

pH对闽江河口湿地沉积物氮素转化关键过程的影响

李家兵^{1,2}, 张党玉³, 吴春山^{1,2}, 吴映红¹, 周宁宇¹, 林梦雨¹, 谢蓉蓉^{1,2}

(1. 福建师范大学环境科学与工程学院, 福州 350007;

2. 福建师范大学福建省污染控制与资源循环利用重点实验室, 福州 350007; 3. 福建师范大学地理科学学院, 福州 350007)

摘要: 以闽江河口湿地沉积物为研究对象, 通过单变量的沉积物培养试验(pH=2.5, 3.5, 4.5, 5.5, 6.5), 研究pH对湿地沉积物氮元素硝化、反硝化、矿化3个关键过程的影响。结果表明: 低pH(pH=2.5)对硝化活性有明显的抑制作用, 其余pH对沉积物的硝化速率影响不大, 硝化细菌的数量和活性在强酸条件下限制明显。随时间推移, 沉积物反硝化速率减小, 反硝化活性增强。偏酸条件对反硝化活性有一定抑制作用, 主要由于沉积物中反硝化细菌在酸性条件下不活跃或耐酸细菌数偏少。不同pH条件下, 矿化速率基本无规律可循, 表明pH对湿地沉积物矿化过程无直接影响。

关键词: pH; 湿地沉积物; 氮素转化; 闽江河口

中图分类号: X142

文献标识码: A

文章编号: 1009-2242(2017)01-0272-07

DOI: 10.13870/j.cnki.stbcxb.2017.01.045

Effects of pH on the Key Nitrogen Transformation Processes of the Wetland Sediment in the Min River Estuary

LI Jiabing^{1,2}, ZHANG Dangyu³, WU Chunshan^{1,2},

WU Yinghong¹, ZHOU Ningyu¹, LIN Mengyu¹, XIE Rongrong^{1,2}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Fujian Normal University, Fuzhou 350007;

2. Key Laboratory of Pollution Control and Resource Recycling of Fujian Province, Fujian Normal

University, Fuzhou 350007; 3. School of Geographical Sciences, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

Abstract: Using the single variable laboratory experiment, the wetland sediment in tidal flats areas of Min river estuary were collected to research the effect of pH on the nitrification, denitrification and mineralization processes of the nitrogen (the pH conditions were setting at 2.5, 3.5, 4.5, 5.5, 6.5, respectively). The results suggested that: In the nitrification process, lower pH (the pH was 2.5) showed the obvious inhibition on the nitrification activity, however, at other pH conditions, the influence on the nitrification rate of the sediment varied little. Which indicated that the number and the activity of the nitrifying bacteria were typical limited under the strong acid surrounding. In the denitrification process, the denitrification rate of the sediment decreased with time but the denitrification activity increased. Besides, the strong acid condition (the pH was 2.5) in some degree had inhibitory effect on the denitrification activity. Results indicated that denitrifying bacteria in the sediment was not active or the acid resistance bacteria was rare under strong acid condition. Finally, mineralization of the nitrogen was researched and no universal rule was found between the pH and the mineralization rate, which showed that the pH had no direct effect on the mineralization process of sediment in the wetland.

Keywords: pH; wetland sediment; nitrogen transformation; Min river estuary

湿地沉积物是氮的重要储库, 发挥着源、汇或转化器的重要功能^[1]。植物生长发育离不开氮元素, 但湿地沉积物中可被植物直接利用的无机氮含量又非常低, 因而氮元素往往成为湿地沉积物最主要的限制

性营养元素, 其含量高低会直接影响湿地生态系统的生产力^[2]。矿化、硝化和反硝化作用是湿地沉积物氮素转化的关键过程。矿化作用是沉积物中氮元素的主要存在形态有机态氮向无机态氮转化的过程, 对沉

收稿日期: 2016-06-07

资助项目: 福建省公益类科研院所专项(2016R1032-1); 国家自然科学基金项目(51541906); 福建省科技厅重点项目(2015R0099); 福建省自然科学基金项目(2016J05096)

第一作者: 李家兵(1974—), 男, 博士, 主要从事环境科学和生物地球化学循环研究。E-mail: lijiabing@fjnu.edu.cn

通信作者: 谢蓉蓉(1987—), 女, 博士, 主要从事水资源规划保护研究。E-mail: xierr1118@163.com

积物氮素可利用性的提高有重要意义^[3]。硝化作用则是沉积物中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 向 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 转化的重要途径,但其形成的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 不易被沉积物颗粒吸附,极易淋失并对水体产生污染^[4]。反硝化作用也被称为脱氮作用, N_2O 是其最终产物之一,不仅具有很强的温室效应,对臭氧层也有一定的破坏作用^[5]。同时,反硝化过程是活性氮转化成惰性氮的重要途径,可去除湿地环境中过多的活性氮,保持湿地生态系统的氮平衡。大量研究表明,pH 是沉积物氮素转换的重要影响因素。Mladenoff^[6] 研究指出,随着 pH 的升高,沉积物氮矿化作用加强。Zhu 等^[7] 研究发现,白雪松湿地土壤的硝化率与 pH 呈显著正相关,且随 pH 的升高而增强。李辉信等^[8] 研究结果表明,红壤氮素的硝化速率与土壤 pH 值呈显著正相关。Blackmer 等^[9] 研究则发现在酸性条件下土壤的反硝化作用受到抑制。

目前国内已有一些关于 pH 对沉积物氮素转化影响的研究,但多针对农田生态系统和森林生态系统以及人工湿地系统^[10-12],对于天然湿地生态系统的相关研究较少。本研究以闽江河口天然湿地作为研究对象,通过观测不同 pH 培养条件下湿地沉积物矿化、硝化和反硝化作用的变化,分析 pH 对闽江河口湿地沉积物氮素转化关键过程的影响,更进一步认识酸雨对湿地沉积物氮生物地球化学循环过程影响,为闽江河口湿地的保护工作提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于闽江河口区域面积最大的鳝鱼滩湿地($119^\circ34'12'' - 119^\circ41'40'' \text{ E}$, $26^\circ00'36'' - 26^\circ03'42'' \text{ N}$)。该区域气候暖热潮湿,年均温度 19.3°C ,年降水量 $1\,380 \text{ mm}$ 左右。鳝鱼滩湿地位于琅岐岛与长乐市梅花水道之间(见图 1),是闽江水流从上游搬运来的泥沙在梅花水道中淤积形成的河口浅滩,正常潮汐情况下显现于水面。湿地沉积物为滨海盐土和砂土,主要植物群落为短叶荇菜群落、芦苇群落、海三棱藨草群落以及互花米草群落,其中西部高潮滩潮汐微咸水盐度约为 $(3.79 \pm 1.35)\text{‰}$ 。

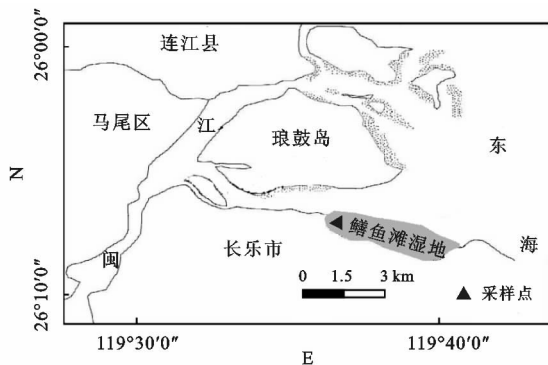


图1 采样点示意

1.2 样品采集

于 2015 年 4 月份采样,地点位于鳝鱼滩湿地中段偏西的中高潮滩(详见图 1),选取鳝鱼滩湿地主要的优势植物之一短叶荇菜群落沉积物作为研究对象。采用对角线五点取样法,使用内径为 5 cm ,长 30 cm 的湿地底泥采集与分割一体采样器,按照多区多点混合的采样方法,选取 3 个典型样区,在每个典型样区分别随机采集表层原状土柱($0 - 10 \text{ cm}$)进行混合,采样完成后用塑料薄膜封住底部。将采集沉积物样品带回实验室挑出可见的动植物残体、石头等杂物,自然风干后等分为 2 份。一份研磨过 20 目和 100 目标准筛,装袋备用;另一份过 2 mm 标准筛,装袋后存放于 4°C 冰箱中备用。

1.3 试验设计

基于福州酸雨以 SO_4^{2-} 为主、 NO_3^- 为次的酸雨成分特点^[13],本次试验的培养母液按 $\text{V}(\text{H}_2\text{SO}_4) : \text{V}(\text{HNO}_3) = 1.88 : 1$ 的比例配制而成。用适量母液与去离子水配制成具有一定 pH 梯度的培养液,分别为 $\text{pH} = 2.5, 3.5, 4.5, 5.5$,以 $\text{pH} = 6.5$ 的去离子水为对照,对闽江河口鳝鱼滩湿地沉积物样品进行矿化、硝化和反硝化过程培养。最后用连续流动分析仪(SKALAR San⁺⁺, Netherlands)对培养得到的溶液进行检测,得到不同培养方法下沉积物样品中的硝态氮和铵态氮含量。

1.3.1 硝化培养 称取 5 g 过 20 目筛的供试土样 75 份,分别倒入 $10 \text{ mm} \times 180 \text{ mm}$ 的试管中,分别加入 4 ml ($\text{pH} = 2.5, 3.5, 4.5, 5.5, 6.5$) 培养液,相同的 pH 培养条件都重复 3 次。其中 0 d 培养的土样不加 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液,7,14,21,28 d 培养的土样分别往培养液中加入浓度为 0.01 mol/L 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液 4 ml ,使培养液含氮量达到 1.125 mg ,并加水至田间持水量的 80% ,用塑胶薄膜封住瓶口以减少水分损失,称重记录后放入 23.5°C 的培养箱中恒温培养。所有培养瓶均通 1 min 乙炔气体,以排空培养管中的残留空气。预培养 3 d 后,对不加 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液的沉积物培养溶液分别加 2.38 mol/L 的 KCl 溶液 21 ml ,振荡 1 h 后静置 30 min ,用干净的塑胶瓶盛放经滤纸过滤的滤液;对加 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液培养试管通气 30 min 并补充水分至原重,继续恒温培养,并开始计算时间,每隔 3 d 对加 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液培养试管通气 1 次并称重补充水分至原重。在正式培养 7,14,21,28 d 后分别取样,加 2.38 mol/L 的 KCl 溶液 21 ml ,振荡 1 h 后静置 30 min ,用干净的塑胶瓶盛放经滤纸过滤的滤液,保存备测。

1.3.2 反硝化培养 称取 5 g 过 20 目筛的供试土样 90 份,分别倒入 10 mm×180 mm 的试管中。再分别加入 12.5 ml(pH=2.5,3.5,4.5,5.5,6.5)培养液,相同的 pH 培养条件都重复 3 次。其中 0 d 培养的土样不加 KNO₃,剩余的土样分别在不同 pH 值的培养液中加入浓度为 0.013 mol/L 的 KNO₃ 溶液 12.5 ml,使培养液含氮量达到 2.275 mg,瓶口用橡胶塞密闭封口,置于 23.5 °C 的培养箱中恒温培养。预培养 2 d 后,对不加 KNO₃ 的分别加 12.5 ml 的 4 mol/L 的 KCl 溶液,振荡 1 h 后静置 30 min,用干净的塑胶瓶盛放经滤纸过滤的滤液;而对加 KNO₃ 的培养瓶继续恒温培养,并开始计算时间。在正式培养 2,5,10,17,25 d 后分别取样,加 12.5 ml 的 4 mol/L 的 KCl 溶液,振荡 1 h 后静置 30 min,用干净塑胶瓶盛放经滤纸过滤的滤液,保存备测。

1.3.3 矿化培养 矿化培养试验采用淹水密闭培养法^[14],通过预培养 2 周来消除干土效应。称取 5 g 鳊鱼滩短叶茛苕过 20 目筛风干土 90 份,分别置于 10 mm×180 mm 的试管中。将试管平放于桌面上小心滚动,使管中土面倾斜,用移液管缓缓加入 5 ml(pH=2.5,3.5,4.5,5.5,6.5)培养液。相同的 pH 培养条件都重复 3 次。彻底润湿各试管中的沉积物,排空土中的空气,用橡皮塞密闭管口,放在 23.5 °C 的培养箱中恒温培养。约每周换气 1 次,排空土中气体(在培养后期换气的间隔时间稍长一些)。分别于淹水后第 0,1,3,5,7,10 周时进行取样,测定沉积物中的硝态氮和铵态氮的含量。向试管中加入 2.5 mol/L 的 KCl 溶液 20 ml,将管中沉积物全部洗入 100 ml 三角瓶中。振荡 1 h 后静置 30 min,用干净的塑胶瓶盛放经滤纸过滤的滤液,保存备测。

1.4 计算方法

沉积物硝化和反硝化速率根据培养后和培养前沉积物中 NO₃⁻ 含量的差值来计算,具体计算公式为:

$$\Delta t = t_{i+1} - t_i \quad (1)$$

$$A_{\text{nit}} = C_{(\text{NO}_3^- - \text{N})_{i+1}} - C_{(\text{NO}_3^- - \text{N})_i} \quad (2)$$

$$A_{\text{denit}} = C_{(\text{NO}_3^- - \text{N})_{k+1}} - C_{(\text{NO}_3^- - \text{N})_k} \quad (3)$$

$$A_{\text{amm}} = C_{(\text{NH}_4^+ - \text{N})_{i+1}} - C_{(\text{NH}_4^+ - \text{N})_i} \quad (4)$$

$$A_{\text{min}} = A_{\text{amm}} + A_{\text{nit}} \quad (5)$$

$$R_{\text{nit}} = A_{\text{nit}} / \Delta t \quad (6)$$

$$R_{\text{denit}} = A_{\text{denit}} / \Delta t \quad (7)$$

$$R_{\text{min}} = A_{\text{min}} / \Delta t \quad (8)$$

式中: t_i 和 t_{i+1} 分别为培养起始时间和结束时间; $C_{(\text{NO}_3^- - \text{N})_i}$ 、 $C_{(\text{NO}_3^- - \text{N})_{i+1}}$ 和 $C_{(\text{NO}_3^- - \text{N})_k}$ 、 $C_{(\text{NO}_3^- - \text{N})_{k+1}}$ 分别为硝化和反硝化培养前后沉积物样品中 NO₃⁻-N 浓

度(mg/kg); $C_{(\text{NH}_4^+ - \text{N})_i}$ 和 $C_{(\text{NH}_4^+ - \text{N})_{i+1}}$ 为矿化培养前后沉积物样品中 NH₄⁺-N 浓度(mg/kg); A_{amm} 为矿化培养前后沉积物样品中 NH₄⁺-N 的变化量(mg/kg); A_{nit} 为硝化培养时期 NO₃⁻-N 的变化量(mg/kg); A_{denit} 为反硝化培养时期 NO₃⁻-N 的变化量(mg/kg); A_{min} 为矿化培养时期 NH₄⁺-N 与 NO₃⁻-N 之和的积累量(mg/kg); R_{nit} 为净硝化速率[mg/(kg·d)]; R_{denit} 为反硝化速率[mg/(kg·d)]; R_{min} 为矿化速率[mg/(kg·d)]。

沉积物硝化和反硝化活性用某一个培养期的硝态氮测定值减去硝态氮初始值作为硝态氮的变化量,再除以沉积物初始的硝态氮含量和加入的铵态氮含量之和来表征沉积物的硝化活性;用硝态氮初始值减去某一个培养期的硝态氮测定值作为硝态氮的变化量,再除以初始加入的硝态氮量表征沉积物的反硝化活性,具体计算公式为:

$$R_{\text{硝化活性}} = \frac{C_{(\text{NO}_3^- - \text{N})_i} - C_{(\text{NO}_3^- - \text{N})_0}}{C_{(\text{NO}_3^- - \text{N})_0} + C_{(\text{NH}_4^+ - \text{N})_0}} \quad (9)$$

$$R_{\text{反硝化活性}} = \frac{C_{(\text{NO}_3^- - \text{N})_0} - C_{(\text{NO}_3^- - \text{N})_k}}{C_{(\text{NO}_3^- - \text{N})_0}} \quad (10)$$

式中: $C_{(\text{NO}_3^- - \text{N})_0}$ 和 $C_{(\text{NH}_4^+ - \text{N})_0}$ 分别表示硝化和反硝化过程中硝态氮和铵态氮初始值(第 0 天的值),其他指标同上。

1.5 统计方法

试验数据利用 Microsoft Excel 2013 软件进行整理,统计分析使用 SPSS 17.0 软件,制图采用 Origin 8.1 软件。

2 结果与分析

2.1 pH 对沉积物硝化作用的影响

2.1.1 pH 对沉积物硝化活性的影响 由图 2 可知,整体上看硝化活性出现先增加后减小再增加的趋势,而且在培养的不同阶段除了第 21 天外,其他培养阶段硝化活性随着 pH 的增加而增加。具体来说, pH=2.5 培养条件下的沉积物硝化活性在各个阶段都处于最低水平,第 7,14,21,28 天的硝化活性分别为 -0.038%,0.041%, -0.006%,0.166%。pH=3.5 培养条件下的沉积物硝化活性都略高于 pH=2.5,但多数低于其他高 pH 培养条件下的沉积物硝化活性,处于相对较低水平。pH=4.5 培养条件下的沉积物硝化活性在第 7 天最小,第 28 天达到最大值。pH=5.5,6.5 培养条件下的沉积物硝化活性在各个培养时期内均处于相对较高水平,其中对照组(pH=6.5)的各阶段的硝化活性分别是 -0.017%,0.056%, -0.002% 和 0.191%。在第 7,14,28 天,

pH=5.5 培养条件下的沉积物硝化活性值最高,而在第 21 天,pH=4.5 培养条件下的沉积物硝化活性值相对最高。在第 7 天,不同 pH 培养条件下的沉积物样品的硝化活性分别达到整个培养周期的最低值,且均为负值。在第 14 天,不同 pH 培养条件下的硝化活性差异很小,pH=2.5 培养条件下的值最低,为 0.041%,其余 pH 条件下的硝化活性均处在 0.055% 的水平上。在第 21 天,pH=2.5,pH=3.5 和 pH=6.5 培养下的硝化活性又出现负值,分别为 -0.006%,-0.001%,-0.002%,pH=4.5 和 pH=5.5 培养条件下分别为 0.028%和 0.011%。在第 21~28 天,沉积物样品的硝化活性较前期有大幅的增长,其中 pH=5.5 培养条件下的沉积物硝化活性增长最快,pH=6.5 次之,pH=4.5 增长最慢。在第 28 天,pH=5.5 培养条件下的沉积物硝化活性最大,达到了 0.209%。其他培养条件下的沉积物硝化活性按从大到小的顺序分别为 pH=6.5,pH=3.5,pH=4.5 以及 pH=2.5,其硝化活性值分别为 0.191%,0.186%,0.167%,0.166%。综上可知,不同 pH 能够影响沉积物的硝化活性,低 pH 条件对硝化活性有一定的抑制作用。

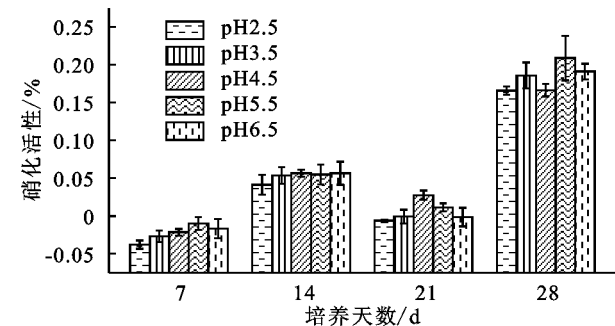


图 2 不同 pH 下沉积物硝化活性

2.1.2 pH 对沉积物硝化速率的影响 由图 3 可知,硝化速率随培养时间的变化趋势整体保持一致,均为先增加再减小最后大幅增加。在整个培养周期中,pH=2.5 和 pH=3.5 培养条件下的沉积物硝化速率值相近,都处于相对较低水平;而 pH=5.5 和 pH=6.5 培养条件下的沉积物硝化速率值相近,都处于相对高水平。pH=4.5 培养条件下的沉积物硝化速率值在第 7,14 天处于中等水平,在第 21 天则为相对最高值,在第 28 天又降为相对最低值。pH=5.5 培养条件下的沉积物硝化速率在第 7,28 天为相对最高值,而在第 14 天为相对最低值。从图 3 可以看出,pH=6.5 对照组和其他试验组的硝化速率的变化趋势一致,不同 pH 在各个培养时期对硝化速率较为接近,说明 pH 对沉积物硝化速率影响较小。具体来看,在培养的第 7 天,沉积物硝化

速率随着 pH 值的增加呈逐渐增加的趋势,pH=2.5 培养条件下的沉积物硝化速率最低,为 -0.057 mg/(kg·d),pH=5.5 培养条件下的沉积物硝化速率最高为 -0.015 mg/(kg·d)。在培养的第 14 天,不同 pH 培养条件下的沉积物的硝化速率值差异很小,均处于 0.114 mg/(kg·d)水平上。在培养的第 21 天,不同 pH 培养条件下的沉积物的硝化速率差异依然很小,且分别达到整个培养周期的最低值,pH=4.5 培养条件下的值最高,为 -0.044 mg/(kg·d),其余 pH 条件下的硝化速率均处在 -0.077 mg/(kg·d)的水平上。在 21~28 d,沉积物的硝化速率较前期有大幅的增长,其中 pH=6.5 培养条件下的沉积物硝化速率增长最快,pH=4.5 增长最慢。pH=5.5 培养条件下的沉积物硝化速率最大,达到了最高值 0.300 mg/(kg·d)。其他培养条件下的沉积物硝化速率按从大到小分别为 pH=6.5,3.5,4.5,2.5,其硝化速率值分别为 0.292,0.283,0.211,0.261 mg/(kg·d)。

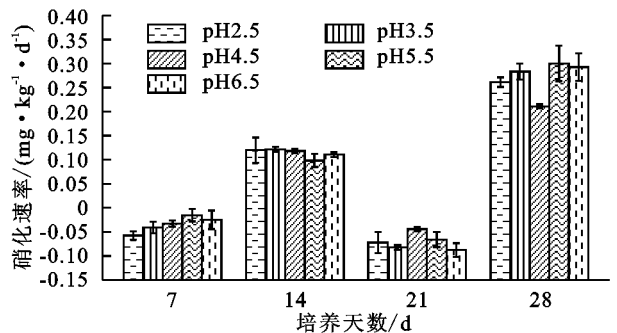


图 3 不同 pH 下沉积物硝化速率

2.2 pH 对沉积物反硝化作用的影响

2.2.1 pH 对沉积物反硝化活性的影响 由图 4 可知,在整个培养周期中,不同的 pH 培养条件对鳊鱼滩沉积物样品的反硝化活性有不同的影响。在整体培养周期中反硝化活性逐渐增大,说明 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的含量变化在渐渐增加,但在培养的不同阶段增加的速度有所差异。在培养的前期和中期(0~10 d),pH=2.5 培养条件下的沉积物反硝化活性最低;而 pH=3.5 培养条件下的沉积物反硝化活性值则都处于略高于 pH=2.5,但低于其他 pH 的相对较低水平。pH=5.5 和 pH=6.5 培养条件下的沉积物反硝化活性值在整个培养周期中都处于相对较高水平。pH=4.5 培养条件下的沉积物反硝化活性值在培养前期处于中等水平,第 17,25 天则降到最低。说明不同 pH 作用下,反硝化活性也不同。具体来说,在培养的第 2 天,不同 pH 培养条件下沉积物样品的反硝化活性是整个培养周期的最低值,pH=2.5,pH=3.5,pH=4.5 培养条件下的沉积物反硝化活性值相近且

较低,平均值为 90.085%;pH=5.5 和 pH=6.5 培养条件下沉积物反硝化活性相近且较高,平均值为 91.667%。在培养的第 5 天,pH=6.5 培养条件下的反硝化活性值最高,为 93.661%,pH=2.5 培养条件下的反硝化活性值最低,为 91.841%。在第 10 天,不同 pH 培养条件下的反硝化活性较第 5 天变化很小。在培养的第 17 天,沉积物反硝化活性较前期有大幅的增长,其中 pH=2.5 培养条件下的沉积物反硝化活性增长最快,pH=5.5 次之,pH=6.5 增长最慢,此时不同 pH 培养条件下的反硝化活性差异较小,均处在 96.060%的水平上。在培养的第 25 天,沉积物样品的反硝化活性增长速度放缓,逐渐趋于稳定,分别达到了整个培养周期的最高值。沉积物反硝化活性值按从大到小分别为 pH=5.5,3.5,6.5,2.5,4.5,反硝化活性值分别为 98.711%,98.642%,97.310%,97.294%,95.717%。总体来说,pH=4.5 在第 2,17,21 天均处于相对的较小值,说明中度酸性对反硝化活性有一定的抑制作用。

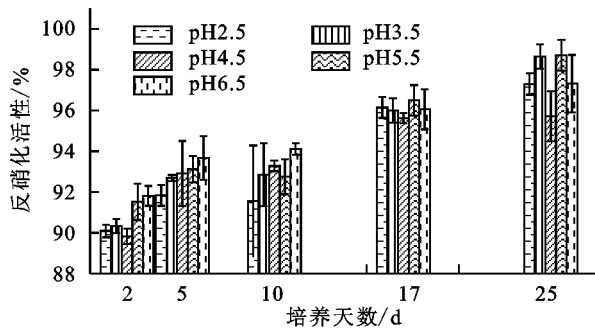


图 4 不同 pH 下沉积物反硝化活性

2.2.2 pH 对沉积物反硝化速率的影响 由图 5 可知,在整个培养周期,反硝化速率随着培养时间的延长呈现逐渐减小的趋势。在培养的第 5 天,pH=4.5 培养条件下的反硝化速率最高,为 33.689 mg/(kg·d),其余 pH 培养条件下的沉积物反硝化速率相近,平均值为 20.667 mg/(kg·d)。在培养的第 10 天,反硝化速率值小幅减小,但不同 pH 培养条件下的值差异很小,平均反硝化速率为 0.428 mg/(kg·d)。在第 17 天,pH=2.5 培养条件下的反硝化速率最高,达到 21.560 mg/(kg·d);pH=6.5 和 pH=4.5 培养条件下的反硝化速率相近且最低,分别为 9.141 mg/(kg·d)和 10.947 mg/(kg·d),pH=5.5 和 pH=3.5 培养条件下的反硝化速率居中,分别为 17.584 mg/(kg·d)和 14.767 mg/(kg·d)。在培养的第 25 天,沉积物的反硝化速率又开始减小,且不同 pH 培养条件下的值差异很小,沉积物反硝化速率按从大到小的顺序分别为 pH=3.5,5.5,6.5,2.5,4.5,其值分别为 10.860,9.095,

5.160,4.739,0.428 mg/(kg·d)。同样也可以看出,pH=4.5 在后期的培养中对反硝化速率有一定的抑制作用,这与反硝化活性的影响较为一致。

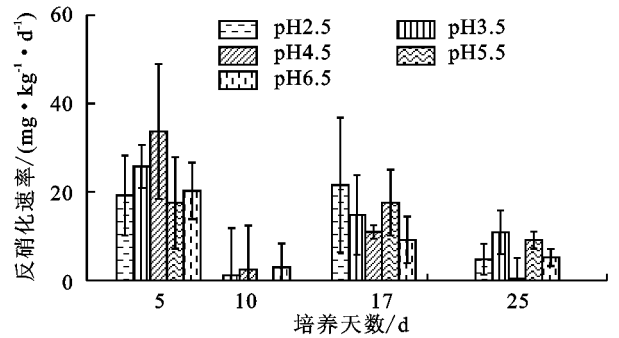


图 5 不同 pH 下沉积物反硝化速率

2.3 pH 对沉积物矿化速率的影响

由图 6 可知,不同 pH 对闽江河口湿地沉积物矿化速率影响差异很大。以 pH=2.5 和 pH=6.5 为例,可以看出极强酸性条件下,矿化速率的活性基本高于对照组,第 5 周则例外。不同 pH 条件下,其矿化速率都不相同,基本没有规律可循,这说明矿化速率可能受到多个因素的控制。具体来说,在第 1 周,不同 pH 培养条件下的沉积物样品的矿化速率差异较小,均处在 1.820 mg/(kg·d)的水平上。第 3 周时,不同 pH 条件下的沉积物矿化速率差异开始变大。pH=4.5 培养条件下的矿化速率值最低,为-3.370 mg/(kg·d)。第 5 周时,沉积物矿化速率差异进一步扩大。pH=2.5 达到整个培养周期的最低值-5.631 mg/(kg·d)。在第 7 周,pH=5.5 和 pH=6.5 都达到了各自在整个培养周期里矿化速率的最高值,而 pH=3.5 达到了其最低值。到第 10 周,沉积物样品矿化速率仍然有很大差异。pH=4.5 的沉积物矿化速率值最大,为 3.913 mg/(kg·d)。

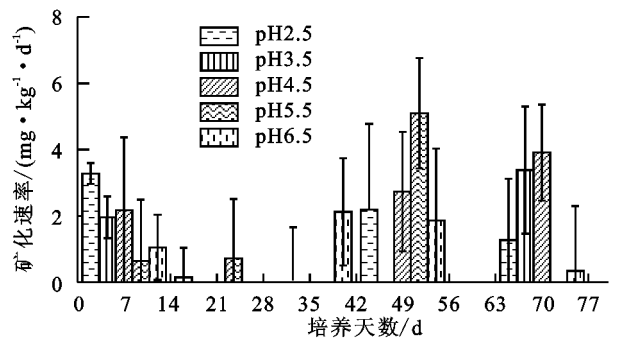


图 6 不同 pH 下沉积物矿化速率变化

3 讨论

3.1 pH 对沉积物硝化作用的影响

通过对比白军红^[15]关于向海沼泽湿地沉积物研究发现,本研究中的闽江河口鱗鱼滩湿地沉积物的硝化潜力非常低,这可能是因为闽江河口鱗鱼滩湿地位于湿润亚热带地区,年平均降水量大,温度高,沉积物风化程度高以及淋溶作用强烈,沉积物易呈酸性^[16]。

尽管闽江河口鳊鱼滩沉积物的硝化作用微弱,从图2、图3中可以发现,pH=2.5和pH=3.5培养条件下的沉积物硝化活性明显弱于pH=5.5和pH=6.5。这一现象说明低pH对硝化活性有抑制作用。李良谟等^[17]研究表明沉积物硝化率与沉积物pH值之间有极显著的正相关关系($r=0.941^{**}$);当pH值在5.6~8.0区间内时,硝化率随沉积物pH值的增加而增加,而pH=5.6时的沉积物硝化率很低。Katyal等^[18]则提出,当沉积物pH在4.6~5.1范围内时,硝化作用不明显;在pH为5.8~6.0的沉积物中硝化作用进行缓慢。上述研究结果同本文的研究结果一致,都说明在酸性环境下,沉积物硝化率极低,低pH对硝化作用有明显的抑制作用。

硝化作用是氨或者铵盐通过硝化细菌的作用被氧化成为硝酸盐和亚硝酸盐的过程。硝化细菌的生理特征和生态功能在不同种类间有很大的差异,不同外部环境下的硝化细菌组成和数量也大不相同。沉积物硝化活性在低pH条件下较低的主要原因是仅有极少量的自养硝化菌发挥作用,它们更适宜在6.6~8.0或更高的pH值范围内生长^[19]。这说明本研究中pH影响硝化活性很有可能是因为偏酸环境限制了硝化细菌的数量和活性。

与对照组相比,从培养第7天开始沉积物硝化率出现负值,到第14天时,硝化率变为正值,到了第21天时又出现负值。究其可能原因,其一是硝化作用受到一定氨化作用的影响;其二是氨氮被微生物吸收转化为有机氮,降低了硝化率;其三是期间沉积物发生反硝化作用。随着底物铵态氮含量的增加,硝化作用又增强,因而硝化率再次上升。硝化作用随着铵态氮的消耗而减弱,所以0~14 d的平均硝化率大于0~21 d的平均硝化率。闽江口湿地沉积物在培养的后期,硝化活性和速率都明显增大。这可能是由于外源酸引起沉积物酸化作用,但这种作用随时间推移而逐渐得以缓解,因而硝化作用慢慢增强。

此外,陆建芳等^[20]研究表明,经过硫沉降处理的沉积物pH高于氮沉降和氮硫复合沉降处理,但净硝化速率却小于氮沉降和氮硫复合沉降处理。这表明,氮沉降、硫沉降和氮硫复合沉降会影响pH和硝化作用的关系,沉积物硝化作用的变化不仅仅受pH单一因素变化的影响。即pH并不是影响沉积物硝化作用的唯一因素。孙志高等^[21]在湿地沉积物的硝化一反硝化作用及影响因素的研究中,总结出影响沉积物硝化作用的因素包括:湿地温度条件、水分条件、湿地沉积物理化性质以及湿地生物区系。

3.2 pH对沉积物反硝化作用的影响

本研究结果表明,沉积物反硝化速率受到pH的影响较大,整体表现出偏酸环境下对反硝化作用是抑制的。反硝化速率在前期最低,而最高值出现在反应的第5天,后期反硝化速率随时间小幅减少。这可能是由于沉积物里反硝化细菌在酸性条件下不活跃或耐酸的数量偏少^[22]。而沉积物反硝化活性则随着培养天数缓慢增加,说明该 NO_3^- -N的含量变化随时间变化缓慢增加。原因可能是尽管反硝化作用在酸性条件下被抑制,但仍有一部分反硝化细菌能够适应酸性条件,在进行反硝化作用。

关于pH变化影响沉积物中反硝化过程的研究结果表述不尽一致。Stevens等^[23]在反硝化过程的研究中得到,pH=6.5时有 N_2O 的最大产生速率,而最小产生速率则分别在pH=6.0和pH=8.0左右。赵化德等^[5]也提到,反硝化速率在低pH条件下明显降低,反硝化发生的最佳pH为7.0~8.0。但也有研究表明,微生物种类及沉积物浓度不同,最适pH值也不同,微生物经过长期适应,即使pH=3.5的酸性沉积物上仍有相当大的反硝化损失^[24]。反硝化过程的影响因素主要有沉积物硝酸盐浓度、有机质含量、温度、Eh、沉积物中空气分压、沉积物质地 and 水分等^[25]。

3.3 pH对沉积物矿化作用的影响

有机氮化合物经微生物分解产生氨的过程称为氨化作用。微生物和植物将产生的氨的一部分固持吸收,或被粘土矿物质固定;另一部分则通过自养硝化或异养硝化转变成硝酸盐,即硝化作用。一般把氮的氨化作用和硝化作用合称为氮的矿化作用。矿化过程需要微生物参与,而沉积物pH值的不同会影响微生物的活动,在接近中性的沉积物中微生物活性更高。在酸性沉积物里,沉积物有机质的溶性会随着沉积物pH值的升高而提高,从而提供大量富含碳和氮基质的物质以供微生物生长,进而促进氮的矿化作用。在pH单一因素控制下,闽江河口湿地沉积物在淹水密闭法培养下的矿化速率基本没有规律可循。有研究指出,在有氧和厌氧条件下,pH对氮素矿化的影响有一定的差异。有氧条件下,pH是矿化作用的重要影响因素^[26]。而在厌氧和中低温度下(15~37℃)下,曹竞雄等^[3]的研究则表明不同pH沉积物的矿化速率差异不显著。Sahrawat^[27]研究也发现,淹水条件下,水稻田土壤矿化累积量与pH相关性不显著。这与本文的研究结果一致。由于湿地沉积物氮素矿化过程相当复杂,其影响因素主要包括湿地气候条件、水文条件、理化性质、枯落物性质、生物区系及人类活动

等^[28]。通常认为沉积物中或水体中的有机氮是矿化的直接来源,底物中的浓度会影响矿化速率。

4 结论

(1)不同 pH 条件下,沉积物硝化速率的变化趋势均随着时间变化呈现出先增加后减小再增加的趋势,但不同梯度 pH 之间的硝化速率变化差异不大。在偏酸环境下,沉积物硝化活性非常低,低 pH(pH=2.5)对硝化活性有明显的抑制作用,而这很有可能是因为强酸环境限制了硝化细菌的数量和活性。

(2)沉积物反硝化速率随着时间的变化减小,而沉积物反硝化活性则随着培养天数逐渐增加。反硝化速率受 pH 的影响较大。但强酸条件下(pH=2.5)对反硝化活性有一定的抑制作用,主要由于沉积物中反硝化细菌在酸性条件下不活跃或耐酸细菌数偏少。

(3)在 pH 单一因素控制下,闽江口鳊鱼滩湿地沉积物的矿化速率基本没有规律可循。表明 pH 对湿地沉积物矿化过程无直接影响,但酸性条件下,湿地沉积物的矿化作用可能受到多个因素的综合影响。

参考文献:

- [1] Mistch W J, Gosselin J G. Wetlands[M]. New York: Van Nostrand Reinhold Company Inc., 2000:89-125.
- [2] Mooney H, Vitousek P M, Matson P A. Exchange of materials between terrestrial ecosystems and the atmosphere[J]. Science, 1987, 238(4829):926-932.
- [3] 曹竞雄, 韦梦, 陈孟次, 等. 温度对厌氧条件下不同 pH 水稻土氮素矿化的影响[J]. 中国生态农业学报, 2014, 22(10):1182-1189.
- [4] 侯雪燕. 土壤 pH 对硝化作用和氨氧化微生物群落结构的影响[D]. 重庆:西南大学, 2014.
- [5] 赵化德, 姚子伟, 关道明. 河口区域反硝化作用研究进展[J]. 海洋环境科学, 2007, 26(3):296-300.
- [6] Mladenoff D J. Dynamics of nitrogen mineralization and nitrification in hemlock and hardwood tree fall gaps[J]. Ecology, 1987, 68(5):1171-1180.
- [7] Zhu W X, Ehrenfeld J G. Nitrogen mineralization and nitrification in suburban and undeveloped Atlantic white cedar wetlands[J]. Journal of Environmental Quality, 1999, 28(2):523-529.
- [8] 李辉信, 胡锋, 刘满强, 等. 红壤氮素的矿化和硝化作用特征[J]. 土壤, 2000, 23(4):194-214.
- [9] Blackmer A M, Bremner J M. Inhibitory effect of nitrate on reduction of N_2O to N_2 by soil microorganisms [J]. Soil Biology and Biochemistry, 1979, 11(3):313-315.
- [10] 史艳姝, 陈书涛, 胡正华, 等. 模拟酸雨对冬小麦—大豆轮作农田土壤呼吸、硝化和反硝化作用的影响[J]. 农

- 业环境科学学报, 2011, 30(12):2503-2510.
- [11] 李贵才, 韩兴国, 黄建辉, 等. 森林生态系统土壤氮矿化影响因素研究进展[J]. 生态学报, 2001, 21(7):1187-1195.
- [12] 张政, 付融冰, 顾国维, 等. 人工湿地脱氮途径及其影响因素分析[J]. 生态环境, 2006, 15(6):1385-1390.
- [13] 赵卫红. 福建省酸雨控制区酸雨污染特征及成因[J]. 福建环境, 2002, 19(2):11-14.
- [14] Waring S A, Bremner J M. Ammonium production in soil under waterlogged conditions as an index of nitrogen availability[J]. Nature, 1964, 201(4922):951-952.
- [15] 白军红. 向海沼泽湿地系统氮素生物地球化学过程研究[D]. 北京:中国科学院研究生院, 2003.
- [16] 牟晓杰, 刘兴土, 仝川, 等. 人为干扰对闽江河口湿地土壤硝化—反硝化潜力的影响[J]. 中国环境科学, 2013, 33(8):1413-1419.
- [17] 李良谟, 潘映华, 周秀如, 等. 太湖地区主要类型土壤的硝化作用及其影响因素[J]. 土壤, 1987(6):289-293.
- [18] Katyal J C, Cater M F, Vlek P L G. Nitrification activity in submerged soils and its relation to denitrification loss[J]. Biology and Fertility of Soils, 1988, 7(1):16-22.
- [19] 范晓晖, 朱兆良. 旱地土壤中的硝化—反硝化作用[J]. 土壤通报, 2002, 33(5):385-391.
- [20] 陆建芳, 李任超, 高人, 等. 模拟 N/S 沉降对米楮天然林土壤 N 净转化速率和 N_2O 排放的影响[J]. 安徽农业科学, 2014, 42(1):95-98.
- [21] 孙志高, 刘景双. 湿地土壤的硝化—反硝化作用及影响因素[J]. 土壤通报, 2008, 39(6):1462-1467.
- [22] 刘秋丽, 马娟娟, 孙西欢, 等. 土壤的硝化—反硝化作用因素研究进展[J]. 农业工程, 2011, 1(4):79-83.
- [23] Stevens R J, Laughlin R J, Malone J P. Soil pH affects the processes reducing nitrate to nitrous oxide and dinitrogen[J]. Soil Biology & Biochemistry, 1998, 30(8):1119-1126.
- [24] 丁洪, 王跃思, 项虹艳, 等. 福建省几种主要红壤性水稻土的硝化与反硝化活性[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(6):715-719.
- [25] 万晓红, 周怀东, 刘玲花. 湿地反硝化作用研究进展[J]. 中国水利, 2007(9):38-40.
- [26] Curtin D, Campbell C A, Jalil A. Effects of acidity on mineralization: pH-dependence of organic matter mineralization in weakly acidic soils [J]. Soil Biology and Biochemistry, 1998, 30(1):57-64.
- [27] Sahrawat K L. Mineralization of soil organic nitrogen under waterlogged conditions in relation to other properties of tropical rice soils[J]. Soil Research, 1983, 21(2):133-138.
- [28] 孙志高, 刘景双, 王金达, 等. 湿地生态系统土壤氮素矿化过程研究动态[J]. 土壤通报, 2007, 38(1):155-161.