

有机质对城市污染河道沉积物铵态氮吸附-解吸的影响*

刘 波^{1,2}, 盛 明¹, 唐 千¹, 刘 娜¹, 吴馨婷¹, 朱程芳¹, 沈玲玲¹, 周 准¹, 王国祥^{2**}

(1: 南通大学地理科学学院, 南通 226007)

(2: 江苏省环境演变与生态修复重点实验室, 南京 210046)

摘 要: 采集污染程度不同的城市河道沉积物(通吕运河、濠河和通甲河), 在分析 H_2O_2 对沉积物有机质和铵态氮影响的基础上, 分析沉积物在去除有机质前后铵态氮释放动力学和吸附热力学过程, 研究城市污染河道沉积物有机质对铵态氮吸附-解吸的影响。结果表明: 单位体积 H_2O_2 对有机质去除率随 H_2O_2 使用量增多而降低; 去除有机质后, 沉积物铵态氮含量显著增加, 通吕运河、濠河和通甲河铵态氮最大含量分别是有机质去除前的 4.16、3.55 和 2.85 倍; 沉积物对铵态氮的饱和吸附量随有机质含量减少而下降; 沉积物铵态氮释放过程均表现为先快速释放, 后减缓至平衡过程; 去除有机质后, 随着有机质含量的减少, 沉积物铵态氮的最大释放量呈增大趋势; 沉积物有机质和铵态氮含量是影响沉积物铵态氮释放的主要因素。

关键词: 城市河道; 有机质; 沉积物; 铵态氮; 吸附-解吸

Effect of organic matter on adsorption/desorption of ammonium in the sediments of heavily polluted urban river

LIU Bo^{1,2}, SHENG Ming¹, TANG Qian¹, LIU Na¹, WU Xinting¹, ZHU Chengfang¹, SHEN Lingling¹, ZHOU Zhun¹ & WANG Guoxiang²

(1: School of Geographical Science, Nantong University, Nantong 226007, P. R. China)

(2: Jiangsu Key Laboratory of Environmental Change & Ecological Construction, Nanjing 210046, P. R. China)

Abstract: The effect of organic matter on ammonium release kinetics and adsorption isotherms of the sediments from different trophic level urban rivers (named TL, HH and TJ) and its mechanism was discussed. The results showed the removal ratio of organic matter of per unit volume of H_2O_2 tended to decrease with volume of H_2O_2 increasing. The content of ammonium in sediments tended to increase significantly as sediment organic matter was removed by H_2O_2 . Ammonium adsorption capacity tended to decrease with their organic matter contents decreasing. The equilibrium time of ammonium release was prolonged with the increasing of the organic matter contents in the studied sediment, and the amounts of the ammonium released increased first and then reached equilibrium gradually. Removal of organic matter could increase ammonium release capacity. The main factors affecting ammonium release were analyzed. Organic matter content and ammonium concentration were the key factors on ammonia release from sediments.

Keywords: Urban river; organic matter; sediment; ammonium; adsorption/desorption

氮素含量过高是我国城市污染河道水体环境的主要特征。沉积物作为排入河道中各类污染物的主要归宿, 累积了大量的含氮污染物质。富集于沉积物的有机质经矿化后产生的铵态氮绝大部分会被沉积物颗粒所吸附^[1], 在一定条件下, 又会通过解吸作用重新释放到水相中, 成为二次污染源^[2,3]。研究表明, 内源氮已成为水体氮素污染的主要贡献者^[4]。因此, 沉积物对铵态氮的吸附-解吸过程是影响污染河道氮负荷的一个重要过程, 对科学评估河道氮负荷及其生态效应具有重要作用^[5]。

* 国家自然科学基金项目(41173078)、江苏省自然科学基金项目(SBK201321353)、南通市自然科学基金项目(BK2013058)和大学生创新训练计划项目(201310304038Z, 201310304069Y)联合资助。2014-01-04 收稿; 2014-04-23 收修改稿。刘波(1976~), 男, 博士, 副教授; E-mail: lb@ntu.edu.cn.

** 通信作者; E-mail: wangguoxiang@nynu.edu.cn.

沉积物对铵态氮的吸附-解吸与沉积物有机质含量密切相关,但是至今并没有取得明确的结论. 侯立军、Boatman、刘敏等^[5-7]认为有机质含量与铵态氮吸附呈正相关,在有机质含量高的沉积物中,有机质制约着沉积物铵态氮的吸附-解吸行为. Holmboe、Alongi 等^[8-9]则得到了相反的结果,认为有机质对矿物质的包裹性随有机质含量增多而增强,进而会阻塞更多的铵态氮吸附点位,导致沉积物对铵态氮的吸附与固定能力减弱. 由于自然环境中影响有机质矿化和铵态氮吸附-解吸的因素众多,因而很难在自然条件下获得矿物结构相同、有机质含量不同的沉积物,或许这是造成上述分歧的主要原因. Nam 等^[10]发现 H_2O_2 可以去除土壤中部分有机质,且对土壤类型和矿物成分影响较小. 梁重山等^[11]证明经 H_2O_2 处理的土壤样品,可以克服土壤物理结构的变化对非吸附-解吸过程的影响. 鉴于此,国内许多学者采用这一方法,探讨了土壤有机质含量对重金属^[12-14]、土霉素^[15]等物质吸附-解吸的影响. 王圣瑞等^[16]用 H_2O_2 法探讨了富营养化湖泊沉积物有机质对铵态氮吸附-解吸的影响,发现随着有机质含量被去除,有机质的极性集团逐渐减少,导致对铵态氮吸附能力减弱. 该研究还发现,随着有机质被 H_2O_2 去除,可转化态氮显著增加. 但是,关于增加的可转化态氮对铵态氮吸附-解吸的影响并没有做深入探讨. 本研究选取典型城市污染河道沉积物,对比分析经 H_2O_2 预处理和未经预处理的有机质含量沉积物的铵态氮释放动力学与吸附热力学过程,探讨城市污染河道沉积物有机质对铵态氮吸附-解吸的影响机制.

1 材料与方法

1.1 沉积物与水样采集

选取南通市区内污染程度不同的河道,分别是通吕运河(TL)、濠河(HH)和通甲河(TJ),见图1. 通吕运河是南通第一运河,具有航运、灌溉、行洪等功能,污染程度较低;濠河是南通著名的风景名胜,有少量的生活污水汇入;通甲河为生活污水受纳水体,污染严重. 选取的3条河流所处的地理位置相近,影响的自然因素差异不大. 用自制柱状沉积物采样器于7月4日分别在选定河道处采集沉积物,同步采集上覆水,迅速运回实验室,进行上覆水溶解氧(DO)、pH、高锰酸盐指数(COD_{Mn})、总氮(TN)、铵态氮(NH_4^+-N)、硝态氮($NO_3^- -N$)、亚硝态氮($NO_2^- -N$)以及间隙水和沉积物的有机质含量(OM)、TN、 $NH_4^+ -N$ 、 $NO_3^- -N$ 、 $NO_2^- -N$ 的测定. 采集的表层沉积物经过低温干燥过100目筛,备用.

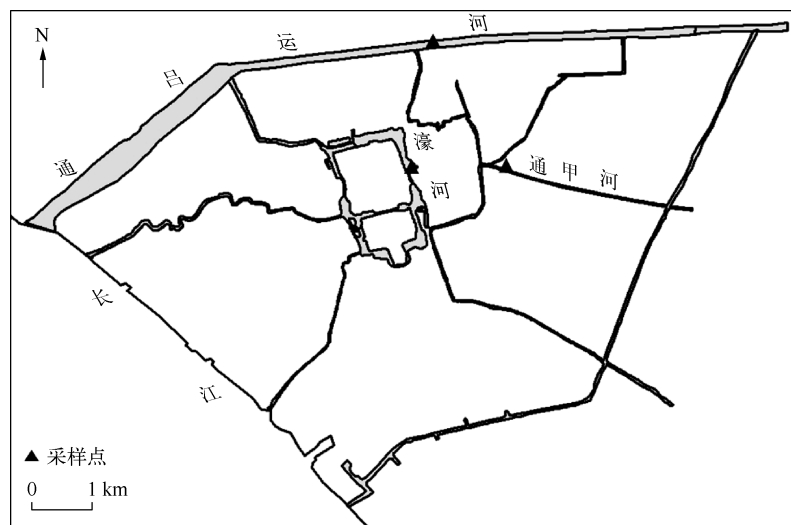


图1 南通市采样点示意

Fig. 1 Distribution of sampling sites in Nantong City

1.2 方法

1.2.1 样品制备 每次分别取2g各采样点备用沉积物样品于若干烧杯中(水土比为10:1). 在6个烧杯中

分别加入 0、1、2、4、5、7 ml 的 30% H_2O_2 , 摇匀. 在 35℃ 恒温水浴中反应, 待没有气泡生成后, 将烧杯置于电炉加热至沸腾, 去除多余 H_2O_2 后, 将混合液冷冻干燥. 待样品干燥后过 100 目筛, 备用. 测定有机质和铵态氮含量. 以上实验在相同条件下作 3 次平行, 相对误差低于 5%.

1.2.2 铵态氮释放动力实验 分别称取 1 g 经 H_2O_2 处理和备用自然沉积物样品置于 100 ml 离心管中, 加入 0.02 mol/L 的 KCl 溶液 50 ml, 在室温下 ($22 \pm 1^\circ C$) 以 275 转/min 振荡, 每隔一定时间间隔 (5、15、30、60、120、240、360 min) 取出, 在 5000 转/min 条件下离心 10 min, 取出 10 ml 上清液, 测定上清液铵态氮浓度. 以上实验在相同条件下作 3 次平行, 相对误差低于 5%.

1.2.3 铵态氮吸附热力学实验 称取原沉积物制备样品 (TL、HH、TJ) 和经 7 ml H_2O_2 处理的样品 (TLH、HHH、TJH) 各 2.5 g 置于 100 ml 聚乙烯塑料离心管中, 分别加入 25 ml 不同浓度的铵态氮标准溶液 (初始质量浓度序列为 50、100、150、200、250、300、350、400、450、500 mg/L), 在恒温振荡器上振荡吸附 12 h ($22 \pm 1^\circ C$), 静置平衡 2 h, 取上清液过 0.45 μm 孔径的微孔滤膜抽滤. 以上实验在相同条件下作 3 次平行, 相对误差低于 5%.

1.3 样品分析

用 2 mol/L 的 KCl 溶液浸提 (液:土 = 5:1), 振荡 30 min, 过滤后用纳氏比色法 (波长为 420 nm) 测定浸提液中 NH_4^+-N 浓度^[17]. 有机质含量采用重铬酸钾-硫酸外加热法测定. 铵态氮、高锰酸盐指数采用标准方法测定.

1.4 计算方法

为了定量分析铵态氮释放动力学过程, 用一级动力学方程描述不同实验条件下表层沉积物铵态氮的释放动力学过程^[5,18], 公式为:

$$N_t = N_0 (1 - e^{-kt}) \quad (1)$$

式中, N_t 为 t 时刻的铵态氮释放量 (mg/kg), N_0 为释放平衡时铵态氮的释放量 (最大释放量) (mg/kg), k 为铵态氮释放速率常数, t 为释放时间 (min).

采用 Langmuir 吸附方程来定量描述沉积物不同有机质组成对铵态氮的吸附特征, 公式为:

$$Q_e = Q_m b C_e / (1 + b C_e) \quad (2)$$

式中, Q_m 为单位质量沉积物对铵态氮的饱和吸附量 (mg/kg), b 为吸附系数, Q_e 为单位质量沉积物对铵态氮的吸附量 (mg/kg), C_e 为平衡溶液铵态氮质量浓度 (mg/L).

2 结果与分析

2.1 H_2O_2 对沉积物有机质及铵态氮的作用

随着 H_2O_2 使用量的增加, 经不同量 H_2O_2 处理的各组沉积物有机质含量均表现出下降的趋势. 当 H_2O_2 使用量为 7 ml 时, 有机质含量最低, 有机质去除率分别为 40.82%、83.60% 和 65.05%. 从有机质含量变化过程来看, 单位体积 H_2O_2 对有机质去除率随 H_2O_2 使用量增多而降低, TL、HH 和 TJ 实验组在 H_2O_2 使用量为 2 ml 时, 每毫升 H_2O_2 对有机质去除率分别为 17.73%、33.36% 和 27.23%, 此时有机质去除率分别已达到各组最高去除率的 86.84%、79.80% 和 83.72%.

各实验组沉积物铵态氮随着 H_2O_2 使用量的增加表现出增加的趋势 (图 2), 与有机质变化过程相反, 这与王圣瑞等的研究结果相似^[16]. 有机质含量较高的 TJ 组和 HH 组铵态氮含量随 H_2O_2 使用量增多而增加的过程更为明显, 尤其是 TJ 组表现出近似线性的增加过程. 当 H_2O_2 使用量为 7 ml 时, HH 组和 TJ 组铵态氮达到最大值, 分别比处理前增加了 3.55 和 2.85 倍. 有机质含量较低的 TL 组, 在 H_2O_2 使用量为 4 ml 时, 铵态氮含量最高, 为 44.13 ± 3.48 mg/kg, 为处理前的 4.16 倍. 将有机质含量与铵态氮含量作了相关性分析, 结果发现, 沉积物本底有机质含量较高的 TJ 组和 HH 组, 两者之间存在显著的负相关关系 ($P < 0.05$), 有机质含量较低的 TL 组两者相关性不显著 ($P > 0.05$) (图 2).

2.2 有机质对沉积物铵态氮释放动力学的影响

2.2.1 经 H_2O_2 处理沉积物 经 H_2O_2 处理的不同有机质含量的沉积物铵态氮释放过程表现出先快速释放,

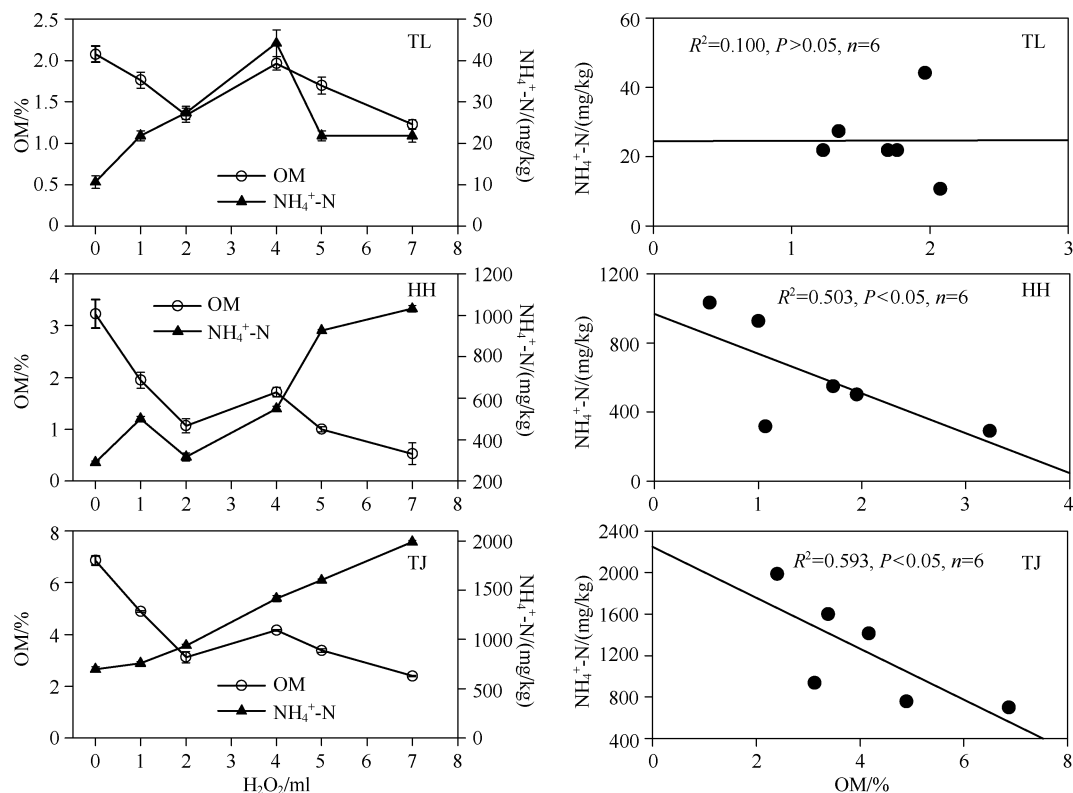
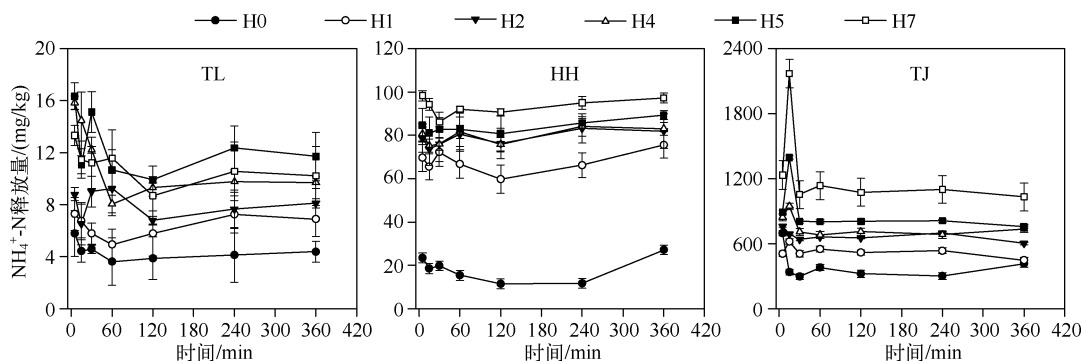


图2 处理后沉积物有机质和铵态氮含量以及二者的相关关系

Fig. 2 Contents of OM, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and the correlation relationship between $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and OM in the treatment sediments

后减缓至平衡的趋势,快速释放后各组均出现不同程度的吸附现象(图3). HH组和TJ组大致在30 min内达到释放平衡,TL组大致在60 min内释放达到平衡.达到释放平衡所需时间要少于海洋沉积物^[19]和湖泊沉积物铵态氮释放平衡时间^[16].运用一级动力学方程对铵态氮动力学释放过程进行模拟,结果显示拟合精度较高(r 为0.848~0.989),通过方程拟合的各组 N_0 值(释放平衡时铵态氮的释放量)见图4a.各组 N_0 值随 H_2O_2 使用量增加均呈上升趋势.HH组和TJ组 N_0 最大值出现在 H_2O_2 使用量为7 ml时,TL组出现在 H_2O_2

图3 处理后沉积物铵态氮释放动力学曲线(H0表示 H_2O_2 使用量为0 ml,H1、H2...以此类推,下同)Fig. 3 Kinetic curves of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ release on different treatment sediments

使用量为 5 ml 处,各实验组 N_0 最大值分别是处理前的 3.2、5.1 和 2.8 倍.从数值上看,沉积物本底有机质和铵态氮含量最高的 TJ 组要明显高于 HH 组和 TL 组,最大 N_0 值分别是两组的 13.5 和 101.2 倍. HH 组和 TJ 组 N_0 值与有机质存在显著负相关关系,沉积物有机质本底值小的 TL 组相关性不显著(图 4b). HH 组和 TJ 组 N_0 值与铵态氮同样存在显著负相关关系,TL 组相关性不显著(图 4c).

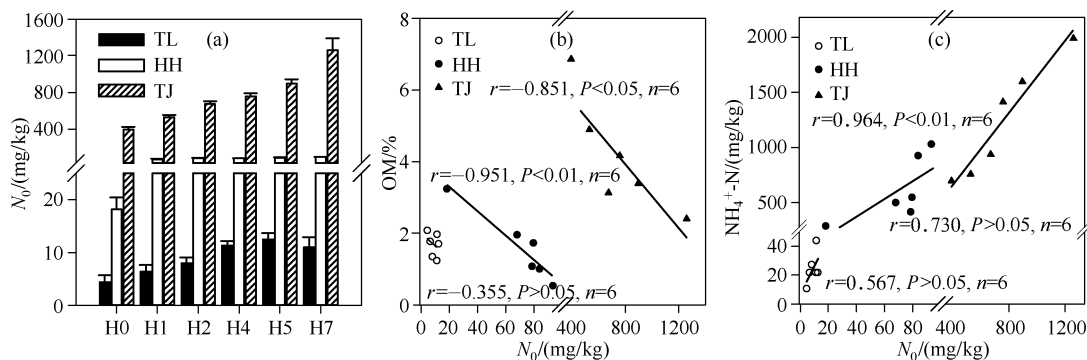


图 4 处理后沉积物铵态氮最大释放量(a)及与有机质(b)、铵态氮(c)的相关关系

Fig. 4 Variation value of N_0 (a), and its correlation relationship with OM (b) and NH_4^+-N (c) in the treatment sediments

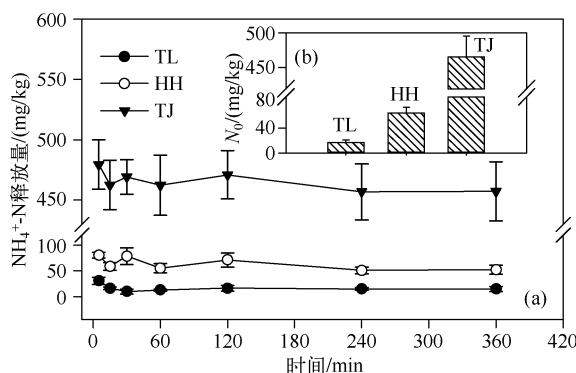


图 5 原沉积物铵态氮释放动力学曲线

Fig. 5 Kinetic curves of NH_4^+-N release on original sediments

2.2.2 未经 H_2O_2 处理沉积物 未经 H_2O_2 处理的原沉积物铵态氮释放动力学过程同样表现出先快速释放,后减缓至平衡趋势(图 5). HH 组和 TJ 组大致在 120 min 内达到释放平衡,TL 组大致在 30 min 内释放达到平衡(图 5a). 运用一级动力学方程对铵态氮释放过程进行模拟($P < 0.05$),结果见图 5b. 拟合的各组 N_0 值表现为 $TJ > HH > TL$, TJ 组分别是 HH 组和 TL 组的 7.2 倍和 64.3 倍. 铵态氮释放量呈现出随着有机质含量增加而增加的趋势,与 H_2O_2 处理组的变化趋势正好相反.

2.3 有机质对沉积物铵态氮吸附热力学的影

各实验组沉积物对铵态氮的吸附量总体上随铵态氮标准液浓度增加而增大,在低浓度范围内,沉积物对铵态氮的吸附量呈线性增长(图 6a),与相关研究相似^[20]. 在设定的浓度范围内,沉积物对铵态氮的吸附量仍然有上升的趋势. 经 H_2O_2 处理后随着有机质减少,各组沉积物对铵态氮的吸附能力明显降低($P < 0.01$). 用 Langmuir 等温吸附方程拟合沉积物对铵态氮的饱和和吸附量(Q_m),拟合精度符合要求(r 为 0.788 ~ 0.957),结果见图 6b. TJ 组 Q_m 值分别是 HH 组和 TL 组的 1.2 倍和 1.7 倍;经 H_2O_2 处理后 TJH 组 Q_m 值最大,HHH 组最小(HHH 组有机质含量最小).

3 讨论

3.1 H_2O_2 处理对沉积物有机质的影响

沉积物中的有机质在氧化环境中可以被直接氧化分解,而在还原性环境中则会在微生物作用下经过复杂的生化过程形成较为稳定的腐殖质^[21],腐殖质一般占总有机质含量的 50% 以上. 根据腐殖质氧化稳定性,一般将腐殖质分为活性腐殖质和非活性腐殖质^[22],活性腐殖质的分子结构较为简单、分子量较小、含有

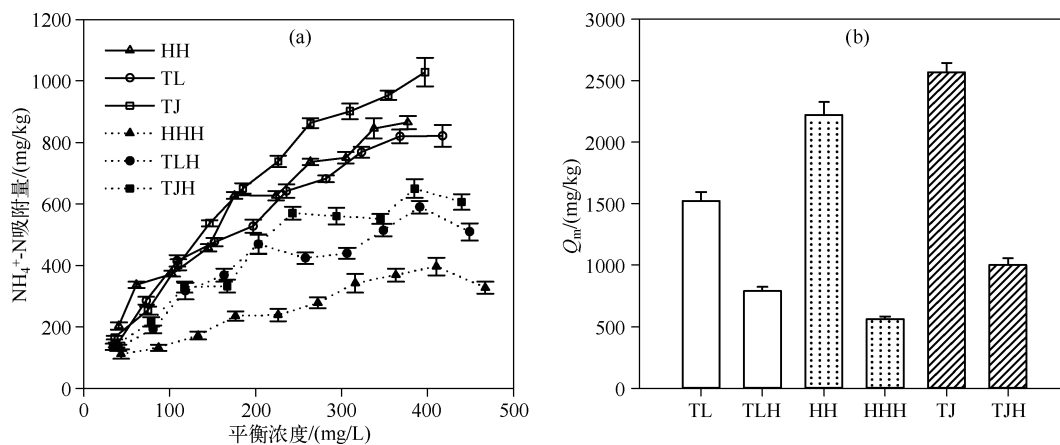
图 6 沉积物对 NH₄⁺-N 的等温吸附曲线(a) 和饱和吸附量(b)

Fig. 6 Adsorption isotherms curve(a) and adsorption capacity(b) of ammonium on the sediments

较多极性官能团,容易被氧化分解^[23-24]. 在自然条件下,有机质在腐殖化过程中一般先形成分子量较小、结构较为简单的活性腐殖质,随着腐殖化进程加深,活性腐殖质趋向于形成结构更紧密和疏水性更强的高分子聚合物,即非活性腐殖质^[25-26].

H₂O₂对有机质的氧化具有选择性,一般先氧化含氮、芳香族、烷烃链等极性官能团的有机质^[11],大多为新富集的有机质以及活性腐殖质. 各实验组单位体积 H₂O₂对有机质去除效率随着 H₂O₂使用量的增加而降低(图 2),表明沉积物有机质在逐渐被 H₂O₂氧化的过程中,新富集于沉积物的有机质以及腐殖化进程较浅的活性腐殖质首先被氧化;随着有机质减少,有机质的组成结构发生变化,趋向于结构非常紧密的非活性腐殖质,导致有机质越难被氧化分解^[16]. 各实验组之间有机质在随 H₂O₂使用量被去除进程的差异,表明各河段沉积物有机质形成时间和腐殖化程度存在差异. TJ 组在 H₂O₂使用量为 2 ml 时的单位质量沉积物有机质比沉积物本底有机质下降了 37383.78 mg,下降数值明显大于其他 2 组(图 2). 可见,采集于接纳生活污水的河道 TJ 组沉积物,有机质多为新富集于表面的来源于生活污水的简单有机质,这类有机质一般为易被分解的芳香性的生活油脂和清洁剂^[16]. 由于 TJ 组的氧化还原条件较差(表 1),因此有机质的氧化分解较为缓慢,造成了沉积物新鲜有机质短期内的大量累积,这可能是导致 TJ 组有机质去除量最大的主要原因. 濠河最近一次清淤工程在 2009 年完成,HH 组沉积物多为新聚集的沉积物. 由于濠河是南通市的标志景观,濠河周边的污染源已得到有效控制,其有机质来源较通甲河(TJ 组)要少得多,富集于沉积物的有机质量要少于 TJ 组,而且濠河氧化条件较通甲河要优越(表 1),因此 HH 组有机质去除量要小于 TJ 组(图 2). 通吕运河开凿历史悠久,与长江进行着频繁且较大的水量交换,水体氧化还原环境较好(表 1),沉积物-水界面在 DO 作用下,表层沉积物中新形成的有机质易被氧化分解而不宜富集. 那么,在水力、DO 等因素的作用下集留在通吕运河河道内的沉积物(TL 组)有机质经过长时间的演化大多腐殖化程度高,不易被氧化分解,导致 H₂O₂对 TL 组有机质去除率最低(图 2). 经 H₂O₂处理后的沉积物有机质组分和腐殖化程度均发生了变化,对铵态氮的吸附-解吸会产生影响.

表 1 采样点上覆水主要理化指标

Tab. 1 Physico-chemical characteristics of overlying water in study sites

采样点	DO/ (mg/L)	pH	COD _{Mn} /(mg/L)	TN/ (mg/L)	NH ₄ ⁺ -N/ (mg/L)	NO ₃ ⁻ -N + NO ₂ ⁻ -N/ (mg/L)
TL	4.98 ± 0.23	7.90 ± 0.04	3.48 ± 0.41	3.25 ± 0.31	0.85 ± 0.09	2.26 ± 0.16
HH	4.52 ± 0.79	7.96 ± 0.23	5.01 ± 0.54	4.84 ± 0.24	2.49 ± 0.13	1.34 ± 0.14
TJ	0.33 ± 0.02	7.81 ± 0.03	12.23 ± 0.56	14.26 ± 0.11	11.23 ± 0.10	1.84 ± 0.11

3.2 有机质对沉积物铵态氮吸附-解吸的影响

在自然环境中沉积物铵态氮吸附-解吸过程是一个复杂的物理化学过程,受到许多因素影响,其中,有机质被认为是制约沉积物铵态氮吸附-解吸过程的关键因素^[5,6,27-30]. 有机质中存在着许多具有极性的官能团,这些官能团使沉积物颗粒带有大量的表面负电荷^[15],从而对铵态氮具有较强的吸附能力. 研究已发现H₂O₂对有机质的去除具有一定的选择性,一般先氧化含极性官能团的有机质,主要是含氧、氮有机物和芳香化合物^[11]. 随着有机质的去除极性官能团也随之减少^[16],沉积物对铵态氮的吸附能力减弱,这可能是造成各实验组沉积物对铵态氮的饱和吸附量随有机质含量减少而下降的主要原因(图6b).

经H₂O₂处理沉积物铵态氮释放动力学实验中发现随着有机质减少,沉积物对铵态氮吸附能力减弱,铵态氮的解吸释放量加大(图4). 但是,未经H₂O₂处理的原沉积物铵态氮释放动力学实验却表现出相反的结果(图5). 这表明沉积物铵态氮的解吸释放过程除了受有机质含量的影响,还受到沉积物铵态氮含量的影响. 释放动力学的实验方法是通过一定时间内钾离子置换铵离子的量来计算铵态氮释放量,那么,沉积物吸附态铵态氮从理论上讲都有可能成为潜在的铵态氮释放源,且铵态氮含量越高潜在的铵态氮释放量亦可能越大. 经H₂O₂处理后,各实验组沉积物铵态氮含量都有了不同程度的增加,尤其是本底有机质含量较高的TJ组和HH组,铵态氮含量与有机质含量存在显著的负相关关系(图2). 说明在H₂O₂氧化有机质同时促进了沉积物有机氮氨化进程,表明H₂O₂对含氮有机物氧化作用明显^[11],王圣瑞等^[16]也发现了同样的现象. 同时还发现TJ组和HH组铵态氮含量与N₀值呈显著相关(图4c),表明在短时间内经氨化作用形成的大量铵态氮是促进沉积物铵态氮释放的一个不容忽视的原因. 未经H₂O₂处理的原沉积物铵态氮含量随着有机质含量的减少而下降,表现为TJ>HH>TL(表2). 表明在自然环境下,在漫长的矿化过程中随着有机质的减少,通过有机氮矿化形成的铵态氮,在一定条件下通过解吸作用进入水相或者转化为其他形态,并没有大量富集于沉积物中. 那么,随着沉积物有机质含量减少对铵态氮吸附能力减弱,本底吸附态铵态氮含量也在减少,潜在铵态氮的释放量也随之下降. 城市污染河道尤其是严重污染的黑臭河道,沉积物中往往都富集了大量的新生有机质. 在进行河道整治时,应防止快速削减沉积物有机质而出现的有机氮氨化导致的铵态氮加速释放的问题.

表2 采样点沉积物和间隙水主要理化指标
Tab. 2 Physico-chemical characteristics of sediment and porewater in study sites

采样点	颜色	OM/%	沉积物/(mg/kg)			间隙水/(mg/L)		
			TN	NH ₄ ⁺ -N	NO ₃ ⁻ -N	TN	NH ₄ ⁺ -N	NO ₃ ⁻ -N + NO ₂ ⁻ -N
TL	棕色	2.06 ± 0.12	1736.37 ± 25.49	10.61 ± 3.78	62.34 ± 13.27	9.52 ± 0.62	6.71 ± 0.02	0.86 ± 0.13
HH	褐色	3.23 ± 0.10	2433.67 ± 89.67	290.43 ± 21.23	21.65 ± 7.86	15.63 ± 1.07	11.74 ± 0.75	0.67 ± 0.11
TJ	黑色	6.87 ± 0.23	3830.23 ± 280.44	697.95 ± 40.41	12.56 ± 3.26	60.07 ± 7.34	52.36 ± 5.17	0.21 ± 0.07

综上所述,H₂O₂对沉积物有机质具有一定的氧化性,随着H₂O₂使用量增加有机质有减少趋势;H₂O₂对有机质的氧化具有选择性,单位体积H₂O₂对有机质去除效率随着H₂O₂使用量的增加而降低;H₂O₂氧化有机质的同时促进了沉积物有机氮氨化进程,H₂O₂对含氮有机物氧化作用明显. 经H₂O₂处理的沉积物对铵态氮的饱和吸附量随有机质含量减少而下降,沉积物对铵态氮的最大释放量随有机质含量减少而呈增大趋势;沉积物铵态氮释放过程均表现为先快速释放,后减缓至平衡过程. 沉积物有机质结构及组成和铵态氮本底含量是影响沉积物铵态氮释放的主要因素. 针对城市污染河道的沉积物进行治理时,短期内削减沉积物有机质可能会出现由于有机氮氨化而导致的铵态氮加速释放的问题.

4 参考文献

[1] Mackin JE, Aller RC. Ammonium adsorption in marine sediments. *Limnology and Oceanography*, 1984, **29**(2):250-257.
[2] Eggleton J, Thomas KV. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environment International*, 2004, **30**(7):973-980.

- [3] 邢雅因,阮晓红,赵振华. 城市重污染河道环境因子对底质氮释放影响. 水科学进展,2010,**21**(1):120-126.
- [4] 姜 霞,王秋娟,王书航等. 太湖沉积物氮磷吸附-解吸特征分析. 环境科学,2011,**32**(5):1285-1291.
- [5] Hou LJ, Liu M, Jiang HY *et al.* Ammonium adsorption by tidal flat surface sediments from the Yangtze Estuary. *Environmental Geology*, 2003,**45**(1):72-78.
- [6] Boatman CD, Murray JW. Modeling exchangeable NH_4^+ adsorption in marine sediments: process and controls of adsorption. *Limnology and Oceanography*, 1982,**27**(1):99-110.
- [7] 刘 敏,侯立军,许世远等. 长江口潮滩表层沉积物对 NH_4^+ -N 的吸附特征. 海洋学报:中文版,2005,**27**(5):60-66.
- [8] Holmboe N, Kristensen E. Ammonium adsorption in sediments of a tropical mangrove forest (Thailand) and a temperate Wadden Sea area (Denmark). *Wetlands Ecology and Management*, 2002,**10**(6):453-460.
- [9] Alongi DM. The dynamics of benthic nutrient pools and fluxes in tropical mangrove forests. *Journal of Marine Research*, 1996,**54**(1):123-148.
- [10] Nam K, Alexander M. Role of nanoporosity and hydrophobicity in sequestration and bioavailability: tests with model solids. *Environmental Science and Technology*, 1998,**32**(1):71-74.
- [11] 梁重山,党 志,刘丛强等. 土壤有机质对非的吸附-解吸平衡的影响. 高等学校化学学报,2005,**26**(4):671-676.
- [12] 焦文涛,蒋 新,余贵芬等. 土壤有机质对镉在土壤中吸附-解吸行为的影响. 环境化学,2005,**24**(5):545-549.
- [13] 李祥平,张 飞,齐剑英等. 土壤有机质对铊在土壤中吸附-解吸行为的影响. 环境工程学报,2012,**6**(11):4245-4250.
- [14] 朱 宁,颜 丽,张晓静等. 有机质对 Cu^{2+} 在棕壤及其各粒级微团聚体中吸附解吸特性的影响. 生态环境学报,2009,**18**(2):498-501.
- [15] 鲍艳宇,周启星,莹 万等. 土壤有机质对土霉素在土壤中吸附-解吸的影响. 中国环境科学,2009,**29**(6):651-655.
- [16] 王圣瑞,赵海超,王 娟等. 有机质对湖泊沉积物不同形态氮释放动力学影响研究. 环境科学学报,2012,**32**(2):332-340.
- [17] 古小治,王 强,张 雷等. 物理改良对湖泊沉积物和间隙水特征的影响. 中国环境科学,2010,**30**(2):256-262.
- [18] 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.
- [19] Morin J, Morse JW. Ammonium release from resuspended sediments in the Laguna Madre estuary. *Marine Chemistry*, 1999,**65**(1/2):97-110.
- [20] 王 娟,王圣瑞,金相灿等. 长江中下游浅水湖泊表层沉积物对氨氮的吸附特征. 农业环境科学学报,2007,**26**(4):1224-1229.
- [21] 易文利,王圣瑞,杨苏文等. 长江中下游浅水湖泊沉积物腐殖质组分赋存特征. 湖泊科学,2011,**23**(1):21-28.
- [22] 王 晶,解宏图,朱 平等. 土壤活性有机质(碳)的内涵和现代分析方法概述. 生态学杂志,2003,**22**(6):109-112.
- [23] 鲁如坤,朱海舟,何平安等. 土壤农业化学分析方法. 北京:中国农业科技出版社,2000.
- [24] Blair GJ, Lefroy RD, Lisle L. Soil carbon fractions based on their degree of oxidation, and the development of a carbon management index for agricultural systems. *Crop and Pasture Science*, 1995,**46**(7):1459-1466.
- [25] Krosshavn M, Southon TE, Steinnes E. The influence of vegetational origin and degree of humification of organic soils on their chemical composition, determined by solid-state ^{13}C NMR. *Journal of Soil Science*, 1992,**43**(3):485-493.
- [26] Tardy Y, Schaul R, Duplay J. Thermodynamic stability fields of humus, microflora and plants. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science*, 1997,**324**(12):969-976.
- [27] Rosenfeld JK. Ammonium adsorption in nearshore anoxic sediments. *Limnology and Oceanography*, 1979,**24**(2):356-364.
- [28] Wang J, Zhang Y. The effects of organic matter on ammonium adsorption in Wuli Lake sediments. In: Computer Distributed Control and Intelligent Environmental Monitoring (CDCIEM). Changsha,2011.
- [29] 侯立军,刘 敏,蒋海燕等. 河口潮滩沉积物对氨氮的等温吸附特性. 环境化学,2003,**22**(6):568-572.
- [30] 王而力,王嗣淇,薛 扬. 沉积物不同天然有机组分对氨氮吸附特征的影响. 生态与农村环境学报,2012,**28**(5):544-549.