

贵州百花湖分层晚期有机质 降解过程与溶解 N_2O 循环*

王仕禄 刘丛强 万国江 陶发祥 李 军 朱兆洲 吕迎春

(中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002)

摘要 百花湖是一个具有季节性分层的富营养小型湖泊, 在秋季湖水倒转期经常发生水质恶化事件, 碳氮循环出现异常。文章研究特选择在秋初, 湖泊分层开始消失时, 测定了湖水中不同深度的 N_2O , CH_4 , CO_2 , 有机和无机碳同位素以及其他化学参数变化。结果发现: 采样时百花湖在约 6m 和 16m 深度附近出现了两个温度不连续层 (SDL 和 PDL), 并影响到有机颗粒的沉降和分解。相对而言, 有较多的有机质在这两个层内发生降解, 但降解的途径有所不同, 上部主要是有氧降解, 下部则主要是无氧降解过程。 N_2O 的产生和消耗与有机质的降解过程完全对应: PDL 层以上, ΔN_2O 与 AOU 的线性关系反映了 N_2O 主要形成于硝化作用; PDL 层以下反硝化作用导致 N_2O 严重不饱和; PDL 层内位于硝化作用和反硝化作用过渡带的 N_2O 峰, 显然是硝化与反硝化联合作用的结果。PDL 层内较大的 CH_4 浓度变化梯度, 说明嗜甲烷细菌可能通过氧化 NH_4^+ 贡献了部分 N_2O 。百花湖秋、冬季表层湖水 N_2O 都是过饱和的, 都是大气 N_2O 的源, 依据分子扩散模型计算湖泊 N_2O 的释放通量在 $12 \sim 14 \mu mol/m \cdot day$ 之间, 秋、冬季没有明显的差别。秋季底层湖水的反硝化作用是湖泊 N_2O 的汇, 其消耗通量与表层的释放通量基本相当。

主题词 分层湖泊 有机质降解 碳同位素 硝化与反硝化作用 溶解 N_2O 源汇效应

中图分类号 P343.3, O628.21 **文献标识码** A

大气 N_2O 的温室效应以及对平流层下部 O_3 层的破坏一直受到极大的关注^[1]。然而大气 N_2O 的源是很难估算的, 迄今为止, 所有的研究结果还不能使大气 N_2O 的源、汇、同位素都达到平衡^[2,3]。大气中 N_2O 主要来自海洋和土壤中的微生物作用, 湖泊并没有被认为是一个重要的大气 N_2O 源, 但湖泊中有时也发现有极高的溶解 N_2O 浓度^[4]。不仅如此, 由于不同湖泊的营养水平、生态结构等因素变化很大, 湖泊中 N_2O 变化要比海洋系统复杂得多^[5], 加强对湖泊中 N_2O 产生机理的研究, 其结果必将大大提高对海洋 N_2O 的认识。

N_2O 是湖泊氮循环的中间产物, 至少有 4 个生物地球化学过程可以形成 N_2O ^[6], 即硝化作用、反硝化作用、 NO_3^- 的同化还原和 N_2 的同化作用。 N_2O 的汇来自反硝化过程中 N_2O 被还原为 N_2 ^[7]。不同湖泊 N_2O 产生的机理可能有所不同, 有时以硝化作用

为主, 有时是反硝化作用为主, 有时甚至可能是一些目前仍然不清楚的生物地球化学过程^[8]。即使同一湖泊的不同点、不同深度, N_2O 的产生都可能各异^[5,9]。影响湖泊 N_2O 分布的主要因素是溶解氧的变化^[9], 而湖泊中氧浓度直接决定于光合作用、有机质分解, 并进一步影响到甲烷的形成与氧化、氨的硝化等多种生物地球化学过程^[10]。生物活动对溶解氧的调节控制了硝化与反硝化作用的季节性变化^[11], 宏观生物群落与硝化和反硝化作用之间也存在很密切的关系^[12]。在沉积物-水界面, 硝化细菌还与氧化硫化物的细菌、异养生物之间存在对氧的竞争^[13]。在沉积物早期成岩作用过程中, 有机碳和有机氮的矿化密不可分, 氮循环、碳循环和氧浓度变化三者相互关联、互相作用。碳同位素对示踪湖泊有机质来源、降解及循环过程与 N_2O 产生的关系具有一定的指示作用^[14]。即便有如此多的研究, 但目

第一作者简介: 王仕禄 男 34 岁 副研究员 环境地球化学专业 E-mail: slwang@mail.gyig.ac.cn

* 国家自然科学基金项目(批准号: 40073032 和 49903007)和中国科学院知识创新工程(批准号: KZCX1-SW-12-II-03-01 和 KZCX2-105)资助

2004-02-12 收稿, 2004-04-20 收修改稿

前仍然没有发现湖泊 N_2O 释放通量与湖泊生产力、营养水平等因素之间的对应关系^[9]。本文特选择百花湖这一季节性分层湖泊,测定了湖水中不同深度 N_2O 的分布,结合 CH_4 、 CO_2 、碳同位素以及其他化学参数,揭示 N_2O 的产生、消耗与湖泊有机质降解的关系。

1 采样与分析

百花湖(106°27' ~ 106°34' E, 26°35' ~ 26°42' N)位于贵州省贵阳市西北郊约 20km,是中国云贵喀斯特高原的一个人工湖泊(图 1),属于猫跳河梯级开发中的一个小水库。在其上游 10km 处是红枫湖水库,它的下污水是百花湖的主要补给水源。百花湖沿河道呈狭长的条带状分布,两岸是陡峭的山坡,湖水水面仅 15km²,平均水深约 12m,最大深度 45m。沿水流方向分别在入湖口(BH-1)、湖心(BH-2)和大坝处(BH-3)选取了 3 个采样点(见图 1),每个点按 2m 的间距收集不同深度的水样进行分析。由于湖周围生活废水和工业废水不断排入湖中,湖水 TN 和 TP 分别达到 2.83mg/L 和 0.038mg/L^[1],已经达到富营养化水平。湖水每年 4~5 月开始出现季节性热分层,斜温层的深度一般在 7~8m,9 月底逐渐消失。在湖水发生倒转时,水质恶化事件时有发生,从

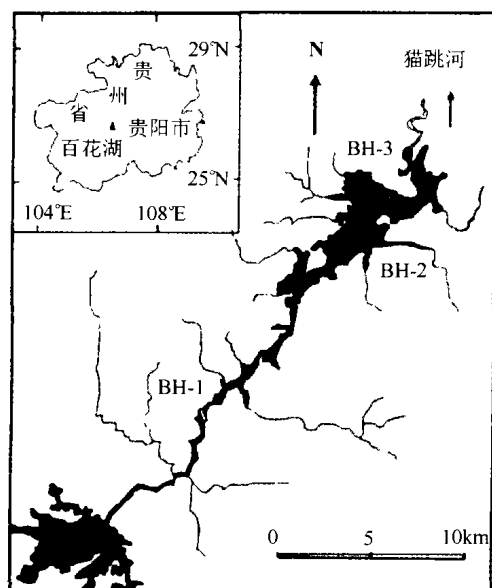


图 1 百花湖的位置与采样点的分布
Fig.1 Map showing locations of Lake Baihua and sampling sites

1994 年至今,已经多次在 9 月底至 10 月初这一时段发生水质恶化事件,其突出的特征就是整个湖泊水体发黑、发臭,DO(溶解氧)降低, NO_2^- 含量增高,N 循环出现异常,鱼类大量死亡^[15]。本次采样时间特选在 2002 年秋初的 9 月中旬,湖水分层逐步开始消失,湖水中的生物开始死亡并向下沉降。在这一特殊时期,有机质(OM)的大量降解在一定程度上放大了碳循环和氮循环的相互作用过程,分析这一特定时期湖泊 N_2O 的变化,对认识湖泊有机质降解过程中碳循环、氮循环对湖泊 N_2O 的影响具有特殊的意义。

湖水中 N_2O 浓度测定采用顶空平衡法。具体的步骤如下:1)在野外使用内镀 Teflon 的 Niskin-5 型深水采样器,收集不同深度的水样 5L,部分转入 50ml 的玻璃血清瓶中,两倍体积溢出,然后加入 10mol/L 的 NaOH 使样品 pH 值大于 10,密封,瓶中不留任何气泡;2)室内,在样品瓶中注入 20ml 不含 N_2O 的高纯 N_2 ,排出等体积水。在恒温水浴摇床内剧烈振荡 30 分钟,使气体在气液两相间充分达到平衡,然后用气相色谱测定顶空中 N_2O 浓度,再进一步换算出水样中 N_2O 浓度^[16]。气相色谱的测定条件是配有电子捕获检测器(ECD)的 HP 6890 气相色谱仪,Ar- CH_4 (95% : 5%) 做载气,流速 20ml/Min, 80~100 目的 Porapak-Q 柱分离,柱温 50℃,检测器温度 320℃。结果得到十分理想的 N_2O 峰,考虑到 ECD 检测结果的非线性响应^[17],最后标准曲线的相关系数达到 0.9999,根据该曲线得出的大气 N_2O 浓度为 320.7 ± 8.4 nl/L。重复实验结果表明溶解 N_2O 浓度的测量精度优于 4%,相对误差小于 1nmol/L。

pH,总溶解固体物质(TDS)和电导率(EC)是样品收集后在现场用 Radiometer 公司的 PIONNEER65 多参数仪测定的;DO 是利用 HANNA 公司的便携式野外溶解氧测定仪在现场测定; HCO_3^- 是在 Radiometer 公司的 TIM850 型自动滴定仪上用浓度 0.02mol/L 的 HCl 滴定; SO_4^{2-} , NO_3^- 和 NO_2^- 是在样品采集后,立即转入室内,用 HPLC1100 液相色谱仪测定;湖水 CO_2 ,溶解无机碳(DIC)是利用 pH 和 HCO_3^- 的化学平衡计算而来; CH_4 是用气相色谱的火焰离子化检测器(FID)测得,样品处理方法同 N_2O 的分析类似;有机和无机碳同位素分析采用的是 Riebesell 等^[18]的方法。所有样品的各种测试均在中国科

1) 王雨春. 红枫湖、百花湖沉积物-水界面营养元素(磷、氮、碳)的生物地球化学作用. 中国科学院地球化学研究所博士论文. 2001

学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室完成。

2 结果

图 2 显示了不同物理化学参数在百花湖 3 个采样点的垂直分布。

(1) 温度

入湖河水较低的温度和较大的流速在入湖口 (BH-1) 引起涡流, 导致入湖口上下层水存在一定的交换, 减小了上下层水的温度梯度。在湖心 (BH-2)

和坝前 (BH-3), 温度分层即温度不连续层 (primary discontinuity layer, 简称 PDL) 的位置已从平时的 7 ~ 8m 下降到 16m 左右, 接近于湖泊底部, 显然是由于温度分层在秋季已经开始逐渐消失。采样时已有连续多天的晴朗高温天气, 致使湖心和大坝在上部变温层 4 ~ 8m (约 6m) 出现了第二个温度不连续层 (secondary discontinuity layer, 简称 SDL)。随着湖泊出现的两个物理不连续层 (PDL 和 SDL), 影响到有机颗粒的沉降和分解, 加剧了化学分层, 各化学参数在垂直剖面上存在明显不同的变化规律。

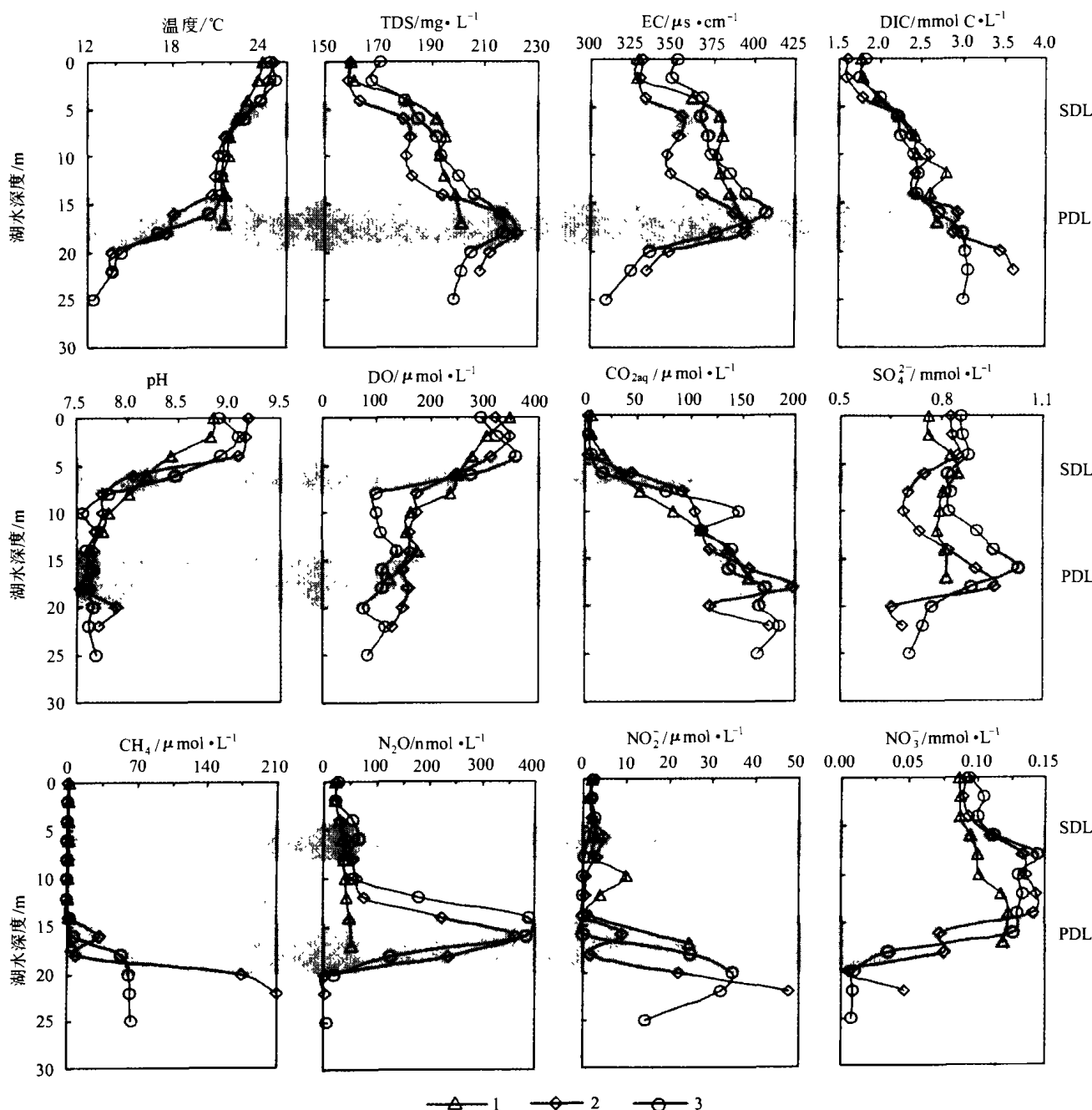


图 2 百花湖各物理化学参数的垂直变化

1. BH-1 2. BH-2 3. BH-3

Fig. 2 Vertical distributions of physical and chemical parameters in Lake Baihua

(2) TDS 和 EC 的变化

TDS 和 EC 明显呈不连续的阶梯状分布,与温度的变化完全吻合。表层 TDS 和 EC 变化不大;4~6m 对应 SDL 层,TDS 和 EC 明显增加;6~12m 的 TDS 几乎保持恒定不变,EC 略有减小;12~18m 对应 PDL 层,TDS 和 EC 迅速增加;在 18m 以下,TDS 和 EC 降低。

(3) pH, DO 和 $\text{CO}_{2\text{aq}}$ 的变化

这 3 个参数在图 2 中有一个共同的变化特征就是它们的最大变化梯度都与上部 6m 左右的 SDL 相对应,而在下部 16m 的 PDL 上下没有明显的变化。在表层中,DO 超过 $300\mu\text{mol/L}$,pH 值高达 9,而 $\text{CO}_{2\text{aq}}$ 低于 $6\mu\text{mol/L}$ 。从 4m 至 8m,DO 迅速降低到 $100\mu\text{mol/L}$,pH 值也降到 8 以下,而 $\text{CO}_{2\text{aq}}$ 则增加到近 $100\mu\text{mol/L}$ 。从 8m 以下,pH 值几乎没有变化,DO 略有减小, $\text{CO}_{2\text{aq}}$ 增加幅度也较小。

(4) N_2O , NO_2^- 和 CH_4 的变化

与 pH, DO 和 $\text{CO}_{2\text{aq}}$ 的变化相反, N_2O , NO_2^- 和 CH_4 显示了另一种变化模式。在上部 4~6m 的 SDL 层变化很小,而在下部 16m 的 PDL 显示出相当大的变化梯度。 N_2O 在入湖口(BH-1)位置随湖水深度逐渐增加;湖心位置(BH-2)在上部 12m 的范围内,从上到下也是逐渐增加,在 12m 以后迅速增大,到 16m 的 PDL 达到最大值,形成 N_2O 峰。水库大坝前(BH-3)的变化同湖心位置基本相似,只是在上部 4~6m 位置有一个微小的 N_2O 峰。BH-2 和 BH-3 点的峰值以下, N_2O 浓度迅速下降,严重不饱和。 NO_2^- 浓度在上部 14m 水深范围一直很低,小于 $5\mu\text{mol/L}$,在此之下, NO_2^- 快速增加。 CH_4 也显示了相似的变化,在 PDL 之上, CH_4 浓度小于 $0.5\mu\text{mol/L}$,其下, CH_4 快速增加到浓度超过 $30\mu\text{mol/L}$ 。

(5) DIC, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的变化

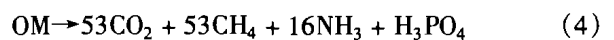
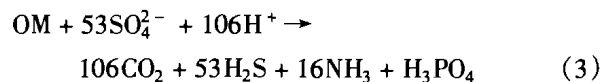
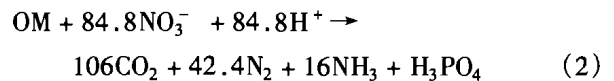
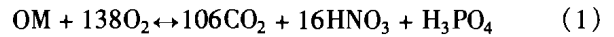
DIC 的变化从上到下是逐渐增加的,部分 DIC 是沉积物(界面)中有机质降解后扩散进入水体的。 SO_4^{2-} 与 NO_3^- 的变化与以上几个参数不同,他们对上下两个 SDL 和 PDL 都有一定的响应。 NO_3^- 在 BH-1 点随湖水深度逐渐增加;在 BH-2 和 BH-3 点,从表层到 SDL 下边界 8m 是逐渐增加,从 8m 到 PDL 的上边界(14~16m)之间 NO_3^- 浓度基本在最大值,其下, NO_3^- 浓度迅速降低。 SO_4^{2-} 浓度在表层较稳定,向上轻微降低,主要是光合作用同化了部分 SO_4^{2-} ,4~10m 对应 SDL 层, SO_4^{2-} 浓度降低。向下, SO_4^{2-} 浓度增加,至 16~18m 的 PDL 层下部达到了最

大值。在此之下, SO_4^{2-} 降低。

3 讨论

3.1 有机质的降解机理与过程

在有机质形成与降解过程中,与 C, N 和 S 相关的反应式如下:



反应式(1)向左表示光合作用过程,消耗 CO_2 , 放出 O_2 , 合成有机物,向右则表示有机质在有氧条件下的降解过程;反应式(2)和(3)分别表示硝酸盐和硫酸盐还原导致有机质分解;反应式(4)表示的是成甲烷作用。由于 O_2 , NO_3^- , SO_4^{2-} 和 CO_2 不同的获得电子能力,上述反应常依次出现在海洋沉积物成岩作用的不同深度。在图 2 中,湖水存在两个稳定的温度不连续分层,极大地阻碍了化学组分的流动,同时也影响有机颗粒物的沉降。导致上述各过程出现在百花湖水体的不同深度(见图 2):

4~8m 的 SDL 层是一个重要的过渡带,其上 0~4m 内,非常高的 pH 值和 DO,以及 CO_2 的严重不饱和都是强烈光合作用的直接结果;SDL 层内,DO 和 pH 值降低,TDS, DIC 和 CO_2 增加,此时湖水已由光合作用逐渐转化为以有氧降解为主。 SO_4^{2-} 浓度降低,说明 SO_4^{2-} 部分参与了有机质的降解过程。有机质降解释放的 NH_4^+ 经硝化作用转化为 NO_3^- ,使 NO_3^- 含量随深度逐渐增加,到 8m 时达到了最大值。

16~20m 对应的 PDL 是湖泊主要的温跃层,表层的 DO 已经很难扩散至此,有机质降解在 PDL 层内及其以下深度,只能以无氧降解为主。在 16m 深度以下, SO_4^{2-} 与 NO_3^- 浓度快速降低,是水体中反硝化作用和硫酸盐还原作用的直接证据。 NO_2^- 在底部的富集以及 N_2O 不饱和也是反硝化作用的证据之一,高的 CH_4 浓度是无氧降解的特征,PDL 层内 CH_4 浓度快速降低显然是在微生物作用下被 O_2 和 SO_4^{2-} 氧化的结果。在 SDL 和 PDL 之间 8m 至 16m 的范围内,溶解氧的降低使这一深度内硝化作用达到了最大^[5,8,9], NO_3^- 含量一直稳定在最大值。有机质降解释放的 S 在 O_2 和 NO_3^- 作用下氧化为 SO_4^{2-} ,

增大了 SO₄²⁻ 浓度, 并在 PDL 下部达到最大。

上述各反应式释放或消耗的 H⁺ 量有所不同, 理论上, 反硝化作用和硫酸盐还原作用中 Alk/DIC (碱度/溶解无机碳) 近似等于 1, 而反应式 (1) 的 Alk/DIC 近似 0^[19], 这种变化能够体现在 pH - DIC 图上^[20]。百花湖湖水中有机的有氧降解和无氧降解过程在 pH - DIC 图上 (图 3) 表现得非常清楚: 直线

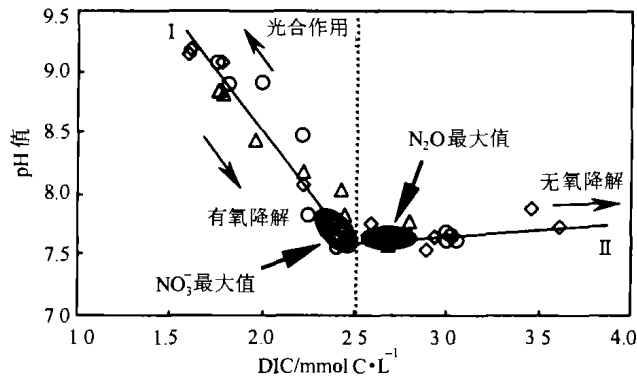


图 3 百花湖秋季湖水的 pH - DIC 图
图例同图 2

Fig. 3 pH versus DIC in the water column of Lake Baihua in fall

I 代表反应式 (1) 光合作用消耗 CO₂, DIC 减小, 放出 OH⁻ 以及 pH 值增大; 有机质在有氧降解时, 释放 CO₂, DIC 增大, 放出 H⁺ 和 pH 值减小。直线 II 代表底层湖水中反硝化作用 [见反应式 (2)] 和硫酸盐还

原作用 [见反应式 (3)], 反硝化作用和硫酸盐还原作用除释放 CO₂ (和 DIC) 外, 反应还要消耗部分 H⁺。pH - DIC 图清楚地显示有机质降解以虚线为界, 左 (湖泊水上部) 为有氧降解, 右 (湖泊水下部) 为无氧降解。这一转化过程同时也影响到硝化作用、反硝化作用以及 N₂O 的产生和消耗, 有氧降解以 NO₃⁻ 最大值结束, 无氧降解以 N₂O 峰值开始 (见图 3)。

同位素变化也比较敏感地反映了有机质降解过程。图 4a 显示 BH-2 湖心采样点, δ¹³C_{DIC} 与 DIC 之间呈显著的负相关关系, 即光合作用过程中, 同位素分馏使较轻的 ¹²C 进入到有机质, 从而使湖水 DIC 减小、δ¹³C_{DIC} 增大, 而有机质的降解使较多的 ¹²C 释放到湖水中, 从而使 DIC 增大、δ¹³C_{DIC} 减小。这一过程也直接导致了 DIC 和颗粒态有机碳 (POC) 碳同位素从上到下逐渐变轻 (图 4b)。此外, δ¹³C_{DIC} 与 δ¹³C_{POC} 在垂直剖面上还显示出一定程度的波动 (见图 4b 中的斜纹部分), 这些波动与湖水的热分层 (SDL 和 PDL) 具有对应关系, 即 4m 处 δ¹³C_{POC} 向正方向偏移, 有机质开始降解, 轻同位素优先被释放^[21], 向下到 SDL 层底 8m 位置, δ¹³C_{DIC} 负偏, 与 4 ~ 8m 的 SDL 层内有机质大量降解是一致的。相似的变化也出现在 14 ~ 20m 的 PDL 层。同位素变化说明, 相对而言, 有较多的有机质在 SDL 和 PDL 层内分解, 这与 TDS, EC, SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 的变化是完全一致的。最底部一个样品 δ¹³C_{DIC} 和 δ¹³C_{POC} 都向正方向偏移, 可能与表层沉积物发酵过程中产生了部分甲烷有关。

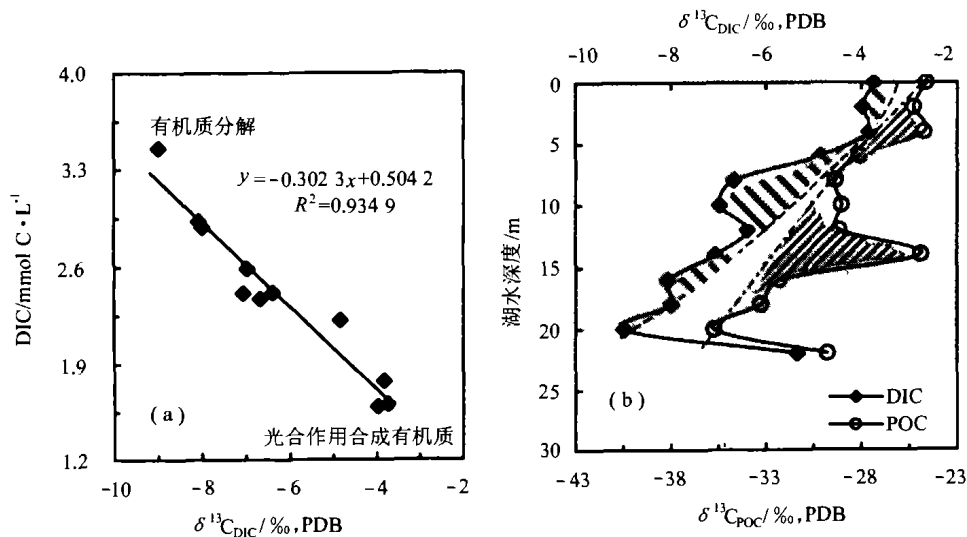


图 4 百花湖 (BH-2) 碳同位素变化图

(a) DIC 对 δ¹³C_{DIC} 的相互关系 (b) δ¹³C_{DIC} 和 δ¹³C_{POC} 的垂直变化

Fig. 4 Variations of carbon isotopic composition of DIC and POC in Lake Baihua

3.2 N₂O 产生与消耗的地球化学机理

N₂O 的饱和程度 (ΔN_2O) 与表观耗氧量 (AOU) 反映了 N₂O 产生和 O₂ 消耗的累积过程, 二者的关系常被用来研究 N₂O 的形成机理。其中:

$$\Delta N_2O = [N_2O]_{\text{测量值}} - [N_2O]_{\text{饱和值}}$$

$$AOU = [O_2]_{\text{饱和值}} - [O_2]_{\text{测量值}}$$

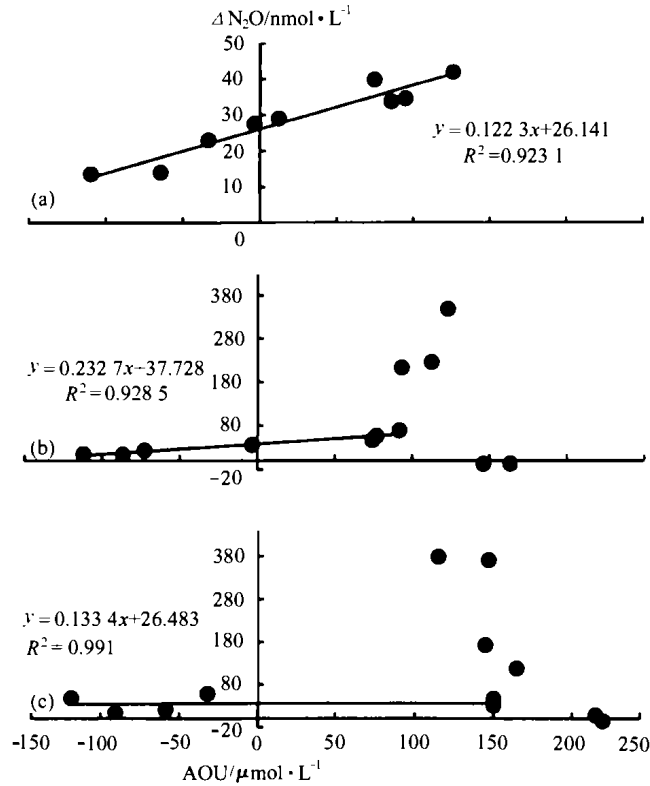


图 5 百花湖秋季湖水的 ΔN_2O - AOU 关系图

(a) BH-1 (b) BH-2 (c) BH-3

Fig. 5 ΔN_2O versus AOU in Lake Baihua

图 5 显示百花湖各样品 ΔN_2O 与 AOU 的关系。在入湖口(BH-1), ΔN_2O 与 AOU 呈正相关关系 ($R^2 = 0.9231, n = 9$); 在 BH-2 点, 上部 12m 内的样品, ΔN_2O 与 AOU 也呈显著的正相关关系 ($R^2 = 0.9285, n = 7$); 在大坝(BH-3), 由于表层 4 ~ 6m 处存在一个小的 N₂O 峰, 降低了 ΔN_2O 与 AOU 的相关系数, 去除 N₂O 峰以后, 上部 10m 内样品 ΔN_2O 与 AOU 也存在显著正相关。很明显, 在百花湖上层湖水中, N₂O 的形成与海洋环境一样, 主要形成于硝化作用过程, 硝化作用过程中 O₂ 的消耗量与 N₂O 的产生量呈正比关系^[17,22]。4 ~ 6m 处小的 N₂O 峰显然是由于较多颗粒物在 SDL 层内降解, 释放的 NH₄⁺ 经硝化作用, 加大了 N₂O 产率, 形成了一个小的 N₂O 峰。

百花湖 BH-2 点和 BH-3 点 10 ~ 12m 向下, N₂O

浓度迅速增加, 并在 PDL 层上部 16m 附近达到最大值。有很多原因导致 N₂O 产率增加: 在低 DO 条件下, 硝化作用的 N₂O 产率最大^[5,9]; 其次, 低的 DO 对 N₂O 转化为 N₂ 的抑制作用强于 NO₃⁻ 转化为 N₂O 的抑制作用, 也能导致 N₂O 累积^[5,9,23]。在湖心和大坝处, 底部 N₂O 极低, 严重不饱和, 显然是反硝化作用把 N₂O 转化为 N₂。16m 深度以下以反硝化作用为主, 16m 以上是硝化作用为主, 硝化作用与反硝化作用的联合, 在 PDL 层上部 16m 处的过渡带形成了 N₂O 峰^[9,24]。

BH-2 点和 BH-3 点底部较高的 CH₄ 主要产于无氧的沉积物中, 向上在 PDL 的下边界 18 ~ 20m 已经开始大量降低, 说明在无氧环境中大部分 CH₄ 就已经开始在细菌参与下被 SO₄²⁻ 氧化^[10], 因此 CH₄ 的变化低于 NO₃⁻ 和 N₂O 位置, 而与 SO₄²⁻ 接近。氧化 CH₄ 的细菌同样可以氧化 NH₄⁺, 这一过程可以形成部分 N₂O^[9]。从 14m 至 18m, CH₄ 的浓度梯度最高可达 20 ~ 80 $\mu\text{mol}/\text{L}\cdot\text{m}$, 嗜 CH₄ 细菌可能贡献了部分 N₂O。

湖泊中的 SDL 和 PDL 影响到有机颗粒物的沉降和降解、DO 的扩散以及硝化与反硝化作用, 最终控制了湖泊 N₂O 的产生、消耗和分布。图 2 中显示的百花湖不同深度 N 和 N₂O 转化过程与 Codispoti 等^[24] 和 Mengis 等^[9] 的研究结果具有一定的一致性, 而 N₂O 循环与有机质的降解过程完全对应。在冬季, 湖水的分层完全消失, 此时湖泊中 N₂O 分布与秋季完全不同。图 6 中, 冬季 3 个采样点的 N₂O 浓度非常相近, 分布也很相似, 从上到下都表现为缓慢增加的趋势, 这种分布最可能是湖水中有有机质降解

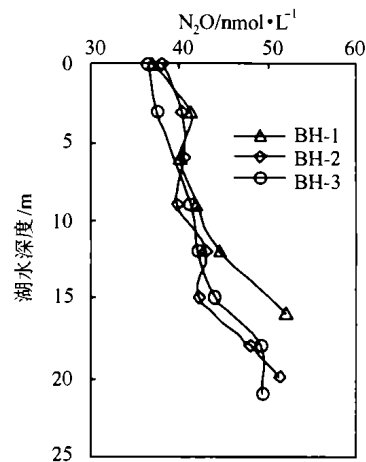


图 6 百花湖冬季 N₂O 的垂直分布

Fig. 6 Vertical profile of N₂O in the water column of Lake Baihua in winter

后硝化作用的结果,但也不排除表层沉积物的反硝化作用^[5]。

3.3 DO 对 N_2O 分布的影响

夏秋季节湖水的物理化学分层以及有机质降解对有效 O_2 的影响,调节了湖泊硝化-反硝化作用以及湖泊 N_2O 循环。百花湖上层湖水的 N_2O 主要产于硝化作用, ΔN_2O 对 AOU 的回归系数在 BH-1, BH-2 和 BH-3 点分别为:0.122 3, 0.232 7 和 0.133 4(见

图 5),这与海洋和世界其他湖泊的研究结果完全一致^[9,17,25]。 $\Delta N_2O/AOU$ 的深度剖面提供了完全不同的信息^[25],图 7 中 3 个采样点,在 SDL 层 6m 位置, $\Delta N_2O/AOU$ 都一致性的统一降低,硝化作用的耗氧量增加,而 N_2O/NO_3^- 增大(见图 7c), N_2O 产率增加,具体原因虽然不清楚,但相信与 SDL 层内大量有机质的有氧降解过程有关。相反,PDL 层内有机质的无氧降解对 N 和 N_2O 转化的影响明显不同, $\Delta N_2O/AOU$ 和 N_2O/NO_3^- 都表现为峰值分布。

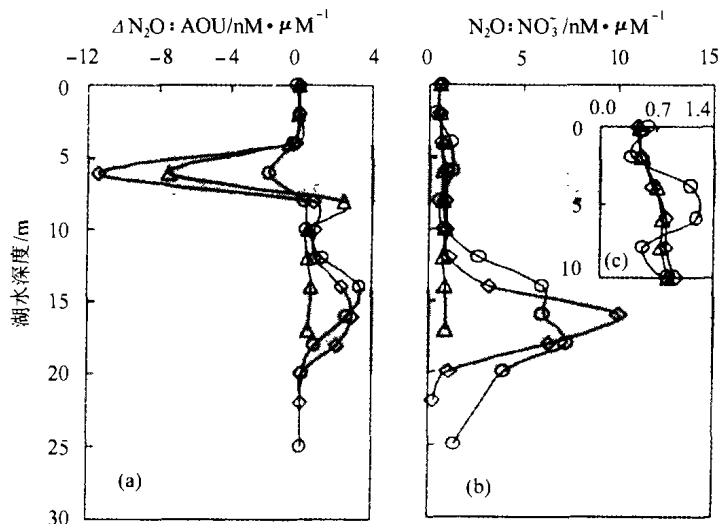


图 7 百花湖 $\Delta N_2O/AOU$ (a) 和 N_2O/NO_3^- (b) 的垂直剖面图

Fig. 7 Vertical profiles of $\Delta N_2O/AOU$ and N_2O/NO_3^- in the water column of Lake Baihua

缺氧的底层湖水反硝化作用把 N_2O 转变为 N_2 , 从而构成 N_2O 的汇^[5,7,9,22-24]。对比图 2 可以发现:实际上,在 16m 的 PDL 层之下发生反硝化作用时,DO 的浓度仍然较高,变化在 $70 \sim 150 \mu\text{mol/L}$ 之间,而一般情况下,较高的 DO 会抑制这些细菌的活性。虽然文中 DO 是现场用电极法所测,但每次实验前电极都经过详细的校准并和 Winkler 滴定法所测结果进行了对比。实际上有关反硝化作用时的最低 DO 浓度一直都有争议^[26],很多研究证实反硝化作用可以存在高 DO 环境中^[5],有时甚至 DO 高达 $6 \sim 8 \text{mg/L}$ 时,对反硝化作用的抑制并不强^[23]。本文在采样时,湖泊存在两个温度不连续界面,表层的 DO 很难渗透到 PDL 层以下,因此有效态 O_2 很低。另一方面,表层湖水中强烈的光合作用形成一些大的生物颗粒,可能吸附了部分氧,由于湖水较浅,颗粒快速沉降到底部,这部分氧与有机质降解在动力学上未达到平衡,一些含氧和缺氧的微区域同时存在于水体中,这种现象在水体中经常会出现^[26]。硝化作用与反硝化作用联合在氧化-还原边界形成的

N_2O 峰出现在 PDL 层,而 DO 的绝对浓度变化主要发生在 SDL,显然 N_2O 峰与 DO 绝对浓度的转换界面发生了分离。这种动态的分离主要是由于在上部 4~6m 处形成第二个温度不连续层,大量的颗粒态有机物在 SDL 发生分解,既消耗了氧气,又阻碍了 O_2 向下扩散,而反硝化作用主要发生在下部的第一温度不连续层以下。

3.4 N_2O 的源和汇

百花湖的入湖口、湖心和坝前 3 个采样点,其表层湖水 N_2O 在秋冬季都是过饱和的,都表现为大气 N_2O 的源。依据分子扩散模型和 Fick 定律可以计算水-气界面 N_2O 的扩散通量^[7,9,25]:

$$F = D/Z(C_{N_2O} - C_{N_2O\text{大气}}) \quad (5)$$

式中 D —— N_2O 在水中的扩散系数
 Z ——边界层厚度
 C_{N_2O} ——表层湖水中 N_2O 浓度
 $C_{N_2O\text{大气}}$ ——大气 N_2O 的平衡浓度

假设大气中 N_2O 浓度为 320nL/L , 扩散层厚度为 $200\mu\text{m}$ 。夏季 (25°C 时), N_2O 在水体中的扩散系数为: $1.98 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$, Henry 常数为 $0.0287 \text{ mol/L}\cdot\text{atm}$; 冬季 (10°C) 时扩散系数为 $1.29 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$, Henry 常数为 $0.039 \text{ mol/L}\cdot\text{atm}$ ^[7,25]。根据这些参数可以估算出百花湖 N_2O 的释放通量: 在初秋时约为 $12 \pm 3 (n=3, \pm \text{SD}) \mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{day}$; 在冬季时约为 $14 \pm 0.4 (n=4, \pm \text{SD}) \mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 。秋、冬季没有明显的差别, 而且这一通量与世界其他地区湖泊的研究结果非常一致^[9]。

百花湖秋季底部 N_2O 浓度极低, 严重不饱和, 显然是一个 N_2O 的汇。根据 N_2O 的浓度剖面, 可以计算出 N_2O 向下的浓度梯度分别为 $38.6\text{nmol}/\text{L}\cdot\text{m}$ 和 $40.8\text{nmol}/\text{L}\cdot\text{m}$ 。假设百花湖湖底垂直涡流扩散系数为 $0.015 \sim 0.03\text{cm}^2/\text{sec}$ ^[27], 可以计算出 N_2O 向下的消耗通量约为 $6 \sim 13 \mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 。对比百花湖表层湖水 N_2O 的释放通量可以发现, 两者基本相当。

4 结论

(1) 秋季采样时, 百花湖在 6m 和 16m 深度附近分别形成了上下两个温度不连续层 (SDL 和 PDL), 它们的存在影响到有机颗粒物的沉降, 相对而言, 有较多的有机质在这两个层内降解, 但降解的机理有所不同, 上部主要是有氧降解, 下部则主要以无氧降解为主。这种差异导致 DO, pH 值和 CO_2 的最大变化梯度与上部 SDL 层对应; 而 N_2O , NO_2^- 和 CH_4 变化则主要与 PDL 层对应; SO_4^{2-} , NO_3^- 对 SDL, PDL 都有响应。

(2) 湖水 N_2O 的变化和分布与有机质降解过程完全对应。底部有机质的降解使反硝化作用由沉积物向上移动, 进入水体中, 硝化作用和反硝化作用联合, 在 PDL 的接触过渡带形成 N_2O 峰。其上, N_2O 形成于硝化作用; 其下, 反硝化作用把 N_2O 转化为 N_2 , 构成了湖泊 N_2O 的汇。嗜 CH_4 细菌可能通过对 NH_4^+ 的氧化贡献了部分 N_2O 。

(3) 在秋季和冬季, 百花湖表层湖水中 N_2O 都是过饱和的, 是大气 N_2O 的源。依据分子扩散模型, 估计百花湖 N_2O 的释放通量在 $12 \sim 14 \mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 之间, 秋冬季没有明显的区别。秋季底层湖水的反硝化作用是 N_2O 的一个汇, 其消耗通量与表层释放通量相当。

致谢 肖化云研究员, 杨伟博士, 安宁工程师协助野外工作及有关实验分析; 评审专家提出宝贵修改意见, 在此表示感谢。

参考文献 (References)

- Houghton J T, Callander B A, Varney S K eds. Climate Change: The Supplementary Report to the IPCC Scientific Assessment. Cambridge (UK): Cambridge University Press, 1992. 29 ~ 46
- Bouwman A F, van der Hoek K W, Olivier J G J. Uncertainties in the global sources distribution of nitrous oxide. *Journal Geophysical Research*, 1995, **100**: 2 785 ~ 2 800
- Kim K R, Craig H. Nitrogen-15 and oxygen-18 characteristics of nitrous oxide: A global perspective. *Science*, 1993, **262**: 1 855 ~ 1 857
- Priscu J C, Downes M T, McKay C P. Extreme supersaturation of nitrous oxide in a poorly ventilated Antarctic lake. *Limnology & Oceanography*, 1996, **41**(7): 1 544 ~ 1 551
- Knowles R, Lean D R S, Chan Y K. Nitrous oxide concentrations in lakes: Variations with depth and time. *Limnology & Oceanography*, 1981, **26**(5): 855 ~ 866
- Vincent M F, Downes M T, Vincent C L. Nitrous oxide cycling in lake Vanda, Antarctic. *Nature*, 1981, **292**: 618 ~ 620
- Lemon E, Lemon D. Nitrous oxide in freshwaters of the Great lakes Basin. *Limnology & Oceanography*, 1981, **26**: 867 ~ 897
- Rönnner U. Distribution, production and consumption of nitrous oxide in the Baltic Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1983, **47**(12): 2 179 ~ 2 188
- Mengis M, Gächter R, Weheri B. Sources and Sinks of nitrous oxide (N_2O) in deep lakes. *Biogeochemistry*, 1997, **38**: 281 ~ 301
- Joye S B, Connell T L, Miller L G et al. Oxidation of ammonia and methane in an alkaline saline lake. *Limnology & Oceanography*, 1999, **44**(1): 178 ~ 188
- Christensen P B, Nielsen L P, Sørensen J et al. Denitrification in nitrate-rich streams: Diurnal and seasonal variation related to benthic oxygen metabolism. *Limnology & Oceanography*, 1990, **35**(3): 640 ~ 651
- Kemp W M, Sampou P, Caffrey J et al. Ammonium recycling versus denitrification in Chesapeake Bay sediments. *Limnology & Oceanography*, 1990, **35**(7): 1 545 ~ 1 563
- Ahlgen I, Sörensson F, Waar T et al. Nitrogen budgets in relation to microbial transformations in lakes. *Ambio*, 1994, **23**(6): 367 ~ 377
- Miyajima T, Amada Y, Wada E et al. Distribution of greenhouse gases, nitrite, and $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved inorganic carbon in Lake Biwa: Implication for hypolimnetic metabolism. *Biogeochemistry*, 1997, **36**: 205 ~ 221
- Bai Z, Wu F, Wan X et al. Mechanism of seasonal deterioration of water quality in Lake Baihua, China. *Chinese Journal of Geochemistry*, 1996, **15**(2): 185 ~ 188
- Butler J H, Elkins J W. An automated technique for the measurement of dissolved N_2O in natural waters. *Marine Chemistry*, 1991, **34**: 47 ~ 61
- Yoshinari T. Nitrous oxide in the sea. *Marine Chemistry*, 1976, **4**: 189 ~ 202
- Riebesell U, Revill A T, Holdsworth D G et al. The effects of varying

- CO₂ concentration on lipid composition and carbon isotope fractionation in *Emiliana huxleyi*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, **64** (24): 4 179 ~ 4 192
- 19 Cai Weijun, Wang Yongchen, Krest J *et al.* The geochemistry of dissolved inorganic carbon in a surficial groundwater aquifer in North Inlet, South Carolina, and the carbon fluxes to the coastal ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, **67**(4): 631 ~ 639
- 20 Langmuir D. *Aqueous Environmental Geochemistry*. New Jersey: Prentice-hall, 1997. 149 ~ 230
- 21 Nissenbaum A, Schallinger K M. The distribution of the stable carbon isotope (¹³C/¹²C) in fractions of soil organic matter. *Geoderma*, 1974, **11**(2): 137 ~ 145
- 22 Elkins J M, Wofsy S, McElroy M B *et al.* Aquatic sources and sinks for nitrous oxide. *Nature*, 1978, **275**: 602 ~ 606
- 23 Knowles R. Denitrification. *Microbiological Review*, 1982, **46**: 43 ~ 70
- 24 Codispoti L A, Christensen J P. Nitrification, denitrification and nitrous oxide cycling in the eastern tropical South Pacific Ocean. *Marine Chemistry*, 1985, **16**: 277 ~ 300
- 25 De Wilde H P J, Helder W. Nitrous oxide in the Somali Basin: The role of upwelling. *Deep-sea Research II*, 1997, **44**: 1 319 ~ 1 340
- 26 Chen Y K, Campbell N E R. Denitrification in lake 227 during summer stratification. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 1980, **37**: 506 ~ 512
- 27 Wüest A, Piepke G, van Senden D C. Turbulent kinetic energy balance as a tool for estimating vertical diffusivity in wind-forced stratified waters. *Limnology & Oceanography*, 2000, **45**: 1 388 ~ 1 400

DECOMPOSITION OF ORGANIC MATTER AND N₂O CYCLING IN LAKE BAIHUA, GUIZHOU DURING THE LATE STRATIFICATION

Wang Shilu Liu Congqiang Wan Guojiang Tao Faxiang Li Jun Zhu Zhaozhou Lü Yingchun

(The State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

Abstract

Lake Baihua is a small eutrophic lake with a seasonally anoxic hypolimnia, where seasonal deterioration of water quality very often happens during the fall turn over. In this paper N₂O, CO₂, CH₄, carbon isotope and some physical and chemical parameters are determined in fall when the stratification begin to disappear. The results show that two discontinuity layers, SDL and PDL, occur at the depth of about 6 and 16 meters, respectively. Relatively, more organic matter is decomposed in these two discontinuous layers. However, the mechanisms are different. It is aerobic decomposition in SDL and anaerobic in and below PDL. The production and consumption of nitrous oxide perfectly accord with the processes of decomposition of organic matter: Above the PDL, a good positive correlation between ΔN₂O and AOU suggests that nitrous oxide is produced by nitrification. Below the PDL, the undersaturation of N₂O is ascribed to denitrification to N₂, and the peak of N₂O in PDL evidently results from the coupling of nitrification and denitrification. It is also likely that N₂O is partially produced through the oxidation of NH₄⁺ by the methanotrophic bacteria. Surface water N₂O is super saturated with atmospheric N₂O in both fall and winter. The flux of N₂O emission is estimated to be about 12 ~ 14 μmol/m²·day in fall and winter without distinct seasonal difference. The denitrification of N₂O to N₂ in hypolimnia result in a depletion of approximate 6 ~ 13 μmol/m²·day.

Key words stratified lake, decomposition of organic matter, carbon isotope, dissolved N₂O, nitrification-denitrification, source-sink effect