

文章编号: 1000-0615(2016)08-1239-10

DOI: 10.11964/jfc.20140909461

杂交鳢养殖围隔上覆水—泥水界面—沉积物离子垂直分布特征及其界面交换通量

魏南¹, 路斌^{1,2}, 余德光^{1*}, 谢骏¹, 王广军¹, 陈成勋²

(1. 中国水产科学研究院珠江水产研究所,
农业部热带亚热带水产资源利用与养殖重点实验室, 广东广州 510380;
2. 天津农学院, 天津 300384)

摘要: 利用Peeper透析装置(dialysis peepers)的沉积物间隙水采集技术结合微量分光光度法, 测定高密度杂交鳢养殖围隔中原位上覆水及沉积物间隙水中主要离子的浓度, 分析各离子在上覆水—泥水界面—沉积物整个垂直剖面上的分布特征, 并估算其在上覆水—沉积物界面处的扩散通量。结果显示, ①NH₄⁺-N、NO₃⁻-N、NO₂⁻-N、PO₄³⁻-P、SO₄²⁻-S和Fe²⁺都具有较强的垂直分布规律。NH₄⁺-N在沉积物0~18 cm中随深度增加而迅速增加, 18 cm后相对稳定; NO₂⁻-N和PO₄³⁻-P在沉积物表层2~4 cm出现峰值, 而在上覆水和深层沉积物中都相对较低; NO₃⁻-N和SO₄²⁻-S在上覆水中远大于沉积物中浓度, 并且进入沉积物4 cm内浓度迅速降低。②水样根据不同深度测定的理化性质, 分别聚类为3组差异显著的类群: 上覆水组、表层沉积物组(上覆水—沉积物界面组)和下层沉积物组。③通过Fick第一定律估算离子在上覆水—沉积物界面的扩散通量得出, NH₄⁺-N、NO₂⁻-N、PO₄³⁻-P和Fe²⁺为沉积物扩散至上覆水中; NO₃⁻-N和SO₄²⁻-S为上覆水扩散至沉积物中。NH₄⁺-N和SO₄²⁻-S在上覆水—沉积物界面具有相对较大扩散通量, 其余离子则相对较小。NH₄⁺-N在3个实验围隔中的扩散通量分别为76.432、111.631和209.835 mg/(m²·d), 为主要的沉积物内源释放离子。

关键词: 杂交鳢; 离子; 垂直分布; 间隙水; 上覆水

中图分类号: S 965.1

文献标志码: A

随着高密度集约化养殖的发展, 养殖池塘底部沉积物积累问题日益突出。Boyd等^[1]对美国233个养殖池塘沉积物的调查结果显示, 沉积物厚度的平均增长率为1.44 cm/a(塘龄1~52 a), 其有机碳的沉积掩埋速率为15 kg/(m²·a), 是自然生境的小型湖泊的2倍多, 是大型湖泊和内海的30倍^[2]。张金宗等^[3]调查显示, 广州高密度精养池塘的沉积物堆积以每年10~15 cm的速度增加。养殖池塘保留一定厚度的沉积物能起到供肥、保肥和调节、缓冲池塘水质的作用, 但是过多淤泥积累会导致水质恶化、影响养殖产量并容易暴发鱼

病等^[3-5], 引发一系列的问题。

养殖池塘沉积物积累的主要原因是外源饲料的大量投入和较低的饲料利用率^[5-6]。多数研究表明, 投入养殖系统中的饲料大约有70%~80%的氮和磷等元素不能被养殖生物利用^[5-9], 以残饵、粪便等形式沉降于池塘底部, 致使养殖池塘沉积物的大量积累, 沉积物中含有的富营养化元素可在一定条件下通过有机质的矿化而大量释放并扩散至上覆水中^[10], 如Henderson-Seller等^[11]指出富营养化的沉积物中氮和磷的浓度比上覆水可高达50~500倍, Cheng等^[12]发现养殖区域的

收稿日期: 2014-09-04 修回日期: 2016-01-25

资助项目: “十二五”国家科技支撑计划(2012BAD25B04); 广州市珠江科技新星专项(2014J2200088)

通信作者: 余德光, E-mail: gzyudeguang@163.com

NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 从沉积物扩散至上覆水中的通量比非养殖区域高10倍。越来越多的研究表明,养殖系统沉积物内源离子释放已成为影响养殖水质的一个重要因素。此外,有机物质浓度较高的养殖池塘消耗氧的速率大于氧气扩散的速率,可导致厌氧层厚度增加、含氧层变薄或消失^[4, 13]。当沉积物表层检测到厌氧微环境时,还原态的有毒物质如 NO_2^- 、 H_2S 等可扩散至上覆水中,影响池塘中养殖生物的生存、生长等^[4]。所以,了解养殖池塘沉积物中相关离子的垂直分布特征及其离子扩散通量,对养殖水质的调控具有重要意义。

本实验以华南地区的高产杂交鳢(*Channa maculata*♀×*C. argus*♂)养殖模式为研究对象。杂交鳢为珠三角地区重要的养殖经济鱼类之一,养殖过程需投喂大量的高蛋白饲料,造成池塘沉积物累积严重,水质易恶化突变。为了解高密度精养杂交鳢养殖池塘沉积物内源主要离子 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 和 Fe^{2+} 的分布情况,实验使用Peeper透析装置(dialysis peepers)^[14]采集原位水样,微量分光光度法快速准确测定各离子浓度,分析池塘沉积物上覆水和间隙水中离子的垂直分布特征,并估算其界面扩散通量,评估沉积物对养殖水质的影响。对掌握和了解养殖系统中各离子的分布,积累过程和循环转移,评价养殖对水环境的影响有积极作用,也为高密度精养池塘修复提供理论数据。

1 材料与方法

1.1 实验池塘和围隔

实验在广州南沙中心沟水产养殖有限公司南沙万顷沙基地(22° 40' 32.19" N; 113° 36' 36.26" E)进行。围隔建于面积13 534 m²,水深1.5 m的淡水池塘中,围隔规格8 m×8 m,每个围隔中间放置纳米充气盘(圆形,直径80 cm)1个,为防止充气破坏泥水界面的结构,使用3根竹子固定充气盘于上覆水底部、沉积物上约20 cm处,气盘通过PVC塑料管与池塘岸边一台1.5 kW的鼓风机连通,实验期间连续充氧。

于2013年5月9日开始养殖实验,每个围隔以16.5尾/m²的密度放养体质量为(6.83±1.89) g的杂交鳢鱼苗。养殖过程以饱食量法(体质量的3%~10%)投喂蛋白质含量为40%~42%的鳢商品

饲料。养殖实验持续约6个月,至2013年11月18日捕鱼,平均体质量增至(603.81±89.21) g,达到商品鱼规格。养殖期间无外界水体交换,pH为7.5~8.3,溶氧(DO)为3.5~6.9 mg/L。

1.2 Peeper装置介绍

Peeper板由3块透明有机玻璃制作而成,共30个采集小室并排排列构成,每个小室内壁的长、宽、厚分别为4.5、1.6、3 cm,每个小室采集体积为21.6 mL,小室间的间隔为0.4 cm,间隙水采集的分辨率为2 cm。两侧夹板与中间板之间分别放置0.22 μm的渗透膜(PALL, 美国)。利用其渗透性使膜两侧(外界沉积物间隙水和Peeper间隙水采集室内预先装好的去离子无氧水)的可溶性离子和分子经过一定的时间通过交换达到平衡,然后测定Peeper装置内原位间隙水离子的浓度^[14-15]。

1.3 间隙水采集及处理

将自制的Peeper装置垂直插入养殖围隔沉积物中,至预定深度,保留5~10个上层采集室采集底层上覆水。2013年7月10日投放,平衡2个月后,于养殖污染相对严重的养殖中后期,2013年9月15日从沉积物中拔出,立即带回实验室用低压水枪冲洗其单面所附沉积物,并用吸水纸吸干膜外部水,移液枪刺破渗透膜抽取适量体积的水样,测定相关离子浓度。具体Peeper投放和采集过程参照Metzger等^[16]的方法。

1.4 微量分光光度法测定离子浓度

本实验利用酶标仪微量分光光度法快速测定由Peeper装置采集的微量沉积物原位间隙水。反应体系在96孔板(Costar 3599, Corning)中,按照一定的顺序,利用移液排枪(Finnpipette F2, Thermo Scientific)吸取定量的反应液或样品加入96孔板中,反应一定时间后,在酶标仪(Multiskan FC, Thermo Scientific)的特定波长下读取数值。相应的离子浓度测定方法为 NH_4^+ -N: 靛酚法; NO_3^- -N: 铜镉还原法; NO_2^- -N: 格里斯显色试剂法; PO_4^{3-} -P: 钼蓝法; SO_4^{2-} -S: BaSO_4 -明胶法; Fe^{2+} : 邻二氮杂菲法^[17-18]。根据上述方法在实验室条件下提前配置试剂,建立标准曲线,选取线性关系 R^2 大于99.90%的标准方程。由于本实验沉积物间隙水中 NH_4^+ 浓度高出测定范围,测定时稀释10倍。每个理化数据设置3个平行反应,对于偏

差大于5%的数据, 去除其中偏差较大的数据后取平均值。

1.5 含水率、容重、孔隙率的测定

沉积物水分测定为烘干法, 105 °C下烘48 h至恒重, 含水率为沉积物烘干前后质量差与原沉积物湿重的比值(NY/T52-1987)。容重采用环刀法测定, 利用柱状采样器采集表层沉积物柱样, 每2 cm分层切割后, 填满氧化铝陶瓷坩埚(高0.8 cm、直径1.8 cm), 105 °C下烘48 h至恒重, 容重为沉积物干重与小环体积的比值(NY/T1121.4-2006)。孔隙率(P)按以下公式计算:

$$P(\%) = [(W_w - W_d) \times 100] / (W_w + W_d / 2.5)$$

式中, W_w 为沉积物鲜重; W_d 为沉积物干重。

1.6 数据统计分析

本实验获得的原始数据经对数 $\log(x+1)$ 转化并标准化处理后, 利用软件PRIMER 6.0^[19]的主成分分析PCA(principal component analysis)功能分别聚类分析每个Pepper实验组的理化性质, 根据聚类分析结果划分类群, 然后用相似性分析ANOSIM(analys of similarity)组件分析各类群之间的差异性, 检验结果R值越接近1说明差异越大。同理, 相似性分析ANOSIM检验3个Pepper实验重复之间的差异性。用软件SPSS 21.0的Shapiro-Wilk检验本实验离子浓度数据是否为正态分布, 结果全部不符合正态分布, 所以选用独立样本的Kruskal-Wallis非参数检验分析各离子实验组间的差异。Origin Pro 9.0构建各离子的箱线统计分析图。

1.7 离子扩散通量估算

离子在上覆水—沉积物界面的扩散通量, 可通过Fick第一定律估算获得:

$$F = \varphi_0 D_s \frac{\partial z}{\partial x} |_{z=0}$$

式中, F 为上覆水—沉积物界面扩散通量; φ_0 为表层沉积物的孔隙度; $\frac{\partial z}{\partial x}|_{z=0}$ 为上覆水—沉积物界面的浓度梯度, 通过对表层沉积物间隙水中营养盐浓度与深度的拟合曲线得出; D_s 为考虑了沉积物弯曲效应的实际分子扩散系数, 沉积物弯曲度的测量是相当困难的, Ullman等^[20]给出了真实扩散系数 D_s 与孔隙度 φ 之间的经验关系式: $D_s = \varphi D_0 (\varphi < 0.7)$; $D_s = \varphi^2 D_0 (\varphi > 0.7)$, D_0 为无限稀释

溶液的理想扩散系数, 因本实验采集Pepper板水样时的温度为24.0 °C, 所以采用Li等^[21]给出的25 °C下的相关离子的理想扩散系数, 并通过测定表层沉积物(0~8 cm)的平均孔隙度 φ 得到 D_s 的数值(表1)。

2 结果与分析

2.1 离子浓度的垂直分布特征

本实验杂交鳢养殖围隔上覆水和沉积物间隙水中各离子浓度垂直变化都具有较强的规律性(图1)。在Pepper实验3重复获得的各离子浓度平均值的变化中, NH_4^+ -N与 Fe^{2+} 的垂直分布特征类似, 即上覆水中离子浓度总低于沉积物间隙水中的浓度。但 NH_4^+ -N在间隙水中的含量比上覆水高2~3个数量级, 差异性比 Fe^{2+} 大得多, 并且 NH_4^+ -N随着深度增加含量迅速增加, 至18~28 cm处趋于稳定, 达到峰值(约72 mg/L); Fe^{2+} 的这种趋势不明显。另外, NH_4^+ -N在深度超过28 cm后还有稍降低的趋势(图1)。

NO_3^- -N与 SO_4^{2-} -S的垂直分布特征类似, 与 NH_4^+ -N和 Fe^{2+} 的变化趋势大致相反, 即上覆水中离子浓度总高于沉积物间隙水中的浓度。 NO_3^- -N在上覆水中的含量比间隙水中含量高2~3倍, 并且相对恒定, 在表层沉积物4 cm内浓度急剧下降, 深度大于4 cm后, 浓度在较低的水平下波动。而 SO_4^{2-} -S在上覆水中的含量随深度增加递减, 沉积物间隙水中含量都保持相对较低的稳定值, 在10 mg/L左右波动(图1)。

NO_2^- -N与 PO_4^{3-} -P的垂直分布特征类似, 即在表层沉积物处都有波峰, 并且上覆水中的浓度都稍微小于深层间隙水中的浓度。但 NO_2^- -N的波峰相对于 PO_4^{3-} -P较陡峭, NO_2^- -N在沉积物的2~4 cm内, 浓度迅速降低, 深度大于4 cm, NO_2^- -N浓度维持恒定, 而 PO_4^{3-} -P在12 cm以下含量才趋于稳定(图1)。

2.2 聚类分析离子分布差异

PCA聚类分析得出3实验组都可分为3个类群(图2): 上覆水组、表层(上覆水—沉积物界面)沉积物组和下层沉积物组, 下层沉积物组中的次表层沉积物(Pepper 1: -4 cm; Pepper 2: -4 cm、-6 cm、-8 cm; Pepper 3: -4 cm、-6 cm、-8 cm)与其组内的深层沉积物存在较大的差异性, 其倾向于形成一个单独的类群(图2)。PCA分析的特

表 1 杂交鳢养殖围隔主要离子在上覆水—沉积物界面的扩散通量

Tab. 1 Diffusive fluxes of the ions across the water-sediment interfaces in hybrid snakehead enclosures

离子 ions	实验组 peepers	拟合曲线 fitted equation	R^2	含水率/% water ratio	容重/ (g/cm ³) bulk density	$\varphi_0/%$	$dC/dz/$ [mg/(L·cm)] [10 ⁻⁶ /(cm·s)]	$D_0/$ [10 ⁻⁶ /(cm·s)]	$D_s/$ [10 ⁻⁶ /(cm·s)]	$F/$ [mg/(m·d)]
$\text{NH}_4^+ \text{-N}$	P1	$C=0.505z+0.160z^2+0.004z^3$	0.999	49.93±2.26	0.17±0.01	94.05±0.51	0.537	19.8	17.51	76.432
	P2	$C=0.722z+0.252z^2+0.009z^3$	0.989	51.18±1.64	0.14±0.02	94.78±0.78	0.772	19.8	17.79	111.631
	P3	$C=1.444z+0.128z^2+0.011z^3$	0.990	49.65±1.05	0.16±0.01	94.20±0.61	1.450	19.8	17.57	209.835
$\text{NO}_3^- \text{-N}$	P1	$C=-0.042z-0.002z^2+0.000z^3$	0.747	49.93±2.26	0.17±0.01	94.05±0.51	-0.042	19	16.81	-5.768
	P2	$C=-0.096z+0.009z^2-0.000z^3$	0.823	51.18±1.64	0.14±0.02	94.78±0.78	-0.094	19	17.07	-13.049
	P3	$C=-0.090z+0.005z^2-0.000z^3$	0.820	49.65±1.05	0.16±0.01	94.20±0.61	-0.090	19	16.86	-12.272
$\text{NO}_2^- \text{-N}$	P1	$C=0.005z+0.000z^2-0.000z^3$	0.881	49.93±2.26	0.17±0.01	94.05±0.51	0.005	19.1	16.89	0.623
	P2	$C=0.003z-0.000z^2-0.000z^3$	0.869	51.18±1.64	0.14±0.02	94.78±0.78	0.002	19.1	17.16	0.413
	P3	$C=0.004z-0.000z^2+0.000z^3$	0.743	49.65±1.05	0.16±0.01	94.20±0.61	0.004	19.1	16.95	0.527
$\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$	P1	$C=0.058z-0.008z^2+0.000z^3$	0.884	49.93±2.26	0.17±0.01	94.05±0.51	0.056	6.12	5.41	2.479
	P2	$C=0.037z-0.006z^2+0.000z^3$	0.879	51.18±1.64	0.14±0.02	94.78±0.78	0.036	6.12	5.50	1.603
	P3	$C=0.030z-0.005z^2+0.000z^3$	0.756	49.65±1.05	0.16±0.01	94.20±0.61	0.029	6.12	5.43	1.283
$\text{SO}_4^{2-} \text{-S}$	P1	$C=-15.102z+1.245z^2-0.034z^3$	0.890	49.93±2.26	0.17±0.01	94.05±0.51	-14.854	10.7	9.46	-1142.403
	P2	$C=-13.746z+1.095z^2-0.027z^3$	0.883	51.18±1.64	0.14±0.02	94.78±0.78	-13.528	10.7	9.61	-1056.637
	P3	$C=-14.750z+0.947z^2-0.020z^3$	0.914	49.65±1.05	0.16±0.01	94.20±0.61	-14.561	10.7	9.49	-1123.430
Fe^{2+}	P1	$C=0.000z+0.000z^2-0.000z^3$	0.688	49.93±2.26	0.17±0.01	94.05±0.51	0.000	7.19	6.36	0.001 48
	P2	$C=0.000z-0.000z^2+0.000z^3$	0.676	51.18±1.64	0.14±0.02	94.78±0.78	0.000	7.19	6.46	0.001 32
	P3	$C=0.000z-0.000z^2+0.000z^3$	0.695	49.65±1.05	0.16±0.01	94.20±0.61	0.000	7.19	6.38	0.001 51

注: 含水率、容重和孔隙度由平均值±标准差表示, 样本数n=4。P. Peepers实验组; R^2 . 拟合优度; φ_0 . 沉积物孔隙度; dC/dz . 沉积物间隙水中离子浓度梯度; D_0 . 营养盐在无限稀释溶液中的理想扩散系数; D_s . 考虑了沉积物弯曲效应后的实际分子扩散系数; F . 营养盐的界面交换通量

Notes: water ratio, bulk density and porosity were presented by mean ± SD, n = 4. P. Peepers; R^2 . goodness-of-fit index; φ_0 . porosity; dC/dz . concentration gradient of the ions in sediment porewater; D_0 . ideal diffusion coefficient; D_s . practical diffusion coefficient; F . diffusive rates on the water-sediment interfaces

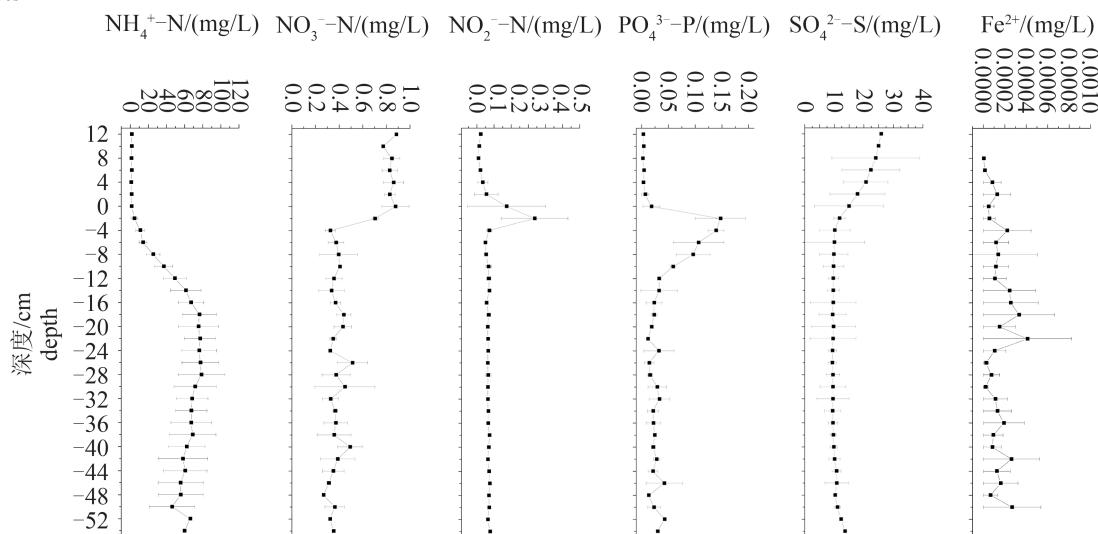


图 1 杂交鳢养殖围隔离子垂直分布特征

Fig. 1 Variations in concentration of the ions as function of depth in hybrid snakehead enclosures

征值和解释值都较高, 说明可以较好地解释上述聚类结果。上覆水组主要因含有相对较高浓度的 NO_3^- -N和 SO_4^{2-} -S聚为一类, 分布于图的左上方; 表层沉积物组(-2 cm)因都含有较高的 NO_2^- -N和 PO_4^{3-} -P聚为一类群, 分布于图的下方; 下层沉积物组主要因其都含有较高浓度的 NH_4^+ -N聚为一类群, 分布于图的右上方。下层沉积物组内的次表层沉积物相对于深层沉积物含有较高浓度的 PO_4^{3-} -P和较低浓度的 NH_4^+ -N, 并聚为一内部小类群, 分布于下层沉积物类群内的下方(图2)。

ANOSIM(One-Way ANOVA)检验各类群之间的差异, 得出3个Pepper实验重复各类群之间的

总体差异都极显著(Pepper 1: Global $R=0.956$, $P<0.01$; Pepper 2: Global $R=0.999$, $P<0.01$; Pepper 3: Global $R=0.999$, $P<0.01$), 所有上覆水组和下层沉积物组之间的差异都极显著($R>0.946$, $P<0.01$), 表层沉积物和下层沉积物组之间的差异都显著($R>0.995$, $0.01<P<0.05$)。

2.3 Pepper实验组间差异性检验

ANOSIM(One-Way ANOVA)检验各Pepper实验组间的差异, 得出总体差异和组间差异都不大(Globe $R=0.082$, $P<0.01$; Pepper 1 vs. 2: $R=0.122$, $P<0.01$; Pepper 2 vs. 3: $R=0.034$, $P<0.01$; Pepper 1 vs. 3: $R=0.088$, $0.01<P<0.05$)。独立样本Kruskal-

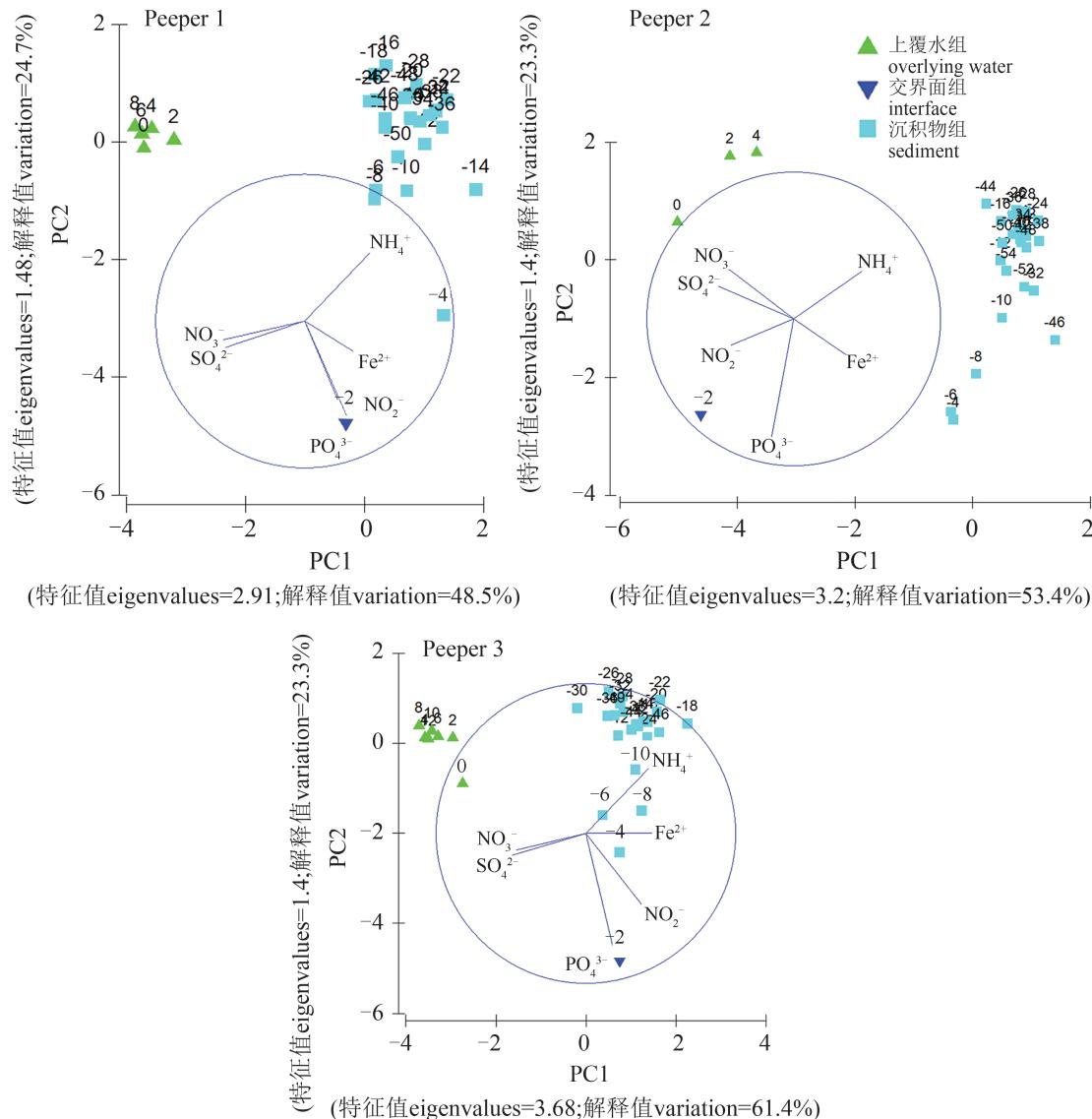


图 2 PCA聚类分析杂交鳢养殖围隔不同深度样品的理化性质

Fig. 2 PCA analysis the physicochemical property of the samples in various depth

Wallis非参数检验分别分析各离子组间的差异，仅NH₄⁺-N组间差异性极显著($H=15.329$; $P<0.01$)，差异主要来源于Peeper 1与Peeper 2($H=-24.269$, $P<0.01$)、Peeper 1与Peeper 3($H=-15.654$, $P<0.01$)之间，其他离子组间差异都不显著($P>0.05$)。图3也说明了垂直空间上各离子浓度的组间差异情况，图中箱子中间的小方形代表平均值，横线代表中位数，星号代表异常值。NH₄⁺-N在实验组间存在较大的差异，主要是由于NH₄⁺-N在下层沉积物中浓度的差异造成的(平均值: Peeper 1=40.06 mg/L; Peeper 2=73.57 mg/L; Peeper 3=62.17 mg/L)(图3)。其他离子浓度组间平均值的差别大多不明显(图3)，

说明实验组间有较好的重复性。

2.4 离子上覆水—沉积物界面扩散通量估算

各杂交鳢养殖围隔离子的扩散通量见表1，其中NH₄⁺-N、NO₂⁻-N、PO₄³⁻-P和Fe²⁺扩散通量为正值，说明离子是从沉积物扩散至上覆水中；而NO₃⁻-N和SO₄²⁻-S相反，为上覆水扩散至沉积物中。其中NH₄⁺-N和SO₄²⁻-S的扩散通量较大，其他离子非常小。NH₄⁺-N扩散通量组内差异较大，其中最大为Peeper 3，达到209.835 mg/(m²·d)；SO₄²⁻-S组内差异较小，都保持较高的扩散量，约为1100 mg/(m²·d)。

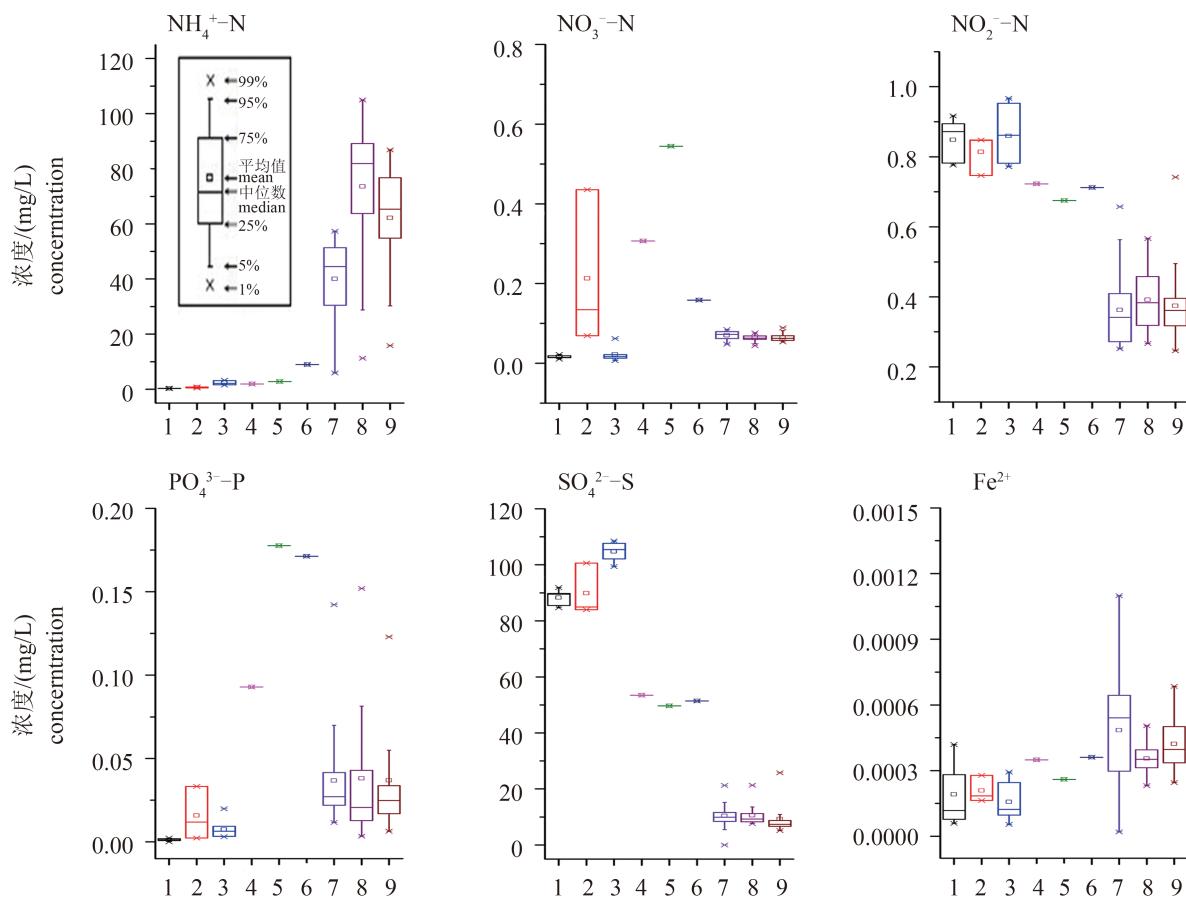


图3 杂交鳢养殖围隔3 Peeper实验各垂直分布类群的离子浓度箱线图

1~3. 上覆水组; 4~6. 泥水界面组; 7~9. 沉积物界面组

Fig. 3 Box plots of the concentration of the ions in the three groups sampled Peeper by devices in hybrid snakehead enclosures

1-3. overlying water group; 4-6. sediment-water interface group; 7-9. sediment group

3 讨论

3.1 离子垂直分布特征

实验表明，杂交鳢养殖围隔上覆水和沉积

物间隙水中主要离子垂直变化都具有较强的规律性(图1)，与沉积物中主要离子垂直变化的理论模型^[22-23]基本一致。即NH₄⁺-N受有机质分解、矿化、硝化作用和反硝化作用等因素的影响^[15, 23]，

浓度在沉积物中整体趋势随深度增加而增加, 而沉积物28 cm以下, NH_4^+ -N呈现回落的趋势, 这可能与深层沉积物的有机质含量有关, 也可能与深处沉积物中各种微生物数量与活性减少有关^[24]。另外, 3实验组间的 NH_4^+ -N在下层沉积物中浓度的差异显著(图3), 也应与不同部位有机质的含量及其相对应的有机质矿化产生 NH_4^+ -N的速率有关。 NO_3^- -N在表层沉积物中因微生物的反硝化作用迅速降低^[15, 22-23]。 NO_2^- -N在表层沉积物中达到峰值, 主要是因为含氧层具有较高速率的硝化作用将 NH_4^+ -N转化为 NO_2^- -N, 而随着深度的增加, 沉积物中的 O_2 含量不断减少, 此时硝化作用将被抑制, 产生的大量 NH_4^+ -N无法转化成其他形态的氮, NO_2^- -N随即迅速降低^[25]。 PO_4^{3-} -P在表层沉积物存在峰值, 主要由于厌氧条件下, 大量有机磷的降解和铁结合态磷中 Fe^{3+} 的还原释放所导致^[26-27]; Fe^{2+} 在深层沉积物中含量相对较高, 主要由于 Fe^{3+} 在还原条件下被还原^[22]; SO_4^{2-} -S在沉积物中保持相对稳定, 说明沉积物中微生物利用 SO_4^{2-} -S的量相对于其总量较少, 从而扩散作用趋使离子浓度相差不大。

杂交鳢养殖围隔按水样采集深度聚类为具有显著差异的3个类群(图2)。根据间隙水中相关物质的含量, Konhauser^[28]把沉积层大致分为含氧层(oxic: 有氧呼吸层)、亚氧化层(suboxic: NO_3^- 、Mn、Fe还原层)和缺氧层(anoxic: SO_4^{2-} 还原和 CH_4 生成层)。本实验中的表层沉积物组应为含氧层和部分亚氧化层, 下层沉积物主要为缺氧层(图1)。杂交鳢养殖围隔沉积物的含氧层和亚氧化层应在表层沉积物4 cm内, 即 NO_3^- -N和 NO_2^- -N消耗到较低点处, 而含氧层因 O_2 和 NO_2^- 不能大量共存, 所以应在亚氧化层之上的表层沉积物2 cm内的表层, 其具体的厚度需要相关的仪器进一步研究确定。含氧层的厚度与有机质的输入量有重要关系, 有机质彻底分解需要大量氧气, 大量有机质输入会导致底层消耗的 O_2 大于上层水体扩散的 O_2 , 形成底部缺氧, 使沉积物还原层厚度增加, 含氧层变薄^[23, 29-31]。因此, 本实验间接说明, 杂交鳢养殖围隔沉积物有机污染较高, 导致含氧层厚度相对较低。含氧层厚度降低会影响含氧/缺氧界面和好氧/厌氧的生物过程的平衡, 并可改变氮和磷的去向。传统上, 氮素可以通过反硝化作用生成 N_2 , 但是在还原条件下, 可以通过硝酸盐异化还原为铵盐永远地滞留在系统中^[31], 还原条件下

也会促进铁结合态磷的释放^[27], 从而导致系统进一步恶化。

3.2 离子扩散通量

杂交鳢养殖围隔中离子的交换通量与相关比较表明, 间隙水中 NH_4^+ -N扩散至养殖水体具有较大的交换通量(表1)。如王志齐等^[25]利用Peepo技术, 估算富营养化的南西湖中 NH_4^+ -N的扩散通量最大值为3.69 mg/(m²·d), 李宝等^[24]估算滇池福保湾 NH_4^+ -N的释放通量, 其中受外部生活污水污染严重的区域最高值为81.96 mg/(m²·d)。与类似养殖系统的研究比较, NH_4^+ -N释放通量也相对较高, 如黄小平等^[10]对大亚湾海水网箱养殖的 NH_4^+ -N的释放通量仅为9.7 mg/(m²·d), 但郑忠明等^[32]对刺参养殖围隔沉积物和郭永坚等^[31]对混养草鱼(*Ctenopharyngodon idella*)养殖围隔沉积物的培养实验中, 部分月份的释放通量水平与本实验大致相当。杂交鳢养殖围隔沉积物中 NH_4^+ -N较高的释放通量, 说明高浓度具有一定毒性的氨已成为养殖围隔中重要的内源污染。

NH_4^+ -N的扩散通量主要受有机物矿化产物氨氮的产量以及硝化和反硝化作用的共同影响^[32]。深层沉积物缺氧, 硝化作用被抑制的情况下, 有机物矿化生成 NH_4^+ -N的量直接影响深层 NH_4^+ -N的浓度。本实验的深层沉积物间隙水含有较高的 NH_4^+ -N, 如Peepo 2最高值超过110 mg/L, 为已知的Peepo方法获得的较高数据。大多数研究表明, 深层间隙水不超过80 mg/L^[24-25], 这应与较高的外源饲料投入量有直接关系。杂交鳢养殖围隔深层沉积物积累大量的外源有机质, 从而分解、矿化带来较高浓度的 NH_4^+ -N, 为其在上覆水—沉积物界面处具有较高的扩散通量提供了物质基础。

NO_3^- -N在上覆水—沉积物界面的扩散方向由沉积物内间隙水和上覆水之间的硝酸盐浓度梯度决定, 而交换速率则主要取决于沉积物的硝化作用和反硝化作用等^[33]。孙云明等^[34]认为, 间隙水中 NO_3^- -N从上覆水向沉积物扩散表明养殖区域表层沉积物界面有机质丰富, 随着养殖时间的延长, 有机污染加重导致沉积物还原层增加。本实验得出 NO_3^- -N的交换通量为负值(表1), 说明养殖系统中的反硝化作用和/或硝酸盐异化还原成氨作用消耗 NO_3^- -N的速率大于在含氧层硝化作用产生的 NO_3^- -N的速率, 使水体中的硝酸盐通过向下扩散来补充到沉积物中^[31-32], 并且

养殖围隔沉积物受到一定程度的污染，具有一定的还原性。由于 NO_2^- -N为不稳定的特殊价态，它在沉积物中主要作为硝化和反硝化过程的中间产物而存在，其扩散通量经常被忽略^[35]。本实验的 NO_2^- -N具有较小的通量，应主要归因于表层2 cm沉积物硝化作用产生的 NO_2^- -N扩散至上覆水中。

PO_4^{3-} -P和 Fe^{2+} 的通量都与上覆水—沉积物界面的氧化/还原状态有着密切的联系，并且二者之间有着密不可分的联系^[31]。在氧化状态下， Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} ，由于养殖水体pH一般为中性或弱碱性， Fe^{3+} 会形成胶体形式的 Fe(OH)_3 并结合 PO_4^{3-} 形成沉淀，铁沉淀的同时吸附水中游离态的磷，从而抑制磷的释放；而在还原环境中， Fe^{3+} 被还原为 Fe^{2+} ，胶体状的 Fe(OH)_3 变为可溶性的 Fe(OH)_2 ， Fe^{2+} 释放的同时， PO_4^{3-} 也得以释放^[27]。

关于 SO_4^{2-} -S交换通量的研究相对较少，关于养殖系统的研究更为稀少。本实验得出 SO_4^{2-} -S具有较高的扩散通量(表1)，与Metzger等^[16]和Point等^[36]的结果类似，说明 SO_4^{2-} 还原可能是杂交鳢养殖围隔中有机质分解的主要途径之一，但本实验的 SO_4^{2-} 大量降低仅发生在表层沉积物4 cm内，应与表层大量堆积的有机质氧化有关。

4 结论

本实验利用Peeper技术结合酶标仪微量分光度法测定原位的养殖系统上覆水和沉积物间隙水，得出高产精养养殖系统中 NH_4^+ -N、 NO_3^- -N、 NO_2^- -N、 PO_4^{3-} -P、 SO_4^{2-} -S和 Fe^{2+} 离子都具有较强的垂直变化规律。理化性质根据深度可分为3组差异显著的类群，即上覆水组、表层沉积物组(上覆水—沉积物界面组)和下层沉积物组，其中，沉积物含氧层厚度不超过2 cm，间接说明杂交鳢养殖模式沉积物的有机污染较严重。

杂交鳢养殖围隔沉积物中离子扩散通量估算得出， NH_4^+ -N和 SO_4^{2-} -S的扩散通量较高，但扩散方向相反， NH_4^+ -N为从沉积物扩散至上覆水，而 SO_4^{2-} -S为从上覆水扩散至沉积物中。 NO_3^- -N、 NO_2^- -N、 PO_4^{3-} -P和 Fe^{2+} 的扩散通量相对较小。实验中 NH_4^+ -N具有较高的扩散通量，说明其为养殖系统主要的内源污染离子。

参考文献：

- [1] Boyd C E, Wood C W, Chaney P L, et al. Role of aquaculture pond sediments in sequestration of annual

global carbon emissions[J]. Environmental Pollution, 2010, 158(8): 2537-2540.

- [2] Dean W E, Gorham E. Magnitude and significance of carbon burial in lakes, reservoirs, and peatlands[J]. Geology, 1998, 26(6): 535-538.
- [3] 张金宗, 陈锐平. 池塘淤泥过多对养鱼的危害及化解办法[J]. 广东饲料, 2004, 12(5): 39-40.
Zhang J Z, Chen R P. The harm of excessive pond sediment for aquaculture and the solutions[J]. Guangdong Feed, 2004, 12(5): 39-40(in Chinese).
- [4] Boyd C E. Bottom Soils, Sediment, and Pond Aquaculture[M]. New York: Chapman and Hall, 1995.
- [5] Avnimelech Y. Biofloc Technology-A Practical Guide Book[M]. 2nd ed. Baton Rouge: The World Aquaculture Society, 2012.
- [6] Boyd C E. Chemical budgets for channel catfish ponds[J]. Transactions of the American Fisheries Society, 1985, 114(2): 291-298.
- [7] Krom M D, Porter C, Gordin H. Nutrient budget of a marine fish pond in Eilat, Israel[J]. Aquaculture, 1985, 51(1): 65-80.
- [8] Green B W, Boyd C E. Chemical budgets for organically fertilized fish ponds in the dry tropics[J]. Journal of the World Aquaculture Society, 1995, 26(3): 284-296.
- [9] 刘朋. 草鱼不同混养系统有机碳、氮和磷收支及变动的初步研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012.
Liu P. A preliminary study on budget and variation of organic carbon, nitrogen and phosphorus of grass carp in different polyculture systems[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2012 (in Chinese).
- [10] 黄小平, 郭芳, 黄道建. 大亚湾典型养殖区沉积物—海水界面营养盐扩散通量及其环境意义[J]. 海洋环境科学, 2008, 27(增2): 6-12.
Huang X P, Guo F, Huang D J. Nutrients diffusion fluxes in sediment-water interface in marine culture area of Daya Bay and its environmental significance[J]. Marine Environmental Science, 2008, 27(S2): 6-12 (in Chinese).
- [11] Henderson-Seller B, Markland H R. Decaying Lakes: The Origins and Control of Cultural Eutrophication[M]. New York: Wiley, 1987: 5-153.
- [12] Cheng X J, Zeng Y X, Guo Z R, et al. Diffusion of nitrogen and phosphorus across the sediment-water interface and in seawater at aquaculture areas of Daya Bay, China[J]. International Journal of Environmental

- Research and Public Health, 2014, 11(2): 1557-1572.
- [13] Avnimelech Y, Zohar G. The effect of local anaerobic conditions on growth retardation in aquaculture systems[J]. Aquaculture, 1986, 58(3-4): 167-174.
- [14] Hesslein R H. An in situ sampler for close interval pore water studies[J]. Limnology and Oceanography, 1976, 21(6): 912-914.
- [15] 时丹. 沉积物间隙水磷的高分辨被动采样技术研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2009.
Shi D. Study on high-resolution, passive samplings for porewater phosphate in lake sediments[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2009 (in Chinese).
- [16] Metzger E, Simonucci C, Viollier E, et al. Benthic response to shellfish farming in Thau lagoon: pore water signature[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2007, 72(3): 406-419.
- [17] Laskov C, Herzog C, Lewandowski J, et al. Miniaturized photometrical methods for the rapid analysis of phosphate, ammonium, ferrous iron, and sulfate in pore water of freshwater sediments[J]. Limnology and Oceanography: Methods, 2007, 4: 63-71.
- [18] Tu X H, Xiao B D, Xiong J, et al. A simple miniaturised photometrical method for rapid determination of nitrate and nitrite in freshwater[J]. Talanta, 2010, 82(3): 976-983.
- [19] Clarke K R, Gorley R N. PRIMER v6: User Manual/Tutorial [M]. Plymouth: PRIMER-E Ltd, 2006.
- [20] Ullman W J, Aller R C. Diffusion coefficients in near-shore marine sediments[J]. Limnology and Oceanography, 1982, 27(3): 552-556.
- [21] Li Y H, Gregory S. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1974, 38(5): 703-714.
- [22] Rooks C. The depth specific significance, relative abundance and phylogeography of anaerobic ammonium oxidation (Anammox) in marine and estuarine sediments[D]. London: University of London, 2009.
- [23] Žilius M. Oxygen and nutrient exchange at the sediment-water interface in the eutrophic boreal lagoon (Baltic Sea)[D]. Lithuania: Klaipėda University, 2011.
- [24] 李宝, 丁士明, 范成新, 等. 滇池福保湾底泥内源氮磷营养盐释放通量估算[J]. 环境科学, 2008, 29(1): 114-120.
Li B, Ding S M, Fan C X, et al. Estimation of releasing fluxes of sediment nitrogen and phosphorus in Fubao Bay in Dianchi Lake[J]. Environmental Science, 2008, 29(1): 114-120 (in Chinese).
- [25] 王志齐, 李宝, 梁仁君, 等. 南四湖内源氮磷释放的对比研究[J]. 环境科学学报, 2013, 33(2): 487-493.
Wang Z Q, Li B, Liang R J, et al. Comparative study on endogenous release of nitrogen and phosphorus in Nansi Lake, China[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, 33(2): 487-493 (in Chinese).
- [26] Gunnars A, Blomqvist S. Phosphate exchange across the sediment-water interface when shifting from anoxic to oxic conditions an experimental comparison of freshwater and brackish marine systems[J]. Biogeochemistry, 1997, 37(3): 203-226.
- [27] 卢光明, 乐观宗, 钟明杰, 等. 锯缘青蟹养殖池塘中沉积物磷释放的初步研究[J]. 中国水产科学, 2010, 17(5): 1115-1120.
Lu G M, Le G Z, Zhong M J, et al. Phosphorus release in *Scylla serrata* (Forskål) ponds' sediment[J]. Journal of Fishery Sciences of China, 2010, 17(5): 1115-1120 (in Chinese).
- [28] Konhauser K O. Introduction to Geomicrobiology[M]. Oxford: Blackwell Publishing, 2007.
- [29] Canfield D E, Jørgensen B B, Fossing H, et al. Pathways of organic carbon oxidation in three continental margin sediments[J]. Marine Geology, 1993, 113(1-2): 27-40.
- [30] Jørgensen B B. Case Study—Aarhus Bay[M]//Jørgensen B B, Richardson K. Coastal and estuarine studies-eutrophication in coastal marine ecosystems. Washington, DC: American Geophysical Union, 1996: 137-154.
- [31] 郭永坚, 沈勇平, 王芳, 等. 草鱼不同养殖模式实验围隔内沉积物—水界面营养盐通量的研究[J]. 水生生物学报, 2013, 37(4): 595-605.
Guo Y J, Shen Y P, Wang F, et al. Nutrient fluxes across sediment-water interface in different grass carp polyculture enclosures[J]. Acta Hydrobiologica Sinica, 2013, 37(4): 595-605 (in Chinese).
- [32] 郑忠明, 董双林, 白培峰, 等. 刺参不同养殖模式实验围隔内沉积物—水界面营养盐通量研究[J]. 中国海洋大学学报, 2009, 39(2): 209-214.
Zheng Z M, Dong S L, Bai P F, et al. Study on nutrient fluxes across sediment: water interface in different sea cucumber experimental enclosures[J]. Periodical of Ocean University of China, 2009, 39(2): 209-214 (in Chinese).

- [33] 张洁帆, 李清雪, 陶建华. 渤海湾沉积物和水界面间营养盐交换通量及影响因素[J]. 海洋环境科学, 2009, 28(5): 492-496.
Zhang J F, Li Q X, Tao J H. Exchange flux and effect factors of nutrients between bottom sediment and water in Bohai Bay[J]. Marine Environmental Science, 2009, 28(5): 492-496 (in Chinese).
- [34] 孙云明, 宋金明. 中国近海沉积物在生源要素循环中的功能[J]. 海洋环境科学, 2002, 21(1): 26-33.
Sun Y M, Song J M. Functions of China marginal sea sediments in the cycles of biogenic elements[J]. Marine Environmental Science, 2002, 21(1): 26-33 (in Chinese).
- [35] 蒋增杰, 崔毅, 陈碧鹃. 唐岛湾网箱养殖区沉积物—水界面溶解无机氮的扩散通量[J]. 环境科学, 2007, 28(5): 1001-1005.
Jiang Z J, Cui Y, Chen B J. Diffusive fluxes of dissolved inorganic nitrogen across sediment-water interface in net-cage culture area of Tangdao Bay[J]. Environmental Science, 2007, 28(5): 1001-1005 (in Chinese).
- [36] Point D, Monperrus M, Tessier E, et al. Biological control of trace metal and organometal benthic fluxes in a eutrophic lagoon (Thau lagoon, Mediterranean Sea, France)[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2007, 72(3): 457-471.

Vertical distribution of the ions in overlying and interstitial waters and their diffusion fluxes in intensive hybrid snakehead aquaculture enclosures

WEI Nan¹, LU Bin^{1,2}, YU Deguang^{1*}, XIE Jun¹, WANG Guangjun¹, CHEN Chengxun²

(1. Key Laboratory of Tropical & Subtropical Fishery Resource Application & Cultivation, Ministry of Agriculture,
Pearl River Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Science, Guangzhou 510380, China;

2. Tianjin Agricultural University, Tianjin 300384, China)

Abstract: Intact overlying water and interstitial water in sediments were collected by Peeper devices from intensive hybrid snakehead (*Channa maculata*♀×*C. argus*♂) aquaculture enclosures in Nansha District, Guangzhou. The concentration of NH₄⁺-N, NO₃⁻-N, NO₂⁻-N, PO₄³⁻-P, SO₄²⁻-S and Fe²⁺ were measured by miniaturised photometrical method using a microplate reader. All measured ions showed strong vertical distribution patterns, and the depth related samples were divided into three groups, overlying water group, surface layer sediment group (water-sediment interface group) and lower layer sediment group with distinct differences. Diffusion fluxes of the ions were calculated by the Fick's First Law. NH₄⁺-N, NO₂⁻-N, PO₄³⁻-P and Fe²⁺ were released from the sediment to overlying water, while NO₃⁻-N and SO₄²⁻-S in the overlying water were absorbed into the sediment. Among them, NH₄⁺-N and SO₄²⁻-S have much higher exchange fluxes than the other ions relatively. And NH₄⁺-N was the main endogenous pollution ions in the hybrid snakehead aquaculture enclosures with the diffusion fluxes of 76.432, 111.631 and 209.835 mg/(m²·d) respectively.

Key words: *Channa maculata*♀×*Channa argus*♂; ions; vertical distribution; interstitial water; overlying water higher

Corresponding author: YU Deguang. E-mail: gzyudeguang@163.com

Funding projects: National Key Technology R & D Program of China (2012BAD25B04); Pearl River Nova Program of Guangzhou (2014J2200088)