

青弋江芜湖市段无机氮的分布特征^{*}

时伟^{1,2}, 陈发扬¹, 胡园园¹, 韦炜¹

(1. 安徽师范大学 环境科学学院, 安徽 芜湖 241000; 2. 石家庄学院 科研处, 石家庄 050035)

摘要:通过实地监测, 系统分析青弋江芜湖市段三态无机氮的分布特征, 研究表明: (1) 青弋江芜湖市段无机氮无论是枯水期还是丰水期, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度从上游到下游不断上升, 总体体现了 $\text{NO}_2^- - \text{N}$, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 不断转化为 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的过程。 (2) 无机氮分布具有明显的季节变化, 总体枯水期含量较高, 丰水期较低, 说明氮污染物主要来源于市区点源排放, 丰水期流量大, 对污染物起到稀释的作用。 (3) 三态无机氮含量随叶绿素 a 的增加而减少, 呈负相关。 (4) 青弋江芜湖市段 DO 含量较高, 不会成为氮硝化反应的 limiting 因素, 有利于三氮之间的相互转化。

关键词: 青弋江; 无机氮; 分布变化

中图分类号: X524

文献标识码: A

文章编号: 1005-3409(2008)03-0157-04

Inorganic Nitrogen Characteristics in Wuhu Section of Qingyi River

SHI Wei^{1,2}, CHEN Fayang¹, HU Yuanyuan¹, WEI Wei¹

(1. College of Environmental Science, Anhui Normal University, Wuhu, Anhui 241000, China;

2. Science and Research Department, Shijiazhuang University, Shijiazhuang 050035, China)

Abstract: The distributional characteristics of inorganic nitrogen in Wuhu of Qingyi River were analyzed by field monitoring. The results showed that: (1) From upper reaches to lower reaches in the section of Qingyi River, the concentrations of $\text{NO}_3^- - \text{N}$ and $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ rise gradually both in low water period and high water period, presenting a transformation process from $\text{NO}_2^- - \text{N}$ and $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ to $\text{NO}_3^- - \text{N}$ which representing the main existence form. (2) The distributions of inorganic nitrogen are higher in low water period whereas lower in high water period. It revealed that pollutants were main from point source discharge in urban area and were diluted by the help of larger flux in high water period. (3) Contents of inorganic nitrogen were negatively related with that of chlorophyll a. (4) The high content of DO in the section of Qingyi River would not be a limiting factor for nitrification but a promoter for intertransform among the nitrogens.

Key words: Qingyi river; inorganic N; distributions and variations

氮是浮游生物的主要营养元素, 在生物活动中起着重要作用; 氮也是水质监测中不可缺少的项目, 其各种存在形式是评价水质质量的重要指标之一。国内外学者对氮的来源、形式分布、迁移转化以及与环境 and 生物之间的关系作了较多的研究^[1-6, 9-10, 14-15]。青弋江发源于皖南山区, 自东向西横贯芜湖市区 9 km 入长江, 是长江的一级支流。芜湖市段为青弋江沿江工业区主要工业废水及生活污水纳污河段, 根据江段 4 个常年监测断面和 10 个排污口的多年水质监测结果分析, 主要特征污染物为酚、COD、BOD 及 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ ^[7]。笔者在 2006 年 10 月至 2007 年 9 月对青弋江芜湖市段各种形式的无机氮进行了连续监测分析, 以期有关部门治理和管理青弋江提供有益的借鉴。

1 研究方法

1.1 样品的采集

采样与分析在每月中旬进行。采样断面的分布: 宝塔根

1、中山桥 2、花津桥 3、中江桥 4、铁路桥 a5、东方海伦堡 6、元泽桥 7、铁路桥 b8、夏屋基 9 等 9 个采样断面 (图 1)。根据河流水质分析的有关要求, 每个断面设置左、中、右 3 个样点, 左、右 2 个站位设在河道宽度的三分之一处, 远离沿岸污染带, 采一个混合水样。水样的采集通过 QCC10-2B 专用采水器进行, 采样深度为 0.5 m。

1.2 监测项目和方法

样品分析方法参照《环境监测实验》^[8], 其中氨氮 ($\text{NH}_4^+ - \text{N}$)、硝酸盐氮 ($\text{NO}_3^- - \text{N}$) 和亚硝酸盐氮 ($\text{NO}_2^- - \text{N}$) 的分析分别采用纳氏比色法、紫外分光光度法、盐酸 α-萘胺比色法。叶绿素 a 采用丙酮萃取-分光光度法。溶解氧 (DO) 采用碘量法。DIN 为 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, $\text{NO}_3^- - \text{N}$, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 之和。

2 结果与分析

根据青弋江水文情况, 为方便比较, 将 3-5 月、9-10

* 收稿日期: 2007 09 27

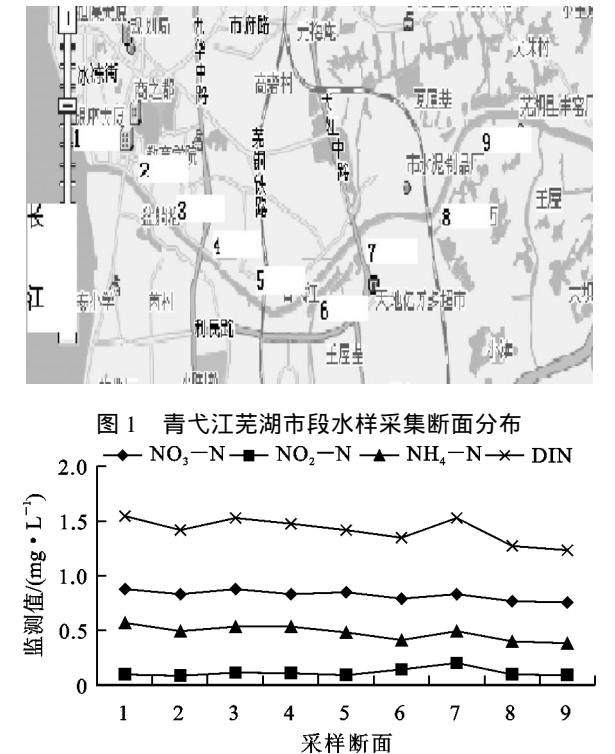
基金项目: 国家自然科学基金项目 (40372097); 安徽省教育厅自然科学基金项目 (2003kj033zd)

作者简介: 时伟 (1979-), 男, 山东日照人, 硕士研究生, 主要从事环境生物与生态学研究。E-mail: chiwei9999@eyou.com

月定为平水期,6–8 月定为丰水期,12 月至翌年 2 月定为枯水期。

2.1 枯水期无机氮的分布、沿程变化

青弋江芜湖市段枯水期各种形态无机氮的分布、沿程变化见图 2,图中每个点均为断面平均值。枯水期期间由于长江水面较低,青弋江水由东向西在宝塔根处注入长江。



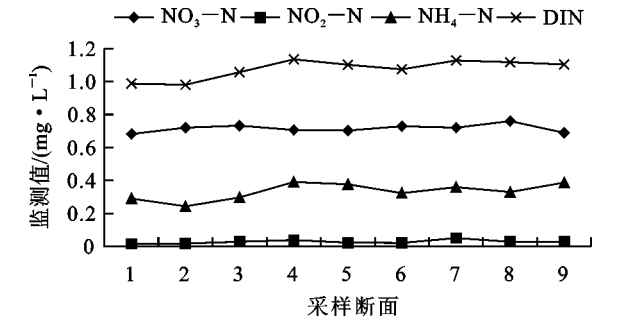
从图上可以看出,总体上 NO_3-N 、 NH_4-N 和 DIN 浓度从断面 9(夏屋基)到断面 1(宝塔根)入长江口呈上升趋势。在上游夏屋基处 NO_3-N 、 NO_2-N 、 NH_4-N 和 DIN 的平均浓度分别为 0.82、0.116、0.48 和 1.42 mg/L,浓度较低。这与该处地处上游几乎不受市区工业废水和生活污水污染有关。 NO_3-N 和 NH_4-N 浓度与 DIN 几乎是同步变化,变化比较明显的地方有两处,一是断面 7,另一个是断面 4,从断面 8(铁路桥 b)青弋江就进入市区,断面 7 位于钢铁厂排污口下,断面 4 位于青岛啤酒芜湖分公司排污口下,污染较为严重。在断面 1, NO_3-N 和 NH_4-N 同时达到最大值,分别为 0.88、0.57 mg/L。这是由于该处入长江口有一江心洲,在其阻挡下,水流不畅,污染物在此积累,浓度偏高。 NO_2-N 呈先上升到断面 7 达最大值(0.205 mg/L)而后下降趋势,总体变化不大。

2.2 丰水期无机氮的分布、沿程变化

青弋江芜湖市段丰水期各种形态无机氮的分布变化和迁移见图 3,图中每个点均为断面平均值。青弋江芜湖市段丰水期期间由于长江水面的上升,青弋江水不能由东向西在宝塔根处注入长江,而是由西向东流,最终在当涂注入长江。

从图上可以看出总体上 NO_3-N 、 NH_4-N 和 DIN 浓度从断面 1(宝塔根)到断面 9(夏屋基)呈上升趋势。在断面 1, NO_3-N 、 NO_2-N 、 NH_4-N 和 DIN 的平均浓度分别为

0.68、0.015、0.29、0.99 mg/L,浓度较低。该处位于长江水流入青弋江入口处,基本未受到市区污水的污染,各种无机氮浓度都较小,其值接近长江水质监测值。从图上可以看出, NO_3-N 和 NH_4-N 浓度都有所上升,但 NH_4-N 上升明显比 NO_3-N 快,说明在市区段由于生活污水和工业废水的排放,有机氮转化为 NH_4-N 并积累。 NO_3-N 变化较为平稳,最小值出现在断面 1,为 0.68 mg/L,最大值出现在断面 8,为 0.76 mg/L。 NH_4-N 和 DIN 几乎是同步变化,最小值出现在断面 2,为 0.24 mg/L,最大值出现在断面 4,为 0.39 mg/L。 NO_2-N 浓度沿程变化不明显,最小值出现在断面 1,为 0.015 mg/L;最大值出现在断面 4,为 0.039 mg/L。



2.3 枯水期和丰水期无机氮之间相关性分析

青弋江芜湖市段枯、丰期无机形式氮浓度之间的相关关系见表 1。枯水期三态无机氮 NO_2-N 和 NO_3-N 、 NH_4-N 之间相关性较差,这可能与枯水期流量较小,沿程不断有污水注入影响。 NH_4-N 和 NO_3-N 呈显著的线性正相关关系,相关性在 99% 以上;三态无机氮与 DIN 之间均呈显著的线性正相关关系,相关性在 99% 以上。丰水期三态无机氮除 NH_4-N 和 NO_3-N 呈负相关外均呈显著的线性正相关关系,相关性在 99% 以上。丰水期三态无机氮之间比枯水期相关性好,这可能是由于夏季水温高有利于有机氮和 NH_4-N 、 NO_2-N 的进一步氧化^[9]。总体上,无论枯、丰期都反映了氮在迁移过程中 $\text{NH}_4-\text{N} \rightarrow \text{NO}_2-\text{N} \rightarrow \text{NO}_3-\text{N}$ 的氧化过程。

表 1 青弋江枯、丰期各种形式无机 N 之间的相关关系				
水期	相关方程	相关系数	置信水平	
枯水期	$\text{NO}_2-\text{N} = 0.1108 + 0.0116\text{NH}_4-\text{N}$	0.020		
	$\text{NO}_2-\text{N} = 0.1133 - 0.0039\text{NO}_3-\text{N}$	-0.014		
	$\text{NH}_4-\text{N} = -0.1619 + 0.9542\text{NO}_3-\text{N}$	0.916	< 0.01	
	$\text{NO}_3-\text{N} = 0.1229 + 0.5272\text{DIN}$	0.949	< 0.01	
	$\text{NH}_4-\text{N} = -0.156 + 0.4238\text{DIN}$	0.991	< 0.01	
	$\text{NO}_2-\text{N} = -0.0422 + 0.1117\text{DIN}$	0.341	< 0.01	
丰水期	$\text{NO}_2-\text{N} = -0.0144 + 0.1261\text{NH}_4-\text{N}$	0.580	< 0.01	
	$\text{NO}_2-\text{N} = -0.0344 + 0.0865\text{NO}_3-\text{N}$	0.187	< 0.01	
	$\text{NH}_4-\text{N} = 0.6905 - 0.4992\text{NO}_3-\text{N}$	-0.235	< 0.01	
	$\text{NO}_3-\text{N} = 0.6114 + 0.0974\text{DIN}$	0.239	< 0.01	
	$\text{NH}_4-\text{N} = -0.4841 + 0.7588\text{DIN}$	0.878	< 0.01	
	$\text{NO}_2-\text{N} = -0.1273 + 0.1439\text{DIN}$	0.766	< 0.01	

注:统计数为 54 个。

2.4 枯水期和丰水期无机氮浓度变化和迁移的比较

从表 2 可以看出, 丰水期各种形式无机氮浓度都小于枯水期, 其中 NO_2-N , NH_4-N , DIN 浓度丰水期明显小于枯水期, 枯水期三者浓度分别是丰水期的 4.3 倍、1.5 倍和 1.3 倍, NO_3-N 浓度基本没有变化。 NO_2-N , NH_4-N 的浓度丰水期明显小于枯水期, 这可能与夏季温度高、流量大, 两者易于进一步氧化有关。 对枯、丰期各断面氮浓度进行相关统计, 可以发现除了 NO_2-N 以外, 都呈负相关, 但枯水期和丰水期水流方向相反, 这说明无机形式的氮在青弋江芜湖市段枯水期和丰水期的迁移过程具有相似性。

表 2 青弋江芜湖市段各种无机氮的平均浓度 mg/L

水期	NO_3-N	NO_2-N	NH_4-N	DIN
枯水期	0.82	0.116	0.48	1.42
丰水期	0.72	0.027	0.33	1.08

2.5 枯水期和丰水期无机氮之间的浓度比例

从表 3 可以看出: 在三态无机氮中, NO_3-N 是主要存在形式, 枯水期占到 58%, 丰水期占到 67%, 丰水期略高。 从图 4 可以看出: 枯水期和丰水期从夏屋基至宝塔根三态无机氮与 DIN 浓度之比变化不大, 丰水期变化稍大于枯水期。 枯水期 $\text{NO}_3-\text{N}/\text{DIN}$ 分别与 $\text{NO}_2-\text{N}/\text{DIN}$, $\text{NH}_4-\text{N}/\text{DIN}$ 相关系数为 -0.483, -0.499, 丰水期 $\text{NO}_3-\text{N}/\text{DIN}$ 分别与 $\text{NO}_2-\text{N}/\text{DIN}$, $\text{NH}_4-\text{N}/\text{DIN}$ 相关系数为 -0.302, -0.980。 这反映了 NO_2-N , NH_4-N 不断转化为 NO_3-N

的过程。 丰水期 NO_3-N 所占比例提高, 这与丰水期流量大, 水温高, 有利于 NO_2-N , NH_4-N 转化为 NO_3-N 有关。 无论是枯、丰水期, 还是上、中、下游 NO_3-N 在 DIN 中始终占主导地位。

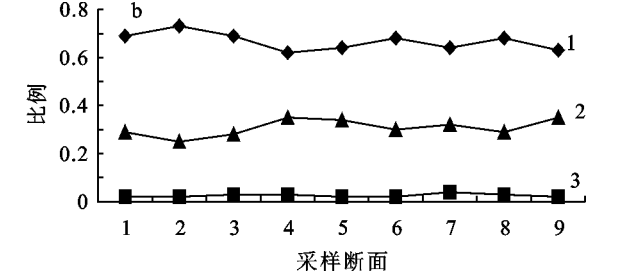
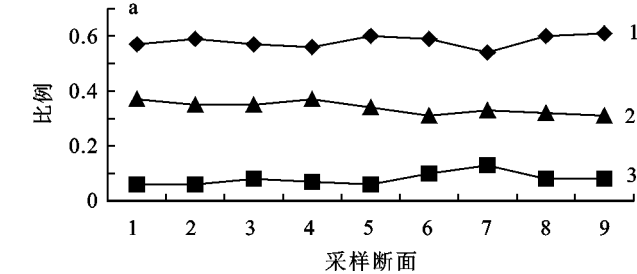
表 3 青弋江芜湖市段各种无机氮的平均浓度比例

水期	$\text{NO}_3-\text{N}/\text{DIN}$	$\text{NO}_2-\text{N}/\text{DIN}$	$\text{NH}_4-\text{N}/\text{DIN}$
枯水期	0.58	0.08	0.34
丰水期	0.67	0.03	0.30

2.6 无机氮的月平均变化

由图 5 可以看出, 青弋江表层水体中三态无机氮的月变化如下:

NO_3-N 浓度的变化范围是 0.58~1.21 mg/L, 在 11 月份含量最高, 达到 1.21 mg/L, 这可能是由于 11 月份浮游植物繁殖弱, 消耗营养盐较少, 同时进入冬季, 沉积物表层再生氮经水体垂直对流进入水体, 使 NO_3-N 含量升高^[11]。 1-4 月 NO_3-N 含量有所下降, 原因是随着气温的回升, 浮游植物繁殖加快, 主要表现为水中叶绿素 a 含量增大^[12], 经测定叶绿素 a 在 7 月份达到最大值, 浮游植物增多消耗水中的氮, 使 NO_3-N 含量降低。 5 月份 NO_3-N 含量又有所升高。 6-11 月份 NO_3-N 含量不断升高, 这与夏季水温高, 流量大, NH_4-N 和 NO_2-N 易于转化为 NO_3-N 有关。 12 月份 NO_3-N 含量下降, 这可能与气温下降有关, 影响了 NH_4-N 向 NO_3-N 的转化。



a. 枯水期; b. 丰水期; 1. $\text{NO}_3-\text{N}/\text{DIN}$; 2. $\text{NH}_4-\text{N}/\text{DIN}$; 3. $\text{NO}_2-\text{N}/\text{DIN}$

图 4 青弋江芜湖市段各种形式无机氮之间的浓度比例变化

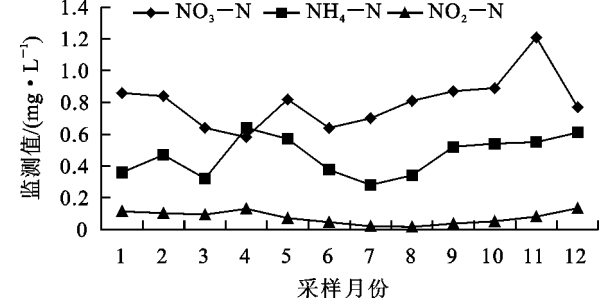


图 5 青弋江芜湖市段无机氮季节变化

NH_4-N 浓度范围 0.28~0.64 mg/L, 在 4 月份含量最高, 达到 0.64 mg/L。 1-4 月, 随着气温回升, 各种城市生活污水排放量增加, 该段时间内降雨较少, 青弋江流量不大, 导致 NH_4-N 含量升高。 5-7 月 NH_4-N 含量有所下降, 7 月达最小值, 这与气温升高, NH_4-N 不断向 NO_2-N , NO_3-N 转化有关, 还和浮游植物繁殖消耗, 夏季河流量

增大有关。 7-12 月 NH_4-N 含量不断升高, 这与在此期间市区排污量增大, 而流量变小有关。

NO_2-N 含量分布变化不大, 在 12 月、4 月含量较高, 12 月为芜湖市冬季, 浮游植物死亡分解, 产生大量的 NO_2-N , 气温低, NO_2-N 向 NO_3-N 转化较慢。 3-4 月气候转暖, 水温回升, 水体中微生物活动开始活跃起来, 促进了 NH_4-N 的转化, NO_2-N 出现峰值^[15]。

2.7 无机氮与叶绿素 a 的关系

所有绿色植物都含有色素, 以进行光合作用。 各门藻类虽组成色素不同, 但都含有叶绿素 a, 它是整个光合作用过程中能量传递的中心^[13], 叶绿素 a 含量的变化从某种程度上反映了无机氮的变化情况。 图 6 分析了三态无机氮和叶绿素 a 之间的相关性。 由图可以看出三氮含量随叶绿素 a 增加而减少, 呈负相关。

2.8 DIN 和 DO 的关系

DO 是影响三态无机氮的相互转化的重要因素, 其含量

多少直接影响到氮的硝化和反硝化过程,从污水脱氮处理实验可知,硝化阶段 DO 维持在 2~ 3 mg/L 为宜,当 DO 低于 0.5~ 0.7 mg/L 时,氨氮转化为亚硝酸盐和硝酸盐的反应将受到抑制;当 DO 大于 5 mg/L 时,硝化速率基本不受 DO 的

影响,DO 不会成为硝化反应的限制因素^[11]。从图 7 可以看出青弋江芜湖市段 DIN 和 DO 有时呈正相关,有时呈负相关。DO 含量较高各月均大于 7 mg/L,含量较高,有利于三氮之间的相互转化。

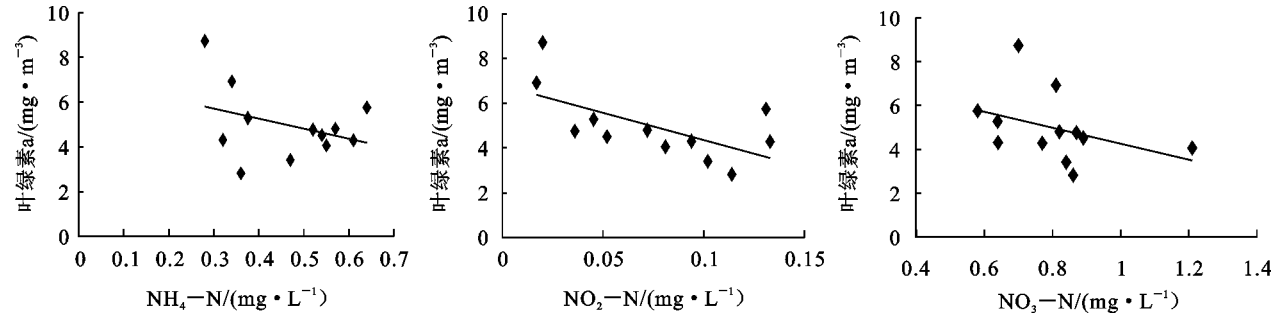


图 6 三态无机氮和叶绿素 a 之间的关系

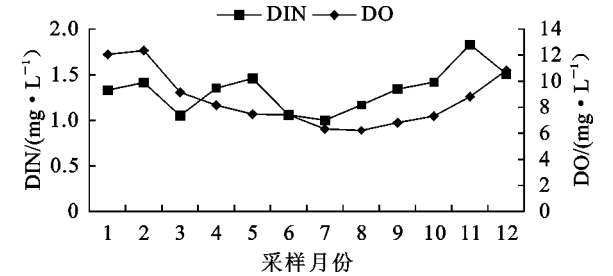


图 7 DIN 和 DO 月平均分布

3 小 结

- (1) 青弋江芜湖市段无机氮无论是枯水期还是丰水期,从上游到下游,硝酸盐氮和氨氮浓度从上游到下游不断上升,总体体现了 NO₂-N、NH₄-N 不断转化为 NO₃-N 的过程。硝酸盐氮是无机氮中的主要存在形式。
- (2) 青弋江芜湖市段无机氮分布具有明显的季节变化,总体枯水期含量较高,丰水期有所下降,说明青弋江芜湖市段氮污染物主要来源于市区点源排放,丰水期流量大,对污染物起到稀释的作用。
- (3) 三态无机氮含量随叶绿素 a 增加而减少,呈负相关。
- (4) 青弋江芜湖市段 DO 含量较高,不会成为氮硝化反应的限制因素,有利于三氮之间的相互转化。

参考文献:

[1] 温伟英. 华南地区亚热带水体无机氮组合差异研究 [J]. 热带海洋, 1991, 10(4): 44-48.

[2] 林植青. 珠江广州至虎门段水体中营养盐 [J]. 热带海洋, 1985, 5(2): 52-59.

[3] 何清溪. 大亚湾沉积物中氮和磷的地球化学分配特征 [J]. 热带海洋, 1992, 5(2): 39-45.

[4] 陈劲毅. 南海中部水体中三种无机氮的分布特征 [J]. 热带海洋, 1988, 5(2): 52-59.

[5] Sholkovita E R. Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of river water and seawater [J]. Geochemica et Cosmochemica Acta, 1976, 40: 821-854.

[6] Sieburth T McN, Wilis P J. Dissolved organic matter and heterotrophic micronekton in the surface microlayer of North Atlantic [J]. Science, 1976, 194: 1415-1418.

[7] 石宗明. 青弋江芜湖段水污染物特征分析 [J]. 安徽师范大学学报, 2000, 23(4): 356-358.

[8] 孙成. 环境监测实验 [M]. 北京: 科学出版社, 2003: 14-24.

[9] 沈志良, 刘群, 张淑美. 长江无机氮的分布变化和迁移 [J]. 海洋与湖沼, 2003, 34(4): 355-363

[10] 张娜, 何大伟, 陈静生, 等. 黄河水系氮污染特征初探 [J]. 环境化学, 2003, 22(2): 105-109.

[11] 余刚, 张祖麟, 等. 译. 水污染导论 [M]. 北京: 科学出版社, 2004: 41-42.

[12] 王珊龄, 等. 苏州地区地表水中三态氮迁移、转化的研究 [C] // 环境中氮污染与氮循环文集. 北京: 中国科学院环境科学情报网, 1983: 141-150.

[13] 章宗涉, 黄祥飞. 淡水浮游生物研究方法 [M]. 北京: 科学出版社, 1983: 345-347.

[14] 陈静生, 高学民, 夏星辉, 等. 长江水系河水氮污染 [J]. 环境化学, 1999, 18(4): 289-293.

[15] 林植青, 郑建禄, 朱建华. 珠江中氮的迁移 [J]. 海洋与湖沼, 1984, 15(6): 515-520.