

湖泊沉积物中全氮含量的测定及其环境意义

江 伟^{1,2}, 李心清¹

1. 中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室 贵阳 550002;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039

摘要:全氮含量是环境、生物和农业等多领域的常规测试项目。作为全氮含量测定的常规方法,凯氏蒸馏法和元素分析仪法在实际应用中的差异却常被忽视。通过对中国北方盐湖沉积物序列近百个样品的全氮含量分析,我们对两法测定结果的异同进行了对比研究。结果表明,凯氏法的精密度高于分析仪法(前者标准偏差为 0.007,后者为 0.024),凯氏法和分析仪法测定全氮含量的差异为硝态和亚硝态氮的含量,因此,选择全氮含量的测定方法,必须对所测样品的无机氮含量有初步的了解。对于中国北方的多数盐湖和地表环境样品,由于其无机氮的含量较高,选择凯氏蒸馏法进行全氮含量的测定是不适当的。尽管如此,对我们所研究的湖泊沉积物剖面而言,两种方法的对比却可以提供有价值的气候和环境演变信息。随着沉积物剖面的由深到浅,两种方法的测定结果由一致变化到存在显著差异,表明了湖泊水体从早期的淡水向今天的盐湖演化的过程。因此,凯氏法和元素分析法测定结果的差异可以作为一种独立的地球化学气候代用指标。

关键词:湖泊;沉积物;凯氏法;元素分析仪;氮循环

氮作为一种主要的生命元素和自然组分,对生命体乃至整个生态系统起着重要作用,是农业、生物和环境等领域分析研究的重要化学元素之一^[1]。土壤中的全氮含量反映了氮的循环状况,是衡量土壤肥力、评价土壤资源的一项重要指标^[2]。植物中的全氮含量是衡量植物的生长发育、品质和质量的一个重要标准^[3]。从土壤或沉积物中流失的氮元素(主要以 NO_3^- 方式存在)是引发江河湖泊乃至海洋等水体富营养化的最关键因素^[4]。不仅如此,氮也是湖泊沉积物有机质中的一个特征元素,常被用作古环境变化判识的一项指标^[5,6]。总之,氮循环是生物地球化学研究领域中最重要课题之一,氮含量的测定在很多领域中是常规测试项目。

测定土壤或沉积物中氮含量的方法主要有干烧法和湿烧法,迄今已有百余年的历史。湿烧法将煮液中的铵态氮可用蒸馏法、扩散法、比色法、流动注射法、光谱法、电极法等测定。干烧法使用专门的仪器将还原的氮气用气相色谱、差分热导和吸附-脱附等方法测定。目前实现上述两种途径的常用方法是凯氏蒸馏法和元素分析仪法。

凯氏蒸馏法(简称凯氏法)属于湿烧法,是全氮

分析的一种经典方法^[7],1883年J. Kjeldahl为研究蛋白质的变化创立的蒸馏分析方法,后经推广和改进用来测定全氮含量^[7]。样品在加速剂的参与下,用浓硫酸消煮,使各种含氮有机物经高温分解转化为氨,并与硫酸结合成硫酸铵。消煮液碱化后蒸馏的氨用硼酸吸收,以标准酸溶液滴定至终点,根据所用的标准酸溶液的体积计算样品的全氮含量。

元素分析仪法(简称分析仪法)是使用元素分析仪测定全氮含量,属于干烧法:样品在燃烧管中高温燃烧,使氮的化合物转化为 NO_x ,经自然铜的还原和杂质(如卤素)去除过程, NO_x 转化为 N_2 ,经检测和计算样品中 N 的重量百分含量^[8]。

目前上述两种方法用于医药、生化、石油化工、环境、海洋基质(沉积物、植物、动物等)和食品等领域的全氮含量测定^[9-11]。虽然它们各有特点,但通常二者并用;这似乎使人们想当然地认为测定结果也具有“并行性”,可进行直接对比。然而,我们通过中国北方盐湖沉积物样品中全氮含量的分析,发现它们在一定条件下具“并行性”,但也有差别,这种差别可以作为一种地球化学指标来重建湖泊环境的演化过程。

收稿日期:2006-04-18 收到

基金项目:中国科学院百人计划资助项目(20020123);国家重点基础研究发展规划资助项目(G2000048701)

第一作者简介:江伟(1982-),女,博士研究生,环境地球化学专业。

1 样品采集与分析方法

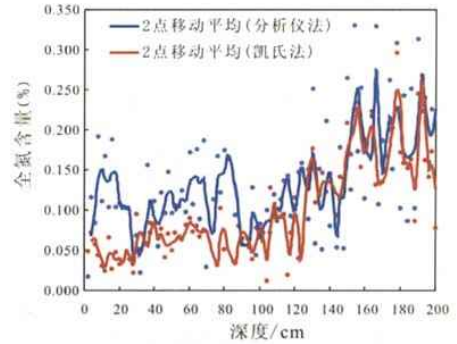
样品采集于陕西定边县苟池盐湖,采集的总深度为 200 cm,样品总数为 93 个。样品经风干后用玛瑙研钵磨细至 80 目,加入 5% 的盐酸,搅拌并浸泡过夜,用超纯水清洗至中性,在不超过 60℃ 下烘干,研磨至 100 目,再烘干保存于干燥器中。处理后的样品分别用上述两种方法测定全氮含量。

2 实验结果和讨论

分别使用蒸馏法和分析仪法对同一样品进行 5 次平行测定。凯氏法测定全氮含量的标准偏差在 0.007,相对标准偏差 10% 左右;分析仪法测定全氮含量的标准偏差为 0.024,相对标准偏差 13% 左右。表明两种分析方法皆有较高的精密度,但凯氏法的精密度更高。

(1)两种方法全氮含量变化对比:如图 1 所示,展示了两种分析方法所测定的全氮含量随沉积物深度变化的关系。其中,凯氏法的数据皆为两次平行测定的平均值。

由图 1 可知,两种方法测得的全氮含量的总体趋势一致,全氮含量随沉积物深度的增加而增高。根据图 1 可将沉积物深度分为六段(表 1)。由表 1 可知,不同沉积物深度,两种方法的全氮平均含量稍有差别,这种差异性需用统计学的显著性检验来判定。



连线为两点移动平均结果

图 1 凯氏法和分析仪法测定的全氮含量对比图

表 1 凯氏法和分析仪法测定的沉积物不同深度的全氮平均含量

沉积物深度/cm	全氮平均含量(%)	
	分析仪法	凯氏法
第一段 2~26cm	0.116	0.045
第二段 28~36cm	0.071	0.057
第三段 38~90cm	0.116	0.068
第四段 92~114cm	0.093	0.075
第五段 116~124cm	0.130	0.062
第六段 126~200cm	0.180	0.166

(2)两种分析方法的显著性检验:利用 F 检验和 t-检验法分别对这六段沉积物的两种方法结果进行差异检验^[12](表 2)。

表 2 两种方法的全氮测定结果的显著性分析($\alpha=0.05$)

总深度/cm	Y	样品数	方差齐性的 Levene 检验		均值方程的 t 检验		检验结果
			F	Sig.	t	sig. (双侧)	
总深度/cm	Y	93	0.617	0.433	3.176	0.002	不一致
(2~200cm)	N		—	—	3.182	0.002	
第一段	Y	13	4.564	0.044	4.944	0.000	不一致
(2~26 cm)	N		—	—	4.944	0.000	
第二段	Y	4	1.298	0.298	0.427	0.684	一致
(28~36 cm)	N		—	—	0.427	0.689	
第三段	Y	25	10.763	0.002	4.903	0.000	不一致
(38~90 cm)	N		—	—	5.140	0.000	
第四段	Y	11	0.009	0.925	1.392	0.179	一致
(92~114 cm)	N		—	—	1.392	0.179	
第五段	Y	5	0.556	0.480	2.887	0.023	不一致
(116~124 cm)	N		—	—	2.761	0.038	
第六段	Y	35	14.737	0.000	0.839	0.404	一致
(126~200 cm)	N		—	—	0.833	0.409	

注:每段的深度见表 1, Y 表示假设方差相等, N 表示假设方差不相等

由表 2 可知,第二、四、六段的两种方法测定的结果一致,而对第一、三、五段而言两种方法的结果不同。

我们的研究表明,对整个苟池盐湖沉积物剖面而言,两种方法测定的全氮含量总体变化趋势一致,但显然也有一些差异。凯氏法测定的全氮含量通常称为“凯氏氮”,从理论上讲不包括硝态和亚硝态氮,因此,两种方法的结果是否一致取决于样品中是否有硝态和亚硝态氮。但在全氮含量测定中常常忽略了这个问题。上述对比显示,两种方法测定硝态和亚硝态氮含量较低的湖泊沉积物结果无显著差异。而含盐较高的湖泊沉积物则不然,因硝态和亚硝态氮的含量较高,凯氏法会使全氮含量发生显著偏差。因此,两种方法测定结果有无“并行性”与硝态和亚硝态氮的含量有关;含量较低时,两种方法均可采用,且凯氏法的精度更高;否则应选用分析法测定全氮含量。

凯氏法和分析法测定全氮含量的差异表现在硝态和亚硝态氮的含量上。亚硝态氮在湖泊沉积物中的变化是水体盐度变化和湖盆演化阶段的反映。苟池的卤水主要元素为 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} ,属硫酸镁亚型,产石盐,并伴有 MgCl_2 、 MgSO_4 和微量 NaNO_3 的沉积。但在湖泊沉积物序列中,有硝酸盐自生矿物沉积层,表明历史时期湖水咸化过程中曾经以 NO_3^- 为主要成分的过饱和阶段。因此,根据沉积物中硝态和亚硝态氮含量的变化,可以重建湖泊环境的演化历史。沉积物下部 126~200 cm 段中,凯氏法和分析法测定全氮含量无显著差异,表明该阶段尚无硝酸盐矿物的沉积,与现今的卤水化学成分及其相应的矿物沉积相比可知,那时的苟池很可能还未演化到盐湖阶段。自这一深度段向上,除了第二和第四段,其余深度段中凯氏法和分析法的全氮含量测定结果均有显著差异,表明有硝酸盐矿物的沉积。因此,苟池湖泊自 126 cm 以上,已开始以卤水为主的盐湖演化阶段。但在演化过程中,有两个盐度降低的时期,对应于第四段(92~114 cm)和第二段(28~36 cm)沉积物。湖水化学的演化特征反映了该区与沉积物序列对应时期的东亚季风的演化过程。总体上,该段时期内,苟池地区有效降水量是一个逐渐降低的过程,造成湖泊的咸化。但在此过程中,有两个有效降水量增加的时期:其时东亚季风显著增强,咸水湖向淡水湖转变。如果配

以沉积物序列的定年结果,则上述凯氏法和分析法测定结果的异同可以作为一项独立的地球化学代用指标以重建气候和环境演变序列。

3 结 论

虽然凯氏蒸馏法和元素分析法是全氮测定的两种常用方法,但由于它们在所测定的氮成分上的差异,其总氮含量的测定结果也不尽相同。两种方法的测定结果有无“并行性”与样品中硝态和亚硝态的含量有关。在硝态和亚硝态氮含量较高的沉积物样品中,两种方法的分析结果差别较大;凯氏法测定的全氮含量明显低于分析法的结果,此时宜选用分析法测定全氮含量;当样品中不存在硝态和亚硝态氮或其含量低至可以忽略不计时,两种方法的分析结果具“并行性”,虽然此时可以采用任一种方法测定全氮含量,但应选用精度较高的凯氏法为宜。

凯氏法和分析法测定结果的差异也有重要意义。对湖泊沉积物而言,由于两种分析方法的差异反应了硝态和亚硝态的存在与否,而后者变化与湖泊水体的化学特征——进尔与气候和环境的演化有关,由此使两种方法测定结果的差异可以作为一种独立的地球化学代用指标进行气候和环境演化过程的重建。

参 考 文 献:

- [1] Galloway J N. The global nitrogen cycle: Changes and consequences[J]. *Environmental Pollution (Supp. 1)*, 1998, 102 (1): 15-24.
- [2] Buondonno A, Coppola E, Palmieri G, Benedetti A, Dell'Orco S, Nemeth K, Barbieri G, De Pascale S. Monitoring nitrogen forms in soil/plant systems under different fertilizer managements. A preliminary investigation[J]. *European Journal Agron*, 1997, 7(4): 293-300.
- [3] Abad M B, Clemeit M D, Aragan R P, Camerero A S. The influence of solid urban waste compost and nitrogen-mineral fertilizer on growth and productivity in potatoes[J]. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1997, 28(17-18): 1653-1661.
- [4] 袁旭音, 陈骏, 陶于祥, 季峻峰, 许乃政. 太湖北部底泥中氮、磷的空间变化和环境意义[J]. *地球化学*, 2002, 31(4): 321-328.
- [5] Qu Wenchuan, Xue Bin, Dickman M D, Wang Sunmin, Fan Chengxin, Wu Ruijin, Zhang Pingzhong, Chen Jianfa, Wu Yanhong. A 14000-year record of paleoenvironmental change in the western basin of China's third largest lake, Lake Taihu

- [J]. *Hydrobiologia*, 2000, 432(1-3): 113-120.
- [6] 白雁, 刘春莲, 郑卓, 王建华, 杨小强, 王斌. 海南岛双池玛珥湖沉积中的碳、氮地球化学记录及其环境意义[J]. *古地理学报*, 2003, 5(1): 87-93.
- [7] 鲍士旦. 土壤农化分析(第三版)[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000. 42-49.
- [8] The Perkin Elmer Corporation. Perkin Elmer Model 2400 Elemental Analyzer Instruction Manual[Z]. Norwalk: The Perkin Elmer Corporation, 1988.
- [9] Korn M d G A, dos Santos W P C, Korn M, Ferreira S L C. Optimisation of focused-microwave assisted digestion procedure for Kjeldahl nitrogen determination in bean samples by factorial design and Doehlert design[J]. *Talanta*, 2005, 65(3): 710-715.
- [10] Smart M M, Reid F A, Jones J R. A comparison of a persulfate digestion and the Kjeldahl procedure for determination of total nitrogen in freshwater samples[J]. *Water Research*, 1981, 15(7): 919-921.
- [11] Smith A J, Myers Tr G, Shaner Tr W C. Microdetermination of carbon, hydrogen, nitrogen and oxygen in petroleum compounds with an automatic elemental analyzer [J]. *Microchim. Acta*, 1972, 60(2): 217-222.
- [12] 王式安. 数理统计[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1995. 63-75.