

## 太湖流域上游东苕溪干流沉积物和悬浮物的氮形态分布及影响因素\*

金晶, 袁旭音\*\*, 陈诗文, 李正阳, 叶宏萌, 许海燕

(河海大学环境学院, 南京 210098)

**摘要:** 氮是影响和控制水体富营养化的重要因素, 不同形态的氮对水体富营养化贡献不同. 使用连续提取法对东苕溪干流悬浮物、表层沉积物样品中各形态氮含量进行测定, 探讨各形态氮的分布特征及其影响因素. 结果表明, 东苕溪水体氮污染严重, 总氮浓度均值为 4.48 mg/L. 悬浮物中各形态氮含量均高于沉积物, 其中悬浮物中铁锰氧化态氮 (IMOF-N) 含量所占比例最大, 均值为 1506.94 mg/kg; 沉积物中有机硫化物结合态氮 (OSF-N) 含量最高, 均值为 625.31 mg/kg. IMOF-N、OSF-N 含量受阳离子交换量、粒径影响显著, 均与总氮浓度显著相关. 相关性分析表明水体的性质对 IMOF-N 及 OSF-N 含量影响较显著, 并且总体上对悬浮物的影响强于沉积物. 另外, 悬浮物有助于水体中的氮发生硝化反应向硝态氮转化, 沉积物则有助于水体的氮发生还原作用向氨氮转化. 在一定程度上, 水体中的悬浮物对藻类具有抑制作用.

**关键词:** 东苕溪; 太湖流域; 氮; 悬浮物; 分布特征; 影响因素

## Distribution of nitrogen forms in suspended sediments and surface sediments of East Tiaoxi River, upper reaches of Taihu Basin and their influence factors

JIN Jing, YUAN Xuyin \*\*, CHEN Shiwen, LI Zhengyang, YE Hongmeng & XU Haiyan

(*College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, P.R. China*)

**Abstract:** Nitrogen is a dominant nutrient influencing and controlling eutrophication, and different nitrogen forms can make diverse contributions to water quality. The contents of different nitrogen forms in suspended sediments and surface sediment of East Tiaoxi River were determined by sequential extraction procedure. In addition, their distribution characteristics and influence factors were discussed. The results showed that the nitrogen pollution in East Tiaoxi River were serious with an average concentration of 4.48 mg/L, and the water quality in the middle reach of East Tiaoxi River was better than that in the upper and lower reaches. The amounts of four nitrogen forms in suspended sediments were significantly higher than those in surface sediment, in addition, the percentage of iron-manganese oxides bound nitrogen (IMOF-N) with the mean concentration of 1506.94 mg/kg were higher than that of other three nitrogen forms in suspended sediment. The percentage of organic matter-sulfide bound nitrogen (OSF-N) with the mean of 625.31 mg/kg was highest in surface sediment. IMOF-N and OSF-N contents were significantly affected by cation exchange capacity and particle size in both suspended sediments and surface sediments, and they were also significantly correlated with total nitrogen (TN), indicating that IMOF-N and OSF-N were the main fractions of TN. The correlation results showed that the water quality had significant influence on IMOF-N and OSF-N, and the influence of water on suspended sediments was stronger than that on surface sediments. Furthermore, suspended particulates were beneficial to produce nitrate nitrogen in water. In contrast, sediments were available for generating ammonia nitrogen in water, and to some extent, suspended sediments has inhibitory effect on algae.

**Keywords:** East Tiaoxi River; Taihu Basin; nitrogen; suspended sediment; distribution characteristics; influence factors

氮是重要的营养要素, 过多的氮可导致水体富营养化<sup>[1]</sup>. 一般认为磷是控制湖泊富营养化的关键性元

\* 国家自然科学基金项目 (41372354) 和科技部国际科技合作专项 (2012DFA60830) 联合资助. 2016-03-07 收稿; 2016-08-24 收修改稿. 金晶 (1992~), 男, 硕士研究生; E-mail: weinixieshi1223@163.com.

\*\* 通信作者; E-mail: yxy\_hjy@hhu.edu.cn.

素,但有研究发现,氮素的减少却可能在本质上控制太湖蓝藻暴发的强度和持续时间<sup>[2-3]</sup>.因此,有必要研究氮素在湖泊富营养化过程中的作用.水体中的氮素会在物理或生物作用下聚集到沉积物中,沉积物作为水体营养盐的蓄积库,其中的营养盐可以通过扩散、对流以及沉积物再悬浮等过程向上覆水体释放,造成水体的二次污染<sup>[4-5]</sup>.悬浮物是水体的重要组成部分,同时,悬浮物在水体中氮素的迁移转化过程中起着传输媒介的作用,其中营养物质的浓度能明显地反映水体的环境质量<sup>[6]</sup>,研究沉积物和悬浮物中氮对流域水体富营养化具有重要的意义.

不同形态的氮参与生物地球化学循环的作用不同,对水体富营养化的贡献亦不同,仅研究氮的总量难以判断氮素对水环境的影响<sup>[7-8]</sup>.沉积物及悬浮物中的氮素可分为可转化态氮和非转化态氮两大类,其中可转化态氮是氮素中活跃的部分,能够积极地参与到氮循环中.因此,研究沉积物和悬浮物中的可转化态氮对于评价水质具有重要意义.

当前,对太湖富营养化的相关研究多集中于不同湖区的分布,而关于太湖上游河网中沉积物的探讨则较为欠缺<sup>[9]</sup>.上游水系河流沉积物、悬浮物的理化性质及氮素赋存形态对分析太湖湖泊水体富营养化具有重要指示作用.本研究选取的研究对象东苕溪,位于太湖上游西南部,是太湖主要水源之一,流域来水会携带大量营养物质,对太湖水质具有重要影响.另外,国内外学者已经对沉积物中氮形态做了很多研究,而对于悬浮物中氮形态的研究相对缺乏<sup>[10-13]</sup>.本研究采用氮的分级提取分离法,依据氮与沉积物、悬浮物的结合强度,将可转化态氮分为4种形态:离子交换态氮(IEF-N)、弱酸可提取态氮(WAEF-N)、铁锰氧化态氮(IMOF-N)和有机硫化物结合态氮(OSF-N),进而研究河流沉积物和悬浮物中的氮形态分布,并结合流域环境特点,对沉积物与悬浮物中氮的形态分布进行对比分析,探究不同氮形态与沉积物和悬浮物物质组分间的相关关系,以期对沉积物、悬浮物中氮的迁移转化规律提供基础数据,并为东苕溪及太湖的富营养化防治提供科学依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区域概况

本研究区域位于太湖流域上游的东苕溪水系(图1),采样点分布于从临安到西苕溪汇合处,编号为D1~D10.东苕溪(30°05'~30°57'N,119°28'~120°08'E)位于浙江省东北部,发源于东天目山脉北部平顶山南麓<sup>[14]</sup>,山高峻岭,源短流急,下游河道窄,洪水暴涨暴落.东苕溪流域基本属于亚热带季风气候区,气候较为湿润,年内降雨量不均匀,年际之间差异较大,多年平均降水量为1460 mm,降雨主要集中在4~9月,是太湖的主要入湖河流,流经德清县至湖州市西边杭长桥与西苕溪汇合后注入太湖.东苕溪流域内土地利用类型较为丰富,以林地和耕地为主,其次是城镇用地、草地等.河流中游瓶窑至德清段,多耕地,农业面源污染问题突出,人为影响较强.东苕溪下游德清至入湖口,航运业发达,水体浑浊,水文条件复杂,以城镇用地为主<sup>[15-17]</sup>.

### 1.2 样品采集与处理

于2014年8月,自东苕溪上游临安市顺流而下至湖州白雀塘桥(东西苕溪交汇处),在东苕溪干流采集10个采样点(图1)的悬浮物、表层沉积物和相应的水样,为防止样品采集的偶然性,以采样点为圆心,半径为100 m范围内随机采集3个平行样品.并根据采样点地理位置,将河段分为上、中、下游,分别对应采样点D1~D4、D5~D7和D8~D10.

悬浮物的采集:在河道中间位置,水面以下大约20 cm处用聚乙烯塑料桶采集河水,采集完成后立刻使

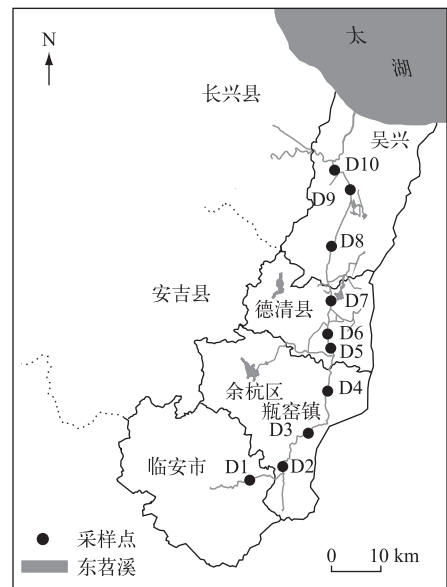


图1 研究区域和采样点分布  
Fig.1 Location of East Tiao River and distribution of sampling sites

用真空泵进行抽滤,防止长时间放置导致悬浮物絮凝,抽滤使用的滤膜为 Whatman GF/F 玻璃纤维滤膜,完成抽滤后,保留在滤膜上的固体颗粒物就是实验所需的悬浮物,待自然干燥后,带回实验室,进行分离、烘干(40℃),待测.使用自制的重力式抓斗采样器采集河道 0~10 cm 表层沉积物,并在现场去除动植物残体以及杂物,装入聚乙烯自封袋密封,放入恒温箱 4℃ 保存,土样带回实验室后,冷冻干燥、研磨、过 100 目筛.在每个采样点,使用 600 ml 的采水器采集水面下 0.5 m 处的水样 500 ml,水样低温(4℃)避光保存.采样结束后,立即对水样进行测定分析.

### 1.3 样品的测定

水体的理化指标采用美国雷曼公司 Smart3 多参数水质检测仪进行现场检测,包括:水温(T)、pH 值、溶解氧(DO)、电导率(EC)、氧化还原电位(ORP);水中总磷(TP)浓度采用过硫酸钾氧化-钼蓝比色法分光光度法测定,总氮(TN)浓度采用碱性过硫酸钾氧化法测定;硝态氮浓度采用紫外分光光度法测定;氨氮浓度采用纳氏试剂法测定<sup>[18]</sup>.

悬浮物和沉积物样品的分析指标包括常量元素、粒度、有机质(OM)、TP、TN、阳离子交换量(CEC)以及不同形态的氮.常量元素 Fe、Mn 含量使用荷兰帕纳科公司的 PW2440 型射线荧光分析仪测定;粒度使用英国马尔文仪器公司 Mastersizer2000 型激光粒度仪测定.OM、TP、TN、CEC 等指标采用鲁如坤的土壤农业化学分析方法测定<sup>[18]</sup>,具体方法为:OM 含量采用重铬酸钾容量法测定;TP 含量采用硫酸-高氯酸消煮-钼锑抗比色法测定;TN 含量采用凯氏消煮法测定;CEC 采用乙酸铵法测定.悬浮物和沉积物中的可转化态氮采用改进的 Ruttenberg 分级连续浸取分离法进行提取<sup>[12-13,19]</sup>,此法分别使用 KCl(1 mol/L)、HAc-NaAc(pH=5)、NaOH(0.1 mol/L)及 NaOH(0.24 mol/L)/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(0.074 mol/L)依次对样品进行浸提,分别取上层清液测定氨氮和硝态氮含量,得到可转化态氮(TTN)的 4 种形态,分别为 IEF-N、WAEF-N、IMOF-N 和 OSF-N, TN 与 TTN 的差值即为非可转化态氮(NTN).

为了保证实验结果的精度,上述实验过程均取 3 组平行样品进行重复实验,所得结果的相对偏差小于 5%,取 3 组实验的均值为实测值.

### 1.4 统计分析方法

本研究通过 Canoco 4.5 软件对悬浮物、沉积物中各氮形态与其理化指标进行分析,进而提取出影响氮形态的控制性因素.首先分别对悬浮物、沉积物中氮形态(物种)数据进行去趋势对应分析(DCA),由于 DCA 分析结果中 4 个排序轴长度的最大值均小于 3,故选择冗余分析(RDA)方法.相关性分析使用的是 SPSS 20.0 软件.

表 1 上覆水体的基本参数指标

Tab.1 The essential parameters of the overlying water body

指标	平均值	最小值	最大值	变异系数
pH	7.97	7.24	8.49	0.06
DO/(mg/L)	5.46	4.11	6.80	0.18
EC/(μS/cm)	328	194	396	0.19
TP/(mg/L)	0.38	0.13	0.86	0.71
TN/(mg/L)	4.48	2.77	7.15	0.33
硝态氮/(mg/L)	1.20	0.43	2.47	0.62
氨氮/(mg/L)	1.05	0.72	1.50	0.32

## 2 结果与讨论

### 2.1 水体、悬浮物和沉积物中元素的基本特征

河流水体的理化参数可以反映水质状况.从表 1 可以看出,东苕溪上覆水 pH 值呈中性偏弱碱,均值为 7.97; TN 浓度介于 2.77~7.15 mg/L,均值为 4.48 mg/L,从 TN 指标评价,东苕溪水系水质属于国家《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)劣 V 类,水体中氮污染严重. TP 浓度介于 0.13~0.86 mg/L,均值为 0.38 mg/L,其中 60% 的采样断面属于 V 类水质.上覆水体氮、磷浓度均高于太湖(TN: 0.88~4.6 mg/L, TP: 0.05~0.16 mg/L)<sup>[20]</sup>,表明东苕溪对太湖水质具有很高的潜在风险.另外,东苕溪水体中 TP 和 TN 浓度高于西苕溪水体(0.15 和 4.27 mg/L)<sup>[9,21]</sup>.这可能是由于东苕溪较西苕溪水系长度长、沿岸城镇密度大所致.与已有相关研究进行比较<sup>[16,22]</sup>,东苕溪干流水体中 TN 和 TP 浓度不减反增,说明污染状况有恶化趋势.

东苕溪悬浮物中的 TN、TP 和有机质含量均大于其表层沉积物中的含量(表 2).与浙江省土壤 TN(1458 mg/kg)与 TP(763 mg/kg)的环境背景值<sup>[23]</sup>相比,研究区域内沉积物、悬浮物中 TN、TP 含量均高于土壤背景

值. 这主要是由于东苕溪沿岸城镇、农业区密集, 导致其沉积物和悬浮物中氮、磷含量高. 在地球化学研究中, 碳氮比(C/N)在某种程度上可以示踪其有机质的来源<sup>[17]</sup>, 分析悬浮物与沉积物的数据发现, 两者 C/N 比值存在显著差异, 悬浮物的 C/N 比值范围为 8.82~15.43, 均值为 12.59>10, 表明悬浮物中的有机质受陆源输入物质及水生浮游生物残体的共同影响; 沉积物 C/N 比值的范围为 7.29~11.81, 均值为 9.30<10, 表明沉积物中的有机质主要来源于水生生物残体.

表 2 东苕溪干流表层沉积物和悬浮物中营养元素的分布

Tab.2 Distribution of nutrient elements in suspended sediments and surface sediments of East Tiaoxi River

指标	沉积物			悬浮物		
	平均值	范围	变异系数	平均值	范围	变异系数
TN/(mg/kg)	2216.88	1815.37~2944.20	0.18	3292.50	2801.03~4513.03	0.18
TP/(mg/kg)	1236.39	853.73~1783.95	0.22	2006.57	1416.92~2648.31	0.17
OM/%	2.30	1.87~2.90	0.16	2.81	2.50~3.30	0.10
C/N	9.30	7.29~11.81	0.20	12.59	8.82~15.43	0.15

## 2.2 悬浮物、沉积物中各形态氮含量及分布特征

东苕溪悬浮物和沉积物中各形态氮分布差异显著(图 2): 首先是悬浮物中各形态氮含量明显比沉积物中的高, 其次是各形态氮平均含量差异较大, 悬浮物中, IMOF-N 含量最高, 均值为 1506.94 mg/kg, IEF-N 最低, 均值为 82.73 mg/kg, 沉积物中, OSF-N 含量最高, 均值为 625.31 mg/kg, IEF-N 最低, 均值为 46.00 mg/kg. 从整体上来看, 东苕溪各采样点悬浮物及沉积物中 4 种形态氮含量排序分别为 IMOF-N>OSF-N>WAEF-N>IEF-N 和 OSF-N>IMOF-N>WAEF-N>IEF-N.

**2.2.1 IEF-N** IEF-N 即一类松散状态的、水溶性较好的易于吸附到沉积物和悬浮物上的阳离子结合态氮, 这种氮形态最为活泼, 最易释放, 且易被水生植物吸附、利用<sup>[24]</sup>. 对于东苕溪, 悬浮物和表层沉积物中 IEF-N 的含量是 4 种形态中最低的, 分别为 42.70~220.34 和 27.38~78.14 mg/kg, 分别占可转化态氮的 2.21%~8.30% 和 2.19%~4.85%. 这显著低于王圣瑞等对长江中下游湖泊沉积物中 IEF-N 的研究结果(97.86~190.38 mg/kg)<sup>[25]</sup>, 其原因可能是河流较湖泊受人为扰动大, 进而加快了 IEF-N 向上覆水体释放的速率.

各采样点悬浮物中 IEF-N 的含量远远大于表层沉积物中的含量(图 2), 这与 TN、TP 的分布相一致, 王功芹等<sup>[12]</sup>对海州湾表层沉积物中 IEF-N 含量和粒度的相关性进行了研究, 结果显示沉积物的颗粒越细, 相应 IEF-N 的含量就越高. 悬浮物的平均粒径小, 吸附表面积大, 因此对 IEF-N 的吸附能力比沉积物强. 对于沉积物而言, 东苕溪上游 IEF-N 含量要高于中下游; 悬浮物则是下游高于中上游. 这主要与东苕溪流域周边环境有关, 东苕溪上游有临安、余杭等大型城镇, 受城镇生活污水影响大, 中游沿岸城镇相对较少, 以农业面源污染为主, 所以上游沉积物中 IEF-N 含量较高. 至于悬浮物, 东苕溪下游受城镇生活污水、水上运输、河道挖沙等影响, 输入了大量营养物质, 并且也加剧了沉积物的再悬浮, 致使下游悬浮物中 IEF-N 含量明显较高.

**2.2.2 WAEF-N** WAEF-N 代表的是弱酸可提取态氮, 其结合能力与碳酸盐相当, 沉积物中的 WAEF-N 会在酸性条件下向水体释放, 其释放性能稍低于 IEF-N, 在一定条件下成为内部氮源<sup>[7,21]</sup>.

东苕溪悬浮物及沉积物中 WAEF-N 含量范围分别为 173.76~247.08 和 146.54~215.78 mg/kg, 分别占可转化态氮的 8.70%~20.31% 和 6.18%~12.81%(图 2). 有研究发现<sup>[26]</sup>, WAEF-N 的分布与环境碳酸盐含量相关, 并受沉积物粒度、有机质矿化过程中酸碱度变化的影响. WAEF-N 与细颗粒组分呈正相关, 细颗粒组分含量越高, 其比表面积越大, 越容易吸附; 相应的有机碳含量越高, 有机碳矿化作用越强, 在矿化过程中, pH 会发生变化, 导致碳酸盐沉淀或溶解, 此过程氨氮和硝态氮会与碳酸盐结合, 形成的 WAEF-N 含量就越高. 在 4 种形态中, WAEF-N 具有最小的空间变异系数, 表明其分布相对均一. 原因可能是东苕溪上游河段底质多由风化及冲刷形成的砂粒、岩石等组成, 颗粒粒径相对大, 下游受沿岸采矿及河道挖沙影响, 致使中游地区悬浮物和沉积物颗粒粒径小于上游和下游, 而有机碳含量的分布规律却相反, 造成 WAEF-N 相对均一的分布.

**2.2.3 IMOF-N** IMOF-N 指的是铁锰氧化物吸附的氮, 结合能力与铁锰氧化物相当, 其释放能力在 3 种无机形态氮中属于最弱的, 该形态与环境氧化还原特性有关, 当环境处于还原状态时, 这类形态的氮易于从沉积

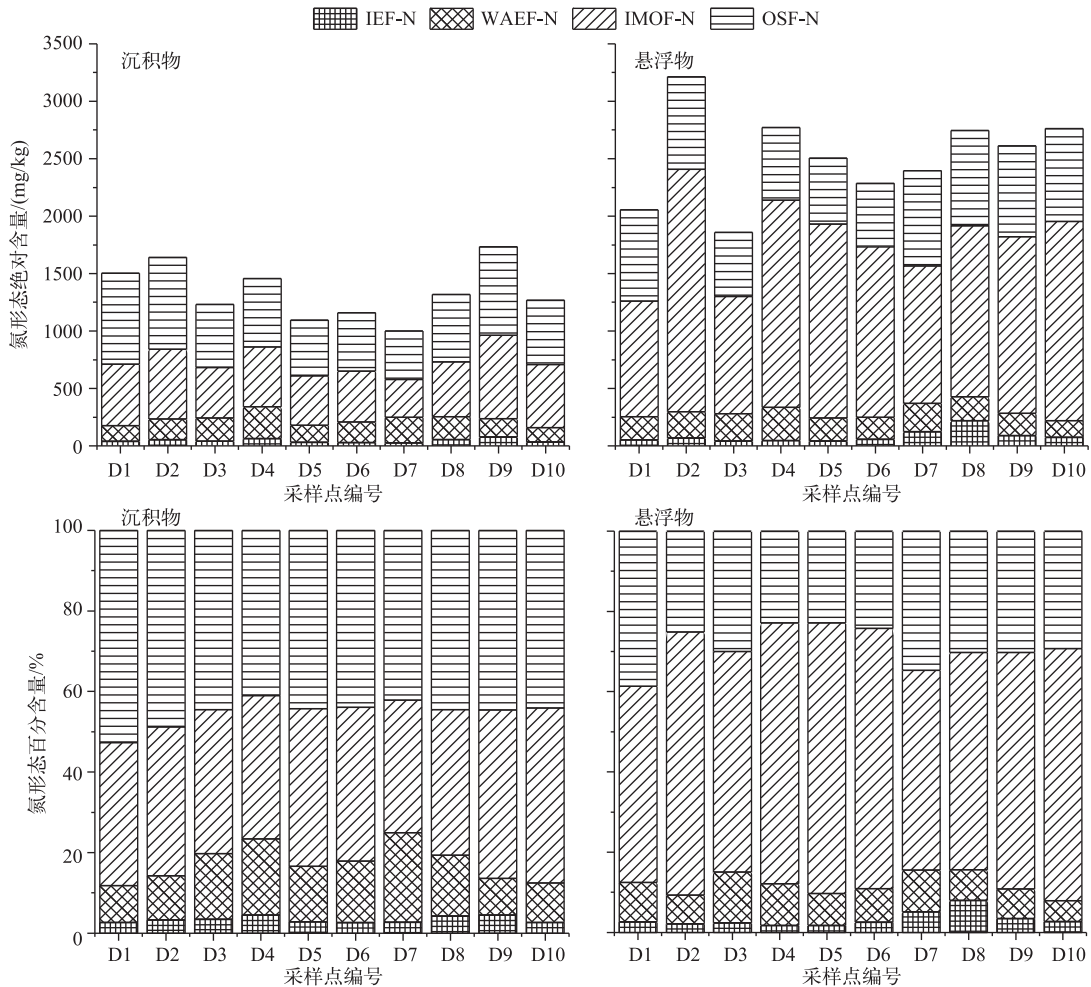


图 2 东苕溪悬浮物和沉积物中各形态氮含量及比例分布

Fig.2 Distribution of N content of each form in suspended sediments and surface sediments of East Tiaoxi River

物中释放出来<sup>[27]</sup>.

表层沉积物中 IMOF-N 的含量范围为 484.28~906.77 mg/kg, 均值为 505.75 mg/kg, 显著高于王功芹等<sup>[12]</sup>(6.60~11.13 mg/kg) 与张小勇等<sup>[28]</sup>(5.98~102.39 mg/kg) 的研究结果, 小于王梅等<sup>[13]</sup>(444.45~3288.89 mg/kg) 的研究结果. 其原因主要是东苕河流域砂岩和粉砂岩分布广泛, 而砂岩和粉砂岩中铁锰含量很高. 总体来看, 东苕溪 IMOF-N 在中游河段的含量小于上、下游, 最大值出现在采样点 D9, 最小值在采样点 D7, 其原因主要是中游河段砂粒、粉砂岩含量较上、下游低(图 2).

对比悬浮物和表层沉积物中 IMOF-N 含量可知, 各采样点悬浮物中 IMOF-N 含量都是沉积物中含量的 2 倍以上, 采样点 D05 甚至达到了 4 倍. IMOF-N 是悬浮物中含量最高的形态, 其含量范围为 1005.45~2109.86 mg/kg, 均值为 1506.94 mg/kg, 占可转化态氮的 48.70%~68.09%. 这应该是由悬浮物较沉积物的氧化环境强, 氧化环境有利于沉积物中 IMOF-N 的稳定存在<sup>[29]</sup>, 致使悬浮物中 IMOF-N 含量明显较高(图 2).

2.2.4 OSF-N OSF-N 主要指的是与高分子有机质及硫化物结合形成的氮, 其含量能够反映有机氮的含量水平及其矿化程度. 在微生物与氧气的作用下易于向水体释放, 另外, OSF-N 的释放能力在 4 种氮形态中是最弱的<sup>[30]</sup>. OSF-N 性质较稳定, 在一般的水力条件下难以向水体释放, 在短期内, OSF-N 对环境的危害程度有限, 但

是从发展角度来看,当水环境发生变化,例如微生物活性增强等,OSF-N 会向水体释放造成水体氮污染.

悬浮物及沉积物中 OSF-N 的浓度范围分别为 519.87~906.51 和 509.77~831.64 mg/kg,平均含量分别为 702.50 和 625.31 mg/kg. 悬浮物中的 OSF-N 浓度自上游到下游呈现递增的趋势,而沉积物则呈现自上游到下游递减的趋势. 对比数据发现,各个采样点悬浮物中的 OSF-N 含量及其对应沉积物中的含量间具有最小的相对差异(图 2). 王功芹等<sup>[12]</sup>认为影响 OSF-N 分布的因素包括有机质含量、粒径以及氧化还原环境等. 沉积物处于还原环境,有利于保存 OSF-N,同时沉积物中存在的阳离子易于与蛋白质、糖类有机颗粒结合;相应的悬浮物具有较细的粒径,比表面积大,易于吸附结合 OSF-N.

2.2.5 TTN TTN 即 4 种氮形态的总和,是 TN 中能参与循环的真正部分,同时也是评价河流富营养化程度的重要指标. 表层沉积物的 TTN 含量范围为 981.19~1574.36 mg/kg,均值为 1139.37 mg/kg. 东苕溪表层沉积物中的 TTN 含量高于太湖长江中下游湖泊(645.55~1461 mg/kg)<sup>[24-25]</sup>、海州湾(105.26~123.97 mg/kg)<sup>[12]</sup>,低于清溪河(1052.63~7368.42 mg/kg)<sup>[13]</sup>,表明东苕溪沉积物氮的释放潜力较长江中下游湖泊以及海州湾强,较清溪河弱. 对比数据发现,上、中、下游悬浮物和沉积物中可转化态氮的顺序均为:下游>上游>中游(图 2),由此可知,东苕溪中游水质情况较上游及下游要好.

### 2.3 悬浮物及沉积物的基本理化特征与氮赋存形态的关系

尽管悬浮物来源范围广,但悬浮物与沉积物之间存在着沉淀、悬浮的动态联系,二者之间可以互相转化<sup>[31]</sup>. 输入到东苕溪的氮经过复杂的理化生物变化后吸附到悬浮物、沉积物的颗粒中,氮的含量及其形态也受悬浮物及沉积物性质的影响. 因此,分析各形态之间及与悬浮物、沉积物理化性质之间的相关性,有助于认识各形态氮的分布特征及其影响因素. 此处研究了悬浮物和沉积物中各形态氮与有机质、Fe、Mn 及其主要理化特征(CEC、粒径(黏粒(Clay)、粉粒(Silt)、砂粒(Sand)))的相关关系. 分析方法采用冗余分析(RDA).

对于悬浮物而言,TN、CEC、Clay、Silt、Sand 能显著地对氮形态数据进行解释(表 3),且置信度在 95%( $P<0.05$ )以上,剩余变量的显著性较低. 将上述显著性指标作为主要要素再次进行 RDA 分析,结果表明,氮形态与悬浮物理化特征在轴 1、轴 2 上的相关性系数达到 0.822、0.783,这两个轴共解释了 84.3% 的氮形态信息及 98% 的氮形态-悬浮物理化特征关系信息. 对 5 个理化性质变量和 9 个理化性质变量的 RDA 结果进行比较(表 4),两种分析得到的氮形态数据累积百分比和氮形态-环境因子累积百分比差异较小,这也说明了以上 5 个解释变量可以较好地解释悬浮物氮形态数据. 同理可知,在沉积物中,TN、OM、CEC、Silt、Sand 可以较好地解释沉积物氮形态数据.

表 3 理化性质变量重要性及显著性检验结果

Tab.3 Importance and significance results of each physical and chemical variable

检验类型	来源	TN	TP	OM	CEC	Fe	Mn	Clay	Silt	Sand
重要性检验	悬浮物	0.536	0.056	0.115	0.368	0.218	0.015	0.329	0.413	0.172
	沉积物	0.421	0.053	0.211	0.312	0.103	0.027	0.175	0.223	0.329
显著性检验	悬浮物	0.008	0.102	0.112	0.016	0.124	0.432	0.024	0.02	0.014
	沉积物	0.012	0.122	0.026	0.014	0.364	0.386	0.124	0.032	0.016

通过悬浮物与沉积物中氮形态及其理化性质的 RDA 排序图发现(图 3),悬浮物的第 1 轴主要代表悬浮物粒径及矿物要素,第 2 轴代表营养元素含量、CEC 及 OM 含量;沉积物的第 1 轴主要反映了沉积物粒径、CEC 及营养元素含量;第 2 轴则更多地反映沉积物矿物要素.

进一步对 RDA 排序图进行分析,IEF-N、IMOF-N、OSF-N 含量均与 TN、TP、CEC、Clay、Silt 含量呈显著正相关,与 Sand 含量呈显著负相关. IEF-N、IMOF-N、OSF-N 作为氮素中活跃的部分,能够积极地参与界面氮循环,其含量与河湖的营养水平呈正相关<sup>[25]</sup>. IEF-N 含量和粒径含量的相关关系与王功芹等<sup>[12]</sup>、戴纪翠等<sup>[26]</sup>的研究结果一致,表明 IEF-N 主要存在于黏粒及粉粒中,砂粒中的含量较少,这主要是由于粒度小的颗粒吸附比表面积大,反之粒度大的颗粒与水的物质交换频繁,这有助于 IEF-N 的释放. IMOF-N 主要为铁锰氧化物结合的氮,其含量与铁锰氧化物含量有关,同时受氧化还原条件控制. 东苕溪沉积物中 IMOF-N 含量与细颗

表 4 不同理化特征变量的 RDA 结果

Tab.4 RDA results showing the relations between physical and chemical variables and nitrogen forms by the first and second ordination axes

参数	RDA 轴							
	1		2		1		2	
	悬浮物 (9个解释变量)	沉积物 (9个解释变量)	悬浮物 (5个解释变量)	沉积物 (5个解释变量)	悬浮物 (5个解释变量)	沉积物 (5个解释变量)	悬浮物 (5个解释变量)	沉积物 (5个解释变量)
特征值	0.822	0.132	0.960	0.021	0.720	0.083	0.907	0.006
氮形态-环境因子相关系数	0.884	0.813	0.838	0.726	0.822	0.783	0.812	0.681
氮形态数据方差累积百分比/%	81.2	90.4	96.0	98.1	76.0	84.3	90.7	91.3
氮形态-环境因子关系累积百分比/%	91.6	97.6	96.0	98.1	92.8	98.0	98.6	99.3

粒含量呈正比,与砂粒含量呈反比,该结果与王圣瑞等<sup>[24]</sup>关于浅水湖泊沉积物中氮形态的研究一致,与王功芹等<sup>[12]</sup>对海州湾沉积物氮形态的研究不一致,表明细颗粒相互接触造成的还原环境的释放作用弱于细颗粒的吸附作用,这可能是由海州湾海域和浅水河湖水深差异导致的. OSF-N 是有机结合态氮,其含量主要和有机质含量相关,从已有研究可知<sup>[12,25-26]</sup>,细粒级颗粒容易吸附有机质,相应的 OSF-N 含量也越高. CEC 的大小代表着保肥性的高低,与颗粒物的粒径存在显著的相关性,粒径越小,相应 CEC 就越高,因此,各氮形态与 CEC 间的显著相关关系不难理解.

在悬浮物中,IMOF-N 含量与 Fe 含量呈显著正相关,而在沉积物中的相关性不明显,这主要与悬浮物及沉积物所处环境氧化还原条件有关,悬浮物所处环境氧化性强,铁锰氧化物易于存在,而沉积物环境一般呈还原性,有利于铁锰氧化物的释放. 另外,悬浮物中的 OM 含量与 IEF-N、WAEF-N、OSF-N 含量均呈显著正相关,而与 IMOF-N 含量呈负相关,这可能是有机质与铁锰氧化物竞争氮素的结合位点所致.

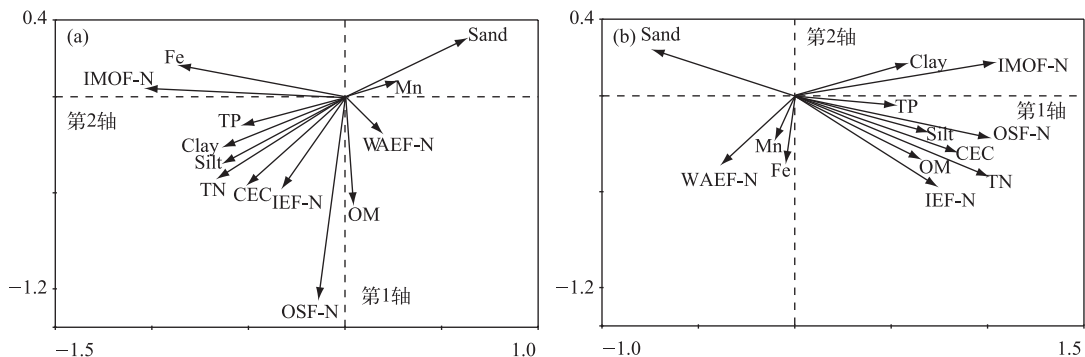


图 3 东苕溪悬浮物 (a) 和沉积物 (b) 理化特征与氮形态的 RDA 分析结果

Fig.3 RDA results of physical and chemical characteristic and N forms in suspended sediments (a) and surface sediments (b) of East Tiaoxi River

#### 2.4 水质对悬浮物及沉积物中各氮形态的影响

水是联系悬浮物与沉积物的介质,水体的性质必然会对悬浮物与沉积物中的氮的释放有重要影响,为进一步探究水体与悬浮物及沉积物的相关关系,对水质的理化指标与悬浮物、沉积物中氮形态的相关性进行分析. 结果(表 5、6)表明,pH 与 WAEF-N 含量呈负相关,这与前文的分析一致,低 pH 可使碳酸盐溶解,生成的游离碳酸根离子与氮源结合,形成 WAEF-N. 水温与氮形态的相关性不明显. EC 主要与 WAEF-N、IMOF-N 及 OSF-N 含量均呈正相关,其中悬浮物中 IMOF-N 含量与 EC 呈显著正相关,说明东苕溪沿岸采矿、河道挖沙对氮形态有显著影响. 悬浮物中 IMOF-N 含量与 DO 浓度及 ORP 均呈显著正相关,而在沉积物中这样的相关性不明显,这与上面的分析是一致的,悬浮物受水体性质的影响更大. 尽管 IEF-N 和 WAEF-N 的



释放活性强,但并没有显示出与水中氮素浓度有显著相关性,相反,IMOF-N、OSF-N 含量与水中 TN、硝态氮及氨氮浓度显示出正相关关系.这主要是由于 IEF-N 和 WAEF-N 的含量较 IMOF-N 和 OSF-N 少的多,同时说明 IMOF-N 及 OSF-N 是水体中氮的主要来源.还可以看出,悬浮物中 IMOF-N 含量与水中氮浓度的相关性较 OSF-N 含量显著,而沉积物中的情况则相反,表明悬浮物中 IMOF-N 对水体中氮的贡献最大,而在沉积物中 OSF-N 对水体中氮的贡献最大.

在悬浮物中,各形态氮含量主要与水中硝态氮浓度呈显著相关,沉积物中则显示出与氨氮浓度呈显著相关,表明悬浮物有助于水体中的氮发生硝化反应向硝态氮转化,沉积物则有助于水体的氮发生还原作用向氨氮转化(表 5、6).这可能是由氧扩散限制所致,在同一采样断面会产生 DO 浓度梯度,上层悬浮物 DO 浓度高,以好氧硝化菌为主,硝化作用产生硝态氮,下层沉积物氧传递受阻形成厌氧环境,反硝化细菌占优,反硝化作用有氨氮生成.有研究表明,藻类对氮的利用具有选择性,通常藻类会优先选择水体中的氨氮,这是由于氨氮在被同化时不需要还原,而硝态氮需要先被还原才能利用<sup>[17]</sup>.因此,氨氮对藻类生长的促进作用更大.东苕溪水系中的无机氮主要是硝态氮(表 1),而硝态氮与悬浮物浓度呈显著相关,另外水体中的悬浮物对光线具有遮挡作用,会降低藻类的光合作用,这与丁源等<sup>[15]</sup>关于东苕溪蓝藻的研究结果相一致:发现东苕溪下游营养盐浓度存在峰值,但由于石矿作业致使水体浑浊,降低了藻类的光合作用,故藻类密度并不高.因此,在一定程度上水体中的悬浮物对藻类具有抑制作用.

表 5 悬浮物中各氮形态与上覆水体理化特征的相关性

Tab.5 Correlation of N forms of suspended sediments and environment elements of overlying water

氮形态	pH	DO	ORP	T	EC	TP	TN	硝态氮	氨氮
IEF-N	0.108	0.311	0.056	-0.108	-0.052	-0.144	0.102	0.031	0.134
WAEF-N	-0.328	0.132	-0.190	0.279	0.182	0.330	0.149	0.221	-0.132
IMOF-N	0.065	0.771 **	0.465 **	0.351	0.363 *	0.312	0.664 **	0.553 **	0.259
OSF-N	-0.072	-0.161	-0.212	-0.224	0.329	0.231	0.047	0.513 **	0.301
TN	-0.158	0.143	0.073	0.104	0.214	0.393 *	0.467 **	0.413 *	0.319

\* 在 0.05 水平下显著相关(双尾检验), \*\* 在 0.01 水平下显著相关(双尾检验),  $n=30$ .

表 6 沉积物中各氮形态与上覆水体理化特征的相关性

Tab.6 Correlation of N forms of surface sediments and environment elements of overlying water

氮形态	pH	DO	ORP	T	EC	TP	TN	硝态氮	氨氮
IEF-N	-0.189	-0.015	-0.129	-0.217	0.082	-0.215	0.126	0.034	-0.104
WAEF-N	-0.139	-0.123	0.140	0.118	0.139	-0.088	0.164	0.113	0.362 *
IMOF-N	-0.109	0.152	0.324	-0.105	0.227	0.150	0.366 *	0.259	0.375 *
OSF-N	-0.174	0.183	-0.361 *	0.073	0.315	0.180	0.616 **	0.344 *	0.519 **
TN	-0.015	0.081	-0.116	-0.203	0.131	0.237	0.417 *	0.206	0.348

\* 表示在 0.05 水平下显著相关(双尾检验), \*\* 表示在 0.01 水平下显著相关(双尾检验),  $n=30$ .

### 3 结论

1) 东苕溪干流氮污染严重,以 TN 为评价指标,东苕溪水质为劣 V 类.悬浮物中的营养盐及各形态氮含量高于沉积物,悬浮物中的有机氮主要受陆源输入物质及水生浮游生物残体的共同影响,而沉积物中的有机质主要来源于水生生物残体.东苕溪中游总体水质状况优于上游和下游,城镇生活污水对上游河段氮形态影响显著,中游河段主要受农业面源污染,下游河段受城镇生活排污、水上运输、河道挖沙等影响,输入大量营养物质的同时加剧了沉积物的再悬浮.

2) 各形态氮平均含量差异明显,悬浮物中 IMOF-N 含量最高,均值为 1506.94 mg/kg,IEF-N 含量最低,均值为 82.73 mg/kg,沉积物中 OSF-N 含量最高,均值为 625.31 mg/kg,IEF-N 含量最低,均值为 46.00 mg/kg.



东苕溪各采样点悬浮物及沉积物中各形态氮含量排序分别为 IMOF-N>OSF-N>WAEF-N>IEF-N 和 OSF-N>IMOF-N>WAEF-N>IEF-N.

3) 由 RDA 分析可知,在诸多理化性质因子中,TN、CEC、粒径是悬浮物中氮形态的控制因素,TN、OM、CEC、粒径可以很好地对氮形态数据进行解释.

4) 水体性质影响氮形态含量,pH 与 WAEF-N 含量呈负相关,EC 主要与 WAEF-N、IMOF-N 及 OSF-N 含量呈正相关,这种相关性在悬浮物中尤为明显,表明悬浮物受水体性质影响更大. 悬浮物中 IMOF-N 对水体中氮的贡献最大,而在沉积物中 OSF-N 对水体中氮的贡献最大. 并且悬浮物中各形态氮含量主要与水中硝态氮浓度有显著相关性,沉积物中则显示出与氨氮有显著相关性. 另外,在一定程度上,水体中的悬浮物对藻类生长具有抑制作用.

#### 4 参考文献

- [ 1 ] Wang LQ, Liang T, Zhong BQ *et al.* Study on nitrogen dynamics at the sediment-water interface of Dongting Lake, China. *Aquat Geochem*, 2014, **20**: 501-517. DOI: 10.1007/s10498-014-9232-0.
- [ 2 ] Wu Yali, Xu Hai, Yang Guijun *et al.* Progress in nitrogen pollution research in Lake Taihu. *J Lake Sci*, 2014, **26**(1): 19-28. DOI: 10.18307/2014.0103. [ 吴雅丽, 许海, 杨桂军等. 太湖水体氮素污染状况研究进展. 湖泊科学, 2014, **26**(1): 19-28. ]
- [ 3 ] Xu H, Paerl HW, Qin B *et al.* Nitrogen and phosphorus inputs control phytoplankton growth in eutrophic Lake Taihu, China. *Limnology and Oceanography*, 2010, **55**(1): 420-432. DOI: 10.4319/lo.2010.55.1.0420.
- [ 4 ] Wang PF, Zhao L, Wang C *et al.* Nitrogen distribution and potential mobility in sediments of three typical shallow urban lakes in China. *Environmental Engineering Science*, 2009, **26**(10): 1511-1521. DOI: 10.1089/ees.2008.0367.
- [ 5 ] Wang Rong, Huang Tianyin, Wu Wei. Different factors on nitrogen and phosphorus self-purification ability from an urban Guan-du-huayuan river. *J Lake Sci*, 2016, **28**(1): 105-113. DOI: 10.18307/2016.0112. [ 王蓉, 黄天寅, 吴玮. 典型城市河道氮、磷自净能力影响因素. 湖泊科学, 2016, **28**(1): 105-113. ]
- [ 6 ] Fernandes L. Origin and biochemical cycling of particulate nitrogen in the Mandovi estuary. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 2011, **94**(3): 291-298. DOI: 10.1016/j.ecss.2011.07.007.
- [ 7 ] Lü Xiaoxia, Song Jinming, Yuan Huamao *et al.* The potential ecological roles of nitrogen in the surface sediments of the South. *Acta Ecologica Sinica*, 2004, **24**(8): 1635-1642. [ 吕晓霞, 宋金明, 袁华茂等. 南黄海表层沉积物中氮的潜在生态学功能. 生态学报, 2004, **24**(8): 1635-1642. ]
- [ 8 ] Pan Weiliang, He Qiang, Ai Hainan *et al.* Analysis on characteristics of nitrogen and phosphorus in storm sewer sediments in Chongqing City. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, **35**(1): 257-261. DOI: 10.13671/j. hjkxxb.2014.0689. [ 潘伟亮, 何强, 艾海男等. 重庆典型区域雨水管道沉积物中氮磷污染特征分析. 环境科学学报, 2015, **35**(1): 257-261. ]
- [ 9 ] Liu Yun, Yi Qitao, Chen Qiuwen *et al.* The spatial distribution of nitrogen species in surface sediment in the west river. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, **35**(12): 3890-3897. DOI: 10.13671/j. hjkxxb.2015.0412. [ 刘芸, 易齐涛, 陈求稳等. 太湖西部河网中沉积物氮的空间分布特征. 环境科学学报, 2015, **35**(12): 3890-3897. ]
- [ 10 ] Huo S, Zhang J, Xi B *et al.* Distribution of nitrogen forms in surface sediments of lakes from different regions, China. *Environmental Earth Sciences*, 2014, **71**(5): 2167-2175.
- [ 11 ] López-Tarazón JA, López P, Lobera G *et al.* Suspended sediment, carbon and nitrogen transport in a regulated Pyrenean river. *Science of the Total Environment*, 2015, **540**: 133.
- [ 12 ] Wang Gongqin, Zhu Zhu, Zhang Shuo. Nitrogen forms in the surface sediment of Haizhou Bay and their ecological significance. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36**(2): 450-457. DOI: 10.13671/j. hjkxxb.2015.0493. [ 王功芹, 朱珠, 张硕. 海州湾表层沉积物中氮的赋存形态及其生态意义. 环境科学学报, 2016, **36**(2): 450-457. ]
- [ 13 ] Wang Mei, Liu Yan, Zheng Binghui *et al.* Nitrogen forms in surface sediments of urban river and their influence factors: A case study of Qingyi River in Xuchang City. *China Environmental Science*, 2014, **34**(3): 720-726. [ 王梅, 刘琰, 郑丙辉等. 城市内河表层沉积物氮形态及影响因素——以许昌清潞河为例. 中国环境科学, 2014, **34**(3): 720-726. ]
- [ 14 ] Hu Haiying, Huang Guoru. Variation trends of rainfall and flood in Dongtiaoxi Basin. *Water Power*, 2012, **38**(8): 14-16. [ 胡海英, 黄国如. 东苕溪流域暴雨洪水变化趋势分析. 水力发电, 2012, **38**(8): 14-16. ]
- [ 15 ] Ding Yuan, Li Jianhua, Wang Yulai *et al.* Study on the spatio-temporal distribution of cyanobacteria in the East Tiaoxi River and its relationship with environmental factors. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, **32**(11): 2820-2826. DOI: 10.13671/j. hjkxxb.2012.11.026. [ 丁源, 李建华, 王育来等. 东苕溪蓝藻时空分布及其与环境因子关系研究. 环境科学

- 学报, 2012, **32**(11): 2820-2826.]
- [16] Gao Changjun. Influences of watershed land use on C, N, P export in Tiaoxi streams, Zhejiang Province, China[Dissertation]. Beijing: Chinese Academy of Forestry, 2013.[高常军. 流域土地利用对苕溪水体 C, N, P 输出的影响[学位论文]. 北京: 中国林业科学研究院, 2013.]
- [17] Xu Bingbing, Lu Feng, Huang Qinghui *et al.* Forms of nitrogen and phosphorus and their spatial variability in East Tiaoxi River. *China Environmental Science*, 2016, **36**(4): 1181-1188.[徐兵兵, 卢峰, 黄清辉等. 东苕溪水体氮、磷形态分析及其空间差异性. 中国环境科学, 2016, **36**(4): 1181-1188.]
- [18] Lu Rukun ed. Soil agricultural chemical analysis method. Beijing: China Agriculture Sciencetech Press, 2000: 22-28.[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: 22-28.]
- [19] Zhang Lei, Qin Yanwen, Zheng Binghui *et al.* Nitrogen forms and its distribution character in immersed and water-level-fluctuating zone soils of the backwater reach from input river of Three Gorges Reservoir. *Environment and Science*, 2009, **30**(10): 2884-2890. DOI: 10.13227/j.hjcx.2009.10.010. [张雷, 秦延文, 郑丙辉等. 三峡入库河流大宁河回水区浸没土壤及消落带土壤氮形态及分布特征. 环境科学, 2009, **30**(10): 2884-2890.]
- [20] Liu Dehong, Yu Juhua, Zhong Jicheng *et al.* Characteristics of nitrogen and phosphorus loading and migration in typical river networks in Taihu lake basin. *China Environmental Science*, 2016, **36**(1): 125-132.[刘德鸿, 余居华, 钟继承等. 太湖流域典型河网水体氮磷负荷及迁移特征. 中国环境科学, 2016, **36**(1): 125-132.]
- [21] Li Zhengyang, Yuan Xuyin, Wang Huan *et al.* Distribution and evaluation of nutrients from water, suspended sediment and surface sediment in the main stream of the Xitiao River. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2015, **24**(7): 1150-1156. DOI: 10.11870/cjlyzyyhj201507010.[李正阳, 袁旭音, 王欢等. 西苕溪干流水体、悬浮物和表层沉积物中营养盐分布特征与水质评价. 长江流域资源与环境, 2015, **24**(7): 1150-1156.]
- [22] Li Wei. The research on comprehensive evaluation of surface water quality and simulation of non-point source pollution within Tiaoxi watershed[Dissertation]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013.[李伟. 苕溪流域地表水水质综合评价与非点源污染模拟研究[学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2013.]
- [23] Wang Qinghua, Dong Yanxiang, Zheng Wen *et al.* Soil geochemical baseline and environmental background values of agricultural regions in Zhejiang Province. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2007, **23**(2): 81-88.[汪庆华, 董岩翔, 郑文等. 浙江省土壤地球化学基准值与环境背景值. 地质通报, 2007, **23**(2): 81-88.]
- [24] Wang Shengrui, Jin Xiangcan, Jiao Lixin. Distribution of transferable nitrogen in different grain size from the different trophic level lake sediments. *Research of Environmental Sciences*, 2007, **20**(3): 52-57. DOI: 10.13198/j.res.2007.03.54.wangshr.008.[王圣瑞, 金相灿, 焦立新. 不同污染程度湖泊沉积物中不同粒级可转化态氮分布. 环境科学研究, 2007, **20**(3): 52-57.]
- [25] Wang SR, Jin XC, Jiao LX *et al.* Nitrogen Fractions and release in the sediments from the shallow lakes in the middle and lower reaches of the Yangtze River Area, China. *Water Air Soil Pollut*, 2008, **187**: 5-14. DOI: 10.1007/s11270-007-9453-6.
- [26] Dai Jicui, Song Jinming, Zheng Guoxia *et al.* Environmental biogeochemical significance of nitrogen in Jiaozhu bay sediments. *Environmental Science*, 2007, **28**(9): 1924-1928. DOI: 10.13227/j.hjcx.2007.09.015. [戴纪翠, 宋金明, 郑国侠等. 胶州湾沉积物氮的环境生物地球化学意义. 环境科学, 2007, **28**(9): 1924-1928.]
- [27] Zhang Bin, Chen Youpeng, Fang Fang *et al.* Nitrogen forms and their distribution characteristics in the soils of water-level-fluctuating zone in the central Three Gorges Reservoir. *Research of Environmental Sciences*, 2012, **32**(5): 1126-1133. [张彬, 陈猷鹏, 方芳等. 三峡库区淹没消落区土壤氮素形态及分布特征. 环境科学学报, 2012, **32**(5): 1126-1133.]
- [28] Zhang Xiaoyong, Sun Yao, Shi Xiaoyong *et al.* The distribution of nitrogen forms and relationship with the total phytoplankton in the Huanghai Sea and the East China Sea continental shelf. *Acta Oceanologica Sinica*, 2013, **35**(1): 111-120. [张小勇, 孙耀, 石晓勇等. 黄海、东海陆架区沉积物中氮的形态分布及与浮游植物总量的关系. 海洋学报, 2013, **35**(1): 111-120.]
- [29] Kozerski HP, Kleeberg A. The sediments and benthic-pelagic exchange in the shallow lake Müggelsee (Berlin, Germany). *International Review of Hydrobiology*, 1998, **83**(1): 77-112. DOI: 10.1002/iroh.19980830109.
- [30] Lü Xiaoxia, Song Jinming, Yuan Huamao *et al.* Geochemical characteristics of nitrogen in different grain size sediment from the southern Huanghai Sea. *Acta Oceanologica Sinica*, 2005, **27**(1): 64-69.[吕晓霞, 宋金明, 袁华茂等. 南黄海表层不同粒级沉积物中氮的地球化学特征. 海洋学报, 2005, **27**(1): 64-69.]
- [31] Nykänen A, Kontio H, Klutas O *et al.* Increasing lake water and sediment oxygen levels using slow release peroxide. *Science of the Total Environment*, 2012, **429**: 317-324. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.04.044.