

· 环境预警 ·

doi: 10.3969/j. issn. 1674-6732. 2013. 03. 003

京杭运河常州段泥水界面无机氮交换过程模拟研究

潘 晨¹, 陶玉炎^{2,3}, 耿金菊², 王荣俊¹, 陈志宁¹, 张宇峰³, 任洪强²

(1. 常州市环境监测中心, 江苏 常州 213001; 2. 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境学院, 江苏 南京 210064; 3. 南京工业大学环境学院, 江苏 南京 211047)

摘要: 分别在枯水期、平水期、丰水期利用原柱样静态释放实验对京杭运河常州段4个点位的无机氮界面交换过程进行模拟, 并借助模拟结果对运河不同形态氮的界面循环过程进行了初步探讨。结果表明, 全年 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 界面交换特征均表现为底泥向上覆水体释放, 平均交换速率比较结果为平水期 [$182.3 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$] > 丰水期 [$94.0 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$] > 枯水期 [$29.5 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$], 而底泥污染严重的下游点位释放通量高于其他断面; 丰水期底泥为上覆水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的源, 平水期和丰水期则成汇, 且平水期底泥平均吸附速率若为枯水期的6倍; 全年 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 交换过程表现底泥吸附的特征, 枯水期交换速率极低, 全年底泥 DIN(总无机氮)输入量 > 输出量, 底泥对高浓度上覆水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的吸附作用可能是底泥污染逐渐加重的原因。

关键词: 泥水界面; 无机氮; 交换通量; 京杭大运河

中图分类号: X522

文献标识码: A

文章编号: 1674-6732(2013)-03-0012-05

Simulated Study on the Exchange of the Inorganic Nitrogen (IN) at the Sediment-water Interface in Changzhou Segment of the Grand Canal

PAN Chen¹, TAO Yu-yan^{2,3}, GENG Jin-ju², WANG Rong-jun¹, CHEN Zhi-ning¹, ZHANG Yu-feng³, REN Hong-qiang²

(1. Changzhou Environmental Monitoring Center, Changzhou, Jiangsu 213001, China; 2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210064, China; 3. School of the Environment, Nanjing University of Technology, Nanjing, Jiangsu 211047, China)

ABSTRACT: The behavior of different nitrogen forms at sediment-water surface was studied, based on the simulated experiments on the release of IN at 4 sites in high flow period, mean flow period and low flow period in Changzhou segment of the grand canal. Results showed that $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ was released from sediment to overlying water all the year. The exchange rates were $182.3 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ during mean flow period, $94.0 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ during high flow period and $29.5 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ during low flow period following descending order, while the flux mass of downstream sites that was seriously polluted was proved to be higher than those at other sites; sediment was acted as the main source of $\text{NO}_3^- - \text{N}$ in overlying water in high flow period, while it became the sink in the mean and low flow periods. In addition, the adsorption rate during mean flow period was 6 times as that in low flow period. The exchange behaviors of $\text{NO}_2^- - \text{N}$ were represented as the characteristics of sediment adsorption, while an extremely low exchange rate occurred in low flow period. Generally, the amount of DIN inputs into the sediment was much higher than the output from the sediment. Sedimentary adsorption on the $\text{NO}_3^- - \text{N}$ with high levels in the overlying waters might be the reason why the sediment pollution aggravated gradually.

KEY WORDS: sediment-water surface; inorganic nitrogen; exchange flux; grand canal

沉积物既可成为自然水体中氮、磷等营养物质的源, 也可成汇, 泥水界面营养物质的交换对上覆水营养物质浓度和环境质量产生重要的影响。国外相关研究表明, 内源性营养物质的产生量可占外源性营养物质输入量一半以上^[1,2]。贺宝根等对

苏州河的研究表明, 沉积物二次污染对水质产生重

收稿日期: 2012-11-19

基金项目: 江苏省环境监测科研基金项目(1107)。

作者简介: 潘晨(1981—), 女, 工程师, 本科, 主要从事环境监测管理工作。

要影响,因此准确定量沉积物的源汇对于研究沉积物营养物质的贡献量和迁移转化特征有重要作用^[3]。目前常用的泥水界面营养物质交换通量量化方法有:1.间隙水浓度扩散模型估算法;2.表层底泥模拟法;3.水下原位模拟法;4.原柱样静态培养法^[4]。方法1对于热力学稳定、扰动小的水体模拟通量有较高的准确性,对于流速较快的河流不适合;方法2由于没有考虑到底泥柱状结构,模拟结果也通常不太准确;方法3在自然环境中进行实时模拟,其结果最为准确,但是操作复杂,费用很高,故在实际研究中较少应用;方法4可在基本不破坏沉积物性状结构的情况下,最大限度地模拟自然条件下沉积物-水界面营养物质的交换行为,因此也应用最多。

京杭运河是流经常州地区的重要水体,氮则是运河的重要污染指标之一^[5],对区域环境与经济的协调发展构成严重威胁,笔者采用原柱样静态培养法模拟研究京杭运河常州段泥水界面的无机氮交换过程,计算出各种氮形态交换通量的时空差异,以弄清运河界面氮的主要循环过程,为明确河流氮污染成因和提出科学合理的控制对策提供理论支持。

1 材料与方法

1.1 样品采集及处理

分别在运河上游、老运河、新运河、运河下游各设置一个采样点(图1),分别编号A、B、C、D,采样时间安排为枯水期(12月份)、平水期(4月份)、丰水期(8月份)各一次。使用50 mm×1 000 mm柱状采泥器采集各点柱状表层泥样2柱,每柱约20 cm,两端用塞子塞紧,垂直放置,同时使上覆水保存该柱状泥样,尽量少扰动情况下快速运送至实验室,同时采集各点位适量上覆水样,上覆水过0.45 μm玻璃纤维滤膜待用。

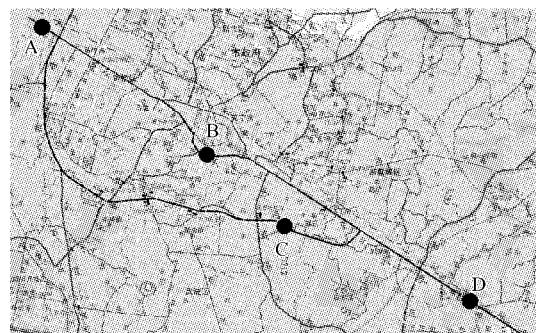


图1 京杭运河常州段采样点位

1.2 界面交换实验模拟

在实验室使用虹吸法吸出柱状管内上层水样后,向每柱缓缓添加过滤后的上覆水样至泥水界面上方25 cm处,避光培养。将原水样作为起始样,于6,12,24,36,48,72 h时用移液管吸取中层水样50 mL后,缓缓补充该点原水样50 mL,同时控制环境温度为模拟期平均水温。每点另取一根无沉积物柱状管,加入水样,作为空白对比。所取水样过0.45 μm滤膜,置于4℃冷藏待分析,分析指标为NH₄⁺-N、NO₂⁻-N和NO₃⁻-N。

1.3 分析方法与数据处理

NH₄⁺-N采用水杨酸-次氯酸盐法测定,NO₃⁻-N采用紫外分光光度法测定,NO₂⁻-N采用N-(1-萘基)-乙二胺光度法测定,具体分析方法参照《水和废水监测分析方法》第四版^[6]。

各形态氮交换通量计算公式如下:

$$R = \frac{V(C_n - C_0) + \sum_{j=1}^n V_{j-1}(C_{j-1} - C_a)}{A \cdot t}$$

式中:R——交换通量,mg/(m²·d);V——上覆水体积,L;C_n、C₀、C_{j-1}——第n次、初始和(j-1)次取样时营养盐含量,mg/L;C_a——补充水样的营养盐含量,mg/L;V_{j-1}——(j-1)次采样体积,L;A——柱状样沉积物-水界面接触面积,m²;t——释放时间,d。模拟实验过程中不考虑水气界面的交换,其中总无机氮(DIN)交换通量为“三氮”交换通量之和。

2 结果与讨论

2.1 泥水界面无机氮交换通量的时空差异

图2为不同时期运河各研究断面沉积物-水界面氨氮的界面交换通量柱状图,全年沉积物-上覆水之间的NH₄⁺-N交换通量始终为正值,可以看出运河水体NH₄⁺-N内源释放显著。枯水期NH₄⁺-N交换通量为25.4~39.2 mg/(m²·d),均值29.5±6.6 mg/(m²·d),平水期NH₄⁺-N交换通量为111.6~360.9 mg/(m²·d),均值182.3±119.5 mg/(m²·d),丰水期NH₄⁺-N交换通量为73.1~151.9 mg/(m²·d),均值94.0±42.2 mg/(m²·d)。河段的NH₄⁺-N交换速率有明显的时期性变化特征,表现为平水期>丰水期>枯水期,枯水期环境温度最低,沉积物氨氮释放速度最

慢。同一时期上游点A、老运河点B、新运河点C交换通量差异不大,而污染最严重的运河下游点D交换通量明显高于其他点位,这可能是底泥污染程度大和地理条件共同作用的结果。范成新的模拟实验研究结果表明,东太湖全年大部分时间底泥向上覆水释放 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ ^[4],与笔者所得结果大致一致,但是交换通量表现为夏季(丰水期) > 春秋季(平水期) > 冬季(枯水期)的特征,总体随着水温升高而交换速率增加,这也说明温度是影响 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 交换速率的重要因素却非绝对因素,交换过程还与溶解氧、营养盐浓度、有机质含量、生物特征等因素密切相关^[7,8]。

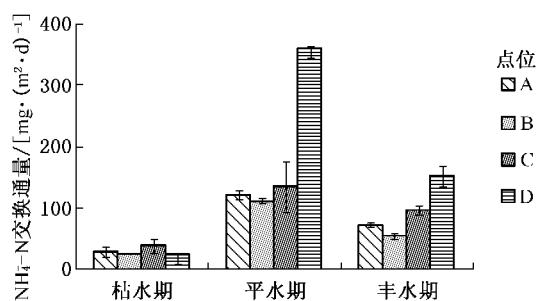


图2 京杭运河常州段泥水界面 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 交换通量

图3为不同时期各研究断面沉积物-水界面 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 交换通量,沉积物-上覆水之间的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 交换过程既可表现为底泥释放也可表现为底泥吸附的特征。枯水期 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 交换通量为 $-25.3 \sim -62.6 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,均值 $-44.8 \pm 44.8 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,平水期 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 交换通量为 $-146.4 \sim -374.1 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,均值 $-257.3 \pm 122.6 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,丰水期 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 交换通量为 $22.8 \sim 55.9 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,均值 $37.5 \pm 16.1 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。枯水期和平水期底泥从上覆水中吸附 $\text{NO}_3^- - \text{N}$,且平水期平均吸附通量约为枯水期的6倍,而丰水期交换过程则是底泥向上覆水释放 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 。孙珊等的研究表明烟台四十里湾海域一年四季中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 均由上覆水交换到沉积物中^[9],陈振楼等的研究则表明长江口潮滩 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 泥水界面交换过程在不同点位呈现出不同的季节性源汇转换特征^[10],这与笔者研究结果不一致,但均为全年沉积物 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 总吸附量多于总释放量,京杭运河常州段交换到沉积物中的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 大多于沉积物释放量,说明 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的交换过程是底泥全氮量增加的重要因素。

— 14 —

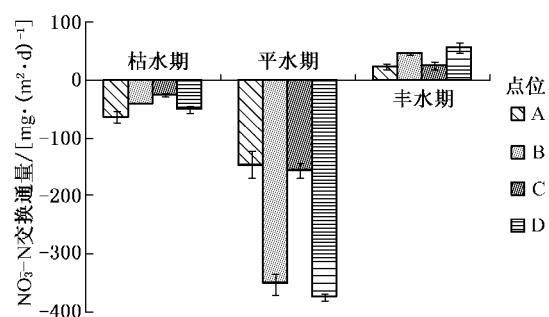


图3 京杭运河常州段泥水界面 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 交换通量

图4为不同时期各研究断面沉积物-水界面的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 交换通量,全年沉积物-上覆水之间的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 交换过程基本表现为沉积物吸附的特征。枯水期 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 交换通量为 $-7.1 \sim 8.3 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,均值 $0.5 \pm 6.3 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,平水期 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 交换通量为 $-218.2 \sim -17.3 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,均值 $-106.0 \pm 92.5 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,丰水期 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 交换通量为 $-138.9 \sim -47.9 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,均值 $94.5 \pm 38.8 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。枯水期 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的交换通量极小,底泥吸附和释放特征均不明显,这可能是因为枯水期水温大大低于其余时期,泥水界面附近微生物作用均微弱,对 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的利用速度变慢。平水期和丰水期交换过程为 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 由上覆水向底泥方向扩散,其中老运河点位B底泥吸附通量小于其他点位。

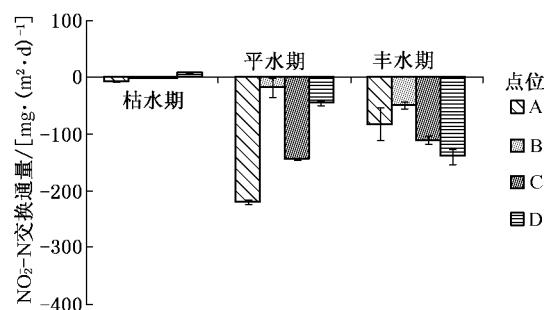


图4 京杭运河常州段泥水界面 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 交换通量

图5为不同时期各研究点沉积物-水界面的 DIN 交换通量,全年沉积物-上覆水之间的 DIN 交换过程基本表现为沉积物吸附的特征。枯水期 DIN 交换通量为 $-41.4 \sim 13.1 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,均值 $-14.9 \pm 22.3 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,平水期 DIN 交换通量为 $-257.9 \sim -57.7 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,丰水期 DIN 交换通量为 $12.2 \sim 69.0 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,均值 $36.9 \pm 36.9 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。

28.3 mg/(m²·d)。枯水期和平水期 DIN 交换过程为沉积物从上覆水中吸附 DIN, 丰水期则表现出内源的特征。全年 DIN 与 NO₃⁻-N 的交换通量季节性吻合度较高, 这也与陈振楼的研究结果基本一致, 运河 DIN 界面交换通量分布差异特征基本上由 NO₃⁻-N 控制, 运河沉积物 DIN 总输入量 > 输出量, 表明 NO₃⁻-N 可能是运河沉积物氮总蓄积量逐年增加的原因之一^[10]。

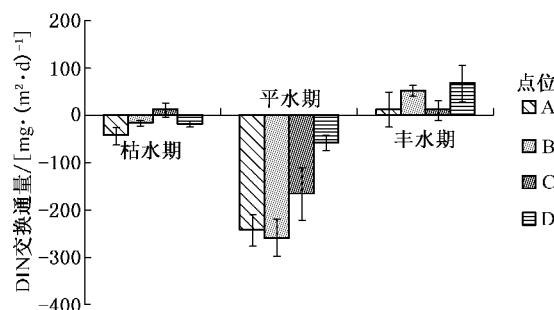


图 5 京杭运河常州段泥水界面 DIN 交换通量

2.2 界面交换过程在河流氮循环过程中的作用

目前普遍将水体氮形态分为无机态氮(IN)和有机态氮(ON), 其中无机态氮主要为 NH₄⁺-N、NO₂⁻-N 和 NO₃⁻-N。而沉积物氮赋存形态则分为可转化态和不可转化态, 可转化态又为离子交换态氮(IEF-N)、弱酸可浸取态氮(WAEF-N)、强碱可浸取态氮(SAEF-N)和强氧化剂可浸取态氮(SOEF-N), 前3种形态为无机氮, SOEF-N 主要为有机氮^[11]。其中 SOEF-N 和 IEF-N 地球活性最大, 更易受环境条件变化的影响, 在水土界面迁移转化和被生物利用^[12]。SOEF-N 为沉积物中可转化态氮中的绝对优势形态^[13], 在一个较长的时间尺度对界面循环的贡献最大, 而短期的界面氮交换主要由沉积物中离子交换态氮提供, IEF-N 中 NH₄⁺-N 则主要来源于沉积物中 SOEF-N 的分解。温度较高时, 底泥微生物活动频繁, 消耗大量溶解氧, 使得沉积物处于缺氧状态, 氨化作用产生的 NH₄⁺-N 大量吸附于沉积物表面, 而底泥的还原环境也是底泥 NH₄⁺-N 稳定存在的重要原因, 通过浓度差交换向上覆水方向扩散^[14]。

借助模拟实验计算的无机氮交换通量特征, 推测出全年京杭运河常州段氮的总体循环过程(图6), 富含有机质的城市污水汇入运河后, 有机质经重力沉降和底泥吸附作用下使得沉积层 SOEF-N 含量持续增加, 在缺氧环境条件下, 一部分 SOEF-

N 在细菌作用下向 IEF-N 转化并通过间隙水向上覆水体扩散 NH₄⁺-N 参与再循环, 使得 NH₄⁺-N 呈现出底泥正向释放的特征; 另一部分在沉积物的不断沉降过程中转化为其他形态保留在沉积物中, 即营养元素的埋藏作用^[15]。

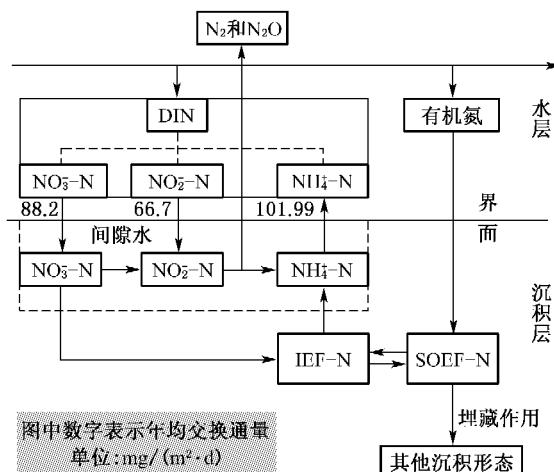


图 6 京杭运河常州段泥水界面氮循环趋势

上覆水中 NO₃⁻-N 通过底泥吸附作用进入间隙水后, 小部分经过反硝化作用转化为 N₂ 和 N₂O 逸出, 大部分则被沉积物固定^[16], 推测固定后 NO₃⁻-N 主要以 IEF-N 的形态存在, IEF-N 在一定条件下能与 SOEF-N 相互转化。沉积物间隙水中 NO₂⁻-N 极低, 上覆水 NO₂⁻-N 可快速通过扩散作用进入间隙水, 在缺氧和厌氧环境下, 反硝化作用中间产物 NO₂⁻-N 在还原条件下可作为电子受体生成 NH₄⁺-N^[17], 进一步增加间隙水与上覆水 NH₄⁺-N 浓度差, 加强底泥向上覆水释放氨氮的速率。

3 结论

(1) 京杭运河常州段“三氮”的水土界面交换规律各异, NH₄⁺-N 在全年均表现为内源释放的特征, 平均交换速率为平水期 [182.3 mg/(m²·d)] > 丰水期 [94.0 mg/(m²·d)] > 枯水期 [29.5 mg/(m²·d)], 在温度较高的平水期和丰水期, 均以运河下游点位交换速率最快, 枯水期 NH₄⁺-N 交换速率空间差异则不明显。

(2) NO₃⁻-N 在枯水期和平水期呈现出沉积
(下转第 19 页)

化的管理模式,是系统运行保障的主流发展方向,也是更好发挥监测数据效用的重要依托^[4]。通过此种管理模式的有效实施,环境监测部门可以把精力集中在对数据的质控审核和管理考核上,完善了监测质控体系,提高了数据质量和管理水平,降低了监测成本,同时保证了数据的客观性、准确性和公正性。

[参考文献]

[1] 王静,石来元,宋传真,等.青岛市空气自动监测系统运营模

式介绍和相关探讨[J].中国环境监测,2009,25(5):7-11.

- [2] 焦宝玉,陈建文,廖乾邑,等.环境空气质量自动监测子站系统运行管理的质量控制[J].环境研究与监测,2011,24(1):1-7.
- [3] HJ/T 193—2005 环境空气质量自动监测技术规范[S].
- [4] 马一方.环境空气自动监测子站管理方式探索[J].科技信息,2009(27):295-311.

(本栏目编辑 周立平)

(上接第15页)

物汇的特征,在丰水期则表现为源的特征,表明NO₃⁻-N界面交换过程可发生源汇转换现象;全年NO₂⁻-N交换方向表现为上覆水向沉积物方向扩散,其中枯水期交换过程极其缓慢,平水期和丰水期平均交换速率差异不大。

(3) 全年京杭运河常州段沉积层 DIN 总输入量>总输出量,其中主要输入形态为 NO₃⁻-N,无机氮交换过程可能是底泥污染程度逐年加重的重要原因。

[参考文献]

- [1] KUWABARA J S, WOODS P F, BERELSON W M, et al. Importance of sediment-water interactions in Coeur D'Alene Lake, Idaho, USA: management implications [J]. Environmental Management, 2003,32:348-359.
- [2] BERELSON W M, HEGGIE D, LONGMORE A, et al. Benthic Nutrient Recycling in Port Phillip Bay, Australia [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 1998,46:917-934.
- [3] 贺宝根,周乃晟,袁宣民.底泥对河流二次污染浅析[J].环境污染防治,1999,21(3):41-43.
- [4] 张路,范成新,王建军,等.太湖水土界面氮磷交换通量的时空差异[J].环境科学,2006,27(8):1537-1543.
- [5] 王雪,余辉,燕姝雯,等.太湖流域上游河流污染空间分布特征研究[J].长江流域资源与环境,2012,21(3):342-347.
- [6] 国家环境保护总局.水与废水监测分析方法[M].4版.北

京:中国环境科学出版社,2002.

- [7] 于军亭,张帅,张志斌,等.环境因子对浅水湖泊沉积物中氮释放的影响[J].山东建筑大学学报,2005,60(3):328-336.
- [8] 姚思鹏,李柯,周德勇,等.霍甫水丝蚓对太湖梅梁湾沉积物影响-水界面无机氮、磷交换[J].环境科学与技术,2005,60(3):100-104.
- [9] 孙珊,李佳蕙,靳洋,等.烟台四十里湾海域营养盐和沉积物-水界面交换通量[J].海洋环境科学,2012,31(2):195-200.
- [10] 陈振楼,王东启,许世远,等.长江口潮滩沉积物-水界面无机氮交换通量[J].地理学报,2005,60(2):328-336.
- [11] 延霜.水体-沉积物界面氮迁移转化的生物化学过程[D].西安:西安建筑科技大学市政工程系,2012.
- [12] 何桐,谢健,余汉生,等.大亚湾表层沉积物中氮的形态分布特征[J].热带海洋学报,2009,28(2):86-91.
- [13] 马红波,宋金明,吕晓霞,等.渤海沉积物中氮的形态及其在循环中的作用[J].地球化学,2003,32(1):48-53.
- [14] 宋金明.中国近海沉积物-海水界面化学[M].北京:海洋出版社,1997:118-122.
- [15] 吕晓霞,宋金明,李学刚,等.北黄海沉积物中氮的地球化学特征及其早期成岩作用[J].地质学报,2005,79(1):114-123.
- [16] 戴树桂,张明顺,庄源益.底泥中氮的主要迁移转化过程及其转化模型的研究[J].环境科学学报,1990,10(1):1-9.
- [17] 范成新,张路,秦伯强,等.太湖沉积物-水界面生源要素迁移机制及定量化-1.铵态氮释放速率的空间差异及源-汇通量[J].湖泊科学,2004,16(1):10-20.