

DOI:10.3876/j.issn.1000-1980.2022.01.007

太湖潜流带有机质含量对硝酸盐还原途径的影响

李 勇^{1,2,3},单雅洁²,李 娜²,钱佳宁²,冯家成²,徐 鸿²

(1. 河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室,江苏 南京 210098;
2. 河海大学环境学院,江苏 南京 210098; 3. 河海大学水资源高效利用与工程安全国家工程研究中心,江苏 南京 210098)

摘要: 通过太湖原状沉积物柱室内模拟试验,研究了有机质(腐殖酸)和硝态氮随下行水流进入潜流带对氮素转化和硝态氮还原途径的影响。结果表明,仅输入硝态氮时,潜流带中硝态氮出现持续累积现象,硝态氮还原速率为 0.087~0.186 μg/(cm³·d)(平均 0.162 μg/(cm³·d));而同时输入腐殖酸和硝态氮时,潜流带还原性环境逐渐增强,在 21 d 内 Eh 值降至-200 mV 以下,硝态氮还原速率为 0.092~0.251 μg/(cm³·d)(平均 0.220 μg/(cm³·d)),腐殖酸有效促进了硝酸盐的还原。反硝化作用是潜流带中硝酸盐还原的主要途径,特别是潜流带上部(0~22.5 cm),其贡献达到 90% 以上;而潜流带的深部(22.5~45.0 cm)硝酸盐还原量总体较小,反硝化作用贡献也仅占 39.5%。随着腐殖酸的消耗(6.92 mg/L 降为 3.32 mg/L),硝酸盐异化还原成铵过程对硝酸盐还原的贡献由 14.0% 降为 2.7%。综合来看,补充有机质有利于潜流带特别是浅层潜流带的硝酸盐还原,且以反硝化过程为主,对湖泊水体碳氮循环和去除具有重要作用。

关键词: 腐殖酸;反硝化;硝酸盐异化还原成铵;下行流;潜流带;太湖

中图分类号:X52 文献标志码:A 文章编号:1000-1980(2022)01-0044-08

Effects of organic matter content on nitrate reduction pathway in the hyporheic zone of Lake Taihu

LI Yong^{1,2,3}, SHAN Yajie², LI Na², QIAN Jianing², FENG Jiacheng², XU Hong²

(1. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes of Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China;

2. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China;

3. National Engineering Research Center of Water Resources Efficient Utilization and Engineering Safety, Nanjing 210098, China)

Abstract: Laboratory experiments using an undisturbed sediment core were conducted to explore the effect of organic matter (humic acid) on the nitrogen transformation and the nitrate reduction pathway in the hyporheic zone of Lake Taihu. Results show that, when only the nitrate was input along with the downwelling flow, nitrate reduction rates were 0.087–0.186 μg/(cm³·d) with an average of 0.162 μg/(cm³·d), and the nitrate apparently accumulated in the hyporheic zone. Both the humic acid and the nitrate input along with hyporheic flow gradually promoted a reduction environment in the hyporheic zone within 21 days with Eh of below -200 mV. Nitrate reduction was greatly enhanced under this condition with an average reduction rate of about 0.220 μg/(cm³·d) from 0.092 to 0.251 μg/(cm³·d). These indicated that added humic acid substantially promoted the nitrate reduction process. At a shallow depth of the hyporheic zone (0–22.5 cm), the contribution of denitrification to the nitrate reduction reached more than 90%, indicating that the denitrification was the main pathway of nitrate reduction. At the deep depth of the hyporheic zone (22.5–45.0 cm), due to the deficient nitrate source, the contribution of nitrate reduction to the whole hyporheic zone accounted for less than 10%, and the denitrification accounted for about 39.5%. Dissimilatory nitrate reduction to ammonium, as a secondary pathway of nitrate reduction, was obviously influenced by organic matter content, and its contribution to nitrate reduction decreased from 14.0% to 2.7% when organic matter concentrations decreased from 6.92 mg/L to 3.32 mg/L. Overall, supplementary organic matter was helpful for the nitrate reduction mainly by denitrification particularly at the shallow depth of hyporheic zone, playing a great role on the cycling and removing of carbon and nitrogen in a lake aquatic system.

Key words: humic acid; denitrification; dissimilatory nitrate reduction to ammonium; downwelling hyporheic flow; hyporheic zone; Lake Taihu

基金项目: 国家自然科学基金(51879081,51579074)
作者简介: 李勇(1974—),男,教授,博士,主要从事河湖水环境综合治理及土壤地下水污染防治研究。E-mail:liyonghh@163.com
引用本文: 李勇,单雅洁,李娜,等. 太湖潜流带有机质含量对硝酸盐还原途径的影响[J]. 河海大学学报(自然科学版),2022,50(1):44-51.
LI Yong, SHAN Yajie, LI Na, et al. Effects of organic matter content on nitrate reduction pathway in the hyporheic zone of Lake Taihu [J]. Journal of Hohai University(Natural Sciences), 2022, 50(1):44-51.

潜流带作为地表水和地下水之间物质和能量交换的活跃过渡区域,其物理、化学、生物条件的梯度分布和变化对氮素的迁移转化和界面释放产生了重要的影响^[1-2]。一般来说,下行流携带富含溶解氧和有机质的地表水进入潜流带并与浅层地下水交汇,而上行流则携带大量富含硝态氮、低溶解氧及低有机质的浅层地下水进入潜流带并与界面处地表水体交汇^[3-4]。研究显示,往往深层潜流带中氨氮含量较高,而富营养化的湖泊水体含有丰富的有机质和硝态氮等营养物质,一旦存在下行流的局部区域,丰富的有机质和硝态氮等容易随着水流进入潜流带,并随着潜流带深度的变化而产生不同的物理、化学、生物变化^[5-6]。

众多研究显示,潜流带作为长期较稳定的厌氧场所,对来自浅层地下水和地表水的硝态氮具有重要的还原作用,特别是在有机质含量相对丰富的浅层潜流带中,微生物活性相对较强,容易发生反硝化作用,使得大量硝态氮转化为气态氮的形式得以去除^[7]。一般来说,除了占据主导地位的反硝化过程外,当有机质含量较低时,厌氧氨氧化过程会占据一定的主导地位;当有机质的可用性较高时,硝酸盐异化还原成铵(DNRA)过程会成为硝态氮还原的重要途径。富营养化湖泊水体中的有机质大多来自自身大型水生植物和浮游动植物的分解产物以及通过河道输入的陆源物质等^[8-10],其中腐殖酸是有机质的重要组成部分。江俊武等^[11]对太湖水体的研究显示,类腐殖质对有色可溶性有机质(CDOM)的贡献率在 9.6%~18.8%之间,特别是太湖的北部和西部等区域,类腐殖质占 CDOM 的 14.6%~18.8%。腐殖酸有较好的还原性,某些硝酸盐还原菌会氧化腐殖酸,将其作为氧化还原过程的电子供体^[12]。

为进一步掌握湖泊潜流带下行流条件下有机质对其中硝酸盐还原的影响,以太湖西部湖区潜流带为研究对象,进行室内原状沉积物柱模拟试验,分别设定腐殖酸与硝酸盐浓度比值为 1:1 以及仅输入硝酸盐两种条件模拟潜流带下行水流携带营养物质,结合环境因子如 pH 值、Eh 值进行分析,探索腐殖酸对硝态氮还原途径及氮素在不同深度迁移转化过程的影响。

1 材料与方法

1.1 研究区域及沉积物样品的采集

太湖是我国第三大淡水湖,水面面积 2338 km²,平均水深 1.9 m,与 219 条河流和渠道相连。太湖西北部的海拔高于南部和东部,因此水流通常从西北流向东南^[13]。西部湖区枯水期氮素污染主要来源于农用化肥,丰水期以生活污水为主^[14]。采用手动垂直插入聚乙烯管的方式于太湖西部湖区采样点 W(119°56′17.30″E,31°10′00″N)采集两根原状沉积物柱,其中一根内径 15 cm,高 45 cm,用于室内模拟试验;另一根内径 6.5 cm,高 60 cm,用于理化性质分析,所有样品冷藏运往实验室并在 1 周内完成理化性质指标的测定。

1.2 试验装置和研究方案

试验装置以采集的原状沉积物柱为基础,竖直放置,顶端加置上覆水储存段(高 30 cm)和进水装置,底端加置底座和排水收集装置(图 1)。底端填充 5 cm 厚的均匀粒径石英砂并在与沉积物接触面铺设土工布,避免柱内沉积物在出水时受到冲刷扰动。试验装置顶端和底端分别设置进水口和出水口,采用双头蠕动泵控制进水,保持进水速率恒定及上覆水水位稳定不变;出水口接厌氧水箱,厌氧水箱设进、出气口及进、出水口,连续充入乙炔气体以保持柱中厌氧环境。在距沉积物顶端向下 10.0 cm、22.5 cm 和 45.0 cm 处设置 3 个取样孔,采用抽滤器采集沉积物中孔隙水样,并安装 pH 电极及 Eh 电极以测量柱内 pH 值及氧化还原电位。

试验开始前连续通入蒸馏水,待原状沉积物柱中物质浓度及环境条件稳定时,记录柱上电极读数并测定各个取水口的相应水样指标作为初始值。为保持原状沉积物柱中条件的一致性,采用同一根原状沉积物柱并设定两个阶段开展试验。阶段

I 渗透流速为 2.02 cm/d,相应的配制溶液①硝态氮及腐殖酸质量浓度分别为 4.98 mg/L 和 5.20 mg/L,持续时间为 80 d,观察其中不同深度氮素迁移转化特征;随后开展阶段 II 试验,先通入蒸馏水约 25 d 以消除上一

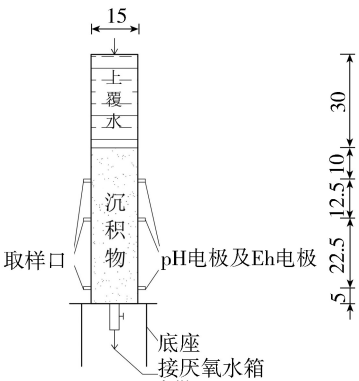


图 1 太湖浅层潜流带下行流模拟试验装置(单位:cm)

Fig. 1 Simulation experimental device of shallow hyporheic zone in Lake Taihu with downwelling hyporheic flow (units: cm)

阶段溶质输入对原状沉积物柱的影响,直到各深度各物理化学指标稳定后同样以 2.02 cm/d 的流速通入硝态氮质量浓度为 5.11 mg/L 的配置溶液②,持续时间为 57 d,观察无腐殖酸伴随输入情况下不同深度氮素的运移转化情况。为保证进水溶质浓度稳定,每 2~3 天更换模拟水。

在取样前用针筒将取样口的水样抽干,取样时打开取样口的止水夹,使用真空泵对其进行抽气,将其抽为负压后用止水夹夹住抽气管,静待约 2 h 后使用针筒抽出待测水样,每次抽取水样 5~10 mL 以测定氮素及腐殖酸浓度。为观察原状沉积物柱相对稳定后氮素的主要变化过程,首次取样时间在试验开始后第 10 天,随后每 3~5 天取样一次,每次记录各监测点位处的 pH 值和 Eh 值。

1.3 分析方法

沉积物粒径采用全自动激光粒度分析仪 LS13320 测定;pH 值、Eh 值分别采用 pH 电极和 Eh 电极测定;沉积物 TOC、总氮、硝态氮和氨氮分别采用 HJ 658—2013《土壤有机碳的测定 燃烧氧化 滴定法》、HJ 717—2014《土壤质量 全氮的测定 凯式法》、GB/T 32737—2016《土壤硝态氮的测定 紫外分光光度法》和 HJ 634—2012《土壤 氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮的测定 氯化钾溶液提取-分光光度法》测定。

将沉积物样品在 4000 r/min 条件下离心 30 min,取上清液过 0.45 μm 滤膜后测定孔隙水中无机氮的浓度。孔隙水及试验过程中所取水样的总氮、硝态氮、亚硝态氮和氨氮分别采用 HJ 636—2012《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》、HJ/T 346—2007《水质 硝酸盐氮的测定 紫外分光光度法(试行)》、GB/T 5750.5—2006《生活饮用水标准检验方法 无机非金属指标》中的重氮耦合分光光度法和 HJ 535—2009《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》测定;使用 UV₂₅₄ 快速表征腐殖酸中 DOC 的浓度,记为 DOC₂₅₄,该方法使用广泛并能有效代表 DOC 中有效碳的浓度^[15]。

根据监测深度将原状沉积物柱分为 3 层,分别是 0~10.0 cm、10.0~22.5 cm、22.5~45.0 cm,计算各层硝态氮的还原量、还原速率及氨氮生成量:

$$M_x = \sum_{i=1}^n \{ [(C_{i-1} + C_i - C'_{i-1} - C'_i)/2 + C'_{i-1} - C'_i] V_i \} \tag{1}$$

$$N_x = \sum_{i=1}^n \{ [(D'_{i-1} + D'_i - D_{i-1} - D_i)/2 - D'_{i-1} + D'_i] V_i \} \tag{2}$$

$$K_x = \frac{M_x}{nH_xS} \times 1000 \tag{3}$$

式中: M_x 为原状柱第 x 层硝态氮还原量,mg; C_i 为第 i 天 $x-1$ 层硝态氮质量浓度,mg/L; C'_i 为第 i 天 x 层硝态氮质量浓度,mg/L; N_x 为原状柱第 x 层氨氮生成量,mg; K_x 为原状柱第 x 层硝态氮还原速率,μg/(cm³·d); D_i 为第 i 天 $x-1$ 层氨氮质量浓度,mg/L; D'_i 为第 i 天 x 层氨氮质量浓度,mg/L; V_i 为第 i 天的出水量,L; n 为试验时间,d; H_x 为第 x 层土柱深度,cm; S 为模拟柱横截面面积,cm²;1000 为单位换算系数。

使用 Excel 2016 进行数据统计,Origin 2018 进行相关图表的绘制。

2 结果分析

2.1 沉积物基本理化性质

太湖西部湖区孔隙水中 TN 质量浓度随深度增加而上升,由上层 1.69 mg/L 逐渐上升到 40~60 cm 深度的 2.92 mg/L;氨氮是无机氮存在的主要形态,变化趋势与 TN 相似,随深度从 1.41 mg/L 增加到 2.17 mg/L;而硝态氮和亚硝态氮质量浓度相对较低,平均质量浓度分别为 0.284 mg/L 和 0.032 mg/L(图 2(a))。沉积物中,TOC 质量比随深度增加从 8.22 g/kg 升高至 14.34 g/kg,平均为 11.57 g/kg;TN 质量比随深度先升高后降低,均值为 2.23 g/kg;氨氮及硝态氮质量比相对较小,分层特征不明显,均值分别为 0.108 g/kg 和 0.027 g/kg(图 2(b))。

2.2 模拟试验中氮素垂向分布变化

a. 硝态氮。阶段 I 开始时各层硝态氮质量浓度均持续升高,第 21 天时各层硝态氮质量浓度达到最大值,随深度增加分别为 2.31 mg/L、1.29 mg/L 和 0.91 mg/L(图 3(a))。第 21—39 天原状沉积物柱内硝态氮质量浓度呈下降趋势,表层降至 1.46 mg/L,而中下层均降至 0.5 mg/L 左右。39 天后上层硝态氮质量浓度仍有降低趋势,但相对较缓,中下层略有升高。深度 10.0 cm 处硝态氮质量浓度一直高于其余两个监测点,

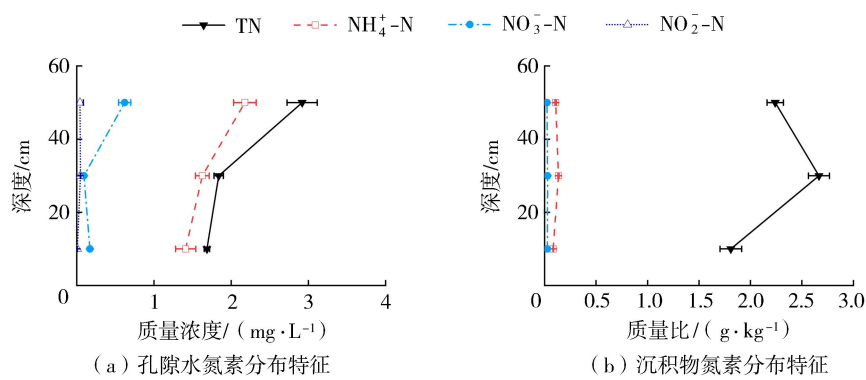


图 2 太湖西部沉积物及孔隙水中无机氮垂向分布

Fig. 2 Inorganic nitrogen vertical distribution in sediment and pore water of the western hyporheic zone of Lake Taihu

而中下层硝态氮质量浓度差异相对较小。阶段 I 结束时,上、中、下层硝态氮质量浓度分别为 1.37 mg/L、0.64 mg/L 和 0.60 mg/L。阶段 II 初期 3 个监测点硝态氮质量浓度均呈缓慢升高的趋势,第 138 天以后硝态氮累积速度加快,最终质量浓度随深度增加分别达到 2.46 mg/L、1.71 mg/L 和 1.42 mg/L。在阶段 II,硝态氮分层特征较阶段 I 更为明显,呈上层大于中层大于下层。总的来说,在原状沉积物柱运行过程中,各层硝态氮质量浓度变化特征相似,阶段 I 硝态氮质量浓度在前 21 天大幅度上升,后呈降低趋势,而阶段 II 硝态氮持续累积。

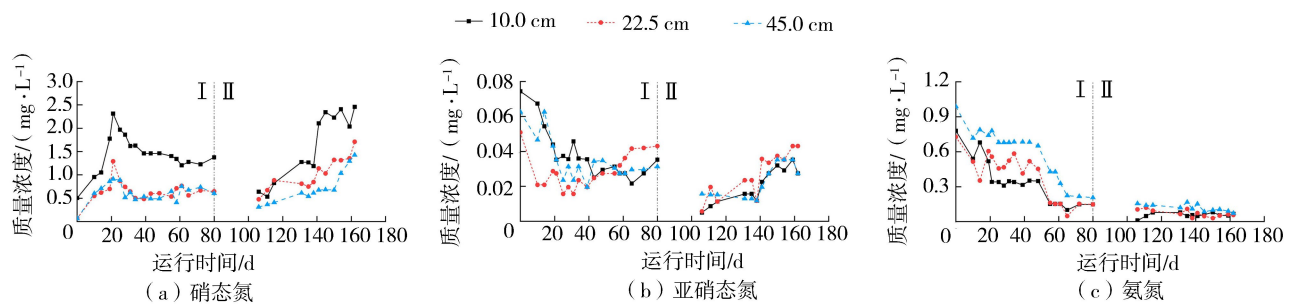


图 3 原状柱内不同深度孔隙水中硝态氮、亚硝态氮及氨氮质量浓度变化

Fig. 3 Mass concentration variations of nitrate nitrogen, nitrous nitrogen and ammonia nitrogen in pore water at different depths of undisturbed sediment column

b. 亚硝态氮。阶段 I 各层初始亚硝态氮质量浓度差异较大,随着深度增加分别为 0.074 mg/L、0.051 mg/L 和 0.062 mg/L(图 3(b))。初期各层亚硝态氮均经历了一个显著下降的过程,第 21 天时降至 0.03 mg/L 左右;21 天后各层质量浓度变化幅度相对较小。上层第 21—65 天亚硝态氮质量浓度仍呈降低趋势,但降低速度减缓,从 0.035 mg/L 降至 0.022 mg/L;第 65 天后出现了短暂的上升,最终质量浓度为 0.035 mg/L。而中层亚硝态氮第 25 天后出现了较为明显的累积,阶段 I 结束时质量浓度升高至 0.043 mg/L。下层 21 天后亚硝态氮质量浓度在 0.020 ~ 0.035 mg/L 波动变化,最终稳定于 0.031 mg/L。阶段 II 初期(第 106—135 天)上层及中层亚硝态氮质量浓度均略有升高,而下层呈降低趋势。第 138 天后,3 个深度处监测点的亚硝态氮质量浓度均呈现升高趋势,且上升速度略快于第 106—135 天。整体上看,阶段 I 前 21 天亚硝态氮质量浓度急剧降低,21 天后各有变化但变化幅度相对较小;阶段 II 亚硝态氮的变化趋势与硝态氮相似,均出现了较明显的累积。

c. 氨氮。阶段 I 各层氨氮初始质量浓度较高,在 0.73 ~ 0.99 mg/L 之间(图 3(c))。第 21—48 天上层氨氮质量浓度稳定在 0.32 mg/L 左右,中层在 0.41 ~ 0.58 mg/L 之间波动,下层稳定在 0.68 mg/L。第 48 天后各层氨氮质量浓度快速下降,中上层第 55 天后均保持在 0.15 mg/L 左右,而下层在 55 天后仍呈下降趋势,最终稳定在 0.20 mg/L。阶段 II 沉积物中各层氨氮质量浓度相对稳定,维持在 0.01 ~ 0.17 mg/L 之间。整体上,阶段 I 各层氨氮质量浓度呈降低趋势,深度 45.0 cm 处的氨氮质量浓度一直高于其余两个监测点,阶段 II 各层氨氮质量浓度均保持在 0.17 mg/L 以下。

2.3 模拟试验中 pH 值、Eh 值和 HA 变化

a. pH 值。原状沉积物柱上层 pH 值略高于中下层(图 4(a))。阶段 I 前期(第 0—21 天)各层 pH 值较为稳定,其变化幅度均小于 0.1。第 21—28 天各层 pH 值出现了一定程度的升高,中层上升趋势最为明显,增加了 0.20。第 28 天后上层 pH 值在第 48—55 天出现了大幅度上升,而中下层一直保持相对稳定的状态且 pH 值均在 7 左右。阶段 II 第 106—131 天各层 pH 值相对稳定,第 131 天后均出现下降趋势,下层变化幅度最大。在同时输入硝酸盐和腐殖酸的阶段 I ,pH 值呈升高趋势,在仅输入硝酸盐的阶段 II ,pH 值呈下降趋势。

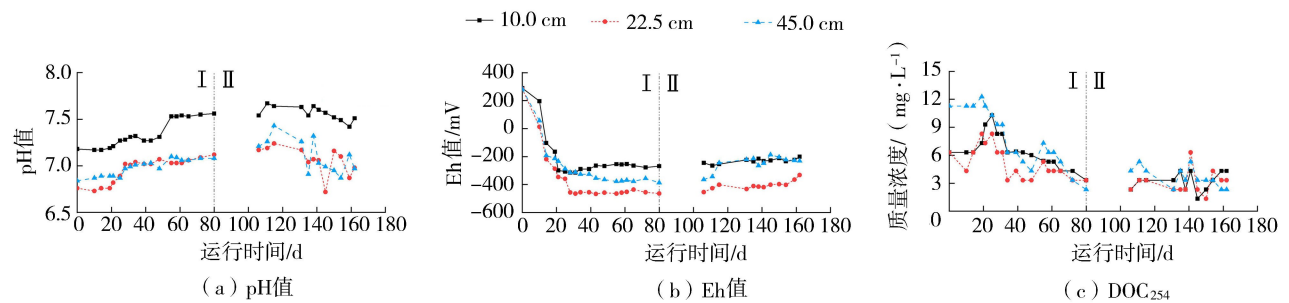


图 4 原状柱内不同深度孔隙水的 pH 值、Eh 值、DOC₂₅₄ 变化

Fig. 4 Variations of pH, Eh and DOC₂₅₄ in pore water at different depths of undisturbed sediment column

b. Eh 值。模拟柱中初始 Eh 值较高(283 ~ 290 mV),阶段 I 初期各深度 Eh 值急剧下降,在第 21 天时下降至约-300 mV(图 4(b))。第 21 天后 Eh 值趋于稳定,其中上层(10.0 cm 处)稳定于-300 mV 上下;中层(22.5 cm 处)Eh 值前期下降幅度最大,至第 28 天时达到-456 mV,随后趋势平稳;而下层(45.0 cm 处)Eh 值在第 21 天后仍有继续下降的趋势并最终达到-387 mV。阶段 II 中,3 个深度的监测点处 Eh 值变化幅度相对较小,其中深度 10 cm 和 22.5 cm 处基本保持了阶段 I 延续的 Eh 值并有较小幅度的上升,而深度 45.0 cm 处 Eh 值在第 106—115 天内有相对较大幅度的上升,在第 115 天后趋于稳定并接近深度 10.0 cm 处的 Eh 值。总体上,在同时输入硝酸盐和腐殖酸的阶段 I 试验中,Eh 值在前期 21 天内有大幅度下降,随后维持相对稳定,而在仅输入硝酸盐的阶段 II 中,Eh 值基本维持相对稳定且有微小上升的趋势。另外,各深度处 Eh 值趋势稳定后 22.5 cm 处表现出最大的还原性。

c. DOC₂₅₄。使用 DOC₂₅₄ 表示 HA 浓度。原状沉积物柱内下层初始 DOC₂₅₄ 质量浓度明显高于中上层(图 4(c))。随着腐殖酸的输入,阶段 I 前期(第 0—25 天)上层及中层 DOC₂₅₄ 质量浓度均有所上升,而下层变化相对较小,保持在 11.3 mg/L 左右。第 25 天后各层 DOC₂₅₄ 质量浓度均呈降低趋势,最终各层 DOC₂₅₄ 质量浓度在 2.33 ~ 3.32 mg/L 之间,在此期间,中层 DOC₂₅₄ 质量浓度与其他两层相比相对较低。阶段 II 初期中上层较为平稳,基本延续了阶段 I 末期的质量浓度,而下层呈降低趋势。第 131 天后 3 个监测点处 DOC₂₅₄ 质量浓度波动变化,随深度增加最终质量浓度分别为 4.32 mg/L、3.32 mg/L 和 2.33 mg/L。总体上,阶段 I 中上层 DOC₂₅₄ 质量浓度呈现出先升高后降低的趋势,而下层初始质量浓度较高,初期变化不大,第 21 天后呈降低趋势;阶段 II 各层 DOC₂₅₄ 质量浓度在 1.34 ~ 6.31 mg/L 波动,平均为 3.32 mg/L。

3 讨 论

腐殖酸的输入一方面为潜流带营造了适宜发生硝酸盐还原的环境,另一方面提高了硝酸盐还原速率。在腐殖酸输入初期,有机质的输入促进了潜流带中还原环境的形成^[16],原状沉积物柱内氧化还原电位快速降低。第 0—21 天内,柱内呈弱氧化环境且具有较高的初始氨氮质量浓度。在此期间,硝态氮持续累积,而氨氮质量浓度大幅度降低,可能发生了硝化作用与厌氧氨氧化。硝化作用多发生在有氧的沉积物表层,氨氮质量浓度较高时,硝化速率相对较快。陈国元^[17]在研究太湖竺山湾沉积物硝化作用时发现,随着 NH₃-N 质量浓度从 0.05 mg/L 增加到 0.85 mg/L,氨氧化速率从(4.58±0.62)mg/(L·d)升高至(28.16±2.27)mg/(L·d)。在相对较高的氨氮质量浓度下,沉积物也具有较高的厌氧氨氧化潜力。罗跃辉等^[18]在对太湖西部湖区沉积物厌氧氨氧化潜在速率的研究中发现,厌氧氨氧化速率和孔隙水氨氮质量浓度表现出相似的季节变化特征,随着氨氮质量浓度从 1.02 mg/L(春季)升高至 3.16 mg/L(秋季),厌氧氨氧化速率从 6.57 μmol/(kg·h)升高

至 10.11 μmol/(kg·h)。另外,原状沉积物柱中还伴有硝酸盐还原过程,见表 1。第 21 天以后柱内呈还原环境,Eh 值在-200 mV 以下适宜硝酸盐还原反应的发生^[19-20]。

在形成还原环境后,伴随着腐殖酸的输入,各深度处硝态氮质量浓度持续降低,第 39 天后趋于稳定,第 21—80 天原状柱中平均硝态氮还原速率为0.230 μg/(cm³·d)。在仅输入硝酸盐的情况下,硝态氮及亚硝态氮均出现累积现象。阶段Ⅱ前期(第 106—138 天)由于柱中仍有阶段Ⅰ残存的腐殖酸作为硝酸盐还原的电子供体,硝酸盐累积速度较缓,平均硝酸盐还原速率相对较高,为 0.172 μg/(cm³·d)。而第 138 天后柱中硝态氮增长速度相对较快,柱中平均硝态氮还原速率降至 0.155 μg/(cm³·d),表明停止输入腐殖酸后,电子供体的减少降低了硝态氮还原速率。康丽娟等^[21]在太湖环湖河流的研究表明,对于富氮水体(硝态氮质量浓度大于 1.41 mg/L)而言,水体中 DOC 的质量浓度与沉积物反硝化潜力存在较为紧密的相关关系,DOC 是反硝化潜力的主要限制因素。杨丽标等^[22]在对黄河沉积物反硝化速率的研究中发现,在不另外加氮源的情况下,添加碳源使上覆水有机碳质量浓度为 2.4 mg/L 时,反硝化速率比原水提高了 64.3%,表明有机碳的输入对硝酸盐还原有明显的促进作用。

表 1 各阶段中硝酸盐还原量和还原速率及不同还原途径贡献的估算

Table 1 Estimated nitrate reduction quantity, reduction rate and contribution by different reduction pathways during each stage

时段	总硝酸盐还原		反硝化作用		DNRA		$\rho(\text{DOC}_{254})/\rho(\text{NO}_3^-{\text{-}}\text{N})$
	还原量/ mg	还原速率/ ($\mu\text{g}\cdot(\text{cm}^3\cdot\text{d})^{-1}$)	还原量/ mg	还原速率/ ($\mu\text{g}\cdot(\text{cm}^3\cdot\text{d})^{-1}$)	还原量/ mg	还原速率/ ($\mu\text{g}\cdot(\text{cm}^3\cdot\text{d})^{-1}$)	
阶段Ⅰ(第 0—21 天)	32.21	0.192					9.68
阶段Ⅰ(第 21—48 天)	51.26	0.238	44.08	0.205	7.18	0.033	6.95
阶段Ⅰ(第 48—80 天)	56.99	0.223	54.41	0.213	2.58	0.010	5.40
阶段Ⅱ(第 106—138 天)	43.84	0.172	42.62	0.168	1.22	0.004	4.53
阶段Ⅱ(第 138—162 天)	29.62	0.155	28.83	0.151	0.79	0.004	2.23

随着下行水流的渗入,硝态氮的还原量逐层递减,上层是硝酸盐还原的主要场所。对于阶段Ⅰ而言,上层硝态氮还原量约占原状沉积物柱总还原量的 83.1%,中层占 15.9%,硝酸盐还原主要发生在中上层。随着深度的增加,各深度硝态氮质量浓度降低,深度 22.5 cm 处的平均质量浓度较低,为 0.69 mg/L,未给下层提供充足的硝酸盐,因此下层虽然氧化还原电位较低,且有充足的 DOC 作为电子供体,但对硝酸盐还原贡献相对较小,其硝态氮还原量约为总还原量的 1%。

相比阶段Ⅰ,阶段Ⅱ下层硝态氮还原量占还原总量的比例增加,为 5.4%,这可能是因为硝酸盐还原速率减小,导致 22.5 cm 处硝态氮质量浓度略高,给下层硝酸盐还原提供了反应底物,但潜流带中上层还原的硝酸盐仍占还原总量的 94.6%。Shelley 等^[23]在研究英国 Rother 河的一条支流时发现,在沉积物 60 cm 深度以下,硝酸盐还原活性较低,硝态氮的还原速率小于 1 μmol/h,而在较浅沉积物(0~40 cm)中,硝酸盐还原活性明显增强且波动较大,硝态氮的还原速率在 0~17 μmol/h 之间,总体上硝酸盐还原总量以及反硝化作用强度随着深度增加而显著减少。Lansdown 等^[24]对英国 Leith 河流的潜流带(5~86 cm)进行研究,结果显示,最大的反硝化活性为 5.9 nmol/(g·h)(以氮计),出现在深度 5~10 cm,且随深度增加明显减弱,也表明潜流带表层具有较高的硝酸盐还原潜力。

反硝化是潜流带硝酸盐还原的主要途径。在腐殖酸和硝酸盐同时输入的情况下,原状沉积物柱内形成稳定的还原环境,特别是在第 21 天后,反硝化作用对硝酸盐还原的贡献率约为 90.0%;在仅输入硝酸盐的情况下,反硝化作用对硝酸盐还原的贡献率为 97.3%。Meghdadi 等^[25]使用同位素分馏分析法估算早季 Ghezel Ozan River 潜流带反硝化的贡献率为 73.8%,也表明潜流带中反硝化作用对硝酸盐还原具有较高的贡献。有机质质量浓度较高时,原状沉积物柱内可能发生了 DNRA 作用,随着有机质质量浓度的降低,DNRA 作用减弱。21~48 d 柱中 DOC₂₅₄ 平均质量浓度为 6.92 mg/L(图 4(c)),DOC₂₅₄ 与硝态氮平均质量浓度的比值为 6.95,DNRA 作用占总硝酸盐还原的 14.0%。由于反硝化作用大量消耗碳源,48 d 后 DOC₂₅₄ 质量浓度进一步减少,48~80 d 平均质量浓度为 4.79 mg/L,DOC₂₅₄ 与硝态氮平均质量浓度的比值为 5.40(表 1),DNRA 作用对硝酸盐还原的贡献率降至 4.5%。而阶段Ⅱ停止输入腐殖酸,DOC₂₅₄ 平均质量浓度为 3.32 mg/L,DOC₂₅₄ 与硝态氮平均质量浓度的比值为 2.98,DNRA 对硝酸盐还原的贡献率进一步降低,为 2.7%。溶解性

有机质的浓度是 DNRA 的重要影响因素, Li 等^[26]对中国南部岷江河口的研究表明, DOC 是 DNRA 的最佳预测因子, 可以解释 63% 的 DNRA 方差。Salk 等^[27]在对 Shaws 海湾沉积物硝酸盐还原途径的研究中发现高 C/N 摩尔比的环境更适合 DNRA 的发生。因此, 在 C/N 摩尔比相对较低的阶段 I 后期(DOC₂₅₄ 质量浓度减少) 和阶段 II (无外源有机质输入且硝酸盐不断累积), DNRA 受到了一定的抑制。

4 结 论

- a. 表层沉积物中丰富的有机质为硝酸盐还原过程提供了充足的电子供体。硝态氮伴随腐殖酸随下行水流进入潜流带及其对照试验表明, 有机质对硝酸盐还原具有重要的促进作用, 在有机质不充分的条件下(即无腐殖酸伴随输入) 硝酸盐还原速率降低了 26.4%, 且出现了硝酸盐累积现象。
- b. 湖泊表层沉积物是氮素还原的重要场所, 是湖泊水体环境中氮素循环的重要过程。室内原状沉积物柱模拟试验发现, 在有机质和硝态氮源充足的条件下, 浅层沉积物(0 ~ 22.5 cm) 对硝酸盐还原的贡献达 99.0%, 而深层沉积物(22.5 ~ 45.0 cm) 对其贡献相对较小。即使是有机质含量相对较低的条件下, 浅层沉积物(0 ~ 22.5 cm) 硝酸盐还原仍占还原总量的约 94.6%。
- c. 硝酸盐还原途径随着有机质和氮素含量及氧化还原环境而变化。室内原状沉积物柱模拟试验研究发现, 在有机质和硝态氮源相对丰富的条件下, 反硝化作用是沉积物中硝酸盐还原的主要途径, 约占总还原的 90%, 而 DNRA 作用对硝酸盐还原的贡献相对较小(5.4% ~ 14.0%), 且随腐殖酸浓度的降低而减少(平均为 2.7%)。

参考文献:

[1] 苏小四, 师亚坤, 董维红, 等. 潜流带生物地球化学特征研究进展[J]. 地球科学与环境学报, 2019, 41(3): 337-351. (SU Xiaosi, SHI Yakun, DONG Weihong, et al. Review on biogeochemical characteristics of hyporheic zone[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2019, 41(3): 337-351. (in Chinese))

[2] 李勇, 张维维, 袁佳慧, 等. 潜流带水流特性及氮素运移转化研究进展[J]. 河海大学学报(自然科学版), 2016, 44(1): 1-7. (LI Yong, ZHANG Weiwei, YUAN Jiahui, et al. Research advances in flow patterns and nitrogen transformation in hyporheic zones[J]. Journal of Hohai University(Natural Sciences), 2016, 44(1): 1-7. (in Chinese))

[3] BURROWS R, RUTLIDGE H, BOND N, et al. High rates of organic carbon processing in the hyporheic zone of intermittent streams[J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 2298-2314.

[4] WANG Weize, SONG Jinxi, ZHANG Guotao, et al. The influence of hyporheic upwelling fluxes on inorganic nitrogen concentrations in the pore water of the Weihe River[J]. Ecological Engineering, 2018, 112: 105-115.

[5] LI Yong, WANG Yingying, XU Chun. Level and distribution of nutrients in the hyporheic zone of Lake Taihu (China) and potential drivers[J]. Water Environment Research, 2019, 91(9): 926-939.

[6] ZHAO Shan, ZHANG Baoju, SUN Xiaohui, et al. Hot spots and hot moments of nitrogen removal from hyporheic and riparian zones; a review[J]. Science of the Total Environment, 2021, 762: 144168.

[7] HARVEY J, BOEHLKE J, VOYTEK M, et al. Hyporheic zone denitrification; controls on effective reaction depth and contribution to whole-stream mass balance[J]. Water Resources Research, 2013, 49(10): 6298-6316.

[8] 邹民虎, 连斌, 王晓昌, 等. 宜兴三汊沉积物氮形态分布及其影响因素[J]. 水资源保护, 2019, 35(2): 54-59. (ZOU Minhu, LIAN Bin, WANG Xiaochang, et al. Nitrogen forms in sediments and their influence factors of Sanjiu Lakes in Yixing City[J]. Water Resources Protection, 2019, 35(2): 54-59. (in Chinese))

[9] 毛新伟, 仵芸颖, 徐枫. 太湖底泥主要营养物质污染特征分析[J]. 水资源保护, 2020, 36(4): 100-104. (MAO Xinwei, WU Huiying, XU Feng. Analysis of pollution characteristics of main nutrients in Taihu Lake sediment[J]. Water Resources Protection, 2020, 36(4): 100-104. (in Chinese))

[10] 张松贺, 张丽莎, 韩冰, 等. 轮叶黑藻腐解过程营养物质释放及微生物胞外酶活性变化规律[J]. 河海大学学报(自然科学版), 2019, 47(2): 95-101. (ZHANG Songhe, ZHANG Lisha, HAN Bing, et al. Changes of nutrients and enzyme activity during the decomposition process of Hydrilla verticillatum[J]. Journal of Hohai University(Natural Sciences), 2019, 47(2): 95-101. (in Chinese))

[11] 江俊武, 李帅东, 沈胤胤, 等. 夏季太湖 CDOM 光学特性空间差异及其来源解析[J]. 环境科学研究, 2017, 30(7): 1020-1030. (JIANG Junwu, LI Shuaidong, SHEN Yinyin, et al. Spatial differences of optical properties of CDOM and their source

apportionment in Taihu Lake in summer[J]. *Research of Environmental Sciences*,2017,30(7):1020-1030. (in Chinese)

[12] VAN T J, WRIGHTON K, THRASH J, et al. Humic acid-oxidizing, nitrate-reducing bacteria in agricultural soils[J]. *MBIO*, 2011,2(4):e00044-11.

[13] LIU Sien, YE Qinghua, WU Shiqiang, et al. Wind effects on the water age in a large shallow lake[J]. *Water*,2020,12(5):1246.

[14] 吴庆乐,阮晓红,吴朝明,等. 太湖西部河湖氮污染物来源及转化途径分析[J]. *环境科学学报*,2015,35(12):3883-3889. (WU Qingle, RUAN Xiaohong, WU Chaoming, et al. Analyses of sources and transformation of nitrogen as a contaminant in the river and lake water in the western region of the Taihu Lake Basin[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*,2015,35(12):3883-3889. (in Chinese))

[15] DADI T, VÖLKNER C, KOSCHORRECK M. A sediment core incubation method to measure the flux of dissolved organic carbon between sediment and water[J]. *Journal of Soils and Sediments*,2015,15(12):2350-2358.

[16] STELZER R, SCOTT J, BARTSCH L, et al. Particulate organic matter quality influences nitrate retention and denitrification in stream sediments: evidence from a carbon burial experiment[J]. *Biogeochemistry*,2014,119(1):387-402.

[17] 陈国元. $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度对太湖竺山湾水体及沉积物中硝化作用的影响[J]. *水生态学杂志*,2012,33(2):55-60. (CHEN Guoyuan. Effects of different $\text{NH}_3\text{-N}$ concentrations on the nitrification process in waters and sediment from Zhushan Bay, Taihu Lake[J]. *Journal of Hydroecology*,2012,33(2):55-60. (in Chinese))

[18] 罗跃辉,阮晓红,李荣富,等. 太湖西部湖区沉积物厌氧氨氧化潜在速率及其脱氮贡献研究[J]. *环境科学学报*,2017,37(11):4187-4194. (LUO Yuehui, RUAN Xiaohong, LI Rongfu, et al. The study of potential anammox rate and its contribution to the nitrogen loss in the sediments of west Taihu Lake[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 37(11):4187-4194. (in Chinese))

[19] HU Yaohao, HONG Yiguo, YE Jiaqi, et al. Shift of DNRA bacterial community composition in sediment cores of the pearl river estuary and the impact of environmental factors[J]. *Ecotoxicology*,2021,30(8):1689-1703.

[20] KUMAR A, RIYAZUDDIN P. Seasonal variation of redox species and redox potentials in shallow groundwater: a comparison of measured and calculated redox potentials[J]. *Journal of Hydrology*,2012,444:187-198.

[21] 康丽娟,许海,朱广伟,等. 太湖主要环湖河道沉积物反硝化潜力及其控制因子[J]. *环境科学学报*,2021,41(4):1393-1400. (KANG Lijuan, XU Hai, ZHU Guangwei, et al. Sediment denitrification potential and its influencing factors in the main rivers of Lake Taihu[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*,2021,41(4):1393-1400. (in Chinese))

[22] 杨丽标,雷坤,孟伟,等. 上覆水中碳氮浓度对黄河沉积物反硝化速率的影响[J]. *海洋环境科学*,2016,35(6):868-875. (YANG Libiao, LEI Kun, MENG Wei, et al. Lmpact of C and N concentrations on sediments denitrification rate of the Yellow River[J]. *Marine Environmental Science*,2016,35(6):868-875. (in Chinese))

[23] SHELLEY F, KLAAR M, KRAUSE S, et al. Enhanced hyporheic exchange flow around woody debris does not increase nitrate reduction in a sandy streambed[J]. *Biogeochemistry*,2017,136(3):353-372.

[24] LANSDOWN K, TRIMMER M, HEPPELL C, et al. Characterization of the key pathways of dissimilatory nitrate reduction and their response to complex organic substrates in hyporheic sediments[J]. *Limnology and Oceanography*,2012,57(2):387-400.

[25] MEGHDADI A, JAVAR N. Evaluation of nitrate sources and the percent contribution of bacterial denitrification in hyporheic zone using isotope fractionation technique and multi-linear regression analysis[J]. *Journal of Environmental Management*,2018,222:54-65.

[26] LI Xiaofei, QIAN Wei, HOU Lijun, et al. Soil organic carbon controls dissimilatory nitrate reduction to ammonium along a freshwater-oligohaline gradient of Min River Estuary, southeast China[J]. *Marine Pollution Bulletin*,2020,160:111696.

[27] SALK K, ERLER D, EYRE B, et al. Unexpectedly high degree of anammox and dnra in seagrass sediments: description and application of a revised isotope pairing technique[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*,2017,211:64-78.

(收稿日期:2021-09-21 编辑:胡新宇)