

洞庭湖湿地潜流带地下水中氮磷迁移转化过程及驱动机制分析

陆帅帅¹,周念清¹,蔡奕¹,郭梦申¹,赵文刚²,王在艾²

(1. 同济大学土木工程学院,上海 200092; 2. 湖南省水利水电科学研究院,湖南长沙 410007)

摘要:为了揭示洞庭湖湿地潜流带地下水中氮磷的迁移转化过程,以洞庭湖湘江入湖口附近湿地为研究区,定期采集地表水和地下水水样进行水化学参数测试,采用熵权指数法进行水质评价,运用相关性分析、结构方程模型等方法研究理化参数对氮磷迁移转化的驱动机制。结果表明:58.8%的地下水水样为IV类或V类水, TN、NH₄⁺和TP是主要的超标因子,氮的迁移转化主要受矿化作用、反硝化作用和硝酸盐异化还原成铵等反应控制,磷的迁移富集与Fe/Mn氧化物或氢氧化物的还原性溶解密切相关;地下水中氮磷组分含量在丰水期和枯水期表现出明显差异,受潜流交换作用影响,除NH₄⁺、溶解有机氮和TN外,地下水中NO₂⁻、NO₃⁻、TP和溶解态活性磷含量随着河岸距离增加而减小;温度、氧化还原电位、溶解氧、总溶解固体和电导率均会影响微生物活性,是地下水中氮磷迁移转化的关键驱动因子。

关键词:潜流带;地下水;氮磷迁移转化;熵权指数法;结构方程模型;洞庭湖湿地

中图分类号:X523

文献标志码:A

文章编号:1004-6933(2024)05-0122-09

Analysis of nitrogen and phosphorus migration and transformation and driving mechanism in hyporheic zone groundwater of Dongting Lake wetland//LU Shuishuai¹, ZHOU Nianqing¹, CAI Yi¹, GUO Mengshen¹, ZHAO Wengang², WANG Zai'ai²(1. College of Civil Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Hunan Institute of Water Resources and Hydropower Research, Changsha 410007, China)

Abstract: In order to reveal the migration and transformation process of nitrogen and phosphorus in groundwater in the hyporheic zone of wetland, the wetland near the entrance of the Xiang River to Dongting Lake was taken as the study area, and surface water and groundwater samples were collected and hydrochemical parameters were measured periodically. The entropy weight index method was used for water quality evaluation, and correlation analysis and structural equation modeling were applied to study the driving mechanism of physicochemical parameters on nitrogen and phosphorus migration and transformation. The results show that 58.8% of the groundwater samples are class IV or V, and total nitrogen (TN), NH₄⁺ and total phosphorus (TP) are the main over-standard factors. The migration and transformation of nitrogen are mainly controlled by mineralization, denitrification, and dissimilatory nitrate reduction to ammonium, and the migration and enrichment of phosphorus are closely related to the reducing dissolution of Fe/Mn oxides or hydroxides. The contents of nitrogen and phosphorus components in the groundwater show obvious differences between the wet and the dry seasons. Under the influence of the hyporheic exchange, except for NH₄⁺, dissolved organic nitrogen and TN, the contents of NO₂⁻, NO₃⁻, TP and soluble reactive phosphorus in the groundwater decrease with increasing distance from the riverbank. Temperature, redox potential, dissolved oxygen, total dissolved solids, and electrical conductivity can affect microbial activity and are key driving factors for nitrogen and phosphorus migration and transformation in groundwater.

Key words: hyporheic zone; groundwater; nitrogen and phosphorus migration and transformation; entropy weight index method; structural equation model; Dongting Lake wetland

湿地潜流带作为地表水和地下水之间的交错带,是物质交换、能量流动和信息互馈的重要场

所^[1-3]。氮(N)和磷(P)组分是湿地生态系统中的主要营养物质,对生物生长和生态水文过程有重要

基金项目:国家自然科学基金项目(42077176, 42272291)

作者简介:陆帅帅(1995—),男,博士研究生,主要从事湿地生物地球化学研究。E-mail:lushuishuai@tongji.edu.cn

通信作者:周念清(1964—),男,教授,博士,主要从事湿地水环境与水生态研究。E-mail:nq.zhou@tongji.edu.cn

影响。然而,随着社会经济的发展和人类活动加剧导致 N、P 过量输入,对水体造成了污染并可能危害人体健康^[46]。湿地潜流带周期性的地表水和地下水相互作用,促使 N、P 不断发生转化,一系列物理、化学和生物作用对削减水体 N、P 负荷和防止湖泊富营养化起到重要作用。湿地潜流带地下水中 N、P 循环过程主要受潜流交换、物理化学参数及人类活动的影响。潜流交换改变地下水的水动力条件和各种物理化学参数,影响着 N、P 的迁移和转化^[7-9]。地下水的物理化学参数包括溶解氧(DO)、氧化还原电位(Eh)、温度(T)和酸碱度(pH)等,影响微生物活动和 N、P 的赋存形态。地下水中 N、P 的氧化还原反应与 DO 和 Eh 密切相关^[10-11]。在 DO 和 Eh 较低条件下以还原环境为主导,N 主要通过反硝化作用和硝酸盐异化还原成铵等厌氧反应转化;相反,在 DO 和 Eh 较高的条件下,地下水中主要发生硝化作用^[12]。温度对微生物活动和酶催化反应速率有显著影响,温度升高通常会加速微生物代谢,进而促进地下水中 N、P 的生物地球化学循环^[13]。除了上述自然环境因素外,人类活动如农业施肥、废水排放等对湿地潜流带地下水中 N、P 循环也会产生显著影响,增加 N、P 负荷,造成水体富营养化和地下水污染^[14-15]。

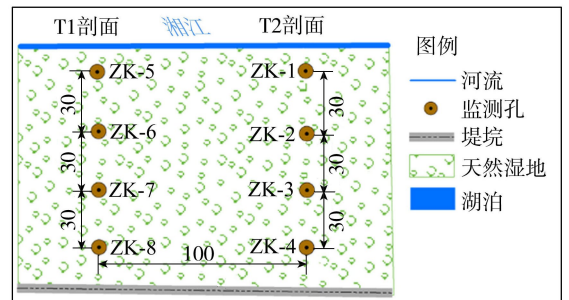
随着洞庭湖周边城市的扩张、人口增长及工农业生产的发展,农药、化肥施用以及工业和生活污水排放等对地表水和地下水造成持续污染,导致湖泊水体富营养化和地下水水质逐渐恶化^[16]。此外,三峡工程对江湖关系的改变使入湖水量减少、湖水流速减缓和滞留时间延长,导致水体中 N、P 污染物累积^[17]。符哲等^[18]的研究表明洞庭湖综合营养状态指数总体呈上升趋势。同时,湖区浅层地下水中的 NH_4^+ 、Fe 和 Mn 含量已超过地下水Ⅲ类水质标准^[19]。目前关于洞庭湖湿地 N、P 污染的研究成果较多,但有关湿地潜流带地下水中 N、P 的迁移转化及影响因素的研究尚不多见。

本文以洞庭湖湿地为研究区,通过长期监测和取样分析,探究湿地潜流带地下水中 N、P 的赋存特征、时空变化规律,运用熵权指数法评价地表水和地下水的水质状况,采用相关性分析和结构方程模型等方法研究地下水中 N、P 迁移转化的驱动因素及作用机制,以期对湖泊富营养化防治和水资源保护提供参考。

1 研究区概况

洞庭湖总面积约 2625 km²,由东、南、西洞庭湖、大通湖和密集的河道水网组成。洞庭湖通过松滋口、太平口和藕池口直接与长江相互连通,并接受

湘、资、沅、澧四大水系及其他中小河流补给,经由湖泊调蓄后在城陵矶注入长江(图 1(a))。洞庭湖区为亚热带季风气候,年平均气温 15~18℃,年平均降水量为 1 100~1 400 mm。选取南洞庭湖湘江入湖口湿地作为研究区,该区域是湘江汇入洞庭湖的关键区域,具有潜流带地表水与地下水相互作用的典型特征,取样点布置如图 1(b)所示。研究区靠近洞庭湖堤垸,堤垸外分布着大面积农田,主要种植水稻、油菜、莲藕等作物,研究区内植被覆盖度较高,以苔草和芦苇为主要植被类型。研究区浅层地下水赋存于全新统孔隙含水岩组,厚度通常小于 10 m。根据钻探取样及土工试验测试分析结果,地层为第四纪松散沉积物,含水层主要由粉质黏土、细砂和粉砂组成,自地表往下沉积物的粒径逐渐增大。



(b) 取样点布置(单位: m)

图 1 研究区位置和取样点布置

Fig. 1 Study area location and sampling points layout

2 材料与方法

2.1 样品采集与测定

综合考虑地形、水文条件和植被覆盖的代表性,在湘江岸边垂直河岸布置了 2 条监测剖面 T1 和 T2,剖面间距约 100 m,并于 2021 年 10 月进行了现场钻探工作。两个剖面位于湿地潜流交换频繁发生的典型区域,能够有效捕捉 N 和 P 迁移转化的关键过程。每个剖面布置 4 个监测孔,分别为 ZK-1~ZK-4 和 ZK-5~ZK-8,监测孔间距约为 30 m,深度 8.5~10.1 m 不等。2022 年 9 月至 2023 年 8 月进行了为期 1 个水文年的连续监测,每月采集地下水水

样和湘江地表水水样,共获取了85个地下水水样和12个地表水水样。由于试验场地附近存在采砂活动,2023年3月监测孔ZK-1和ZK-8遭到破坏,3—8月未能在ZK-1和ZK-8中采集到水样。

现场取样时地下水埋深(Gd)用电测水位计测定,地表水和地下水电导率(EC)、总矿化度(TDS)、 T 、 Eh 、 pH 、 DO 质量浓度利用便携式水质检测仪(型号为HQ40D,HACH,美国)进行测定。水样的采集工作利用哈希 American Sigma 950 取样器完成,并及时送实验室进行水质参数分析。利用燃烧氧化-滴定法测定溶解有机碳(DOC)质量浓度,通过连续流动-盐酸萘乙二胺分光光度法测定总氮(TN)质量浓度,利用镉还原-萘乙二胺法测定 NO_3^- 质量浓度,采用萘乙二胺法测定 NO_2^- 质量浓度,用纳氏试剂显色法测定 NH_4^+ 质量浓度,溶解有机氮(DON)通过TN、 NO_3^- 、 NO_2^- 和 NH_4^+ 的质量浓度进行计算,用连续流动-钼酸铵分光光度法测定总磷(TP)和溶解态活性磷(SRP)质量浓度,通过邻菲罗啉分光光度法测定Fe质量浓度,用高碘酸钾分光光度法测定Mn质量浓度。

2.2 研究方法 with 数据处理

2.2.1 熵权指数法

选取TN、TP、 NO_3^- 、 NO_2^- 和 NH_4^+ 作为水质评价指标,依据GB/T 14848—2017《地下水质量标准》和GB 3838—2002《地表水环境质量标准》进行评价,其中,TN和TP参考GB 3838—2002《地表水环境质量标准》中TN和TP的标准限值进行评价^[20-22]。熵权指数法是一种基于信息熵理论的水质评价方法,通过计算各水质参数的熵值来确定其在水质评估中的权重,客观地反映各项水质参数对总体水质的贡献程度。熵权指数值 I_{EWQ} 的计算步骤如下:

步骤1 计算分指数:

$$P_{ij} = \frac{x_{ij}}{S_i} \times 100 \quad (1)$$

式中: P_{ij} 为第 j 个水样第 i 项指标的分指数; x_{ij} 为第 j 个水样第 i 项指标的实测值; S_i 为第 i 项指标的Ⅲ类水质标准限值。

步骤2 确定权重 w_i 。首先将数据进行标准化处理,得到 y_{ij} ,然后计算各项水质指标的熵值,进行归一化处理后得到各水质指标的权重,计算公式为

$$w_i = (1 - e_i) / \sum_{i=1}^n (1 - e_i) \quad (2)$$

其中

$$e_i = - \sum_{j=1}^m \left(\frac{Q_{ij} \ln Q_{ij}}{\ln m} \right)$$

$$Q_{ij} = (1 + y_{ij}) / \sum_{j=1}^m (1 + y_{ij})$$

式中: w_i 为第 i 项指标的权重; e_i 为第 i 项指标的熵值; Q_{ij} 为第 j 个水样第 i 项指标的归一化结果; n 、 m 分别为指标数和样本数量。

步骤3 计算 I_{EWQ} 并确定水质类别。根据式(3)计算第 j 个水样的 I_{EWQj} 。依据 I_{EWQ} 值可以将水质划分成5个类别:Ⅰ类为优良(≤ 25)、Ⅱ类为良好($>25 \sim 50$)、Ⅲ类为较好($>50 \sim 100$)、Ⅳ类为较差($>100 \sim 150$)和Ⅴ类为极差(>150)^[23-24]。

$$I_{EWQj} = \sum_{i=1}^n (w_i P_{ij}) \quad (3)$$

2.2.2 结构方程模型

结构方程模型是分析环境系统中各变量之间相互关系的有效工具,通过构建变量之间的路径图,展示系统中多变量之间的因果关系和相互作用^[25]。结构方程模型能够在样本量较少的情况下揭示结构性规律,不要求样本数据必须服从正态分布,适用于进行探索性或解释性的理论研究^[26]。本文构建的结构方程模型涉及地下水的理化参数(EC 、 TDS 、 T 、 Eh 、 pH 、 DO)和碳氮磷含量(DOC 、 TN 、 DON 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 TP 、 SRP)等潜在变量,由测量模型和结构模型两部分组成。模型的效果评估采用决定系数(R^2)、构面交叉验证的重叠性(Q^2)和拟合优度值确定。通常, R^2 越大,模型的解释性越好; $Q^2 > 0$ 表示模型具有预测相关性;拟合优度值小于0.1则表示解释能力较弱,拟合优度值为0.25左右表示解释能力中等,拟合优度值为0.36左右表示解释能力较强^[27]。

2.2.3 数据处理

地表水水位数据来自全国水雨情网湘阴站每日监测数据(http://xxfb.mwr.cn/sq_dtcx.html),由于T1和T2剖面之间的河床坡降很小,假定两个剖面的地表水水位相同。降水数据来自美国国家气候数据中心岳阳站日降水量数据(<ftp://ftp.ncdc.noaa.gov/pub/data/noaa/isd-lite/>)。利用SPSS27.0软件进行描述性统计和相关性分析,并借助Origin2021进行图件处理。结构方程模型的建立通过SmartPLS软件完成,并依据标准化路径系数分析理化参数对N、P组分含量的影响程度。

3 结果与分析

3.1 地表水和地下水水位变化特征

研究区的湘江地表水水位和地下水水位受降雨的影响呈现出明显的协同变化,这表明地表水与地下水之间存在着显著的相互作用。图2为研究区地表水和地下水水位年内变化特征。由图2可见,2022年9月至2023年3月为枯水期,由于极端干旱气候的影响,降水量显著减少,导致湘江地表水水位

和地下水水位均呈下降趋势。在此期间,地下水水位高于湘江地表水水位,表现为地下水补给地表水。2023年4月至8月为丰水期,降水量明显增加,地表水水位和地下水水位均显著上升。特别是在2023年5月之后,地表水水位高于T1剖面的地下水水位,显示出地表水补给地下水的特征。相比之下,在T2剖面,地下水水位仍高于地表水水位,表明在这一区域,地下水继续补给地表水,这与地形高程有关。

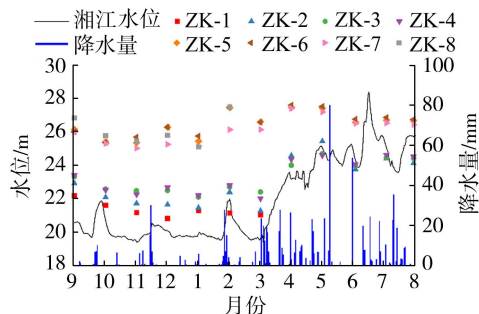


图2 研究区地表水和地下水水位年内变化特征

Fig. 2 Characteristics of intra-annual variations in surface water level and groundwater level in study area

3.2 理化参数和 N、P 含量统计特征

地下水水位和地表水水位的变化范围分别为 20.82~27.67 m 和 17.45~23.75 m, 平均值分别为 24.62 m 和 20.19 m。地下水的 DO 质量浓度和 Eh 的平均值分别为 5.52 mg/L 和 -59.36 mV, 并且约 65% 的水样 Eh 为负值, 表明地下水通常处于弱还原环境。地下水和地表水 pH 的平均值分别为 6.83 和 7.83, 显示地下水总体呈中性, 而湘江地表水略偏碱性。

地下水和地表水的 DOC、TN 和 DON 的质量浓度相差不大, DOC 的平均质量浓度分别为 7.08 和 7.07 mg/L, TN 分别为 3.06 和 2.84 mg/L, DON 分别

为 1.07 和 1.37 mg/L。地下水中 NH_4^+ 质量浓度平均值为 1.73 mg/L, 地表水中为 0.28 mg/L, 地下水显著高于地表水; 而地下水中 NO_3^- 质量浓度平均值只有 0.23 mg/L, 地表水中为 1.13 mg/L, 地表水明显高于地下水。这一结果可能主要是地下水较低的 Eh 含量和 DO 质量浓度所致, 因为在还原环境下主要发生反硝化作用或硝酸盐异化还原成铵, 而地表水中则以硝化作用为主^[28-29]。地下水中 TP 和 SRP 质量浓度的平均值分别为 0.21 和 0.12 mg/L, 高于地表水中的 0.12 和 0.09 mg/L。

3.3 地下水中 N、P 组分时空变化特征

地下水中 N 和 P 组分自湘江河岸沿渗流路径表现出明显的空间变化规律, 如图 3 所示。随着与湘江河岸距离的增加, 地下水中 NO_3^- 和 NO_2^- 质量浓度呈降低趋势, NH_4^+ 、DON 和 TN 质量浓度在距离河岸约 70 m 处达到最高值。地下水中 TP 和 SRP 质量浓度普遍高于湘江地表水, 并随着与河岸距离的增加而降低, 这可能是由于近岸区域潜流交换作用比较强烈, 使沉积物中的溶解性 P 组分更容易进入地下水体中。

图 4 为研究区地表水和地下水中 N 和 P 组分随时间变化特征。由图 4 可见, 地下水中 NH_4^+ 、SRP 和 TP 的质量浓度在枯水期呈降低趋势, 特别是 2022 年 9—11 月质量浓度较高, 这可能与农业施肥入渗滞后的影响有关。进入丰水期, 地下水中的 NH_4^+ 、SRP 和 TP 质量浓度反而增加, 这可能是由频繁的高强度降雨促使土壤中滞留或吸附的 NH_4^+ 和 SRP 快速渗透至地下含水层中导致的。地表水中 NO_3^- 质量浓度在丰水期显著增大, 而地下水中 NO_3^- 质量浓度在丰水期则呈现降低趋势。地下水中 TN 质量浓度在枯水期则呈现降低的趋势, 进入丰水期

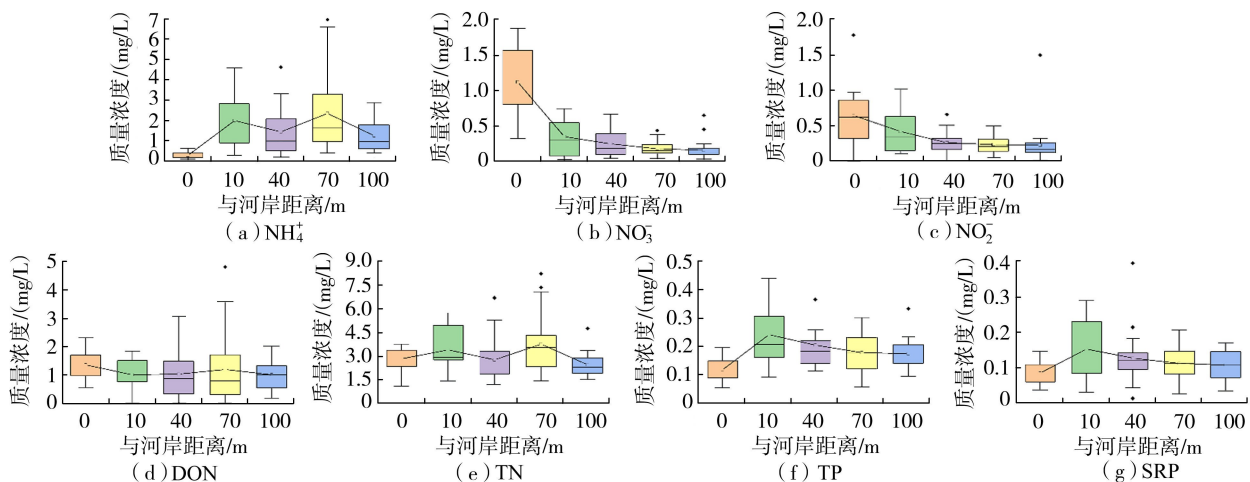


图3 渗流路径地下水中 N、P 组分空间变化箱型图

Fig. 3 Spatial variation box plot of N and P components in groundwater along seepage path

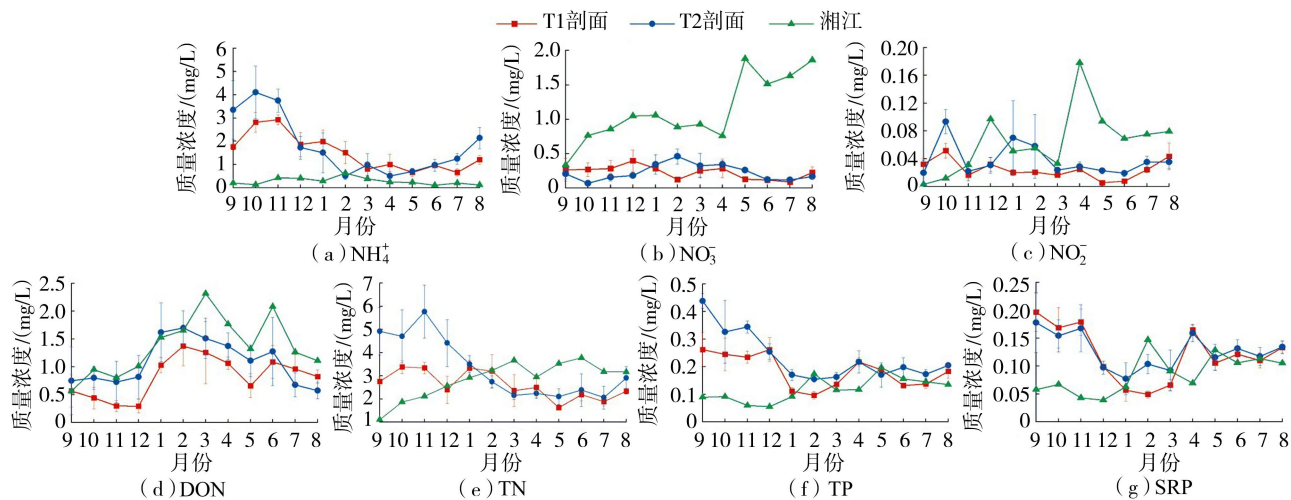


图4 研究区地表水和地下水中N、P组分随时间变化特征

Fig. 4 Time-varying characteristics of N and P components in surface water and groundwater in study area

后质量浓度为 1.63~2.91 mg/L。地表水和地下水中 DON 质量浓度均呈现出先增大后减小的变化规律,2023 年 1—4 月 DON 质量浓度较高,可能与 NH_4^+ 在微生物同化作用下转化成 DON 有关。

3.4 地下水中 N、P 赋存特征及水质评价

表 1 为研究区各月地下水中 N、P 组分的质量分数,可见 NH_4^+ 和 DON 是地下水中 N 的主要赋存形态,占 TN 的质量分数变化范围分别为 32%~86% 和 12%~52%, NO_3^- 和 NO_2^- 的质量分数占比相对较低。在枯水期, NH_4^+ 的质量分数呈现降低趋势,进入丰水期则持续增加。与此相反,DON 的质量分数在枯水期不断增加,但进入丰水期后呈降低趋势。地下水中 NH_4^+ 和 DON 的质量分数在年内呈现出相反的变化规律,这可能是因为 在枯水期微生物同化作用较强,使 NH_4^+ 转化为 DON,而在丰水期则以矿化作用为主,DON 转化为 NH_4^+ 。在地下水中,SRP 是 P 的主要赋存形态,占 TP 质量分数的 38%~

74%。特别是在 2022 年 12 月和 2023 年 1 月,SRP 的质量分数达到最低,这可能是因为这两个月温度最低,从而降低了微生物活性,抑制了有机磷向 SRP 转化。进入丰水期后,随着地下水温度升高,促进了有机磷的矿化作用,导致地下水中 SRP 质量分数显著增加。

根据 GB/T 14848—2017《地下水质量标准》和 GB 3838—2002《地表水环境质量标准》计算地表水和地下水的熵权指数,结果表明,33.3%的地表水水样达到了 IV 类水,各指标对整体水质的影响程度由大到小依次为:TN (0.209)、TP (0.206)、 NO_3^- (0.203)、 NH_4^+ (0.198) 和 NO_2^- (0.184),括号中数值为权重。对于地下水,41.2%的水样达到了 III 类水质,21.2%属于 IV 类水,37.6%为 V 类水,各指标对熵权指数的影响程度由大到小依次为:TN (0.207)、 NH_4^+ (0.205)、TP (0.198)、 NO_3^- (0.197) 和 NO_2^- (0.193)。因此,影响研究区地表水水质的主要参数为 TN 和 TP,地下水中 TN、 NH_4^+ 和 TP 是主要的超标因子。

3.5 地下水中 N、P 迁移转化的驱动机制

3.5.1 相关性分析

地下水中环境影响因子较多,表 2 为地下水典型理化参数与 N、P 组分的相关系数。由表 2 可见,地下水中 TN、 NH_4^+ 、 NO_2^- 和 DON 质量浓度与 TDS 和 EC 呈显著正相关关系,这可能是由于高 TDS 和 EC 的地下水通常与人类活动密切相关,人类活动明显增加了地下水中外源 N 的输入。2019 年洞庭湖平原的氮肥施用量高达 97.15 万 t^[30],但只有不超过 50%的氮肥能被植物有效吸收,其余的氮肥以降雨淋溶、挥发和径流等形式损失,严重威胁地下水的水质状况^[14]。 NO_3^- 质量浓度与温度呈显著负相关

表 1 研究区各月地下水中 N、P 组分的质量分数

Table 1 Mass fractions of N and P components in groundwater in each month in study area

月份	N 组分质量分数/%				P 组分质量分数/%	
	DON	NO_2^-	NO_3^-	NH_4^+	SRP	其他 P 形式
9	29	0	4	67	53	47
10	12	0	2	86	57	43
11	23	1	3	73	60	40
12	41	0	6	53	38	62
1	39	1	9	51	48	52
2	52	2	12	34	61	39
3	47	2	13	38	52	48
4	52	0	16	32	74	26
5	47	1	15	37	62	38
6	52	1	5	42	65	35
7	42	1	9	48	73	27
8	27	0	9	64	69	31

表 2 研究区地下水理化参数与 N、P 组分的相关系数

Table 2 Correlation coefficient of groundwater physicochemical parameters with N and P components

指标	Gd	DO	T	Eh	pH	TDS	EC	DOC	TN	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	DON	TP	SRP	Mn	Fe
Gd	1																
DO	0.08	1															
T	-0.56**	-0.49**	1														
Eh	0.28*	0.73**	-0.66**	1													
pH	-0.09	0.03	-0.27*	-0.06	1												
TDS	-0.27*	0.12	-0.12	0.17	0.11	1											
EC	-0.26*	0.10	-0.11	0.16	0.09	0.98**	1										
DOC	-0.51**	-0.33**	0.63**	-0.35**	-0.23	-0.16	-0.13	1									
TN	-0.12	-0.07	0.11	-0.20	0.19	0.39**	0.38**	-0.12	1								
NH ₄ ⁺	-0.02	-0.30*	0.12	-0.34**	-0.01	0.20*	0.21*	-0.03	0.80**	1							
NO ₃ ⁻	0.11	0.39**	-0.27*	0.35**	0.27*	-0.02	-0.03	-0.26*	-0.11	-0.29*	1						
NO ₂ ⁻	-0.08	-0.09	0.05	-0.11	0.07	0.23*	0.22*	-0.01	0.40**	0.48**	-0.09	1					
DON	-0.20	0.28*	-0.14	0.11	0.30*	0.36**	0.33**	-0.10	0.49**	-0.12	0.09	-0.05	1				
TP	-0.16	-0.25*	0.22	-0.30*	0.08	0.03	0.03	0.18	0.17	0.10	-0.22	-0.02	0.18	1			
SRP	-0.14	-0.35**	0.44**	-0.41**	-0.09	-0.09	-0.08	0.27*	0.03	0.10	-0.32**	-0.06	-0.04	0.74**	1		
Mn	-0.32**	-0.30*	0.25*	-0.36**	0.20	0.30*	0.30*	0.13	0.44**	0.46**	-0.21	0.24	0.08	0.16	0.25*	1	
Fe	-0.19	-0.41**	0.50**	-0.54**	-0.08	-0.26*	-0.26*	0.33**	-0.01	0.09	-0.30*	0.09	-0.11	0.36**	0.50**	0.13	1

注: *表示通过 5% 显著水平检验, **表示通过 1% 显著水平检验。下同。

关系,可能是因为温度升高导致反硝化细菌活性增强,从而降低地下水中的 NO₃⁻ 质量浓度^[31]。地下水中 TP 和 SRP 质量浓度与温度呈显著正相关关系,原因可能是温度升高致使微生物活性增强,从而促使更多有机磷矿化为 SRP。

由表 2 可见,地下水中 N、P 组分对于 DO 质量浓度和 Eh 的变化非常敏感。湿地潜流带频繁的水位波动使地下水的 DO 质量浓度和 Eh 不断发生变化,会改变 N、P 相关微生物群落组成和结构,进而影响 N、P 迁移转化过程。其中, Eh 和 DO 与 NH₄⁺ 质量浓度呈显著的负相关关系,而与 NO₃⁻ 质量浓度呈显著的正相关关系,这与 Zhao 等^[32-33]的研究结果类似。因为当地下水中的 DO 质量浓度和 Eh 上升时,与硝化作用有关的氨氧化细菌(AOA)和氨氧化古菌(AOB)丰度升高^[28];而 DO 质量浓度和 Eh 降低时, AOA 和 AOB 的基因丰度显著减少,与反硝化作用相关的 *nirK*、*nirS*、*nosZ* 基因丰度将升高^[34]。此外,厌氧细菌能分泌异化硝酸还原酶(Nar 或 Nap)将 NO₃⁻ 还原为 NO₂⁻,然后通过亚硝酸盐还原酶(Nir)催化作用将 NO₂⁻ 转化成 NH₄⁺,造成 NO₃⁻ 被消耗和生成更多的 NH₄⁺^[29]。地下水中 TP、SRP、Mn 和 Fe 质量浓度与 DO 质量浓度和 Eh 显著负相关,原因在于 DO 质量浓度和 Eh 的降低使地下水还原性增强,与 P 结合的 Fe/Mn 氧化物或氢氧化物会发生还原性溶解, Fe²⁺、Mn²⁺ 和 SRP 被释放进入地下水,导致 TP 和 SRP 质量浓度升高。Fe/Mn 矿物在形成过程中结合 P,也可以通过表面络合作用将 P 吸附在矿物表面,还原条件下,微生物以 Fe/Mn 作为电

子受体进行呼吸作用,将部分吸附态 P 重新释放到地下水中。

DOC 作为 N、P 循环相关微生物生命活动的碳源,通过影响微生物代谢活动控制着 N、P 的迁移转化过程^[35]。地下水中 DOC 与 NO₃⁻ 质量浓度呈显著负相关,这凸显了 DOC 在反硝化过程中扮演的关键角色。在氮源充足的条件下,反硝化速率通常会随着 DOC 质量浓度增加而上升。Thayalakumaran 等^[36]在研究中发现,当 DOC 质量浓度超过 1 mg/L 时可以为反硝化微生物提供足够的碳源。研究区地下水 DOC 质量浓度范围为 3.2~12.8 mg/L,地下水中碳源相对充足。相反, DOC 与 SRP 质量浓度呈显著正相关关系,这可能是由于有机质的矿化导致地下水中 DOC 和 SRP 质量浓度升高, DOC 通过微生物呼吸作用消耗大量 DO,使还原条件下地下水中 SRP 富集。

3.5.2 结构方程模型分析与评价

Pearson 相关性分析能够确定地下水中环境因子与 N、P 组分之间的相关关系,但这种方法无法解释这些变量间的潜在因果关系。因此,为了更深入地理解环境因素如何具体影响 N、P 的迁移和转化,采用结构方程模型进行更全面的分析。图 5 为研究区地下水理化参数对 N、P 组分的影响路径。由图 5 可见, DOC、NH₄⁺、NO₃⁻、DON、TN、SRP 和 TP 的 R² 分别为 0.49、0.31、0.36、0.25、1.00、0.19 和 0.55。结构方程模型的拟合优度值为 0.67,表明结构方程模型能够较好地解释环境因子对 N、P 质量浓度的影响,且 Q² 均大于 0 表明模型具有预测相关性。

与相关性分析结果一致,地下水中 NH₄⁺ 质量浓

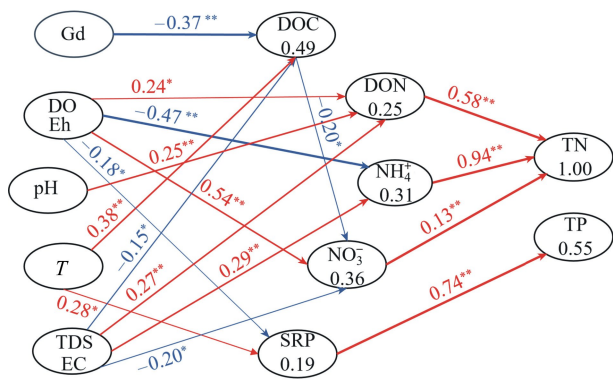


图 5 研究区地下水理化参数对 N、P 组分的影响路径

Fig. 5 Influence path of groundwater physicochemical parameters on N and P components in study area

度主要受到氧化还原环境(DO和Eh)的显著负向影响和溶质质量浓度(TDS和EC)的显著正向影响,其标准化效应分别为-0.47和0.29。相反,氧化还原环境(DO质量浓度和Eh)对于 NO_3^- 有显著正向作用,而溶质质量浓度(TDS和EC)与DOC质量浓度对于 NO_3^- 具有显著负向作用。结构方程模型结果显示氧化还原环境对于地下水中 NH_4^+ 和 NO_3^- 影响最大,这与沈帅等^[37]在江汉平原的研究结果一致。DON质量浓度主要受到氧化还原环境(DO和Eh)、pH以及溶质质量浓度(TDS和EC)的显著正向影响,其标准化效应分别为0.24、0.25和0.27。TN的正向直接影响因素为 NH_4^+ 、DON和 NO_3^- ,并受到溶质质量浓度(TDS和EC)的正向间接效应和氧化还原环境(DO和Eh)的负向间接效应影响。总体而言,地下水中N迁移转化主要受到氧化还原环境(DO和Eh)和溶质质量浓度(TDS和EC)的影响,Xia等^[38]的研究也证明了这一结论。

地下水中SRP质量浓度主要受到氧化还原环境(DO和Eh)的显著负向影响,同时受到温度的显著正向影响。SRP对TP质量浓度有显著的正向直接影响,温度通过影响SRP对TP产生正向作用,而氧化还原环境(DO和Eh)则对TP质量浓度产生负向间接影响。因此,地下水中P的迁移转化主要受到温度和氧化还原环境(DO和Eh)的控制作用。冷智超等^[21]研究也发现,长江中游沿岸地下水中P质量浓度偏高可能与氧化还原环境密切相关。

4 结论

a. 研究区地下水中N主要以 NH_4^+ 和DON形式存在,SRP是P的主要赋存形态。熵权指数法评价结果显示地下水受到一定程度的N、P污染,TN、 NH_4^+ 和TP是影响地下水水质的主要指标。

b. 湿地潜流带地下水中N、P组分含量呈现复

杂的时空变异特征,季节性的水位波动导致N、P质量浓度在丰水期和枯水期呈现明显差异,潜流交换强度也会影响N、P组分沿渗流路径的空间分布。

c. 湿地潜流带地下水通常处于弱还原环境,N的迁移转化机理主要包括有机氮矿化作用、反硝化作用和硝酸盐异化还原成铵等,P的迁移转化与有机磷矿化作用、Fe/Mn氧化物或氢氧化物还原性溶解密切相关。

d. 温度、DO、Eh、TDS和EC等环境因子通过影响微生物群落组成和结构,进而对潜流带地下水中N、P循环过程产生显著影响。此外,潜流交换、降水和人类活动也是地下水中N、P迁移转化的重要外部驱动因素。

参考文献:

- [1] XU Xibao, CHEN Minkun, YANG Guishan, et al. Wetland ecosystem services research: a critical review [J]. *Global Ecology and Conservation*, 2020, 22: e01027.
- [2] 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))
- [3] 蔡奕, 邢婧文, 阮西科, 等. 河流潜流带氮素迁移转化数值模拟研究进展 [J]. *水资源保护*, 2023, 39(1): 181-189. (CAI Yi, XING Jingwen, RUAN Xike, et al. Advances in the numerical simulation of the migration and transformation of nitrogen in hyporheic zones of rivers [J]. *Water Resources Protection*, 2023, 39(1): 181-189. (in Chinese))
- [4] LIN Songshun, SHEN Shuilong, ZHOU Annan, et al. Assessment and management of lake eutrophication: a case study in Lake Erhai, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 751: 141618.
- [5] 吴娟娟, 卞建民, 万罕立, 等. 松嫩平原地下水氮污染健康风险评估 [J]. *中国环境科学*, 2019, 39(8): 3493-3500. (WU Juanjuan, BIAN Jianmin, WAN Hanli, et al. Health risk assessment of groundwater nitrogen pollution in Songnen Plain [J]. *China Environmental Science*, 2019, 39(8): 3493-3500. (in Chinese))
- [6] 朱伟, 吕艺, 薛宗璞, 等. 2020年太湖流域洪水及太湖总磷变化趋势分析 [J]. *水资源保护*, 2023, 39(6): 16-22. (ZHU Wei, LYU Yi, XUE Zongpu, et al. Analysis of Taihu Lake Basin flood in 2020 and total phosphorus change trend in Taihu Lake [J]. *Water Resources Protection*, 2023, 39(6): 16-22. (in Chinese))
- [7] 刘鑫, 左锐, 王金生, 等. 地下水位波动带三氮迁移转化过程研究进展 [J]. *水文地质工程地质*, 2021, 48(2):

- 27-36. (LIU Xin, ZUO Rui, WANG Jinsheng, et al. Advances in researches on ammonia, nitrite and nitrate on migration and transformation in the groundwater level fluctuation zone [J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2021, 48(2): 27-36. (in Chinese))
- [8] JIN Guangqiu, CHEN Hexiang, ZHANG Zhongtian, et al. Transport of phosphorus in the hyporheic zone [J]. *Water Resources Research*, 2022, 58(3): e2021WR031292.
- [9] 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))
- [10] SHENKER M, SEITELBACH S, BRAND S, et al. Redox reactions and phosphorus release in re-flooded soils of an altered wetland [J]. *European Journal of Soil Science*, 2005, 56(4): 515-525.
- [11] ZHANG Z Y, FURMAN A. Soil redox dynamics under dynamic hydrologic regimes: a review [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 763: 143026.
- [12] ZHANG Zengyu, FURMAN A. Redox dynamics at a dynamic capillary fringe for nitrogen cycling in a sandy column [J]. *Journal of Hydrology*, 2021, 603: 126899.
- [13] YU L, ROZEMEIJER J C, BROERS H P, et al. Drivers of nitrogen and phosphorus dynamics in a groundwater-fed urban catchment revealed by high-frequency monitoring [J]. *Hydrology and Earth System Sciences*, 2021, 25(1): 69-87.
- [14] BIJAY-SING H, CRASWELL E. Fertilizers and nitrate pollution of surface and ground water: an increasingly pervasive global problem [J]. *SN Applied Sciences*, 2021, 3(4): 518.
- [15] MEINIKMANN K, HUPFER M, LEWANDOWSKI J. Phosphorus in groundwater discharge: a potential source for lake eutrophication [J]. *Journal of Hydrology*, 2015, 524: 214-226.
- [16] 杨宇萍, 胡文敏, 贾冠宇, 等. 基于 InVEST 与 ANN-CA 模型的环洞庭湖区土地利用碳储量情景模拟 [J]. *南京林业大学学报(自然科学版)*, 2023, 47(4): 175-184. (YANG Yuping, HU Wenmin, JIA Guanyu, et al. Scenario simulation integrating the ANN-CA model with the InVEST model to investigate land-based carbon storage in the Dongting Lake area [J]. *Journal of Nanjing Forestry University (Natural Science Edition)*, 2023, 47(4): 175-184. (in Chinese))
- [17] GENG Mingming, WANG Kelin, YANG Nan, et al. Evaluation and variation trends analysis of water quality in response to water regime changes in a typical river-connected lake (Dongting Lake), China [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 268: 115761.
- [18] 符哲, 郭晶, 黄代中, 等. 洞庭湖的富营养演变特征及影响因素 [J]. *环境化学*, 2022, 41(8): 2636-2645. (FU Zhe, GUO Jing, HUANG Daizhong, et al. The evolution and influencing factors of eutrophication in Dongting Lake [J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(8): 2636-2645. (in Chinese))
- [19] 危润初, 曹阳, 唐仕明, 等. 洞庭湖区浅层地下水水质指标空间分异及其控制因素研究 [J]. *湿地科学*, 2022, 20(1): 1-14. (WEI Runchu, CAO Yang, TANG Shiming, et al. Spatial variation of quality indices of shallow groundwater in the Dongting Lake area and their control factors [J]. *Wetland Science*, 2022, 20(1): 1-14. (in Chinese))
- [20] 李张楠, 代俊峰, 万祖鹏, 等. 桂林市会仙试区浅层地下水氮磷污染评价与分析 [J]. *桂林理工大学学报*, 2022, 42(2): 484-490. (LI Zhangnan, DAI Junfeng, WAN Zupeng, et al. Evaluation and analysis of nitrogen and phosphorus pollution in shallow groundwater of Huixian experimental area in Guilin [J]. *Journal of Guilin University of Technology*, 2022, 42(2): 484-490. (in Chinese))
- [21] 冷智超, 杜尧, 陶艳秋, 等. 长江中游沿岸地下水中铵氮与磷的共存规律及其控制因素 [J]. *地质科技通报*, 2022, 41(1): 300-308. (LENG Zhichao, DU Yao, TAO Yanqiu, et al. Coexistence and controlling factors of ammonium and phosphorus in groundwater along the middle reaches of the Yangtze River [J]. *Bulletin of Geological Science and Technology*, 2022, 41(1): 300-308. (in Chinese))
- [22] PAN Linyan, DAI Junfeng, WU Zhiqiang, et al. Spatial and temporal variations of nitrogen and phosphorus in surface water and groundwater of Mudong River watershed in Huixian Karst Wetland, Southwest China [J]. *Sustainability*, 2021, 13(19): 10740.
- [23] LIU Zejun, WANG Xihua, JIA Shunqing, et al. Eutrophication causes analysis under the influencing of anthropogenic activities in China's largest fresh water lake (Poyang Lake): evidence from hydrogeochemistry and reverse simulation methods [J]. *Journal of Hydrology*, 2023, 625: 130020.
- [24] DASHORA M, KUMAR A, KUMAR S, et al. Geochemical assessment of groundwater in a desertic region of India using chemometric analysis and entropy water quality index (EWQI) [J]. *Natural Hazards*, 2022, 112(1): 747-782.
- [25] NA Mula, LIU Xingpeng, TONG Zhijun, et al. Analysis of water quality influencing factors under multi-source data fusion based on PLS-SEM model: an example of East-Liao River in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 907: 168126.

- [26] HAIR J F, RISHER J J, SARSTEDT M, et al. When to use and how to report the results of PLS-SEM[J]. *European Business Review*, 2019, 31(1): 2-24.
- [27] WETZELS M, ODEKERKEN-SCHRÖDER G, VAN OPPEN C. Using PLS path modeling for assessing hierarchical construct models: guidelines and empirical illustration[J]. *MIS Quarterly*, 2009, 33(1): 177-195.
- [28] LIU Shuai, HU Baolan, HE Zhanfei, et al. Ammonia-oxidizing archaea have better adaptability in oxygenated/hypoxic alternant conditions compared to ammonia-oxidizing bacteria [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2015, 99(20): 8587-8596.
- [29] 李小平, 方涛, 敖鸿毅, 等. 东湖沉积物中 dNaR 活性和硝酸盐还原菌的垂向分布[J]. *中国环境科学*, 2010, 30(2): 228-232. (LI Xiaoping, FANG Tao, AO Hongyi, et al. Vertical variation of dissimilatory nitrate reductase activity and nitrate reducer in the sediments of Lake Donghu[J]. *China Environmental Science*, 2010, 30(2): 228-232. (in Chinese))
- [30] 文高辉, 王子诚, 何庆, 等. 洞庭湖平原化肥面源污染生态环境风险及脱钩效应[J]. *水土保持研究*, 2023, 30(4): 301-308. (WEN Gaohui, WANG Zicheng, HE Qing, et al. Eco-environmental risks and decoupling effects of fertilizer non-point source pollution in Dongting Lake Plain [J]. *Research of Soil and Water Conservation*, 2023, 30(4): 301-308. (in Chinese))
- [31] SINGH B K, BARDGETT R D, SMITH P, et al. Microorganisms and climate change: terrestrial feedbacks and mitigation options[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2010, 8(11): 779-790.
- [32] ZHAO Shan, ZHANG Baoju, ZHOU Nianqing. Effects of redox potential on the environmental behavior of nitrogen in riparian zones of west Dongting Lake Wetlands, China [J]. *Wetlands*, 2020, 40(5): 1307-1316.
- [33] 耿玉栋, 张千千, 孙继朝, 等. 不同土地利用方式和地下水埋深对水中硝态氮浓度分布的影响[J]. *环境污染与防治*, 2016, 38(6): 63-68. (GENG Yudong, ZHANG Qianqian, SUN Jichao, et al. Impact of land use types and groundwater depth on the distribution of nitrate nitrogen in groundwater [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2016, 38(6): 63-68. (in Chinese))
- [34] 崔荣阳, 雷宝坤, 张丹, 等. 浅层地下水升降对菜地土壤剖面硝化/反硝化微生物丰度的影响[J]. *环境科学学报*, 2019, 39(9): 3099-3106. (CUI Rongyang, LEI Baokun, ZHANG Dan, et al. Effects of shallow groundwater fluctuations on the abundances of nitrification and denitrification microbes in the soil profile of vegetable field [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, 39(9): 3099-3106. (in Chinese))
- [35] 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. (in Chinese))
- [36] THAYALAKUMARAN T, BRISTOW K L, CHARLESWORTH P B, et al. Geochemical conditions in groundwater systems: implications for the attenuation of agricultural nitrate [J]. *Agricultural Water Management*, 2008, 95(2): 103-115.
- [37] 沈帅, 马腾, 杜尧, 等. 江汉平原东部浅层地下水氮的空间分布特征[J]. *环境科学与技术*, 2018, 41(2): 47-56. (SHEN Shuai, MA Teng, DU Yao, et al. The spatial distribution characteristic and genesis of nitrogen of shallow groundwater in the east of Jiangnan Plain [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 41(2): 47-56. (in Chinese))
- [38] XIA Qiwen, HE Jiangtao, HE Baonan, et al. Effect and genesis of soil nitrogen loading and hydrogeological conditions on the distribution of shallow groundwater nitrogen pollution in the North China Plain [J]. *Water Research*, 2023, 243: 120346. (收稿日期: 2024-01-26 编辑: 王芳)

(上接第 85 页)

- [18] 白鹏, 龙秋波. 3 种用水量预测方法在京津冀地区的适用性比较[J]. *水资源保护*, 2021, 37(2): 102-107. (BAI Peng, LONG Qiubo. Applicability comparison of three water consumption prediction methods in Beijing-Tianjin-Hebei region [J]. *Water Resources Protection*, 2021, 37(2): 102-107. (in Chinese))
- [19] 杜迎欣, 曹小兵, 李琛, 等. 基于遗传算法的城市用水量灰色预测模型研究: 以秦皇岛市引青济秦工程为例 [J]. *水资源与水工程学报*, 2014, 25(3): 129-132. (DU Yingxin, CAO Xiaobing, LI Chen, et al. Research on model of gray prediction of urban water demand based on genetic algorithm: taking project of water diversion from Qinglong River to Qinhuangdao for example [J]. *Journal of Water Resources & Water Engineering*, 2014, 25(3): 129-132. (in Chinese))
- [20] 周志华. 机器学习[M]. 北京: 清华大学出版社, 2016: 93-93.
- [21] WEI Haoshan, ZHANG Yongqiang, LIU Changming, et al. The strategic random search (SRS): a new global optimizer for calibrating hydrological models [J]. *Environmental Modelling & Software*, 2024, 172: 105914. (收稿日期: 2023-10-09 编辑: 施业)