# 长江口滨岸潮滩柱样沉积物与孔隙水中氮的垂直分布特征

# 刘巧梅,刘 敏,许世远,侯立军,欧冬妮

(华东师范大学地理系、教育部地理信息重点实验室,上海 200062)

摘要 对长江口滨岸潮滩柱样沉积物及孔隙水中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - N、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - N 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> - N 的剖面 进行了分析。结果表明 沉积物和孔隙水中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - N ,NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - N 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> - N 剖面分布基 本一致 ,其中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - N 含量最高 ,这说明有机质的降解反应主要是在缺氧或无氧环境中 进行的 沉积物中有机质含量与 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - N 含量线性相关 ;NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - N 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> - N 在剖面中 以 0~20 cm 变化剧烈 ,说明表层和深层有机质的降解程度发生改变。

关键词 柱样沉积物 汛隙水 无机态氮 潮滩 长江口

中图分类号: P64; P736 文献标识码: A 文章编号: 1000 - 3096(2004) 09 - 0013 - 07

河口咸淡水混合,导致径流携带的营养盐及滨 岸工业和生活污水排放的大量含氮磷污染物在河口 区随悬浮泥沙颗粒物沉淀累积[1]。沉积物既能成为 水体营养元素的汇,又可能成为水体营养元素的源, 有机质对营养元素在沉积物中的迁移、转化等地球 化学行为起着至关重要的作用[2],而沉积物早期成 岩反应的主要机理是有机质的降解31,柱样沉积物 中氮的形态分布在一定程度上反映了其早期成岩作 用的进程及结果<sup>[4]</sup>。目前对长江河口水体氮元素的 时空分布[56]、扩散通量[7]、入海通量[89]及所受各 种环境因子的影响<sup>10~13</sup>记有研究。但是对柱样沉积 物中氮元素的研究还较少。作者拟通过研究长江口 滨岸潮滩柱样沉积物中各类无机态氮与有机质的分 布特征 以期揭示氮在滨岸这一特殊沉积环境中的 地球化学行为 对滨岸地区资源的合理利用和环境 保护及为建立沉积物质量标准提供科学依据。

浒浦、浏河口、吴淞口采样点分别位于常浒河、 浏河、黄浦江与长江的交汇处,受人类活动影响比较 明显,朝阳农场则是长江河口南岸淤积速度比较快 的咸水区域,采样时气温依次为 29.5,17.3,16.7, 10.3℃,上覆水盐度依次为 0.1 0.3 0.4 3.7。

1.2 样品处理

柱样沉积物采集后立即(5~6 h 内)运回实验室 以2 cm 间隔进行分层,所得沉积物在4000 r/min 的 转速下离心10 min,上清液用0.45 μm 醋酸纤维微 孔滤膜过滤得孔隙水样品,置于白色聚乙烯小塑料 瓶中,尽快进行三态无机氮的实验分析;此外离心后 的沉积物样混匀,进行可交换态氮及有机质的分析, 所有未能及时分析的样品置于冰箱中冷冻保存。

# 1 材料和方法

## 1.1 样品采集区域概况

于 2002 年 4 月用柱状采样器(内径为 20 cm,长 度为 40 cm 的可分离 PVC 管)分别在浒浦、浏河口、 吴淞口和朝阳农场的滨岸潮间带进行柱样沉积物采 集,柱状样品在退潮期间采集,采样点位置如图 1。 收稿日期 2003 - 06 - 23 修回日期 2003 - 07 - 18 基金项目:国家自然科学基金资助项目(40131020, 49801018)教育部高等学校骨干教师资助计划项目;上海 市重点学科资助项目

作者简介 刘巧梅(1980 – ),女,河南焦作人,硕士研究生, 研究方向 环境地球化学,E – mail:qiaoer80@sohu.com

(13)



图1 野外采样点位置示意



1.3 分析方法

沉积物样品中的氮重点研究活性较强,对水环 境影响较大的可交换态无机氮,分析步骤为:同时称 取 5 g左右新鲜土样三份,加入 50 mL 1 mol/L KCl 提取液(固液比 1/10)<sup>1,13]</sup>,从中提取可交换态氮,振 荡 2 h后,置于离心机中以 4 000 r/min离心,取其上 层清液进行可交换态无机氮的分析:NH<sub>4</sub><sup>+</sup> – N 用次 溴酸钠氧化法测定;NO<sub>2</sub><sup>-</sup> – N 用磺胺和盐酸萘乙二 胺试剂法测定;NO<sub>3</sub><sup>-</sup> – N 用 Cu – Cd 柱还原法测 定<sup>[14,15]</sup>。实验误差 <  $\pm$  10%。孔隙水三态无机氮 的分析方法同上。

沉积物中有机质用灼烧法测定[16]。

2 结果与讨论

# 2.1 各采样点柱状沉积物中无机氮及有机 质的剖面分布

2.1.1 浒浦

在图 2a,图 2b,图 2c中浒浦采样点沉积物可交 换态氮中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> – N 含量在亚表层(3~5 cm)达到最 小值 20.9  $\mu$ g/g 总体随着深度增加含量逐渐增加, 20~40 cm 变化 波动较小,基本处在65.9~ 109.9  $\mu$ g/g ,NO<sub>3</sub><sup>-</sup> – N 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> – N 变化基本一致 均 在亚表层达到最大值,分别为 4.1  $\mu$ g/g 0.4  $\mu$ g/g 在 20 cm 处降到最低值,20~40 cm 含量很少,变化波 动不大。三种无机态氮中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> – N 含量最高,基本 占可交换态氮的 95%以上,NO<sub>2</sub><sup>-</sup> – N 含量最低。图 2d 中有机质也在亚表层达到最大值 6.33%, 剖面均 值含量为 5.01%,0~20 cm 有机质变化幅度大,在 20~40 cm 有逐渐增大的趋势,与 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> – N 的变化 趋势一致。

在图 2e,图 2f,图 2g中该采样点沉积物孔隙水 NH<sub>4</sub><sup>4</sup> – N 含量也很高,占总无机氮的 65%~96%, 随着深度的增加,NH<sub>4</sub><sup>4</sup> – N含量逐渐升高,在18cm, 25 cm 分别达到最高值 12.8 mg/L,次高值 12.6 mg/L。随后却随着深度的增加而呈下降趋势,NO<sub>3</sub><sup>-</sup> – N 及 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> – N 均是表层含量高于底层含量,随着 深度增加,含量急剧减小,但是在 5~10 cm 降到最 低值后,却随着深度的加深含量不同程度的增加,这 可能是在表层吸附于沉积物中的可交换态氮受水文 动力的影响重新回归水体<sup>[17]</sup>,而在深层则受到沉积 物氧化还原环境的影响,进而影响孔隙水中营养盐 的含量。

## 2.1.2 浏河口

在图 3a,图 3b,图 3c,图 3d 浏河口的柱样沉积 物中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> – N 为主要降解产物,约占可交换态氮的 94.4%~99.4%,NH<sub>4</sub><sup>+</sup> – N 从表层 60.8  $\mu g/g$  缓慢 升高到 20 cm 左右的 134.3  $\mu g/g$ ,而自 20 cm 以下 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> – N 出现了很大波动,在 32 cm 处达到最大值 163.6  $\mu g/g$ 后含量急剧下降;NO<sub>3</sub><sup>-</sup> – N 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> – N 均在 15 cm 处降到最低值,在 0~15 cm 之间波动很 大,总体趋势仍然为表层含量高于底层含量,在 15~ 40 cm NO<sub>3</sub><sup>-</sup> – N 维持在最低水平波动,NO<sub>2</sub><sup>-</sup> – N 却 略有回升。而有机质含量的剖面分布为 :0~10 cm 略下降,10~20 cm 略有回升,20 cm 至底层逐渐下 降,越深含量越低,最低只有 2.05%,0~15 cm 的变 化趋势(先降后升)与 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> – N 的变化趋势(先升后 降)相反,15 cm 以下两者趋势一致,先升后降。

在图 3e, 图 3f, 图 3g 孔隙水的剖面分布中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> – N 变化与沉积物中可交换态 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> – N 变化 一致 随着深度加深含量由 2.7 ~ 20.2 mg/L ,到达 一定深度后,含量出现下降趋势。孔隙水中的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - N 与沉积物中的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> – N 均从表层到亚表层急 剧降低 随后有一定程度的升高和波动,而 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> – N

#### 研究报告 REPORTS

的变化也较大,这说明孔隙水与沉积物中营养盐的 分配存在某种关系。











## 2.1.3 吴淞口

在图 4a, 图 4b, 图 4c, 图 4d 吴淞口沉积物中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> – N 仍然为主要降解产物,约占 93.4%,但是 在亚表层(6 cm 左右)仅占 49.9%,含量仅为 28.6  $\mu g/g$ ,在整个剖面中趋势几乎一致,随着深度的增 加,含量缓慢增加,剖面均值为 81.0  $\mu g/g$ ;NO<sub>3</sub><sup>-</sup> – N 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> – N 含量趋势几乎一致,相关性达 r = 0.90, 均从表层开始迅速升高约在 6 cm 左右深度达到最 高值,之后迅速下降在约 15 cm 处降到最低值,其以 下深度几乎检测不出含量,与其他地方相比 0~15 cm 的含量及变化最明显,最高值分别为 28.6  $\mu g/g$ , 1.2  $\mu g/g$ ,这可能该采样点 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> – N 变化主要受 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> – N 的影响。随着深度的增加有机质含量也增 加约在 26 cm 左右的深度升到最高值 8.17%,之后 先下降又回升,与 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> – N 变化一致,但是与其他 采样点相比,有机质在深层含量高,采样时也发现该 柱样沉积物随着深度的增加颜色越来越深,但是 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - N 含量并不高,NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - N 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> - N 含量也 低。一方面可能是吴淞口是处于黄浦江与长江的交 汇处,堆积速率比较快,导致有机质在埋藏之前得不 到充分的降解<sup>3]</sup>,另一方面可能是深处有机质中可 降解的有机氮含量较少,能够矿化分解产生的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - N 量就少,同时又处在较强的还原环境,所以同时 抑制了硝化作用的发生。

在图 4e, 图 4f, 图 4g 孔隙水的垂直剖面中  $NH_4^+ - N \pm 0 \sim 6 \text{ em} 左右的深度达到最高值,然后 随着深度的增加含量逐步减少,<math>NO_3^- - N$  也有同样 的变化特征,但作为含量极低的  $NO_2^- - N$  来讲垂直 分布没什么变化,这可能是因为表层孔隙水中营养 盐的分布受控于上覆水与沉积物的氧化还原环境, 而在深处则受到沉积物中有机质降解程度和降解产 物的限制。





### 2.1.4 朝阳农场

在朝阳农场无论是沉积物还是孔隙水(图 5) NH<sup>4</sup> – N 含量虽然仍占主要部分但与其他采样点比 都相对较低,沉积物含量在 25.1~60.8  $\mu$ g/g,从表 层到 10 cm 深度含量升高,之后保持下降趋势,孔隙 水在 1.5~7.6 mg/L之间,整个剖面中也有明显的 升高和降低的趋势;NO<sub>3</sub>-N和NO<sub>2</sub>-N均随着深度的增加含量减少,0~6 cm含量变化幅度大,尤以 孔隙水中表现明显,这与沉积物剖面的厌氧过程基 本符合。沉积物中有机质随着深度的增加含量下 降,10~40 cm的变化趋势同沉积物中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> – N 一 致。这可能是朝阳农场淤积速率比较快,造成底部 沉积物有机质输入量减少,因此可供分解的氮源减 少,而在表层一直存在有机质输入所以含量高。



图 5 朝阳农场柱状沉积物中可交换态氮(a,b,c)与有机质(d)以及孔隙水无机形态氮(e,f,g)的剖面分布

Fig. 5 Depth profile of exchangeable nitrogen(a,b,c), organic matter(d) and inorganic nitrogen of the interstitial water(e,f,g) in the Chaoyangnongchang core sediments

# 2.2 讨论

沉积物是水体中污染物的源和汇,是水环境体 系营养水平的主要控制因子之一<sup>[18]</sup>。其中沉积物 有机质对污染物的迁移释放行为起着关键性的作 用,有机质降解所产生的营养盐会影响营养盐生物 地球化学循环,其主要机理为固态有机物降解成营 养盐并释放到孔隙水中,在孔隙水中又向低浓度区 扩散或被吸附或重新分配。降解过程受有机质结构 特性、外界条件、生物作用等多方面因素的控制。其 中氧化还原条件是控制沉积物有机质降解的主要因 素。有氧环境中,O<sub>2</sub> 作为氧化剂参与有机物降解反 应。在缺氧或无氧条件下有机质在不同电子受体 (MnO<sub>2</sub>,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>,Ge(OH)<sub>3</sub>,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)和相应细菌 作用下降解成 CO<sub>2</sub>,NH<sub>3</sub>,CH<sub>4</sub>等产物<sup>[2,3]</sup>。在所测 长江口滨岸潮滩氮元素分布特征中,沉积物与孔隙 水的三种无机态氮的剖面分布基本一致,NH<sub>4</sub><sup>+</sup> – N 均为主要降解产物,这说明有机质降解反应主要是 在缺氧或无氧环境下进行。

2.2.1 沉积物中有机质与可交换态 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - N

如吴淞口深层以及朝阳农场。这可能是沉积物中有 机质的含量、有机氮含量以及降解程度影响着 NH<sub>4</sub>+ - N 的含量。

- 2.2.2 沉积物可交换态 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> N 与孔隙水中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - N
  - 图 6 为 4 个采样点沉积物可交换态 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> N 与





孔隙水中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> – N 的比值分布图。从图 6 可以看 出 在 0~25 cm 的深度范围内除了表层个别点比值 外大部分比值为 8 左右,这是因为有机质分解和矿 化作用后经氨化作用形成的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> – N 在沉积物中 易被阴电荷物质所吸附,因而沉积物中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> – N 主 要以可交换态存在,少量在孔隙水中以可溶解态 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> – N 的形式存在<sup>19]</sup>。而在 25 cm 以下的深度 沉积物 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> – N 与孔隙水中的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> – N 的比值远 高于 8,尤以吴淞口和浒浦为最。这说明 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> – N 在深层沉积物和水之间的分配关系发生了改变,有 可能是因为深层沉积物受各种扰动作用小,有机质 分解的 NH<sub>4</sub>\* – N 进入孔隙水的速度较慢造成的。

同时计算研究发现在吴淞口柱样沉积物中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> – N 与孔隙水中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> – N 的比与有机质含量 的分布存在显著的相关性  $r = 0.60(\alpha < 0.05)$ ,这说 明有机质的含量在某种程度上影响其降解程度及营 养盐在孔隙水和沉积物的分配情况。

2.2.3 沉积物及孔隙水中的 NO<sub>3</sub> - N 和 NO<sub>2</sub> - N

沉积物和孔隙水中 NO3-N 和 NO2-N 含量 较少,在0~20 cm(尤其是在0~10 cm)下降比较明 显 而在 20~40 cm 变化不大 甚至含量极低 ;沉积 物中两者往往在亚表层(3~7 cm)达到最高值,孔隙 水中则多在最表层达到最高值,然后随着深度的增 加含量逐渐减少,这可能是因为一方面孔隙水中溶 解氧从表层到底层含量逐渐减小,导致硝化作用减 弱,另一方面表层吸附于沉积物中的可交换态氮受 水文动力影响重新回归水体,所以 NO3 - N 和 NO5 - N 也随着深度增加而减少 ;而在 0~20 cm 尤其是 在 0~10 cm 的沉积物中保持一定含量的溶解氧 将 部分 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - N 氧化为 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - N ,当 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - N 含量 的升高抑制有机质降解而促进硝化作用时 NO₂ – N 出现最高值 随着深度的增加氧气渗入程度降低 沉 积物中还原作用加强,所生成的 NO<sub>3</sub> – N 又被用作氧 化剂参与有机质的降解 因此  $NO_3^- = N_NO_2^- = N$  表现 出亚表层达到了最高值,然后迅速下降,而在20~ 40 cm 随深度增加,还原程度不断加剧,结果抑制了 硝化作用[3]。

# 3 结论

沉积物中可交换态氮和有机质以及孔隙水中无 机氮的分布比较复杂,通过分析可以得出以下结论: (1)各采样点沉积物中可交换态氮与孔隙水中3种 无机态氮的剖面分布基本一致,其组成以 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> – N 为主要部分,这说明有机质降解反应主要是在缺氧 或无氧环境下进行(2)沉积物中有机质的变化与 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> – N 的变化有一定的关系,但是高有机质未必 有高的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> – N 含量,这说明沉积物中有机质的含 量及含氮量以及降解程度影响着 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> – N 的含量, 在吴淞口柱样沉积物中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> – N 与孔隙水中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> – N 的比与有机质含量存在显著相关性(3)在 0~ 20 cm 的深度,沉积物和孔隙水中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> – N 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> – N 下降比较明显,而在 20~40 cm 变化不太明显, 说明从表层到深处沉积物逐渐由有氧环境向缺氧、 无氧环境过渡 改变了有机质的降解机制。

参考文献:

- [1] 高效江, 涨念礼, 陈振楼, 等. 上海滨岸潮滩水沉积物 中无机氮的季节性变化[J]. 地理学报, 2002, 57(4): 407-412.
- [2] 朱广伟 陈英旭. 沉积物中有机质的环境行为研究进展 J]. 湖泊科学 2001 13(3) 272 279.
- [3] 潘建明,周怀阳,扈传昱,等.夏季珠江口沉积物中营养盐剖面分布和界面交换通量[J].海洋学报,2002, 24(3)52-59.
- [4] 马红波,宋金明,吕晓霞.渤海南部海域柱状沉积物 中氮的形态与有机碳的分解[J].海洋学报,2002,24 (5):64-70.
- [5] 张斌亮,刘敏,侯立军,等.上海滨岸沉积物、上覆水 中N含量及时空变化[J].长江流域资源与环境, 2002,11(3)250-254.
- [6] 侯立军,刘敏,许世远,等.长江河口滨岸水体中营养 元素含量变化特征[J].上海环境科学(网络版), 2002.2.54~57.
- [7] 刘敏 侯立军,许世远,等.河口滨岸潮滩沉积物-水 界面 N、P扩散通量[J].海洋环境科学,2001,20(3): 19-23.
- [8] 段水旺,章申,陈喜保,等.长江下游氮、磷含量变化 及其输送量的估计[J].环境科学,2000,**21**(1):53-56.
- [9] 沈焕庭. 长江河口物质通量[M]. 北京:海洋出版社, 2001.

- [10] 王东启 陈振楼,钱嫦萍.盐度对崇明东滩沉积物 水界面 NH<sup>↓</sup><sub>4</sub> – N 交换行为的影响[J].海洋环境科 学,2002,21(3)5-9.
- [11] 欧冬妮,刘敏,侯立军,等.围垦对东海农场沉积物 无机氮分布的影响[J].海洋环境科学,2002,21(3): 18-22.
- [12] 刘培芳,陈振楼,刘杰,等.环境因子对长江口潮滩 沉积物中<sub>NH4</sub><sup>+</sup>的释放影响[J],环境科学研究, 2002,**15**(5)28-32.
- [13] 刘敏,侯立军,许世远.底栖穴居动物对潮滩沉积物 中营养盐早期成岩作用的影响[J].上海环境科学, 2003,22(3):180-184.
- [14] 韩舞鹰,容荣贵,黄西能,等.海水化学要素调查手 册M].北京;海洋出版社,1986.
- [15] 金相灿, 屠清瑛.湖泊富营养化调查规范(第二版)
  [M].北京:中国环境科学出版社,1990.
- [16] 劳家柽编. 土壤农化分析手册[M]. 北京:农业出版 社,1988.
- [17] 何清溪,张穗,方正信,等.大亚湾沉积物中氮和磷 的地球化学形态分配特征[J].热带海洋,1998,11 (2)38-44.
- [18] 刘素美,张经,于志刚,等.渤海莱州湾沉积物-水 界面溶解无机氮的扩散通量[J].环境科学,1999 20 (2):12-16.
- [19] 吴丰昌,万国江,黄荣贵.湖泊沉积物-水界面营养 元素的生物地球化学作用和环境效应 I.界面氮循 环及其环境效应[J].矿物学报,1996,16(4):403-409.

# Nitrogen profiles in core sediment and interstitial water of tidal flats in Changjiang (Yangtze ) River Estuary

LIU Qiao – mei , LIU Min , XU Shi – yuan , HOU Li – jun , OU Dong – ni ( Department of Geography , Key laboratory of Geo – information of the Ministry of Education , East China Normal University , Shanghai 200062 , China )

Received : Jun. , 23 , 2003 Key words : core sediment ; interstitial water ; inorganic nitrogen ; tidal flats ; the Changjiang ( Yangtze ) River Estuary

**Abstract** Profile of inorganic nitrogen in interstitial water and sediment were analyzed for the tidal flats in the Changjiang (Yangtze) River Estuary. Results show that the profiles of the nitrogen in sediment and in interstitial water are the same, composing of  $NH_4^+ - N$ . This result shows that the degradation of organic matter occurred mainly in anaerobic conditions. Relationship between organic matter and  $NH_4^+ - N$  of the core sediment is linear. The range of  $NO_3^- - N$  and  $NO_2^- - N$  is wide especially from top 0 cm to 20 cm of the core, Decomposition of organic matter in surface sediment is different from that in deeper sediment.

(本文编辑:刘珊珊)