

Occurrence Characteristics of Different Forms of Nitrogen in Sediments in the Dongting Lake Typical Canal

Qingyuan Fan^{1,2}, Hong Wang^{1,2}, Chunyan Du^{1,2*}, Zhan Qian³, Yingbing Hu^{1,2},
Yuxin Yang^{1,2}, Yajie Li^{1,2}, Guanlong Yu^{1,2}

¹School of Hydraulic Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha Hunan

²Key Laboratory of Water-Sediment Sciences and Water Disaster Prevention of Hunan Province, Changsha Hunan

³Hunan Province Hydro & Power Design Institute, Changsha Hunan

Email: *dcyhb220@126.com

Received: Apr. 23rd, 2018; accepted: May 9th, 2018; published: May 16th, 2018

Abstract

With the influence of human activities, eutrophication has appeared in some areas of Dongting Lake. In order to study the eutrophication factors, the occurrence characteristics of different forms of Nitrogen in the typical canal of Dongting Lake were explored by sequential extraction method. The results show that the TN concentrations of surface sediments ranged from 586.82 to 1438.35 mg·kg⁻¹, and the concentrations of nitrogen speciation follow the order of the acid hydrolysable nitrogen (HN) > the residual nitrogen (RN) > the exchangeable nitrogen (EN) > the free nitrogen (FN), and their proportions to the total extractable N are 69.27%, 16.72%, 13.32%, 0.69%. As the most efficient contributor to the mineral N, HN occupies the highest proportion so that the potential contribution of nitrogen in the sediments to overlying water is greater. This study provides an important basis for the eutrophication treatment in the Dongting Lake area.

Keywords

Dongting Lake, Sediment, Nitrogen Forms, Eutrophication

洞庭湖典型垸内沟渠沉积物不同形态氮的赋存特征

范庆元^{1,2}, 王泓^{1,2}, 杜春艳^{1,2*}, 钱湛³, 胡颖冰^{1,2}, 杨毓鑫^{1,2}, 李亚杰^{1,2}, 余关龙^{1,2}

¹长沙理工大学水利工程学院, 湖南 长沙

作者简介: 杜春艳, 1983 年 10 月, 湖北荆州人, 讲师, 从事水环境污染治理和水生态修复研究。

*通讯作者。

文章引用: 范庆元, 王泓, 杜春艳, 钱湛, 胡颖冰, 杨毓鑫, 李亚杰, 余关龙. 洞庭湖典型垸内沟渠沉积物不同形态氮的赋存特征[J]. 水资源研究, 2018, 7(3): 271-278. DOI: 10.12677/jwrr.2018.73030

²水沙科学与水灾害防治湖南省重点实验室, 湖南 长沙

³湖南省水利水电勘测设计研究总院, 湖南 长沙

Email: *dcyhb220@126.com

收稿日期: 2018年4月23日; 录用日期: 2018年5月9日; 发布日期: 2018年5月16日

摘要

随着人类活动影响的加剧, 洞庭湖局部区域已经出现轻中度富营养化, 为了探究影响洞庭湖富营养化的因素, 采用连续分级提取法针对洞庭湖垸内沟渠开展沉积物不同形态氮的赋存特征研究。结果表明研究区域沉积物总氮(TN)含量在586.82~1438.35 mg·kg⁻¹之间, 各形态氮的含量大小依次为: 酸解态氮(HN) > 残渣态氮(RN) > 可交换态氮(EN) > 游离态氮(FN), 分别占沉积物总氮的69.27%、16.72%、13.32%、0.69%。可矿化程度较高的HN占比最高, 总可矿化有机氮平均277.15mg/kg, 沉积物向上覆水中释放氮的能力较高, 存在加剧洞庭湖区水体富营养化程度的风险, 本研究可为洞庭湖沟渠水体富营养化控制和治理提供一定的理论依据。

关键词

洞庭湖, 沉积物, 氮形态, 富营养化

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着经济的迅猛发展和人类活动影响的加剧, 近年来, 洞庭湖区局部出现了轻中度富营养化[1], 作为我国第二大淡水湖及长江中下游通航能力最大的通江湖泊, 开展影响洞庭湖富营养化因素的研究已经迫在眉睫。氮是水生植物和水生生态系统的一种关键生源要素, 水体沉积物既是水环境中氮素的汇集地, 又是向上覆水释放氮素的“源”, 水体中过量氮会使藻类大量繁殖, 导致水体富营养化。沉积物中氮素具有不同的赋存形态, 不同形态氮在生态系统中氮的化学循环中发挥着各自的作用, 同时对水生生物的生长、竞争具有不同的影响[2]。

沉积物中氮的赋存形态研究始于20世纪60~70年代, Kemp [3]等研究了安大略湖沉积物中氮的形态及分布, 发现其表层沉积物中90%是有机氮, 其中28%~46%为氨基酸态氮, 4%~7%为己糖氨态氮, 21%~31%为不可水解形式的氮。近年来, 国内学者也不再只针对总氮、无机氮、氮的矿化作用、硝化反硝化作用等开展研究, 而开始注重氮的形态分析[4], 马红波等[2]利用分级浸取分离法将自然粒度下渤海表层沉积物中的氮分为可转化态氮和非转化态氮, 并将可转化态氮区分为四种形态: 离子交换态氮(IEF-N)、碳酸盐结合态氮(CF-N)、铁锰氧化态氮(IMOF-N)及有机态和硫化物结合态氮(OSF-N); 王书航等[5]利用连续分级提取法研究了巢湖沉积物不同形态氮的赋存特征, 指出不同季节对有效氮起主要作用的氮形态不同, 春季为酸解氨基酸态氮(AAN), 夏季秋季为可交换态氮(EN), 冬季为游离态氮(FN)。

本研究利用连续分级提取法, 对洞庭湖区的典型垸(南汉垸)内沟渠沉积物不同形态氮的赋存特征进行了探究, 进一步探讨垸内沟渠沉积物氮的循环机理, 为洞庭湖区富营养化的防治提供理论依据。

2. 研究方法

2.1. 样品采集

采用活塞式柱状沉积物采样器(XDB0204 ϕ 6 cm), 2017年11月分别在南县南汉垸6个点位N1-N6(东耳电排渠、莲子港电排渠、永兴排渠、肖家湾电排渠、连宿湖排渠、外河)采集表层1~3 cm处泥样, 同一采样点采集5个平行样品现场混匀, 样品于保温箱中4℃低温保存, 24小时内带回实验室分析, 采样点用竹竿标记, GPS定位导航。

2.2. 分析方法

参照相关研究, 采用通用分级提取方法[6][7], 根据各形态氮与沉积物结合的牢固程度, 将氮形态分为游离态氮(FN)即动态释放的氮形态, 是水-沉积物界面交换的主要形态; 可交换态氮(EN)即结合能力较弱和易被释放的氮形态, 是沉积物营养盐较活跃的一部分; 酸解态氮(HN)在矿化作用下可被转化而释放的氮形态, 主要以有机氮形态存在; 残渣态氮(RN)最不容易释放的氮形态, 也称不可转化态氮。对沉积物各形态氮及其组分分析方法参照《沉积物质量评估手册》[8]及《水和废水检测分析方法, 第四版》[9]。

2.3. 数据处理

游离态氮含量计算公式[8]:

$$Q = c \frac{\Psi}{1 - \Psi}$$

式中: Q 为沉积物中各游离态氮的含量, mg/kg; c 为间隙水中各形态氮的含量, mg/L; Ψ 为含水率。所有样品分析均做3次平行测试, 并取平均值(3次结果误差 < 5%), 实验数据采用 Excel2010、Origin8.5 以及 SPSS16.0 进行统计分析。

3. 结果与讨论

3.1. 沉积物不同形态氮空间分布

从空间分布来看, 研究区域沉积物总氮含量在 586.82~1438.35 mg/kg 之间, 平均含量 979.81 mg/kg, N6 点位处含量最低, 主要原因是 N6 为外河, 受人为污染较轻且河流自净能力较强。N1 点位处含量最高, 主要是由于 N1 处沟渠周围鱼塘较多, 鱼塘内含有的碳氢化合物、含氮有机污染物排入水体, 严重超过沟渠自净能力, 最后水中含氮营养盐随水体悬浮颗粒物沉降, 导致表层沉积物含氮量升高。不同形态氮的含量见图 1, 从图可以看出各形态氮的含量大小依次为: $HN > RN > EN > FN$, 分别占沉积物总氮的 69.27%、16.72%、13.32%、0.69%。

3.2. 沉积物中各形态氮组成

3.2.1. 游离态氮(FN)

上覆水中悬浮颗粒物携带大量含氮营养盐沉降到水底, 导致沉积物间隙水中的 TN 高于上覆水中 TN 浓度。本研究利用底泥含水率将沉积物间隙水中氮浓度(mg/L)转化成沉积物中氮含量(mg/kg) [8], 即游离态氮(FN), 以便更容易比较沉积物中不同氮形态的含量高低及对氮循环贡献大小。FN 由游离态氨氮(NH_4^+-N)、游离态有机氮(DON-N)、游离态硝氮($NO_3^- -N$)组成, 由图 2 可以看出, NH_4^+-N 占 FN 的 55.65%~77.35%, 平均占比为 66.89%, 为最高, 其次为 DON-N, 占比 17.47%~38.22%, 平均为 23.22%, 最少为 $NO_3^- -N$, 平均占比仅为 7.90%。FN 在 N2 点位处最高, 主要因为 N2 为乡镇区, 生活污染较严重。

3.2.2. 可交换态氮(EN)

沉积物可交换态氮(EN)是沉积物-水界面交换最频繁的部分, EN 通过物理化学作用及环境扰动不断与间隙

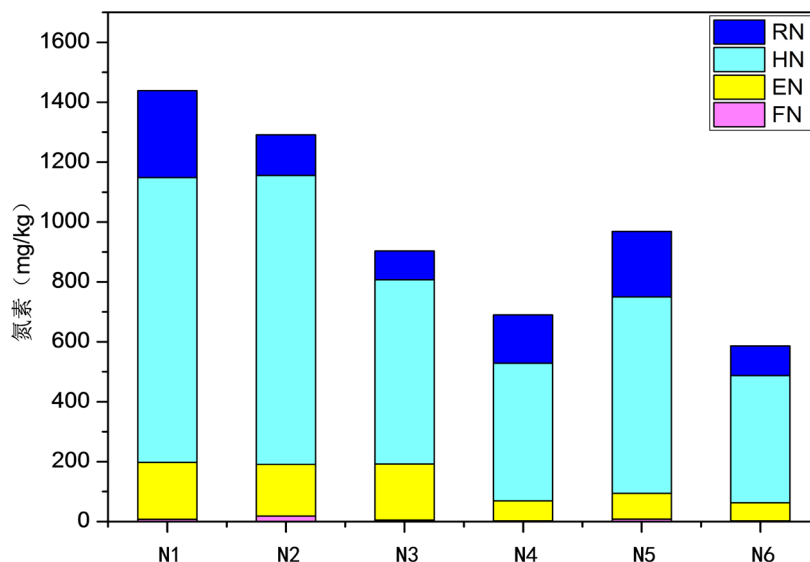


Figure 1. Distribution of different forms of nitrogen in sediments

图 1. 沉积物不同形态氮分布

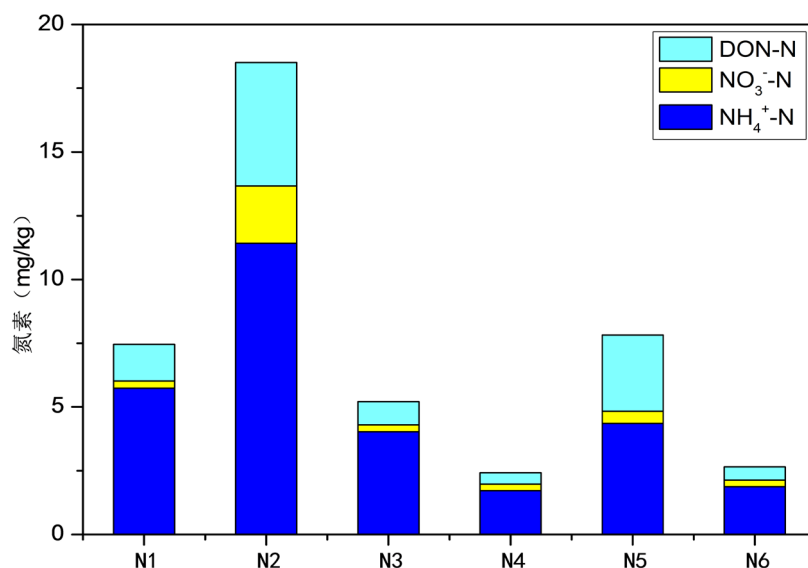


Figure 2. FN contents in sediment

图 2. 沉积物中 FN 含量

水保持动态平衡[10],主要包括 NH_4^+ -N、 NO_3^- -N、SON(可交换态有机氮)。从图 3 可以看出 EN 的主要成分是 NH_4^+ -N, 平均含量 97.52 mg/kg, 占 EN 的 73.69%, 其次是 SON, 平均含量 31.81 mg/kg, 占 EN 的 22.03%, 含量最少的是 NO_3^- -N, 仅占 EN 的 4.27%。EN 的分布, 在养殖区 N1 处最高、其次是 N3 点位处, 可能原因是 N3 点位为农田灌溉区, 流失的化肥中含有较多的 NH_4^+ -N, 沉降到沟渠底部, 导致沉积物中可交换态氮升高。

3.2.3. 酸解态氮(HN)

酸解态氮包括酸解氨态氮(AN)、酸解氨基酸态氮(AAN)、酸解氨基糖态氮(ASN)及不能被酸解的酸解未鉴定态氮(HUN)。研究认为可矿化态氮与酸解态氮呈成正相关, 与 AN 和 AAN 成显著正相关, 其中 AAN 是可矿化态氮的稳定和最有效的贡献者[11], 由图 4 可以看出, 有机污染严重的养殖区 N1 和生活污染区 N2 点位处 HN

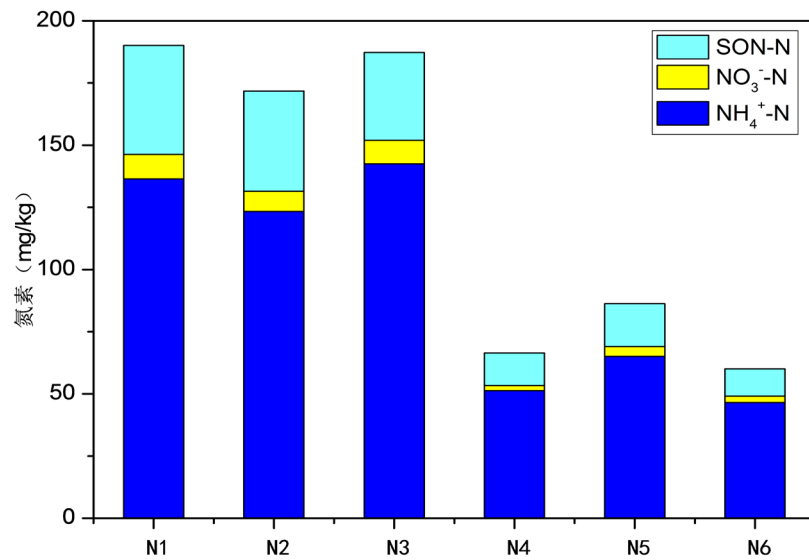


Figure 3. EN contents in sediment

图 3. 沉积物中 EN 含量

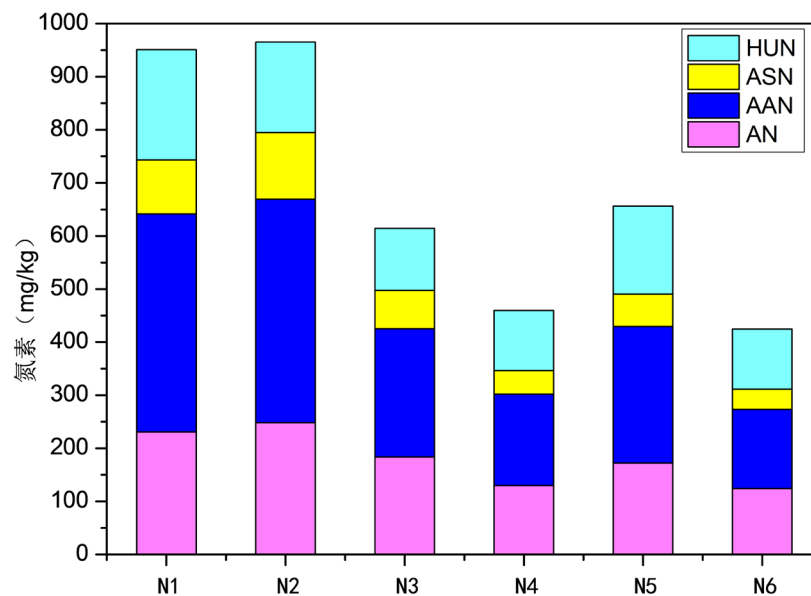


Figure 4. HN contents in sediment

图 4. 沉积物中 HN 含量

含量最高，对上覆水释放氮风险最大，N6 外河处含量最低。HN 的主要成分是 AAN，平均占 HN 的 39.65%，AAN 是可交换态氮的重要来源之一，作为可鉴别的含氮有机化合物之一，大部分存在于有机物质中的蛋白质和多肽中[12][13]，其次为 AN 占 HN 的 27.28%，HUN 占 HN 的 22.51%，最后是 ASN 占 HN 的 10.56%。

3.2.4. 残渣态氮(RN)

采用半微量凯氏定氮法检测剩余土壤残渣样品中的含氮量，即 RN，沉积物中 RN 占 TN 的 10.54%~23.37%，平均占比为 17.38% (见图 5)。RN 主要来源于缩合程度较高的腐殖质结构成分中，主要以杂环态存在，或者与杂环和芳香环键结合在一起[14]。

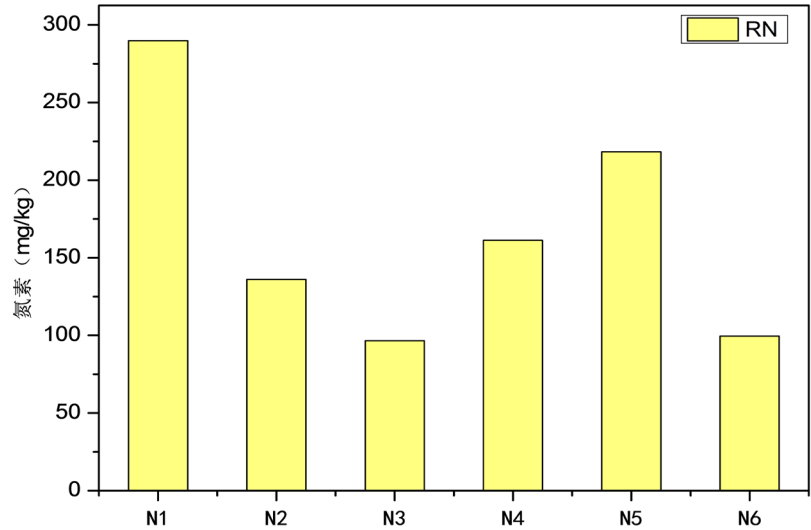


Figure 5. RN contents in sediment

图 5. 沉积物中 RN 含量

Table 1. Correlations between different forms of nitrogen

表 1. 不同形态氮之间的相关性

	FN	EN	HN	RN	TN
FN	1				
EN	0.439	1			
HN	0.812*	0.787	1		
RN	0.085	0.331	0.528	1	
TN	0.707	0.821*	0.985**	0.638	1

*表示显著相关 $p < 0.05$; **表示极显著相关 $p < 0.01$; 全部采用双尾检验, $N = 6$ 。

3.3. 沉积物各形态氮的相关性分析

洞庭湖垸内沟渠承担着农田灌溉和防洪排涝的重要作用，也是垸内水资源和水环境的重要载体。沉积物中各形态的氮在氮的自然循环中均发挥着不可替代的作用，为了讨论沉积物各形态氮之间是否存在必然联系，本研究对沉积物中各形态氮的相关性进行了统计分析，结果见表 1。

从表 1 可以看出，FN 与其他形态氮成正相关，与 HN 显著相关，FN 含量除与上覆水浓度有关外，主要受 HN 矿化后产生的 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 在 FN、EN 之间的分配控制。EN 与沉积物 TN 显著相关，EN 的主要成分是 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ ，除受 HN 控制外，还受沉积物中其他氮形态中 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 含量影响。HN 是研究区域沉积物总氮的主要成分，与沉积物 TN 呈极显著相关。RN 含量与其他形态氮无明显相关性。

研究区域沉积物中 HN 与 TN 呈极显著相关，HN 为 TN 的主要组成，HN 中主要组成为 AAN，AAN 主要由有机物中的蛋白质和多肽组成。可矿化有机物在微生物的作用下经过氨基化作用分解为有机态氨基化合物，再经氨化作用转化成氨和其他简单中间产物，释放出的氨与酸根离子形成铵盐在 FN 和 EN 之间分配，FN 中的 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 又经扩散作用进入上覆水中。AAN 作为缓慢矿化有机氮，是可矿化氮的稳定和最有效贡献者[11]，其含量的高低将直接影响到沉积物向上覆水体中释放氮的能力。研究区域沉积物中 HN 平均含量 678.51 mg/kg，在 TN 中占比达 69.27%，AAN 平均含量 275.29 mg/kg，在 HN 中占比 40%，占 TN 的 27.71%，FN 中 DON 占比 23.22%，占 TN 的 0.16%，DON 作为快速矿化有机氮，也是可矿化氮的有效贡献者[11]，因此沉积物总可矿

化有机氮在 TN 中占比 27.87%，达 277.15 mg/kg，所以洞庭湖垸内沟渠沉积物向上覆水中释放氮的能力较高，存在加剧洞庭湖水体富营养化程度的风险。

4. 结论

1) 洞庭湖垸内沟渠沉积物不同形态氮的含量大小依次为 $\text{HN} > \text{RN} > \text{EN} > \text{FN}$ ，占沉积物总氮(TN)的比例分别 69.27%、16.72%、13.32%、0.69%。

2) FN 与 HN 显著相关，FN 受 HN 控制，主要来自 HN 矿化作用产生的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 在 FN、EN 之间的分配；EN 与 TN 呈显著相关，EN 除来源 HN 矿化作用外，还受沉积物其他形态的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 影响；HN 是沉积物总氮的主要成分，与沉积物 TN 成极显著相关。

3) 沉积物中主要组分为可矿化程度较高的 HN，HN 主要组分 AAN 为可矿化氮的稳定和最有效贡献者，在 TN 中 AAN 占比 27.72%，TN 中总可矿化有机氮占比 27.87%，达 277.15 mg/kg，总体而言，洞庭湖垸内沟渠沉积物中氮的污染较严重，沉积物向上覆水体释放氮的能力较高，存在加剧洞庭湖水体富营养化的风险。

基金项目

长沙理工大学 2017 年度研究生创新项目(No.CX2017SS11); 长沙理工大学 2017 年度大学生创新实验计划项目(No.127); 湖南省水利科技项目(湘水科计[2016]194-12); 湖南省水利科技项目(湘水科计[2017]230-22)。

参考文献 (References)

- [1] 中国环境状况公报[R]. 北京: 环境保护部, 2007-2010.
China environmental status bulletin. Beijing: Ministry of Environmental Protection, 2007-2010. (in Chinese)
- [2] 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): 48-54.
MA Hongbo, SONG Jinming, LV Xiaoxia, et al. Nitrogen forms and their functions in recycling of the Bohai Sea sediments. Geochimica, 2003, 32(1): 48-54. (in Chinese)
- [3] KEMP, A. L. W., MUDROCHOVA, A. Distribution and forms of nitrogen in a lake Ontario sediment core. Limnology and Oceanography, 1972, 17(6): 855-867.
- [4] 刘波, 周锋, 王国祥, 等. 沉积物氮形态与测定方法研究进展[J]. 生态学报, 2011(22): 6947-6958.
LIU Bo, ZHOU Feng, WANG Guoxiang, et al. Research progress on forms of nitrogen and determination in the sediments. Acta Ecologica Sinica, 2011, 31(22): 6947-6958. (in Chinese)
- [5] 王书航, 姜霞, 钟立香, 等. 巢湖沉积物不同形态氮季节性赋存特征[J]. 环境科学, 2010(4): 946-953.
WANG Shuhang, JIANG Xia, ZHONG Lixiang, et al. Seasonal occurrence characteristics of different forms of nitrogen in the sediments of Chaohu Lake. Environmental Science, 2010, 31(4): 946-953. (in Chinese)
- [6] 钟立香, 王书航, 姜霞, 等. 连续分级提取法研究春季巢湖沉积物中不同结合态氮的赋存特征[J]. 农业环境科学学报, 2009(10): 2132-2137.
ZHONG Lixiang, WANG Shuhang, JIANG Xia, et al. Speciation characteristics of different combined nitrogen in the spring sediments of chaohu lake by sequential extraction methods. Journal of Agro-Environment Science, 2009(10): 2132-2137. (in Chinese)
- [7] 王雯雯, 王书航, 姜霞, 等. 洞庭湖沉积物不同形态氮赋存特征及其释放风险[J]. 环境科学研究, 2013(6): 598-605.
WANG Wenwen, WANG Shuhang, JIANG Xia, et al. Occurrence characteristics and release risk of nitrogen fractions in sediments of Dongting Lake. Research of Environmental Sciences, 2013, 26(6): 598-605. (in Chinese)
- [8] 姜霞, 王书航, 等. 沉积物质量调查评估手册[M]. 北京: 科学出版社, 2012.
JIANG Xia, WANG Shuhang, et al. Sediment quality survey manual. Beijing: Science Press, 2012. (in Chinese)
- [9] 水和废水监测分析方法(第四版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
Water and Wastewater Monitoring and Analysis Methods (4th Edition). Beijing: China Environmental Science Press Pub, 2002. (in Chinese)
- [10] 赵丽, 王书航, 姜霞, 等. 蠡湖表层沉积物氮矿化过程及其赋存形态变化[J]. 环境科学, 2016(12): 4626-4632.
ZHAO Li, WANG Shuhang, JIANG Xia, et al. Variation of nitrogen forms in sediments of Lihu Lake during mineralization. Environmental Sciences, 2016(12): 4626-4632. (in Chinese)

- [11] 王雯雯, 王书航, 姜霞, 等. 蠡湖沉积物不同形态氮赋存特征及其释放潜力[J]. 中国环境科学, 2017(1): 292-301.
WANG Wenwen, WANG Shuhang, JIANG Xia, et al. Occurrence characteristics and release potential of nitrogen fractions in sediment of Lihu Lake. China Environmental Science, 2017(1): 292-301. (in Chinese)
- [12] GRIFFITH, S. M., SOWDEN, F. J. and SCHNITZER, M. The alkaline hydrolysis of acid-resistant soil and humic acid residues. Soil Biology and Biochemistry, 1976, 8(6): 529-531.
- [13] SOWDEN, F. J., CHEN, Y. and SCHNITZER, M. The nitrogen distribution in soils formed under widely differing climatic conditions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1977, 41(10): 1524-1526.
- [14] SCHULTEN, H. R., SCHNITZER, M. Chemical model structures for soil organic matter and soils. Soil Science, 1997, 162: 115-130.