

沉积物—水界面营养盐释放研究*

I. 根际土壤溶液采样器在底泥氮释放研究中的应用

宋 静¹ 骆永明¹ 赵其国¹
朱荫湄² 吴龙华¹ 吴胜春¹

(1 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008; 2 浙江大学环境工程系, 杭州 310029)

摘 要 采用根际土壤溶液采样器 (Rhizon-SMS) 和自制的培养容器对厌氧条件下西湖底泥 NH_4^+-N 的释放进行了室内模拟研究。结果表明: 在厌氧条件下, NH_4^+-N 的累计通量与时间关系曲线呈现 3 个阶段, 根据通量—时间曲线中两个线性阶段计算的厌氧条件下 NH_4^+-N 的释放速率分别为 11.60 和 5.12 $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ 。实验表明: Rhizon-SMS 具有使用方便、采样时空分辨率高等特点, 可能成为间隙水地球化学研究的一种有力工具。

关键词 底泥, 土壤溶液采样器, 营养盐释放, 铵态氮, 西湖

中图分类号 X524

在湖泊、海洋水环境研究中, 尤其在沉积物—水界面化学物质的分布特征、迁移转化机理和沉积物中早期成岩过程的研究中, 间隙水的地球化学是一项重要的研究内容。

在野外常用间隙水平衡采样器采集原位间隙水^[1~4]或用特制的沉积物采样器采集泥芯或表层底泥, 再经分层、离心或压(抽)滤获得间隙水^[5~9]。在室内模拟研究中, 大多采用厌氧离心法获取间隙水^[5,7,8]。但厌氧离心对操作条件要求苛刻, 如需在充氮的环境中进行以避免空气中氧的影响^[6]。即使如此, 操作中压力、酸度和温度的改变也会影响间隙水的化学平衡。离心法的最大不足在于它属于破坏性采样, 不能对样品进行长期定位研究。

根际土壤溶液采样器 (Rhizon-SMS) 是一种通过微孔聚酯管采集土壤溶液的微型采样器。它既具备间隙水平衡采样器可进行定位非破坏性采样、空间分辨率高的优点, 又克服了间隙水平衡采样器时间精度差、体积大、采样步骤繁琐的缺点, 因而可作为一种室内沉积物间隙水采样装置。

N 是引起水体富营养化的两个营养元素 (N、P) 之一。底泥有机氮的分解不仅为浮游生物提供生长所需的氮素, 也是沉积物需氧量 (SOD) 的重要贡献者^[10]。厌氧条件下, 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^[11]。由于厌氧微生物对 N 的需求量小, 以 NH_4^+ 的形态释放的无机 N 通常比好氧条件下多^[12]。

* 中国科学院院长特别基金, 国家自然科学基金 (49831070), 国家重点基础研究发展规划项目 (G1999011807), 中国科学院南京土壤研究所土壤圈物质循环开放研究室基金和土壤与环境联合开放研究室基金项目资助

收稿日期: 2000-03-07; 收到修改稿日期: 2000-06-15

杭州西湖是驰名中外的风景旅游湖泊,目前仍属于富营养湖泊。然而,对西湖沉积物氮释放的研究少见报道。本研究采用自制的培养容器对西湖底泥进行厌氧培养,并采用 Rhizon-SMS 对培养期间沉积物的间隙水进行定位连续采样分析,旨在:(1)探讨 Rhizon-SMS 在沉积物间隙水采样中的适用性;(2)研究厌氧条件下西湖底泥 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的释放规律。

1 材料与方 法

1.1 材 料

1.1.1 沉积物和水样 1999年10月18日在杭州西湖湖心采集表层沉积物和水样。运回实验室后立即过滤水样,底泥和经过滤的水样低温(4℃)保存备用。

1.1.2 Rhizon-SMS(Rhizosphere Research Products, the Netherlands) 主要由多孔聚酯管、PVC管和螺旋型外凸式连接器组成。它的特点是(1)小巧(管径2.5mm),安装时对体系扰动小。(2)使用方便(抽气部分的长度可变、滤液清亮可直接分析)(3)死体积小($< 0.1\text{ml}$)、吸附解吸效应小,能快速响应待测溶液浓度的变化,测定时空分辨率高^[13,14]。

1.1.3 室内模拟装置 如图1所示,在圆柱状容器($\phi 10\text{cm} \times 11\text{cm}$)侧壁距底板5mm处钻孔,水平插入

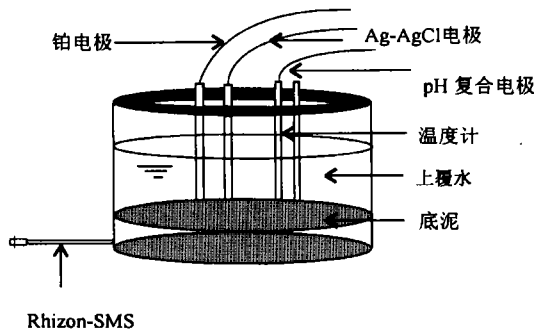


图1 室内模拟实验装置示意图

Fig.1 A schematic diagram of the experimental apparatus used in laboratory simulation

1.1.1 沉积物 pH 和 Eh 每隔 3~5 天用 SY-5 电导、pH-Eh、温度测定仪(中国科学院南京土壤研究所研制)测定沉积物的 pH 和 Eh。

1.1.2 上覆水及间隙水的采集 每隔 2 周左右采样一次:用 Rhizon-SMS 采集间隙水样 15ml,打开橡胶塞用注射器采集上覆水样 75ml,立即用微孔滤膜(0.45 μm)过滤、冷藏。小心地向培养容器中补入 90ml 经过滤的水样,然后按 1.1.3 中所述方法换气、密封,放入人工气候箱中继续培养。

1.1.3 底泥吸附态 NH_4^+ 的测定 取 100ml 塑料离心管 30 个,分别加入 35g 经混匀的新鲜沉积物和 30ml 经过滤的湖水。塞紧橡胶塞,通过橡胶塞上的换气孔向液面上空间通入高纯(99.999%) N_2 约 2 分钟后立即用硅酮玻璃胶密封。将离心管放入人工气候箱中,在 25℃ 下遮光培养。每次采集水样的同时取 3 个离心管样品。用针筒吸去上覆水,离心(5500rpm, 25min)去掉间隙水后测定底泥吸附态 NH_4^+ 。

1.1.4 测定、计算方法 底泥 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 用奈氏比色法测定, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 释放通量的计算方法参照文献 [11]。

Rhizon-SMS 至容器中部。容器顶板的橡胶塞上插有铂电极、Ag-AgCl 电极和 pH 复合电极,并设有换气孔(兼温度计插孔)。在容器中加入 1675g 经混匀的新鲜沉积物(泥层厚约 5cm),并小心加入 1250ml 经过滤的湖水(水层厚约 4cm)。塞紧橡胶塞,使电极插入底泥约 1cm。通过换气孔向液面上空间通入高纯(99.999%) N_2 约 5 分钟,立即插入温度计并用硅酮玻璃胶密封。将培养容器放入人工气候箱(LRH-250-GS 广东省医疗器械厂)中,在 25℃ 下遮光培养,设 4 个重复。

1.2 方 法

2 结果与讨论

2.1 沉积物 pH 和 Eh

培养期间沉积物 pH 和 Eh 的变化如图 2 所示。在培养最初的 10 天里, pH 下降近 0.3 个 pH 单位(从 7.16 下降到 6.87)。10 天以后 pH 变幅较小, 基本稳定在 6.86 ± 0.01 左右。而 Eh 在最初的一周里急剧下降(从 -185mV 降至 -447mV), 之后略有回升, 一个月后基本稳定在 $-379(\pm 5)\text{mV}$ 。沉积物 Eh-pH 的变化与沉积物中发生的早期成岩作用(如有机质分解、氧化还原、沉淀溶解反应等)有关。

图 2 表明, 沉积物基本处于中性强还原环境。在还原条件下, 有机氮矿化产生的 NH_4^+-N 常在还原层中积累, 大部分以交换态存在^[15,16]。

2.2 上覆水和间隙水 NH_4^+-N 的交换

图 3 反映了培养期间上覆水和间隙水 NH_4^+-N 浓度的变化。从图 3 可以看出, 在培养期间, 上覆水 NH_4^+-N 浓度不断增加, 而间隙水 NH_4^+-N 浓度先下降, 后呈逐渐增加趋势。至 78 天时, 上覆水 NH_4^+-N 浓度已接近于间隙水 NH_4^+-N 浓度(分别为 11.60 和 11.96 mg/L)。

值得注意的是, 前 18 天内上覆水 NH_4^+-N 浓度增加了近 3.6 倍(从 2.05 增至 7.29 mg/L), 而同期间隙水 NH_4^+-N 浓度下降了 1.1 mg/L(从 10.15 下降到 9.05 mg/L)。在本研究中, 上覆水 NH_4^+-N 主要来自(1) 间隙水的扩散和(2) 表层沉积物的分解释放。考虑到上覆水与间隙水的浓差较大(初始为 8.1 mg/L, 18 天时为 1.76 mg/L), 再加上厌氧条件下有机氮分解速率较慢^[12,17], 前 18 天内上覆水 NH_4^+-N 浓度的增加应主要归因于间隙水的扩散。

图 3 培养期间上覆水与间隙水 NH_4^+-N 浓度

Fig.3 Concentration of NH_4^+-N in overlying water and pore water during incubation

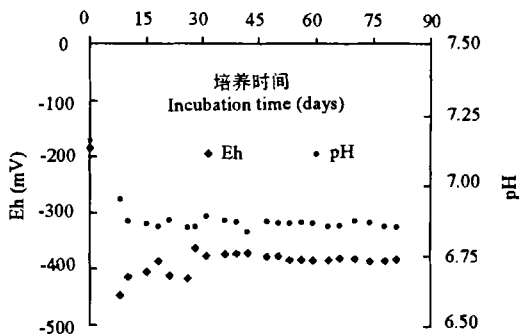


图 2 培养期间沉积物 pH 和 Eh 的变化

Fig.2 Changes in sediment pH and Eh during incubation

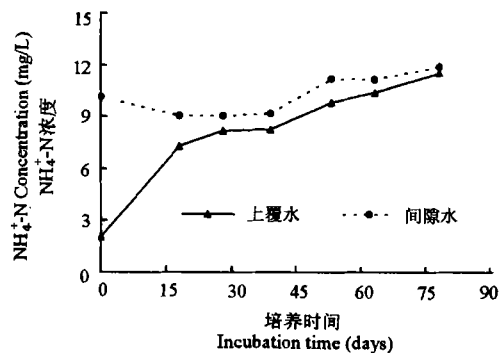


图 3 培养期间上覆水与间隙水 NH_4^+-N 浓度

Fig.3 Concentration of NH_4^+-N in overlying water and pore water during incubation

为验证上述观点, 我们采用 Fick 第一定律

$$F = \varphi_0 D_s \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0}$$

估算前 18 天内 NH_4^+-N 的扩散量。其中, F 为通过沉积物-水界面的扩散通量, φ_0 为表层沉积

物的孔隙度, D_s 为包括沉积物颗粒排列不规则的弯曲效应在内的分子扩散系数, 当 $\varphi > 0.7$ 时, $D_s = \varphi^2 D_0$ (D_0 为离子在无限稀释溶液中的理想扩散系数)^[9], C 为 NH_4^+ -N 浓度, X 为距沉积物-水界面的距离, $\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0}$ 为沉积物-水界面的浓度梯度, 一般可近似用界面附近的浓度差 $\Delta C / \Delta x$ 代替。

估算时, φ 取 0.88, Δx 取 5cm (均为本研究实测值), D_0 取 $19.8 \times 10^{-6} \text{cm}^2 / \text{s}$ ^[9], 并假设上覆水和间隙水浓度都是线性变化的, 对 F 定积分求得 18 天内 NH_4^+ -N 的扩散量。估算结果为: 扩散的贡献率约为 94%, 而表层分解释放的贡献率仅为 6% 左右。此外, 同期测定的底泥吸附态 NH_4^+ -N 的结果也表明: 在最初的 18 天内底泥吸附态 NH_4^+ -N 明显地减少 (从 $115 \mu\text{g} / \text{g}$ 降至 $88 \mu\text{g} / \text{g}$), 这说明有部分交换态的铵从底泥上解吸下来进入间隙水。以上的粗略估算证实: 前 18 天内上覆水 NH_4^+ -N 浓度增加主要来自间隙水的扩散。

在培养后期, 间隙水浓度有上升的趋势, 这说明底泥有机质分解释放进入间隙水的 NH_4^+ -N 的量已超过间隙水因扩散而减少的 NH_4^+ -N 的量。

2.3 厌氧条件下 NH_4^+ -N 的释放通量

厌氧条件下, 沉积物-水界面 NH_4^+ -N 的累计通量与培养时间的关系如图 4 所示。从图 4 可以看出, 累计通量与培养时间曲线呈现 3 个阶段。前 18 天内, NH_4^+ -N 释放速率较快。

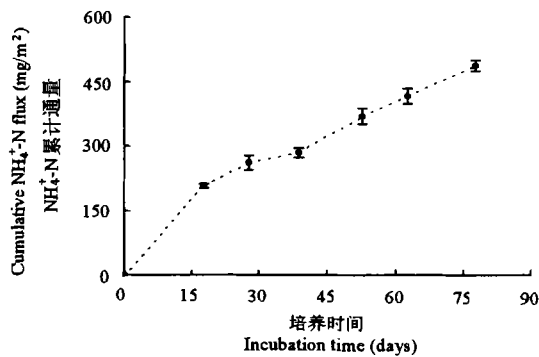


图4 培养期间沉积物-水界面的 NH_4^+ -N 累计通量

Fig.4 Cumulative NH_4^+ -N fluxes across sediment-water interface during incubation

这主要归因于沉积物-水界面的化学质量转移, 即扩散作用。18~39 天期间, 随着间隙水与上覆水浓度差的不断缩小 (参见图 3), 扩散速率下降, NH_4^+ -N 通量增加速度减慢。39 天后, NH_4^+ -N 的累计通量几乎呈线性增加, 但增加的速率远小于第一个阶段。此时上覆水 NH_4^+ -N 浓度的增加主要有两个途径: (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 NH_4^+ -N 部分进入间隙水, 再经由扩散作用进入上覆水。

根据图 4 中两个线性阶段计算的 NH_4^+ -N 的释放速率分别为 11.60 和 $5.12 \text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ 。宋静⁽¹⁾采用每天人工调节上覆水 pH 至 8.5, 并间歇向水层通入 N_2 条件下得到西湖底泥 NH_4^+ -N 的释放速率为 $1.99 \text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ 。由于研究对象、方法、条件等不同, 研究结果之间可能有较大的差异。例如, Van Luijn 等对厌氧条件下荷兰 Nuldernauw 湖底泥 NH_4^+ -N 释放通量的研究结果为: $19.49 \sim 81.65 \text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ (淤泥质底泥) 和 $17.47 \sim 50.40 \text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ (砂质底泥)^[10]。

(1) 宋静. 西湖沉积物碳氮磷释放的研究. 浙江大学硕士论文. 1999

3 结论

厌氧条件下, 沉积物-水界面 NH_4^+ -N 的累计通量与时间关系曲线呈现 3 个阶段, 不同阶段间隙水的扩散和沉积物的分解释放对上覆水浓度增加的贡献不同。根据累计通量-培养时间曲线中两个线性阶段计算的 NH_4^+ -N 的释放速率分别为 11.60 和 $5.12 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ 。

Rhizon-SMS 既克服了传统的离心法、抽(压)滤法无法进行原位连续测定的缺点和间隙水平衡采样器体积大、采样步骤烦琐、时间分辨率差的弱点又具有小巧、使用方便、时间分辨率高等特点, 因而可能成为间隙水地球化学研究的一种有力工具。

参 考 文 献

1. Hesslein R H. An *in-situ* sampler for close interval porewater studies. *Limnol. Oceanogr.*, 1976, 21:912~914
2. Shaw J F H, Prepas E E. Exchange of phosphorus from shallow sediments at nine Alberta lakes. *J. Environ. Qual.*, 1990, 19:249~256
3. Moore P A, Reddy K R, Fisher M M. Phosphorus flux between sediment and overlying water in lake Okeechobee. Florida: spatial and temporal variations. *J. Environ. Qual.*, 1998, 27:1428~1439
4. Ugo P, Bertolin A, Moretto L M. Monitoring sulphur species and metal ions in salt-marsh pore-waters by using an *in-situ* sampler. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 1998, 73:129~143
5. Moore P A, Reddy K R, Graetz D A. Phosphorus geochemistry in the sediment-water column of a hypereutrophic lake. *J. Environ. Qual.*, 1991, 20:869~875
6. 袁自强, 吴德殊, 黄荣贵等. 湖泊沉积物-水界面系列采样装置的研制. *环境科学*, 1992, 14(1): 70~73
7. Moore P A, Reddy K R. Role of Eh and pH on phosphorus geochemistry in sediments of Lake Okeechobee, Florida. *J. Environ. Qual.*, 1994, 23:955~964
8. Reddy K R, Fisher M M, Ivanoff D. Resuspension and diffusive flux of nitrogen and phosphorus in a hypereutrophic lake. *J. Environ. Qual.*, 1996, 25:363~371
9. 宋金明著. 中国近海沉积物-海水界面化学. 北京: 海洋出版社, 1997. 7
10. Van Luijn F, Boers P C M, Lijklema L, Sweerts J-P R A. Nitrogen fluxes and processes in sandy and muddy sediments from a shallow eutrophic lake. *Wat. Res.*, 1999, 33(1):33~42
11. 金相灿, 屠清瑛主编. 湖泊富营养化调查规范(第二版). 北京: 中国环境科学出版社, 1990
12. Moore P A, Reddy K R, Graetz D A. Nutrient transformations in sediment as influenced by oxygen supply. *J. Environ. Qual.*, 1992, 21:387~393
13. 吴龙华, 骆永明. 根际土壤溶液取样器——介绍一种新型原位土壤溶液采集装置. *土壤*, 1999, 31(1): 54~56
14. Spangenberg A, Cecchini G, Lamersdorf N. Analysing the performance of a micro soil solution sampling device in a laboratory examination and a field experiment. *Plant and Soil*, 1997, 196:59~70
15. D'Angelo E M, Reddy K R. Diagenesis of organic matter in a wetland receiving hypereutrophic lake water. I. distribution of dissolved nutrients in the soil and water column. *J. Environ. Qual.*, 1994, 23:928~936
16. 吴丰昌. 云贵高原湖泊沉积物和水体氮、磷和硫的生物地球化学作用和生态环境效应. *地质地球化学*, 1996, 6: 88~89
17. Gale, P M, Reddy K R, Graetz D A. Mineralization of sediment organic matter under anoxic conditions. *J. Environ. Qual.*, 1992, 21:394~400

NUTRIENT RELEASE AT SEDIMENT-WATER INTERFACE

I. APPLICATION OF RHIZON-SMS IN STUDY OF NITROGEN RELEASE FROM SEDIMENTS

Song Jing¹ Luo Yong-ming¹ Zhao Qi-guo¹
Zhu Yin-mei² Wu Long-hua¹ Wu Sheng-chun¹

(1 *Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008*)

(2 *Department of Environmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310029*)

Summary

Laboratory study on NH_4^+ -N release from the sediments of the West Lake in Hangzhou was conducted under anaerobic conditions using Rhizon-SMS (Rhizon Soil Moisture Sampler) and homemade incubator. Three phases were observed in the cumulative NH_4^+ -N flux versus time curve and NH_4^+ -N release rates calculated from two linear parts of flux-time curve were 11.60 and 5.12 $\text{mg m}^{-2}\text{d}^{-1}$, respectively. Rhizon-SMS was found to be easy to operate and characterized by high spatial and temporal resolution. Therefore, it has the potential of serving as a powerful tool in pore water geochemistry studies.

Key words Sediments, Soil moisture sampler, Nutrient release, Ammonium, West Lake