

城市重污染河道上覆水氮营养盐浓度及 DO 水平对底质氮释放的影响

蒋小欣^{1,4}, 阮晓红^{2,3*}, 邢雅囡³, 赵振华^{2,3}

(1. 河海大学交通与海洋工程学院, 南京 210098; 2. 河海大学水文水资源与水利工程科学国家重点实验室, 南京 210098; 3. 河海大学环境科学与工程学院, 南京 210098; 4. 苏州市水务局, 苏州 215011)

摘要:利用模拟试验方法, 研究和探讨了苏州市古城区重污染河道上覆水的氮营养盐浓度及 DO 水平对河道底泥内源氮释放的影响. 结果表明: ① 上覆水体的氮营养盐水平可对底泥中氮营养盐的释放程度(即释放速率和释放量)产生影响, 氮营养盐含量低的上覆水体有利于底泥中氮特别是氨氮的释放(外城河与苗家河 2 种处理的累积释放量差值可达 6 mg/kg), 相反, 则不利于氨氮的释放. 故当氮营养盐含量较低的外城河水进入古城区河道时, 有可能引起内城河道中底泥氨氮的大量释放, 这种情况在调水过程中更为明显; ② 溶解氧是控制底泥氮释放规律的重要因素, 其对氨氮和硝态氮释放的影响呈非线性, 厌氧条件能加速底泥氨氮的释放, 好氧则对其释放产生抑制, 故保持河道水体中适当的溶解氧可有效抑制底泥中氨氮等释放造成的污染.

关键词:底泥; 氮释放; 溶氧水平; 营养水平; 上覆水

中图分类号: X522; X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)01-0087-05

Effects of Nutrient Concentration and DO Status of Heavily Polluted Urban Stream Water on Nitrogen Release from Sediment

JIANG Xiao-xin^{1,4}, RUAN Xiao-hong^{2,3}, XING Ya-nan³, ZHAO Zhen-hua^{2,3}

(1. College of Traffic and Ocean Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. State Key Laboratory of Hydrology-Water Resources and Hydraulic Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China; 3. College of Environmental Science and Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China; 4. Water Conservancy Bureau of Suzhou, Suzhou 215011, China)

Abstract: The release of nitrogen compounds from river sediment with different nutrient levels and dissolved oxygen (DO) statuses of overlying water that sampled from the Suzhou City were studied by simulative method. The results indicate that: ① The nutrient status of overlying water may affect the release degree (release velocity and amount) of nutrient in sediment. The release of nitrogen compounds from sediment becomes easier with the decreasing of nutrient concentration in overlying water (the difference between the accumulated release amounts of sediment from outer moat and Miaojia River reached 6 mg/kg), while it becomes difficult when nutrient concentration is increasing. Therefore, when the water from the outer moat with low nutrient concentration flowing into the inner channels, it can induce the rapid release of nutrients from sediment. This situation is more significant during water diversion process. ② DO is an important factor that affected the release rules of nitrogen compounds from sediment. The effects of DO on the release of ammonium and nitrate show non-linear characteristics. The release amount of ammonium was increased under anaerobic condition and decreased under aerobic condition. Therefore, maintaining appropriate DO level of overlying water may effectively control the release of the organic matter and nitrogen compounds, such as ammonium.

Key words: sediment; nitrogen release; DO level; nutrient level; overlying water

随着城市化进程的加速和社会经济发展, 大量生活污水和工业废水排入城市河道, 导致河道水体富营养化、甚至黑臭. 底泥作为城市河道的内源污染, 是水体黑臭的主要原因, 也是城市河道的二次污染源. 在污染源控制达到一定程度后, 底泥的处置将成为影响水质变化的突出问题. 有研究表明, 厌氧条件是促使底泥释放氮磷的主要原因^[1-6]. 因此改善水体的溶氧条件, 对于修复城市河道受污染水体、改善水质具有重要意义.

苏州市处于南方河网地区, 由于受潮汐影响, 受污染水体随潮涨潮落, 在城市河道内作往复运动, 加

速了污染物在底泥中的积累, 造成黑臭底泥淤积, 部分河流底泥中的有机质含量超过 10%. 由于平均每几年河道疏浚 1 次, 所以 20 cm 内的底泥都是近年来沉积的. 但单纯的清淤还不能解决内源污染问题^[7,8]. 本试验通过对不同营养盐浓度及溶解氧水平下, 底泥中氮化合物释放规律的系统研究, 以期对类似城市河道重污染水体的修复提供技术参考.

收稿日期: 2006-01-18; 修订日期: 2006-04-17
基金项目: 国家“十五”重大科技专项基金项目(2003AA601070)
作者简介: 蒋小欣(1963~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为水环境污染治理及规划.

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 沉积物和水样

2005-03-31 使用底泥采样器采集苏州市古城区竹辉河底泥表层样品. 将获得的底泥样品密封、遮光并立即运回试验室. 运回的样品分为 2 部分: 一部分在室温下阴干, 除去碎石杂物, 磨碎过筛, 装入自封袋中, 用于底泥理化性质测定, 结果见表 1. 另一部分装柱进行培养试验.

同时分别采集内城河水(苗家河), 外城河水, 内城 + 外城河水(根据实际状况取竹辉河水), 装入塑料桶内运回. 水样经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 玻璃纤维滤膜过滤后测定其基本理化性质, 结果见表 1. 除加入到模拟反应柱中的水样外, 剩余水样低温(4°C)保存备用.

表 1 供试底泥和水样基本理化性质

监测项目	水样/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$			底泥 $/\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
	苗家河水	竹辉河水	外城河水	
TN	7.917	8.351	6.218	3.818
NH_4^+-N	6.582	6.743	4.218	0.277
NO_3^--N	1.360	1.500	1.500	0.001 2
pH	7.34	7.32	7.38	
TOC				60.843
含水率				72.37%

1.1.2 室内试验装置

采用直径 $d = 10\text{ cm}$, $h = 50\text{ cm}$ 的圆柱状容器. 在容器中加入 12 cm 的新鲜沉积物, 并以虹吸法小心加入 $2\text{ }800\text{ mL}$ 经过滤的水样(约 36 cm), 泥水体积比为 1:3(见图 1).

1.1.3 试验控制条件

(1)不同营养水平上覆水体 分别以苗家河水、

竹辉河水、外城河水为上覆水体, 在室温下避光培养, 每种上覆水设 3 个重复, 并各以 3 个只加河水不加泥的空白样作为对照, 以消除河水自身变化影响.

(2)DO 水平(mg/L)控制 以竹辉河水和外城河水为上覆水体, 分别在高溶解氧($9.0 < \text{DO} < 10.0$)、厌氧($0.0 < \text{DO} < 0.5$)、低溶解氧(自然)状态($1.0 < \text{DO} < 3.0$)下进行静态培养, 每种状态下设 3 个重复. 好氧状态以曝气机连续 24 h 充气, 使溶氧保持在 $9.0 \sim 10.0\text{ mg/L}$ 之间; 缺氧状态将容器密封, 溶解氧控制在 0.5 mg/L 以下; 低溶解氧状态将容器敞口, 并在通气状况较好的地方遮光培养.

1.2 试验方法

(1)取样频次 将装柱培养水样先稳定 3 d , 第 $4 \sim 10\text{ d}$, 每天取样; 第 $11 \sim 22\text{ d}$, 每 3 d 取 1 次样; 第 23 d 后, 每 5 d 取 1 次样直至稳定.

(2)指标分析 从取样口取 100 mL 上覆水, 经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 玻璃纤维滤膜过滤, 测定其可溶性氨氮(NH_4^+-N)、硝态氮(NO_3^--N)、DO 等. 取样后, 向培养容器中补入 100 mL 备用水样.

(3)分析方法 水样测定方法参照文献[9], NH_4^+-N 采用纳氏试剂比色法测定, 硝态氮采用酚二磺酸分光光度法测定, DO 采用 HACH 荧光溶氧测定仪测定.

1.3 数据处理

底泥氮化合物的累积释放量计算公式如下:

$$R = V(c_n - c_0) + \sum_{i=1}^n V_i c_i$$

式中, R 为底泥氮化合物的累积释放量(mg); V 为反应装置中剩余水样的体积(L); c_0 为初始营养物的浓度(mg/L); V_i 为每次采样量(L); c_n 、 c_i 为第 n 次、 i 次采样时营养物的浓度(mg/L); 其释放速率采用一元线性回归法计算.

文中数据均为 3 次重复结果的平均值.

2 结果与分析

2.1 不同氮营养盐水平的上覆水体对氮化合物释放的影响

由图 2 分析可知(以苗家河水为例): 氨氮在第 1 周的释放速率呈急剧上升趋势, 并在第 7 d 达到最大值 $700.35\text{ mg}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$; 随后释放速率曲线呈 2 个下降阶段: 第 $7 \sim 14\text{ d}$, 释放速率急剧下降, 根据图 2(a)计算出此阶段的线性公式为:

$$y = -36.47x + 802.16$$
$$(R^2 = 0.988\ 5, p < 0.05)$$

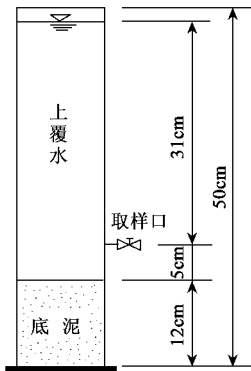
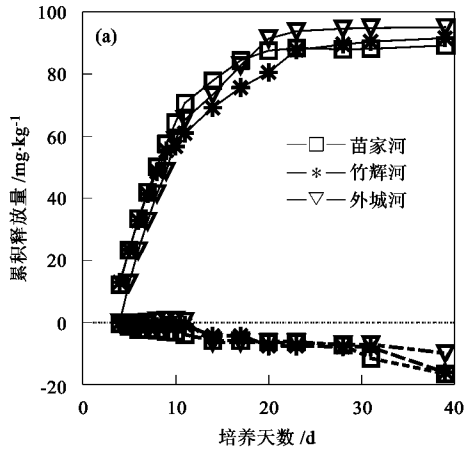


图 1 试验装置

Fig.1 Laboratory equipment

在 14~23 d 时,释放速率下降趋势变缓,并在 25 d 左右降为 0 后趋于稳定,直至培养结束,此阶段的线性公式为:

$$y = -15.926x + 388.05$$



($R^2 = 0.9940, p < 0.05$)
硝态氮在整个培养过程中基本上一直处于吸收状态 [释放速率 $< 0 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$], 在第 28 d 后逐渐趋于稳定, 至培养结束.

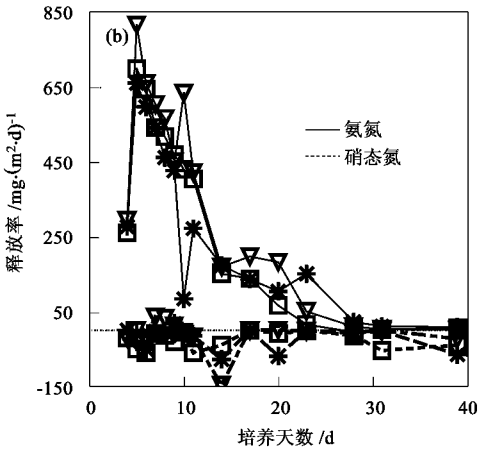


图 2 不同营养盐水平上覆水体对氨氮与硝态氮累积释放量及释放速率的影响

Fig.2 Effects of the different nutrient degree overlying water on the cumulation release amount and release rate of ammonia nitrogen and nitrate nitrogen

通过对不同营养水平上覆水体下氮化合物释放速率的比较可看出:外城河水为上覆水体时,氨氮的累积释放量和释放速率均为最高(外城河与苗家河 2 种处理的累积释放量差值可达 6 mg/kg),竹辉河水为上覆水体时次之,而苗家河为上覆水体时,释放速率最低,见图 2(a),这主要是因为外城河水本身的氮营养盐含量低,利于底泥释放;而苗家河情况恰好相反,这与质量平衡及守恒规律相一致.硝态氮的释放规律与氨氮类似,但各处理间的差异较小.故当氮营养盐含量较低的外城河水进入老城区河道时,有可能引起内城河道中底泥氨氮的大量释放,这种现象在本项目调水过程中也得到了验证.

众所周知,物质是从高浓度逐渐向低浓度流动的,只有当沉积物间隙水中氮的浓度超过了上覆水时,可溶性氮才可能向上覆水中释放.培养初期,沉积物中氨氮的浓度比上覆水中的高,所以此时氨氮呈现释放状态,见图 2(b);随着培养时间延长,沉积物中的氨氮由于释放而浓度逐渐降低,其释放率也相应地逐渐减缓.当培养进行至 25 d 左右时,上覆水体中的氨氮浓度达到最大,相应的沉积物中的浓度降低,此时氮由释放转化为吸附.至试验后期,沉积物释放与吸附达到一种平衡,此时释放速率趋于稳定.

而硝态氮($\text{NO}_3^- \text{-N}$)在培养过程中,除初期几天有少量释放外,其余大部分时间均表现为吸收状态,见图 2(b).分析其原因可知:上覆水中硝态氮的含

量不仅与沉积物的释放有关,而且还与水中的硝化、反硝化过程有关.培养初期,培养柱中水体呈现好氧状态(DO 为 5.0 mg/L 左右),硝化细菌能够进行硝化作用,将水体中部分氨氮转化为硝态氮,使得水体中的硝态氮浓度有所升高,同时底泥也向上覆水体释放硝态氮.随着培养进行,水中溶氧逐渐被消耗,水体呈厌氧状态(DO 在 0 mg/L 以下),反硝化作用开始进行,导致上覆水体中硝态氮浓度降低.至试验后期,水体中硝态氮释放速率趋于稳定,说明底泥释放与反硝化作用达到平衡.

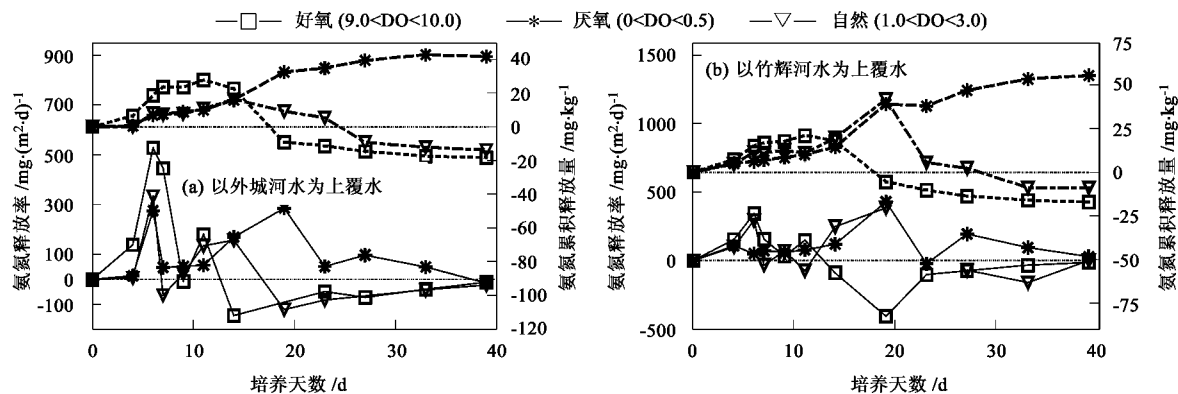
2.2 不同溶解氧水平对底泥氮化合物释放的影响

由图 3 和图 4 分析可知,好氧状态下($9.0 \text{ mg/L} < \text{DO} < 10.0 \text{ mg/L}$),以外城河水和竹辉河水为上覆水体的培养试验中,氨氮的释放速率与累积释放量曲线均呈现出相同的趋势:培养前期呈较快上升,后期迅速下降并趋于稳定.氨氮累积释放量(见图 3)在第 12 d 左右达到最大值后急剧下降,在第 18 d 时达到 0 mg/kg 后转为负值,并在第 30 d 左右降至最低后趋于稳定.氨氮释放速率在培养开始 1 周左右达到最大值 527.5 $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 和 293.7 $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 后开始下降,在第 12 d 达到 0 $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,此时由释放转为吸收转化,并在培养 25 d 后逐渐稳定,趋近于 0 $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,表明底泥中氨氮的释放、吸附及氨氮的硝化反应之间达到了一种动态平衡.高溶氧时,硝态氮的累积释放量(见图 4)在培养的前 19 d 呈上升趋势

势,在第 19 d 达到最大后逐渐趋于稳定.硝态氮在培养前 20 d 以 $400 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 较高的释放速率进行释放,20 d 后释放速率急剧下降,在 $0 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 左右徘徊,直至培养结束.

在厌氧状态($0.0 \text{ mg/L} < \text{DO} < 0.5 \text{ mg/L}$)培养前

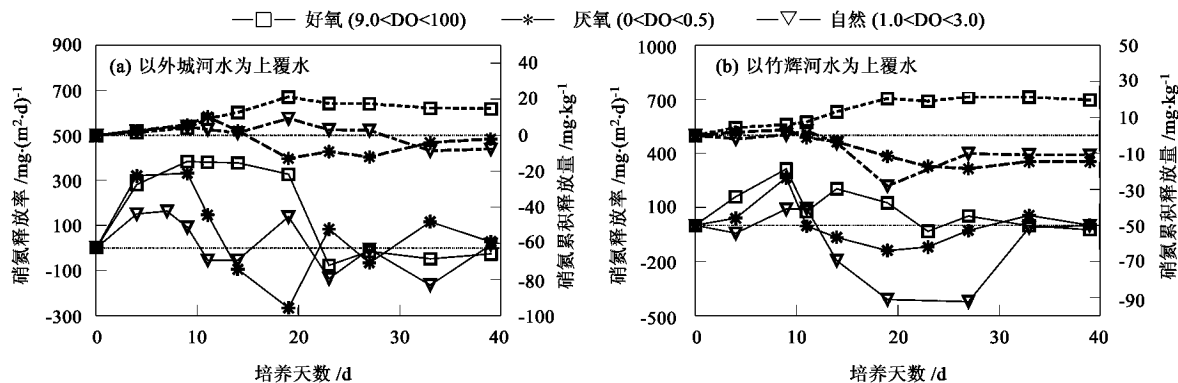
期,氨氮的累积释放量曲线(见图 3)呈现 3 个阶段(以竹辉河为上覆水体的培养试验来说明):前 6 d, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的释放速率较快,累积释放量急速上升.这主要归因于沉积物-水界面的扩散作用.由图 3(b)可计算出此阶段的线性表达式为:



图中实线为释放率(左 y 轴),虚线为累积释放量(右 y 轴)

图 3 不同溶解氧水平对上覆水体中铵态氮释放的影响

Fig.3 Influence of different level of DO on the release of ammoniacal nitrogen in overlying



图中实线为释放率(左 y 轴),虚线为累积释放量(右 y 轴)

图 4 不同溶解氧水平对上覆水体中硝态氮释放的影响

Fig.4 Influence of different level of DO on the release of nitrate in overlying

$$y = 0.71x + 0.1258$$

$$(R^2 = 0.9770, p < 0.05)$$

第 6~14 d,随着间隙水与上覆水浓度差的不断缩小,扩散速率逐渐下降, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 累积释放量增加速度减慢,此阶段的线性表达式为:

$$y = 0.6692x - 0.117$$

$$(R^2 = 0.9753, p < 0.05)$$

14 d 以后, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的累积释放量几乎呈线性增加,并逐渐趋于稳定,此阶段的线性表达式为:

$$y = 0.572x + 15.865$$

$$(R^2 = 0.9670, p < 0.05)$$

此时上覆水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度增加的途径主要有 2 个:①沉积物表层有机物的分解产物直接进入上覆水体;②沉积物内部有机质分解释放的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 部分进入间隙水,再经扩散作用进入上覆水.硝态氮的释放速率与累积释放量(见图 4)曲线也呈现相似变化趋势:2 次上升 2 次下降,前 10 d,硝态氮释放速率较快,这归因于沉积物-水界面的扩散作用;第 10~20 d 期间,释放速率与累积释放量均急剧下降,并由释放转为吸收,这可能与反硝化作用有关;第 20~45

d,二者又有所回升,但幅度较小并趋于稳定,累积释放量总体仍处于吸收状态。

自然状态下($1.0 \text{ mg/L} < \text{DO} < 3.0 \text{ mg/L}$),培养前期氨氮释放速率及累积释放量的变化趋势与厌氧状态下相似,后期与好氧状态下相似(见图 3)。而硝态氮的释放速率与累积释放量的变化趋势恰好相反(见图 4),前期与好氧状态相似,后期与厌氧状态相似,不再详加讨论。

外城河水为上覆水时,氨氮和硝态氮的释放速率和累积释放量,如图 3(a)、图 4(a),在厌氧、好氧和自然条件下,其变化规律与以竹辉河水为上覆水体,见图 3(b)、图 4(b)的变化规律基本一致,但数值不同。由此可见:溶解氧水平对底质中氮化合物的释放规律有较大影响,并呈非线性影响;而上覆水体中氮化物的浓度不会影响其底质的释放规律,但影响其释放速率和释放量的大小。

3 讨论

根据底泥及上覆水体中氮化物浓度通量来推断,无论溶解氧水平如何,底泥中的氮化合物初期都会向上覆水体进行释放,但氮化合物不同形态在不同溶解氧水平下,呈现出不同的变化规律。在好氧水平($\text{DO} > 9.0 \text{ mg/L}$)下,硝化细菌能够将水体中大部分氨氮转化为硝态氮,使得底泥向上覆水体释放氨氮的作用受到一定抵消,水体中氨氮浓度的升高不明显;在硝化作用强烈时会出现水体中氨氮浓度不升而大幅下降的情况(图 3),同时使水体中硝态氮浓度升高(图 4)。试验发现,在保证上覆水体中 $\text{DO} > 9.0 \text{ mg/L}$ 时,由于底泥释放与硝化作用同时发生,水体中硝态氮呈现持续增长趋势。

当溶解氧水平 $\text{DO} < 0.5 \text{ mg/L}$ 时,底泥开始向上覆水体释放氨氮,导致水体中氨氮浓度升高(见图 3),水体呈现厌氧状态,反硝化作用开始进行,微生物利用硝态氮中的氧进行代谢,导致上覆水体中硝态氮浓度降低,随着时间的推移,水体中硝态氮浓度趋于稳定,这说明底泥释放与反硝化作用达到平衡。同时,有机物矿化速率比好氧条件下慢,沉积物中的 N 大部分以 NH_4^+ -N 形态溶出^[10-11]。由于厌氧微生物对 N 的需求量小,以 NH_4^+ -N 形态释放的无机氮通常比好氧条件下多^[12]。所以,抑制底泥向上覆水释放氮化合物,保持适当的溶氧水平是必要的。

4 结论

(1)氮营养盐含量低的上覆水体有利于底质中

氮营养盐特别是氨氮的释放,相反,则不利于氨氮释放。故当营养盐含量较低的外城河水进入老城区河道时,有可能引起内城河道中底泥氨氮的大量释放,这种情况在调水过程中更为明显。

(2)溶解氧是控制底泥氮释放规律的重要因素,其对氮释放规律的影响呈现非线性。厌氧条件有利于沉积物中的氨氮释放,好氧则对其释放产生抑制;溶氧对硝态氮释放规律的影响与氨氮正好相反。故当城市河道两侧污染源控制达到一定程度后,通过保持河道水体中适当的溶解氧可有效抑制沉积物中氨氮等的释放。

(3)溶解氧水平对底泥中不同氮化合物的释放规律有较大影响;而上覆水体中营养盐氮的浓度(营养水平)不会影响其底质的释放规律,但影响其释放速率和释放量。

参考文献:

- [1] Span D. Variation of nutrient stocks in the superficial sediments of the Lake Geneva from 1978 to 1988[J]. *Hydrobiologia*, 1990, **20**(7): 161 ~ 166.
- [2] Baudo R, Giesy J P, muntau H. Sediments: chemistry and toxicity of in place pollutants[M]. Michigan: Lewis Publishers, 1990. 130 ~ 144.
- [3] 尹大强. 环境因子对五里湖沉积物磷释放的影响[J]. *湖泊科学*, 1994, **6**(3): 240 ~ 244.
- [4] 范成新. 漏湖沉积物理化特征及磷释放模拟[J]. *湖泊科学*, 1995, **7**(4): 341 ~ 350.
- [5] 李文红, 陈英旭, 孙建平. 不同溶解氧水平对控制底泥向上覆水体释放污染物的影响研究[J]. *农业环境科学学报*, 2003, **22**(2): 170 ~ 173.
- [6] 范成新, 相崎守弘. 好氧和厌氧条件对霞浦湖沉积物-水界面氮磷交换的影响[J]. *湖泊科学*, 1997, **9**(4): 337 ~ 342.
- [7] 濮培民, 王国祥, 胡春华, 等. 底泥疏浚能控制湖泊富营养化吗? [J]. *湖泊科学*, 2000, **12**(3): 269 ~ 279.
- [8] 李文红, 陈英旭, 孙建平. 疏浚对影响底泥向上覆水体释放污染物的研究[J]. *农业环境科学学报*, 2003, **22**(4): 446 ~ 448.
- [9] 国家环境保护总局水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [10] Moore P A, Reddy K R, Graetz D A. Nutrient transformations in sediment as influenced by oxygen supply[J]. *J. Environ. Qual.*, 1992, **21**: 387 ~ 393.
- [11] 金相灿, 屠清瑛. 湖泊富营养化调查规范[M]. (第二版). 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [12] 吴群河, 曾学云, 黄钊. 溶解氧对河流底泥中三氮释放的影响[J]. *环境污染与防治*, 2005, **27**(1): 21 ~ 24.