

文章编号: 1674-6139(2019)11-0072-05

海河干流沉积物氮磷钾含量及其赋存形态研究

宋秋阳¹, 秦人洁¹, 罗维², 吴光红¹

(1. 天津师范大学天津市水资源与水环境重点实验室, 天津 300387;
2. 中国科学院生态环境研究中心城市与区域生态国家重点实验室, 北京 100085)

摘要: 为探讨海河干流表层沉积物中有机质和营养盐的含量及其生物有效性, 采集了海河干流 12 个点位的 60 个表层沉积物样品, 测定其有机碳、总氮、碱解氮、总磷、速效磷和速效钾的含量, 评价海河表层沉积物中有机碳、总氮和总磷的富集水平。结果表明: 沉积物中总氮和总磷污染较为严重, 但氮、磷的生物有效性较低。有机碳主要来自河流中藻类及浮游生物等生物残体的分解, 有机质在沉积物中的富集成为氮的重要来源, 而对磷的沉积影响不大。

关键词: 海河干流; 沉积物; 营养盐; 生物有效性; 氮磷形态

中图分类号: X522

文献标志码: A

Distribution and Bioavailability of Nitrogen, Phosphorus and Potassium Species in Sediments from Haihe River

Song Qiuyang¹, Qin Renjie¹, Luo Wei², Wu Guanghong¹

(1. Tianjin Key Laboratory of Water Resources and Environment, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China;
2. State Key Laboratory of Urban and Regional Ecology, Research Center for Eco-Environmental Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: A total of 60 surface sediment samples were collected from 12 sites in the Haihe River to investigate the contents and bioavailability of organic matter and nutrients in the surface sediments. The results showed that total nitrogen (TN) and total phosphorus (TP) were seriously polluted in the surface sediments, and yet bioavailability of nitrogen and phosphorus was low. Total organic carbon (TOC) in the surface sediments of the Haihe River was mostly derived from the bio residues of algae, plankton, and aquatic organisms. Sedimentation of organic matter was the main source of TN in the surface sediments in the Haihe River, but did not seem to have effect on TP enrichment.

Key words: Haihe River; sediment; nutrient element; bioavailability; nitrogen and phosphorus species

前言

氮、磷、钾是植物生长所必需的三大元素, 在河流沉积物中, 基本以化合物形式存在^[1]。富营养化则是水体中氮、磷等营养盐过多引起的水污染现象,

总氮(TN)和总磷(TP)及其赋存形态会影响水体富营养化的程度。沉积物中可被水生生物吸收、利用的氮和磷组分主要为碱解氮(AHN)和速效磷(AP)^[2]。AHN可反映土壤近期内氮素供应情况, 包括无机态氮和易水解的有机态氮, 土壤中AHN的多少与土壤有机碳(TOC)的含量及其转化有关, AHN的含量和TOC含量成正比。AHN比氨态氮(NH₄⁺-N)和硝态氮(NO₃⁻-N)更能反映出一段时间内土壤的供氮水平。AP是指可被植物吸收利用

收稿日期: 2019-07-04

基金项目: 国家自然科学基金国际(地区)合作与交流项目(41761144078)

作者简介: 宋秋阳(1995-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 水环境地球化学。

通讯作者: 吴光红

的磷的总称,河流沉积物可释放磷进入水体,为水生植物或藻类的生长所利用,其含量能反映沉积物中营养盐的内源释放潜力^[3]。速效钾(AK)是指交换性钾和水溶性钾,可直接被植物吸收利用。河流中氮、磷、钾的含量及其赋存形态能够反映出河流的污染水平。海河是天津的重要河流,对天津市的发展具有重要意义。由于经济的发展,海河流域的富营养化问题比较严重。目前,国内对河流、湖泊和水库等水体沉积物中 N、P 的形态分析和释放机理的研究较多,磷形态分析多采用七步连续提取法,氮形态分析多采用 KCl 浸提-蒸馏法测定 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和酚二磺酸比色法测定 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ ^[4]。研究通过提取沉积物中 AHN、AP 和 AK 来分析海河干流沉积物中氮、磷和钾的形态和生物有效性,探讨海河干流表层沉积物中的 TOC、TN 和 AHN、TP 和 AP 及 AK 的含量、污染特点及其 N、P 和 K 的生物有效性。

1 材料与方法

1.1 样品采集

海河干流起源于天津市的三岔口,止于防潮闸,全长 72 km,是天津市最重要的具有行洪排涝、蓄水供水、航运、旅游等功能的河流。海河干流被二道闸分为上游和下游,上游段主要为市区旅游观光,下游段工农业分布则较为集中。根据海河干流水文特点,沉积物的采集断面从上游至下游设置了 12 个断面,依次为三岔口(S1)、金刚桥(S2)、光明桥(S3)、光华桥(S4)、月牙河桥(S5)、外环河桥(S6)、柳林(S7)、西青闸(S8)、二道闸(S9)、葛沽镇(S10)、中心桥引河闸(S11)和邓善沽(S12),具体采样点位见图 1。二道闸(防潮闸)断面以上为淡水,以下为咸水。采样时间为 2017 年 8 月,共采集了 60 个(12 × 5)表层沉积物样品。

1.2 样品处理与分析方法

所采沉积物样品经自然风干后去除各种杂质,再经玛瑙研钵研磨处理后过 100 目尼龙筛,分装于塑料袋中密封以备。取部分样品加入 1 mol

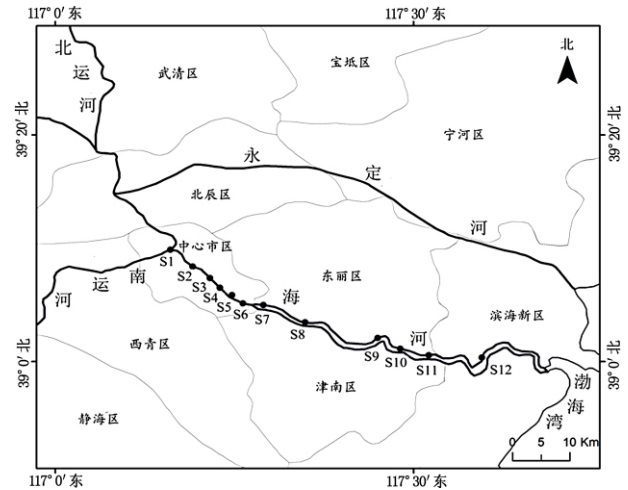


图 1 海河干流市区段采样点示意图

• L^{-1} 的 HCl 溶液去除无机碳,洗去剩余的 HCl,离心分离,倒掉上清液,将样品放入干燥箱中烘干至恒重。沉积物经酸处理后使用元素分析仪测定 TOC, TN 直接用原样品采用元素分析仪测定。碱解氮(AHN)使用碱解扩散法的测定,总磷(TP)使用钼锑抗分光光度法测定,速效磷(AP)采用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ 法测定,速效钾采用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Ac}$ 浸提法。

2 结果与讨论

2.1 营养盐及有效性分析

海河干流表层沉积物 TN、AHN、TP、AP、TOC 和 AK 含量的统计结果见表 1 和图 2。海河干流表层沉积物 TOC 含量的变化范围介于 0.26% ~ 4.81% 之间,均值为 3.8%。相对标准偏差为 25.5%,不同采样点位 TOC 含量差异较显著。沉积物中 TOC 是重要的胶体之一,也是与重金属及有机污染物发生吸附和络合等作用的活性物质,其反映沉积物有机污染程度的重要标志。与海河干流周边地区表层土壤(0 ~ 20 cm) TOC 含量 0.59% 相比,表层沉积物中 TOC 出现较高的富集。TN 含量变化范围为 851.7 ~ 3743.9 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,均值为 $(2111.2 \pm 1018.4) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,相对标准偏差为 48.2%。不同采样点 TN 含量差异显著。与海河干流周边地区表层土壤(0 ~ 20 cm) TN 含量($600 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)相比,表层沉

积物中 TN 出现严重的富集。AHN 含量的变化范围在 16.5 ~ 181.0 mg · kg⁻¹ 之间,均值为 85.4 ± 60.5 mg · kg⁻¹,相对标准偏差为 70.9%。AHN 在不同采样点间含量差异显著。碱解氮的含量不够稳定,易受环境条件和生物活动的影响而发生变化,但它能反映近期沉积物的氮素供应能力。AHN 含量占总氮 TN 质量分数的范围为 1.75% ~ 5.16%,均值为 3.57%。结果表明,海河干流沉积物中 TN 含量较高,但氮素供应能力较低。AHN 含量与有机质含量有关,有机质丰富,熟化程度高,AHN 含量高,反之则 AHN 低。

TP 含量变化范围为 221.5 ~ 506.1 mg · kg⁻¹,均值为 308.0 ± 105.3 mg · kg⁻¹,相对标准偏差为 34.2%,变幅比 TN 较小,TP 分布比较均衡,不同采样点位之间含量差异明显。与海河干流周边表层土壤(0 ~ 20 cm) TP 含量(350 mg · kg⁻¹) 相比,表层沉积物中 TP 并没有出现严重的富集。AP 含量变化范围为 0.94 ~ 64.2 mg · kg⁻¹,平均 20.7 ± 22.8 mg

kg⁻¹ 相对标准偏差为 110%,变化幅度比 TP 较大,AP 分布不均衡,不同采样点间含量差异明显。AP 与 TP 相关性较显著,AP 约占 TP 的 0.4% ~ 17.2%,均值为 5.6%。速效磷是指其中可被生物吸收的磷组分,包括水溶性磷(磷酸根离子等)、吸附态的磷以及有机态磷。AP 是沉积物有效磷储库中对水生生物最为有效的部分,也是评价沉积物供磷水平的重要指标。海河干流 TP 含量较高,但 AP 所占比值不高。海河干流表层沉积物中速效钾(AK)含量的变化范围介于 254.3 mg kg⁻¹ ~ 508.6 mg · kg⁻¹ 之间,均值为 393.6 ± 77.4 mg · kg⁻¹,相对标准偏差为 19.7%,不同采样点位 AK 含量差异不显著。速效钾多用于表征土壤钾素供应水平,目前还鲜见用于水体沉积物富营养化的研究中。沉积物中的 AK 易被水生生物吸收利用,主要包括沉积物中可交换性钾、间隙水溶解钾。海河干流周边土壤中 K 的含量达到了 2.6%,海河干流 AK 占总钾的比例小于 1.5%。

表 1 海河干流市区段 12 个断面营养盐分析结果

采样断面	AHN (mg · kg ⁻¹)	TN (mg · kg ⁻¹)	AK (mg · kg ⁻¹)	AP (mg · kg ⁻¹)	TP (mg · kg ⁻¹)	TOC (%)
1	16.5	851.7	254.3	0.94	241.0	0.85
2	22.4	1 281.2	357.4	1.31	223.3	0.75
3	27.6	1 071.6	315.2	2.81	237.0	0.75
4	18.9	939.9	428.9	1.22	225.3	0.45
5	87.2	2 009.5	508.6	64.22	506.1	2.28
6	66.2	1 810.6	427.7	35.11	493.8	1.74
7	124.3	3 062.5	434.8	5.99	276.0	4.3
8	73.5	1 893.9	447.7	41.19	410.6	1.68
9	78.4	2 017.6	437.1	56.45	328.4	2.48
10	180.9	3 743.9	389.1	13.39	221.5	6.13
11	173.3	3 357.7	447.7	8.61	235.5	8.30
12	155.2	3 293.9	275.4	17.04	297.6	5.05

目前有关水体富营养化的研究中,很少开展 AHN、AP 和 AK 的研究,也未见开展沉积物中 AHN、AP 和 AK 的分级。海河干流表层沉积物中氮和磷生物有效质量分数比城市地表灰尘低。为了进一步探讨海河干流表层沉积物中养分(TOC、N、P 和 K)的供应水平,借鉴全国第二次土壤普查中使用的《土壤养分分级标准》对 TOC 以及 AHN、AP 和 AK

的供应水平进行评价(见表 2)。海河干流沉积物中供应养分(TOC、AP 和 AK)均处于极丰富等级,而 AHN 也处于适量与丰富等级。一般山区小流域耕地的水田和旱地土壤中 AK 含量为 63.67 mg · kg⁻¹ 和 83.19 mg · kg⁻¹,海河干流下游地区(滨海地区)土壤 AHN 约为 60 mg · kg⁻¹,AK 量在 116.1 ~ 190.1 mg · kg⁻¹ 之间,AP 含量在 7.6 ~ 17.9 mg ·

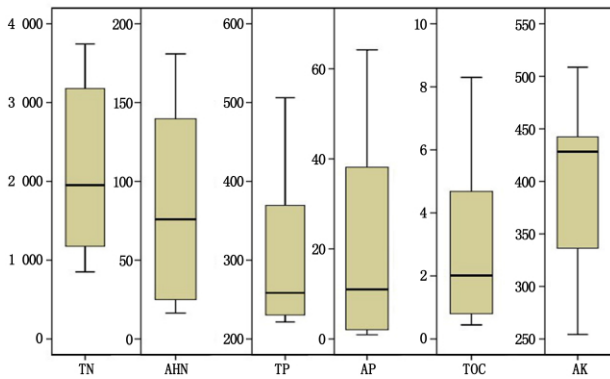


图 2 海河干流表层沉积物 TN、AHN、TP、AP、TOC 和 AK 含量
(注: 框中表示从下四分位数(25%)到上四分位数(75%),
线表示中位数; 竖线表示误差。)

kg⁻¹ 之间。与之相比,海河干流表层沉积物中 AHN、AK 和 AP 均处于较高水平,出现严重的富集,内负荷不容忽视(见图 2)。

表 2 土壤养分分级标准

养分等级	TOC (%)	AHN (mg · kg ⁻¹)	AP (mg · kg ⁻¹)	AK (mg · kg ⁻¹)
极贫乏	<0.34	<30	<3	<30
贫乏	0.34 ~ 0.58	30 ~ 60	3 ~ 5	30 ~ 50
适量	0.58 ~ 1.16	60 ~ 90	5 ~ 10	50 ~ 100
丰富	1.16 ~ 1.74	90 ~ 120	10 ~ 20	100 ~ 150
极丰富	>1.74	>120	>20	>150

2.2 TOC/TN 比值分析

水体表层沉积物中 TOC/TN 比值的差异性在一定程度上可识别沉积物中有机质的可能来源。生物种类不同,TOC/TN 比值不同。浮游动植物 TOC/TN 约为 6 ~ 13,藻类为 5 ~ 14,浮游动物一般 < 7,浮游植物为 6 ~ 14,而高等植物 TOC/TN 比值为 14 ~ 23,含纤维束的植物 TOC/TN > 20^[5]。相关资料表明,

许多湖泊表层沉积物的 TOC/TN 比为 6 ~ 14^[5]。因此可利用 TOC/TN 的差异定性识别沉积物中有机质的可能来源。海河干流表层沉积物中 TOC/TN 比值分布在 2.7 ~ 14.3,均值为 6.8 ± 3.2。结果表明,海河干流表层沉积物中有机质多源于河流中藻类及浮游动植物,还有少部分源于水生生物。沉积物中有机质是藻类、浮游生物及水生生物长期繁殖所致。而没有较高的 TOC/TN 比值,说明海河干流没有受到外来因素影响,如陆源有机质进入水体后分解氧化而沉积下来等的影响。与海河干流周边的表层土壤(0 ~ 20 cm) TOC/TN 比值(9.79)相比,海河干流表层沉积物中 TOC/TN 比值呈现下降。

2.3 营养盐和有机碳相关性分析

为探明海河干流表层沉积物中各营养盐和有机碳等的相关性,用 SPSS 19.0 软件分析沉积物中 TN、AHN、TP、AP、OM 和 AK 之间的 Pearson 系数(见表 3)。由表 3 可见,TN 与 TOC 的线性回归方程为 TN = 651.1TOC + 1 017,拟合度 R² 为 0.863。两者呈现极显著相关(R = 0.93, P < 0.01); AHN 的含量和 TOC 含量成正相关(R = 0.95, P < 0.01); 而 TOC 与 TP 的相关性相对不明显。这可能是由于海河干流 N 和 P 的沉积过程存在较大差异所致,可能海河干流表层沉积物中 TOC 的重要来源是因河流各种生物残体的分解,TOC 在沉积物中的富集成为氮的重要来源,而对磷沉积影响不大。2000 年海河干流实现了截污,市政污水进入污水处理厂进行处理,而城市地表灰尘在雨水的冲刷作用下,通过地表径流汇入海河,成为城市水体磷的重要来源。

表 3 海河干流表层沉积物中 TOC、TN、AHN、TP、AP 及 AK 相关性分析

	TN	AHN	TP	AP	TOC	AK
TN	1	0.99**	-0.04	0.08	0.93**	0.19
AHN		1	-0.02	0.11	0.95**	0.20
TP			1	0.83**	-0.18	0.52
AP				1	-0.05	0.60*
TOC					1	0.16
AK						1

(注: ** 在 0.01 水平(双侧)上显著相关; * 在 0.05 水平(双侧)上显著相关。)

2.4 与其它河流比较

表层沉积物中 TN、TP、AP 和 TOC 的含量可直接反映其污染状况。现将海河干流与国内其它河流进行比较(见表 4)。海河干流的 TN 含量与其上游的北运河、珠江广州段以及闽北建溪较为接近,TP 含量比北运河、珠江广州段、赣江南昌段和闽北建溪低,而比广西南流江高。TOC 含量则与珠江广州段接近,高于赣江南昌段、闽北建溪和广西南流江。而海河干流的 TP、AP 含量明显低于其上游的北运河,北运河是北京市最主要的排污河流,城镇生活污水处理厂的退水是最主要水源,TP

污染较重^[6]。同时也与海河干流建闸后,河流深度较大,沉积物处于厌氧状态有关,P 的生物有效性较低。由此可见,海河干流与国内其他城市河流相比,TN 及 TOC 含量均处于较高水平,表层沉积物的营养富集属于高等程度,其内源负荷不容忽视。海河干流自 1958 年建设防潮闸以来,河道水动力条件减弱,形成了河道式水库。河流闸坝的建设滞留了大量有机质和氮磷等营养物质,导致河流水体氮磷含量升高,沉积物储存过量的营养盐形成内源释放威胁。建坝引起了长江 N、P 输入过剩,导致河口和近海营养盐 N:P 比例升高。

表 4 不同河流表层沉积物中 TN、TP、AP 及 TOC 等含量比较

河流名称	TN (mg·kg ⁻¹)	TP (mg·kg ⁻¹)	TOC (%)	AP (mg·kg ⁻¹)	TOC/TN	参考文献
海河干流	2 111	308	3.76%	20.7	2.7~14.3	本研究
闽北建溪	1 858	625	3.05%		9.6~30.5	[5]
北运河	1 950	1 490		144		[6]
赣江南昌段	1 520	710	1.98%		7.6~26.4	[7]
广西南流江	900	82	0.98%			[8]
珠江广州段	1 900	6 300	2.68%			[9]

3 结论

(1) 海河干流市区段表层沉积物中 TN 及 AHN、TP 及 AP 的含量较高,但 N、P 和 K 有效态所占比例不高,N 等的供应水平较低。

(2) 海河干流表层沉积物与其周边土壤相比,沉积物中 TOC/TN 的比值较低。根据不同种类生物 TOC/TN 比值的差异,可判断海河干流表层沉积物中 TOC 由藻类、浮游生物及水生生物长期繁殖所致。相对于其他城市河流,海河干流中的 TN 及 TOC 含量均处于较高水平,表层沉积物的营养盐富集属于高等程度,其内源负荷不容忽视。

(3) 海河干流表层沉积物中 TOC 的主要来源是河流中各种生物残体的分解,其在沉积物中的富集成为 N 的主要来源,但 TOC 对 P 的沉积影响不大。

参考文献:

[1]丁瑶,欧阳莉莉,石清,等.特大城市河流表层沉积物磷形态分布及有效性:以成都市为例[J].环境科学,2019,40(1):221-229.

[2]孙标,杨志岩,赵胜男,等.哈素海湖底沉积物氮磷分布特征及潜在的资源化利用探讨[J].中国土壤与肥料,2019,56(2):200-206.

[3]刘辉,胡林娜,朱梦圆,等.沉积物有效态磷对湖库富营养化的指示及适用性[J].环境科学,2019,40(9):1-12.

[4]于听雷,高歌,王席,等.淀山湖沉积物-水界面氮磷通量及其生态环境效应研究[J].环境科学与管理,2017,42(10):145-150.

[5]叶宏萌,袁旭音,李国平,等.闽北建溪流域表层沉积物营养元素分布特征及生态风险评价[J].环境化学,2018,37(11):2481-2488.

[6]潘涛,齐珺,吴琼,等.北运河流域河流沉积物中氮磷污染物释放规律[J].中国环境监测,2019,35(1):56-63.

[7]涂明,葛芝早,李凤,等.赣江南昌段近岸表层沉积物与植物生态化学计量特征[J].南昌工程学院学报,2018,37(3):5-9.

[8]刘建伟,余小璐,张建兵,等.广西北部湾典型入海河流上中下游城市河段沉积物碳氮磷富集特征[J].环境污染与防治,2016,38(7):47-52.

[9]牛红义,吴群河,陈新庚.珠江广州河段沉积物中营养物质的分布特征及粒度效应[J].水土保持通报,2007,27(5):21-25.