

重庆梁滩河表层沉积物氮形态时空特征及影响因素

刘欢^{1,2}, 孔维苇^{1,2}, 王晓锋^{1,2}, 袁兴中^{1,2,3,4}, 龚小杰^{1,2}, 刘婷婷^{1,2}

(1.长江上游湿地科学研究重庆市重点实验室,重庆 401331;2.重庆师范大学地理与旅游学院,重庆 401331;
3.重庆大学煤矿灾害动力学与控制国家重点实验室,重庆 400030;4.重庆大学资源及环境科学学院,重庆 400030)

摘要:为研究流域快速城市化背景下浅水河流表层沉积物氮赋存形态时空格局特征及潜在环境风险,选择重庆主城区的梁滩河为研究对象,于 2014 年 12 月和 2015 年 6 月采集干、支流主要断面水样及表层沉积物样进行分析。结果表明:梁滩河干、支流表层沉积物总氮(TN)含量变化为 2.63~8.12 g/kg,离子交换态氮(IEF—N)、弱酸可提取态氮(WAEF—N)、强碱可提取态氮(SAEF—N)和强氧化剂可提取态氮(SOEF—N)含量分别为 190~1 764,119~1 139,208~2 039,159~2 829 mg/kg,受流域污染源分布格局影响,沉积物各形态氮含量空间变化幅度均较大;梁滩河沉积物 TN、WAEF—N、SAEF—N、SOEF—N 含量上游至下游均逐渐降低,而活性最高的 IEF—N 则在城市河段出现明显峰值,外源污染强度和建设用地面积对不同形态氮的空间变异性具有较高的解释量,表明流域内污染格局及人类活动强度对沉积物氮形态分布具有重要影响;沉积物中可转化态氮(TF—N)含量占 TN 比例的 52.9%~72.3%,且在城市河段 IEF—N 占比均显著高于非城市段,呈现较高的氮释放风险,表明城市污染进一步促使沉积物氮的活化;大部分断面总氮及各形态氮冬季略高于夏季,但变化幅度不大;统计分析表明,各形态氮之间具有较强的相互转化的联系,而且与水体 pH、DO、DOC 等环境参数呈显著相关关系,沉积物中氮形态分布特征受外源有机碳输入及水体污染的影响。综上,受流域城市发展过程中形成的不同污染源格局的影响,梁滩河表层沉积物氮形态空间变异性大,特别是城市区河段内源污染风险较大,如何调控内源氮释放是未来治理河流的关键。

关键词:梁滩河;城镇化;沉积物;氮形态;分布特征;影响因素

中图分类号:X52 文献标识码:A 文章编号:1009-2242(2019)06-0332-10

DOI:10.13870/j.cnki.stbcbx.2019.06.047

Temporal and Spatial Characteristics and Influencing Factors of Nitrogen Morphology in Surface Sediments of Liangtan River, Chongqing

LIU Huan^{1,2}, KONG Weiwei^{1,2}, WANG Xiaofeng^{1,2},

YUAN Xingzhong^{1,2,3,4}, GONG Xiaojie^{1,2}, LIU Tingting^{1,2}

(1.Chongqing Key Laboratory for Wetland Science Research in the Upper Yangtze River, Chongqing 401331; 2.School of Geography and Tourism, Chongqing Normal University, Chongqing 401331;
3.State Key Laboratory of Coal Mine Disaster Dynamics and Control, Chongqing University, Chongqing 400030;
4.School of Resources and Environmental Sciences, Chongqing University, Chongqing 400030)

Abstract: Urban rivers pollution is a serious issue facing the world today. With the controlling progressively for most of the urban point source pollution, endogenous release of nitrogen and phosphorus from sediments, which could continuously pollute river water, became the greatest challenge for the remediation of urban river. The purpose of this study was to examine the spatial and temporal characteristics and risks of nitrogen forms in surface sediments of the river with basin rapid urbanization. Liangtan River, which is a typical urban river and has been greatly polluted due to the rapid development of the city and industry on the basin of wastewater, was selected to carry out a seasonal investigation of nitrogen forms and water environment parameters. The results showed that the range of total nitrogen (TN) concentrations in surface sediment of Liangtan River and its tributary (Huxi River) were 2.63~8.12 g/kg, and contents of the ion exchange nitrogen focusing (IEF—N), weak acid leaching nitrogen (WAEF—N), alkali leaching (SAEF—N) and strong

收稿日期:2019-04-23

资助项目:国家自然科学基金项目(41807321);重庆市基础研究与前沿探索项目(cstc2018jcyjAX0672);重庆市教委科学技术研究项目(KJQN201800530);重庆师范大学博士科研启动项目(17XLB023)

第一作者:刘欢(1995—),男,硕士研究生,主要从事湖库生物地球化学循环研究。E-mail:lh5566860@163.com

通信作者:王晓锋(1987—),男,博士,主要从事生物地球化学循环研究。E-mail:xiaofeng6540@163.com

oxidant may leach nitrogen (SOEF-N) contents were 190~1 764, 119~1 139, 208~2 039 and 159~2 829 mg/kg, respectively. The high variability of such N forms was attributed to the distribution pattern of the pollution sources (such as urban, industry, and farming) in the basin. The contents of TN, WAEF-N, SAEF-N and SOEF-N in sediments decreased gradually from the upstream to the downstream of Liangtan River, while the IEF-N with the highest activity showed different peaks in the urban reach, indicated that the spatial distribution of the N forms in river sediments was dominated by the watershed anthropogenic activities and pollution types. Meanwhile, the transferable nitrogen (TF-N) accounted for 52.9%~72.3% in TN, with higher IEF-N percentage in urban reach than these in non-urban reach, showing the higher release risk of N in urban river. Seasonal pattern of the majority N forms in surface sediment of Liangtan River showed the winter were significantly higher than summer. The statistical analysis showed that sediment different N forms parameters had significant correlations with each other, indicating that their closely mutual transformation connection; in addition, the contents of different N forms were significantly and positively associated with pH, DO, and DOC in surface water, indicating that exogenous water pollution had a positive impact on sediment nitrogen release. Overview, N forms in the surface sediment of Liangtan River showed a great variability in spatial as the results of the pollution sources pattern in the process of urban development. There was a high release risk in the urban reaches due to the small molecular carbon input and higher exogenous pollution loading. The regulation of endogenous nitrogen release was the key point for river management in the future.

Keywords: Liangtan river; urbanization; sediment; nitrogen form; distribution characteristics; influencing factors

近年来,随着全球城市化水平的迅速提高,城市化的生态环境影响成为全球关注的热点,其中水环境污染和修复成为最重要的热点之一^[1-2]。一方面大量的城市污水排入直接造成人为污染物输入;另一方面,城市化进程改变了流域土地利用类型和水文过程,改变流域陆源污染物的输入^[1,3-4];此外,河道渠化、筑坝等降低了河流自净能力,加剧污染^[5-8]。城市河流污染已经成为城市生态文明建设中的最大障碍。随着河长制的推行和城市废水处理能力的不断提升,大部分的点源污染能够得到有效控制,沉积物内源释放和面源污染成为水环境治理的关键。有研究^[9-11]表明,沉积物的内源污染已经成为城市河道的主要污染源,其氮、磷污染负荷高是城市河道的重要特征。在快速城市化进程中,理清河道沉积物中氮、磷污染的时空特征、迁移转化、赋存特征等对河流水环境污染防控具有重要意义。

氮是水体中最重要的生源要素之一,水体中的氮素在物理、化学或生物作用下沉积并积累,在一定条件下,又作为内源污染向水体中释放^[10,12-13]。因此,沉积物成为水体中氮素循环过程中重要的“源”和“汇”。沉积物中氮赋存形态研究较多,一般认为,沉积物中氮赋存形态包括可转化态和非可转化态 2 大类^[14-15],其中可转化态属于活性氮,在自然水动力条件下能够转化释放到水体,造成水体二次污染^[15-16]。目前关于河流沉积物氮赋存形态的研究主要集中在氮的赋存形态、时空特征等方面,且以农业区和平原

区河流为主^[11-12,16-17],而城镇区和山地区的污染河流关注较少。王梅等^[17]对许昌市清潁河沉积物氮赋存形态研究表明,沉积物氮形态呈现显著的空间变异性,且与河流水体污染呈显著关系;唐千等^[18]研究认为,城市河道沉积物氮形态特征能够显著影响水体有机质的分解,导致水环境质量恶化。另外一些研究^[19-20]还表明,城市河流沉积物氮形态的空间特征与流域内人类活动强度格局呈一定的相关关系,不当的人类活动会进一步加速沉积物氮形态转化和释放,了解沉积物各形态氮的空间分布特征及其与陆域人类活动的关系针对性开展河流污染治理具有重要意义。然而,目前对城市河流沉积物氮形态时空变异特征的研究仍略显薄弱,特别是对快速城市化进程中流域污染源变异性较大,河流沉积物氮形态空间特征的关键驱动因素并不清楚。

快速城市化区域河流在流域面上污染源复杂多变,受流域不同人类活动类型的影响显著,其生源要素的生物地球化学循环过程与自然或农业河流差异较大。了解快速城市化区域河流沉积物中氮赋存形态的空间规律及其影响因素,对识别不同污染河段内源污染风险及精准治理至关重要,对城市河流生态治理具有重要指导意义。研究者对一些典型城市河道如苏州官渎花园内河^[16]、清潁河^[17]、通吕运河、濠河、通甲河^[18]、北运河^[19]等河流沉积物氮形态及地化过程等开展了相关研究,但显然缺乏对快速城市化区和山地城市发展区河流沉积物氮形态研究。尤其

西南山区河流污染特征与流域土地利用及人类活动关系联系密切,但其沉积物赋存氮形态特征并不清楚。因此,本研究选择重庆市内受工业—城市—农业复合干扰的梁滩河及其支流虎溪河为研究对象,分析其水环境参数及沉积物氮赋存形态的时空特征,结合流域内城市化特征,探究西南山地地区快速城市化影响下河流表层沉积物氮赋存形态的空间特征及其影响因素,揭示流域不同污染源分布对沉积物氮形态的影响,以为快速城市化发展区山地河流水环境治理提供科学依据。

1 研究区概况与研究方法

1.1 研究区概况

梁滩河地处重庆主城区西部缙云山脉和中梁山脉之间,属于嘉陵江下游、右岸的一级支流(图 1)。发源于九龙坡白市驿廖家沟水库,向北流经九龙坡区、沙坪坝区和北碚区,沿途流经白市驿、金凤、含谷、童善桥、西永、土主、回龙坝和歇马等重要镇街,在北碚老城区龙凤桥街道注入嘉陵江,全长 88 km,流域面积 511.8 km²,枯水期平均水深 0.6~1.0 m,常年平均流量 6.70 m³/s(2010 年枯水期流量为 3.49 m³/s,丰水期为 18.07~26.32 m³/s,重庆水资源公报 2015);夏季流速较快,冬季下游受三峡回水拖顶影响流速较慢。流域内常住人口超过 20 万,是重庆市重要的城市次级河流。据现场踏查和资料显示,梁滩河上游工业企业分布密集,水质受工业废水和城镇污水的综合影响,中游主要受大学城发展背景下城市污水排放的影响显著(2014 年大学城土主污水厂污水处理量达 5 万 t/d),下游主要是农业活动影响显著,但河口受北碚城区发展的影响,污染较重;尽管重庆市开展了次级河流综合整治行动,梁滩河上游点源污染得到明显控制,但上游、中游(大学城)及河口(北碚城区)水质依旧较差。由于梁滩河流域污染源复杂,其内源污染潜势的空间特征也存在明显不同。

1.2 研究方法

由图 1 可知,本研究在梁滩河流域共设置 8 个采样断面,其中干流从下游向上游设置 6 个断面,分别为 S1~S6,另外于梁滩河主要支流虎溪河设置 2 个断面,分别为 S7 和 S8。各断面水文及周边污染源特征概况见表 1。梁滩河干流 S1 和 S4 断面分别位于北碚老城区和大学城下游,属典型的城市影响河段,日排污量均超过 5 万 t/d;S2、S3 位于城市化水平较低的农业区域,人口相对较少,生活污水排放量远小于城市河段;S5、S6 所在镇街尽管人口不多,但污水排放量仍较高,反映出由于周边工业分布密集,受工业和农业污染的综合影响的特征,归类为典型的工业污染区;虎溪河从上游向下游由农业区逐渐进入城市

区,周边人口增加了 10 倍多,且虎溪街道氨氮污染总量达 8.95 g/s,因此 S7 和 S8 分别代表城市河段和非城市河段。

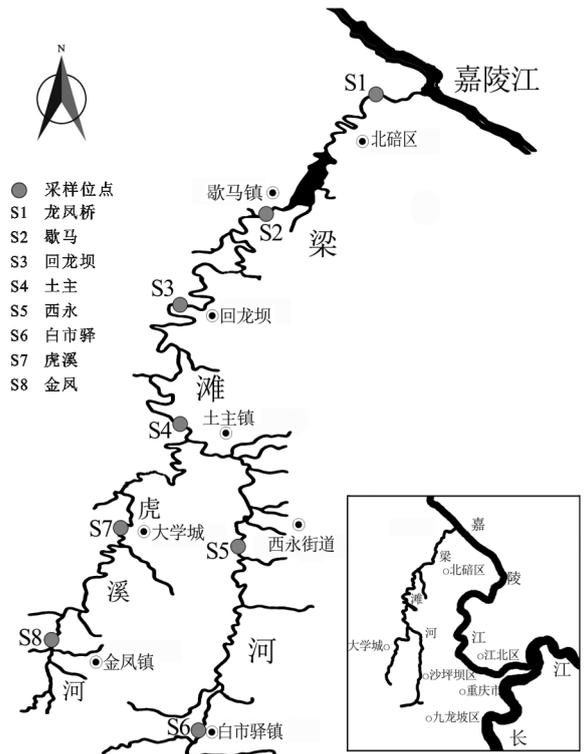


图 1 采样点分布示意

于 2014 年 12 月(冬季)和 2015 年 6 月(夏季)分别对所设断面进行沉积物和表层水的采样。沉积物采集采用 XDB0205 型重力式柱状采样器,将采集的沉积物样品分别装入塑料袋中,封口后低温保存带回实验室测定。同时,采用有机玻璃采水器分别采集河流表层水和底层水各 500 mL,装入聚乙烯样品瓶中低温保存。所有样品在分析处理前均保存于 4 ℃ 的冰箱内。

1.3 分析方法

1.3.1 样品分析 梁滩河表层沉积物样品分析指标包括全氮(TN)以及各种形态氮。TN 测定采用硫酸—双氧水消解—凯式定氮法;沉积物各种氮赋存形态分析采用改进的分步提取法,主要参考马红波等^[14]的氮分级方法,将样品中氮分为可转化态氮(TF—N)和非可转化态氮(NTF—N),前者包括离子交换态氮(IEF—N)、弱酸可提取态氮(WAEF—N)、强碱可提取态氮(SAEF—N)和强氧化剂可提取态氮(SOEF—N) 4 种不同形态,其活性依次减弱;后者由 TN 和 TF—N 之差获得,具体分析程序见图 2。提取液中的 NO₂—N 采用重氮偶合分光光度法测定, NH₄⁺—N 用次溴酸钠氧化法测, NO₃⁻—N 采用镉柱还原法^[21]测定。表层水 TN 采用碱性过硫酸钾消解—紫外分光光度法测定; NO₃⁻—N 采用紫外分光光度法测定; NH₄⁺—N 采用水杨酸—次氯酸盐分光

光度法测定;TP 采用过硫酸钾消解—钼蓝比色法;DTP 含量用 0.45 μm 滤膜抽滤水样进行硫酸钾消解—钼蓝比色法测定;PO₄³⁻—P 采用 0.45 μm 滤膜

过滤水样直接进行钼酸铵比色测定;其他理化参数采用多参数水质分析仪 Manta™ 2 (Eureka Company, USA)测定原位分析。

表 1 沉积物采样点描述

| 所在镇街 | 编号 | 河宽/河床底质 m | 流速 (冬季/夏季)/ (m·s ⁻¹) | 水深 (冬季/夏季)/ m | 污水排放量 ¹ / ×10 ⁴ t | NH ₄ ⁺ 污染负荷 ² / (g·s ⁻¹) | 500 m 范围 内建设用地 占比 ³ /% | 工业污染分布 情况概述 ⁴ | 人口 ⁵ / 万人 | |
|-------|----|--------------|--|---------------------|--|---|---|-----------------------------|-------------------------|-------|
| 北碚区老城 | S1 | 37 | 淤泥 | 0.09/0.16 | 3.4/1.2 | 5.18 | N | 91.36 | 无 | 11.50 |
| 歇马镇 | S2 | 43 | 沙石 | 0.05/0.20 | 0.5/0.9 | 0.60 | 1.55 | 6.37 | 少量小型工厂 | 5.74 |
| 回龙坝镇 | S3 | 53 | 泥沙 | 0.02/0.24 | 1.5/1.1 | 0.76 | 0.33 | 11.85 | 少量小型工厂 | 2.78 |
| 土主镇 | S4 | 39 | 泥沙 | 0.02/0.13 | 0.5/1.0 | 5.00 | 1.71 | 44.17 | 少量工厂 | 15~20 |
| 西永镇 | S5 | 12 | 淤泥 | 0.03/0.10 | 0.6/0.8 | 2.90 | 2.77 | 65.34 | 大量排污工业 | 1.80 |
| 白市驿镇 | S6 | 2.5 | 淤泥 | 0.01/0.05 | 0.8/1.1 | 5.50 | N | 83.28 | 大量排污工业 | 4.40 |
| 虎溪镇 | S7 | 15 | 淤泥 | N/0.40 | 1.0/1.0 | 5.00 | 8.95 | 87.43 | 少量小型工业 | 15~20 |
| 金凤镇 | S8 | 24 | 泥沙 | 0.01/0.15 | 1.7/2.0 | <0.50 | N | 38.54 | 无 | 1.60 |

注: ¹数据以所在镇街的主要污水厂污水处理量为主要依据,其中土主污水厂与虎溪镇均为大学城城市区污水处理,目前日处理污水量已接近 9 万吨,金凤无污水处理厂,主要通过小型污水处理场处理生活污水,因此本研究以小于 0.5 表征(数据均源自重庆市污水厂名录);²以 2007 年梁滩河污染普查数据为参考^[11]; ³数据来自 2015 年重庆土地利用现状图(2015 版)分析; ⁴现场调查及资料收集获取; ⁵人口数据为断面所在镇街人口,土主镇人口与虎溪镇人口均反映大学城人类影响强度,用同一数据。

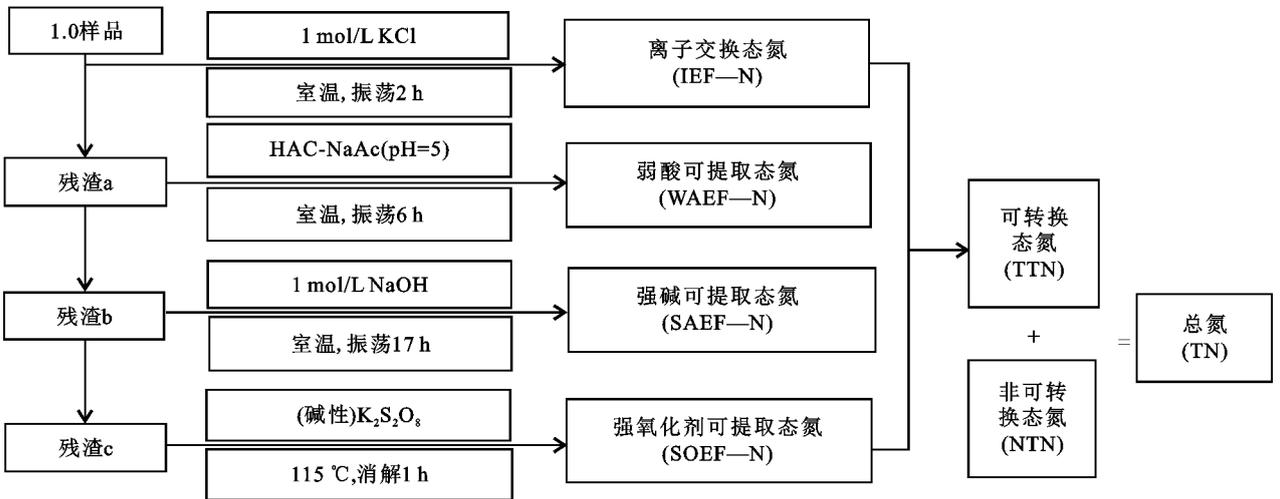


图 2 各形态氮分级浸取步骤

1.3.2 数据统计与分析方法 试验数据采用 Excel 2010 软件进行整理计算,全文使用 Graphpad prism 7 软件作图。利用单因素方差分析(One Way ANOVA)统计不同采样断面及不同季节间的差异显著性;利用 Pearson 相关性分析统计不同氮形态之间以及氮形态与上浮水环境因子之间相关关系;利用一般线性回归模型分析不同氮形态与流域内污染负荷及城市化强度的相关关系。

2 结果与分析

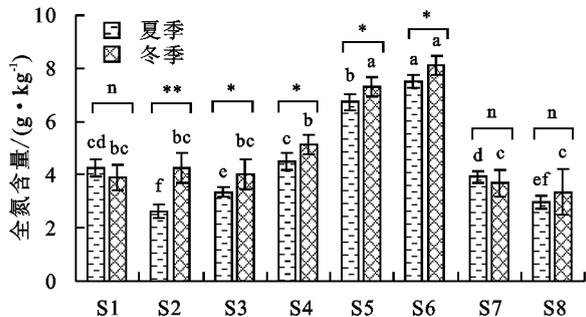
2.1 梁滩河表层沉积物全氮含量时空变化

从图 3 可以看出,梁滩河表层沉积物中全氮(TN)含量变化范围夏季为 2.63~7.51 g/kg,冬季为 3.34~8.12 g/kg,略高于宋厚燃等^[22]对梁滩河沉积物氮磷污染研究结果,尽管 2010—2014 年期间重庆市开展了次级支流综合整治,但沉积物氮污染并未得到有效缓解。梁滩河沉积物 TN 含量冬季略高于夏季(S1 和 S7 除外),一

方面夏季降雨较多,水流较快,表层沉积物被冲至下游,而冬季受三峡蓄水影响,水流减缓,有利于氮污染物的沉积;另一方面,冬季气温较低,沉积物 N 素生物地化循环过程慢于夏季,N 释放较少^[23]。但总体看沉积物 TN 含量季节变化差异较小。

梁滩河流域表层沉积物 TN 含量空间变异显著,干流高于虎溪河。干流从上游向下游沉积物 TN 呈明显降低趋势,在上游 S5 和 S6 断面最高。梁滩河上游受到西永工业园和白市驿工业园发展的影响,水环境污染较为严重,长期以来形成 TN 的显著积累;而 S4 断面尽管受上游大学城大量生活污水的输入,但由于大学城城市污水处理率较高,而且生活污水多以无机氮输入为主,在河流中容易通过反硝化作用脱氮,因此不易在沉积物中形成积累;至 S2、S3 断面,污染负荷减小,沉积物中氮含量进一步降低,至 S1 断面又略有升高,但并不明显。通过表 1 中流域污染特

征分析发现,城市河段污水排放量较高,但由于污水处理率较高(表 1 中氨氮输入量小于西永河段),对沉积物总氮的积累低于上游工业影响河段;S2、S3 断面受外源污染较弱,但仍有上游氮素的输入和积累, TN 含量略低于 S4。因此,流域内污染特征的空间格局是造成梁滩河表层沉积物 TN 空间差异的关键因素。这与清溪河的研究结果^[17]相似,其认为流域城市污水、工业废水及城市面源污染的空间分布特征是导致沉积物 TN 含量空间变异的关键,因此导致清溪河沉积物 TN 含量的变化幅度达到 2.14~9.47 g/kg。同时,梁滩河表层沉积物中 TN 含量远高于镇江市古运河(0.39~2.40 g/kg)^[24]、新安江^[8]、东苕溪^[25]、三峡库区主要入库支流^[23]等研究结果,与典型的城市影响河流清溪河^[17]、淝阳河^[26]相当,尽管位于重庆城市核心区外围,但沿途快速城市化过程中带来的流域内工业、城市、农业复合型污染源的空间分布带来的梁滩河沉积物氮污染积累却不容忽视。



注:图中小写字母表示同一季节内不同断面之间差异显著性($P < 0.05$);上方横线及符号表示同断面季节间差异显著性(n表示无显著差异;*表示在0.05水平显著差异;**表示在0.01水平极显著差异)。下同。

图 3 梁滩河表层沉积物全氮含量时空变化

2.2 梁滩河沉积物中各形态可转化态氮含量分布

沉积物中 IEF—N 是与沉积物结合能力最弱的吸附态氮,是沉积物中最活跃的部分^[15]。由图 4 可知,梁滩河各断面沉积物中 IEF—N 含量达到 190~1 764 mg/kg,占 TF—N 含量 13.7%~29.3%,含量与许昌市城市内河清溪河相似^[17],二者均受城市化带来的工业、农业、城市等多种污染影响,内源氮释放较强。整个梁滩河流域沉积物 IEF—N 含量均高于太湖上游的城镇影响的河流东苕溪(27~220 mg/kg)^[25],内源污染的潜在威胁较大。从图 5 可以看出,周边污水厂日处理污水总量能够解释 62%的 IEF—N 含量的空间变异性,二者呈显著正驱动关系,且 IEF—N 空间分布与周边城镇 NH_4^+ 污染负荷分布规律(表 1)基本一致(除 S6 外),表明城市河段(S1、S4、S7 断面)较高的生活污水排放导致 IEF—N 含量显著高于其他断面,氮素释放潜势较强。一方面,经过污水厂处理的城市生活污染、面源污染直接

带来了活性 IEF—N 的输入和积累^[17,27-29];另一方面,城市污水中对其他生源要素(特别是碳素)的补给能够促使对沉积物中氮的活化^[25]。S5、S6 断面受到工业废水排放影响显著,尽管 TN 含量最高,但沉积物中 IEF—N 含量与农业区 S2、S3 断面相似,这主要是工业区废水中难降解的氮形态较多^[17],同时复杂的化合物反映导致沉积物氮吸附增强,限制了沉积物中氮的转化和释放,促使非活性氮的积累^[29]。此外,由于夏季气温较高,沉积物中氨化、硝化、反硝化作用均增强,氮素转化速率较快,加之雨季流量较大,活性 IEF—N 易释放而浓度降低^[27-28],因此本研究中大多断面 IEF—N 含量夏季低于冬季,这与南淝河^[28]、望虞河^[29]等研究相似。然而,S5、S6 断面沉积物 IEF—N 含量夏季显著高于冬季,表明在沉积物氮储量较高的河段,夏季高温条件下会有释放增加的风险。

WAEF—N 是沉积物中碳酸盐结合态氮和少量溶解性有机物结合的有机态氮,其活性略弱于 IEF—N^[14-15]。本研究中 WAEF—N 含量变化为 119~1 139 mg/kg,占 TF—N 含量 8.6%~18.9%,且除 S5 断面外,整体上冬季高于夏季,除 S4 和 S5 断面外其他断面冬夏季均呈显著差异($P < 0.01$)。温度的变化及有机物矿化过程中 pH 的变化是影响 WAEF—N 变化的关键^[29-30]。WAEF—N 在梁滩河和虎溪河均表现为上游河段高于下游河段,S6、S7 断面较高,S4、S5 河段略低,农业河段(S2、S3、S8)则均显著低于其他河段,回归分析中 WAEF—N 含量与污染物排放量及周边城市化率均呈显著的正相关关系(图 5,解释量达 63%, $r^2 > 0.30$),表明流域内人类活动强度对沉积物 WAEF—N 含量具有显著影响。S6、S7 断面分别受工业废水和城市污水影响(表 1),是促使沉积物 WAEF—N 含量高的主要原因,表现出极强的氮内源释放潜势;S4、S5 断面相对受城市污水和工业废水影响减弱,但氨氮污染依然较重(表 1),促使 WAEF—N 含量的积累。S2 断面城市污染较小,且两岸开展了有效的生态修复措施减少了面源污染输入,表现出较低的 WAEF—N 含量,而进入北碚城区(S1 断面),沉积物 WAEF—N 又显著增加,进一步表明流域城市化带来的污水排放对河流沉积物氮形态具有重要影响,这与清溪河^[17]、东苕溪^[25]、南淝河^[28]等城市影响河流表层沉积物中 WAEF—N 形态空间分布的研究结果相似。此外,东苕溪沉积物氮形态的研究认为,WAEF—N 与沉积物的粒径组分呈正向关,细颗粒组分越高,WAEF—N 含量越高^[25]。从沉积物组成上看,S5、S6、S7 断面沉积层有较高的淤泥堆积(表 1),WAEF—N 含量较高,而 S2、S3、S4、S8 沉积层中泥沙为主,淤泥少量覆于表层,WAEF—N 含量

略低。由此,受沉积物粒径组成、外源污染特征以及生态修复工程等综合影响,沉积物 WAEF—N 空间变化较大,不同于 IEF—N 含量空间规律。

SAEF—N 主要是铁锰氧化物吸附的氮,它的形成与分布主要受沉积物氧化还原环境影响,在还原条件下容易从沉积物中释放^[31]。本研究中,SAEF—N 含量变化为 208~2 039 mg/kg,占总可转换态氮含量 15.0%~33.8%,含量高于 WAEF—N 和 IEF—N。从空间变化看,SAEF—N 含量的空间分布特征与 WAEF—N 含量相似,干流均呈现从 S6~S2 有降低趋势,至北碚城区(S1)又显著升高,而且这种空间变化趋势较 WAEF—N 更加明显。与其他河流研究结果相比^[32-34],梁滩河沉积物 SAEF—N 含量具有较高的空间变异性,这与流域内工业—城市—农业分布格局、建城区占比及其带来的污染负荷的空间分布具有显著的耦合关系(图 5)。S1、S4、S5、S6 断面周围人类活动污染排放总量远高于 S2、S3 断面(表 1),导致沉积物中 SAEF—N 含量的积累量较高,且远高于

三峡库区入库支流大宁河^[35],但与城市内河清溪河一致^[17],可见外源污染负荷是决定梁滩河流域沉积物 SAEF—N 含量的关键因素。除外源污染输入外,沉积物中 SAEF—N 的形成与分布还受沉积物氧化还原环境、有机质含量、pH、微生物活性等的影响^[15,31]。本研究中 S8 断面受污染较小,但 SAEF—N 含量高于 S2、S3 断面,甚至高于冬季 S7 断面,主要因为该断面污染较弱,水体氧化条件限制了 SAEF—N 的活化。梁滩河流域人类活动较为复杂,一方面污水排放直接促使 SAEF—N 积累,另一方面,水环境的恶化,还原条件的增强,又进一步加速 SAEF—N 的释放,因此对梁滩河水环境质量产生严重威胁,进而增加了下游三峡水库的入库污染负荷。SAEF—N 含量在季节变化上与其他形态氮有所不同,多数断面在夏季显著高于冬季,一方面夏季温度高,水体氧化还原环境更有利于 SAEF—N 的积累,另一方面,SAEF—N 稳定性较高,在夏季高流量条件下反而形成积累^[33]。

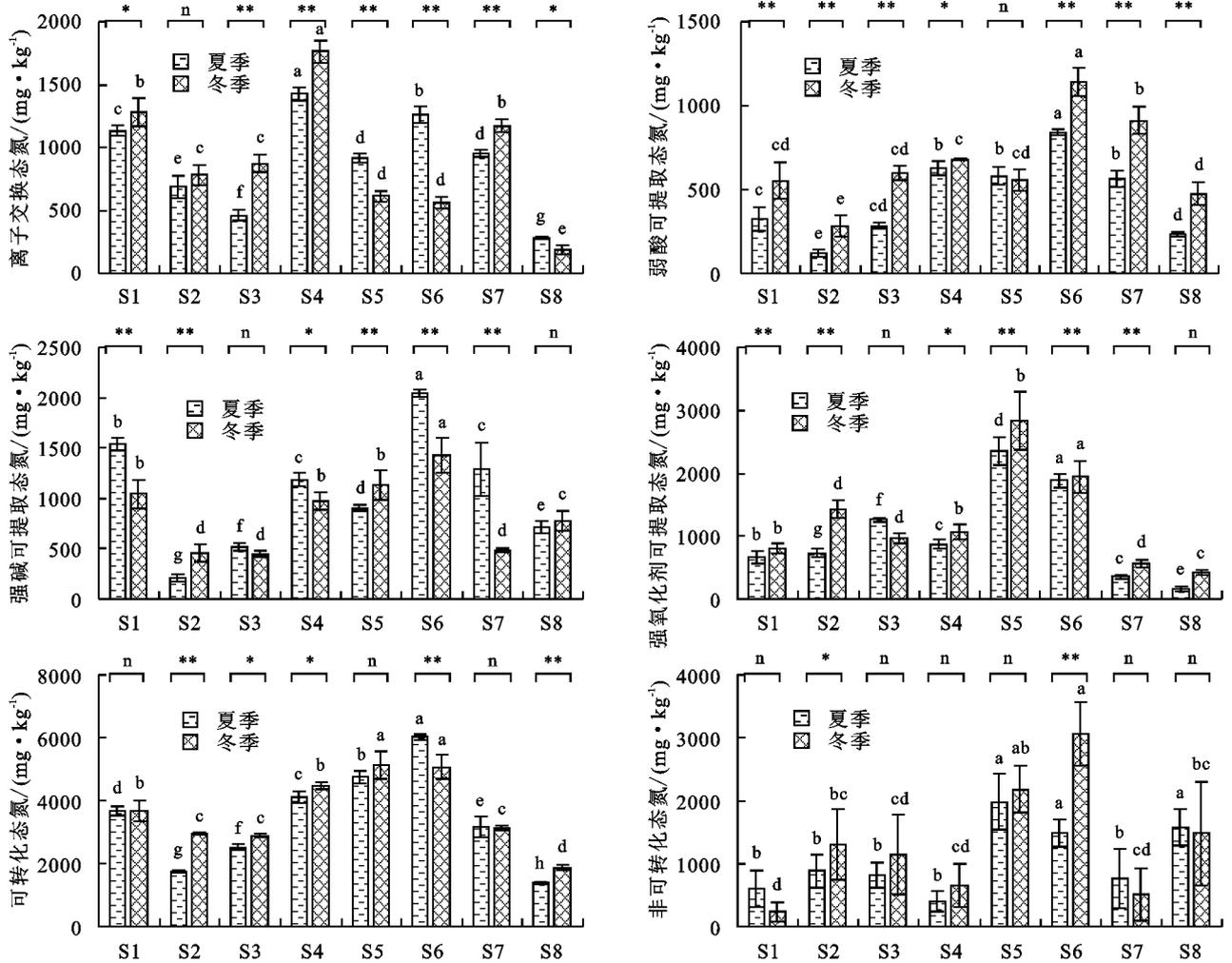


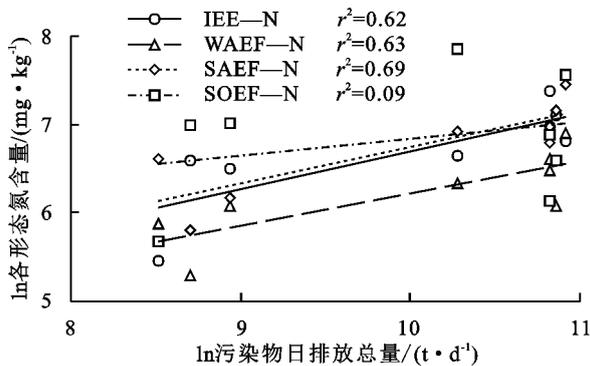
图 4 梁滩河沉积物中各形态可转化态氮含量分布

强氧化剂可提取态氮(SOEF—N)主要是有机结合形式的氮,通常是沉积物氮形态中最稳定和最难释放的形态^[15,31],也是含量最高的氮形态,通常被认为

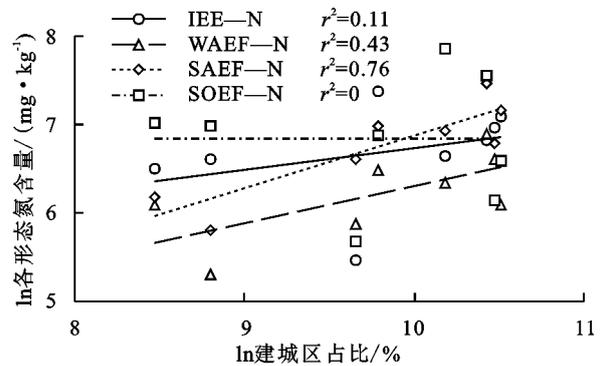
能够直接反映沉积物氮释放的威胁^[25]。梁滩河 SAEF—N 含量变化为 159~2 829 mg/kg,占总可转换态氮含量 11.5%~46.9%,高于大多数河流沉积物

的研究结果^[24-25,32],与城市内河清溪河结果基本一致^[17]。尽管 SOEF—N 不易释放,而一旦水环境发生变化(如外源碳输入、微生物活性增强等),梁滩河沉积物中高含量的 SOEF—N 将成为整个流域治理的重要威胁。有研究^[17]表明,工业废水输入是清溪河中游 SOEF—N 较高的主要原因,而本研究梁滩河和虎溪河相比,上游受到严重的工业污染,是导致整个河流沉积物 SOEF—N 含量显著高于虎溪河的重要原因。梁滩河干流在 S5、S6 断面周边大量工厂分布,一方面直接输入大量有机氮,另一方面,工业废水中有机物含量较高,进入水体后容易结合无机或小分子有机氮并在沉积物中积累,加之河流流速缓慢(0.1~0.3m/s),在 S5 断面形成了富集。与其他城市河流研究结果略有不同^[17,24],本研究城市河段(大学城和北碚城区段 S1、S4、S7)沉积物 SOEF—N 较低,与农业河段(S2、S3)相当,主要原因是城市河段通常大量小分子碳补给调控水体化学计量特征,进而促使微生物繁殖和 SOEF—N 的活化、释放^[33-34],导致活性氮浓度的增高(IEF—N 较高),这也是导致城市区河段 SOEF—N 占 TF—N 比例降低的主要原因。因此,对于梁滩河这类高污染河流,适当的调节碳氮比,有利于稳定性氮源的释放和消耗,从而达到治理内源污染的目的。

沉积物中可转化态氮(TF—N)属于沉积物氮中比较活跃的部分,参与氮循环,而非可转化态氮



(NTF—N)属于相对稳定的形态,只有在特殊条件下才能参与循环^[27],是沉积物氮库的主要组成,分析 TF—N 和 NTF—N 的空间差异特征对识别河流沉积物氮污染特征具有重要意义。梁滩河沉积物 TF—N 含量变化为 1 386~6 026 mg/kg,占 TN 的比例为 52.9%~72.3%,大部分断面高于 NTF—N 含量,甚至高于内源污染严重的滇池(33.7%~53.8%)^[27],表明梁滩河能够释放并参与再循环氮的含量比较高,内源污染风险较大。从空间变化上看,干流 TF—N 含量自上游向下游显著降低,而在北碚城区断面(S1)又显著升高,支流虎溪河农业河段(S8)显著低于城市河段(S7),总体表明流域人类活动改变了沉积物 TF—N 含量的空间分布,特别是上游工业污染对河流沉积物 TF—N 影响较大,导致梁滩河总体高于虎溪河。相对而言,NTF—N 含量为 227~3 058 mg/kg,占 TN 的比例较低(37.7%~47.1%),低于一些人类活动干扰较小的河流^[32,35],这与大部分城市影响的河流研究结果一致^[17,24-25,28],表明城市化带来的污水排放增加了沉积物中 TF—N 的含量,导致内源污染增强。同时,NTF—N 含量空间波动较大,上游工业污染河段仍然最高,中下游农业区河段(S2、S3)高于城市区河段(S4、S1),进一步表明城市河段氮的生地物化循环速率更快^[19],导致 NTF—N 含量较低。



注:数据均采用自然对数分析;土主镇的污染物排放总量最小($<0.50 \times 10^4$ t/d),回归分析中按 0.5×10^4 t/d 计算。

图 5 不同断面沉积物各形态氮含量与周边排污、城市化率的回归分析

2.3 夏季和冬季梁滩河表层沉积物不同氮形态相对含量分布特征

从图 6 可以看出,季节对沉积物氮形态组成影响较小,主要体现在各样点夏季 IEF—N 占比略高于冬季,特别是在工业污染的 S5、S6 断面更加显著,同时,WAEF—N 和 SAEF—N 占比均有减小趋势,但空间变化规律整体保持一致,表明夏季温度高、流速快有利于沉积物中氮的释放。城市河段(S1、S4 断面)沉积物 NTF—N 占比明显低于其他河段,但 IEF—N 占比则高于其他断面,表明城市河段 NTF—N 活化潜势较高,氮释放风险更大,这在虎溪河城市(S7)和非城市(S8)河段中表现得

显著。在典型的城市河流清溪河研究中,城市河段 IEF—N 占比高达 54.8%,同时 NTF—N 和 SAEF—N 占比均降至较低水平^[17],与本研究结果一致,表明流域的城市污水的输入能够刺激水体沉积物内源氮的活化和释放,加速水环境恶化。其他城市河流研究中,也有相似结论^[28]。一些研究^[33-34]认为,城市河流生态治理措施导致外源污染带来的有机碳的输入增加,进而改变了沉积物的碳氮比,能够加速水体内源氮的消耗。梁滩河及虎溪河从上游至下游,IEF—N 占比逐渐增加,而 WAEF—N、SAEF—N 以及 SOEF—N 的占比均表现为波动式变化,表明上游工业污染增加了沉积物

的氮库,城市污染则加速沉积物氮的活化,污染源差异是导致水体氮形态的组成特征空间变异的主要因

素。因此,在外源污染控制的前提下,应更有针对性的开展流域分段修复措施。

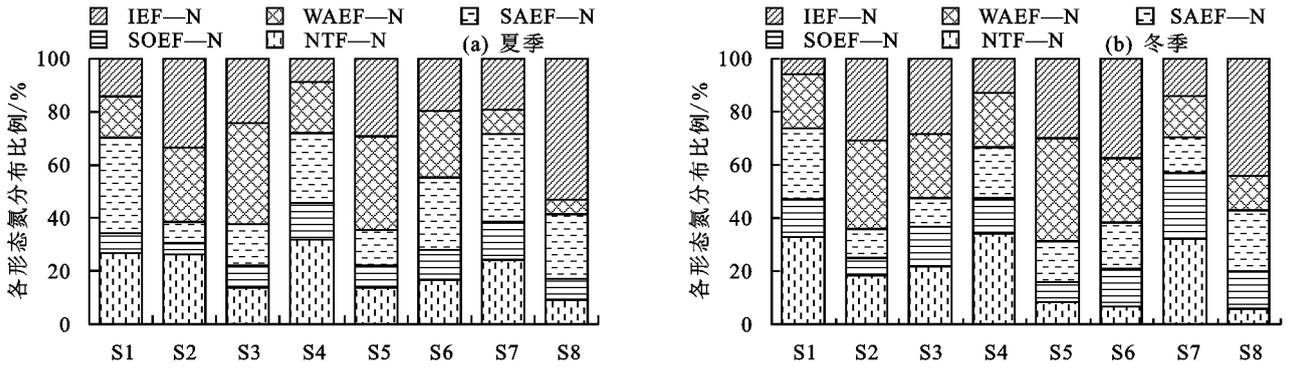


图 6 夏季和冬季梁滩河表层沉积物不同氮形态相对含量分布特征

2.4 梁滩河表层沉积物各形态氮相关性分析

梁滩河沉积物中各形态氮相关性分析(表 2)表明,各可转换态氮形态之前存在密切相关关系,表明流域沉积物氮形态之间存在显著的相互转化联系和影响;同时 TN 与各形态氮含量之间均有显著正相关关系(IEF-N 除外),反映出二者在空间分布规律的一致性,间接表明流域内城市、工业、农业污染格局分布导致梁滩河流域沉积物氮形态空间变异的主要影

响因素。NTF-N 与 IEF-N 呈显著的负相关关系,而与 SOEF-N 呈显著正相关,主要由于梁滩河整体水环境质量较差,沉积物多处于还原条件,丰富的结合位导致 NTF-N 向 SOEF-N 转化,而同时丰富的有机质又进一步促使可转化态氮代谢释放,导致 IEF-N 含量较低^[17,36]。相比其他河段,城市河段外源有机质供给较多,加速河流沉积物氮循环过程,导致梁滩河水体氮形态之间存在特异性的相关关系。

表 2 梁滩河表层沉积物各形态氮相关性分析

| 各形态氮 | IEF-N | WAEF-N | SAEF-N | SOEF-N | NTF-N | TF-N | TN |
|--------|-------|--------|---------|--------|----------|---------|---------|
| IEF-N | 1.000 | 0.334* | 0.337* | -0.004 | -0.480** | 0.512** | 0.161 |
| WAEF-N | | 1.000 | 0.487** | 0.329* | 0.279* | 0.678** | 0.647** |
| SAEF-N | | | 1.000 | 0.280 | 0.155 | 0.735** | 0.631** |
| SOEF-N | | | | 1.000 | 0.556 | 0.743** | 0.827** |
| NTF-N | | | | | 1.000 | 0.278 | 0.684** |
| TF-N | | | | | | 1.000 | 0.891** |
| TN | | | | | | | 1.000 |

注: * 表示 $P < 0.05$ 时显著相关; ** 表示 $P < 0.01$ 时显著相关。下同。

2.5 梁滩河表层沉积物各形态氮与表层水理化性质相关性分析

对沉积物氮形态与表层水体理化性质相关分析,能够阐明水环境与沉积物环境之间的相互影响特征。由表 3 可知,梁滩河沉积物 TN 和 TF-N 与 pH、DO 呈显著负相关关系,pH 越低,越有利于 WAEF-N 和

SAEF-N 积累,而 DO 越低,则越有利于 SOEF-N 和 NTF-N 积累,较低的 pH 和 DO 环境能够促使稳定性氮的活化和释放,对沉积物氮地化循环具有重要影响。梁滩河沉积物中积累了丰富的氮素,内源污染风险较大,尽管点源污染得到有效控制,但污水厂的出水的理化性质将对沉积物氮转化产生重要影响。

表 3 梁滩河表层沉积物各形态氮与表层水物理性质相关性分析

| 各形态氮 | 水温 | pH | DO | 浊度 | 叶绿素 | 电导率 |
|--------|----------|----------|----------|---------|--------|---------|
| IEF-N | 0.047 | -0.219 | -0.012 | 0.151 | 0.151 | 0.230 |
| WAEF-N | -0.402** | -0.367* | -0.281 | -0.002 | -0.219 | -0.059 |
| SAEF-N | 0.212 | -0.475** | -0.117 | 0.423** | 0.084 | -0.212 |
| SOEF-N | -0.173 | -0.189 | -0.534** | -0.147 | -0.217 | 0.526** |
| NTF-N | -0.211 | -0.197 | -0.320* | -0.177 | -0.266 | 0.078 |
| TF-N | -0.088 | -0.428** | -0.411** | 0.119 | -0.090 | 0.287* |
| TN | -0.167 | -0.418** | -0.464** | 0.007 | -0.194 | 0.255 |

由表 4 可知,梁滩河表层沉积物中 IEF-N 和

SOEF-N 与表层水体 TN-w 显著正相关($P < 0.05$),

SAEF—N 与表层水 TN 显著负相关($P < 0.05$),表明水体 TN 来源较复杂,但内源释放具有有限的解释量。沉积物中 SOEF—N、NTF—N、TF—N 和 TN 与水体 DOC 含量呈极显著正相关($P < 0.01$),表明水体外源污染引起水体有机污染增加,一方面直接增加了沉积物中稳定态氮的积累,另一方面有机碳含量增加刺激沉积物微生物活性,进而促使活性氮的释放^[17]。另外,梁滩河流域

内氮氮污染严重(表 1),而水体氨氮与 IEF—N 呈显著正相关关系,与 SAEF—N 呈负相关关系,表明外源氨氮污染能够促使沉积物氮形态转化和释放。城市污水中氨氮含量较高,因此沉积物中活性氮含量浓度较高,释放风险大。梁滩河内源氮释放与水体污染存在密切联系,在未来开展梁滩河污染控制中,应关注城市污水厂出水的 DOC 和氨氮输入对内源氮污染释放的加速作用。

表 4 梁滩河表层沉积物各形态氮与表层水化学性质相关性分析

| 各形态氮 | TN—w | 硝态氮 | 氨氮 | TP | DTP | 磷酸盐 | 硫酸根浓度 | DOC | 总碱度 |
|--------|---------|----------|---------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|
| IEF—N | 0.350* | 0.095 | 0.366* | 0.280 | 0.289* | 0.256 | 0.224 | 0.028 | 0.355* |
| WAEF—N | -0.029 | -0.430** | 0.111 | 0.258 | 0.245 | 0.305* | 0.110 | 0.254 | 0.473** |
| SAEF—N | -0.281* | 0.030 | -0.323* | -0.168 | -0.179 | -0.262 | -0.083 | 0.255 | -0.054 |
| SOEF—N | 0.300* | 0.360* | -0.077 | 0.198 | 0.067 | 0.002 | 0.332* | 0.646** | 0.395** |
| NTF—N | -0.151 | -0.006 | -0.224 | -0.107 | -0.225 | -0.172 | 0.084 | 0.422** | 0.016 |
| TF—N | 0.177 | 0.162 | -0.022 | 0.195 | 0.116 | 0.050 | 0.255 | 0.525** | 0.417** |
| TN | 0.063 | 0.120 | -0.123 | 0.098 | -0.018 | -0.043 | 0.233 | 0.599** | 0.325* |

注:TN—w 表示水体 TN 含量。

3 结论

(1)梁滩河表层沉积物中 TN 含量变化范围为 2.63~8.12 g/kg,冬季略高于夏季;由于流域污染源分布的差异,沉积物 TN 含量在空间上变化显著,干流从上游向下游逐渐减小,上游工业发展区 TN 含量最高,城市河段略高于农业河段;沉积物各形态氮含量变化幅度较大,IEF—N、WAEF—N、SAEF—N 及 SOEF—N 含量变化范围分别为 190~1 764,119~1 139,208~2 039,159~2 829 mg/kg,全流域沉积物氮赋存形态空间变化显著;沉积物中 TF—N 含量占 TN 比例为 52.9%~72.3%,表明梁滩河沉积物的氮的生物地化活性较强,释放风险较大。

(2)IEF—N 在城市河段显著高于其他河段,而其他形态氮则仍然表现为上游工业河段最高,城市河段次之,农业河段最低,城市污染带来的沉积物氮污染具有较高的活性和释放风险,内源污染风险最大;回归分析结果表明,污染物排放水平对 IEF—N、WAEF—N、SAEF—N 空间变异性的解释量达 60%以上,而建设用地比率对 WAEF—N、SAEF—N 的解释量较高,均表明外源污染和人类活动强度对氮形态具有重要影响;外源污染源空间格局差异导致沉积物氮组成存在一定差异,城市河段以 IEF—N 含量较高,而 NTF—N 含量较低,工业河段则表现为 NTF—N 及较稳定的 SAEF—N 及 SOEF—N 含量较高,IEF—N 含量较低,梁滩河流域污染源的空间变异是影响其沉积物氮形态空间分异的关键,河流内源污染控制需要关注外源污染类型差异。

(3)统计分析表明,各形态氮之间相关性密切,IEF—N 和 SAEF—N 与水体中氨氮含量有关。SOEF—N、NTF—N 和 TF—N 与水体中 DOC 含量极显著正相关;SAEF—N、TF—N、TN 与水体 pH、DO 存在显著负相关关系。梁滩河流域沉积物可转换态氮赋存形态受表层水环境影响显著,特别是在点源污染得到控制的条件下,外来面源碳输入能够改变水体碳氮比进而刺激稳定性氮的活化,促使水体恶化。治理梁滩河水污染时,需重点考虑城市和生活污水的排放及沉积物与表层水之间的相互作用对梁滩河造成的污染。

参考文献:

- [1] Ren L J, Cui E Q, Sun H Y. Temporal and spatial variations in the relationship between urbanization and water quality[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21(23):13646-13655.
- [2] Mandaric L, Mor J R, Sabater S. Impact of urban chemical pollution on water quality in small, rural and effluent-dominated Mediterranean streams and rivers[J]. Science of the Total Environment, 2018, 613/614:763-772.
- [3] Mouri G, Takizawa S, Oki T. Spatial and temporal variation in nutrient parameters in stream water in a rural-urban catchment, Shikoku, Japan: Effects of land cover and human impact[J]. Journal of Environmental Management, 2011, 92(7):1837-1848.
- [4] 丁文峰,张平仓,陈杰.城市化过程中的水环境问题研究综述[J].长江科学院院刊,2006,23(2):21-24.
- [5] Wang J Y, Da L J, Song K. Temporal variations of surface water quality in urban, suburban and rural areas during rapid

- urbanization in Shanghai, China[J].*Environmental Pollution, Environmental Pollution*,2008,152(2):387-393.
- [6] Nash M S, Heggem D T, Ebert D, et al. Multi-scale landscape factors influencing stream water quality in the state of Oregon[J].*Environmental Monitoring Assessment*,2009,156(1/4):343-360.
- [7] Ouyang T P, Zhu Z Y, Kuang Y Q. Assessing Impact of urbanization on river water quality in the Pearl River delta economic zone, China[J].*Environmental Monitoring and Assessment*,2006,120(1/3):313-325.
- [8] 钱慧君,高洋,操满,等.水坝拦截对新安江沉积物中磷、氮形态的影响[J].*上海大学学报(自然科学版)*,2015,21(1):72-80.
- [9] 李义禄,张玉虎,贾海峰,等.苏州古城区水体污染时空分异特征及污染源解析[J].*环境科学学报*,2014,34(4):1032-1044.
- [10] Memet V. Temporal and spatial dynamics of nitrogen and phosphorus in surface water and sediments of a transboundary river located in the semi-arid region of Turkey[J].*Catena*,2013,100:1-9.
- [11] 雷振宇,邓春光,周勤,等.嘉陵江支流梁滩河水环境容量及总量控制规划[J].*水资源保护*,2011(6):1-4.
- [12] 邢雅囡,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[J].*水科学进展*,2010,21(1):120-126.
- [13] Yu J H, Fan C X, Zhong J C, et al. Evaluation of in situ simulated dredging to reduce internal nitrogen flux across the sediment-water interface in Lake Taihu, China[J].*Environmental Pollution*,2016,214:866-877.
- [14] 马红波,宋金明,吕晓霞,等.渤海沉积物中氮的形态及其在循环中的作用[J].*地球化学*,2003,32(1):48-54.
- [15] 刘波,周锋,王国祥,等.沉积物氮形态与测定方法研究进展[J].*生态学报*,2011,31(22):6947-6958.
- [16] 王蓉,黄天寅,吴玮,等.典型城市河道氮、磷自净能力影响因素[J].*湖泊科学*,2016,28(1):105-113.
- [17] 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:以许昌清潩河为例[J].*中国环境科学*,2014,34(3):20-26.
- [18] 唐千,刘波,王文林,等.城市污染河道沉积物碳氮赋存对有机质分解的影响[J].*环境科学*,2016,37(6):2171-2178.
- [19] 刘洋,陈永娟,王晓燕,等.城市河流沉积物中氮素与好氧甲烷氧化菌群落特征响应关系[J].*湖泊科学*,2018,30(5):271-1283.
- [20] Patrick J M, Ashley M H, Suzanne M T. Stream denitrification across biomes and its response to anthropogenic nitrate loading[J].*Nature*,2008,452(7184):202-205.
- [21] 鲁如坤.土壤农业化学分析方法[M].北京:中国农业科技出版社,2000:231-233.
- [22] 宋厚燃,马利民,闵真真.梁滩河沉积物中氮磷垂直分布研究[J].*环境污染与防治*,2012,34(6):42-46.
- [23] 卓海华,邱光胜,翟婉盈,等.三峡库区表层沉积物营养盐时空变化及评价[J].*环境科学*,2017,38(12):5020-5031.
- [24] 周裔文,周晓红,任琪琪,等.镇江市古运河河岸沉积物氮及有机质分布特征[J].*水土保持研究*,2017,24(6):313-318.
- [25] 金晶,袁旭音,陈诗文,等.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[J].*湖泊科学*,2017,29(3):594-603.
- [26] 张淑珍,赵钰,单保庆,等.滄阳河表层沉积物氮分布特征和界面无机氮扩散通量估算[J].*环境科学学报*,2016,36(5):1744-1751.
- [27] 朱元荣,张润宇,吴丰昌.滇池沉积物中氮的地球化学特征及其对水环境的影响[J].*中国环境科学*,2011,31(6):978-983.
- [28] 王育来,胡芸芸,杨长明,等.南淝河沉积物可转化态氮赋存形态及其对上覆水水质的影响[J].*环境工程学报*,2017,11(9):5057-5064.
- [29] 任凌霄,王沛芳,王超.望虞河表层沉积物中氮的分布与形态变化特征[J].*环境工程学报*,2015,9(3):1201-1208.
- [30] Čížková H, Pechar L, Husák Š, et al. Chemical characteristics of soils and pore waters of three wetland sites dominated by *Phragmites australis*: Relation to vegetation composition and reed performance[J].*Aquatic Botany*,2001,69(2/4):235-249.
- [31] Kazi T G, Jamali M K, Kazi G H. Evaluating the mobility of toxic metals in untreated industrial wastewater sludge using a BCR sequential extraction procedure and a leaching test[J].*Analytical and Bioanalytical Chemistry*,2005,383:297-304.
- [32] 李如忠,李峰.巢湖十五里河沉积物生物有效性氮磷分布及相关性[J].*环境科学研究*,2011,24(8):873-881.
- [33] 周睿,袁旭音,Marip J B,等.不同湖泊入湖河流沉积物可转化态氮的空间分布及其影响因素[J].*环境科学*,2011,32(10):1122-1128.
- [34] 赵力,蒋慧,董艳,等.南通市市区河流底泥营养物质污染特征及环境风险分析[J].*中国环境监测*,2014,30(4):16-20.
- [35] 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[J].*环境科学*,2009,30(10):2884-2890.
- [36] 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[J].*环境科学学报*,2012,32(2):332-340.