

王圣瑞,赵海超,王娟,等. 2012. 有机质对湖泊沉积物不同形态氮释放动力学影响研究[J]. 环境科学学报, 32(2):332-340

Wang S R, Zhao H C, Wang J, et al. 2012. The effects of organic matter on the release kinetics of nitrogen with different forms in the lake sediments[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 32(2):332-340

有机质对湖泊沉积物不同形态氮释放动力学影响研究

王圣瑞^{1,*}, 赵海超², 王娟¹, 杨苏文¹, 焦立新¹, 金相灿¹

1. 中国环境科学研究院 湖泊生态环境创新基地/环境基准与风险评估国家重点实验室/国家环境保护湖泊污染控制重点实验室, 北京 100012

2. 河北北方学院农林科技学院, 张家口 075131

收稿日期: 2011-03-19

修回日期: 2011-07-03

录用日期: 2011-07-05

摘要:模拟研究了有机质对太湖贡湖和五里湖沉积物不同形态氮释放动力学的影响,并从沉积物有机质官能团、各形态可转化态氮含量以及离子释放量变化等方面对其机理进行了探讨.结果表明,随着沉积物有机质含量增加,其各形态氮释放平衡时间延长,释放量呈先快速增加后缓慢趋于平衡的趋势;氨氮最大释放量呈下降趋势,硝氮和溶解性有机态氮最大释放量呈先增加,后快速下降趋势;相比而言,污染严重的五里湖,有机质对沉积物各形态氮释放量的影响大于污染较轻的贡湖.随有机质含量增加,沉积物 SOEF-N 含量增加,IEF-N、SAEF-N 和 WAEF-N 含量降低;HPO₄²⁻ 和 SO₄²⁻ 释放量降低,溶解性有机碳释放量呈先增加后降低趋势.随着有机质含量增加,沉积物脂肪族官能团减少,极性官能团增加.沉积物有机质含量增加,通过改变其极性官能团,影响各种离子释放量和使可转化态氮向稳定态转化,抑制各形态氮释放.

关键词:有机质;沉积物;氮形态;释放

文章编号: 0253-2468(2012)02-332-09

中图分类号: X171

文献标识码: A

The effects of organic matter on the release kinetics of nitrogen with different forms in the lake sediments

WANG Shengrui^{1,*}, ZHAO Haichao², WANG Juan¹, YANG Suwen¹, JIAO Lixin¹, JIN Xiangcan¹

1. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment/State Environmental Protection Key Laboratory for Lake Pollution Control / Research Center of Lake Eco-environment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012

2. Department of Agricultural Science, Hebei North University, Zhangjiakou 075131

Received 19 March 2011;

received in revised form 3 July 2011;

accepted 5 July 2011

Abstract: The effects of organic matter (OM) on nitrogen (N) release kinetics of the sediments from the Gonghu Lake and Wuli Lake were studied, and its mechanism was also discussed from the points of the amounts of different N forms, the changes of the anions released and the organic structures in the studied sediments. The results showed that the equilibrium time of different N forms release was prolonged with the increasing of the OM contents in the studied sediments, and the amounts of the N forms released increased first and then reached equilibrium gradually. The peak value of the NH₄⁺-N released tended to decrease and those of NO₃⁻-N and dissolved organic N released increased first and then decreased quickly with their OM contents decreasing. The effect of organic matter on different N forms released from heavily polluted Wuli Lake was more than that from the slightly polluted Gonghu Lake. The contents of IEF-N, SAEF-N and WAEF-N all decreased with their OM contents increasing, but the SOEF-N content increased. The amounts of HPO₄²⁻ and SO₄²⁻ released decreased, and those of the dissolved organic carbon released increased first and then decreased with their OM contents increasing. The aliphatic series combine decreased, but polar functional groups increased with the OM contents increasing in the sediments. Therefore, the N release process from the sediment was restrained through the changing from transferable N to steady N forms due to the changes of polar functional groups in organic matter and the effects of different iron release by their OM contents increasing in sediments.

Keywords: organic matter; lake sediments; nitrogen; release

1 引言 (Introduction)

沉积物有机质主要指沉积物中的腐殖质以及

其他有机化合物,其在湖泊物质循环过程中扮演着重要角色.沉积物有机质显著影响其氮素的释放(金相灿等,1992),但其机理还不清楚.侯立军等

基金项目: 国家自然科学基金(No. 40873079); 国家水专项洱海项目课题五(No. 2008ZX07105-005)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 40873079) and the Special S & T Project on Treatment and Control of Water Pollution (No. 2008ZX07105-005)

作者简介: 王圣瑞(1972—),男,研究员(博士), E-mail: wangsr@craes.org.cn; * 通讯作者(责任作者)

Biography: WANG Shengrui(1972—), male, professor (Ph. D.), E-mail: wangsr@craes.org.cn; * Corresponding author

(2003)、Tam and Wong(1995)、Boatman 等(1982)、Raaphorst 等(1996)的研究发现有机质含量与氮素的吸附量之间存在着显著的正相关关系,特别在富含有机质的沉积物中,有机质或有机-无机复合体控制着沉积物中氮素的吸附和释放行为。但 Holmboe 等(2002)、Alongi(1996)、Hedges 等(1995)等研究则认为,有机质含量越高,就会包裹矿物质,阻塞更多的 NH_4^+ 吸附点位,从而减弱沉积物对氮素的吸附及固定。所以目前有关沉积物中有机质对其氮素释放的影响还没有明确的定论。在自然环境中有机质在矿化分解过程中通过对沉积物中氮的形态、其他离子以及环境条件的改变,影响沉积物中氮的释放,因此有机质含量与氮释放间的关系很难确定。近年来富营养化湖泊沉积物内源污染治理逐步受到重视,而沉积物原位修复及疏浚工程使表层沉积物发生变化,探讨该变化对沉积物氮磷释放的影响,对于富营养湖泊内源污染治理具有重要的指导意义。而获得矿物结构相同,有机质含量不同的沉积物是研究有机质与氮释放之间关系的首要条件。研究表明(Alongi,1996)使用过氧化氢部分去除土壤中有有机质,可克服有机质漫长腐殖化过程,排除土壤类型和矿物成分等因素对试验结果的影响。本文在实验室模拟条件下,不考虑有机质矿化,

研究有机质对沉积物氮素释放的影响。选择五里湖和贡湖沉积物,通过预处理得到不同有机质含量的沉积物样品,研究有机质对其氮素释放动力学影响,并从有机质官能团和各形态可转化态氮含量的变化以及相关离子释放量变化等方面,探讨有机质对沉积物氮释放的影响机理。

2 样品预处理与实验方法(Materials and methods)

2.1 样品预处理

以贡湖(G)和五里湖(W)两个沉积物样品为试验原材料,五里湖和贡湖的具体特性如文献(Wang *et al.*,2005)所示,沉积物的理化性质参数见表1。处理方法:用30%的过氧化氢将样品中的有机质含量处理呈较为明显的等级。分别称取200 g沉积物干样放入1000 mL的烧杯中,成比例的加入30%的过氧化氢(土液比为1 g:10 mL),直到样品混合液中不再有气泡为止。将烧杯放在电炉上沸腾5 min,去除多余的过氧化氢,然后将混合液倒入封口袋中冷冻干燥。待样品完全干燥后,研磨过60目筛,采用重铬酸钾-硫酸外加热法测定样品中有机质的含量。此过程反复进行,直到样品中有机质含量达到试验要求,各样品有机质含量见表2。

表1 沉积物的理化性质

Table 1 Physical and chemical characteristics of the sediments

沉积物 样品	OM	CEC /(mmol·g ⁻¹)	TN /(mg·kg ⁻¹)	TP /(mg·kg ⁻¹)	Fe	Ca	Al
贡湖	1.66% ± 0.05%	0.22 ± 0.01	1877 ± 91	814 ± 12	4.92% ± 0.06%	0.97% ± 0.03%	12.38% ± 0.89%
五里湖	0.90% ± 0.03%	0.15 ± 0.01	774 ± 30	423 ± 13	4.79% ± 0.05%	1.02% ± 0.04%	11.18% ± 0.10%

表2 处理后沉积物中有机质及氮磷的含量

Table 2 Content of OM, TN, TP in the treated sediments

样品	OM 含量	去除率	TN/(mg·kg ⁻¹)	TP/(mg·kg ⁻¹)
W1	1.65% ± 0.05%	—	1877 ± 91	814 ± 12
W2	0.80% ± 0.01%	51.6%	1802 ± 78	806 ± 17
W3	0.48% ± 0.01%	71.0%	1702 ± 38	786 ± 21
W4	0.28% ± 0.01%	83.2%	1937 ± 69	883 ± 18
G1	0.90% ± 0.02%	—	774 ± 30	423 ± 13
G2	0.61% ± 0.01%	32.1%	725 ± 24	402 ± 16
G3	0.41% ± 0.01%	54.5%	710 ± 32	394 ± 8
G4	0.21% ± 0.01%	76.5%	793 ± 28	445 ± 18

2.2 实验方法

2.2.1 沉积物氮素释放动力学 称取沉积物干样

0.5000 g 若干份,置于100 mL 聚乙烯离心管中,加入0.02 mg·L⁻¹的KCl溶液50 mL,在25 °C恒温振

荡(200 r·min⁻¹). 每隔一定时间(5、10、30、60、90、120 和 180 min)取出离心管在 5000 r·min⁻¹条件下离心 15 min,上清液过 0.45 μm 滤膜. 分别测定上清液中氨氮(NH₄⁺-N)、硝氮(NO₃⁻-N)、溶解性总氮(DTN)和溶解性有机氮(DON)的含量. 氨氮采用纳氏试剂分光光度计法;硝氮采用氨基磺酸分光光度计法(国家环境保护总局,2002);DTN 采用配备有 TNM 的 TOC 仪测定;DON 采用差减法计算, DON = TON - NH₄⁺-N - NO₃⁻-N. 以上试验在相同条件下作 3 次平行,相对误差低于 5%.

2.2.2 沉积物中不同离子浓度的测定 沉积物中 Cl⁻、HPO₄²⁻ 及 SO₄²⁻ 浓度,采用戴安 DX120 实用型离子色谱仪, TOC 采用 TOC 仪(Shimadzu TOC-5000, 日本)对 2.2.1 节中上清液进行测试.

2.2.3 沉积物中可转化态氮的提取与测定 沉积物中可转化态氮的分析采用戴纪翠等的分级方法(戴纪翠,2007),得到沉积物的 4 种可转化态氮,分别为离子交换态氮(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).

2.2.4 红外光谱分析 沉积物红外光谱分析采用傅立叶变换红外光谱(FTIR),操作步骤如下:分别称取 0.0015 g 处理后样品和吸附平衡后样品,并配以 0.15 g KBr 研磨、压片,进行红外光谱测试. 所用仪器为日本岛津公司生产的 Nicolet 5PC 红外光谱仪,软件为 Omnic 1.2b(许端平等,2005).

3 结果与分析(Results and analysis)

3.1 有机质对沉积物氨氮释放动力学的影响

不同有机质含量沉积物氨氮释放的动力学过程如图 1 所示,各沉积物中氨氮的释放具有相似的变化趋势,先是一个相对快速的释放,而后缓慢释放逐渐达到释放平衡. W1 和 G1 处理在 90 min 左右达到释放平衡,其他 3 个处理基本上在前 60 min 内氨氮的释放达到平衡. 这与前人的研究结果相同(张丽萍等,2003;Morin *et al.*, 1999),去除有机质后沉积物氨氮的释放平衡时间都有了一定程度的提前. 为了定量分析氨氮释放动力学过程,用一级动力学方程描述(Hou *et al.*, 2003):

$$Q_t = Q_{\max} \times (1 - e^{-kt}) \quad (1)$$

式中, Q_t 为 t 时刻的氨氮释放量(干重, mg·kg⁻¹); Q_{\max} 为释放平衡时氨氮的释放量(mg·kg⁻¹); k 为氨氮释放速率常数; t 为释放时间(min). 拟合参数如表 3 所示. 氨氮的释放速率 k 随着有机质去除量的增加呈上升趋势. 氨氮 Q_{\max} 随着有机质的去除量的增加呈急剧上升趋势, W4、W3、W2 样品氨氮的 Q_{\max} 分别是 W1 释放量的 22、16、10 倍; G4、G3、G2 样品氨氮的 Q_{\max} 分别是 G1 释放量的 13、9.5 和 7 倍. 五里湖沉积物去除有机质后,其氨氮释放量增加倍数显著高于贡湖,由于五里湖沉积物中有机质含量高于贡湖沉积物,相同处理水平去除有机质总量高于贡湖,所以对最大释放量的影响也高于贡湖. 可见随着有机质含量的增加氨氮的最大释放量减少,而且有机质的增加幅度和释放量减少的量呈正相关.

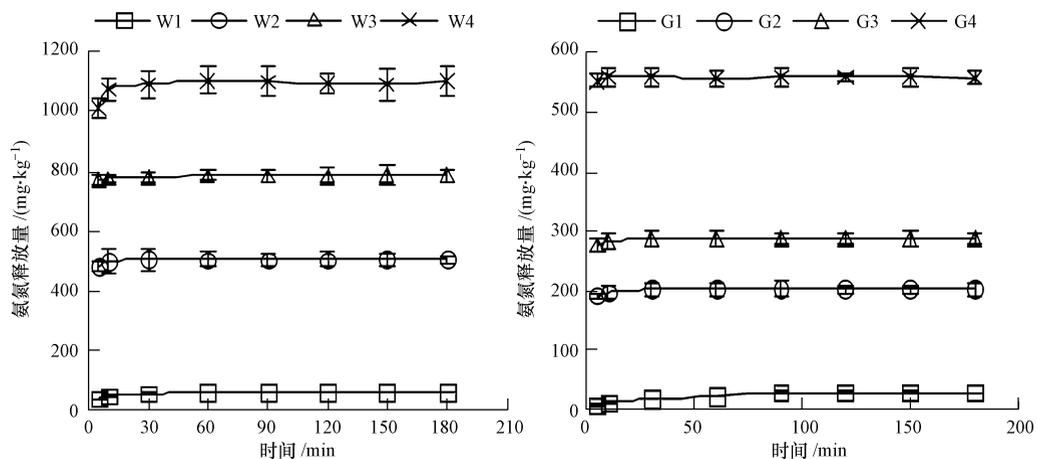


图 1 不同有机质含量沉积物氨氮释放动力学曲线

Fig. 1 Kinetic curves of NH₄⁺-N release on the sediments with different organic matter

表 3 沉积物氨氮释放一级动力学方程拟合参数

Table 3 The parameters of kinetic equation of ammonium release on sediments

参数	五里湖				贡湖			
	W1	W2	W3	W4	G1	G2	G3	G4
Q_{max}	49.80	498.67	781.77	1098.52	28.03	201.79	267.47	360.30
k	0.07	0.08	0.35	0.47	0.03	0.14	0.15	1.79
R^2	0.87	0.79	0.86	0.99	0.99	0.99	0.99	0.98

3.2 有机质对沉积物硝氮和溶解性有机氮释放动力学的影响

沉积物中硝氮的释放动力学特征如图 2 所示,各沉积物中硝氮释放量的总体变化趋势为,随着释放时间的延长先快速释放,而后缓慢释放逐渐达到释放平衡.五里湖各沉积物在 30 min 基本达到平衡;贡湖在 60 min 达到平衡.可见五里湖沉积物的释放平衡时间比贡湖快 1 倍,硝态氮的释放平衡时间受多种因素所影响.为了定量分析硝氮释放动力学过程,用一级动力学方程描述(Hou *et al.*, 2003):

$$Q_t = Q_{max} \times (1 - e^{-kt}) \quad (2)$$

拟合参数如表 4 所示.硝氮的 Q_{max} 随着有机质去除量的增加,先是快速增加,而后降低,这与氨氮释放的趋势不同. W4、W3、W2 样品硝氮的 Q_{max} 分别是 W1 硝氮释放量的 42.0、83.2 和 82.9 倍, G4、G3、G2 样品硝氮的释放量分别是 G1 硝氮释放量的 18.2、26.9 和 24.7 倍.其中 W4 和 G4 处理,硝氮的释放量分别是 W2 和 G2 的 1/2 左右.五里湖各处理硝氮释放量增加倍数高于贡湖.可见随着有机质含量的增加硝氮的释放量呈先升高后快速下降趋势.

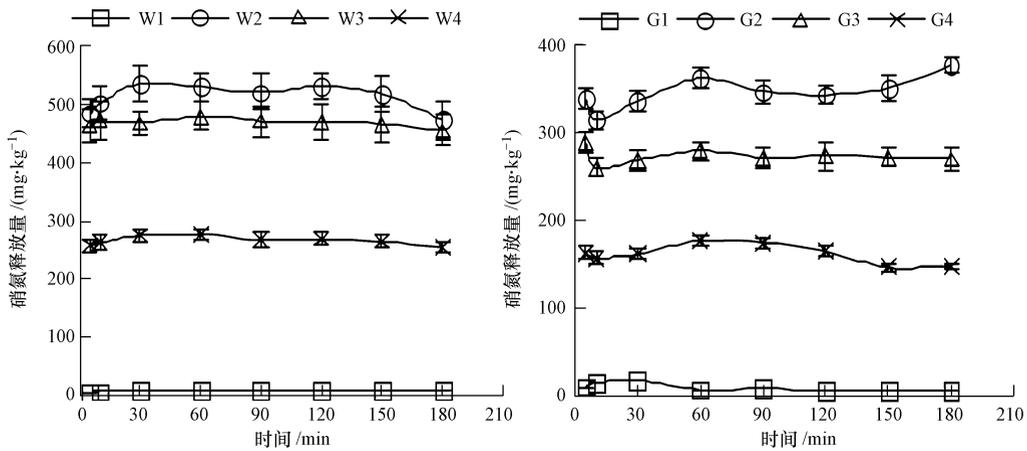


图 2 不同有机质含量沉积物硝氮释放动力学曲线

Fig. 2 Kinetic curves of $NO_3^- -N$ release on the sediments with different organic matter

表 4 沉积物硝氮释放一级动力学方程拟合参数

Table 4 The parameters of kinetic equation of NO_3^- release on sediments

参数	五里湖				贡湖			
	W1	W2	W3	W4	G1	G2	G3	G4
Q_{max}	7.47	618.91	621.86	317.08	13.94	344.07	374.69	253.87
k	0.02	0.04	0.07	0.07	0.01	0.07	0.05	0.01
R^2	0.69	0.75	0.68	0.64	0.67	0.58	0.62	0.58

溶解性有机氮的释放特征如图 3 所示,利用一级动力学方程模拟相关性较低. W1、W2、W3、W4 中 DON 的释放量分别达到 28.5、440.3、403.3 和 390.9 $mg \cdot kg^{-1}$, G1、G2、G3、G4 中 DON 的释放量分

别为 23.1、237.7、288.1 和 40.9 $mg \cdot kg^{-1}$.随着去除沉积物有机质量的增加 DON 的释放量变化趋势与硝氮相同.可见随着有机质含量的增加,沉积物 DON 的释放量呈先上升后快速下降趋势.

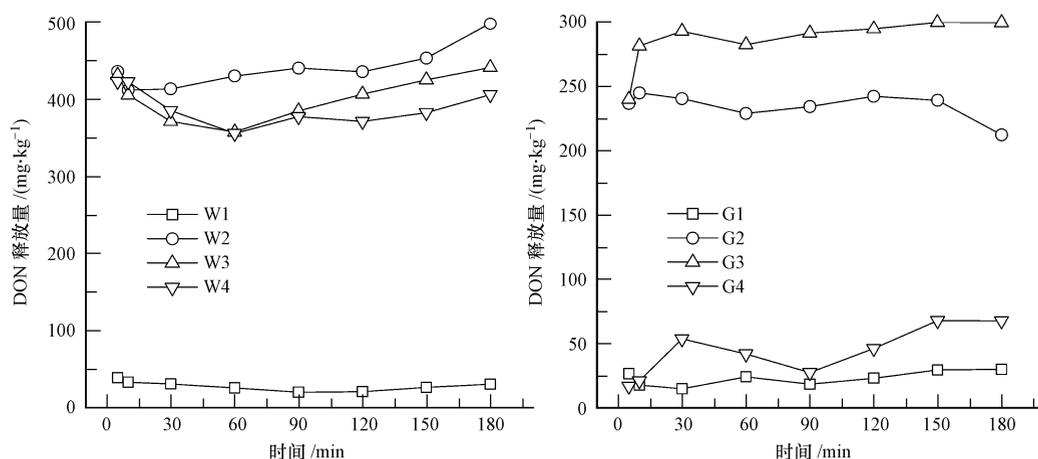


图3 不同有机质含量沉积物溶解性有机氮释放动力学曲线

Fig. 3 Kinetic curves of DON release on the sediments with different organic matter

4 讨论 (Discussion)

4.1 沉积物有机质结构对氮释放的影响

根据梁重山通过比表面积及扫描电镜等手段对过氧化氢处理后样品的性质进行测定,结果表明土壤样品经过过氧化氢溶液处理后,分级样品的比表面积略有增加,有机质含量均以不同比例下降,土壤结构未有大的破坏(梁重山等,2005). 这样能克服因土壤物理结构的变化对吸附试验的不利影响,试验结果能比较真实反映土壤有机质的组成变化对吸附过程的影响. H_2O_2 的氧化处理对样品结构没有大的破坏,仅仅是去除了有机质. 因此,各形态氮释放量的变化主要是由有机质量的去除以及有机质在氧化过程中结构的变化减弱了对氮的吸附能力.

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 因具有样品用量少、分析速度快、不破坏样品等特点,使其成为分子结构鉴定的重要手段之一,目前在生物学、化学和环境科学等研究领域发挥着重要作用. 不同处理沉积物样品的红外光谱图如图4所示,结果显示,两个沉积物4个处理样品在 3630 、 3420 、 2927 、 2851 、 1640 、 1030 、 778 、 696 、 534 、 471cm^{-1} 等波数处有明显吸收峰,具体各波数处的归属见表5. $470 \sim 1030\text{cm}^{-1}$ 波数处吸收峰基本相同,其为伊利石/蒙脱石混层(孟凡德等,2004;王玉等,2003),表明过氧化氢对样品的处理没有改变沉积物的矿物结构. 4个处理样品分别在 3630cm^{-1} 、 3420cm^{-1} 、 1640cm^{-1} 及 1030cm^{-1} 处出现明显的吸收峰,表明这些样品中均含有缔合和非缔合羟基、酰基、酮基或氢键共轭

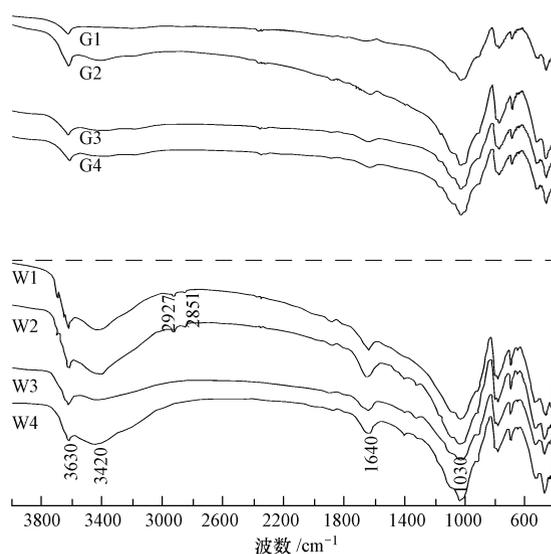


图4 五里湖和贡湖沉积物样品的红外光谱

Fig. 4 The FTIR spectra of the sediments from Wuli and Gonghu Lake

的酮、多糖或多糖类物质及硅酸盐类物质 (D'Angelo *et al.*, 1994). 但是随着有机质去除量的增加,样品在这些波数下的吸收强度或峰面积发生了变化,表明对应峰的基团含量有所变化 (D'Angelo *et al.*, 1994). W1 和 W2 样品在 2927 和 2851cm^{-1} 处出现了吸收峰, W3 和 W4 中则没有. 这主要是在过氧化氢的氧化过程中,并不是先氧化样品胶体表面的有机质,然后再氧化深层有机质,而是选择性的先氧化含极性官能团的有机质(梁重山等,2005). 本样品在 2927cm^{-1} 和 2851cm^{-1} 处的脂肪族中, $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$ 可能是过氧化氢氧化优选的极性官能团,于是随着过氧化氢用量的增加,样品在 2927

cm^{-1} 和 2851 cm^{-1} 处的峰面积逐渐减小,直到消失. 因为沉积物中极性官能团对氮素具有较强的吸附能力,所以随着有机质去除量的增加,极性官能团减少对氮素的吸附能力变弱,氮素的释放量增加,释放平衡时间缩短. 同时, $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$ 等在过氧化氢的氧化作用下可能转化为羟基、酰基或醌基等,于是引起 3420 cm^{-1} 处和 1640 cm^{-1} 处峰面积明显变大,特别在 W3 和 W4 样品在 3420 cm^{-1} 处,其峰面积明显变大. 硝态氮可能以硝基的形式与羟基、酰基或醌基等发生置换及吸附作用,因此随着有机质去除量的增加,硝态氮逐步被极性官能团释放,沉积物硝态氮释放量增加,而随着 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$ 等转化为羟基、酰基或醌基,使沉积物中硝态氮重新被吸附释放量降低.

表 5 红外光谱特征吸收峰的归属 (D'Angelo *et al.*, 1994; 顾志忙等, 2000)

波数/ cm^{-1}	归属
3600 ~ 3700	ν ($-\text{OH}$), 非缔合氢键
3300 ~ 3450	ν ($\text{O}-\text{H}$) 氢键缔合酚羟基或醇羟基; ν ($-\text{NH}$), 氢键缔合
2840 ~ 2950	ν ($-\text{CH}$), 脂肪族和脂环族
1630 ~ 1660	ν ($\text{C}=\text{O}$), 酰基、醌基或氢键共轭的酮
1000 ~ 1100	ν ($\text{C}-\text{O}$), 多糖或多糖类物质; ν ($\text{Si}-\text{O}$), 硅酸盐

沉积物中有机质在被 H_2O_2 氧化的过程中,有机质逐渐被氧化,含量减少,同时,随着有机质含量的减少,有机质组成发生变化,有机质越难被分解氧化. 使不同处理有机质不但含量变化,在组成上也发生相应的变化,从而影响沉积物对氮素的释放. 五里湖和贡湖沉积物,由于其污染程度及来源不同而引起的有机质含量及组分差异,使氮素释放量也有差别. 污染严重的五里湖沉积物随有机质含量下降氮素释放量的增加要比污染相对较轻的贡湖显著的多. 结果可见,五里湖沉积物在经 H_2O_2 处理后,其 4 个处理在光谱显示上存在明显差别. 但是贡湖沉积物 4 个处理的光谱显示却几乎一样,没有明显差别,这可能和沉积物自身的特性有关. 虽然贡湖沉积物中有机质含量比五里湖低,污染水平也没有五里湖高,但在用 H_2O_2 处理时,单位重量的贡湖沉积物消耗的 H_2O_2 却比五里湖要多,且伴有更多的气泡冒出. 同时有机质的去除率也没有五里湖高,其有机质的去除率分别达到原来的 32.1%、54.5% 和 76.5%,而五里湖分别达到原来的 51.6%、71.0%

和 83.2%,这种现象表明两个湖泊沉积物中有机质的腐质化程度不一样. 五里湖沉积物有机质的含量较高,但多为藻类腐烂等所形成的新腐殖质(李文朝,1996),比较容易被 H_2O_2 氧化,贡湖沉积物有机质含量相对较少,但是其来源以湖中生长的维管水生植物为主,演化时间比较久远(袁旭音等,2002; 瞿文川等,1997). 根据笔者的研究,五里湖沉积物中有机质的 87.25% 分布在细颗粒中,贡湖沉积物中有机质仅有 50% 左右分布在细颗粒中,而粒度的分布与湖泊的污染水平有关(王圣瑞等,2004; 李江等,2007). 因此,贡湖沉积物有机质含量低,腐殖化程度轻,不易被氧化;五里湖有机质含量高,腐殖化程度高,易氧化,从而引起五里湖沉积物处理后氮素释放量的变化幅度大于贡湖. 沉积物被 H_2O_2 氧化后有机质组分及腐殖化程度发生变化,也是引起氮素释放量增加的重要因素.

4.2 不同有机质含量沉积物中可转化态氮的形态分布

沉积物中氮素的释放和沉积物中氮素的存赋形态密切相关,可转化态氮 (TTN) 是沉积物氮素中较为活跃的部分,能够积极的参与到氮循环中,是沉积物氮素中“有效”的组分(马红波等,2003; 吕晓霞等,2004a; 2004b),同时,不同形态氮在湖泊氮循环中的作用和意义不同(马红波等,2003; Lü *et al.*, 2002). 利用分级浸取分离法,根据氮与沉积物的结合强度将 TTN 分为 4 种形态,即离子交换态氮 (IEF-N)、弱酸可提取态氮 (WAEF-N)、强碱可提取态氮 (SAEF-N) 与强氧化剂可提取态氮 (SOEF-N). 不同处理各形态氮的变化如图 5 所示, W1 和 G1 样品中 TTN 各形态氮含量的分布顺序为 $\text{SOEF-N} > \text{IEF-N} > \text{SAEF-N} > \text{WAEF-N}$. W2、W3、W4 中 SOEF-N 含量分别为 W1 中 SOEF-N 含量的 9.58%、5.48% 和 4.90%, G2、G3、G4 样品中 SOEF-N 含量分别为 G1 中 SOEF-N 含量的 9.87%、7.68% 和 5.57%. 可见随着有机质含量的下降,沉积物 TTN 中 SOEF-N 的含量急剧降低. W2、W3、W4 中 IEF-N 含量分别为 W1 中 IEF-N 含量的 15.36、18.13 和 17.13 倍, G2、G3、G4 中 IEF-N 含量分别为 G1 中 IEF-N 含量的 11.26、13.13 和 10.49 倍. 可见随着有机质含量的下降,沉积物 TTN 中 IEF-N 含量急剧增加. SAEF-N 和 WAEF-N 含量也有不同程度的升高. 可见在用 H_2O_2 氧化有机质时,有机质中有机态的 SOEF-N 被转化为 IEF-N、SAEF-N 或 WAEF-N. 污染相对严重

的五里湖沉积物中 SOEF-N 和 IEF-N 含量的变化要高于污染较轻的贡湖沉积物,这和笔者研究污染程度轻的贡湖沉积物无论总可转化态氮还是各形态可转化态氮,其相对含量均低于污染程度重的五里湖沉积物的结果相一致(王圣瑞等,2007).研究表明,不同形态 TTN 对沉积物中氮素释放贡献的大小排序为:IEF-N > SOEF-N > WAEF-N > SAEF-N,且各形态 TTN 的释放量占其自身比例的大小顺序为:IEF-N > WAEF-N > SAEF-N > SOEF-N(马红波等,2003).随着沉积物有机质含量的降低 IEF-N 含量呈增加趋势,SOEF-N 逐步向其它形态转化,从而促进了沉积物中氮素的释放量增加.可见,随着沉积物中有机质的减少,促进沉积物中 TTN 向弱吸附态转化,从而增加沉积物中氮素的释放量.

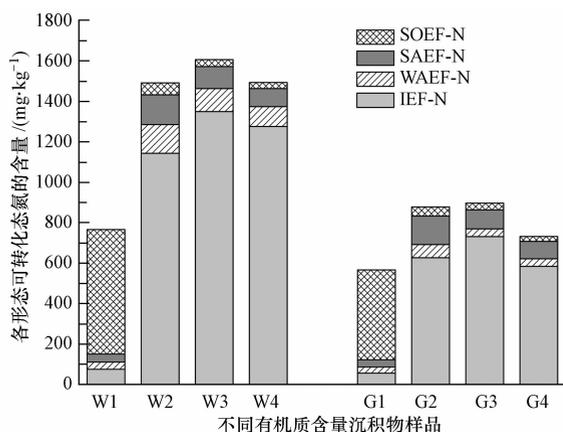


图5 不同有机质含量沉积物中可转化态氮的赋存分布

Fig.5 Distribution of TTN in the sediments with different organic matter

4.3 不同有机质含量沉积物中相关离子的释放特性

不同有机质含量沉积物在释放平衡时沉积物中 TOC 和 Cl^- 、 HPO_4^{2-} 及 SO_4^{2-} 的释放量如表 6 所示.沉积物中 HPO_4^{2-} 和 SO_4^{2-} 的释放量均随着有机质去除量的增加而增加.崔桂芳等研究表明(崔桂芳等,2006),随着有机质含量的增加,土壤中阴离子交换量随之减少.表明有机质被氧化后,沉积物表面原来被有机质覆盖的矿物质也裸露出来,加速了沉积物中矿物质离子释放.另外,SOEF-N 是由可转化有机态氮和硫化物结合态氮组成的(马红波等,2003;吕晓霞等,2004a;2004b),因此 SOEF-N 含量的急剧减小可能引起 SO_4^{2-} 等离子体的释放量增加.氨态氮在沉积物中以正离子形态存在和其它负离子相互偶联,因此随着有机质含量的减少沉积物

HPO_4^{2-} 和 SO_4^{2-} 的释放趋势与氨氮一致.马红波等(马红波等,2003;吕晓霞等,2004,2004)研究表明,沉积物中的氮素和各离子紧密结合.可见沉积物中氨氮不仅受到有机质的影响还间接受到其它离子的影响,当有机质吸附的氨态氮被释放出来后可能立刻被其他离子所夺取,所以很难被有机质的其他集团再次俘获.不同有机质含量沉积物的 TOC 释放量顺序分别为 $\text{W2} > \text{W3} > \text{W4} > \text{W1}$ 和 $\text{G3} > \text{G2} > \text{G4} > \text{G1}$,这和沉积物中 DON 的释放规律相一致.表明沉积物中 DON 的释放和 TOC 的释放趋势一致,这与焦坤等的研究结果相一致(焦坤等,2005).DON 的释放主要受到有机碳的影响,结果表明 DON 释放量随着有机碳含量减少而增加.不同有机质含量沉积物中 Cl^- 释放量的大小顺序分别为 $\text{W2} > \text{W3} > \text{W1} > \text{W4}$ 和 $\text{G3} > \text{G4} > \text{G2} > \text{G1}$,这和 HPO_4^{2-} 和 SO_4^{2-} 释放量随有机质含量减少的变化趋势不同. Cl^- 释放量的增加可能和 SOEF-N 含量的减小以及 IEF-N 含量的增加有关.

表6 不同有机质含量沉积物中 TOC 和相关离子的释放浓度

Table 6 Concentrations of TOC and correlative ions releasing from the sediments with different organic matter

样品	TOC /($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Cl^- /($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	HPO_4^{2-} /($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	SO_4^{2-} /($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
W1	1.068	1.203	nd	0.746
W2	3.186	1.241	0.057	1.824
W3	2.051	1.207	0.084	2.146
W4	1.348	1.171	0.331	2.279
G1	0.923	1.066	nd	0.791
G2	1.843	1.071	0.047	1.427
G3	2.269	1.112	0.089	1.643
G4	1.321	1.086	0.254	1.561

注:nd 表示未检出.

5 结论(Conclusions)

1)不同有机质含量沉积物中各形态氮的释放趋势基本一致,但随着有机质含量的增加,各形态氮素释放平衡时间延长.随着有机质含量的增加,氨氮释放量逐渐降低,硝氮、溶解性有机氮释速率先是快速下降,而后升高.污染严重的五里湖沉积物氮素的释放量变化幅度大于污染较轻的贡湖沉积物.

2)五里湖沉积物随着有机质的去除红外光谱在 3420 cm^{-1} 处,峰面积明显变大,但在 2927 和 2851 cm^{-1} 处峰面积变小至消失.随着沉积物有机质

含量的增加,有机质的极性集团逐渐增加,增强了对氮素的吸附能力;脂肪族集团逐渐减少,减弱了对硝态氮的吸附能力.因此有机物质进入湖泊后会逐步矿化分解释放氮素.

3)随着沉积物有机质含量的增加,沉积物中不同形态可转化态氮的变化不同,SOEF-N 急剧升高,IEF-N 急剧减少,SAEF-N 和 WAEF-N 也有不同程度的降低.随着有机质含量的增加,弱吸附态氮向可转化态转化,抑制了氮素的释放.因此在富营养化湖泊生态修复过程中,通过降低表层沉积物中的有机质含量,促进沉积物中氮素的释放.

4)随着沉积物中有机质含量的增加 HPO_4^{2-} 和 SO_4^{2-} 的释放量降低,TOC 的释放量呈先上升后下降.沉积物中 HPO_4^{2-} 和 SO_4^{2-} 的释放与氨氮的释放趋势一致,TOC 的释放与硝氮和 DON 的释放趋势一致.沉积物中氨氮的释放受其它负离子影响,溶解性有机氮的释放主要受有机碳行为的影响.

参考文献 (References):

- Alongi D M. 1996. The dynamics of benthic nutrient pools and fluxes in tropical mangrove forests[J]. *Journal of Marine Research*, 54: 123-148
- Boatman C D, Murray J W. 1982. Modeling exchangeable NH_4^+ adsorption in marine sediments: Process and controls of adsorption [J]. *Limnology and Oceanography*, 27: 99-110
- 崔桂芳,关连珠,孙琳,等. 2006. 有机质含量对棕壤表面电荷及 NH_4^+ 的吸附解吸特性的影响[J]. *土壤肥料*, 1: 17-20
- Cui G F, Guan L Z, Sun L, et al. 2006. Effect of organic matter on surface charge characteristics and NH_4^+ adsorption-desorption in brown soil [J]. *Soils and Fertilizers*, 1: 17-20 (in Chinese)
- D'Angelo E M, Reddy K R. 1994. Diagenesis of organic matter in a wetland receiving hypereutrophic lake water: II. Role of inorganic electron acceptors in nutrient release[J]. *J Environ Qual*, 23: 937-943
- 戴纪翠,宋金明,李学刚,等. 2007. 胶州湾沉积物中氮的地球化学特征及其环境意义[J]. *第四纪研究*, 27(3): 347-355
- Dai J C, Song J M, Li X G, et al. 2007. Geochemical characteristics of nitrogen and their environmental significance in Jiaozhou bay sediments[J]. *Quaternary Sciences*, 27(3): 347-355 (in Chinese)
- 顾志忙,王晓蓉,顾雪元,等. 2000. 傅立叶变换红外光谱和核磁共振法对土壤中腐殖酸的表征[J]. *分析化学*, 28(3): 314-317
- Gu Z M, Wang X R, Gu X Y, et al. 2000. Characterization of spectra characterization of the reaction and nuclear magnetic resonance of humic acid in black soil [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 28(3): 314-317 (in Chinese)
- Hedges J I, Keil R G. 1995. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis[J]. *Marine Chemistry*, 49: 81-115
- Holmboe N, Kristensen E. 2002. Ammonium adsorption in sediments of a tropical mangrove forest and a temperate Wadden Sea area [J]. *Wetlands Ecology and Management*, 10: 453-460
- 侯立军,刘敏,蒋海燕,等. 2003. 河口潮滩沉积物对氨氮的等温吸附特性[J]. *环境化学*, 22(6): 568-572
- Hou L J, Liu M, Jiang H Y, et al. 2003. Ammonia nitrogen adsorption isotherm of tidal flat surface sediments from the yangtze estuary [J]. *Environmental Chemistry*, 22(6): 568-572 (in Chinese)
- Hou L J, Liu M, Jiang H Y. Ammonium adsorption by tidal flat surface sediments from the Yangtze Estuary [J]. *Environmental Geology*, 45: 72-78
- Raaphorst W V, Malschaert J F P. 1996. Ammonium adsorption in superficial North Sea sediments [J]. *Continental Shelf Research*, 16: 1415-1435
- Ruttenburg K C. 1992. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments [J]. *Limnol Oceanogr*, 37: 1460-1482
- 焦坤,李忠佩. 2005. 土壤溶解有机质的含量动态及转化特征的研究进展[J]. *土壤*, 37(6): 593-601
- Jiao K, Li Z P. 2005. Advances in research on concentration and transformation of dissolved organic matter in soils [J]. *Soils*, 37(6): 593-601 (in Chinese)
- 金相灿,徐南妮,张雨田,等. 1992. 沉积物污染化学[M]. 北京: 中国环境科学出版. 1-26
- Jin X C, Xu N N, Zhang Y T, et al. 1992. Contamination Chymist of Sediment [M]. Beijing: China Environmental Science Press. 1-26 (in Chinese)
- 李江,金相灿,姜霞,等. 2007. 太湖不同营养水平湖区沉积物理化性质和磷的垂向变化[J]. *环境科学研究*, 20(4): 64-69
- Li J, Jin X C, Jiang X, et al. 2007. Vertical change s of physiochemical characteristics and phosphorus concentrations of sediment s from different trophic regions of Taihu lake [J]. *Research of Environmental Sciences*, 20(4): 64-69 (in Chinese)
- 李文朝. 1996. 五里湖富营养化过程中水生生物及生态环境的演变 [J]. *湖泊科学*, 8(增刊): 37-45
- Li W C. 1996. Biological and environmental succession in Wuli bay of taihu lake along with the eutrophication processes [J]. *Journal of Lake Sciences*, 8 (Suppl): 37-45 (in Chinese)
- 梁重山,党志,刘丛强,等. 2005. 土壤有机质对非的吸附-解吸平衡的影响[J]. *高等学校化学学报*, 26(4): 671-676
- Liang C S, Dang Z, Liu C Q, et al. 2005. Effects of soil organic matters on Adsorption-desorption equilibria of phenanthrene [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 26(4): 671-676 (in Chinese)
- Lü X X, Song J M, Yuan H M, et al. 2002. Biogeochemical processes of nitrogen in marine sediments [J]. *Journal of the Graduate School of the Chinese Academy of Sciences*, 19(2): 148-156
- 吕晓霞,宋金明,袁华茂,等. 2004a. 南黄海表层沉积物中氮的潜在生态学功能[J]. *生态学报*, 24(8): 1635-1642
- Lü X Y, Song J M, Yuan H M, et al. 2004a. The potential ecological roles of nitrogen in the surface sediments of the South Yellow Sea [J]. *Acta ecologica sinica*, 24(8): 1635-1642 (in Chinese)
- 吕晓霞,宋金明. 2004b. 南黄海不同粒度表层沉积物中可转化氮与

- 环境因子的关系[J]. 环境化学, 23(3): 314-320
- Lü X X, Song J M. 2004b. The effect of circumstance on the formation and release of transferable nitrogen in different grain size surface sediments of the southern yellow sea [J]. Environmental Chemistry, 23(3): 314-320 (in Chinese)
- 马红波, 宋金明, 吕晓霞, 等. 2003. 渤海沉积物中氮的形态及其在循环中的作用[J]. 地球化学, 32(1): 48-54
- Ma H B, Song J M, Lü X Y, *et al.* 2003. Nitrogen forms and their functions in recycling of the Bohai Sea sediments [J]. Geochimica, 32(1): 48-54 (in Chinese)
- 孟凡德, 姜霞, 金相灿. 2004. 长江中下游湖泊沉积物理化性质的研究[J]. 环境科学研究, 17: 24-29
- Meng F D, Jiang X, Jin X C. 2004. Physical-chemical characteristics of the sediments in lakes from the middle and reaches of the yangtze river [J]. Research of Environmental Sciences, 17: 24-29 (in Chinese)
- 国家环境保护总局主编. 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. 234-256
- Ministry of Environmental Protection the People's Republic of China. 2002. Standard Methods for Water and Wastewater Monitoring and Analysis (4th edition) [M]. Beijing: China Environmental Science Press. 234-256 (in Chinese)
- Morin J, Morse J W. 1999. Ammonium release from resuspended sediments in the Laguna Madre estuary[J]. Marine Chemistry, 65: 97-110
- 瞿文川, 薛滨, 吴艳宏, 等. 1997. 太湖1400年以来古环境演变的湖泊记录[J]. 地质力学学报, 3(4): 53-61
- Qu W C, Xue B, Wu Y H, *et al.* 1997. Record of paleoenvironmental evolution of Taihu lake in the past 14000 years [J]. Journal of Geomechanics, 3(4): 53-61 (in Chinese)
- 袁旭音, 陈骏, 季峻峰. 2002. 太湖现代沉积物的物质组成和形成条件分析[J]. 南京大学学报(自然科学), 38(6): 754-762
- Yuan X Y, Chen J, Ji J F. 2002. Compositions and the formative conditions of sediments in Taihu Lake, Eastern China [J]. Journal of Nanjing University (Natural Sciences), 38(6): 754-762 (in Chinese)
- Tam N F Y, Wong Y S. 1995. Mangrove soils as sinks for wastewater-borne pollutants[J]. Hydrobiologia, 295: 231-241
- 王玉, 张一平, 陈思根. 2003. 中国6种地带性土壤红外光谱特征研究[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2: 57-61
- Wang Y, Zhang Y P, Chen S G. 2003. The characteristics of infrared spectrum of 6 typical zonal soils in China [J]. Journal of Northwest Sci-tech University of Agriculture and Forestry (Natural Science Edition), 2: 57-61 (in Chinese)
- Wang S R, Jin X C, Pang Y, *et al.* 2005. Phosphorus fractions and phosphate sorption characteristics in relation to the sediments compositions of shallow lakes in the middle and lower reaches of Yangtze River region[J]. Journal of Colloid and Interface Science, China. 289: 339-346
- 王圣瑞, 金相灿, 焦立新. 2007. 不同污染程度湖泊沉积物中不同粒径可转化态氮分布[J]. 环境科学研究, 20(3): 52-57
- Wang S R, Jin X C, Jiao L X. 2007. Distribution of transferable nitrogen in different grain size from the different trophic level lake sediments [J]. Research of Environmental Sciences, 20(3): 52-57 (in Chinese)
- 王圣瑞, 赵海超, 周小宁, 等. 2004. 五里湖与贡湖不同粒径沉积物中有机质、总氮和磷形态分布研究[J]. 环境科学研究, 17(增刊): 11-14
- Wang S R, Zhao H C, Zhou X N, *et al.* 2004. Study on the organic matter, Total nitrogen and phosphorus form distribution of different particle size fractions in the sediments from Wuli lake and Gonghu lake [J]. Research of Environmental Sciences, 17 (Suppl): 11-14 (in Chinese)
- 许端平, 陈洪, 曹云者, 等. 2005. 多环芳烃菲在不同土壤及其组分中的吸附特征研究[J]. 农业环境科学学报, 24(4): 625-629
- Xu D P, Chen H, Cao Y Z, *et al.* 2005. Adsorption characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbon phenanthrene on typical soils and their components [J]. Journal of Agro-environment Science, 24(4): 625-629 (in Chinese)
- 张丽萍, 袁文权, 张锡辉. 2003. 底泥污染物释放动力学研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 4(2): 22-26
- Zhang L P, Yuan W Q, Zhang X H. 2003. Kinetics of pollutants release from sediments [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 4(2): 22-26 (in Chinese)