影响氮元素溶解释放与沉淀的因素之一.

各柱状沉积物中，黏土组分所占比例较低，在绝大部分的层次不超过 15%. 从图 3 可以看出，柱状样 B 的粒度较粗，砂质的平均百分含量达到 51.5%，底部沉积物的粒度相对较细，以粉砂组为主；在柱状样 C、D 和 E 中，粉砂组分在粒度组成中的平均比例最高，其中，在 C 和 E 站，上层沉积物的粒度组成存在较强烈的波动. 柱 B 中强碱浸

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

取态氮与黏土和粉砂组分呈显著正相关，与砂组分呈显著负相关；柱 C 中强碱浸取态氮与粉砂组分呈显著正相关，与砂组分呈显著负相关；柱 D 中各浸取态氮与粉砂组分呈显著正相关，与砂组分呈显著负相关；柱 E 中离子交换态氮和强氧化剂浸取态氮与粉砂组分呈显著负相关关系. 以上结果表明，总体上，黏土和粉砂组分有利于四十里湾沉积物中某些形态氮的保存，而粒度最粗的砂组分则不利于它们的保存，这是因为沉积物粒度越细，颗粒比表面积越大，吸附能力就越强，所以在细颗粒沉积物中氮的含量较高.

在沉积物早期成岩过程中，各形态氮处于一种动态平衡，可能存在相互转化的现象. 从表 3 中可以看出，各形态氮与总氮相关显著性系数大小顺序为残渣态 > 强氧化剂浸取态 > 离子交换态 > 强碱浸取态 > 弱酸浸取态，反映了各形态氮对总氮贡献的相对大小. 残渣态氮与离子交换态氮、强碱浸取态氮之间均存在显著正相关关系，表明离子交换态氮和强碱浸取态氮均有可能在各种生物地球化学作用下不同程度地转化为残渣态氮. 所研究的 4 种形态可转化态氮之间，弱酸浸取态氮与其他形态氮无显著相关关系，说明弱酸浸取态氮与其他形态氮的来源不同，对总氮贡献可能较小，其生物地球化学循环特征可能存在差异性；而离子交换态氮和强氧化剂浸取态氮显著相关，表明离子交换态氮和强氧化剂浸取态氮可能来源一样，空间分布特征一致，具有同样的生物地球化学循环特征，相互之间可能存在一定程度的转化.

表 3　各形态氮之间的相关系数[1)]

Table 3　Correlation coefficients among various nitrogen forms

	TN	IEF-N	WAEF-N	SAEF-N	SOEF-N	Residual-N
IEF-N	0.671**	1				
WAEF-N	0.462**	0.403**	1			
SAEF-N	0.600**	0.695**	0.394**	1		
SOEF-N	0.778**	0.450**	0.223	0.657**	1	
Residual-N	0.959**	0.590**	0.454**	0.661**	0.351**	1

1) ** 表示在 0.01 水平上显著相关(双尾检验)

3　结论

(1) 研究区内，由于所处位置不同，沉积物受各种环境水文因素影响各站位总氮变化趋势亦不相同. B 站总氮含量随深度变化较小；C、D、E 站总氮的垂直分布模式相似，总的趋势是自上而下总氮的含量逐渐减小. 各站可转化态氮含量总的变化趋势也是随着深度的增加而降低，但不同的环境差异使有的深层沉积物可转化态氮占 TN 的比例和表层几乎相同. 强氧化剂浸取态氮是可转化态氮中的绝对优势形态.

(2) 各站位柱状样因其沉积物特征的不同，各形态氮受各参数影响程度也不同. 柱 B 中离子交换态氮与 Eh 呈显著正相关，弱酸浸取态与含水率呈显著正相关，强碱浸取态氮受含水率、粒度、TOC 影响显著；柱 C 中除离子交换态氮外，其他形态氮与含水率之间均显著相关，除强氧化剂浸取态，其他形态氮与 TOC、Eh 之间均显著相关，强碱浸取态氮与粉砂组分成正相关，与砂组分呈负相关；柱 D 中各形态氮受含水率、TOC、粒度影响显著，离子交换态氮、强碱浸取态、残渣态氮与 pH 之间呈显著负相关关系，弱酸浸取态与 Eh 呈显著正相关关系；柱 E 中各形态氮与含水率、TOC 都成正相关关系，强氧化剂浸取态氮与 Eh 呈负相关关系.

(3) 各形态氮与总氮存在不同程度的相关关系说明了各形态氮对总氮贡献不同. 残渣态氮与离子交换态氮、强碱浸取态氮之间均存在显著正相关关系，离子交换态氮和强氧化剂浸取态氮显著相关，表明这些形态氮可能具有同样的来源和生物地球化学循环特征，可能会相互转化.

参考文献:

[1] Herbert R A. Nitrogen cycling in coastal marine ecosystems [J]. FEMS Microbiology Reviews, 1999, **23**(5): 563-590.

[2] 李学刚，宋金明，李宁，等. 胶州湾沉积物中氮与磷的来源及其生物地球化学特征 [J]. 海洋与湖沼，2005，**36**(6): 82-91.

[3] 岳维忠，黄小平. 近海沉积物中氮磷的生物地球化学研究进展 [J]. 台湾海峡，2003，**22**(3): 407-414.

[4] 潘齐坤，罗专溪，邱昭政，等. 九龙江口湿地表层沉积物氮的形态分布特征 [J]. 环境科学研究，2011，**24**(6): 673-678.

[5] 戴纪翠，宋金明，郑国侠，等. 胶州湾沉积物氮的环境生物地球化学意义 [J]. 环境科学，2007，**28**(9): 1924-1928.

[6] 岳维忠，黄小平. 珠江口柱状沉积物中氮的形态分布特征及来源探讨 [J]. 环境科学，2005，**26**(2): 195-199.

[7] 王益鸣，吴烨飞，王键，等. 长江口柱状沉积物中氮的形态

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

特征研究[J]. 海洋学研究，2011，**29**(3)：194-201.

[8] 吕晓霞，宋金明. 海洋沉积物中氮的形态及其生态学意义[J]. 海洋科学集刊，2003，**45**：101-111.

[9] 刘艳，纪灵，郭建国，等. 烟台邻近海域水质与富营养化时空变化趋势分析[J]. 海洋通报，2009，**28**(2)：18-22.

[10] 赵卫红，焦念志，赵增霞. 烟台四十里湾养殖水域氮的存在形态研究[J]. 海洋与湖沼，2001，**31**(1)：53-59.

[11] 吴玉霖，周成旭，张永山，等. 烟台四十里湾海域红色裸甲藻赤潮发展过程及其成因[J]. 海洋与湖沼，2001，**32**(2)：159-167.

[12] 马红波，宋金明，吕晓霞，等. 渤海沉积物中氮的形态及其在循环中的作用[J]. 地球化学，2003，**32**(1)：48-54.

[13] 戴纪翠，宋金明，李学刚，等. 胶州湾沉积物中氮的地球化学特征及其环境意义[J]. 第四纪研究，2007，**27**(3)：347-356.

[14] 吕晓霞，宋金明，袁华茂，等. 南黄海表层沉积物中氮的潜在生态学功能[J]. 生态学报，2004，**24**(8)：1635-1643.

[15] Song J M，Ma H B，Lü X X. Nitrogen forms and decomposition of organic carbon in the south Bohai Sea core sediments[J]. Acta Oceanlogica Sinica，2002，**21**(1)：125-133.

[16] 马红波，宋金明，吕晓霞. 渤海南部海域柱状沉积物中氮的形态与有机碳的分解[J]. 海洋学报，2002，**24**(5)：64-70.

[17] 宋金明. 中国近海生物地球化学[M]. 济南：山东科技出版社，2004. 227-529.

[18] 戴纪翠. 胶州湾百年来沉积环境演变与人类活动影响信息指标的提取[D]. 青岛：中国科学院海洋研究所，2007. 46-49.

[19] 何桐，谢健，余汉生，等. 大亚湾表层沉积物中氮的形态分布特征[J]. 热带海洋学报，2009，**28**(2)：86-91.

[20] Hulth S，Aller R C，Canfield D E，*et al*. Nitrogen removal in marine environments：recent findings and future research challenges[J]. Marine Chemistry，2005，**94**(1-4)：125-145.

[21] 焦立新. 浅水湖泊表层沉积物氮形态特征及在生物地球化学循环中的功能[D]. 呼和浩特：内蒙古农业大学，2007. 19-30.

[22] Brunnegård J，Grandel S，Ståhl H，*et al*. Nitrogen cycling in deep-sea sediments of the Porcupine Abyssal Plain，NE Atlantic[J]. Progress in Oceanography，2004，**63**(4)：159-181.

[23] 李学刚. 近海环境中无机碳的研究[D]. 青岛：中国科学院海洋研究所，2004. 82.

[24] 谭镇，钟萍，应文晔，等. 惠州西湖底泥中氮磷特征的初步研究[J]. 生态科学，2005，**24**(4)：318-321.

[25] 梁淑轩，贾艳乐，闫信，等. pH 值对白洋淀沉积物氮磷释放的影响[J]. 安徽农业科学，2010，**38**(36)：20859-20862.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net