

海洋沉积物中的氮循环^{*}

马红波 宋金明

(中国科学院海洋研究所)

氮(N)是生物生命活动的基本营养元素, N循环是整个生物圈物质和能量循环的重要组成部分。近几十年来, 环境和资源问题的日益突出促进了人们对海洋生态系统的研究及对海洋资源的开发和利用, 海洋中的 N 循环亦受到了广泛关注。尤其是 20 世纪 90 年代以来, 随着国际地圈与生物圈计划(IGBP)、全球海洋通量联合研究(JGOFS)、全球海洋生态系统动力学研究(GLOBEC)等重大国际合作计划的实施, 海洋中的 N 循环研究取得了重大进展。

本文主要对海洋沉积物中的 N 循环过程进行了阐述, 包括海洋沉积物中 N 的生物地球化学循环(海洋中 N 与生物生产过程的关系、早期成岩作用及 N 的去营养化、沉积物中 N 循环及其控制机制、颗粒 N 的形成及其功能、N 与其他生源要素循环的关系)及沉积物中 N 循环的研究方法等, 以期对进一步开展 N 循环的研究有所帮助。

一、沉积物中 N 的生物地球化学循环

沉积物中的 N 循环在整个海洋 N 循环中占据重要地位。各种来源的 N, 包括陆源输入、浮游植物死亡、细胞物质、动物尸体及其排泄物等通过沉降或扩散运输到达海底形成表层沉积物, 在复杂的沉积环境中发生一系列生物地球化学反应, 如水解、细胞自溶、微生物分解或降解等, 使其中大部分有机 N (ON) 还原成可被生产者利用的无机形式重新进入营养循环, 另一小部分则随成岩作用埋藏于海底, 短期内不再参与循环。

1. 沉积物中 N 与生物生产过程的关系

N 是浮游植物进行初级生产必不可少的营养元素, 海洋中的初级生产力很大程度上受限于浮游植物同化时可获得的 N 源, 在大多数海域由沉积物中再生的无机 $\text{NH}_4\text{-N}$ 提供 N 源。因此沉积物中 N 的再生和转化对整个近海生态系统的生物生产具有重要意义。

沉积物中再生的 NH_4^+ 有一部分直接为海底初级生产者利用, 未被利用部分则可能

^{*} 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 4004 号。
国家杰出青年科学基金研究资助项目, 49925614 号。
收稿日期: 1999 年 12 月 28 日。

被氧化为 NO_3^- ，或进入沉积物中（吸附或形成晶格），或通过间隙水扩散至上覆水体，进入上覆水体的 NH_4^+ 可为初级生产者提供 N 源。在整个海域中，浮游植物几乎完全靠 $\text{NH}_4\text{-N}$ 作为营养源， NO_3^- 对浮游植物生产的贡献只有 10%—20%，甚至更少。在 5—50 m 海域，海底循环的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 占据整个浮游植物生产所需 N 的 30%—80% (Boynton *et al.*, 1985)。Harrison (1983) 曾建立了一种 N 循环动态平衡模型，研究发现，50%—80% 的 N 生物生产来自 NH_4^+ 的再生，其中 30% 源于大型浮游动物的排泄，60% 来源于微型浮游生物和细菌的再生，7% 来自底栖生物的释放。而在北海的 (Raaphorst, 1990) 多格滩地区（荷兰），砂质沉积物中的营养盐再生的 N, Si, P 仅占浮游植物生产所需的 2%, 10%, 3%，表明该地区的营养再生主要发生在水体中。而在远离海岸的区域，由于 NH_4^+ 的缺乏，来自深水的 NO_3^- 也可以作为浮游植物的主要 N 源。

此外，沉积物也可以作为 ON 的输出源，供海底异氧细菌利用。Tupas 等 (1990) 研究发现，细菌不仅是矿物营养的纯生产者，有时它也可能是纯消费者。Van Duyl 等 (1993) 对北海沉积物研究表明，海底细菌生产与沉积物-海水界面营养盐交换通量呈显著负相关，海底细菌生物物质的增加与沉积物-上覆水之间溶解无机 N, P (DIN, DIP) 流出通量的减少相等。 $\text{NH}_4\text{-N}$ 在浮游植物、细菌和浮游动物之间的循环关系见图 1。

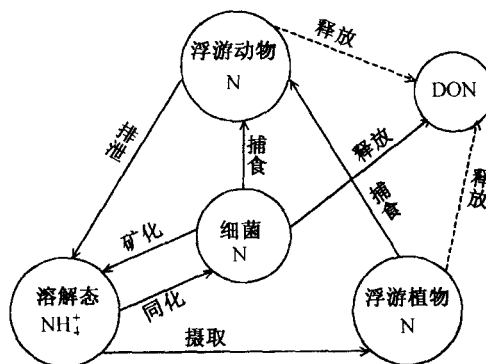


图 1 铵 N 的循环转化示意图

海底沉积物作为海底营养链的关键一环，对初级生产者浮游植物系统有十分重要的意义。一方面初级生产所需的大部分 N 来自沉积物的矿化；另一方面沉积物通常是近海生态系统惟一的厌氧环境，可以导致反硝化作用，从而引起海底矿化 N 的流失。在澳大利亚的菲利普海湾 (Berelson *et al.*, 1998)，由反硝化而引起 N 的流失占海底再生 N 的 63%，甚至可能导致 N 成为初级生产的限制因子。近年来许多滨海地区，特别是河口区发生的富营养化问题则表明，人为的营养输入将超出生态系统的自动调节能力而导致整个生态平衡遭到破坏。

2. N 的去营养化和早期成岩

海洋沉积物中颗粒有机质的再循环和埋藏直接影响着全球海洋系统中生源要素 (C, N, P, Si, S 等) 的循环。早期成岩过程是指沉积物到达海底后首先发生的一系列

导致其成分发生变化的过程, 它的一个明显特征是细菌参加的有机质降解反应。早期成岩的驱动反应为有机质的氧化, 它与一系列生物地球化学过程 (包括反硝化作用、岩石矿物的溶解等) 共同作用, 影响着与全球气候相关的 P_{CO_2} 。沉积物中的 N 除少部分被埋藏外, 大部分通过矿化作用得以再生, 并通过早期成岩作用以各种形式 (NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^-) 释放, 其中 NO_3^- 可在厌氧环境中还原为气态 N (N_2 或 N_2O)。由于气态 N 不能直接被藻类同化, 而 N_2 的重新固定在大多数浅海地区非常有限, 因此这一还原过程及 N 的埋藏均可视为 N 的去营养化作用。

早期成岩过程由于可利用的最终电子受体的不同, 及不同氧化剂获得的能量不同可分为有氧矿化和无氧矿化, 对 N 而言则分别为: (1) 以氧作为最终电子受体, 将 ON 还原为 NH_4^+ ; (2) 以铁、锰、硫酸盐等作为最终电子受体, 将 ON 还原为 NH_4^+ 。近年来研究人员对早期成岩进行了大量研究, 特别是 Berner (1980) 关于“扩散-平流-反应”模式的提出, 使其从定性描述发展到了定量研究, 尤其是通过构建成岩模型进行研究。Soetaert 等 (1996) 构建了一种非线性模型, 将有氧矿化、无氧矿化、硝化、反硝化一系列过程结合起来, 以此来研究沉积物中 C, N, O 的循环模型耦合。Hammond 等 (1996) 对赤道太平洋海底沉积物的早期成岩动力学进行了研究。早期成岩作用受沉积物中有机质含量、氧的含量以及底栖生物扰动等的影响, 一般说来, 沉积物中有机质含量越高, 成岩作用越明显。在较深的沉积物中, 由于沉积物的老化及有机营养供给不足, 因此造成无氧矿化过程 (如发酵、反硝化和硫酸盐还原) 变慢。底栖生物扰动对矿化作用起促进作用, 且有机质含量越高, 促进越明显。

此外, 沉积物中 NH_4^+ 的吸附在 N 的早期成岩过程中也是一个非常重要的过程, NH_4^+ 可能被颗粒物吸附, 这种吸附包括两种类型: 一种为可交换吸附, 吸附在表面; 另一种则进入沉积物内部形成晶格, 不易交换。沉积物中固定 NH_4^+ 重要性的最早发现者是 Stevenson 等 (1970), 他们发现固定 NH_4^+ 占沉积物中总 N 含量的 10%—22%。Mackin 等 (1984) 对美国南卡罗莱纳州的马德海湾沉积物中 NH_4^+ 吸附的研究得出其线性吸附系数约为 1.3 ± 0.1 , 且不随沉积环境、温度等发生明显变化。宋金明 (1997) 对中国东海 间隙水中 NH_4^+ 的吸附进行了研究, 测得其线性吸附动力学反应常数为 5.2×10^{-5} — $450 \times 10^{-5}/a$ 。当沉积物中 NH_4^+ 浓度较高时, NH_4^+ 也可能作为一种自生沉淀的组分而沉积下来 (Martens *et al.*, 1978)。

3. 沉积物中的 N 循环及其控制机制

沉积物中的 N 循环包括氨化 (矿化)、硝化、反硝化、 NO_3^- 的氨化还原等一系列复杂的生物地球化学反应, 其最终结果的显著体现则是反应物和产物在沉积物间隙水中的浓度分布以及沉积物-海水界面的交换通量, 这一循环过程通常包括两个方面: 一是沉积物中有机质矿化向水体释放再生的营养物; 二是海底对营养物的保留, 对 N 而言其保留过程为深层埋藏及反硝化作用。沉积物-海水界面 N 的循环和转化用图 2 表示。

目前人们普遍认为矿化作用最终电子受体的优先级顺序为: $O_2 > NO_3^- > Mn(IV) > Fe(III) > SO_4^{2-}$ (Froelich, 1979), 这一顺序也反映了不同氧化剂作用所获得的不同能量。对海底矿化作用的定量研究能给出有关生源要素在全球范围内的循环, 以及现代海洋组成的控制因素方面的重要信息。有机质的矿化作用主要发生在沉积物表层, 在波罗

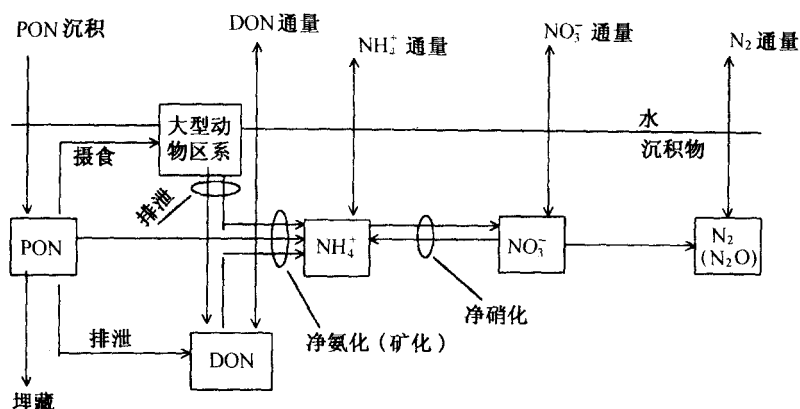


图2 N在沉积物-海水界面的循环转化示意图

的海西部的基尔海湾，沉积层 10 cm 以下的 C, N, P 分别只占其总有机含量的 22%, 13%, 15% (Balzer, 1984)。对赤道太平洋地区沉积物的研究表明, 70% 的降解反应发生在表层 1—2 cm 处。颗粒有机质 (POC 和 PON) 的矿化效率在好氧和厌氧条件下是一样的, 而对有机分子 (DOC 和 DON) 的矿化作用, 则是好氧矿化效率远远高于厌氧矿化 (Hansen *et al.*, 1991)。矿化作用受一系列因素影响, 包括沉积物中有机质的含量、微生物的量、温度、底栖生物扰动等。Blackburn 等 (1983) 曾用 $^{15}\text{NH}_4^+$ 示踪法对不同地域沉积物的矿化速度进行测定, 结果发现底栖生物群落能使沉积物中释放的 NH_4^+ 增加 50%。在瑞典的 Laholm (Enoksson, 1993) 海湾, 向沉积物表面添加藻类物质能使其耗 O_2 量、无机 N (IN)、溶解有机 N (DON), PO_4^{3-} 的释放分别增加 1.6 倍, 4.5 倍, 2 倍和 3 倍, 而反硝化速度/矿化速度比值显著降低, 表明添加藻类能使沉积物成为更重要的营养源。较高的平均温度、沉积物的可渗透性以及较短的停留时间均可提高氨化速度。对葡萄牙萨杜河口 (Rocha, 1998) 的研究表明, 由于潮水涨落引起平流输送的逆转能使沉积物中 75% 的 NH_4^+ 快速释放, 其矿化速度高达 $85.2\text{mmol}/(\text{cm}^2\cdot\text{h})$ 。矿化作用随时空变化明显, 在赤道太平洋地区, 由矿化作用产生的 NH_4^+ 最大交换通量位于 2°N 到 2°S 之间, 与最小通量的 9°N 至 12°S 区域相差 5 倍。而在经度 100° — 140°W 之间变化较小。这些不同的变化与大洋表面温度有关, 亦表明了生物生产的变化。

海底矿化再生的 NH_4^+ 在进入上覆水体之前可能被进一步氧化为 NO_3^- (或 NO_2^-), 此时即可发生硝化作用。硝化作用对海洋生物生产具有重要影响, 它改变了 N 循环的形式, 将 N 的矿化再生与反硝化这一去营养化作用联系起来, 且与异氧生物争夺有限的溶解 O_2 。硝化作用受制于沉积物中可渗透的氧气的含量, 通常发生在表层沉积物几厘米之内, 随深度减弱。在北海的比利时海岸 (Billen, 1978) 较深沉积物 (35 m) 中的硝化作用仅为较浅沉积物 (15 m) 中的 60%。控制硝化作用的物理化学因素包括温度, O_2 , NH_4^+ , CO_2 和 pH 值、盐度、毒物及促进物、作用界面等, 此外还受生物和生态因素的控制。海底硅藻将导致沉积物耗氧量、IN 和 DON 释放的显著增加。而硝化作用的增强或减弱则取决于占主导作用的因素; 若 NH_4^+ 增加则可利用的 O_2 就会减少, 海底大

型动物区系和大型植物都可以促进硝化作用。硝化作用产生的 NO_3^- 可在缺氧条件下还原成为气体 N (N_2 和 N_2O)，由于硝化-反硝化作用可导致沉积物再生 N 的流失，从而影响整个 N 循环过程，这个问题近年来受到了研究者的广泛关注。在菲利普海湾（澳大利亚），每年通过海底再生的 N 、 P 分别占输入的 63% 和 72%，而其中有 63% 再生的 N 由反硝化作用流失（Berelson *et al.*, 1998），反硝化作用的 NO_3^- 大部分来自硝化作用产生。在多格滩沉积物中，反硝化作用所需的 NO_3^- 完全由硝化作用产生（Raaphorst *et al.*, 1990）。Jenkins 等（1984）在美国切萨皮克海湾的 Patuxent 河口发现，超过 99% 的 NO_3^- 发生了反硝化作用，硝化-反硝化耦合十分密切，尽管二者需要截然不同的氧化-还原环境，但由于沉积物上部有氧层存在微还原环境，因而导致了耦合作用的发生。然而也有报道认为这种耦合作用并不明显（Nishio *et al.*, 1983; Lohse *et al.*, 1993）。Do-Hee 等（1997）测得日本广岛海湾沉积物的硝化和反硝化速度分别为 $0.00\text{--}299\mu\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 和 $0.00\text{--}69.0\mu\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ，反硝化作用并不明显。Ogilvie 等（1997）研究指出，砂质沉积物中主要发生的硝化作用可作为 NO_3^- 源，而泥质沉积物中的反硝化作用则成为 NO_3^- 的汇。尤其在初冬，水体中 NO_3^- 浓度最大而温度低，有利于反硝化作用。在英国的 Colne 河口，反硝化的去 N 作用占整个 N 通量的 20%—30%。在北海每年由河流输入的 NO_3^- 和 TN 分别为 $670 \times 10^3\text{t}$ 和 $1000 \times 10^5\text{t}$ （Mayer *et al.*, 1988），海水中 IN 的主要形式为 $\text{NO}_3\text{-N}$ ，且水体中 NO_3^- 始终高于沉积物间隙水中的 NO_3^- ，表明此时沉积物对 NO_3^- 是一种汇。沉积物矿化产物的 36%—87% 通过反硝化作用流失，因此沉积物作为海洋中 N 的源或汇是由矿化速度、硝化速度及反硝化速度共同决定的。沉积物中有有机质的适度增加将促进反硝化去 N 作用，而在由于过量 N 输入导致富营养化的条件下，反硝化去 N 作用也减弱（Sloth *et al.*, 1995）。此外，沉积物缺氧层中 NO_3^- 的微生物还原也可沿另一途径进行，即 NO_3^- 还原为 NH_4^+ ，也称“ NO_3^- 氨化”。有时 NO_3^- 氨化作用与反硝化作用同等重要，甚至更重要，尤其在高有机含量的还原性环境中对氨化还原更有利（Kaspar, 1983）。在日本的广岛海湾，反硝化速度和 NO_3^- 还原速度分别为 $0.00\text{--}69.0\mu\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 和 $0.00\text{--}794\mu\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ，前者仅为后者的 3%，影响这两种还原过程相对比例的因素包括实际 NO_3^- 浓度、温度、沉积物中氧化-还原环境和水体中的溶解 O_2 等。

由于沉积物所处的复杂的生物地球化学环境，且易受外界影响，因此其中的 N 循环也十分复杂。由沉积物向上覆水体输送的 IN 净通量随时空和季节发生明显变化，甚至可能发生逆转，同时，沉积物也可能做为 DON 的输出者，导致这一输出的原因有两个：（1）海底大型动物的活动；（2）外界大量不稳定有机质的输入降低了矿化效率，使 DON 向水体输出。由于海水对 DON 的利用几乎完全由异氧细菌完成，因此异氧细菌对整个开放海的 N 循环具有重要影响。

4. 颗粒 N 的形成及其功能

海水中的悬浮颗粒物质是海洋沉积物的重要来源，其无机组分包括来自陆源的矿物碎屑、在海水化学中生成的硅酸盐和碳酸盐等自生矿物，以及生物过程中形成的硅骨架碎屑等；有机组分的来源则有浮游植物、浮游动物及其新陈代谢产物和死亡后的残体（Jaeger, 1996），其组成为碳水化合物、蛋白质、类脂物、核酸和 ATP 等。由有机质与

无机粒子组成的颗粒物质的沉降通量与生物地球化学过程通过大气-海洋界面控制着温室气体 CO_2 的含量, 并通过海洋浮游生物的“生物泵”把大气输入海底沉积物, 沉降颗粒物质中包含了大量有关生物、物理、化学和地质方面的信息。

N 是悬浮颗粒物的重要组成成分, 主要含在生源颗粒中, 包括浮游生物细胞物质、排泄物、蛋白质、游离氨基酸等, 近年来对颗粒 N 的研究主要集中于颗粒有机 N (PON)。氨基酸是海洋沉降颗粒物质的重要组成部分, 约占有机质含量的 30%—60%。在加拿大安大略湖 (Kemp *et al.*, 1972), 泥质沉积物表面 90% 的 N 为有机 N, 28%—46% 为氨基酸 N (aa-N), 4%—7% 为己糖胺 N, 21%—31% 为未知的可水解 N。沉降颗粒中的氨基酸作为生物地球化学指标已成功地应用于巴拿马海盆、黑海、马尾藻海、北极附近太平洋以及秘鲁上升流海区 and 赤道大西洋沉降颗粒通量的研究中 (王将克等, 1991)。生源颗粒物质对其所处位置的生物地球化学环境非常敏感, 其保留与否取决于在水中的停留时间, 在深海水体中停留时间相对较短, 能直接到达海底而不发生溶解和矿化作用, 这些颗粒物是海底 OC, ON 的主要来源。沉降后的颗粒物也可能由于较大颗粒的分散作用发生二次悬浮, 其间被降解。而在较浅的海域中, PON 在沉降过程中即有一部分被捕食或分解, 其余则沉入海底作为沉积物中的主要 ON 源。

过去对 PON 的研究主要包括: 在不同物理条件下 PON 的输送和转移机制、PON 在海洋食物网中的地位 and 作用等。在湍流混合区, 悬浮颗粒物 (SPM) 集中于淡水和含营养盐水的界面, 沉积下来进行海底矿化作用。Pettine 等 (1998) 对意大利的波河河口水流变化对水体中 POC, PON 含量的影响进行了考察, 结果表明, 在平和及中等的固相输送条件下, 混合区中的有机质呈现保守行为; 而在较强烈的输送条件下, 由于颗粒物在三角洲区域的沉积及细菌对有机质的利用, 其有机质行为远远偏离稀释线。该河口区每年向地中海输出的 TOC 和 TON 分别为 $25.5 \times 10^4 \text{t}$ 和 $15.5 \times 10^4 \text{t}$, 使之成为该海区最重要的有机质源和营养源。颗粒物的水平输送也是一个非常重要的过程, 在北大西洋的哈特勒斯海角, 由平流输送的 POC 为 $4.8 \times 10^{12} \text{g/a}$, 占该海湾初级生产量的 6%, 而由垂直运输的 POC 为 $4.2 \times 10^{12} \text{g/a}$ (Falkowski *et al.*, 1994)。Alldredge 等 (1989) 发现, 深海中占主导地位的沉降颗粒是一种由有机物质和无机矿物组成的特殊结构的粘性多面体, 有机质作为其载体不断吸附微小的无机颗粒, 并使之越长越大, 形成一种称为“海洋雪”的颗粒物质快速沉降机制。氨基酸在随这种复合体的沉降过程中会发生溶解, 并由吸附在上面的微生物的活动而降解, 从而使其相对组分发生较大改变。颗粒氨基酸的悬浮浓度及其沉降通量均随深度降低, 这可能是由于异氧浮游生物和微生物的消耗作用, 在不同生产力地区其速率降低不同, Lee 等 (1984) 研究认为, 这种差异主要是由大型异氧浮游生物控制, 而不是微生物, 其依据为细菌是基质控制的摄食者, 依据颗粒的氨基酸浓度捕食, 而浮游生物和大型异氧生物是密度控制, 依据颗粒物的多少捕食。较低密度颗粒 N 比较高密度者优先被海底摄食者捕食, 前者蛋白质浓度是后者的 57 倍 (Mayer *et al.*, 1993)。

5. N 与其他生源要素循环的关系

在整个海洋系统中, N 循环与其他生源要素 (C, P, Si, S 等) 的循环密切相关, 尤其是 C, N, P 三者的循环密不可分。碳是一切生命活动的物质基础, P 是生物生产不可缺少的营养元素。海洋中的碳循环主要在真光层内完成, 其中到达沉积物进入长期循

环的碳只占全球光合作用固碳的 1%，但其意义重大。沉积物中的 OC 一部分永久性埋藏，另一部分则经过不同的氧化剂发生矿化作用，随着 OC 的矿化，ON 也矿化成为 NH_4^+ 。

早在 1934 年 Redfield 就提出，浮游生物体本身所含 C, N, P 元素的原子个数比接近于 106:16:1，这个比值得到了一致公认且沿用至今。由于沉积物大部分源于海洋浮游生物残体，因此沉积物在到达海底之初基本保持这个比值。但由于 C, N, P 的降解矿化作用随时间和空间分布差异很大，且受不同的生物地球化学条件影响，如 P 的再生周期极短，以至于相当部分的颗粒 P 在沉积物捕捉器中即溶解 (Collier, 1991)；C 恰好相反，其再生周期变化范围从几周到 10^6 a (Martin *et al.*, 1991)，N 的再生周期介于 C, P 之间，实际沉积物中 C, N, P 比值与 Redfield 比值偏差较大。随着深度增加，N, P 含量减小，在太平洋和大西洋沉积物的中等深度 C:N:P 为 200:21:1，而在底部则变为 300:33:1 (Honjo *et al.*, 1982)。沉积物中不同的 C, N, P 含量将导致早期成岩过程发生变化，在研究沉积物的早期成岩及生源要素的循环过程中，C, N, P 的定量关系是一个必要前提。Berelson 等 (1998) 对澳大利亚菲利普海湾沉积物的研究表明，N, P 的循环效率随着 OC 含量的增加而提高。通过对沉积物中 OC 的测定，可以推测其中 N 的存在形式 (Nedwell *et al.*, 1996)。C/N 值在元素的早期成岩及 N, P 循环研究中也是一个重要的参数指标，沉积物中 N 和 P 的净再生的条件是 C:N:P 原子比小于细菌生物体中的比值 (Goldman *et al.*, 1987)。沉积物中 C/N 和 C/P 值通常比所用的 Redfield 值偏大，这是由于浮游植物细胞的矿物营养自溶作用，以及 N 和 P 比 C 优先降解所致，当沉积物中 C:N:P 为 125:11:1 时，海底细菌可能成为 N 的净消费者。Redfield 比值在有机质的有氧矿化时基本维持不变，而无氧矿化时则发生变化。Tyrrell 等 (1997) 对全球大洋的大量营养盐数据进行了分析，发现 N/P 随深度和地理位置的分布发生明显变化，较低的 N/P 值与较低的溶解 O_2 呈显著的相关性，表明反硝化作用可能是导致低 Redfield 比值的原因之一；另一原因则可能是沉积物中 P 的优先释放。

二、沉积物中 N 循环的研究方法

广义地讲，沉积物中的 N 包括两个大的体系，即沉积物间隙水体系和沉积物固体 (颗粒) 本身。沉积物中的早期成岩以及生源要素的循环实质是一个沉积物-海水相互作用的过程，其作用的结果在沉积物间隙水中得以体现，因此近年来对沉积物中 N 循环的研究主要致力于间隙水的研究，其中包括有机 N 的矿化作用、N 在沉积物-海水界面的转移和交换、N 循环的收支计算等。相对而言，对沉积物颗粒本身的行为及 N 在沉积物固体中的赋存形态等的研究较少。

目前对沉积物间隙水中 N 的研究主要是通过测定沉积物柱状样中间隙水中各种形式 N 及氧的浓度分布，测算出沉积物中 N 的再生、硝化、反硝化速率，结合上覆水体中的浓度分布则可以计算界面交换通量，还能求得 N 的循环效率及循环收支 (Blackburn *et al.*, 1983; Jenkins *et al.*, 1984; Takayuki *et al.*, 1990)。后来发展到应用 ^{14}C 或 $^{14}\text{NO}_3^-$ 同位素示踪及柱状样注射技术测定硝化速度 (Enoksson *et al.*, 1987; Ogilvie *et al.*, 1997)，利用 C_2H_2 作为抑制剂测定硝化、反硝化速度 (Do-Hee *et al.*, 1997; Ogilvie *et*

al., 1997)。目前对矿化、硝化、反硝化测定应用最广泛的技术是 ^{15}N 同位素技术及 C_2H_2 抑制技术。

沉积物固体中的 N 分为有机和无机两类，起初的研究认为，沉积物中所有的 N 均以有机结合形式存在。Stevenson 等 (1970) 发现沉积物中固定 NH_4^+ 占总 N 的 10%—22%，Müller (1977) 研究表明，固定 NH_4^+ 的量与深海沉积物中钾的含量呈线性相关。沉积物中无机 N 主要为 NH_4^+ ，其吸附方式有两种：可交换吸附及形成晶格的吸附，对可交换吸附利用碱或盐提取即可测定，对形成晶格的 NH_4^+ 则需进行深度提取，如利用 HF-HCl 混酸提取 (Rosenfeld, 1979)。对沉积物中有机 N 的测定则通过氧化法测定其总量，而对其赋存形态的甄别则缺乏有效的方法，有待进一步研究解决。

三、沉积物中 N 循环研究展望

目前，对沉积物中 N 循环的研究已经在 N 的早期成岩过程、N 的去营养化作用、N 在沉积物-海水界面的转移过程及交换通量等方面进行了深入的研究 (宋金明, 1997; Hammond *et al.*, 1996; Jordan *et al.*, 1998)。近年来实施的全球性重大合作计划如 JGOFS, GLOBEC 等也对海洋中的 N 循环进行了研究 (Collier, 1991; Smith *et al.*, 1996)。现在则需要对沉积物中 N 循环的控制机制、N 循环与其他生源要素循环的关系等方面的研究给予更多的关注。

近年来的研究工作大多集中于从沉积物间隙水这一角度研究沉积物中的 N 循环，而对沉积物固体本身研究较少，这一方面是由于研究手段方法的缺乏 (甄别沉积物中 N 的各种赋存形态极为困难)，另一方面则是这一领域的研究没有一定的经验积累作为基础。而事实上，沉积物固体颗粒本身的特征，如颗粒大小及 N 在其中的赋存形态对较长时间尺度上的 N 循环过程具有重大影响。

早在 1982 年，Premuzic 等的研究指出，沉积物中有机质的含量受一系列因素控制，包括沉积物的粒度，输送、沉积速度以及上覆水体的氧化-还原环境等。在缅因海湾 (美国)，沉积物中有机质 (TOC, TN 及 aa) 的浓度主要受粒度控制 (Mayer *et al.*, 1988)，而粒度控制可通过评价有机质浓度与沉积物表面积的关系来研究。Mayer 等 (1988) 的研究发现，在较深的沉积物中，TC 和 TN 的含量几乎完全由粒度控制。TC, TN, aa 及叶绿素浓度均随深度而降低，深度对蛋白质及叶绿素含量的影响尤为突出。TC 和 TN 对有机质输入变化的敏感性降低则表明其浓度受到了某种与粒度相关因素的缓冲作用。在较远的滨外区，沉积物主要为难降解物质，其 TC, TN 含量随深度变化极小。沉积物中总有机质主要由粒度控制，而其中不稳定成分 (如酶水解的蛋白质) 则主要由有机质输送速度控制。

多年来存在的问题仍然是沉积物中相当一部分有机 N 无法明确鉴别，其中的 ON 约有 1/3—1/2 至今仍未完全弄清楚。通常认为大多数 ON 包含在复杂的腐殖酸大型分子中，而后来的研究表明 ON 也可能存在于较小的脂肪胺内，脂肪胺广泛存在于海洋藻类中，并可由海洋动物及细菌降解、排泄和代谢产生。沉积物中的脂肪胺可以做为甲烷矿化的基质，且能够控制其中的 C/N 比。在较深的沉积物中，由于吸附进入黏土矿物形

成晶格的 NH_4^+ 占沉积物中总 N 的 25%—40%，因而黏土矿物将影响沉积物中氨基酸的分布及脂肪胺的浓度。经 HF 处理沉积物比经 HCl 处理能释放更多的胺表明，胺在沉积物中也可以进入矿物晶格结构，一经与矿物结合，胺即不易被生物利用，由此影响沉积物中的 N 循环。因此对沉积物中 N 的赋存形态的研究必须首先弄清这些成分与沉积物的物理结合，以确定其生物和化学活性，不仅仅鉴定单一的化合物，更需要了解这些有机物与其环境结构的相互作用关系。由于将来对沉积物中 N 的生物地球化学循环的研究试图从沉积物固体颗粒物这一角度出发，因此应主要致力于两个方面，即沉积物中 N 的真实赋存形态特征和 N 循环的粒度控制。

参 考 文 献

- 王将克、陈水伙、钟月明等, 1991, 氨基酸生物地球化学, 科学出版社, 308。
- 宋金明, 1997, 中国近海沉积物-海水界面化学, 海洋出版社, 166—170。
- Aldredge, R. A. and M. W. Silver, 1989, Characteristics Dynamics and Significance of Marine Snow, *Prog. Oceanogr.*, 20: 41—82.
- Balzer, W., 1984, Organic Matter Degradation and Biogenic Element Cycling in a Nearshore Sediment (Kiel Bight), *Limnol. Oceanogr.*, 29(6): 1231—1246.
- Berelson, W. M., D. Heggie, A. Longmore *et al.*, 1998, Benthic Nutrient Recycling in Port Phillip Bay, Australia, *Estu. Coas. Shelf. Sci.*, 46: 917—934.
- Berner, R. A., 1980, Early Diagenesis: A Theoretical Approach, Princeton University Press, 31—53.
- Billen, G., 1978, A Budget of Nitrogen Recycling in North Sea Sediments of the Belgian Coast, *Estuar. Coast. Mar. Sci.*, 7: 127—146.
- Blackburn, T. H. and K. Henriksen, 1983, Nitrogen Cycling in Different Types of Sediments from Danish Waters, *Limnol. Oceanogr.*, 28(3): 477—493.
- Boynton, W. R. and W. M. Kemp, 1985, Nutrient Regeneration and Oxygen Consumption by Sediments along an Estuarine Salinity Gradient, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 23: 45—55.
- Collier, B., 1991, Analysis of Particulate Matter Collected by Sediment Traps and from Sediment Gores, *Geophysical Monograph.*, 63: 235—242.
- Do-Hee Kim, Osamu Mastuda and Jamiji Yamamoto, 1997, Nitrification, Denitrification and Nitrate Reduction Rates in the Sediment of Hiroshima Bay, Japan, *Journal of Oceanography.*, 53: 317—324.
- Enoksson, V. and M. Samuelsson, 1987, Nitrification and Dissimilatory Ammonium Production and their Effects on Nitrogen Flux over the Sediment-Water Interface in Bioturbated Coastal Sediments, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 36: 181—189.
- Enoksson, V., 1993, Nutrient Recycling by Coastal Sediments: Effects of Added Algal Material, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 92: 245—254.
- Falkowski, P. G., P. E. Biscaye and C. Sancetta, 1994, The Lateral Flux of Biogenic Particles from the Eastern North American Continental Margin to the North Atlantic Ocean, *Deep-sea Research.*, 41(2/3): 583—601.
- Froelich P. N., 1979, Early Oxidation of Organic Matter in Pelagic Sediments of the Eastern Equatorial Atlantic: Suboxic Diagenesis, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 43: 1075—1090.
- Goldman, J. C., Caron D. A. and Dennett, M. R., 1987, Regulation of Gross Growth Efficiency and Ammonium Regeneration in Bacteria by Substrate C:N Ratio, *Limnol. Oceanogr.*, 32: 1239—1252.
- Hammond, D. E., J. Mcmanus, W. M. Berelson *et al.*, 1996, Early Diagenesis of Organic Material in Equatorial Pacific Sediments: Stoichiometry and Kinetics, *Limnol. Oceanogr.*, 43(4-6): 1365—1412.
- Hansen, L. S. and Blackburn, T. H., 1991, Aerobic and Anaerobic Mineralization in Marine Sediment Microcosms, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 75: 283—291.
- Harrison, W. G., D. Douglas and Falkowski, 1983, Summer Nutrient Dynamics of the Middle Atlantic Bight: Nitrogen Uptake and

- Regeneration, *J. Plankton. Res.*, 5:539—556.
- Honjo, S., S. J. Manganini and J. J. Cole, 1982, Sedimentation of Biogenic Matter in the Deep Ocean, *Deep-Sea Research*, 29(5):609—625.
- Jaeger, J. M., 1996, Lateral Transport of Settling Particles in the Ross Sea and Implications for the Fate of Biogenic Material, *J. Geophys. Res.*, 101(C8):18479—18488.
- Jenkins, M. C. and W. M. Kemp, 1984, The Coupling of Nitrification and Denitrification in Two Estuarine Sediments, *Limnol. Oceanogr.*, 29(3):609—619.
- Jordan, M. B. and I. Joint, 1998, Seasonal Variation in Nitrate:Phosphate Ratios in the English Channel 1923—1987, *Estu. Coast. Shelf. Sci.*, 46:157—164.
- Kaspar, H. F., 1983, Denitrification, Nitrate Reduction to Ammonium and Inorganic Nitrogen Pools in Intertidal Sediments, *Mar. Biol.*, 74:133—139.
- Kemp, A. L. W., A. Mudrochova, 1972, Distribution and Forms of Nitrogen in a Lake Ontario Sediment Core, *Limnol. Oceanogr.*, 17(6):855—867.
- Lee, C. and C. Cronin, 1984, Particulate Amino Acids in the Sea: Effects of Primary Productivity and Biological Decomposition, *J. Mar. Res.*, 42:1075—1097.
- Lohse, L. F., P. M. Johannes, P. S. Caroline *et al.*, 1993, Nitrogen Cycling in North Sea Sediments: Interaction of Denitrification and Nitrification in Offshore and Coastal Areas, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 101:283—296.
- Mackin, J. E. and R. C. Aller, 1984, Ammonium Adsorption in Marine Sediments, *Limnol. Oceanogr.*, 29(2):250—364.
- Martens, C. S. and J. K. Rosenfeld, 1978, Intertidal Water Chemistry of Anoxic Long Island Sound Sediments, *Limnol. Oceanogr.*, 23:605—617.
- Martin, W. R., M. Bender, M. Leiner *et al.*, 1991, Benthic Organic Carbon Degradation and Biogenic Silica Dissolution in the Central Equatorial Pacific, *Deep-sea Research*, 38:1481—1516.
- Mayer, L., S. Macko and L. Cammen, 1988, Provenance, Concentrations and Nature of Sedimentary Organic Nitrogen in the Gulf of Maine, *Mar. Chem.*, 25:291—304.
- Mayer, L. M., P. A. Jumars and Trumbore, S., 1993, Low-density Particles as Potential Nitrogenous Foods for Benthos, *Journal of Marine Research*, 51:373—389.
- Mayer, L. M., S. A. Macko and L. Cammen, 1988, Provenance, Concentrations and Nature of Sedimentary Organic Nitrogen in the Gulf of Maine, *Marine Chemistry*, 25:291—304.
- Müller, P. J., 1977, C/N Ratios in Pacific Deep-Sea Sediments Effect of Inorganic Ammonium and Organic Nitrogen Compounds Sorbed by Clay, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 41:765—776.
- Nedwell, D. B. and M. Trimmer, 1996, Nitrogen Fluxes Through the Upper Estuary of the Great Ouse, England; the Role of the Bottom Sediments, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 142:273—286.
- Nishio, T., I. Koike and A. Hattori, 1983, Estimates of Denitrification and Nitrification in Coastal and Estuarine Sediments, *Appl. Environ. Microbiol.*, 45:444—450.
- Ogilvie, B., D. B. Nedwell and R. M. Harrison, 1997, High Nitrate, Muddy Estuaries as Nitrogen Sinks: the Nitrogen Budget of the River Colne (United Kingdom), *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 150:217—228.
- Pettine, M., L. Patrolocco, M. Camusso *et al.*, 1998, Transport of Carbon and Nitrogen to the Northern Adriatic Sea by the Po River, *Estu. Coast. Shelf. Sci.*, 46:127—142.
- Premuzic, E. T., Benkovitz, C. M., Gaffney *et al.*, 1982, The Nature and Distribution of Organic Matter in the Surface Sediments of World Oceans and Seas, *Org. Geochem.* 4:63—77.
- Raaphorst, V. V., Henderikus, T. and K. J. Bakker, 1990, Nutrient Early Diagenesis in the Sandy Sediments of the Dogger Bank Area, North Sea: Pore Water Results, *Netherlands Journal of Sea Research*, 26(1):25—52.
- Redfield, A. C., 1934, On the Proportion of Organic Derivatives in Seawater and their Relation to the Composition of Plankton, In: James Johnstone Memorial Volume, *Liverpool Univ.*, 176—192.
- Rocha, C., 1998, Rhythmic Ammonium Regeneration and Flushing in Intertidal Sediments of the Sado Estuary, *Limnol. Oceanogr.*, 43(5):823—831.

- Rosenfeld, J. K., 1979, Ammonium Adsorption in the Nearshore Anoxic Sediment, *Limnol. Oceanogr.*, 24(2):356—364.
- Sloth, N. P., H. Blackburn and L. S. Hansen, 1995, Nitrogen Cycling in Sediments with Different Organic Loading, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 116:163—170.
- Smith, C. R., D. J. Hoover, S. E. Doan *et al.*, 1996, Phytodetritus at the Abyssal Seafloor Across 10 Degrees of Latitude in the Central Equatorial Pacific, *Deep-Sea Research*, 43:1309—1338.
- Soetaert, K., M. J. Herman and Middelburg, J. J., 1996, A model of Early Diagenesis Process from the Shelf to Abyssal Depths, *Geochimica & Cosmochimica Acta*, 60(6):1019—1040.
- Stevenson, F. J. and S. N. Tilo, 1970, Nitrogenous Constituents of Deep-Sea Sediments, In: G. C. Hobson and G. C. Speers [eds.], *Advances in Organic Geochemistry*, Elsevier Science Ltd., Oxford, 237—263.
- Takayuki Sumi and Isao Koike, 1990, Estimation of Ammonification and Ammonium Assimilation in Surficial Coastal and Estuarine Sediments, *Limnol. Oceanogr.*, 35(2):270—286.
- Tupas, L. and I. Koike, 1990, Amino Acid and Ammonium Utilization by Heterotrophic Marine Bacteria Grown in Enriched Sea Water, *Limnol. Oceanogr.*, 35:1145—1155.
- Tyrrell, T. and Law, C. S., 1997, The Oceanic N:P Ratio, *Nature*, 387:793—796.
- Van Duyl, F. C., Raaphorst, V. V. and A. J. Kop, 1993, Benthic bacterial production and nutrient sediment-water exchange in Sandy North Sea Sediments, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 100:85—95.

NITROGEN CYCLING IN MARINE SEDIMENTS*

Ma Hongbo, Song Jinming

(Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences)

ABSTRACT

This paper reviews nitrogen cycling in marine sediments and consists of three parts:

1. Nitrogen Cycling Processes in Marine Sediments

(1) Nitrogen and primary production Nitrogen regenerated from marine sediments can contribute largely to primary production. About 30%—80% of nitrogen consumed by phytoplankton is attributed to sediment mineralization and NH_4^+ (ammonium) is the preferred phase utilized. Benthic heterotrophic bacteria have a large impact on nitrogen cycling and can act as net N consumers sometimes.

(2) Early diagenesis and nutrients loss Early diagenesis includes oxic and anoxic mineralization. Part of the regenerated NH_4^+ can be transformed into N_2 by the nitrification-denitrification coupling, which leads to nutrient loss from the marine ecosystem. NH_4^+ adsorption in sediment is another pathway for nutrient loss.

(3) Nitrogen cycling and the controlling factors NH_4^+ released from sediments can be assimilated by benthic organisms and diffuse to overlying water or be oxidized into NO_3^- (nitrate). The role of sediment as a source or sink for nitrogen in seawater is governed by the relative rates of ammonium, nitrate and N_2 production. The nitrogen cycling process varies with time and space and the controlling factors includes: temperature, organic matter content, benthic bioturbation, etc.

* Contribution No.4004 from the Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences.

(4) The formation and function of particulate nitrogen PN (particulate nitrogen) is mainly formed biogenically. Amino acids account for 30%—60% of the organic nitrogen in particulates. PN can be mineralized or uptaken during sedimentation. The most attractive focus on PN is its function in the marine ecosystem food web.

(5) Nitrogen cycling and other biogenic element cyclings Nitrogen cycling is in closely correlated with C and P cycling. The efficiency of N and P cycling increases with increased organic carbon loading in sediments. The atomic ratio of C, N, P in sediment deviates from the Redfield ratio of 106:16:1 and the former is a very important parameter in nitrogen cycling model construction.

2. Methods for nitrogen cycling research

Research on nitrogen cycling in marine sediments usually focuses on two aspects: nitrogen in sediment and nitrogen in porewater, on which much work has been done on the pore-water. The rates of mineralization, nitrification, denitrification and the exchange fluxes between sediment and overlying water can be measured. Acetylene (C_2H_2) inhibition technique and ^{15}N tracer technique are most widely used. Analysis for sediment solid is not sufficient, only NH_4^+ adsorption concentration and total organic nitrogen can be measured.

3. Perspectives on nitrogen cycling research

It has been known that particulate size and organic matter composition in sediments can control nitrogen cycling significantly. So more attention should be paid to these two factors in further research.