

小城镇河流沉积物无机氮迁移循环研究

刘 伟, 陈振楼, 王 军, 刘 杰, 王东启, 张兴正

(华东师范大学, 教育部地理信息中心重点实验室, 上海 200062)

摘 要: 通过对河流柱状沉积物在通气下和厌气下进行避光短期静置模拟培养试验, 研究了小城镇河流底泥 – 上覆水体系无机氮的迁移特征。结果表明, 沉积物有机质降解对 NH_4^+ 的迁移有很大影响, 通气和厌气下 NH_4^+ 的迁移均是向上覆水方向, NO_3^- 的迁移均是向沉积物方向, 由于通气条件和静水环境引起的沉积物无机氮硝化作用和反硝化作用是影响沉积物 – 水界面体系氮迁移的最重要因素。

关键词: 沉积物; 孔隙水; 无机形态氮; 有机质降解; 硝化和反硝化

中图分类号: X524 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672 – 2043(2004)03 – 0520 – 05

Cycling Characters of Inorganic Nitrogen Between Water and Sediment of River in a Small Town

LIU Wei, CHEN Zhen-lou, WANG Jun, LIU Jie, WANG Dong-qi, ZHANG Xing-zheng

(The Center of Geography Information by Education Ministry, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: With rapid development of economy, the environment of rivers and lakes in small towns turn aggravation. To remedy eutrophication, it is a key problem of the feature of cycle of inorganic nitrogen in water and sediment. In 2003, we took some samples of both water and column – sediments from a small river in a small town, and we modeled them in quietude under aerobic and anaerobic conditions. The tested results showed that the decomposition of organic matter much affected the cycle of NH_4^+ under aerobic and anaerobic conditions, while NH_4^+ moved up to water from sediment, but NO_3^- intake sediment from water under both aerobic and anaerobic conditions, revealing the cycle of inorganic nitrogen was much different in sediment and pore water. Nitrification and de – nitrification much affect the cycle of inorganic nitrogen in sediments derived from both aerobic and anaerobic conditions.

Keywords: sediment and pore water; inorganic nitrogen; decomposition of organic matter; nitrification and de – nitrification

N、P 是水体植物生长重要的生源要素, 但过量的 N、P 输入会导致河湖藻类繁盛, 水体富营养化现象严重。水体沉积物是水体环境的重要组成部分, 沉积物物质迁移循环对上覆水体水质有着极其重要的影响。由于小城镇居民生活、生产方式和基础设施具有半城市化特征, 大量的未经处理的居民生活污水、乡镇企业废水和家庭养殖废水直接被排入河道, 导致小城镇河流环境问题十分突出。

小城镇河流具有氮磷含量高、有机质百分比大和季节动态性强等特征, 小城镇河流夏秋季节水葫芦和

藻类爆发富营养化现象严重。本试验主要研究小城镇河流底泥 – 上覆水体系无机氮迁移特征, 取样时间为 2003 – 07 – 12, 取样地点是上海市金山区枫泾镇白牛二村附近的一条村级河流, 采取柱状沉积物和上覆水, 并测量采样时水体的理化性质。该河流主要接纳周围居民生活的废水, 是一条富营养化和长期处于缺氧环境的河流, 河流底质疏松, 可见部分生活垃圾。

1 试验分析

试验主要是对河流柱状沉积物在通气下和厌气下进行避光短期静置模拟培养, 柱状沉积物直径为 8 cm, 厚度大约为 15 cm, 上覆水体积为 1 L, 培养时间为 3 d。上覆水分别在 0, 24, 48 和 72 h 时取样, 沉积物和孔隙水在 24, 48 和 72 h 时取样。沉积物分上表 (0 cm ~ 5 cm) 和下表 (5 cm ~ 15 cm) 切分, 孔隙水由切分

收稿日期: 2003 – 11 – 19

基金项目: 国家自然科学基金(40131020); 国家自然科学基金(40173030); 上海青年科技启明星跟踪计划(01QMH1406); 上海市科委基础研究重点项目(02QJ14029)

作者简介: 刘 伟(1980—), 华东师范大学在读硕士生, 研究方向为城市水环境和滨岸生物地球化学。

的沉积物离心所获。

获取的上覆水样和孔隙水样过 0.45 μm 的滤膜加氯化汞冷冻保存,沉积物样在 45℃ 下烘干,研磨过 100 目尼龙筛。取过筛后的沉积物样 2 g,在 600℃ 下高温烘干,利用质量差异分析有机质百分比。

取过筛后的沉积物样品 2 g 用 2 mol·L⁻¹ 的氯化钾溶液震荡 (30 min) 离心获取提取样。上覆水样、孔隙水样和沉积物提取样的无机氮测试方法:氨氮用纳

氏试剂法测定,亚硝氮用酚二磺酸法测定,硝氮用锌镉还原法测定^[1,2]。

2 结果与讨论

2.1 通气和厌氧下上覆水无机氮培养结果讨论

图 1 是通气和厌氧上覆水氨氮、亚硝态氮和硝态氮的培养分析图,图中虚线表示通气状态,实线表示厌氧状态。

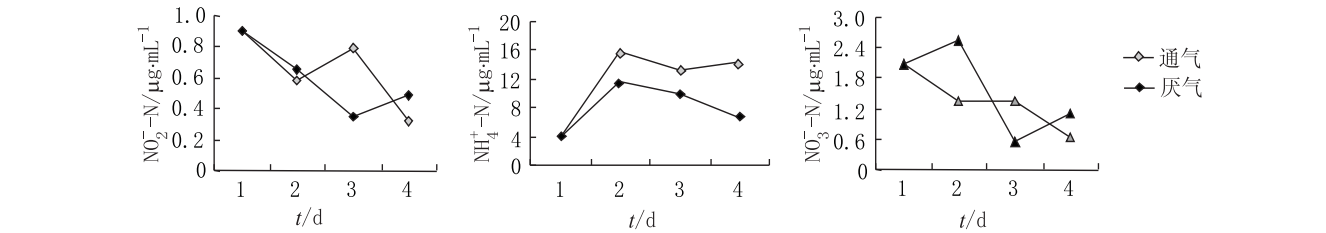


图 1 通气和厌氧下上覆水无机氮培养结果分析
Figure 1 The concentrations of various inorganic nitrogen in up – water under aerobic and anaerobic conditions

由图 1 可以看出,在 3 d 的培养试验中,通气下上覆水氨氮浓度从培养初期的 3.814 μg·mL⁻¹ 到第 3 d 的 14.392 μg·mL⁻¹,厌氧下上覆水氨氮浓度从培养初期的 3.814 μg·mL⁻¹ 到第 3 d 的 6.611 μg·mL⁻¹,通气和厌氧下氨氮迁移的方向均是向上覆水方向,通气下和厌氧上覆水氨氮浓度在培养 24 h 后出现高值,而通气条件下高于厌氧条件下,一方面是由于河流静水环境加速水质恶化,另一方面由于试验沉积物取自长期缺氧的河流环境,所以当通气条件发生改变沉积物有机质出现短期加速降解,有机质降解释氨,沉积物成为上覆水氨氮的污染源。而后通气条

件和厌氧条件下氨氮出现不同程度的下降,对照上覆水硝态氮变化曲线可以说明主要是由于硝化作用和吸附作用所致。

表 1 是沉积物有机质培养的分析结果,从表 1 可以看出通气下上表沉积物有机质降解速度明显快于厌氧下上表沉积物,同时下表沉积物有机质降解速度也明显高于上表沉积物,由通气下沉积物上下表有机质降解速度也可以反映,对于富营养化河流越是缺氧的,当只给其上覆水充氧处理,底泥对上覆水造成的二次污染越严重,这为高污染、高缺氧河流治理提供了理论依据。

表 1 培养实验有机质含量变化 (%)
Table 1 The organic matter contents in sediment under aerobic and anaerobic conditions (%)

时间	通气下上沉积物	通气下下沉积物	厌氧下上沉积物	厌氧下下沉积物
第 1 d	10.028 7	10.148 5	9.928 8	8.468 7
第 2 d	8.896 8	7.976 9	9.602 3	7.451 4
第 3 d	7.943 3	4.475 7	9.004 1	7.337 0

由图 1 培养结果可以看出上覆水硝态氮的变化趋势,通气状态下,上覆水硝态氮浓度从最初的 2.084 μg·mL⁻¹ 到 1.367 μg·mL⁻¹ 到 1.365 μg·mL⁻¹ 到最后的 0.638 μg·mL⁻¹,上覆水硝态氮浓度出现了持续下降。厌氧下上覆水硝态氮浓度也从最初的 2.084 μg·mL⁻¹ 下降到最后的 1.11 μg·mL⁻¹。从图 1 可以看出,培养 24 h 后,通气下上覆水硝态氮出现下降,而后持续下降。而厌氧下上覆水硝态氮培养 24 h 出现上升而后下降,由于通气条件改变了沉积物

透气性加强了沉积物对硝态氮的吸附作用,而厌氧条件下静水环境的改变使得沉积物硝态氮解吸明显使得上覆水硝态氮浓度出现短暂增加而后由于反硝化作用,硝态氮充当氧化剂而消耗。结合有机质降解结果分析,可以看出沉积物有机质降解对上覆水硝态氮影响不大。这主要是因为小城镇河流沉积物有机质主要来源于生活废水和部分生活垃圾。

亚硝态氮是无机形态氮中最不稳定的形态。从图 1 的培养结果可以反映,亚硝态氮含量是上覆水无机

形态氮中最少的,随着培养时间的增长,无论在通气下和厌氧下亚硝态氮的培养变化与硝态氮的变化基本一致。从亚硝态氮的培养变化可反映出反硝化作用的变化。

2.2 通气下和厌氧下沉积物和孔隙水培养结果讨论

2.2.1 通气下和厌氧下上表沉积物和孔隙水氨氮培养结果分析

图2反映出通气和厌氧下上表沉积物孔隙水氨氮的培养变化,通气下上表孔隙水氨氮变化和厌氧下

明显不同,通气下上表孔隙水氨氮浓度在24~48 h出现大幅降低而后微上升,厌氧下上表孔隙水氨氮浓度在24~72 h出现持续累积。由于通气条件改变沉积物的透气性使得孔隙水氨氮硝化作用增强使得氨氮浓度呈下降趋势,结合图1可知道通气下上覆水氨氮变化趋向与通气下上表孔隙水变化趋向相同。而厌氧下上表孔隙水氨氮浓度呈累积趋势,主要与静水环境和反硝化作用有关,厌氧下上覆水氨氮变化与上表孔隙水氨氮变化相反。

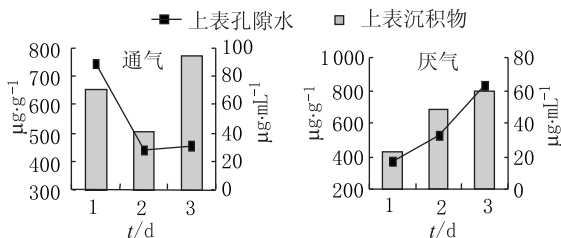


图2 通气和厌氧下上表沉积物和孔隙水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 培养结果

Figure 2 The concentrations of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ in up-sediment and pore water under aerobic and anaerobic conditions

从图2可以看出培养24 h后通气下孔隙水氨氮浓度明显高于厌氧下培养,这可结合表1有机质降解数据分析,通气下,长期处于缺氧的沉积物由于通气条件的改变,有机质降解速率大大增强,有机质降解释氮的缘故。

通气和厌氧下上表沉积物氨氮变化从图2可以看出:通气下培养上表沉积物氨氮在24~48 h出现大幅降低而后在48~72 h又出现大幅升高,而厌氧下上表沉积物氨氮在培养24~72 h均出现不同程度的累积。通气条件的改变一方面使得上表沉积物有机质降解释氮加速,另一方面通气也加速了沉积物硝化作用,所以通气下上表沉积物氨氮变化很不稳定,是有机质降解释氮和硝化作用相互作用的结果。厌氧条件下一方面静水环境加速了沉积物对上覆水氨氮的吸附作用,另一方面厌氧和静水环境加速了沉积物的反硝化作用,两种作用的叠合使得厌氧下上表沉积物的氨氮出现持续累积。

2.2.2 通气下和厌氧下下表沉积物和孔隙水氨氮培养结果分析

图3是通气和厌氧下下表沉积物和孔隙水氨氮培养结果,从图中反映出下表沉积物氨氮在通气下和厌氧下变化相反,通气下下表沉积物氨氮由培养24 h后的 $657.93 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 到培养后72 h的 $397.23 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,而厌氧下下表沉积物氨氮持续累积,由培养后24 h的 $327.38 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 到培养72 h后的 $1039.3 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。结合图2可以看出无论通气还是厌氧下上下表

沉积物氨氮变化趋向很好的一致性。通气下上下表沉积物氨氮在培养24 h后含量差不多,而在24~48 h的培养过程中,下表沉积物氨氮含量减少大于上表沉积物,在48~72 h下表沉积物氨氮增加却小于上表沉积物,再结合表1有机质含量变化对比可以推断,通气下下表沉积物硝化作用要强于上表,这可能是因为下表沉积物更缺氧,当通氧条件发生改变时硝化作用会更强。厌氧下上下表沉积物在培养24 h后下表沉积物氨氮含量明显小于上表沉积物,而后24~72 h下表沉积物氨氮的累积却明显强于上表沉积物,结合表1有机质降解数据和氨氮累积变化可推断,厌氧条件和静水环境更有利于沉积物的反硝化作用。

通气和厌氧下下表孔隙水氨氮变化也可从图3得到反映。通气下下表孔隙水氨氮和上表孔隙水氨氮变化趋向基本一致,在培养24~48 h时均出现大幅下降而后微上升,这可能与通气条件下的硝化作用有关。厌氧条件下,下表孔隙水氨氮变化和上表孔隙水

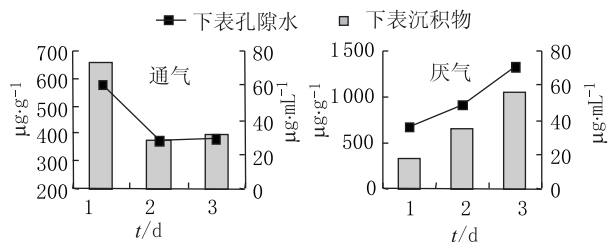


图3 通气下下表沉积物和孔隙水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 培养结果

Figure 3 The concentrations of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ in down-sediment and pore water under aerobic and anaerobic conditions

氨氮变化也有很好的一致性。通气条件下氨氮培养结束后上下表孔隙水氨氮浓度基本一致,这也反映了通气条件改变沉积物的透气性的缘故。

2.2.3 通气下和厌氧下上表沉积物和孔隙水硝氮培养结果分析

图 4 反映了通气和厌氧下上表沉积物和孔隙水硝态氮的培养变化,通气下上表沉积物硝态氮从培养 24 h 后的 $11.522 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 到培养 72 h 的 $56.817 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 厌氧下上表沉积物硝态氮也从培养 24 h 后的 $5.302 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 到培养 72 h 后的 $14.912 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。通气和厌氧下上表沉积物硝态氮均出现不同的累积,但通气下硝态氮出现更多的累积。由于通气条件的改变,上表沉积物硝化作用强烈导致上表沉积物硝态氮含量增加,另一方面通气引起的有机质降解释放硝态氮也引起其累积。厌氧条件下,上表沉积物硝态氮也出现累积,这主要是静水环境加速上覆水硝态氮的吸附作用和有机质降解作用。

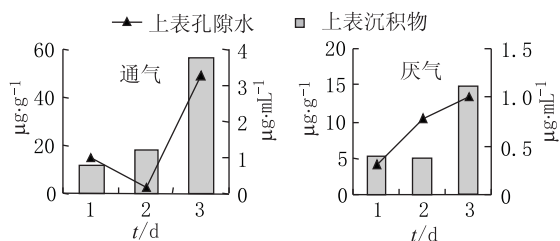


图 4 通气和厌氧下上表沉积物和孔隙水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 培养结果

Figure 4 The concentrations of $\text{NO}_3^- - \text{N}$ in up-sediment and pore water under aerobic and anaerobic conditions

通气和厌氧下上表孔隙水的培养变化也可从图 4 中得到反映。通气和厌氧下上表孔隙水均出现不同程度的累积。通气下上表孔隙水硝态氮变化较大而厌氧下变化相对较小。这主要与沉积物有机质降解释放硝态氮相关。

另外图 4 也反映了在通气下无论孔隙水还是沉积物硝态氮含量均高于厌氧下培养,孔隙水硝态氮的累积一部分来自有机质降解,一部分来自上覆水硝态氮吸附,从上覆水硝态氮的变化可得到反映。

2.2.4 通气下和厌氧下下表沉积物和孔隙水硝态氮培养结果分析

图 5 反映的是通气和厌氧下下表沉积物和孔隙水硝态氮的培养变化,结果表明在 24~72 h 通气下和厌氧下培养,下表沉积物硝态氮都出现不同程度的减少,通气下下表沉积物硝态氮由培养 24 h 后的 $18.939 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 到培养 72 h 的 $9.888 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。厌氧下下表沉积物硝态氮由培养 24 h 后的 $6.340 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$

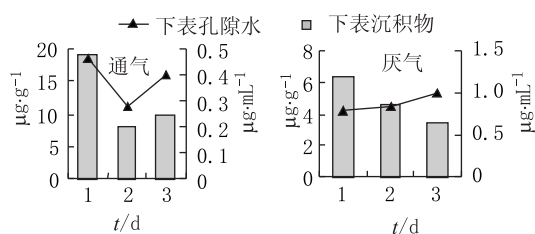


图 5 通气和厌氧下下表沉积物和孔隙水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 培养结果

Figure 5 The concentrations of $\text{NO}_3^- - \text{N}$ species in down-sediment and pore water under aerobic and anaerobic conditions

到培养 72 h 后的 $3.469 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 通气下下表沉积物硝态氮含量变化较大。下表沉积物硝态氮含量均出现下降可能是由于发生反硝化作用的缘故,通气下硝态氮含量和变化都大于厌氧下主要是因为有机质降解补充硝态氮的缘故,从沉积物硝态氮的变化可推断出长期处于缺氧的沉积物改善通气条件加速硝化过程中也加速了反硝化过程。下表孔隙水无论是通气还是厌氧下硝态氮的变化都不大,同时厌氧下孔隙水硝态氮浓度高于通气下,厌氧下硝态氮还出现微弱累积。

结合图 4 可以看出,无论通气还是厌氧上下表沉积物的硝态氮变化趋向不同,在上表均出现不同程度的累积,下表均出现不同程度的减少。比较上下表沉积物硝态氮含量还可以发现培养初期上下表硝态氮含量相差不大,而培养结束后上下表硝态氮差异却很大,通气下上表沉积物在培养 24 h 后硝态氮含量为 $11.52 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 下表为 $18.9 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 而到培养结束后上表沉积物硝态氮含量为 $56.82 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 下表为 $9.89 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。厌氧下上表沉积物在培养 24 h 后硝态氮含量为 $5.302 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 下表为 $6.340 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 而到培养结束后上表为 $14.91 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 下表为 $3.469 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这些再次说明无论通气还是厌氧下上下表沉积物硝态氮变化趋向的不同。

2.2.5 通气和厌氧下孔隙水和沉积物的亚硝态氮培养结果分析

图 6 反映了通气下和厌氧下上表孔隙水和沉积物亚硝态氮的培养变化。从图 6 中可以看出,在通气下上表沉积物亚硝态氮含量递减,从培养 24 h 后的 $3.482 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 到培养结束后的 $1.994 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 而厌氧下上表沉积物亚硝态氮含量在持续累积,从培养 24 h 后的 $1.675 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 到培养结束后的 $5.024 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。通气下和厌氧下上表沉积物亚硝态氮出现不同的培养变化。上表孔隙水的亚硝态氮浓度变化在通气下出现累积,由培养 24 h 后的 $0.077 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 到培养结束后的 $0.204 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 而厌氧下由培养 24 h 后的

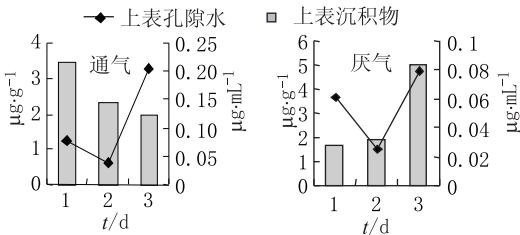


图 6 通气下和厌氧下上表沉积物和孔隙水NO₂⁻ - N 培养结果

Figure 6 The concentrations of NO₂⁻ - N species in up - sediment and pore water under aerobic and anaerobic conditions

0.061 μg · g⁻¹ 到培养结束后的 0.080 μg · g⁻¹, 同时上表孔隙水亚硝态氮的变化通气和厌氧下趋向一致。

图 7 是在通气和厌氧下下表沉积物和孔隙水的

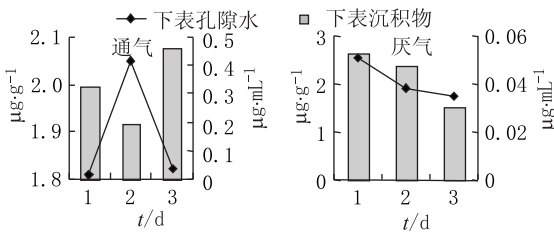


图 7 通气和厌氧下下表沉积物和孔隙水NO₂⁻ - N 培养结果

Figure 7 The concentrations of NO₂⁻ - N in down - sediment and pore water under aerobic and anaerobic conditions

亚硝态氮的培养变化结果。可以看出下表沉积物亚硝态氮含量在通气下变化不大,而在厌氧下下表沉积物亚硝态氮变化较大。通气下沉积物亚硝态氮含量从培养 24 h 后的 1.994 μg · g⁻¹ 到培养结束后的 2.073 μg · g⁻¹, 而在厌氧下沉积物亚硝态氮含量从

培养 24 h 后的 2.632 μg · g⁻¹ 到培养结束后的 1.515 μg · g⁻¹。下表沉积物的孔隙水的亚硝态氮浓度在厌氧下持续降低而通气下变化较为复杂。结合图 6 和图 7 可知,无论是通气还是厌氧下上下表沉积物亚硝氮含量变化均相反。

3 结语

小城镇河流污染问题十分突出,底泥作为河流环境重要的组成在参与河流氮循环中有着重要的意义。通过本研究,对于富营养化,高缺氧以接纳生活污水的小城镇河流有着以下几点认识:

(1)有机质降解释氮对氨氮界面迁移循环影响最大,这主要由小城镇河流沉积物是有机质主要来源决定。

(2)对于长期缺氧的富营养化河流,当对上覆水充氧会导致底质对上覆水氨氮的二次污染。

(3)通气下上下表面沉积物无机态氮培养变化趋向相反,而厌氧下氨氮相同,硝氮和亚硝氮变化相反。

参考文献:

[1] 金相灿. 湖泊富营养化调查规范(第二版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
[2] 韩舞鹰, 容荣贵, 黄西能, 等. 海水化学要素调查手册[M]. 北京: 海洋出版社, 1986.
[3] 范成相, 相琦守弘. 好氧和厌氧条件对霞浦湖沉积物-水界面氮磷交换的影响[J]. 湖泊科学, 1997, 9(4).