

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2015.0578

张淑珍 赵钰 单保庆 等. 2016. 滏阳河表层沉积物氮分布特征和界面无机氮扩散通量估算[J]. 环境科学学报, 36(5): 1774-1781

Zhang S Z, Zhao Y, Shan B Q, et al. 2016. Spatial distribution characteristics of nitrogen in surface sediments and estimation of the inorganic fluxes in Fuyang River[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 36(5): 1774-1781

# 滏阳河表层沉积物氮分布特征和界面无机氮扩散通量估算

张淑珍<sup>1,2</sup>, 赵钰<sup>2</sup>, 单保庆<sup>2,\*</sup>, 张洪<sup>2</sup>, 段圣辉<sup>2</sup>, 郎超<sup>2</sup>

1. 辽宁大学环境学院, 沈阳 110036

2. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085

收稿日期: 2015-07-02 修回日期: 2015-07-21 录用日期: 2015-07-21

**摘要:** 为了揭示非常规水源补给河流沉积物-水界面氮交换过程及其特点, 为非常规水源补给河流富营养化机制提供基础数据. 选择典型非常规水源补给河流(滏阳河)为研究对象, 分析河流沉积物中氮素空间分布及上覆水-孔隙水氮营养盐垂直分布特征, 并估算滏阳河不同区段沉积物-水界面无机氮扩散通量. 结果表明, 滏阳河整体表层沉积物总氮含量范围在 770 ~ 10590 mg·kg<sup>-1</sup> 之间, 其中有机态氮为氮素的主要存在形式, 占总氮比例达 84.9% ~ 99.3%. NH<sub>3</sub>-N 为无机氮的主要形态, 含量范围为 3.23 ~ 1135.00 mg·kg<sup>-1</sup>. 溶氧量作为影响沉积物-水界面无机氮分布的主要因素. 邯郸段硝氮浓度在孔隙水中随深度逐渐升高, 孔隙水平均硝态氮浓度达 3.54 mg·L<sup>-1</sup>, 为上覆水 8 倍之多. 邢台、衡水、沧州段硝氮浓度随深度而逐渐降低; 滏阳河下游衡水段和沧州段进入沉积物-水界面后氨氮浓度呈下降趋势. 滏阳河上游邯郸段与邢台段沉积物-水界面 NH<sub>3</sub>-N 由沉积物向上覆水扩散, 扩散通量为 48.9 ~ 1471.0 μmol·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup>. 下游河段部分点位 NH<sub>3</sub>-N 表现为上覆水向沉积物中扩散, 扩散通量在 -932 ~ -456 μmol·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup> 之间. 非常规水源补给河流在氮营养盐外源得到控制后, 仍存在内源释放风险, 将会加大河流治理与修复的难度.

**关键词:** 污水补给; 氮; 扩散通量; 沉积物-水界面

文章编号: 0253-2468(2016)05-1744-08 中图分类号: X522 文献标识码: A

## Spatial distribution characteristics of nitrogen in surface sediments and estimation of the inorganic fluxes in Fuyang River

ZHANG Shuzhen<sup>1,2</sup>, ZHAO Yu<sup>2</sup>, SHAN Baoqing<sup>2,\*</sup>, ZHANG Hong<sup>2</sup>, DUAN Shenghui<sup>2</sup>, LANG Chao<sup>2</sup>

1. School of Environmental Science, Liaoning University, Shenyang 110036

2. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085

Received 2 July 2015; received in revised form 21 July 2015; accepted 21 July 2015

**Abstract:** Wastewater is the major water source for rivers in northern China because of low precipitation. In order to investigate the nitrogen behavior in sediment-water interface, surface sediments and sediment cores from FuYang River with wastewater recharge were collected to study the spatial distribution characteristics and vertical distribution patterns of nitrogen from the overlying water to porewater. The fluxes of inorganic nitrogen from different areas of Fuyang River were calculated using a one-dimensional transport-reaction model based on the Fick's First Law. The results show that the total nitrogen contents in surface sediments of Fuyang River ranged from 770 to 10590 mg·kg<sup>-1</sup>, wherein the organic nitrogen was the major form of nitrogenous substances, accounting for 84.9% ~ 99.3% of TN. NH<sub>3</sub>-N, ranging of 3.23 ~ 1135.00 mg·kg<sup>-1</sup>, was the main form of inorganic nitrogen. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N contents of sediment in Handan Reach of Fuyang river tended to increase downwards, while other reaches showed decreasing trends. The mean NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N concentrations in porewater was 3.54 mg·L<sup>-1</sup>, 8-fold higher compared with that in the overlying water of Handan Reach. NH<sub>3</sub>-N contents in Hengshui Reach and Cangzhou Reach decreased with depth. Ammonia in the upper reaches of Fuyang River were released from sediments to overlying water with the diffusion fluxes 48.9 μmol·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup> to 1471.00 μmol·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup>. Due to the input of high ammonia nitrogen wastewater, NH<sub>3</sub>-N in the downriver released from overlying water to sediments. High nitrogen wastewater increase the nitrogen content of sediment, result in high nitrogen diffusion flux. The release of endogenous nitrogen from sediments significantly affects water quality and accelerates eutrophication, which makes the river more difficult to remediate.

**Keywords:** waste water recharge; nitrogen; diffusion flux; sediment-water interface

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项( No. 2012ZX07203-003, 2012ZX07203-006)

Supported by the National Water Pollution Control and Management Technology Major Projects of China ( No. 2012ZX07203-003, 2012ZX07203-006)

作者简介: 张淑珍(1990—), 女, E-mail: zhangshuzhen1990@163.com; \* 通讯作者( 责任作者) E-mail: bqshan@cees.ac.cn

Biography: ZHANG Shuzhen(1990—), female, E-mail: zhangshuzhen1990@163.com; \* Corresponding author E-mail: bqshan@cees.ac.cn

## 1 引言( Introduction)

沉积物是水体氮素的重要归宿与来源(卢少勇等 2012; 陈超等 2013), 上覆水与孔隙水是沉积物-水界面中氮交换的主要媒介, 无机氮是其重要的交换形态(王圣瑞, 2013). 可溶性氮素通过孔隙水向上覆水扩散迁移, 使沉积物成为上覆水重要的氮素内源( Galloway *et al.*, 2004; James *et al.*, 2007; 刘波等 2014). 影响沉积物-水界面氮交换过程的因素呈现多样化, 包括沉积物的理化特征、溶解氧、氧化还原电位、pH、温度、水动力扰动等环境条件以及底栖生物扰动等生物因素(王圣瑞等 2008). 污补河流中污染物在分解转化过程中大量耗氧, 使沉积物溶氧量急剧变化, 再加上闸坝林立, 水流舒缓, 河流复氧能力差, 沉积物-水界面呈现厌氧状态, 对于氮素界面的交换过程及赋存形态有重要的影响(郭建宁等 2010).

在北方半干旱地区, 以海河流域为代表, 天然径流少, 污废水成为主要补给水源, 河流呈现非常规水源补给特点. 与传统意义上的河流相比, 非常规水源补给河流随污水的汇入消纳了大量的污染物, 产生了各类污染问题. 滏阳河作为典型的非常规水源补给河流, 承担着石家庄、邯郸、邢台、衡水、沧州等城市的工业及生活污水(王超等, 2015a), 平均污径比由 1980 年的 0.25 上升到 2007 年的 0.37. 目前研究表明, 滏阳河作为非常规水源补给河流存在严重的沉积物重金属污染问题(李珊珊等, 2013), 但对存在的氮营养盐污染及内源释放问题关注较少(毕见霖等 2014; 李延等 2015).

滏阳河接纳的石化、制药等行业的污水及生活废水中含有大量的氮营养盐( Seved *et al.*, 2010; Tang *et al.*, 2011), 排入河流增加了水体的氮负荷(王超等 2015a), 低溶解氧进一步加剧了沉积物内源释放风险(郭建宁等 2010). 滏阳河水体总氮浓度超国家地表水 V 类标准, 外源输入是水体氮营养盐增加的重要原因(赵钰等 2014), 但对沉积物这一重要的氮素内源未做进一步研究. 本文针对滏阳河存在的氮素污染问题, 采集不同河段的表层沉积物及柱状沉积物, 研究表层沉积物氮素空间分布特点及上覆水-孔隙水氮营养盐垂直分布特征, 并对沉积物-水界面无机氮扩散通量进行估算, 对比滏阳河不同区段氮营养盐内源释放特征, 为非常规水源补给河流富营养化防治提供理论支持.

## 2 材料与方法( Materials and methods)

### 2.1 研究区域概况

滏阳河发源于太行山南段东麓邯郸市峰峰矿区, 自东武仕水库流经磁县、邯郸等县市, 于艾辛庄与滏阳新河汇合, 流经衡水等地终至献县, 与漳沱河汇合后称子牙河. 滏阳河流域属北温带大陆性季风气候, 平均气温 13.4 °C; 年均降雨量 550 mm, 集中于 7 至 9 月份, 占年降雨量 70%. 滏阳河干流全长 402 km, 流经石家庄、邢台、邯郸、衡水等重要城市, 是一条集防洪、灌溉、排涝、航运等功能于一体的骨干河道. 沿途城市人口稠密, 制药、皮革等重污染产业广泛分布, 其生产生活污水均排入滏阳河内. 以艾辛庄为界, 上游主要接纳邯郸市及沿途各县污水, 2007 年共接纳污水 1.25 亿 m<sup>3</sup>; 下游承纳衡水市区、冀州、武强、武邑等县的生产生活废水, 2007 年接纳衡水市境内废水量 0.54 亿 m<sup>3</sup>; 此外, 邢台市和石家庄市污水顺子牙河支流最终汇入滏阳河.

### 2.2 样品采集与分析

2.2.1 表层沉积物采集 研究设置采样点 16 个, 于 2014 年 6 月采集表层沉积物及沉积柱. 按照上游至下游进行样点编号, 其中滏阳河上游包括 S1 ~ S9, 下游样点为 S10 ~ S16. 根据行政区段对采样点进行划分, 可分为邯郸段( S1 ~ S8)、邢台段( S9、S10)、衡水段( S11 ~ S14) 和沧州段( S15、S16). 采样区域及采样点分布如图 1 所示.

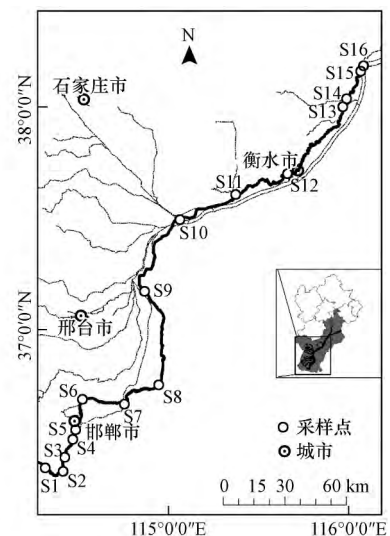


图 1 滏阳河沉积物采样点位置分布

Fig.1 Sample sites of the surface sediments from the Fuyang River

利用自重力采样器采集表层 10 cm 沉积物样品, 储存于聚乙烯自封袋. 沉积柱采集后静置 24 h, 用虹吸管自上而下对上覆水按 5 cm 进行分层, 保存于聚乙烯瓶; 对柱状样自上而下分割, 按 1 cm 分层, 用 0.45  $\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤得到孔隙水, 保存于玻璃瓶. 河流水样温度 ( $T$ )、pH、溶解氧 (DO)、氧化还原电位 (ORP) 利用水质分析仪现场测定. 样品低温保存运输. 到达实验室后, 沉积物部分样品冷冻干燥, 研磨, 过 100 目尼龙筛, 密封避光储存待分析; 其余样品于 4  $^{\circ}\text{C}$  密封避光保存.

2.2.2 样品分析 参照《水和废水监测分析方法》(国家环境保护总局, 2002) 测定上覆水中氨氮

( $\text{NH}_3\text{-N}$ )、硝氮 ( $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ) 和亚硝氮 ( $\text{NO}_2^-\text{-N}$ ); 孔隙水各无机氮 (DIN) 含量用全自动化学分析仪 (AMS Smart Chem 2000) 测定. 沉积物样品用 2  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的氯化钾溶液振荡提取 1 h, 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤后测定提取液中氨氮 ( $\text{NH}_3\text{-N}$ )、硝氮 ( $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ) 和亚硝氮 ( $\text{NO}_2^-\text{-N}$ ) (鲍士坦等, 2005). 其中  $\text{NH}_3\text{-N}$  采用靛酚蓝比色法,  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  采用双波长紫外分光光度法,  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  采用 N-(1-萘基)-乙二胺光度法. 采用元素分析仪测定沉积物总氮 (TN) 及碳氮比 (C/N), 沉积物中总有机氮 (TON) 为总氮与无机氮 (氨氮、硝氮和亚硝氮之和) 的差值.

表 1 各采样点表层沉积物及上覆水基本理化性质

Table 1 Basic physicochemical properties of the surface sediment and water collected from samples

河段	采样点	沉积物				上覆水
		pH	电导率/( $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	含水率	C/N	ORP/mV
邯郸段	S1	7.54	0.537	52.31%	35.46	7
	S2	7.78	0.285	54.20%	17.31	-22
	S3	7.74	0.349	51.08%	21.03	14
	S4	7.43	0.438	72.44%	17.03	12
	S5	7.03	1.92	96.95%	17.71	26
	S6	7.45	0.978	93.16%	24.55	15
	S7	7.43	0.913	69.61%	18.49	32
	S8	7.97	0.394	31.24%	21.83	10
邢台段	S9	7.53	0.925	35.51%	15.94	-56
	S10	6.44	8.31	47.38%	6.75	197
衡水段	S11	7.10	2.17	72.85%	8.32	-68
	S12	7.80	0.622	42.35%	14.09	-9
	S13	7.48	1.03	54.15%	23.77	-11
	S14	7.50	1.35	87.82%	12.58	-122
沧州段	S15	7.23	2.86	53.62%	12.28	-10
	S16	7.81	1.06	41.98%	24.68	-37

### 2.3 孔隙水扩散通量模型

运用 Fick 第一扩散定律对沉积物-水界面间物质扩散通量进行估算. Fick 第一定律适用于稳态扩散, 即界面物质的交换过程为平衡状态, 主要受浓度扩散控制 (Paul *et al.*, 2001; 潘延安等, 2014). 扩散通量计算公式如下:

$$F = -\varphi \times D_s \times \frac{\partial c}{\partial x} \times 1000/M \quad (1)$$

式中,  $F$  为沉积物-水界面扩散通量 ( $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ );  $\frac{\partial c}{\partial x}$  为沉积物-水界面物质浓度梯度 ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ );  $M$  为 N 的相对原子质量, 取 14  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $D_s$  为考虑了沉积物弯曲效应的实际分子扩散系数 ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ); 与孔

隙度 ( $\varphi$ ) 间的关系式:  $D_s = \varphi \cdot D_0$  ( $\varphi < 0.7$ );  $D_s = \varphi^2 \cdot D_0$  ( $\varphi > 0.7$ ).

式中,  $D_0$  为理想溶液的扩散系数, 温度 25  $^{\circ}\text{C}$  时,  $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$  和  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  的理想扩散系数 ( $D_0$ ) 分别为  $19.8 \times 10^{-6}$ 、 $19.0 \times 10^{-6}$ 、 $19.1 \times 10^{-6} \text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$  (吴文成等, 2008).  $\varphi$  为沉积物孔隙度, 其计算方法为:

$$\varphi (\%) = \frac{[W_w - W_d] \times 100\%}{[W_w - W_d] + W_d/\rho} \quad (2)$$

式中,  $W_w$  为沉积物鲜重 (g);  $W_d$  为沉积物干重 (g);  $\rho$  为表层沉积物平均密度与水密度比值, 滏阳河沉积物主要为粉砂组成, 取 2.5 (汪森等, 2015).

采样点分布图用 ArcGIS 10.0 绘制; 数据统计分析在 SPSS 20.0 上进行; 数据制图在 Origin 9.0 上完成.

### 3 结果与讨论( Results and discussion)

#### 3.1 表层沉积物氮素含量及空间分布

滏阳河各采样点表层沉积物不同形态氮素的空间分布特征见图 2. 滏阳河沉积物整体总氮质量浓度在  $770 \sim 10590 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  之间, 平均值为  $2584 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 高于 EPA 制定的沉积物总氮污染重污染

标准(  $2000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  ) ( US EPA, 2002 ), 表明滏阳河整体处于 TN 重度污染水平. 其中流域支流汇入点 ( S10、S11 ) TN 浓度高达  $10590、5210 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 远超其他点位. 其原因是上游支流接纳的氮素随水流汇集于河流交汇点并发生沉积, 造成表层沉积物中 TN 浓度的升高. 邯郸段、邢台段、衡水段和沧州段总氮浓度平均值分别为  $1756、5745、2664、2573 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 邢台段达整条河段的 TN 浓度最高值. 牛尾河、北澧河、洺河及汪洋沟等支流河水含有大量的总氮, 汇入邢台河段, 使沉积物 TN 浓度增高.

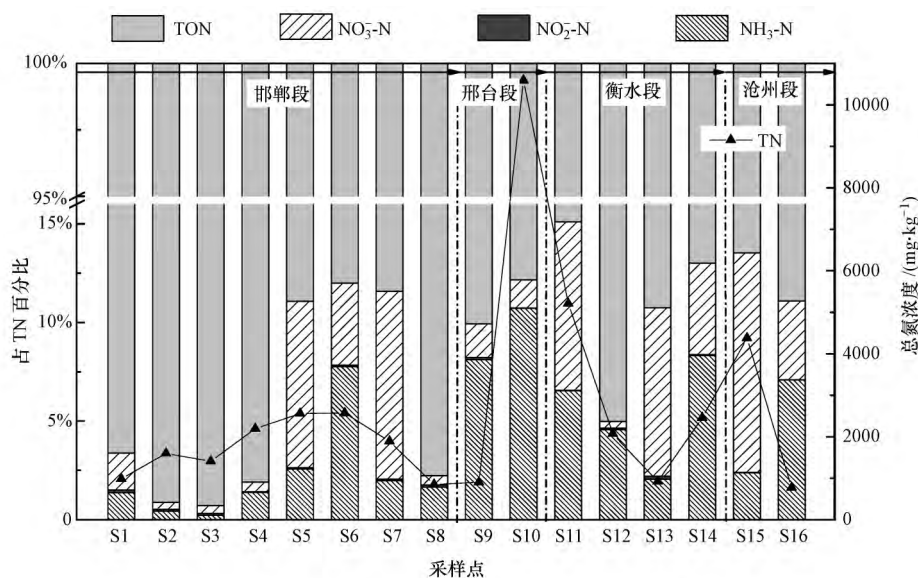


图2 滏阳河表层沉积物氮素空间分布特征

Fig 2 Spatial distribution characteristics of nitrogen in surface sediment sample of Fuyang River

有机氮 (TON) 是滏阳河表层沉积物中氮素的主要存在形式, 其占总氮比例达  $84.9\% \sim 99.3\%$ . 滏阳河表层沉积物中 TON 的空间分布趋势与 TN 一致, 均在邢台段达到最高值,  $5056 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . 河流中的有机氮占总氮含量达  $14\% \sim 90\%$  ( Seitzinger *et al.*, 1997 ), 主要来源于水生生态系统中生物的分泌及腐烂分解, 以及外源水体携带的颗粒态氮和溶解性有机氮的输入 ( Sujay *et al.*, 2014 ). 沉积物中 C/N 可以判定有机污染来源. Meyers 等研究藻类的 C/N 一般在  $4 \sim 10$  之间, 而陆生植物的 C/N 一般大于 20 ( Meyers, 1994 ). 滏阳河 C/N 平均值达 18.24, 说明滏阳河沉积物中 TON 更多来源于外源输入, 且总氮中 TON 比例在世界河流中处于较高水平.

表层沉积物  $\text{NH}_3\text{-N}$  含量范围为  $3.23 \sim 1135.00 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 占 TN 比例达  $0.23\% \sim 10.70\%$ , 分布趋势与有机氮呈现一致性. 氨化细菌在厌氧条件下使有

机氮发生矿化产生  $\text{NH}_3\text{-N}$ , 而水体环境中  $\text{NH}_3\text{-N}$  主要来源于有机氮的矿化及外源的输入 ( 赵海超等, 2013 ). 滏阳河水系低氧现象突出 ( 王超等, 2015b ), 且上覆水流速较低, 氧交换能力较弱, 导致沉积物溶氧含量低, 有机氮矿化生成  $\text{NH}_3\text{-N}$ , 则沉积物中  $\text{NH}_3\text{-N}$  含量分布与有机氮呈现一致性. 与之前研究相比 ( 赵钰等, 2014 ), 滏阳河表层沉积物  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  含量明显上升, 由  $17.20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  升至  $125.00 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 占 TN 比例由  $0.004\%$  升至  $0.044\%$ ;  $\text{NH}_3\text{-N}$  含量明显下降, 由  $585.00 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  降至  $164.00 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 占 TN 百分比由  $0.135\%$  降至  $0.052\%$ .  $\text{NH}_3\text{-N}$  和  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  浓度的升降变化说明沉积物-水界面氧化还原环境发生改变, 硝化细菌将  $\text{NH}_3\text{-N}$  氧化为稳定的  $\text{NO}_3^- \text{-N}$ . 底泥氧化还原状态的改变说明了氮氮污染严重的水体正在逐渐恢复自净能力, 水体环境有所改善.

### 3.2 沉积物-水界面氮分布特征

滏阳河各河段硝态氮浓度在上覆水到孔隙水的垂直剖面上呈现不同趋势: 邢台、衡水和沧州段硝态氮浓度随深度而逐渐降低, 尤其是在孔隙水中急剧减少. 以衡水段为例,  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  浓度在上覆水中为  $2.84 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 在孔隙水中降至  $0.57 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 到深层浓度小于  $0.10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . 硝氮随深度变化呈递减趋势, 可能与沉积物的氧化还原环境有关. 溶解氧是沉积物硝化作用及反硝化作用的重要影响参数, 邱昭政等研究发现好氧条件下平均氨氮化速率为  $14.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ , 而厌氧条件仅有  $37.40\%$  氨氮转化, 平均速率为  $5.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$  (邱昭政等 2013). 未加扰动的沉积物处于缺氧环境, 呈现还原环境, 致使硝化反应减弱, 无法将氨氮转化为  $\text{NO}_3^- \text{-N}$ ; 同

时有利于消耗  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  的反硝化作用进行 (Korom *et al.*, 1992), 导致  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  迅速减少. 邢台、衡水和沧州段上覆水呈还原环境 (表 1), 水流平缓对沉积物扰动作用小, 复氧能力较差, 且有机物分解消耗溶解氧, 沉积物还原性增强, 影响硝化和反硝化作用的进行, 从而影响沉积物中硝氮的分布. 邯郸段硝氮浓度在进入沉积物-水界面后逐渐升高, 在界面下  $11 \text{ cm}$  处达到最大值  $6.72 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . 孔隙水平均硝态氮浓度达  $3.54 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 为上覆水 8 倍之多. 邯郸段山区降水补给较多, 地势高差悬殊较大, 界面水动力或底栖生物扰动导致沉积物溶解氧含量增大, 沉积物-水界面处于氧化状态, 硝化作用增强,  $\text{NH}_3 \text{-N}$  被硝化细菌氧化, 造成  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  浓度上升.

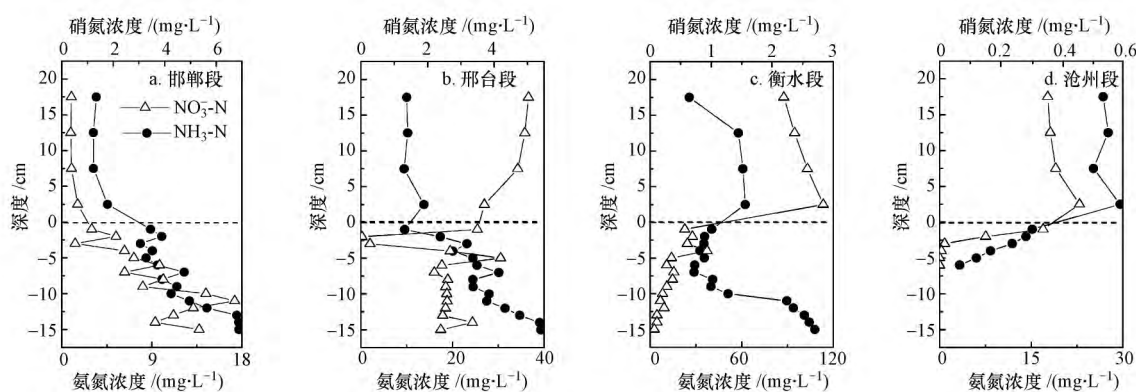


图3 滏阳河上覆水和孔隙水硝氮、氨氮垂直分布特征

Fig 3 Vertical distribution characteristics of  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  and  $\text{NH}_3 \text{-N}$  in the overlying water and porewater in the sediments of Fuyang River

邯郸、邢台段氨氮浓度在垂直剖面上呈增大趋势, 最高浓度分别达到  $17.70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $39.30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (图3).  $\text{NH}_3 \text{-N}$  的含量与沉积物理化性质、氧化还原环境、水动力条件及污染源等有关. 一方面, 随深度的增加沉积物含氧量降低, 还原环境有利于有机氮化作用进行, 相应的消耗氮的硝化作用减弱, 致使  $\text{NH}_3 \text{-N}$  在沉积物中发生累积, 出现随深度升高的情况 (刘峰等 2011). 另一方面, 氨氮的离子态易被带负电的沉积颗粒胶体吸附, 导致在深层的累积. 衡水段进入沉积物-水界面氨氮浓度先降低再逐步升高, 在  $-7 \text{ cm}$  处达到最低值  $28.80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . 沧州段氨氮浓度在垂直方向上随深度增加而降低, 上覆水氨氮平均浓度为  $(27.3 \pm 1.80) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 是孔隙水氨氮平均含量的 2.7 倍. 衡水段与沧州段  $\text{NH}_3 \text{-N}$  垂直方向变化趋势的改变可能是由于外源  $\text{NH}_3 \text{-N}$  的输入. 石家庄市作为子牙河水系中最大的

氨氮排放区域, 其工业氨氮排放量占水系工业源氨氮排放量的  $81.00\%$ . 石家庄市连同衡水、沧州段的污水一起注入滏阳河下游, 使衡水、沧州段上覆水氨氮浓度达  $51.70$ 、 $27.30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 远高于邯郸、邢台河段. 水体  $\text{NH}_3 \text{-N}$  浓度在 2005 年达到峰值, 2009 年下降后 11 年再次升高的变化趋势与衡水段沉积物  $\text{NH}_3 \text{-N}$  变化趋势一致 (荣楠等 2015). 支流外源高氨氮的摄入可能是上覆水氨氮浓度高于表层孔隙水, 出现随深度而降低的现象的原因.

对滏阳河各河段样点上覆水与孔隙水中  $\text{NH}_3 \text{-N}$  和  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  浓度进行统计分析 (图4). 上覆水与孔隙水中  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  变化趋势在邯郸段存在较大差异, 上覆水  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  在邯郸段达到低值, 平均浓度达  $0.43 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 而在孔隙水中则达整个河段最高值, 达  $4.59 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . 其原因可能在于邯郸段沉积物中较高溶解氧促使硝化作用进行, 抑制了消耗  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  的反硝

化作用,使沉积物孔隙水中容纳更多的  $\text{NO}_3^- \text{-N}$ .  $\text{NH}_3\text{-N}$  浓度在上覆水与孔隙水中变化趋势一致,在衡水段分别达到最高值  $51.66$  和  $57.72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . 支

流外源氨氮的大量排放可能是造成衡水段高值的主要原因,限制污水排放将会有助于改善该段界面高氨氮的现状.

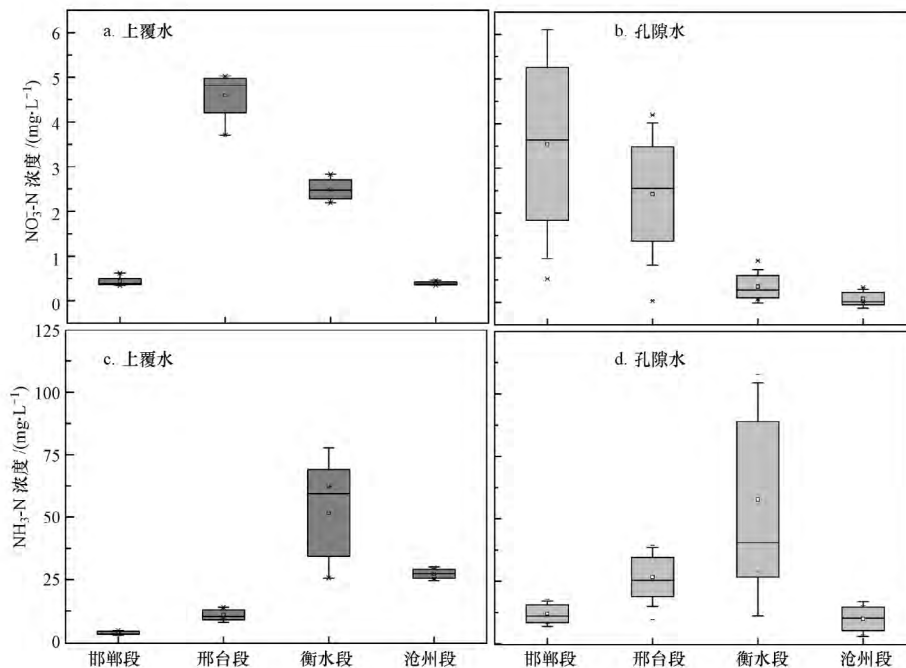


图4 滏阳河上覆水和孔隙水硝氮、氨氮浓度空间分布特征

Fig. 4 Spatial distribution characteristics of  $\text{NH}_3\text{-N}$  and  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  contents in the overlying water and porewater in the sediments from Fuyang River

### 3.3 沉积物-水界面无机氮扩散通量

自然水体沉积物-水界面水流速度较小,上覆水和孔隙水氮营养盐浓度存在明显的差异,浓度梯度引起由高浓度向低浓度扩散是营养盐的主要迁移过程(吴文成等 2008).若不考虑生物扰动、风浪扰动、界面反应等物化因素,将沉积物-水界面物质扩散简化为分子扩散(秦伯强等 2005),利用 Fick 第一扩散定律估算沉积物-水界面无机氮的扩散通量,结果见表 2.

上覆水与孔隙水中营养盐浓度存在差异,导致由高浓度向低浓度的扩散.邯郸段与邢台段沉积物-水界面  $\text{NH}_3\text{-N}$  表现为由沉积物向上覆水扩散,扩散通量最大值分别达  $1093 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ 、 $1471 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ .衡水段与沧州段部分点位  $\text{NH}_3\text{-N}$  表现为上覆水向沉积物中扩散,扩散通量在  $-932 \sim -456 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$  之间.不同河段  $\text{NH}_3\text{-N}$  扩散通量存在差异,其原因可能是各段水源组成差异导致扩散通量的不同.邯郸与邢台段主要有上游山区降水及沿岸生活污水汇入,而衡水段则接纳上游洺河和邵村排干排入的较高污染的生活废水及皮革、制药等工业废水.石家庄作为子牙河水系中最大的氨氮

表 2 滏阳河沉积物-水界面无机氮扩散通量

Table 2 Diffusion fluxes of inorganic nitrogen across sediment - water interface

河段	采样点	$F$	$F$	$F$
		$(\text{NH}_3\text{-N}) /$ $(\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1})$	$(\text{NO}_2^- \text{-N}) /$ $(\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1})$	$(\text{NO}_3^- \text{-N}) /$ $(\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1})$
邯郸段	S1	445.62	67.03	144.81
	S2	48.87	6.05	41.54
	S3	133.29	4.26	-35.81
	S4	394.66	2669.08	3.99
	S5	314.39	33.75	309.56
	S6	1092.51	2972.82	140.49
	S7	232.22	20.11	4.21
	S8	-27.18	1337.17	-3.92
邢台段	S9	245.81	4.72	82.33
	S10	1470.56	-15.82	-422.07
衡水段	S11	-456.22	57.67	-169.47
	S12	-658.91	14.99	-172.78
	S13	103.64	43.90	66.25
	S14	-704.22	43.84	26.90
沧州段	S15	31.17	15.47	-240.48
	S16	-932.23	36.07	-13.68

\* 注: 正值代表营养盐通量是从沉积物向上覆水扩散, 负值代表营养盐通量是从上覆水向沉积物扩散.

排放区域,其排放的高氨氮废水也汇入衡水和沧州段.另外一个原因是沿河污水排放总量梯度造成水体氨氮含量差异,致使扩散通量变化.由全国污染源普查统计数据,邯郸段和邢台段2007年接纳污水2.45亿 $m^3$ ,而衡水段接纳包括石家庄在内的污水总量4.02亿 $m^3$ .滏阳河下游大量无氧排放使上覆水体氨氮浓度高于沉积物及其孔隙水,则氨氮向下沉积,沉积物发挥“汇”的作用,从上覆水中吸附氨氮.

邯郸段沉积物-水界面 $NO_3^-$ -N整体上表现为由沉积物向上覆水扩散,扩散通量范围为 $4.21 \sim 309.56 \mu mol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ .邢台、衡水、沧州各段 $NO_3^-$ -N表现为由上覆水向沉积物扩散,最小扩散通量低于 $-150 \mu mol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ . $NO_3^-$ -N在沉积物-水界面的扩散通量受沉积物结构、含氧量、有机质含量、生物扰动等因素影响(陈朱虹等,2014).受生物及水体扰动,邯郸段表层沉积物处于氧化环境,硝化作用的进行产生大量的 $NO_3^-$ -N,使沉积物孔隙水中浓度高于上覆水,表现为向上覆水体扩散的特征.而邢台、衡水、沧州各段沉积物含氧量较低且有机物分解耗氧使沉积物处于低氧状态,致使硝化反应抑制,反硝化作用消耗 $NO_3^-$ -N,造成孔隙水 $NO_3^-$ -N浓度低于上覆水,沉积物表现为 $NO_3^-$ -N的汇. $NO_2^-$ -N作为硝化与反硝化作用的中间产物,含量低且不稳定存在,因此其扩散通量意义不明确(Hall *et al.*, 1996).

滏阳河作为典型的非常规水源补给河流,以生活及工业污水等非正规水源补给为主,污径比达0.37.与以自然降水为主要补给水源的河流相比,高氮废水的输入加大了沉积物氮素本底.以珠江为例,广州段沉积物总氮含量达 $1130 \sim 2900 mg \cdot kg^{-1}$ ,而滏阳河总氮浓度在 $770 \sim 10590 mg \cdot kg^{-1}$ 之间,沉积物氮含量处于较高水平(吴文成等,2008).与珠江相比,滏阳河沉积物-水界面氨氮扩散通量达 $-932 \sim 1471 \mu mol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ ,处于较高水平,并且下游因外源高污染污水的输入,氨氮仍向沉积物进行扩散.即使控制外源排放,沉积物仍会有内源释放风险,将会为后期河流治理与修复带来困难,急需引起相关治理部门的重视.

## 5 结论(Conclusions)

1) 滏阳河沉积物总氮质量浓度平均值为 $2584 mg \cdot kg^{-1}$ ,高于EPA制定的沉积物总氮污染重污染标准;其中有机态氮所占比例达 $84.9\% \sim 99.3\%$ ,

为氮素的主要存在形式; $NH_3$ -N为无机氮的主要形态,浓度范围为 $3.23 \sim 1135.00 mg \cdot kg^{-1}$ .

2) 处于氧化环境的邯郸段硝氮浓度在进入沉积物-水界面后逐渐升高,孔隙水平均硝态氮浓度达 $3.54 mg \cdot L^{-1}$ ,为上覆水8倍之多,沉积物处于缺氧状态的邢台、衡水和沧州段硝氮浓度随深度而逐渐降低,接近至 $0 mg \cdot L^{-1}$ .邯郸、邢台河段沉积物-水界面 $NH_3$ -N浓度呈现增大趋势,最高浓度分别为 $17.70 mg \cdot L^{-1}$ 和 $39.3 mg \cdot L^{-1}$ ;有支流高氨氮废水摄入的衡水段进入沉积物-水界面氨氮浓度先降低再逐步升高;沧州段氨氮浓度在垂直方向上随深度增加而降低,上覆水中 $NH_3$ -N浓度为孔隙水中2.7倍.

3) 滏阳河上游邯郸段与邢台段沉积物-水界面 $NH_3$ -N表现为由沉积物向上覆水扩散,扩散通量最大值分别达 $1093 \mu mol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ 、 $1471 \mu mol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ .有支流高氨氮废水摄入的下游河段部分点位 $NH_3$ -N表现为上覆水向沉积物中扩散,扩散通量在 $-932 \sim -456 \mu mol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ 之间.上游邯郸段沉积物-水界面 $NO_3^-$ -N整体上表现为由沉积物向上覆水扩散,扩散通量范围为 $4.21 \sim 310 \mu mol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ .其他河段 $NO_3^-$ -N表现为由上覆水向沉积物扩散.

## 参考文献(References):

- 鲍士旦. 2005. 土壤农化分析(第3版)[M]. 北京: 中国农业出版社. 47-56
- 毕见霖, 王立硕, 王馨慧, 等. 2015. 非常规水源补给城市河流富营养化时空变化规律及风险研究[J]. 环境科学学报, 35(6): 1703-1709
- Chang S P, Wen C G. 1997. Changes in water quality in the newly impounded subtropical Feitsui Reservoir, Taiwan[J]. Journal of the American Water Resources Association, 33(2): 343-357
- 陈超, 钟继承, 范成新, 等. 2013. 湖泊疏浚方式对内源释放影响的模拟研究[J]. 环境科学, 34(10): 3872-3878
- 陈朱虹, 陈能汪, 吴殷琪, 等. 2014. 河流库区沉积物-水界面营养盐及气态氮的释放过程和通量[J]. 环境科学, 35(9): 3325-3335
- Hall P O J, Hulth S, Hulth G, *et al.* 1996. Benthic nutrient fluxes on a basin-wide scale in the Skagerrak (north-eastern North Sea)[J]. Journal of Sea Research, 35: 123-137
- James E, Bracken M, Cleland E, *et al.* 2007. Global analysis of nitrogen and phosphorus limitation of primary producers in freshwater, marine and terrestrial ecosystems[J]. Ecology Letters, 10(12): 1135-1142
- Korom S F. 1992. Natural denitrification in the saturated zone: A review[J]. Water Resources Research, 28(6): 1657-1668
- 李珊珊, 单保庆, 张洪. 2013. 滏阳河系表层沉积物重金属污染特征及其风险评价[J]. 环境科学学报, 33(8): 2277-2284
- 李延, 毕见霖, 王立硕, 等. 2015. 暴雨径流对非常规水源补给城市河

- 流水质冲击研究[J]. 环境科学学报, 35(2): 443-448
- 刘波, 盛明, 朱强, 等. 2014. 基于水资源调度的平原河网区城市河道氮迁移转化研究[J]. 环境科学, 35(9): 3373-3380
- 刘峰, 高云芳, 王立欣, 等. 2011. 水域沉积物氮磷赋存形态和分布的研究进展[J]. 水生态学杂志, 32(4): 137-144
- 卢少勇, 远野, 金相灿, 等. 2012. 7 条环太湖河流沉积物氮含量沿程分布规律[J]. 环境科学, 33(5): 1497-1502
- Galloway J N, Dentener F J, Capone D G, et al. 2004. Nitrogen cycles: past, present, and future [J]. Biogeochemistry, 70(2): 153-226
- 国家环境保护总局, 水和废水监测分析方法编委会. 2002. 水和废水监测分析方法(第4版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社. 258-285.
- 郭建宁, 卢少勇, 金相灿, 等. 2010. 低溶解氧状态下河网区不同类型沉积物的氮释放规律[J]. 环境科学学报, 30(3): 614-620
- Meyers P A. 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter [J]. Chemical Geology, 114(3/4): 289-302
- 潘延安, 雷沛, 张洪, 等. 2014. 重庆园博园龙景湖新建初期内源氮磷分布特征及扩散通量估算[J]. 环境科学, 35(5): 1727-1734
- Paul S L, Carolyn E O, Marco G. 2001. The use of Fick's First Law for predicting porewater nutrient fluxes under diffusive conditions [J]. Hydrological Processes, 15: 2435-2451.
- 秦伯强, 朱广伟, 张路, 等. 2005. 大型浅水湖泊沉积物内源营养盐释放模式及其估算方法—以太湖为例[J]. 中国科学(D辑: 地球科学) 35(增刊II): 33-44
- 邱昭政, 罗专溪, 赵艳玲, 等. 2013. 溶氧对富集培养的河口湿地表层沉积物氨氧化菌多样性及氨氧化速率的影响[J]. 环境科学, 34(2): 532-539
- 荣楠, 单保庆, 林超, 等. 2015. 海河流域河流氮污染特征及其演变趋势[J]. 环境科学学报, 36(2): 420-427
- Seitzinger S P, Sanders R W. 1997. Contribution of dissolved organic nitrogen from rivers to estuarine eutrophication [J]. Marine Ecology Progress Series, 159: 1-12
- Seyed A M, Maryam K P, Mohammad S P. 2010. Removing of urea and ammonia from petrochemical industries with the objective of reuse, in a pilot scale: Surveying of the methods of waste water treatment [J]. Desalination, 256: 70-76
- Sujay S K, Katie D N, Stuart E G F, et al. 2014. Longitudinal patterns in carbon and nitrogen fluxes and stream metabolism along an urban watershed continuum [J]. Biogeochemistry, 121: 23-44
- Tang C J, Zheng P, Chen T T, et al. 2011. Enhanced nitrogen removal from pharmaceutical wastewater using SBA-ANAMMOX process [J]. Water Research, 45: 201-210
- U. S. Environmental Protection Agency. 2002. EPA 905-B02-001-A A Guidance manual to support the assessment of contaminated sediments in freshwater ecosystems [S]. Chicago, USA: EPA Great Lakes National Program Office
- 王超, 单保庆, 秦晶, 等. 2015. 海河流域社会经济发展对河流水质的影响[J]. 环境科学学报, 35(8): 2354-2361
- 王超, 单保庆, 赵钰. 2015. 滏阳河水系沉积物硝化速率分布及溶解氧的限制效应[J]. 环境科学学报, 35(6): 1735-1740
- 汪森, 严红, 焦立新, 等. 2015. 滇池沉积物氮内源负荷特征及影响因素[J]. 中国环境科学, 35(1): 218-226
- 王圣瑞. 2013. 湖泊沉积物-水界面过程: 氮磷生物地球化学 [M]. 北京: 科学出版社. 106
- 王圣瑞, 焦立新, 金相灿, 等. 2008. 长江中下游浅水湖泊沉积物总氮、可交换态氮与固定态铵的赋存特征[J]. 环境科学学报, 28(1): 37-43
- 吴文成, 吴群河, 梁明易, 等. 2008. 珠江广州河段沉积物无机氮的分布特征和界面交换通量 [J], 农业环境科学学报, 27(3): 1128-1133
- 徐清, 刘晓端, 王辉锋, 等. 2005. 密云水库沉积物内源磷负荷的研究 [J]. 中国科学(D辑), 35(Z1): 281-287
- 赵海超, 王圣瑞, 焦立新, 等. 2013. 洱海沉积物中不同形态氮的时空分布特征[J]. 环境科学研究, 26(3): 235-242
- 赵钰, 单保庆, 张文强, 等. 2014. 子牙河水系河流氮素组成及空间分布特征[J]. 环境科学, (01): 143-149