

# 湖泊外源氮输入与内源氮释放辨析\*

肖化云\*\* 刘丛强

(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)

**摘要** 对红枫湖水体和外源河流硝酸盐氮同位素、有机质碳、氮含量等进行了测定, 并以此对湖泊外源氮输入与内源氮释放(有机质降解)进行了辨析. 结果表明, 冬春季红枫湖外源氮输入增加, 湖水中内源氮的释放也十分强烈. 氮的混合作用特征在河流入湖口处比较明显, 而有机质降解(硝化)则以湖泊中下游最为显著. 冬春季湖水中有机质降解主要发生在湖泊中下游中层水体, 与该层位水体中含较丰富的沉降有机质有关. 这部分发生降解的有机质中有相当比例为湖泊水生有机质.

**关键词** 外源氮输入 内源氮释放 有机质降解 红枫湖

随着人类工业和农业生产活动的加强, 人类向湖泊系统的氮输入明显增加. 这部分氮输入包括河流无机氮的输入和有机氮的输入. 陆源有机氮进入湖泊后与湖泊水生有机氮一起沉降, 并发生降解, 成为湖泊内源氮. 有研究表明, 湖泊沉积物中有机氮含量较高, 有机质降解可能给上层水体带来新的  $\text{NO}_3^-$ <sup>[1]</sup>. 因此, 湖泊氮是多来源的. 但是, 外源河流氮输入和内源有机氮降解释放何种占优势, 单从  $\text{NO}_3^-$  含量很难获得令人信服的解释. 过去人们往往将湖泊的氮负荷增加归因于外源氮输入, 而忽视了内源氮释放的影响, 导致对富营养化过程中生源要素氮循环的认识受到限制.

红枫湖是贵州省重要的旅游区和贵阳市重要饮用水源. 近年来, 红枫湖水质污染严重, 藻华频发. 红枫湖沿岸分布有较多工矿企业, 特别是两座中大型化肥厂, 每年向湖泊输入大量高氮废水, 对湖泊的氮负荷影响很大. 另外, 红枫湖流域水体流失严重造成的大量陆源有机氮输入及富营养化产生的大量水生有机氮, 势必成为红枫湖的一个潜在氮源(内源氮). 我们结合湖泊沉积物有机碳、氮含量以及 C:N 比、 $\text{NO}_3^-$  氮同位素等数据, 对贵州红枫湖两种氮源进行了辨析.

## 1 采样与分析方法

采样分别在 1 月和 4 月进行, 每一次采样在 1 d 内完成. 除采集红枫湖不同区域和层位的水样外, 还采集红枫湖输入河流的水样(图 1).

水样采集时现场测定溶解氧(DO), 并分离 100 mL 原水用作总氮测定(过硫酸钾氧化-紫外分光光度法<sup>[2]</sup>). 其余用 0.45  $\mu\text{m}$  玻璃纤维滤膜及时抽滤. 过滤后的水样少量送 TR/LL 2550 液相色谱仪测定  $\text{NO}_3^-$  浓度, 再分出少量用纳氏试剂分光光度法测定铵含量. 其余部分加  $\text{HgCl}_2$  溶

2002-10-28 收稿, 2002-12-24 收修改稿

\* 国家自然科学基金项目(批准号: 40173012)和中国科学院创新工程项目(编号: KZCX2-105)共同资助

\*\* E-mail: xiaohy@mailcity.com

液, 在 4℃ 温度下保存, 用于  $\delta^{15}\text{N}$  的测定. 过滤后的滤渣分别用  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KCl 溶液和  $0.1 \text{ mL HCl}$  溶液处理分离出无机碳氮, 干燥后用元素分析仪测定有机碳氮含量.

$\text{NO}_3^-$  氮同位素的测定采用阴离子交换柱法、扩散法和 Rittenberg 法联合步骤<sup>[3]</sup>, 具体方法为: 根据测定的硝酸盐含量, 用阴离子交换柱法从水样中分出足量的样品(含  $\text{N} > 0.5 \text{ mg}$ )富集硝酸盐. 过柱后的阴离子交换树脂柱用  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KCl 溶液  $30 \text{ mL}$  进行洗脱, 洗脱速率为  $15 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ . 然后将洗脱液转移至密封性能良好的一次性  $120 \text{ mL}$  聚乙烯扩散瓶中. 往扩散瓶中依次加  $0.5 \sim 0.8 \text{ g}$  达氏合金,  $0.5 \text{ g MgO}$  粉末、一个酸洗搅拌子和一个含  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液  $2.5 \text{ mL}$  容量为  $5 \text{ mL}$  的接收瓶, 盖紧瓶盖搅拌后在  $50^\circ\text{C}$  条件下扩散  $10 \text{ d}$ . 采用扩散法处理洗脱液, 硝酸盐回收率高( $>95\%$ ), 扩散过程中的氮同位素分馏实验表明该过程不会发生明显的氮同位素分馏.

将扩散收集到的  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  溶液密封, 送中国科学院南京土壤研究所分析测试中心进行  $\delta^{15}\text{N}$  值测定. 对  $\text{KNO}_3$  氮同位素标准(MOR2386-01, 由日本东京 Shoko Co, LTD 提供)按照上述步骤进行测定的平均值和标准偏差( $\pm SD$ )为  $+1.9 \pm 0.2\text{‰}$  ( $n = 5$ ).

## 2 摘要结果与结论

### 2.1 红枫湖不同水域不同形态氮含量的变化特征

红枫湖除羊昌河及贵州化肥厂(贵化)废水外, 其他汇入河流  $\text{NO}_3^-$  含量均较低(表 1). 虽然河流处于枯水期, 水量较小, 但羊昌河和贵化废水高  $\text{NO}_3^-$  含量对红枫湖局部区域  $\text{NO}_3^-$  的贡献不容忽视. 羊昌河冬春季  $\text{NO}_3^-$  含量较高, 这是因为羊昌河流域工业较发达, 河水中沿岸排放的高  $\text{NO}_3^-$  含量的生活废水, 特别是工业废水(主要来自平坝化肥厂)占有相当大的比重. 而且该河流的水量在各汇入河流中最大, 因而冬春季红枫湖南湖外部  $\text{NO}_3^-$  来源以羊昌河为主. 值得注意的是, 贵化废水排泄虽然水量较小, 但其高  $\text{NO}_3^-$  含量对北湖产生一定的影响. 另外, 红枫湖

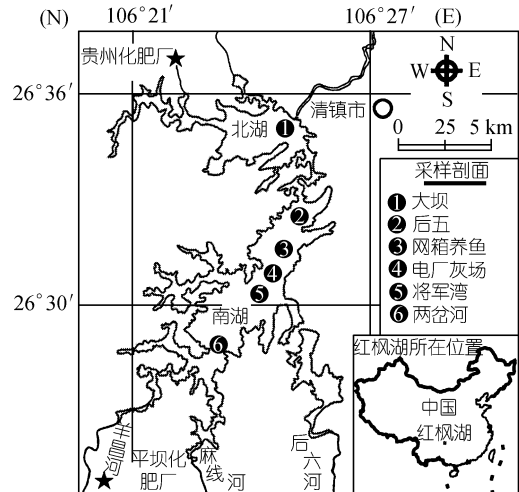


图 1 红枫湖河流采样点分布图

表 1 红枫湖河流氮含量特征/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

河流	1月		4月		平均		
	$\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_3^-$	$\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_3^-$	$\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_3^-$	
农业河流	麦包河	0.03	4.03	b)	3.00		
	后六河	0.11	0.82	0.90	5.49	0.24	2.74
	麻线河	0.11	a)	0.03	0.38		
工业污染河流	羊昌河	17.07	13.74	1.31	17.71	9.19	15.73
工业废水	平化废水	c)	c)	未测	186.79		
	贵化废水	59.38	11.62	5.26	8.48	32.32	68.96

a) 低于  $\text{NO}_3^-$  检测限  $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; b) 低于  $\text{NH}_4^+$  检测限  $0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; c) 未采样

冬春季 DO 含量较高, 贵化废水中高含量的  $\text{NH}_4^+$  进入北湖后容易氧化成  $\text{NO}_3^-$ , 从而使北湖  $\text{NO}_3^-$  含量升高.

红枫湖  $\text{NO}_3^-$  含量、总氮含量从南到北(上游至下游)均呈现明显的增高趋势, 如表层水  $\text{NO}_3^-$  含量在大坝剖面要比两岔河剖面高出  $2.72 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (图 2). 该趋势表明, 羊昌河高含量的  $\text{NO}_3^-$  不是红枫湖冬春季  $\text{NO}_3^-$  的唯一来源. 从剖面的不同层位来看, 除两岔河外, 南湖其他剖面  $\text{NO}_3^-$  含量均以中层水体最高, 表明冬春季红枫湖南湖大部分水域  $\text{NO}_3^-$  主要来源于中层水体. 湖水  $\text{NH}_4^+$  含量及 DON 含量均较低, 低于  $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 与湖水中高 DO 含量有关, 其不同水域间的变化趋势不明显.

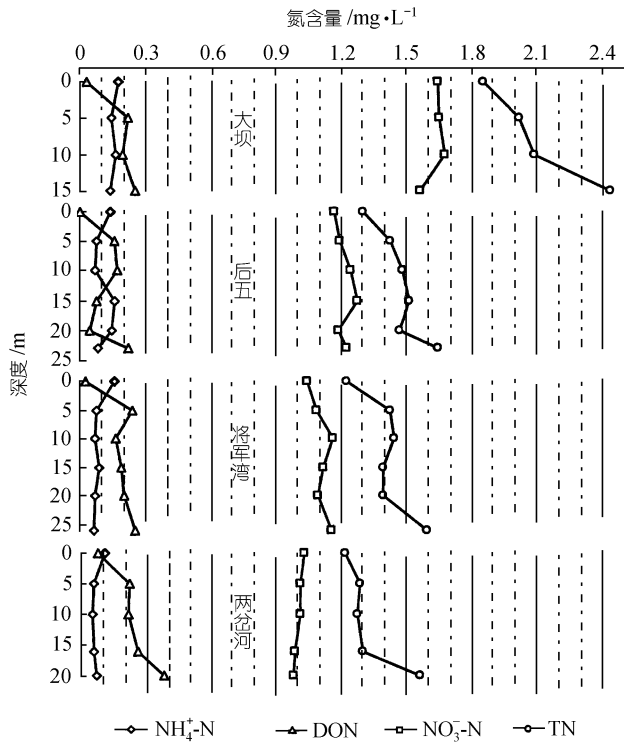


图 2 红枫湖 1 月不同形态氮含量的横向变化

## 2.2 红枫湖不同水域沉降物的变化特征

红枫湖不同水域沉降物的有机碳、氮含量和 C : N 比范围基本相似(图 3). 4 月红枫湖全湖沉降物有机碳含量为 3.7~8.5(质量百分数)(平均 5.9(质量百分数)), 有机氮含量为 0.3~0.8(质量百分数)(平均 0.6(质量百分数)), 有机 C:N 比为 9.6~15.4(平均 12.6(质量百分数)).

但不同水域沉降物有机碳、氮含量和 C : N 比的剖面变化趋势存在较大的差异. 红枫湖北部水域(大坝和后五)有机碳、氮含量从上至下呈递增的趋势, 而 C : N 比则呈递减的趋势. 至红枫湖中部水域(知青农场和电厂灰场), 虽然 C : N 比也呈递减的趋势, 但是有机碳、氮含量均以水体中层最高. 红枫湖南部水域(将军湾和两岔河)有机碳、氮含量和 C : N 比的剖面变化十分杂乱. 虽然将军湾水域沉降物有机碳、氮含量的剖面变化趋势相似于中部水域, 但 C : N

比变化则明显不同. 湖泊有机物 C : N 比常常用来鉴别陆生和水生有机物<sup>[4-6]</sup>, 但是有机质的降解也将改变 C : N 比, 一般认为水体有机质降解将使 C : N 比升高<sup>[7,8]</sup>. 红枫湖不同水域 4 月沉降物有机碳氮含量和 C:N 比的剖面变化趋势与湖泊中发生的混合作用和沉降物有机质降解有关. 北部水域位于湖泊水体流向的下游, 远离混合区域, 受汇入河流外源有机质的混合作用影响较小, 沉降物中前一年形成的水生有机质所占比例相对其他水域较大. 北部水域有机碳、氮含量和 C : N 比变化主要受有机质降解控制, 其较高的 C : N 比不能得出其为陆源. 虽然水生有机质 C : N 比较低<sup>[4,5]</sup>, 但北部水域有机质降解程度较大, 有机碳、氮含量有较明显的降低(低于底层和南部水域), 因此 C : N 比有较大的升高. 中部水域中上层水体沉降物有机碳、氮含量最高, 因此有机质的降解程度相对较低, 其较高的 C : N 比反映较大比例的陆源有机质成分; 而底层沉降物则仍有相当的水生有机质成分, 因为其有机碳、氮含量(低)和 C : N 比(较低)均接近北部水域水体底层. 中部水域从北往南(知青农场至电厂灰场)有机碳、氮含量和 C : N 比的一致升高也反映了有来自南部水域的陆源有机质存在. 南部水域沉降物以陆源有机质为主, 受水流扰动的影响, 剖面变化趋势不明显. 该水域沉降物由于降解不充分(较高的有机碳、氮含量), C : N 比甚至比降解充分的北部表层水域水生有机质还低.

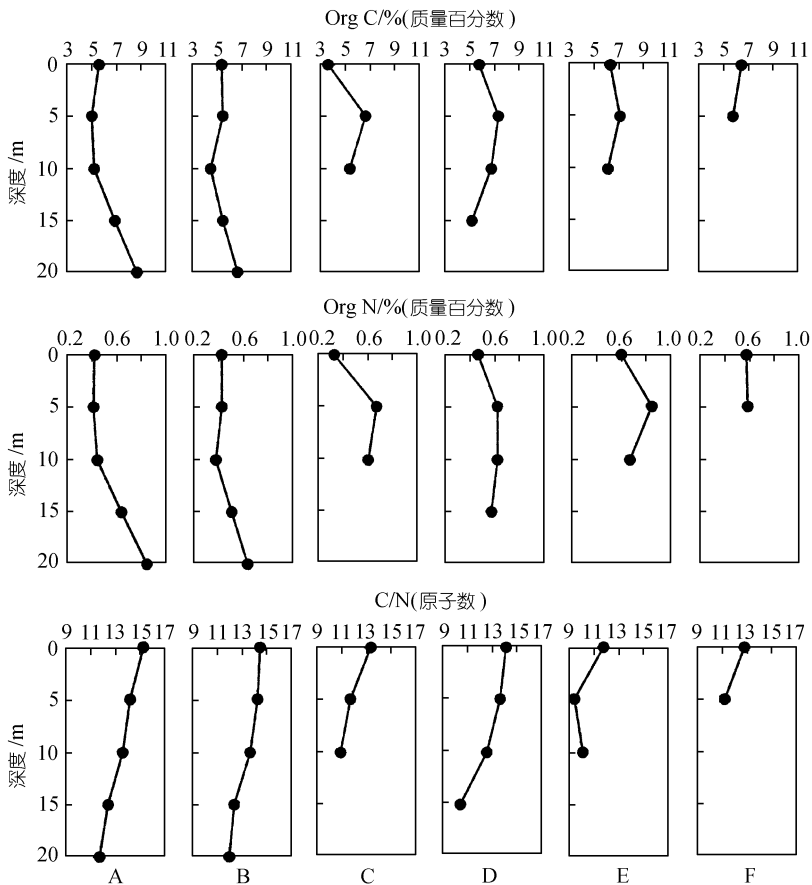


图 3 红枫湖 4 月沉降物有机碳氮含量和 C : N 的变化

A 示大坝; B 示后五; C 示知青农场; D 示电厂灰场; E 示将军湾; F 示两盆河

### 2.3 红枫湖两岔河剖面混合作用特征

氮同位素在示踪湖泊氮污染方面具有十分明显的优势<sup>[9]</sup>. 当两种具有稳定氮同位素组成的水体混合后, 混合水体的氮同位素组成将处于两个混合前水体(端元)之间. 图 4 显示, 1 月红枫湖发生了明显的混合作用.

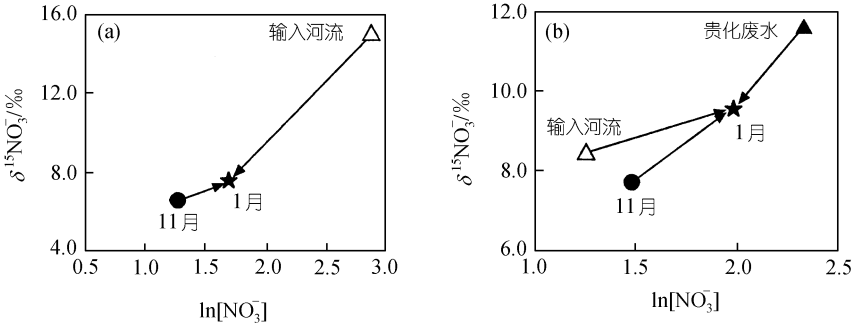


图 4 红枫湖后五(a)和大坝(b)混合作用

图中湖泊数据为剖面平均值; 11 月的数据为肖化云未发表的数据

如果混合前水体 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>量分别为 Q<sub>1</sub> 和 Q<sub>2</sub>, 氮同位素组成分别为 δ<sup>15</sup>N<sub>1</sub> 和 δ<sup>15</sup>N<sub>2</sub>, 混合后水体 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>量和氮同位素组成分别为 Q<sub>T</sub> 和 δ<sup>15</sup>N<sub>T</sub>, 在没有发生其他分馏的情况下存在以下方程<sup>[10,11]</sup>:

$$Q_T = Q_1 + Q_2, \tag{1}$$

$$\delta^{15}N_T \cdot Q_T = \delta^{15}N_1 \cdot Q_1 + \delta^{15}N_2 \cdot Q_2, \tag{2}$$

公式(2)中等号右边为恒值, 而左边 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>量(Q<sub>T</sub>)为混合通量(F)和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>含量([NO<sub>3</sub><sup>-</sup>])的乘积, 因此混合水体 δ<sup>15</sup>N 值和 [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 的乘积为一恒值, 这说明两种混合水体的 δ<sup>15</sup>N 值和 [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 落在以混合前水体为端元的线上, 这种线不是直线而是双曲线. 除非两种混合水体 δ<sup>15</sup>N 值和 [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 存在较大的差异, 否则以 δ<sup>15</sup>N 值和 [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 作的图是双曲线还是直线很难区分, 因为较小的差异必定使双曲线平坦地象直线. 而双曲线的凹凸度取决于高 δ<sup>15</sup>N 值的 [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 与低 δ<sup>15</sup>N 值的 [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 的相对大小. 如果将混合水体的 δ<sup>15</sup>N 值和 1/[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 作图, 由公式(2)可知, 这时得到的将是一条直线. 因此通常将 δ<sup>15</sup>N 值和 1/[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 作图, 趋势线是否为一直线来确定是否为混合结果, 而单一氮同位素分馏的结果则是一条曲线<sup>[12]</sup>. 然而, 如果两种混合水体 [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 差异不大, 由氮同位素分馏作用引起的结果作出的曲线也会象直线. 在这种情况下, 依据 Rayleigh 方程, 将 δ<sup>15</sup>N 值和 [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 的对数(ln[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>])作图将容易识别, 因为氮同位素分馏机制这时为直线, 而且为负相关关系. 因此在研究混合作用时, 将 δ<sup>15</sup>N 值分别与 ln[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 以及 1/[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 作图是必要的, 特别是当混合前水体参数差异不大时和不清楚混合前水体参数时.

图 5(a)显示 δ<sup>15</sup>N 值和 1/[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 较好的相关关系(R<sup>2</sup> = 0.67), 虽然 δ<sup>15</sup>N 值和 ln[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 也呈相似的相关性, 但为正相关关系(图 5(b)), 因此处冬春季(1 月)两岔河主要为混合作用. 这与两岔河地处外源河流流入湖口以及利用沉降物的碳、氮特征数据得出的结论一致.

### 2.4 红枫湖后五剖面硝化作用特征

除外源河流混合作用外, 湖泊中发生的有机质降解(硝化)和反硝化作用对湖泊 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度和 δ<sup>15</sup>N 影响最大. 反硝化作用通常使残余的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>更加富集 δ<sup>15</sup>N, 而有机质降解(硝化)作用产生低 δ<sup>15</sup>N 值的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup><sup>[13,14]</sup>. 由于冬春季 DO 含量较高(平均 6.81 mg/L), 而且 δ<sup>15</sup>N 值(7.39‰ ±

1.10‰)较秋季(8.90‰ ± 0.62‰, 肖化云未发表数据)低, 因此红枫湖水体中发生反硝化作用的可能性较小.

如果水体中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的 δ<sup>15</sup>N 值主要受制于有机质降解(硝化), 则存在下面的方程:

$$\delta = \delta_0 + \epsilon (\ln N - \ln N_0), \quad (3)$$

其中 δ<sub>0</sub>, δ 分别代表初始和现在 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的 δ<sup>15</sup>N 值; N<sub>0</sub>, N 分别代表初始和现在的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度. ε 是氮同位素分馏系数.

红枫湖后五剖面不同层位存在较明显的负相关关系, ε 为 -4.52‰(图 6), 说明冬春季红枫湖后五处发生了有机质降解(硝化). 与夏季斜温层发生的有机质降解(硝化)相比 (ε = -7.55‰<sup>[15]</sup>), ε 更低. 通常认为从有机质到无机硝酸盐整个过程中的氮同位素分馏系数范围为 -35‰ ~ 0‰<sup>[16,17]</sup>. 大部分情况下的

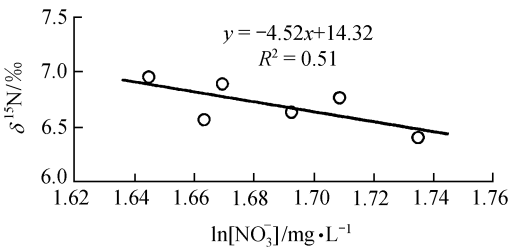


图 6 1 月后五剖面 δ<sup>15</sup>N 与 ln[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]的相关关系

(10~15 m)达到最大后又逐渐减小. 该两剖面 δ<sup>15</sup>N 值基本与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>含量的深度变化呈相反的趋势. 中层水体较高的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和较低的 δ<sup>15</sup>N 值, 说明 1 月有机质主要在中层水体降解, 这可能与该层位水体中较丰富的沉降有机质有关(图 3). 水动力条件虽然可以引起相似的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>含量变化, 但其为混合作用, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>含量与 δ<sup>15</sup>N 值的反相关关系不能得到. 虽然后五底部水-沉积物界面有机氮含量最高, 但该处 DO 含量相对较低, 是制约该处有机质降解的主要原因.

### 3 主要结论

冬春季红枫湖表现了明显的外源河流(废水)混合作用特征, 这种作用在河流入湖口两岔

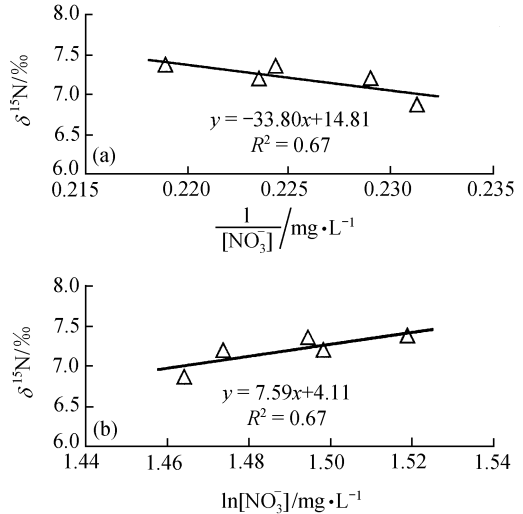


图 5 1 月两岔河剖面 δ<sup>15</sup>N 与 1/[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>](a)以及 ln[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>](b)的相关关系

氮同位素分馏是由亚硝化细菌对铵的缓慢氧化引起<sup>[10]</sup>, 氮同位素分馏系数依赖于第一步氨化产物(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)的数量. 因此, 在铵含量较低的系统, 氮同位素分馏较小. 红枫湖冬春季较低的铵含量(0.1 mg · L<sup>-1</sup>)是引起整个分馏系数相对偏低的主要原因.

从图 7 中可以看出, 将军湾和后五剖面表层 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>含量较低, 往下逐渐升高, 至中层

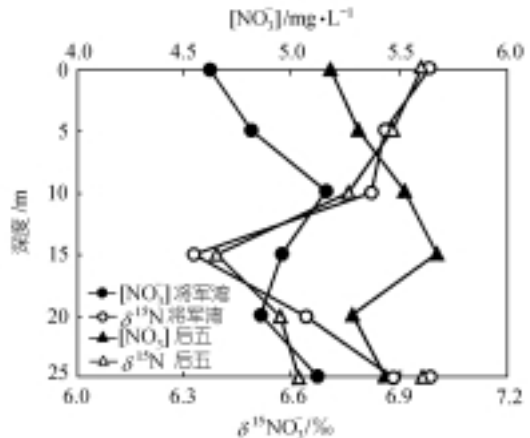


图 7 1 月后五和将军湾剖面 δ<sup>15</sup>N 与 [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]的深度变化

河剖面比较明显。同时,该湖泊水体中内源氮的释放(有机质降解)也十分强烈,这种作用则以湖泊中部剖面(后五)最为明显。上述区域性的作用机制在湖水沉降物的碳氮含量和碳氮比变化上也有反映。红枫湖水体本身有机质的降解是除沉积物有机质降解之外的最重要的氮内源。

冬春季湖水中有有机质降解所释放的  $\text{NO}_3^-$  以中层水体为最大,  $\text{NO}_3^-$  的较多释放导致该水层  $\delta^{15}\text{N}$  值较低。中层较强烈的有机质降解(硝化)与该层位水体中含较丰富的沉降有机质有关。

受外源河流输入的影响,红枫湖南部水域有机质主要为陆源,而北部水域(后五)则有较多比例的湖泊水生有机质。由于有机质降解主要发生在湖泊北部水域,因此冬春季水体湖泊水生有机质的降解有相对较大的贡献(较低的碳、氮含量和较高的 C/N 比)。

### 参 考 文 献

- 1 吴丰昌,万国江,蔡玉蓉. 沉积物-水界面的生物地球化学作用. 地球科学进展, 1996, 11(2): 191~197
- 2 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法(第三版). 北京: 中国环境科学出版社, 1998. 278~230
- 3 肖化云, 刘丛强. 水样硝酸盐氮同位素分析预处理方法探讨. 岩矿测试, 2002, 21(2): 105~108
- 4 Meyers P A. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. Chem Geol, 1994, 144: 289~302
- 5 Meyers P A, Leenheer M, Bourbonniere R. Diagenesis of vascular plant organic matter components during burial in lake sediments. Aquatic Geochem, 1995, 1: 35~52
- 6 陈敬安, 万国江, 汪福顺, 等. 湖泊现代沉积物碳环境记录研究. 中国科学, D 辑, 2002, 32(1): 73~80
- 7 Rosenfeld J K. Nitrogen diagenesis in Long Island Sound sediments. Am J Sci, 1981, 281: 436~462
- 8 Kristensen E, Blackburn T H. The fate of organic carbon and nitrogen in experimental marine sediment systems: influence of bioturbation and anoxia. J Mar Res, 1987, 45: 231~257
- 9 邢光熹, 曹亚澄, 施书莲, 等. 太湖地区水体氮的污染源和反硝化. 中国科学, B 辑, 2001, 31(2): 130~137
- 10 Kendall C. Tracing nitrogen sources and Cycling in catchments. In: Kendall C, McDonnell JJ, eds. Isotope tracers in catchment hydrology. Amsterdam: Elsevier Science B V, 1998. 519~576
- 11 Kendall C, Caldwell E A. Fundamentals of Isotope Geochemistry. In: Kendall C, McDonnell J J, eds. Isotope tracers in catchment hydrology. Amsterdam: Elsevier Science B V, 1998. 51~86
- 12 Mariotti A, Landreau A, Simon B.  $^{15}\text{N}$  isotope biogeochemistry and natural denitrification process in groundwater: Application to the chalk aquifer of northern France. Geochim et Cosmochim Acta, 1988, 52: 1869~1878
- 13 Mariotti A, Germon J C, Hubert P, et al. Experimental determination of nitrogen kinetic isotope fractionation: some principles: illustration for the denitrification and nitrification processes. Plant Soil, 1981, 62: 423~430
- 14 Yoshida N.  $^{15}\text{N}$ -depleted  $\text{N}_2\text{O}$  as a product of nitrification. Nature, 1988, 335: 528~529
- 15 肖化云, 刘丛强, 李思亮, 等. 强水动力湖泊夏季分层期氮的生物地球化学循环初步研究——以贵州红枫湖南湖为例. 地球化学, 2002, 31(6): 571~576
- 16 Feigin A, Shearer G, Kohl D H, et al. The amount and nitrogen-15 content of nitrate in soil profiles from two central Illinois fields in a corn-soybean rotation. Soil Sci Soc Amer Proc, 1974, 38: 465~471
- 17 Létolle R. Nitrogen-15 in the natural environment. In: Fritz P, Ch J Fontes, eds. Handbook of environmental isotope geochemistry. Vol. 1. Elsevier, New York: Academic Press, 1980. 407~433