

doi:10.3799/dqkx.2017.066

# 地下水与地表水相互作用下硝态氮的迁移转化实验

闫雅妮<sup>1,2</sup>, 马腾<sup>1\*</sup>, 张俊文<sup>1</sup>, 廖曼<sup>1</sup>, 王智真<sup>1</sup>

1. 中国地质大学环境学院, 湖北武汉 430074

2. 桂林理工大学广西环境污染控制理论与技术重点实验室, 广西桂林 541004

**摘要:** 全球水体氮污染形势严峻, 且以硝态氮( $\text{NO}_3^-$ -N)污染为主, 研究地下水与地表水(G-S)相互作用模式对 $\text{NO}_3^-$ -N在“潜流带”(HZ)中迁移转化的影响是开展水体氮污染综合防控的关键。开展地表水(S)补给地下水(G)(下降流)、地下水(G)补给地表水(S)(上升流)以及交替作用3种模式的 $\text{NO}_3^-$ -N迁移转化实验, 研究表明: 3种模式下, 出水 $\text{NO}_3^-$ -N浓度可降低95%以上; 上升流中反硝化强度大于下降流; 异化还原作用(DNRA)对下降流与上升流出水氨氮( $\text{NH}_4^+$ -N)浓度的贡献分别约为71%和11%; 上升流实验后水-土界面有机氮含量是下降流实验后水-土界面的2.3倍。结果表明, G-S相互作用下 $\text{NO}_3^-$ -N的衰减途径主要包括: 合成有机氮、反硝化及DNRA; 相互作用模式对各衰减途径的强度存在影响; HZ介质通过吸附 $\text{NH}_4^+$ -N和微生物作用合成有机氮的方式截留氮素。

**关键词:** 地下水; 地表水; 相互作用; 硝态氮; 反硝化; 异化还原; 有机氮合成; 水文地质。

中图分类号: P641.3

文章编号: 1000-2383(2017)05-0783-10

收稿日期: 2017-01-11

## Experiment on Migration and Transformation of Nitrate under Interaction of Groundwater and Surface Water

Yan Ya'ni<sup>1,2</sup>, Ma Teng<sup>1\*</sup>, Zhang Junwen<sup>1</sup>, Liao Man<sup>1</sup>, Wang Zhizhen<sup>1</sup>

1. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. Guangxi Key Laboratory of Environmental Pollution Control Theory and Technology, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China

**Abstract:** At present, the situation of water nitrogen pollution in the world is grim, and nitrate ( $\text{NO}_3^-$ -N) pollution is the main form. To study the effects of groundwater and surface water (G-S) interaction on the migration and transformation of  $\text{NO}_3^-$ -N in the hyporheic zone (HZ) is the key for comprehensive prevention and control of water nitrogen pollution. Three modes of  $\text{NO}_3^-$ -N migration and transformation experiments, including surface water (S) supply for groundwater (G) (down-welling), groundwater (G) supply for surface water (S) (up-welling) and the alternative mode, were carried out in the study. It is found that  $\text{NO}_3^-$ -N concentration of three modes effluent can be reduced more than 95%; the strength of denitrification in up-welling was greater than in down-welling; the contribution of the dissimilatory nitrate reduction (DNRA) to the ammonia nitrogen ( $\text{NH}_4^+$ -N) concentration in the outflow of down-welling and up-welling was about 71% and 11%, respectively. After up-welling experiment, the organic nitrogen content of water-soil interface was 2.3 times as much as the down-welling experiment. It was shown that the  $\text{NO}_3^-$ -N attenuation pathways under the G-S interaction mainly include denitrification, DNRA and the synthesis of organic nitrogen; G-S interaction modes had effects on the strength of each  $\text{NO}_3^-$ -N attenuation pathway; HZ media could intercept nitrogen through the adsorption of  $\text{NH}_4^+$ -N and microbial synthesis of organic nitrogen.

**Key words:** groundwater; surface water; interaction; nitrate; denitrification; dissimilatory nitrate reduction to ammonium; synthesis of organic nitrogen; hydrogeology.

**基金项目:** 国家水体污染控制与治理科技重大专项(No.2012ZX07204-003-04); 中国地质调查局项目(No.DD20160255); 广西矿冶与环境科学实验中心项目(No.KH2012ZD004); 广西高等学校高水平创新团队及卓越学者计划项目(No.002401013001)。

**作者简介:** 闫雅妮(1990-), 女, 硕士研究生, 主要从事地下水氮污染方面的研究工作。ORCID:0000-0003-2688-330X.E-mail: yanyani1990@163.com

\* **通讯作者:** 马腾, ORCID:0000-0003-2827-9579.E-mail: mateng@cug.edu.cn

**引用格式:** 闫雅妮, 马腾, 张俊文, 等. 2017. 地下水与地表水相互作用下硝态氮的迁移转化实验. 地球科学, 42(5): 783-792.

地下水与地表水(G-S)相互作用是自然界中普遍存在的一种现象,在全球水循环中发挥着重要的作用(滕彦国等,2007;Wang *et al.*,2015).自然界中 G-S 相互作用模式有:地下水(G)常年补给地表水(S)、S 常年补给 G 以及季节性的或者人为活动影响下水位波动造成的 G-S 交替补给(王大纯等,1995;邓娅敏等,2015).G-S 相互作用的积极带被称为“潜流带”(hyporheic zone,简称 HZ).HZ 中的生物地球化学过程能够显著地影响氮的迁移和转化,甚至会影响整个河流生态系统中氮的含量与形态(王飞等,2012).目前,全球水体氮污染形式严峻,欧美等多个国家地表水中  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度呈增加趋势(Storey *et al.*,2004),全球范围内约有 110 个国家和地区的地下水存在氮污染,且以  $\text{NO}_3^-$ -N 污染为主(陈新明等,2013).G-S 相互作用对污染物的迁移过程有明显影响(胡俊锋等,2004;胡立堂等,2007;滕彦国等,2007;李勇等,2016),研究 G-S 相互作用下氮的迁移转化是开展水体氮污染综合防控的关键.

目前,国内外已开展了一些关于 G-S 相互作用下氮的迁移转化的研究.Brauns *et al.*(2016)研究发现,Fu 河的水质对浅层地下水水质影响显著,从河流进入地下水的主要污染物为  $\text{NO}_3^-$ -N 和  $\text{NH}_4^+$ -N.近年来,G-S 相互作用下 HZ 对农业区水体  $\text{NO}_3^-$ -N 污染的缓冲作用逐渐引起关注(Hill,1996).Hill *et al.*(1998)研究发现,富氮河流补给地下水时,HZ 介质对  $\text{NO}_3^-$ -N 的去除效果显著.Storey *et al.*(2004)指出,地表水补给地下水时,由于氧气的存在,反硝化作用会受到限制.Lowrance *et al.*(1984)发现,地下水补给地表水时,经过 HZ 后  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度明显降低.Karan *et al.*(2014)通过野外观测和模拟的方法估算得出,G 向 Hampen 湖排泄时约 50% 的  $\text{NO}_3^-$ -N 进入湖中.Shabaga and Hill(2010)研究发现,地下水补给河水的途径会影响 HZ 对  $\text{NO}_3^-$ -N 的去除效果.胡雅璐等(2016)研究表明,黑河中游临泽河段 G-S 的物理混合过程对  $\text{NO}_3^-$ -N 的浓度分布影响明显.Pretty *et al.*(2006)研究发现,地下水补给河水时, $\text{NO}_3^-$ -N 的含量受微生物作用影响,与 HZ 中溶解氧含量、有机质含量、沉积物粒度以及深度有关.Domagalski *et al.*(2008)通过分析氮氧同位素和  $\text{N}_2$  含量发现,农业区地下水补给 Merced 河过程中反硝化作用剧烈.虽然 G-S 相互作用下氮的迁移转化的研究已积累了一定成果,但是 G-S 相互作用模式的不同是否对  $\text{NO}_3^-$ -N 的迁移转化机理存在影响,是目前该领域研究中的

重要遗留问题之一.

根据水的运动行为可将 HZ 中水流分为上升流和下降流(Hendricks,1993).从 HZ 中水的运动行为角度,本文将自然界 G-S 相互作用 3 种模式概化为下降流模式、上升流模式及交替作用模式.通过开展模拟实验,揭示不同作用模式对  $\text{NO}_3^-$ -N 迁移转化的影响,以期为区域水体氮污染的评价、预测,及其综合治理与修复提供理论与科学依据.

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验材料

本研究的实验用土是由采自湖北省武汉市新洲区倒水河岸边地表以下 0.5~1.0 m 处的沉积物制备而成.室内将沉积物自然风干,剔除杂物,研磨,过 60 目筛,制得实验用土.实验用土粒度分布委托中国地质大学(武汉)材料与化学分析测试中心测定,结果显示主要为粉粒(75.4%)和砂粒(24.6%).参考中国土壤质地分类方法(熊毅和李庆达,1978),实验用土为粉砂土,其基本理化性质如表 1 所示.

### 1.2 实验设计

实验分为 3 组,分别为:下降流实验、上升流实验和交替实验.每组实验分别设置实验组和对照组,共 6 根土柱.对照组的装置和土柱填充方式与实验组相同.

**1.2.1 实验装置** 下降流和上升流实验所用装置如图 1 所示.装置主体为密封有机玻璃柱,内径 10 cm,高 60 cm.下降流实验从土柱顶端通入地表水模拟液.上升流实验从土柱底端进行供水,取样口位于土柱顶端.进水流量约为 500 mL/d.

交替实验装置如图 2 所示.有机玻璃柱内径 10 cm,高 28 cm.交替实验分别从土柱顶端和底端交替通入地表水和地下水模拟液,进水流量约为 500 mL/d.

**1.2.2 模拟液配置** 3 组实验模拟液的组分如表 2 所示,实验组(SA、GA、SD、GD)模拟液中同时添加  $\text{KNO}_3$  和碳源  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,C/N 为 2:1,矿化对照

表 1 实验用土基本理化性质

Table 1 The basic physical and chemical properties of experimental soil

指标	干容重 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$\text{NO}_3^-$ -N ( $\text{mg}/\text{kg}$ )	$\text{NH}_4^+$ -N ( $\text{mg}/\text{kg}$ )	有机氮 ( $\text{mg}/\text{kg}$ )	TN ( $\text{mg}/\text{kg}$ )
数值	1.43	19.83	1.33	633.06	654.22

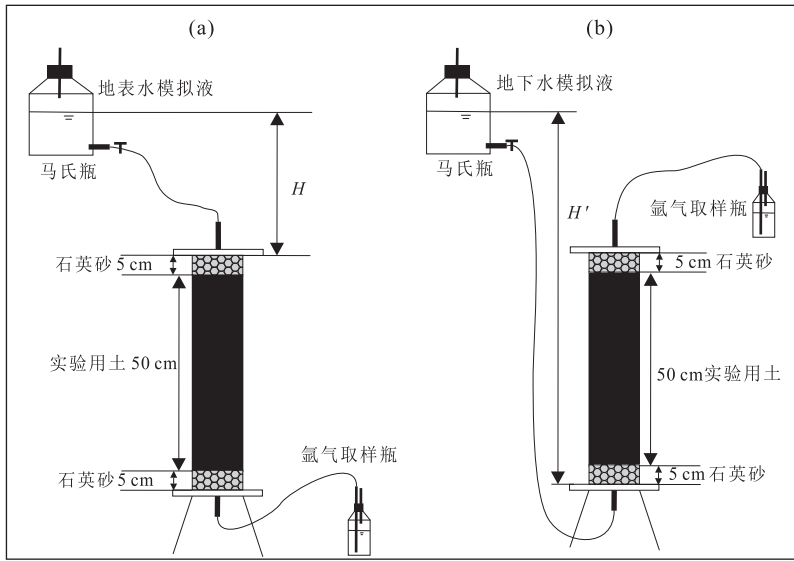


图 1 下降流(a)和上升流(b)实验装置

Fig.1 Schematic diagram of down-welling (a) and up-welling (b) experiment device

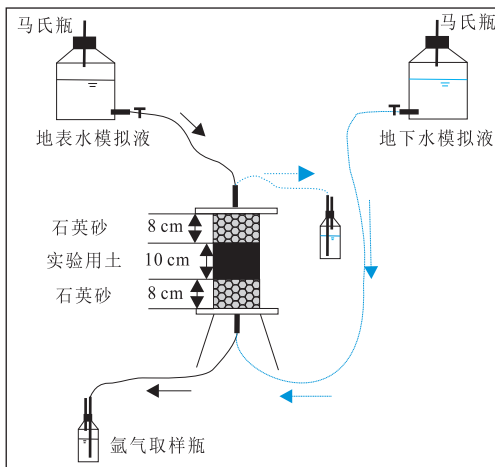


图 2 交替实验装置

Fig.2 Sketch of alternate experiment device

组(SB、GB、SE、GE)模拟液不含  $\text{NO}_3^-$ -N.下降流与上升流实验模拟液中均添加  $\text{Cl}^-$  作为示踪剂,交替

实验中,只在地表水模拟液中添加示踪剂  $\text{Cl}^-$ ,示踪交替状态下两种模拟液在土柱中的混合以及溶质迁移的过程。

采用充氮气除氧的方法使得地下水模拟液的溶解氧(DO)含量始终在 2 mg/L 以下.选择 DO 作为区分地表水模拟液与地下水模拟液差异性指标是因为:(1)通常,地下水流速慢、径流途径长,DO 已经被径流过程中的生物地球化学作用消耗殆尽,所以通常地下水中 DO 含量较低;(2)DO 含量是影响氮的迁移转化重要因素。

**1.2.3 实验步骤** 按照干容重用实验用土填充土柱,并进行饱水.为避免温度对实验结果造成影响,实验过程中室内温度控制在 15~20 °C.取水样时,先将取样瓶充满氮气,防止取样过程中  $\text{NO}_2^-$  被空气中的  $\text{O}_2$  氧化.水样测试指标主要包括:pH、DO 及  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ -N、 $\text{NO}_2^-$ -N、 $\text{NH}_4^+$ -N 浓

表 2 模拟液主要组分及其浓度

Table 2 Main components and concentrations in simulated solution

实验	模拟液	分组	编号	$\text{Cl}^-$ (mg/L)	$\text{KNO}_3$ (以 N 计, mg/L)	$\text{CH}_3\text{COONa}$ (以 C 计, mg/L)	DO(mg/L)
下降流	地表水	实验组	SA	500	100	171.43	9~10
		对照组	SB	500	—	171.43	9~10
上升流	地下水	实验组	GA	500	100	171.43	<2
		对照组	GB	500	—	171.43	<2
交替	地表水	实验组	SD	250	50	85.72	9~10
		对照组	SE	250	—	85.72	9~10
	地下水	实验组	GD	—	50	85.72	<2
		对照组	GE	—	—	85.72	<2

注:表中“—”代表不添加该试剂。

度,其中  $\text{NO}_3^-$ -N、 $\text{NO}_2^-$ -N、 $\text{NH}_4^+$ -N 浓度分别采用离子色谱法、N-(1 萘基)-乙二胺光度法和纳氏试剂分光光度法测试.实验结束后分层取出土柱中土样,测试指标包括  $\text{NO}_3^-$ -N 和  $\text{NH}_4^+$ -N、总凯氏氮(TKN)含量,分别采用氯化钾浸提法和基耶达法测试.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 下降流与上升流实验

**2.1.1 硝态氮的衰减特征** 下降流实验组 SA 出水中  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度始终低于 2 mg/L,如图 3a 所示.上升流实验组 GA 出水中, $\text{NO}_3^-$ -N 浓度出现“先上升再下降”的趋势,最后保持平稳,如图 3b 所示.第 3~5 天,上升流实验组出水  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度上升与  $\text{Cl}^-$  浓度上升趋势基本相同,相关系数  $R^2$  为 0.849 6,这是由于地下水模拟液进入土柱后对土柱孔隙中的水分进行驱替与混合, $\text{NO}_3^-$ -N 浓度升高,表明这段时间  $\text{NO}_3^-$ -N 没有明显衰减.第 5 天以后, $\text{NO}_3^-$ -N 浓度开始衰减.

实验后期,两组实验出水中  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度相对稳定,上升流和下降流中  $\text{NO}_3^-$ -N 的去除率分别达到 98.9%和 99.6%.这表明,实验中 HZ 介质对上升流和下降流所携带的  $\text{NO}_3^-$ -N 都有很好的去除效果.

**2.1.2 阻滞机理** (1)反硝化作用. $\text{NO}_2^-$ -N 是反硝化的中间产物,实验组 SA 和 GA 出水  $\text{NO}_2^-$ -N 浓度变化如图 4b 所示.下降流实验中,地表水模拟液中 DO 含量较高,SA 出水的 DO 也一直保持在 8~9 mg/L(图 4a).Shao *et al.* (2008) 指出,DO 大于 4.2 mg/L 时,反硝化速率会降低. Oh and Silverstein

(1999) 发现,DO 大于 5.6 mg/L 时,反硝化对  $\text{NO}_3^-$ -N 衰减的贡献率仅有 4%.SA 出水  $\text{NO}_2^-$ -N 浓度一直小于 0.05 mg/L(图 4b),并且其中的 DO 含量很高,笔者推测该实验中反硝化作用微弱.

上升流实验中,地下水模拟液中 DO 浓度低于 2 mg/L,达到穿透状态后,出水 DO 浓度也低于 2 mg/L(图 4a).上升流实验中  $\text{NO}_2^-$ -N 浓度出现一个先上升后下降的峰,最大值高达 7.20 mg/L.反硝化作用的过程是分步进行的,首先  $\text{NO}_3^-$ -N 在硝酸盐还原酶作用(Nar)下产生  $\text{NO}_2^-$ -N, $\text{NO}_2^-$ -N 不稳定,接下来在亚硝酸盐还原酶(Nir)的作用下分解,生成  $\text{N}_2\text{O}$  或者  $\text{N}_2$ (Glass and Silverstein,1998).反硝化过程中,硝酸盐还原过程比亚硝酸盐还原过程释放更多的自由能,硝酸盐还原酶的合成要早于亚硝酸盐还原酶,因此会优先发生  $\text{NO}_3^-$ -N 的还原,出现  $\text{NO}_2^-$ -N 的暂时累积(郑平等,2004; Ge *et al.*,2012;马娟等,2014).如图 4b 所示,上升流实验中  $\text{NO}_2^-$ -N 的累积-消耗现象明显,说明反硝化作用剧烈.综上所述,由于受到地表水与地下水模拟液 DO 差异的影响,上升流中反硝化作用过程比下降流显著.

(2)异化还原作用(dissimilatory nitrate reduction to ammonium,简称 DNRA).异化还原是指在厌氧菌或兼性厌氧菌的作用下, $\text{NO}_3^-$  被还原为  $\text{NH}_4^+$  的过程.反应式为: $\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$ .大多研究中将  $\text{NO}_3^-$  的衰减归因于反硝化作用,从而忽视了 DNRA 作用(Rütting *et al.*,2011).DNRA 作用只能使氮素发生形态变化,并不能将氮素从水中彻底去除(Schmidt *et al.*,2001).但 DNRA 过程可为作

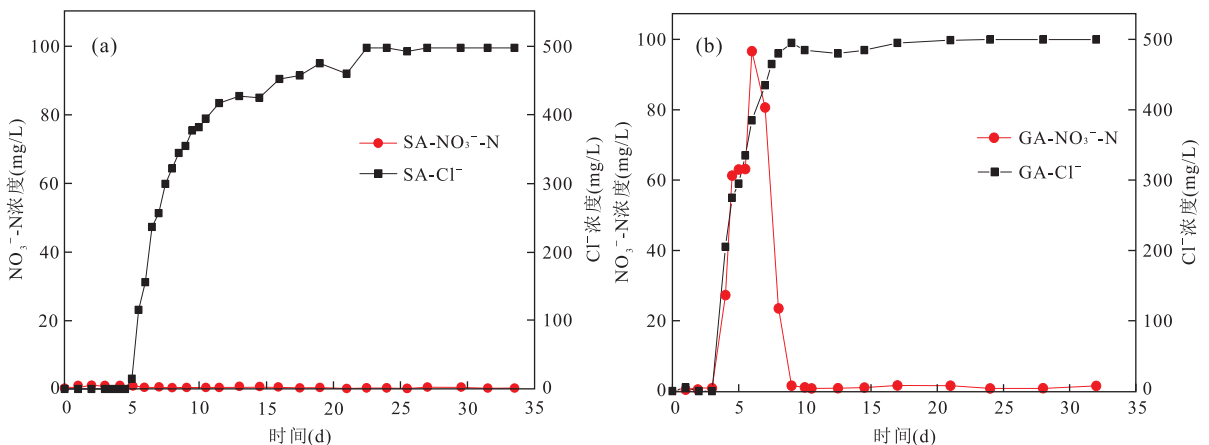


图 3 下降流(a)和上升流(b)实验组出水  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度及  $\text{Cl}^-$  浓度变化曲线

Fig.3 The curves of  $\text{NO}_3^-$ -N concentration and  $\text{Cl}^-$  concentration in the effluent of down-welling (a) and up-welling (b) experiment group

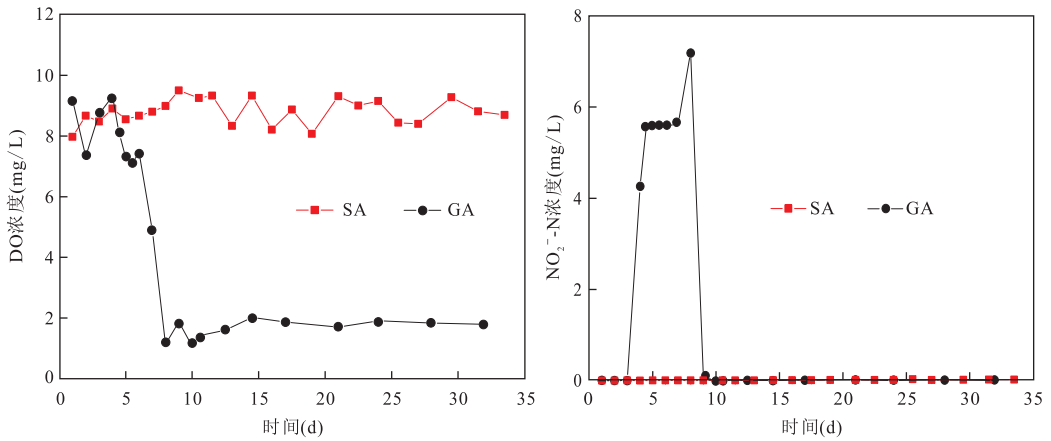


图 4 上升流(GA)和下降流实验组(SA)出水中 DO(a)和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N(b) 浓度对比

Fig.4 The curves of DO (a) and NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N (b) in the effluent of up-welling (GA) and down-welling experimental groups (SA)

物提供可直接吸收利用和淋溶性较小的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (杨杉等, 2016). 因此, DRNA 作用对于环境而言不容忽视. 下降流与上升流实验中, 出水 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度均呈先上升后平稳的趋势, 如图 5a 和图 5b. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 可能的来源有: DNRA、阳离子交换及有机氮矿化作用 (Carrey *et al.*, 2014). SA、GA 出水中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 同时可能存在这 3 种来源, 而 SB、GB 进水中由于未添加 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N, 出水 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 来源于有机氮矿化及阳离子交换作用. 若假定实验组中有机氮矿化作用和阳离子交换作用强度和对照组的近似, 那么可以认为 SA、GA 出水中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 多于 SB、GB 的部分来源于 DNRA 作用.

下降流实验中, 第 5.0~10.5 d, SA 与 SB 出水 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度呈相同趋势上升 (图 5a), 相关系数 R<sup>2</sup> 高达 0.981 6, 表明该阶段 SA 出水中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 主要来源于有机氮矿化作用. 实验第 11.5~22.5 d, SA 较

SB 出水 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度的差值逐渐增大, 这主要是由于 SA 中发生了 DNRA 作用. 第 22.5 d 以后, SA 出水中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度稳定在 4.8 mg/L 左右, SB 出水中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度稳定在 1.4 mg/L 左右. 据此估算 DNRA 作用对 SA 出水 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 的贡献约为 71%.

已有研究表明, 低 DO 状态有利于河流或者湖泊沉积物中有机氮矿化向水体释放 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N (吴群河等, 2005; 郭建宁等, 2010; 李金荣等, 2012). 上升流实验中, 实验组 GA 出水 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度与矿化对照组 GB 变化趋势基本相同 (图 5b), 相关系数 R<sup>2</sup> 为 0.762 5. 第 10.5 d 以后, GA 和 GB 出水中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度分别稳定在 3.6 mg/L 和 3.2 mg/L, 可估算 DNRA 作用对 GA 出水 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 的贡献约为 11%. 这可能是由于上升流实验中 DO < 2 mg/L, 利于发生有机氮矿化作用, 而 DNRA 作用相对微弱导致.

对比两个实验笔者发现, 下降流中 DNRA 作用

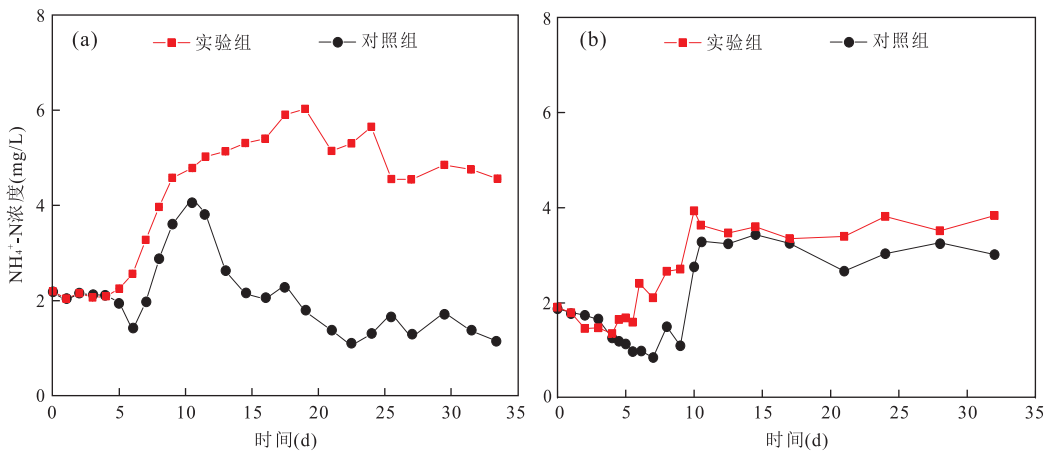


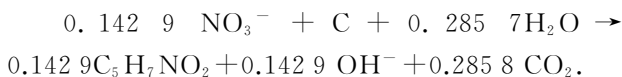
图 5 下降流(a)实验组、上升流(b)实验组与对照组出水 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度变化曲线

Fig.5 The curves of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N in the effluent of down-welling (a) and up-welling (b) experimental and control groups

比上升流中更加显著。反硝化和 DNRA 两种作用,细菌都以  $\text{NO}_3^-$ -N 作为电子受体,两者之间存在竞争关系(杨杉等,2016)。细菌从反硝化作用中获得的能量远高于 DRNA 作用,因此,细菌会优先选择发生反硝化作用(黄瑞华等,2006)。有研究表明, DNRA 作用不及反硝化作用对 DO 含量敏感(Fazzolari *et al.*,1998)。由于下降流中 DO 高,不利于反硝化作用进行,上升流实验 DO 低,对反硝化作用更为有利,因此 DNRA 作用相对微弱。

(3)HZ 介质对氮素的截留。如图 6,上升流和下降流实验后,土柱中氮素含量增加,表明在  $\text{NO}_3^-$ -N 的迁移转化过程中 HZ 介质对氮素截留明显。相比之下,HZ 介质对上升流中氮素的截留较下降流更为显著。垂直方向上,下降流作用后,HZ 介质中氮素总量随着深度降低,而上升流作用后,HZ 介质中氮素总量随着深度升高,表明水-土界面对氮素截留效果最好。

两组土柱中,实验前后有机氮含量明显增加,水-土界面有机氮增加最多。下降流实验后水-土界面有机氮增量均是土柱中部和底部的 1.2 倍,上升流实验后水-土界面有机氮增量分别是土柱中部和顶部的 3.7 和 4.4 倍。地下水模拟液与 HZ 界面上有机氮含量是地表水与模拟液 HZ 界面上有机氮含量的 2.3 倍。在  $\text{NO}_3^-$ -N 作为唯一氮源时,微生物会利用  $\text{NO}_3^-$ -N 合成有机氮而发生  $\text{NO}_3^-$ -N 同化作用,其方程式如下(郭瑜等,2014):



细菌在生长和繁殖过程中会将无机氮转化为自身所需的有机氮。在水-土界面上,碳源最充足,细

菌大量繁殖,大量的  $\text{NO}_3^-$ -N 在被细菌利用并合成有机氮,因此水-土界面有机氮增加最多。

两组实验过后,土柱中  $\text{NH}_4^+$ -N 含量增加。在垂直方向上,HZ 介质中  $\text{NH}_4^+$ -N 的含量均沿着水分运移的方向增加,相同深度上,下降流作用后相对上升流作用后 HZ 介质中固定的  $\text{NH}_4^+$ -N 多。笔者认为这主要是由于在下降流中 DNRA 作用显著, $\text{NO}_3^-$ -N 通过 DNRA 途径,转化为  $\text{NH}_4^+$ -N 并随着水分运移方向发生迁移,逐渐被 HZ 介质中易于吸附阳离子的颗粒吸附并且积累。上升流中  $\text{NH}_4^+$ -N 主要来源于有机氮矿化,在 HZ 介质中  $\text{NH}_4^+$ -N 的分布规律也是沿着水分运移的方向增加,Pretty *et al.*(2006)也发现地下水补给河水时 HZ 中的  $\text{NH}_4^+$ -N 含量随着深度增加而降低,与本研究现象相符。

## 2.2 交替实验

**2.2.1 实验出水主要组分浓度变化特征** 交替实验采用交替通入地表水和地下水模拟液的方式,模拟天然状态下由于水位变化造成的相互作用模式更替的现象,观察交替模式下硝态氮的迁移转化特征。实验包括以下 3 个阶段:

(1)实验中第 1~11 d,从土柱顶部通入地表水模拟液。第 5 d 以后,土柱达到地表水模拟液穿透状态, $\text{NO}_3^-$ -N 浓度相比进水明显降低(图 7c),表明  $\text{NO}_3^-$ -N 发生了衰减。实验组出水中 DO 为 5~7 mg/L(图 7b), $\text{NO}_2^-$ -N 浓度均较低(图 7c), $\text{NH}_4^+$ -N 浓度较矿化对照组高(图 7d),说明该阶段 DNRA 作用显著,与下降流实验结果一致。

(2)实验中第 12~20 d,土柱从底部通入地下水

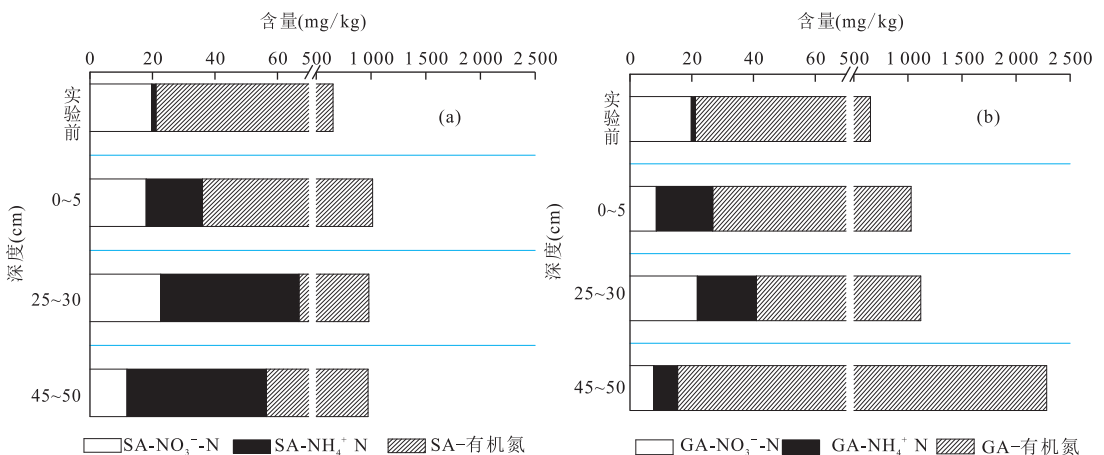


图 6 下降流(a)和上升流(b)实验组土柱不同深度氮素形态及含量

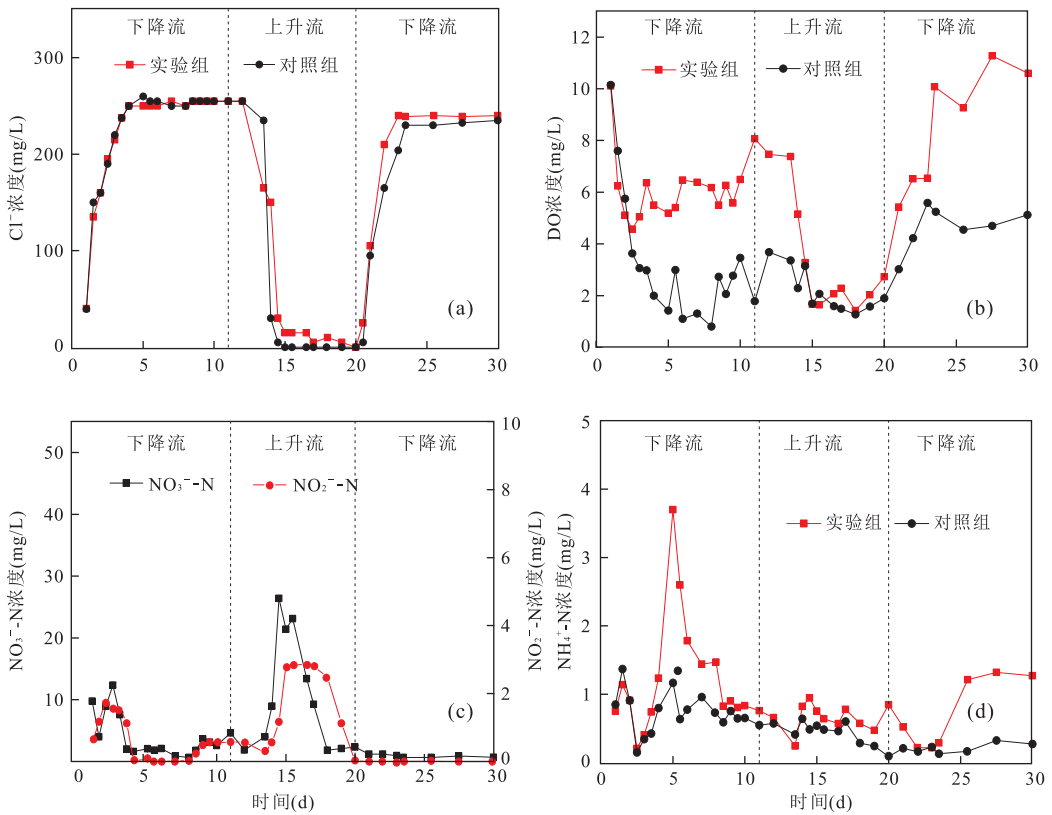


图 7 交替实验 Cl<sup>-</sup> (a), 出水 DO (b), 出水 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 及 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N (c) 和出水 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N (d) 度变化曲线

Fig.7 The curves of Cl<sup>-</sup> (a), DO (b), NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N and NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N (c) and NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N (d) concentration in the effluent of alternate experiment

模拟液.根据图 7a,第 12~15 d,土柱中水分处于上升流对上一阶段残留水分的驱替阶段,随着时间推移,出水中下降流组分逐渐降低,上升流组分逐渐升高,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 浓度随之上升(图 7c),但是 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 浓度并没有像上升流实验中出现 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的穿透,这表明,经过上一阶段,土柱中已经存在大量参与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 转化的细菌.这期间,DO 逐渐下降(图 7b),NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 逐渐上升(图 7c),说明反硝化作用逐渐变强.第 15~20 d,土柱中为上升流穿透状态,DO 较低,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 逐渐下降,反硝化进入产气阶段.NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度无明显变化,且与矿化对照组相差不大(图 7d),说明由于 DO 较低,反硝化作用显著,DNRA 作用不明显,与上升流实验结果相同.

(3)实验中第 21~30 d,土柱从顶部通入地表水模拟液.实验 21~23.5 d.下降流与上一阶段上升流的混合,出水中上升流组分逐渐降低,下降流组分上升,因此 DO 开始上升(图 7b),但是 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 浓度较低(图 7c),说明混合交替过程中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 发生了显著衰减.23.5 d 以后,土柱中为下降流穿透状态,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 去除率高于 98%,DO 较高,反硝化作用受到抑制,NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 浓度低.出水中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度上升,并且

表 3 交替实验组土柱不同深度氮素形态及含量(mg/kg)

Table 3 Nitrogen forms and contents in different depth of alternate experimental group column (mg/kg)

形态	深度(cm)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	有机氮	TN
实验前	0~10	19.83	1.33	633.06	654.22
实验后	0~5	13.00	8.00	728.26	749.26
	5~10	11.17	25.75	839.14	876.05

高于矿化对照组(图 7d),说明下降流中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 发生了 DNRA 作用,与下降流实验结果相同.

**2.2.2 介质中氮素形态及含量变化特征** 根据表 3,对比实验前后土柱中土样所含氮素形态及含量发现,土柱中有机氮含量比实验前明显增加,且底部较顶部高.表明实验过程中,有大量的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 被微生物利用,合成为有机氮.

土柱中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 含量较实验前明显增加,表明交替实验中由于 DNRA 产生了 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N,部分 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 被沉积物吸附.土柱底部较顶部 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 更高,与下降流实验结果相似,这是由于下降流阶段 DNRA 作用显著,并且实验经历了两个下降流阶段.

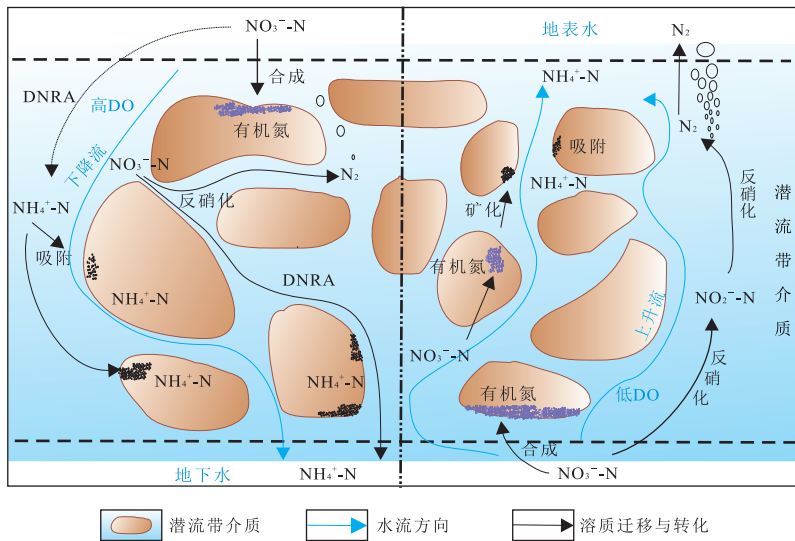


图 8 G-S 相互作用下  $\text{NO}_3^-$ -N 在 HZ 介质中的迁移转化概念模型

Fig.8 Conceptual model of  $\text{NO}_3^-$ -N migration and transformation in HZ under the G-S interaction

### 3 概念模型

总结概括前文所述内容,可得 G-S 相互作用下  $\text{NO}_3^-$ -N 在 HZ 中迁移转化的概念模型(图 8)。

下降流与上升流中  $\text{NO}_3^-$ -N 的衰减途径主要包括:合成有机氮、反硝化作用及 DNRA 作用。当下降流与上升流初始有机碳含量相等时,在这两种作用模式下,各种衰减途径的强度存在差异。下降流 DO 含量高于上升流,受到 DO 差异的影响,上升流中反硝化作用过程比下降流显著,而下降流中发生 DNRA 作用更加显著。下降流中  $\text{NH}_4^+$ -N 主要来源于 DNRA,而上升流中  $\text{NH}_4^+$ -N 主要来源于矿化作用。

HZ 介质对氮素有截留作用,主要通过微生物合成有机氮及吸附  $\text{NH}_4^+$ -N 实现。上升流作用下 HZ 介质中截留的氮素多于下降流。在垂直方向上, HZ 介质对  $\text{NH}_4^+$ -N 的吸附量沿着水分运移的方向增加。有机氮的合成在水-土界面作用最强烈,地下水-HZ 界面上有机氮合成作用比地表水-HZ 界面上有机氮合成作用显著。

交替作用下,存在下降流与上升流的驱替与混合过程, $\text{NO}_3^-$ -N 的迁移转化受下降流和上升流混合比例影响。当达到穿透状态时, $\text{NO}_3^-$ -N 的迁移转化规律与单独下降流或者上升流作用相符。

### 4 结论与展望

(1)3 种模式下,实验出水  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度稳定时,

$\text{NO}_3^-$ -N 去除率达 95% 以上。 $\text{NO}_3^-$ -N 在的衰减途径主要包括:有机氮合成、反硝化及 DNRA 作用。

(2)当下降流与上升流初始有机碳含量相等时,由于下降流出水中 DO (8~9 mg/L) 高于上升流 (<2 mg/L),上升流中反硝化作用强度大于下降流; DNRA 作用对于下降流与上升流出水  $\text{NH}_4^+$ -N 浓度的贡献分别约为 71% 和 11%,下降流中发生 DNRA 作用强度大于上升流。

(3)3 种模式下, HZ 介质对氮素都有截留作用,主要通过吸附  $\text{NH}_4^+$ -N 及微生物合成有机氮方式实现; HZ 介质对  $\text{NH}_4^+$ -N 的吸附量沿着水分运移的方向增加;有机氮的合成在水-土界面作用最强烈,上升流实验后地下水模拟液与 HZ 界面上有机氮含量是下降流实验后地表水模拟液与 HZ 界面的 2.3 倍。

(4)当下降流与上升流初始有机碳含量相等时,交替作用下  $\text{NO}_3^-$ -N 的迁移转化过程基本符合下降流与上升流中  $\text{NO}_3^-$ -N 的迁移转化规律, HZ 介质中氮素的截留特征与下降流及上升流的作用的累积时间有关。

本研究表明, G-S 相互作用下,部分氮素以  $\text{NH}_4^+$ -N 和有机氮的形式被截留在 HZ 中,但由于 HZ 中的 G-S 混合交替频繁发生,这部分氮素是否会由于环境因子的突然改变重新回到水体中, HZ 是否会成为一个水体氮污染的源,这些问题还有待进一步研究。

### References

Brauns, B., Bjerg, P. L., Song, X. F., et al., 2016. Field Scale Interaction and Nutrient Exchange between Surface



- Water and Shallow Groundwater in the Baiyang Lake Region, North China Plain. *Journal of Environmental Sciences*, 45: 60—75. doi: 10.1016/j.jes.2015.11.021
- Carrey, R., Rodríguez-Escales, P., Otero, N., et al., 2014. Nitrate Attenuation Potential of Hypersaline Lake Sediments in Central Spain; Flow-through and Batch Experiments. *Journal of Contaminant Hydrology*, 164: 323—337. doi: 10.1016/j.jconhyd.2014.06.017
- Chen, X.M., Ma, T., Cai, H.S., et al., 2013. Regional Control of Groundwater Nitrogen Contamination. *Geological Science and Technology Information*, 32(6): 130—143, 149 (in Chinese with English abstract).
- Deng, Y.M., Wang, Y.X., Li, H.J., et al., 2015. Seasonal Variation of Arsenic Speciation in Shallow Groundwater from Endemic Arsenicosis Area in Jiangnan Plain. *Earth Science*, 40(11): 1876—1886 (in Chinese with English abstract).
- Domagalski, J.L., Phillips, S.P., Bayless, E.R., et al., 2008. Influences of the Unsaturated, Saturated, and Riparian Zones on the Transport of Nitrate near the Merced River, California, USA. *Hydrogeology Journal*, 16(4): 675—690. doi: 10.1007/s10040-007-0266-x
- Fazzolari, É., Nicolardot, B., Germon, J.C., 1998. Simultaneous Effects of Increasing Levels of Glucose and Oxygen Partial Pressures on Denitrification and Dissimilatory Nitrate Reduction to Ammonium in Repacked Soil Cores. *European Journal of Soil Biology*, 34(1): 47—52. doi: 10.1016/S1164-5563(99)80006-5
- Ge, S.J., Peng, Y.Z., Wang, S.Y., et al., 2012. Nitrite Accumulation under Constant Temperature in Anoxic Denitrification Process; The Effects of Carbon Sources and COD/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>N. *Bioresource Technology*, 114: 137—143. doi: 10.1016/j.biortech.2012.03.016
- Glass, C., Silverstein, J., 1998. Denitrification Kinetics of High Nitrate Concentration Water; pH Effect on Inhibition and Nitrite Accumulation. *Water Research*, 32(3): 831—839. doi: 10.1016/S0043-1354(97)00260-1
- Guo, J.N., Lu, S.Y., Jin, X.C., et al., 2010. Regularity of Nitrogen Release under Low Oxygen Conditions from Various Sediments in a River Network. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 30(3): 614—620 (in Chinese with English abstract).
- Guo, Y., Peng, D.C., Zhang, X.Y., et al., 2014. Growth Characteristics of Heterotrophic Bacteria with Nitrate as a Sole Nitrogen Source. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 8(3): 882—886 (in Chinese with English abstract).
- Hendricks, S.P., 1993. Microbial Ecology of the Hyporheic Zone; A Perspective Integrating Hydrology and Biology. *Journal of the North American Benthological Society*, 12(1): 70—78. doi: 10.2307/1467687
- Hill, A.R., 1996. Nitrate Removal in Stream Riparian Zones. *Journal of Environment Quality*, 25(4): 743—755. doi: 10.2134/jeq1996.00472425002500040014x
- Hill, A.R., Labadia, C.F., Sanmugadas, K., 1998. Hyporheic Zone Hydrology and Nitrogen Dynamics in Relation to the Streambed Topography of a N-Rich Stream. *Biogeochemistry*, 42(3): 285—310. doi: 10.1023/A:1005932528748
- Hu, J.F., Wang, J.S., Teng, Y.G., 2004. Study Progress of Interaction between Stream and Groundwater. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 31(1): 108—113 (in Chinese with English abstract).
- Hu, L.T., Wang, Z.J., Zhao, J.S., et al., 2007. Advances in the Interactions and Integrated Model between Surface Water and Groundwater. *Journal of Hydraulic Engineering*, 38(1): 54—59 (in Chinese with English abstract).
- Hu, Y.L., Ma, R., Sun, Z.Y., et al., 2016. Influencing Factors of Nitrate Concentrations in River Water and Groundwater Interaction Zone; A Case Study in the Middle Reaches of Heihe River at Linze, Northwestern China. *Safety and Environmental Engineering*, 23(1): 40—46 (in Chinese with English abstract).
- Huang, R.H., Wu, Y.G., Li, Y.F., et al., 2006. Simulating Experiment of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N in Vertical System of Riverbank Filtration. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 28(3): 92—96 (in Chinese with English abstract).
- Karan, S., Kidmose, J., Engesgaard, P., et al., 2014. Role of a Groundwater-Lake Interface in Controlling Seepage of Water and Nitrate. *Journal of Hydrology*, 517: 791—802. doi: 10.1016/j.jhydrol.2014.06.011
- Li, J.R., Wang, L., Chen, T., et al., 2012. A Study of DO on Nitrogen Releasing in the Sediment of Rivers. *China Rural Water and Hydropower*, (5): 32—34 (in Chinese with English abstract).
- Li, Y., Zhang, W.W., Yuan, J.H., et al., 2016. Research Advances in Flow Patterns and Nitrogen Transformation in Hyporheic Zones. *Journal of Hohai University (Natural Sciences)*, 44(01): 1—7 (in Chinese with English abstract).
- Lowrance, R., Todd, R., Fail, J., et al., 1984. Riparian Forests as Nutrient Filters in Agricultural Watersheds. *BioScience*, 34(6): 374—377. doi: 10.2307/1309729
- Ma, J., Song, X.R., Li, L., 2014. Effect of Carbon Source on Nitrite Accumulation and pH Value of Effluent during Denitrification Process. *China Environmental Science*, 34(10): 2556—2561 (in Chinese with English abstract).
- Oh, J., Silverstein, J., 1999. Oxygen Inhibition of Activated Sludge Denitrification. *Water Research*, 33(8): 1925—

- 1937.doi:10.1016/s0043-1354(98)00365-0
- Pretty, J. L., Hildrew, A. G., Trimmer, M., 2006. Nutrient Dynamics in Relation to Surface-Subsurface Hydrological Exchange in a Groundwater Fed Chalk Stream. *Journal of Hydrology*, 330 (1-2): 84-100. doi:10.1016/j.jhydrol.2006.04.013
- Rütting, T., Boeckx, P., Müller, C., et al., 2011. Assessment of the Importance of Dissimilatory Nitrate Reduction to Ammonium for the Terrestrial Nitrogen Cycle. *Biogeosciences*, 8(7): 1779-1791. doi:10.5194/bg-8-1779-2011
- Schmidt, C. S., Richardson, D. J., Baggs, E. M., 2001. Constraining the Conditions Conducive to Dissimilatory Nitrate Reduction to Ammonium in Temperate Arable Soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 43(7): 1607-1611. doi:10.1016/j.soilbio.2011.02.015
- Shabaga, J. A., Hill, A. R., 2010. Groundwater-Fed Surface Flow Path Hydrodynamics and Nitrate Removal in Three Riparian Zones in Southern Ontario, Canada. *Journal of Hydrology*, 388(1-2): 52-64. doi:10.1016/j.jhydrol.2010.04.028
- Shao, L., Xu, Z. X., Yin, H. L., et al., 2008. Rice Husk as Carbon Source and Biofilm Carrier for Water Denitrification. *Journal of Biotechnology*, 136: S662. doi:10.1016/j.jbiotec.2008.07.1534
- Storey, R. G., Williams, D. D., Fulthorpe, R. R., 2004. Nitrogen Processing in the Hyporheic Zone of a Pastoral Stream. *Biogeochemistry*, 69(3): 285-313. doi:10.1023/b:biog.0000031049.95805.ec
- Teng, Y. G., Zuo, R., Wang, J. S., 2007. Hyporheic Zone of Groundwater and Surface Water and Its Ecological Function. *Earth and Environment*, 35(1): 1-8 (in Chinese with English abstract).
- Wang, B. G., Jin, M. G., Liang, X., 2015. Using EARTH Model to Estimate Groundwater Recharge at Five Representative Zones in the Hebei Plain, China. *Journal of Earth Science*, 26(3): 425-434.
- Wang, D. C., Zhang, R. Q., Shi, Y. H., 1995. Fundamentals of Hydrogeology. Geological Publishing House, Beijing, 67 (in Chinese).
- Wang, F., Zhang, R., Liu, Z. J., et al., 2012. Study on the Effects of Carbon Sources on Nitrogen Migration in Different Mediums of Hyporheic Zones. *Value Engineering*, (24): 18-20 (in Chinese with English abstract).
- Wu, Q. H., Zeng, X. Y., Huang, Y., 2005. Effects of DO on Nitrogen Releasing from Sediments of River. *Environmental Pollution & Control*, 27(1): 21-24 (in Chinese with English abstract).
- Xiong, Y., Li, Q. D., 1978. China Soils. Science Press, Beijing, 84 (in Chinese).
- Yang, S., Wu, S. J., Cai, Y. J., et al., 2016. The Synergetic and Competitive Mechanism and the Dominant Factors of Dissimilatory Nitrate Reduction Processes: A Review. *Acta Ecologica Sinica*, 36(5): 1224-1232 (in Chinese with English abstract).
- Zheng, P., Xu, X. Y., Hu, B. L., 2004. New Theory and Technology of Biological Nitrogen Removal. Science Press, Beijing, 85 (in Chinese).

### 附中文参考文献

- 陈新明, 马腾, 蔡鹤生, 等, 2013. 地下水氮污染的区域性调控策略. *地质科技情报*, 32(6): 130-143, 149.
- 邓娅敏, 王焰新, 李慧娟, 等, 2015. 江汉平原中毒病区地下水钟形态季节性变化特征. *地球科学*, 40(11): 1876-1886.
- 郭建宁, 卢少勇, 金相灿, 等, 2010. 低溶解氧状态下河网区不同类型沉积物的氮释放规律. *环境科学学报*, 30(3): 614-620.
- 郭瑜, 彭尧聪, 张新艳, 等, 2014. 硝态氮为唯一氮源时异养微生物增长特性. *环境工程学报*, (3): 882-886.
- 胡俊锋, 王金生, 滕彦国, 2004. 地下水与河水相互作用的研究进展. *水文地质工程地质*, 31(1): 108-113.
- 胡立堂, 王忠静, 赵建世, 等, 2007. 地表水和地下水相互作用及集成模型研究. *水利学报*, 38(1): 54-59.
- 胡雅璐, 马瑞, 孙自永, 等, 2016. 河水和地下水相互作用带中硝酸盐浓度影响因素研究——以黑河中游临泽河段为例. *安全与环境工程*, 23(1): 40-46.
- 黄瑞华, 吴耀国, 李云峰, 等, 2006. 硝态氮在河床垂向渗滤系统中环境行为的模拟实验. *地球科学与环境学报*, 28(3): 92-96.
- 李金荣, 王莉, 陈停, 等, 2012. 溶解氧影响河流底泥中氮释放的实验研究. *中国农村水利水电*, (5): 32-34.
- 李勇, 张维维, 袁佳慧, 等, 2016. 潜流带水流特性及氮素运移转化研究进展. *河海大学学报(自然科学版)*, 44(1): 1-7.
- 马娟, 宋相蕊, 李璐, 2014. 碳源对反硝化过程  $\text{NO}_2^-$  积累及出水 pH 值的影响. *中国环境科学*, 34(10): 2556-2561.
- 滕彦国, 左锐, 王金生, 2007. 地表水—地下水的交错带及其生态功能. *地球与环境*, 35(1): 1-8.
- 王大纯, 张人权, 史毅红, 1995. 水文地质学基础. 北京: 地质出版社, 67.
- 王飞, 张蕊, 刘子剑, 等, 2012. 碳源对氮素在不同潜流带介质中的迁移转化规律研究. *价值工程*, (24): 18-20.
- 吴群河, 曾学云, 黄钥, 2005. 溶解氧对河流底泥中三氮释放的影响. *环境污染与防治*, 27(1): 21-24.
- 熊毅, 李庆达, 1978. 中国土壤. 北京: 科学出版社, 84.
- 杨杉, 吴胜军, 蔡延江, 等, 2016. 硝态氮异化还原机制及其主导因素研究进展. *生态学报*, 36(5): 1224-1232.
- 郑平, 徐向阳, 胡宝兰, 2004. 新型生物脱氮理论与技术. 北京: 科学出版社, 85.