城市污染河道沉积物可提取态氮的提取方式比较*

许 宽¹, 刘 波^{1,2}, 王国祥¹, 周 锋¹, 凌 芬¹, 杜 旭¹

(1: 南京师范大学地理科学学院, 南京 210046)

(2: 南通大学地理科学学院, 南通 226000)

摘 要: 以城市污染河道——南京仙林大学城九乡河表层沉积物为研究对象, 探讨沉积物常用提取剂(1 mol/L KCl、2 mol/L KCl、4 mol/L KCl 和 0.01 mol/L CaCl₂) 在不同液土比(5:1、10:1、50:1 和 100:1) 条件下, 对城市污染河道沉积物可提取态氮(NH₄⁺-N、NO₃⁻-N) 测定的影响. 结果表明: KCl 的提取效果要优于 CaCl₂, 二者 NH₄⁺-N 提取量分别为 312.17 ~ 479.23、177.52 ~ 339.31 mg/kg, NO₃⁻-N 提取量分别为 4.49 ~ 21.56、4.25 ~ 8.53 mg/kg; 可提取态氮提取量随液土比增高而增大, 其中 1 mol/L KCl 组, 液土比 100:1 时 NH₄⁺-N 和 NO₃⁻-N 提取量分别比液土比 5:1 时增加 41.97% 和 187.08%; NH₄⁺-N 提取量随提取剂浓度增高而增大, NO₃⁻-N 随提取剂浓度增高而降低; 采用 1 mol/L KCl 提取剂、液土比 100:1 的组合联合提取城市污染河道沉积物中的 NH₄⁺-N、NO₃⁻-N, 提取效果较好.

关键词: 污染河道; 沉积物; 可提取态氮; 提取方式

Comparison of different extract methods on extractable nitrogen in sediments from an urban polluted river

XU Kuan¹, LIU Bo^{1,2}, WANG Guoxiang¹, ZHOU Feng¹, LING Fen¹ & DU Xu¹

(1: School of Geographical Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210046, P. R. China)

(2: School of Geographical Science, Nantong University, Nantong 226000, P. R. China)

Abstract: To explore the influence of different extractant (1 mol/L KCl, 2 mol/L KCl, 4 mol/L KCl and 0.01 mol/L CaCl₂) and ratio of water to sediment (5:1, 10:1, 50:1 and 100:1) on the determination of extractable nitrogen in sediments from an urban polluted river, surface sediments of Jiuxiang River in Xianlin university town of Nanjing was used in the experiment. Result showed that KCl extract nitrogen more effectively than CaCl₂. The amount of NH₄⁺-N extracted by KCl and CaCl₂ ranged from 312.17 mg/kg to 479.23 mg/kg and 177.52 mg/kg to 339.31 mg/kg, respectively, while NO₃⁻-N extracted by them ranged from 4.49 mg/kg to 21.56 mg/kg and 4.25 mg/kg to 8.53 mg/kg, respectively. The amount of extractable nitrogen increased with water-sediment ratios. In the experiment group of 1 mol/L KCl, the extract amount of NH₄⁺-N and NO₃⁻-N increased by 41.97% and 187.08% when the ratio of water to sediment ranged from 5:1 to 100:1, respectively. The amount of NH₄⁺-N extracted increased with higher extractant concentrations, while NO₃⁻-N decreased with lower ones. The experiment suggested that 1 mol/L KCl as extractant and the water-sediment ratio of 100:1 make a better combination when using for extracting NH₄⁺-N and NO₃⁻-N from the urban river sediment.

Keywords: Polluted river; sediment; extractable nitrogen; extract method

氮是水体生态系统新陈代谢过程中的关键元素之一, 与水体富营养化密切相关^[1-2]. 水体中的氮素会在物理或生物作用下聚集到沉积物中^[3-4], 同时亦会在一定条件下向上覆水中释放^[5-6]. 因此, 沉积物是水体中氮素重要的“源”和“汇”. 近年来随着社会经济发展, 大量污水排入城市河道, 造成河水黑臭现象^[7-8], 并引起广泛关注. 河道溶解氧不足被认为是造成黑臭现象的主要原因, 含氮物质的大量富集被认为是溶解氧下

* 江苏省科技厅科技支撑计划项目(BE2008677)、江苏省太湖水环境治理专项基金项目(TH2010303)和住房和城乡建设部科技项目(2010-K7-7)联合资助. 2011-08-04 收稿; 2011-11-16 收修改稿. 许宽, 男, 1987 年生, 硕士研究生; E-mail: xkyl1220@163.com.

降的主要因素. 深入研究城市河道沉积物中氮的赋存形态组成与分布, 是研究城市河道生态系统中氮生物地球化学循环及其环境效应的前提^[9], 是制订科学合理的河道治理方案的理论依据.

沉积物中的氮分为有机氮和无机氮, 目前研究多集中于无机氮. 沉积物中的无机氮可分为可提取态氮和固定态氮^[10]. 其中可提取态氮 (extractable nitrogen) 主要包括无机态的 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^- \text{-N}$, 是沉积物—水界面发生氮迁移释放最主要最活跃的氮形态^[11], 是参与氮的生物地球化学循环的重要组分^[10]. 可提取态氮分析原理是通过提取剂与样品混合、振荡, 将样品吸附态氮交换到浸提液中, 然后对浸提液进行测定^[12]. 目前沉积物可提取态氮的研究, 主要借鉴土壤氮形态的分析方法, 对于提取剂及其浓度的选择, 较常见的有去离子水^[13-14]、KCl 溶液 (1 mol/L^[15-16]、2 mol/L^[14, 17]、4 mol/L^[14])、 CaCl_2 溶液 (0.01 mol/L^[18]) 等; 对于液土比, 从 2:1 到 1000:1 不等^[16, 19-20]. 有研究发现, 对于土壤中可提取态氮, 不同提取方式所得氮含量差异较大^[14], 因此针对不同类型的沉积物选择不同提取方式显得尤为重要. 而上述研究主要集中在土壤、湿地、湖泊、海洋、海岸等区域, 城市污染河道沉积物可提取态氮的研究相对较少. 加之城市河道沉积物含水率高, 有机污染负荷高, 这与土壤以及其它类型沉积物之间有本质差异, 因此为准确测定城市污染河道沉积物各形态氮含量, 揭示河道氮素循环规律, 为城市污染河道治理提供理论支撑, 有必要对目前常用的沉积物可提取态氮提取方式对城市污染河道沉积物可提取态氮测定的影响加以研究. 本文通过比较两种常用沉积物提取剂及其浓度组合 (1 mol/L KCl、2 mol/L KCl、4 mol/L KCl、0.01 mol/L CaCl_2) 对城市污染河道沉积物可提取态氮测定的影响, 提出优化提取方式, 以期对相关研究提供参考.

1 材料与方法

1.1 沉积物的采集与性质测定

样品采自南京九乡河表层沉积物 (九乡河是南京东部地区生活污水重要排放河道). 采集后立即运往实验室, 均化处理后测定理化指标并同时进行提取实验.

1.2 理化指标测定

含水率测定采用国家标准 GB/T 7172—1987; 烧失率测定采用国家标准 GB/T 7876—1987; 直接将电极插入鲜泥中测量 pH^[3]; 有机质测定采用重铬酸钾容量法—外加热法^[21]; 全氮测定采用半微量凯氏法^[21]. 以上指标测定均取 3 个平行.

表 1 实验分组详情
Tab. 1 Groups of the experiment

组别	提取剂	液土比			
		5:1	10:1	50:1	100:1
A	1 mol/L KCl	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄
B	2 mol/L KCl	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄
C	4 mol/L KCl	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
D	0.01 mol/L CaCl_2	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄

1.3 实验分组

根据提取剂 (1 mol/L KCl、2 mol/L KCl、4 mol/L KCl 和 0.01 mol/L CaCl_2) 实验分为 4 组; 每种提取剂分 4 种液土比 (提取剂体积/沉积物质量), 即 5:1、10:1、50:1 和 100:1, 分组详情见表 1. 每种组合方式做 3 个平行并取其平均值.

1.4 提取与测定方法

按液土比将鲜泥 (折合干重) 和提取剂置于 100 ml 离心管中, 加塞, 置于 200 r/min 振荡器 (HY-2A) 中 12 h. 然后离心 (离心机 LD5-2A), 4500 r/min、

15 min, 取上清液经 0.45 μm 膜过滤. 过滤后水样直接测定. 硝态氮包括 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^- \text{-N}$, 因为沉积物中 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 含量极低, 故可用 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 表示硝态氮, 采用紫外分光光度计 (UV-1100) 进行测定^[2], $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 采用连续水质流动分析仪 (SKALAR, 荷兰) 测定.

2 结果与分析

九乡河表层沉积物鲜泥理化指标测定表明, 含水率为 $48.69\% \pm 0.32\%$ 、烧失率为 $4.85\% \pm 0.54\%$ 、pH 为 6.58 ± 0.02 、有机质含量为 $30571.38 \pm 3407.77 \text{ mg/kg}$ 、全氮含量为 $3220.06 \pm 271.40 \text{ mg/kg}$.

2.1 对可提取态 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 的影响

2.1.1 KCl 提取效果优于 CaCl_2 可提取态 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 含量表明 (图 1), CaCl_2 对应的提取量明显低于 KCl 的提取量. KCl 提取量为 $312.17 \sim 479.23 \text{ mg/kg}$, 而 CaCl_2 的最大提取量为 339.31 mg/kg (D₄) (图 1 中虚线 a), 仅比 KCl 最低提取量多 8.69%, 是 KCl 最大提取量的 70.80%. 有研究表明, 直径相近的离子容易进行离子交

换^[21-24]. K^+ 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 直径分别为 0.266、0.198 和 0.286 nm^[25], 由于 NH_4^+ 的直径和 K^+ 的直径相近, 因此二者较易进行交换. 另外, 从离子间作用力的角度考虑, K^+ 和 NH_4^+ 交换位置, 需要破坏一个离子间作用力, 而 Ca^{2+} 交换 2 个 NH_4^+ , 需要同时破坏两个离子间作用力^[24-26, 36], 因此 Ca^{2+} 要比 K^+ 更难交换 NH_4^+ . 其次, $CaCl_2$ 与 KCl 巨大的浓度差亦是造成该现象的原因之一.

图 1 不同提取方式下可提取态 NH_4^+ -N 的含量

Fig. 1 NH_4^+ -N concentration of different extract methods

2.1.2 NH_4^+ -N 提取量随 KCl 浓度增高而增大 相同液土比条件下, NH_4^+ -N 提取量随 KCl 浓度增高而增大 (图 1). 如液土比为 100:1 时, 随着 KCl 浓度增加, NH_4^+ -N 提取量依次为 443.19 mg/kg (A₄)、471.01 mg/kg (B₄)、479.23 mg/kg (C₄), 呈上升趋势, C₄ 比 A₄ 多提取 6.28%. 说明高 K^+ 浓度有利于 K^+ 与 NH_4^+ 的交换, 这与已有研究结果相吻合^[27]. 同时, 该现象亦符合离子交换模型 Vanselow 方程. 热力学平衡交换常数 K 描述了不同离子浓度条件下的离子交换平衡状态, 在理想条件下 K 为恒定常数^[28-29]. K^+ 与 NH_4^+ 的交换过程为:

由于 NH_4^+ 与 K^+ 价位相同、离子半径相似, 且处于同一沉积物-提取剂系统中, 故二者离子活度系数相似^[26], 所以在两种条件下热力学平衡交换常数相等:

$$\frac{[NH_4^+]_1 \cdot [NH_4X]_1}{[K^+]_1 \cdot [KX]_1} = \frac{[NH_4^+]_2 \cdot [NH_4X]_2}{[K^+]_2 \cdot [KX]_2} \quad (2)$$

经变换, 得:

$$\frac{[NH_4^+]_2}{[NH_4^+]_1} = \frac{[K^+]_2 \cdot [KX]_2 \cdot [NH_4X]_1}{[K^+]_1 \cdot [KX]_1 \cdot [NH_4X]_2} \quad (3)$$

当 K^+ 浓度增加, 溶液中的浓度差致使 $[KX]$ 增加, 导致 $[NH_4X]$ 降低, 可得:

$$\frac{[NH_4^+]_2}{[NH_4^+]_1} > 1 \quad (4)$$

即 NH_4^+ -N 提取量增加. 所以 NH_4^+ -N 提取量随 KCl 浓度升高而增高.

2.1.3 NH_4^+ -N 提取量随液土比增高而增大 相同 KCl 浓度下, NH_4^+ -N 提取量随液土比增高而增大. 以 4 mol/L KCl 为例, 当液土比为 5:1 时所得可提取态 NH_4^+ -N 为 330.17 mg/kg (C₁), 当液土比为 100:1 时所得 NH_4^+ -N 为 479.23 mg/kg (C₄), 增加了 45.15% (图 1). 这可能是由于提取剂对沉积物胶体的分散作用^[24], 使得 NH_4^+ 和提取剂中的 K^+ 接触更加充分. 因此可以认为在一定范围内, 液土比越大, 中性盐与沉积物中离子的交换就越完全^[30].

2.2 对可提取态 NO_3^- -N 的影响

2.2.1 KCl 提取效果优于 $CaCl_2$ 4 种不同提取剂对 NO_3^- -N 提取量影响显著 (图 2). $CaCl_2$ 提取 NO_3^- -N 含量偏低, 在液土比为 5:1、10:1、50:1 和 100:1 时分别是 1 mol/L KCl 提取剂对应提取量的 56.59%、60.70%、35.45% 和 39.55%. 这可能是由不同阳离子 (Ca^{2+} 、 K^+) 对沉积物中阴离子的负吸附和交换过程影响不同所

致^[26,28,34],有学者研究发现,不同相伴阳离子可通过干预 pH 或离子对的形成,影响土壤或沉积物对阴离子的吸附^[31-33], Ca^{2+} 、 K^{+} 的不同离子特性导致其对 NO_3^- 的交换能力有所差异.

2.2.2 NO_3^- -N 提取量随液土比增高而增大 1 mol/L KCl 组, NO_3^- -N 提取量随液土比增加而升高.液土比为 5:1 时, NO_3^- -N 提取量为 7.51 mg/kg(A_1),液土比为 100:1 时, NO_3^- -N 提取量为 21.56 mg/kg(A_4),是 A_1 组的 2.87 倍.这与 NH_4^+ 交换过程中的现象一致,即由提取剂对沉积物胶体的分散作用导致^[24,35].

2.2.3 NO_3^- -N 提取量随 Cl^- 浓度增高而降低 分析 KCl 组发现,相同液土比条件下, NO_3^- -N 提取量随 Cl^- 浓度增加而降低(图 2).以液土比 100:1 组为例,当 Cl^- 浓度为 1 mol/L 时 NO_3^- -N 提取量最大,为 20.46 mg/kg(A_4).之后随着 Cl^- 浓度增加到 4 mol/L 时, NO_3^- -N 提取量也降至 5.85 mg/kg(C_4),这表明 Cl^- 浓度的增加抑制其与 NO_3^- 的交换.这可能是因为 Cl^- 增高后会在沉积物胶体-提取剂界面处形成 Cl^- 膜,从而影响土壤吸附的 NO_3^- 与外界接触,使得 NO_3^- -N 提取量降低.所以 Cl^- 浓度过高会抑制其与 NO_3^- 的交换^[19].

图 2 不同提取方式下可提取态 NO_3^- -N 含量

Fig. 2 NO_3^- -N concentration of different extract methods

2.3 提取方式的筛选

由以上实验结果对比分析可得,对城市污染河道沉积物可提取态氮而言,KCl 溶液的提取效果优于 CaCl_2 ,这与 K^+ 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 的离子特性有关,也与 CaCl_2 与 KCl 的浓度有关.

KCl 溶液的浓度也影响可提取态氮的提取与测定.高浓度 KCl 在室温下易结晶,会对后续测定带来影响.不同浓度 KCl 对应的 NH_4^+ -N 最大提取量见图 1 虚线 b, NH_4^+ -N 提取量随 KCl 浓度升高呈上升趋势,但增幅很小.在液土比为 100:1 时,对于可提取态 NH_4^+ -N,1 mol/L KCl 提取量仅比 4 mol/L KCl 提取量低 6.28%,且低浓度 KCl 不易结晶,故考虑使用 1 mol/L KCl 溶液作为提取剂,以期减小结晶对测定带来的影响.

液土比为 100:1 时 NH_4^+ -N 和 NO_3^- -N 的提取量均为最高,但是随着液土比的增大,沉积物取样量随之减少,相应的标准偏差也增加.这就要求在操作过程中应尽量混匀沉积物,减少平行样之间的差异.

3 结论

1) 与 CaCl_2 相比,KCl 更适合作为城市污染河道沉积物可提取态氮的提取剂. KCl、 CaCl_2 提取 NH_4^+ -N 的范围分别为 312.17 ~ 479.23 mg/kg 和 177.52 ~ 339.31 mg/kg;提取 NO_3^- -N 的范围分别为 4.49 ~ 21.56 mg/kg 和 4.25 ~ 8.53 mg/kg. 这是由 K^+ 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 三者离子特性所决定的.

2) 可提取态氮提取量随液土比增高而增大.以 1 mol/L KCl 组为例,液土比为 100:1 时 NH_4^+ -N 和 NO_3^- -N 分别比液土比为 5:1 时增加 41.97% 和 187.08%. 因此选择适当的液土比有利于更加准确地反映城市污染河道沉积物中可提取态氮含量.

3) 可提取态 NH_4^+ -N 含量随提取剂浓度增高而增大,可提取态 NO_3^- -N 含量随提取剂浓度增高而下降,在提取剂为 1 mol/L KCl 时为最大值.

4) 与土壤常用的提取方式不同,采用 1 mol/L KCl 提取剂、液土比 100:1 的组合联合提取城市污染河道沉积物中的 NH_4^+ -N、 NO_3^- -N 效果较好.

4 参考文献

- [1] Gardner W, Seitzinger S, Malczyk J. The effects of sea salts on the forms of nitrogen released from estuarine and freshwater sediments: Does ion pairing affect ammonium flux? *Estuaries and Coasts*, 1991, **14**(2): 157-166.
- [2] 张彦,张远,于涛等.太湖沉积物及孔隙水中氮的时空分布特征.环境科学研究,2010,**33**(11):1333-1342.
- [3] 陈永川,张德刚,汤利.滇池沉积物铵态氮的时空变化特征研究.土壤学报,2010,**47**(6):1180-1187.
- [4] 濮培民,王国祥,胡春华等.底泥疏浚能控制湖泊富营养化吗?湖泊科学,2000,**12**(3):269-279.
- [5] 贺冉冉,罗澈葱,朱广伟等.天目湖溶解氧变化特征及对内源氮释放的影响.生态与农村环境学报,2010,**26**(4):344-349.
- [6] 钟继承,刘国锋,范成新等.湖泊底泥疏浚环境效应:II.内源氮释放控制作用.湖泊科学,2009,**21**(3):335-344.
- [7] 魏荣菲,庄舜尧,戎静等.苏州河网区河道上覆水与底泥中氮素形态分布特征.环境科学研究,2009,**22**(12):1433-1439.
- [8] 谢丹平,李开明,江栋等.底泥修复对城市污染河道水体污染修复的影响研究.环境工程学报,2009,**3**(8):1447-1453.
- [9] 王雨春,万国江,黄荣贵等.红枫湖、百花湖沉积物全氮、可交换态氮和固定铵的赋存特征.湖泊科学,2002,**14**(4):301-309.
- [10] 李辉,潘学军,史丽琼.湖泊内源氮磷污染分析方法及特征研究进展.环境化学,2011,**30**(1):282-292.
- [11] 杨龙元,蔡启铭,秦伯强等.太湖梅梁湾沉积物-水界面氮迁移特征初步研究.湖泊科学,1998,**10**(4):41-47.
- [12] 鲁如坤.土壤农业化学分析方法.北京:中国农业科技出版社,2000:146-165.
- [13] Chen C, Xu Z, Zhang S *et al.* Soluble organic nitrogen pools in forest soils of subtropical Australia. *Plant and Soil*, 2005, **277**(1): 285-297.
- [14] 王红萍,梁涛,张秀梅等.非点源污染研究中土壤溶解性无机氮的提取方法选择.地理研究,2005,**24**(2):236-242.
- [15] 焦立新.浅水湖泊表层沉积物氮形态特征及在生物地球化学循环中的功能[学位论文].呼和浩特:内蒙古农业大学,2007.
- [16] 赵瑞芬,于志勇,程滨等.不同前处理条件对土壤 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 含量影响的研究.中国农学通报,2009,**25**(10):174-177.
- [17] Rosenfeld JK. Ammonium adsorption in nearshore anoxic sediments. *Limnology and Oceanography*, 1979, **24**(2): 356-364.
- [18] Houba VJG, Temminghoff EJM, Gaikhorst GA *et al.* Soil analysis procedures using 0.01 M calcium chloride as extraction reagent. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2000, **31**(9/10): 1299-1396.
- [19] Brodrick S, Cullen P, Maher W. Determination of exchangeable inorganic nitrogen species in wetland soils. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1987, **38**(3): 377-380.
- [20] Mackin JE, Aller RC. Ammonium adsorption in marine sediments. *Limnology and Oceanography*, 1984, **29**(2): 250-257.
- [21] 李青芹,霍守亮,咎逢宇等.我国湖泊沉积物营养盐和粒度分布及其关系研究.农业环境科学学报,2010,**29**(12):2391-2397.
- [22] 丛日环,李小坤,鲁剑巍.土壤钾素转化的影响因素及其研究进展.华中农业大学学报,2007,**26**(6):907-913.
- [23] 黄盘铭.土壤化学.北京:科学出版社,1991:155-179.
- [24] 王禄仕,柴蓓蓓,刘虹.水源水库沉积物中氮的形态分布特征研究.西安建筑科技大学学报:自然科学版,2010,**42**(5):734-740.
- [25] 李恭臣,夏星辉.黄河无机氮形态组成影响因素的灰色关联度分析.北京师范大学学报:自然科学版,2005,**41**(6):632-635.
- [26] 李法虎.土壤物理化学.北京:化学工业出版社,2006:48-49,142-164.
- [27] 李立平,张佳宝,邢维芹等. CaCl_2 和 SrCl_2 提取土壤氮钾的比较.土壤通报,2007,**38**(5):984-988.
- [28] Helfferich FG. Ion exchange. New York: Courier Dover Publications,1995: 27-50.
- [29] 刘凌,王瑚,王则成.土壤与水环境间离子交换过程模拟研究.土壤学报,1996,**33**(3):268-279.
- [30] Wang J, Wang S, Jin X *et al.* Ammonium release characteristics of the sediments from the shallow lakes in the middle and lower reaches of Yangtze River region, China. *Environmental Geology*, 2007, **55**(1): 37-45.
- [31] 李学垣.土壤化学.北京:高等教育出版社,2001:167-211.
- [32] 徐明岗,季国亮.恒电荷土壤及可变电荷土壤与离子间相互作用的研究: I. 共存离子对 NO_3^- 吸附的影响.土壤学报,2001,**38**(2):204-211.
- [33] 徐仁扣,杨玛丽,赵安珍等.低分子量有机酸对可变电荷土壤吸附 NO_3^- 的影响的初步研究.土壤学报,2005,**42**(1):156-158.
- [34] 陈铭,刘更另.可变电荷土壤中主要阴离子的吸附.土壤通报,1994,**25**(1):46-49.
- [35] 马北雁,张一平.土壤中离子交换和运移的模拟研究进展.植物营养与肥料科学,1998,**4**(1):84-91.
- [36] Vanselow AP. Equilibria of the base-exchange reactions of bentonites, permutites, soil colloids, and zeolites. *Soil Science*, 1932, **33**(2): 95-114.