

# 硝态氮在河床垂向渗滤系统中 环境行为的模拟实验

黄瑞华<sup>1</sup>, 吴耀国<sup>3</sup>, 李云峰<sup>2</sup>, 杨炳超<sup>2</sup>

(1. 中国海洋大学 化学化工学院, 山东 青岛 266003; 2. 长安大学 环境科学与工程学院,  
陕西 西安 710054; 3. 西北工业大学 化学工程系, 陕西 西安 710072)

[摘要] 采用自行设计的室内土柱实验装置模拟硝态氮在河床中的垂向渗滤过程, 以阶梯状加大浓度的硝酸钾溶液为淋滤液, 研究了硝态氮在河床垂向渗滤系统中的环境行为, 借以了解河床渗滤系统对硝态氮污染的净化机理。实验表明, 硝态氮在河床渗滤过程中分别参与了异化还原作用及反硝化作用。在以上两种作用的影响下, 河床渗滤系统对硝态氮的去除率高达100%。但是, 异化还原作用却导致了地下水中氨氮浓度的上升, 这是值得注意的不利因素。

[关键词] 硝态氮; 环境行为; 河床; 垂向渗滤系统; 模拟实验

[中图分类号] X143 [文献标识码] A [文章编号] 1672-6561(2006)03-0092-05

## Simulating Experiment of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> N in Vertical System of Riverbank Filtration

HUANG Rui hua<sup>1</sup>, WU Yao guo<sup>3</sup>, LI Yun feng<sup>2</sup>, YANG Bing chao<sup>2</sup>

(1. School of Chemistry Engeering, Ocean University of China, Qingdao 266003, Shandong China;  
2. School of Environmental Sciences and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710054, Shaanxi, China;  
3. Department of Chemistry Engeering, Northwest Polythenical University, Xi'an 710072, Shaanxi, China)

**Abstract** The soil column was used to model the vertical infiltration of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> N in the riverbank. In the experiment, the KNO<sub>3</sub> solution is added to the soil column to study the environmental behaviors of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> N in the vertical system of riverbank filtration and the purification mechanism of nitrogen pollution. The results indicate that NO<sub>3</sub><sup>-</sup> N takes part in the dissimilation deoxidization and de nitrification during the process of River bank filtration. Under the influence of above processes, the NO<sub>3</sub><sup>-</sup> N is wiped off though the riverbank filtration, the removal efficiency reaches almost 100 percent. But dissimilation deoxidization can lead that the rising of concentration of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> N, which is the disadvantage of this process.

**Key words:** NO<sub>3</sub><sup>-</sup> N; environmental behaviors; riverbed; vertical system of filtration filtration; simulating experiment

### 0 引言

河床渗滤是水的一种天然净化方法, 有利于提高水质。早在几千年前中国劳动人民已学会利用

这一技术。100多年前, 国外把河床渗滤作为水的一项净化技术开始进行研究。利用河岸渗滤系统来获取的地下水, 在斯洛伐克共和国占到饮用水的50%, 在匈牙利占45%, 在德国占16%, 在荷兰占5%, 在德国东部的Saxony占18%, 而在德国的柏

[收稿日期] 2005-10-08  
[基金项目] 陕西省水利厅河岸渗滤过程中氮污染质环境行为特征研究项目  
[作者简介] 黄瑞华(1976-), 女, 江西抚州人, 博士研究生, 从事高分子材料膜的研究。

林市高达 75 %<sup>[1]</sup>。中国许多河岸附近的城市和乡村也都饮用经过河岸渗滤系统过滤的地下水。笔者发现, 国外在河床渗滤方面所做的研究较多, 国内在这方面的研究起步较晚, 而且以往国内外很少有学者有针对性地去研究某一特定的污染物在河床渗滤系统中的转化规律。

笔者研究河床渗滤系统对硝态氮污染的净化机理, 设计了室内土柱实验装置, 将野外复杂的河床渗滤系统加以简化, 只保留垂向渗滤功能, 构制成实验用的模拟渗滤系统, 通过对渗出液 pH、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、电导率和总硬度等要素的分析测试来研究硝态氮在河床渗滤过程中的环境行为和净化机理。

1 实验介绍

1.1 实验装置

实验装置(图 1)由定水头的供水装置和模拟的垂向渗滤系统两部分组成。其中模拟垂向渗流系统由两个有机玻璃柱组成, 一个有机玻璃柱(柱 1)用来装河床细粒沉积物——淤泥, 装填时在柱底先预装 1~2 cm 厚的石英砂作为过滤层, 其上装渭河

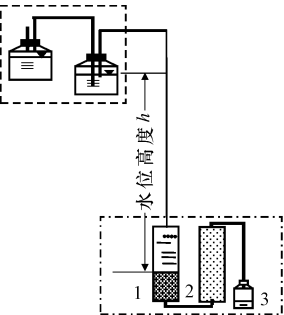


图 1 硝态氮渗滤实验装置示意图

Fig.1 Device of Infiltration Experiment

细粒沉积层淤泥作为渗滤介质, 在装柱过程中不断压实, 使其密实度均匀, 渭河细粒沉积物厚 10 cm; 在另一有机玻璃柱(柱 2)中装 50 cm 的中沙(粒径 0.3~0.45 mm)作为含水层介质, 与细粒沉积物一起组成垂向的渗滤系统。在整套设置装配完成后, 为保证土柱中装填的渗滤介质尽量接近天然

状态, 进行了历时长达数月的清水浸泡。

1.2 实验方法

在室温条件下, 通过定水头装置, 以浓度阶梯状增大的硝酸钾溶液持续地供应给垂向渗滤模拟系统。在实验过程中, 供水系统的定水头高出沉积层淤泥柱顶面 180 cm 左右。每天定时从渗滤系统排水口的集水瓶中取样并对排出液的 pH、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N(硝态氮)、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N(亚硝态氮)、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N(氨氮)、电导率和总硬度等项目进行分析测试。

1.3 分析仪器与方法

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 采用钠氏试剂光度法; NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 用离子选择电极法; Ca<sup>2+</sup> 采用 EDTA 滴法; pH 用 pH 计(上海雷磁仪器厂)测定; 电导率采用 DDB 303A 型电导率仪(上海雷磁仪器厂)测定。

2 实验结果分析

2.1 硝态氮在河床渗滤系统中的转化分析

由于 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 带负电, 土壤胶体也带负电, 所以, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 在水-土体系中迁移性较强, 但是, 由于河床细粒沉积物是微生物的贮存库, 这就降低了 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的迁移性。据资料<sup>[2-3]</sup>, 在河床渗滤系统中距离河床表面几厘米深处的活性沉积层, 是一个强烈的生物活动器。故 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 在河床渗滤中, 在土壤中微生物的参与下, 要经历一系列变化。从进出水 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 质量浓度历时曲线看(图 2), 尽管供水的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 浓度呈阶梯状加大, 但渗出液中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的浓度却一直很低, 始终处在离子选择电极法的最低检出限(0.02 mg/L)附近, 并且实验过程中也没有检测到中间产物 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>。说明该河床渗滤系统对 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 具有很强的去除能力。究其原因, 可分两个阶段来分析:

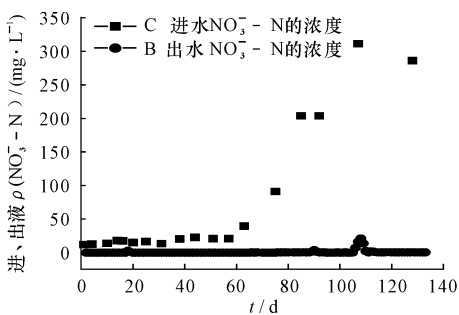
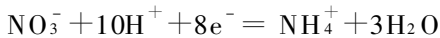


图 2 进、出水 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 质量浓度历时曲线

Fig.2 Curve of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N According to Time

2.1.1 第一阶段 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 参与了异化还原作用

在该阶段(实验的前 60 d), 渗出液的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 质量浓度小于进水的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 浓度, 并非是发生了反硝化作用的结果, 而主要是水动力作用及硝酸盐的还原作用所致。异化还原反应为



其中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 充当电子受体, 在嫌气及微生物参与条件下, 发生异化还原, 把 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 转化为 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 且此作用过程不受 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 和有机氮的抑制。有关体系发生了异化还原的原因为:

(1) 组成该渗滤系统的土柱之上有近 20 cm 深

的淹水。在淹水条件下,通常使土壤处于厌氧状态,从而为  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  发生异化还原转化成  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  提供了外在条件。

(2)据资料<sup>[4]</sup>,在 20 世纪 70 年代以后,陆续有关于  $\text{NO}_3^-$  异化还原的研究,主要结果表明,加入的  $^{15}\text{NO}_3^-$  有一部分被还原成  $^{15}\text{NH}_4^+$ ,该过程可以发生在土壤、沉积物中,形成的  $^{15}\text{NH}_4^+$  被认为是异化还原的结果。此外,Bengtsson 和 Annadotter<sup>[5]</sup> 进行原状土柱试验,结合  $^{15}\text{N}$  示踪技术分析研究  $^{15}\text{NO}_3^- - \text{N}$  的化学行为发现,有部分  $^{15}\text{NO}_3^- - \text{N}$  异化还原为  $^{15}\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 。这些研究成果为体系的异化还原分析提供了间接依据。

(3)结合进出水  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  质量浓度的历时曲线分析(图 3),该阶段渗出液  $\text{NH}_4^+$  的浓度远大于进水时的浓度。如果仅仅是由于沉积物中有机氮的矿化作用引起,那么渗出液  $\text{NH}_4^+$  的浓度随时间变化的趋势应当和矿化实验(矿化实验主要分析渭河沉积层物质的矿化能力,用来研究河流沉积物中有机氮的矿化作用对渗滤系统水环境的影响)的结果一致。但是,与矿化实验相比(图 4),笔者的实验结果并非如此。因此,应考虑  $\text{NO}_3^-$  对  $\text{NH}_4^+$  的浓度变化的影响,那么,异化还原就很可能发生。

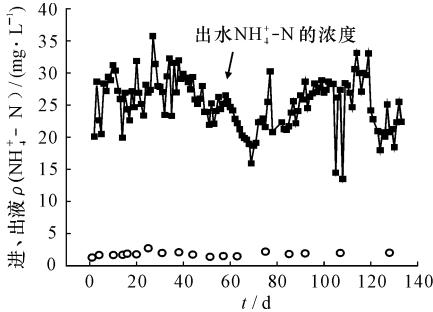


图 3 进、出水  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  质量浓度的历时曲线  
Fig. 3 Curve of  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  According to Time

(4)从进出水  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  和  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  质量浓度和的历时曲线来看(图 5),在该阶段,渗出液中氨氮和硝态氮的“浓度和”比进水略大一点。这是由于  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  的异化还原是保存氮素的过程。氮量在反应前后没变化,只是氮的存在形式发生了改变,异化还原的过程将使渗出液中氨氮和硝态氮的浓度和相对进水变化不是那么明显。

(5)结合出水的 pH 历时曲线分析(图 6),在该阶段,渗出液 pH 略有升高。原因是尽管硝化过程是个产酸的过程,而异化还原是个耗酸的过程,但是,在硝化过程中每消耗 1 mol  $\text{NH}_4^+$ ,就能释放出

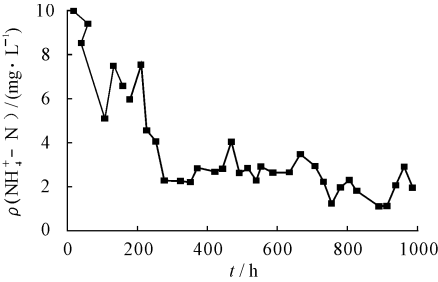


图 4 矿化实验中  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  的历时曲线  
Fig. 4 Curve of  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  According to Time in Mineralization Experiment

1 mol  $\text{H}^+$ ,而在异化还原过程中每消耗 1 mol  $\text{NO}_3^-$  却要耗用体系中 10 mol  $\text{H}^+$ 。因此,  $\text{NO}_3^-$  需要从周围溶液中获得  $\text{H}^+$  进行异化还原反应,从而导致体系渗出液 pH 略有升高。

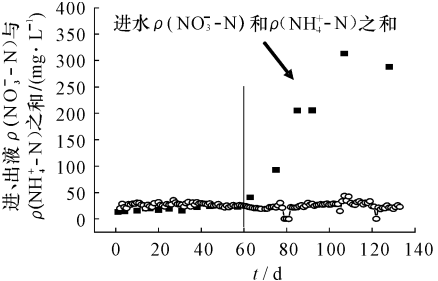
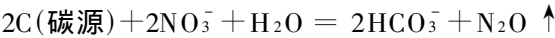


图 5 进、出水  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  和  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  质量浓度和的历时曲线  
Fig. 5 Curve of  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  and  $\text{O}_3^- - \text{N}$  According to Time

2. 1. 2 第二阶段  $\text{NO}_3^-$  参与了反硝化作用

在此阶段(实验进行 60 d 后),渗出液  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  质量浓度很低,主要是由于  $\text{NO}_3^-$  发生了反硝化作用,而硝酸盐的还原作用减弱。反硝化方程式为



在嫌气的条件下,  $\text{NO}_3^-$  充当电子受体,有足够的碳源及反硝化菌的存在,当 pH 值为 7.5 左右时,反硝化才能发生,一般在土-水体系中 pH 不会成为反硝化的限制条件。有关  $\text{NO}_3^-$  经河床渗滤还参与反硝化作用的原因分析为:

(1) $\text{NO}_3^- - \text{N}$  是自然界中 N 元素的最高氧化价态,在缺氧的淹水土壤环境中很不稳定,极易被还原。淹水通常使得土壤处于厌氧状态。同时,由于硝化反应耗氧,加强了体系的还原性,使得该体系中的环境向着有利于发生反硝化作用的方向进行。故体系具备了反硝化发生的外在条件。

(2)据细菌将选择获取能量较大的反应这一理论<sup>[6]</sup>。细菌选择反硝化作用所获取的能量(2 333.84 kJ/mol)大于选择硝酸盐的异化还原作用所获取的能量(679.605 kJ/mol),所以,细菌选择将  $\text{NO}_3^-$  还原

为  $N_2$ , 而不太可能选择将  $NO_3^-$  还原为  $NH_4^+$ 。

(3) Grischek T<sup>[7]</sup> 等研究了易北河河床渗滤中反硝化作用及其影响因素。研究结果发现沉积层上层出现了反硝化作用, 进行质量守恒分析, 表明反硝化过程不仅能够利用入渗水中的 DOC, 还可利用沉积层与含水层中的固态有机碳。此外, Juttner F<sup>[8]</sup> 在德国东部的 Saxony, 通过野外取样和室内实验, 发现反硝化作用发生在生物活性淤泥区, 不仅河水中可氧化的有机碳提供碳源, 而且河床和含水层物质中固定的固态有机碳(SOC)也可充当碳源。这为  $NO_3^-$  发生反硝化提供了进一步的依据。

(4) 结合图 5 来看, 在实验进行 60 d 后, 渗出液  $NH_4^+ - N$ 、 $NO_3^- - N$  的质量浓度和显然低于进水, 说明此体系  $NO_3^- - N$  发生反硝化作用, 把  $NO_3^- - N$  转化为  $N_2$  或  $N_2O$  散失掉, 导致无机氮素的减少。尽管进水  $NH_4^+ - N$ 、 $NO_3^- - N$  的浓度和在作较大幅度地上升, 但渗出液  $NH_4^+ - N$ 、 $NO_3^- - N$  的浓度和仍维持很低的水平。无机氮素的减少量越多, 说明反硝化作用越强烈。

河床渗滤系统中硝态氮在沉积物中微生物的参与下, 在无外加碳源的情况下, 利用河床和含水层物质中的有机碳充当碳源, 发生了反硝化作用, 这与 Trudell R<sup>[9]</sup> 等学者的研究是一致的。

综合两种作用的影响, 其结果是, 在不断加大进水  $NO_3^- - N$  质量浓度的情况下, 渗出液的  $NO_3^- - N$  浓度却始终很低。这就很好地解释了近几年一些河水出现高浓度  $NO_3^-$  的情况下, 两岸的地下水中为什么很少出现甚至没有出现  $NO_3^-$  的污染组分。同时, 也说明了利用河床渗滤系统能有效地减轻  $NO_3^- - N$  对地下水的污染。

2.2 实验中环境因素的变化规律及变化机理

通过实验过程中环境因素(pH、电导率、 $Ca^{2+}$ 、总硬度等)监测数据的历时曲线来进一步分析各环境因素的变化规律和变化机理。

2.2.1 pH 的变化

pH 在整个实验中变化较平稳, 主要在 7.3~8.2 间波动(图 6), 其变化受微生物活动的影响较大。在该体系中, 微生物参与多种生物过程, 如有机氮的矿化、硝化、 $NO_3^- - N$  的异化还原及反硝化作用, 再加上微生物本身生长代谢引起物质的转化, 从而改变了体系的  $H^+$  或  $OH^-$ , 导致 pH 的变化。pH 起初之所以呈较缓慢上升趋势, 是由于在实验的前一阶段, 尽管硝化过程是个产酸的过程, 而异化还原是个耗

酸的过程, 但异化还原要消耗  $H^+$  的量远大于硝化过程所产生  $H^+$  的量。而在实验后阶段, 此体系主要进行矿化作用及反硝化作用, 使得渗出液的 pH 增大。

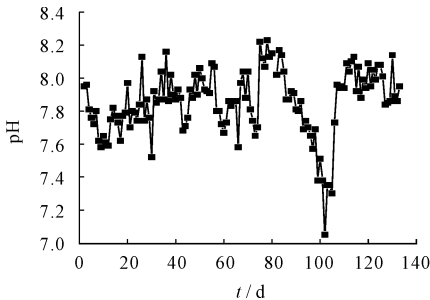


图 6 渗出液 pH 的历时曲线

Fig. 6 Curve of pH According to Time

而反硝化作用中有  $N_2O$  等气体的产生, 从渗滤系统中溢出, 而引起系统中氮损失, 但硝化作用引起氮损失量是极其有限的。反硝化作用, 终极产物为  $N_2$ , 但还可产生  $N_2O$ 、 $NO$  气体, 反硝化作用使渗滤系统中氮发生损失, 引起的氮损失量较大。

由于  $NO_3^-$  是异化还原与反硝化作用的共同基质, 它们将竞争性共享  $NO_3^- - N$  源, 因此怎样才能削弱异化还原而强化反硝化, 而不至于加重氨氮对地下水的污染, 是急待研究的问题。

2.2.2  $NH_4^+ - N$  质量浓度的上升

在整个实验过程中渗出液  $NH_4^+ - N$  的质量浓度远大于进水的浓度(图 3)。在实验的前阶段, 渗出液的氨氮浓度之所以较大, 其原因是:

(1) 由于  $NO_3^- - N$  发生异化还原作用转化成了  $NH_4^+ - N$ ; 同时因为  $NO_3^-$  是异化还原与反硝化作用的共同基质, 它们竞争性地共享  $NO_3^- - N$  源。异化还原作用强则必然导致反硝化作用弱, 而反硝化作用却具有使渗滤系统产生  $N_2O$ 、 $NO$  等气体逸出引起氮损失量较大的作用; 相反, 异化还原作用却因为转化生成了  $NH_4^+ - N$  而导致渗出液的氨氮浓度增大。

(2) 由于体系的反硝化能力表现得很弱。因为反硝化作用的过程是有  $N_2O$  等气体产生、从渗滤系统中逸出而引起系统中的氮损失的过程, 反硝化能力表现弱, 就意味着氮的逸出损失小、残留在渗滤液中到达排泄口的氮量多。

在实验后阶段, 渗出液氨氮质量浓度之所以较大, 是因为体系的矿化能力较强, 而矿化作用是造成地下水环境中  $NH_4^+ - N$  浓度升高的原因。

从  $NH_4^+ - N$  质量浓度上升分析看, 利用河床渗滤系统虽然能减轻河水中  $NO_3^- - N$  对地下水的污染, 但其负效应却是不可避免地加重了  $NO_3^- - N$  转化成的

$\text{NH}_4^+ - \text{N}$  对地下水的污染,这是值得注意的。

2.2.3 钙离子、总硬度和电导率的升高

实验中,钙离子、总硬度和电导率呈现了很好的相关性,相关系数达 0.97 以上(表 1)。

表 1 钙离子、总硬度和电导率的相关系数表

Tab. 1 Correlativity of  $\text{Ca}^{2+}$ , Total Hardness and Conducance

相关系数	钙离子	总硬度	电导率
钙离子	1		
总硬度	0.9936	1	
电导率	0.9700	0.9719	1

电导率通常反映的是溶液中离子强度的大小,实验中电导率变化逐渐增大(图 7)。渗出液  $\text{Ca}^{2+}$  质量浓度在整个实验过程中都大于进水时的浓度(图 8)。分析原因是:

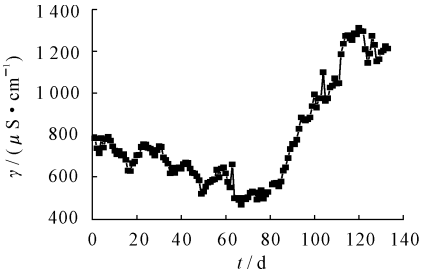


图 7 渗出液电导率的历时曲线

Fig. 7 Curve of Conductance According to Time

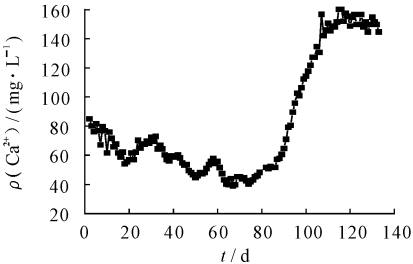


图 8 渗出液钙离子质量浓度的历时曲线

Fig. 8 Curve of  $\text{Ca}^{2+}$  According to Time

(1)由于 $\text{NO}_3^- - \text{N}$  异化还原及有机氮的矿化,导致 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  质量浓度在整个实验过程都较大, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度的增大将增强 $\text{NH}_4^+$  的离子交换能力。

(2)由于 $\text{K}^+$  also 具有很强的离子交换能力,它们共同导致了渗出液  $\text{Ca}^{2+}$  的浓度较大,总硬度也随着增大(图 9),从而影响地下水质量,这是值得注意的。

3 结论

(1)硝态氮在河床沉积物中发生了异化还原及

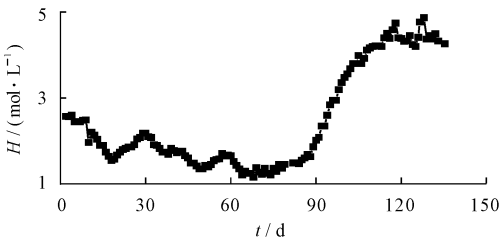


图 9 渗出液总硬度的历时曲线

Fig. 9 Curve of Total Hardness According to Time

反硝化作用,这与前人研究是一致的。

(2)该河床渗滤系统对硝态氮的去除率几乎达 100%。

(3)河床渗滤系统对硝态氮的去除是个天然的净化过程,主要原因是该渗滤系统中发生了硝态氮的异化还原及反硝化作用。但是,由于 $\text{NO}_3^-$  是异化还原与反硝化作用的共同基质,它们将竞争性地共享 $\text{NO}_3^- - \text{N}$  源,因此怎样才能削弱异化还原而强化反硝化,而不至于加重氨氮对地下水的污染。这是一个有待进一步探讨的问题。

[ 参 考 文 献 ]

[ 1 ] Schubert. Hydraulic Aspects of River Bank Filtration field Studies[ J ]. Hydrol, 2002, 78: 135 - 143.

[ 2 ] Wolfgang Kuhn, Uwe Mueller. Riverbank Filtration An Overview[ J ]. AWWA, 2000, 92(2): 60 - 69.

[ 3 ] 吴耀国, 李云峰, 王惠民, 等. 污染河流对沿岸土壤和地下水水化学环境的影响——以徐州奎河为例[ J ]. 西安工程学院学报, 2001, 23(2): 59 - 62.

[ 4 ] 殷士学. 淹水土壤中硝态氮异化还原成铵过程的研究[ D ]. 南京: 南京农业大学, 2000.

[ 5 ] Bengtsson, Annadotter G H. Nitrate Reduction in a Groud Water Microcosm Determined by  $^{15}\text{N}_2$  Gas Chromatography Mass Spectrometry [ J ]. App Environ Microbiol, 1989, 55 (11): 2861 - 2870.

[ 6 ] 斯塔姆[ 瑞士 ] W, 摩尔根[ 美 ] J. 水化学——天然水体化学平衡导论[ M ]. 汤鸿霄, 薛含斌, 毛美洲, 等译. 北京: 科学出版社, 1987.

[ 7 ] Grischek T, Hiscock K M, Metschies T, et al. Factors Affecting Denitrification During Infiltration of River Water into a Sand and Gravel Aquifer in Saxony, Germany[ J ]. Wat Res, 1998, 32(3): 450 - 460.

[ 8 ] Juttner F. Elimination of Terpenoid Odorous Compounds by Slow Sand and Rive Bank Filtration of the Ruhr River, Germany[ J ]. Water Science and Technology, 1995, 31(11): 211 - 217.

[ 9 ] Trudellm R. An Insitu Study of the Occurrence and Rate of Dentrification in a Shallow Unconfined Sand Aquifer[ J ]. Hydrol, 1986, 83: 251 - 268.