

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2026.07.018

缓释氧材料和碳源梯级修复傍河地下水氮污染

尚曼廷¹, 蒋美艳¹, 唐家赫¹, 潘继隆², 景培焰¹

(1. 合肥工业大学 土木与水利工程学院, 安徽 合肥 230009; 2. 安徽省交通勘察设计院有限公司, 安徽 合肥 230011)

摘 要:傍河区域是地表水与地下水相互作用的关键带,为解决该交互带内氮污染修复问题,文章融合缓释氧材料和液态碳源的作用,通过构建室内矩形槽试验,分析缓释氧材料和碳源梯级修复傍河地下水氮污染效果与机制。结果表明,缓释氧材料和碳源的激发作用可以显著增强傍河区微生物的硝化和反硝化作用,溶解氧质量浓度可以增大 5 倍,氨氮和硝酸盐氮的去除率分别达到 91%、94%,且硝化反应和反硝化反应主要集中在各自反应区域的前 1/4 至 1/3 段,验证了采用融合缓释氧材料和液态碳源开展梯级修复方法处理傍河地下水氮污染的可行性和有效性。

关键词:傍河地下水;氮污染修复;缓释氧材料;液态碳源

中图分类号:X523

文献标志码:A

文章编号:1003-5060(2026)07-0983-05

Slow-release oxygen material and carbon source cascade remediation of riverside groundwater nitrogen pollution

SHANG Manting¹, JIANG Meiyan¹, TANG Jiahe¹, PAN Jilong², JING Peiyan¹

(1. School of Civil and Hydraulic Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Anhui Transportation Survey and Design Institute Co., Ltd., Hefei 230011, China)

Abstract: The riverside area is a key zone where surface water and groundwater interact. In order to solve the problem of nitrogen pollution remediation in this interaction zone, this paper combined the effects of slow-release oxygen materials and liquid carbon sources, and analyzed the effect and mechanisms of slow-release oxygen materials and carbon sources on the cascade remediation of riverside groundwater nitrogen pollution by constructing an indoor rectangular slot experiment. The results show that the activation of slow-release oxygen materials and carbon sources can significantly enhance the nitrification and denitrification of microorganisms in riverside area. The concentration of dissolved oxygen can be increased by five times, and the removal rates of ammonia nitrogen and nitrate nitrogen can reach 91% and 94%, respectively. In addition, the nitrification and denitrification reactions are mainly concentrated in the first 1/4 to 1/3 of their respective reaction zones. The results indicate the feasibility and effectiveness of the cascade remediation of riverside groundwater nitrogen pollution using slow-release oxygen materials and liquid carbon sources.

Key words: riverside groundwater; nitrogen pollution remediation; slow-release oxygen materials; liquid carbon sources

受水文气象因素、地下水开采等自然和人类活动等综合因素共同影响,傍河区地下水与地表水间存在着密切的水力联系^[1],该交互带的水力

联系程度直接影响着氮元素之间的硝化、反硝化、亚硝化、还原等反应及其迁移转化^[2]。当地表水水位高于地下水水位、发生地表水补给地下水时,

收稿日期:2024-3-06;修回日期:2024-05-20

基金项目:安徽省科技重大专项资助项目(202203a07020034);安徽省自然科学基金资助项目(2208085US07)

作者简介:尚曼廷(1980—),男,山东金乡人,博士,合肥工业大学副教授,硕士生导师,通信作者,E-mail:mtshang@hfut.edu.cn.

交互带处于偏氧化环境,以氮元素的生物硝化作用为主,大部分氨氮被硝化成亚硝酸盐氮或硝酸盐氮,致使傍河区地下水硝酸盐质量浓度增加;反之地下水排泄到地表水中时,处于低溶解氧环境下,硝化作用受到抑制,生物反硝化作用增强,部分硝酸盐氮反硝化为氨氮,加剧地表水氮的污染。随着硝化和反硝化作用的进行,氮元素迁移转化过程中,受溶解氧及碳源量影响,常发生因反应不充分导致中间产物亚硝酸盐的累积现象^[3-4],对水质安全和人体健康产生威胁。迫切需要在原位微生物修复方法基础上,通过人工干预方式,紧密围绕傍河区地下水的运动特征,提出适合于傍河区地下水氮污染微生物修复的复合方法。

傍河区氮元素不同存在形式造成微生物菌群之间数量发生变化,而微生物群落的改变又反过来影响氮元素之间的硝化和反硝化作用。基于该原理,本文在文献^[4-5]的基础上,融合缓释氧材料和液态碳源的作用,通过构建室内矩形槽试验,提出傍河区地下水氨氮和硝酸盐的梯级去除方

法,通过分析三氮污染物质量浓度变化情况,明确地下水氮污染梯级修复效果,确定硝化和反硝化反应区域比,验证傍河区地下水氮污染梯级修复的合理性,以为该关键带内氮污染原位修复提供切实可行的技术支撑。

1 材料与方案

矩形槽试验装置如图 1 所示,装置主体为 150 cm×50 cm×50 cm(长×宽×高)的亚克力板矩形槽,矩形槽距左端点 15、135 cm 处分别设置滤水板,左侧模拟地表水,右侧模拟地下水,矩形槽中部装填细砂介质用以模拟傍河区含水层,含水层分布区域内每隔 20 cm 设置一个取样孔,平行布设 2 排(编号为 OW1~OW10),矩形槽两端利用连通器原理调控水位。试验期间氨氮经蠕动泵注入左侧地表水体,水流经过含水层区域梯级修复后进入右侧地下水分布区域。为探究缓释材料和液态碳源梯级修复氮污染的效果,设计不同试验阶段,具体见表 1 所列。

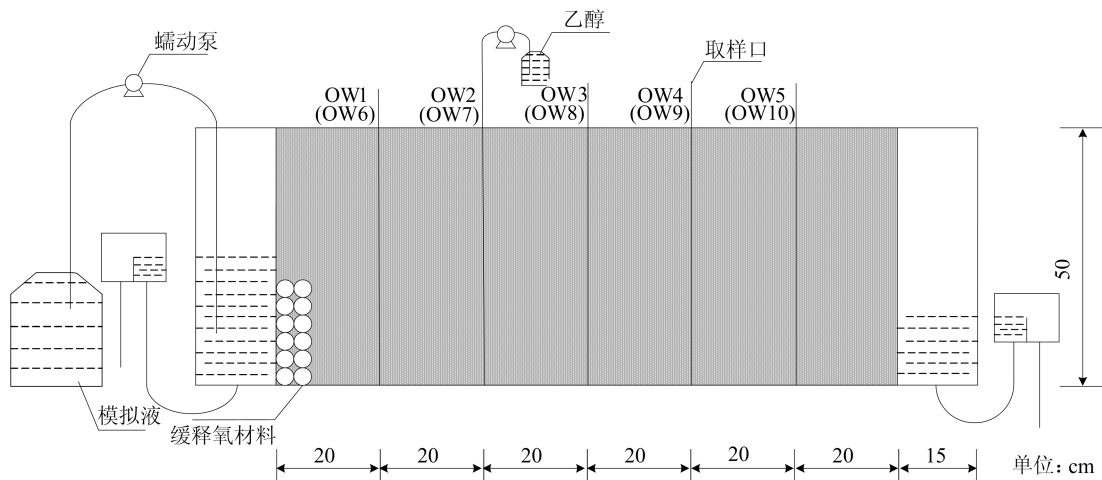


图 1 矩形槽结构示意图

表 1 中 A2、B3、B4、B5 所用缓释氧材料均为 CaO₂、砂、水泥、膨润土、KH₂PO₄，其质量比为 3.0 : 3.8 : 1.8 : 3.0 : 1.2。

表 1 试验阶段				
试验阶段	$\rho(\text{氨氮})/(\text{mg/L})$	$\rho(\text{硝酸盐})/(\text{mg/L})$	碳氮比	水头差/cm
A1	3	10		10
A2	3	10	2.5	10
B3	3	20	2.5	10
B4	5	40	2.5	10
B5	5	40	2.5	15

A1 阶段利用 KNO₃ 和 NH₄Cl 配制 3 mg/L 和 10 mg/L 的氨氮、硝酸盐污染液,该方案的作用主要是检测矩形槽内原生环境下的微生物反应强度,因此未添加缓释氧材料和碳源。此后,开展后续 4 个试验阶段。

根据表 1 水头差,计算得到矩形槽内的平均地下水流速约为 95 mL/min,若选用连续修复质量浓度为 5 mg/L 的氨氮 2 个月时,经文献^[4]的释氧速率指数方程计算得到,本次需要 92 个释氧球。本次试验采用的缓释氧材料填充方式是集中装填,硝化反应主要集中在距离缓释氧材料添加

下游的 20 cm 处^[4],另外,综合考虑到矩形槽试验与柱试验水流方向的差异,并考虑 B4 和 B5 阶段拟修复硝酸盐污染物及液态碳源在质量浓度差作用下产生的分子扩散范围,将矩形槽模拟的含水层前 40 cm 确定为主要硝化区,后 80 cm 确定为主要的反硝化区,通过添加缓释氧材料和液态碳源,实现氮污染的梯级修复。

本次缓释氧材料被制成直径为 4 cm 的小球,集中装填于硝化区域前 10 cm 处,以提供充足的溶解氧。液态碳源选用乙醇,采用蠕动泵以碳氮质量比 2.5 的量从 OW2 孔注入^[5],用以人工干预含水层中反硝化作用。分别在左侧入水口、OW1~OW10、右侧出水口处每隔 8 h 取样,利用哈希 DR6000 紫外可见分光光度计测量氨氮、硝酸盐、亚硝酸盐质量浓度,采用哈希 HQ30d 便携式多参数水质分析仪测定水样 pH 值和溶解氧质量浓度。因取样孔是平行布设,取相同距离处 2 个平行孔检测值的平均值作为最终的检测结果。

2 结果与分析

2.1 溶解氧质量浓度变化特征

溶解氧质量浓度是影响氨氮发生硝化作用的关键要素,不同检测点处溶解氧质量浓度变化过程如图 2 所示。原生环境下(对应 A1 阶段,未添加缓释氧球)溶解氧质量浓度在 5~7 mg/L 之间,此后进入 A2~B5 试验阶段,缓释氧材料释放氧气,OW1~OW3 取样口处溶解氧质量浓度明显增大,其中 OW1 第 17 天时溶解氧质量浓度增大至 25 mg/L,质量浓度增大了 5 倍,此后溶解氧质量浓度基本稳定在 18 mg/L 左右。随着硝化反应的进行,同一检测时间,距离硝化反应区域越远处溶解氧质量浓度越低,至 OW4、OW5 溶解氧质量浓度达到最低,也间接表明反应期间存在明显的溶解氧消耗现象。

根据同时刻不同取样孔处溶解氧质量浓度变化可知:硝化作用的主要反应区域在 OW2 取样孔以前,即距离地表水补给区 0~40 cm 范围内。大于 40 cm 区域有机物与溶解氧反应生成 H_2O 和 CO_2 ,致使 OW3~OW5 区域内溶解氧质量浓度降低,约是入水口溶解氧质量浓度的 0.6 倍。由此得出,通过缓释氧材料和碳源材料的使用,可以实现试验槽 0~40 cm 的高溶解氧环境和 40~120 cm 低溶解氧环境的调控,为硝化、反硝化细菌梯级修复氨氮和硝酸盐污染提供有利条件。

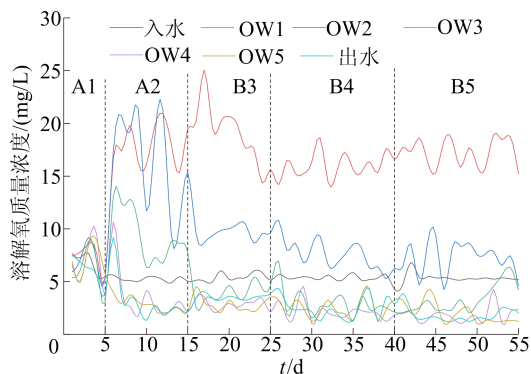


图2 溶解氧质量浓度变化过程

2.2 氮污染修复效果分析

2.2.1 氨氮的影响

各个试验阶段不同取样孔处氨氮质量浓度变化过程如图 3 所示。

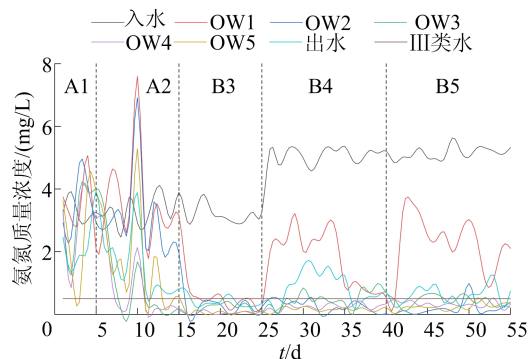


图3 氨氮质量浓度变化过程

由图 3 可知:A1 和 A2 阶段,氨氮质量浓度波动幅度较大,是由于这 2 个阶段微生物尚处于挂膜阶段,生物菌群空间分布不稳定;随着反应进行,各取样孔处氨氮质量浓度明显降低;B3 阶段与 A1 和 A2 相比,氨氮质量浓度未发生明显变化,但经过 15 d 的成功挂膜后,取样孔质量浓度已由 3.0 mg/L 下降至 0.2 mg/L,去除率达到了 93%;B4 阶段氨氮质量浓度增大至 5.0 mg/L,仅在 OW1 孔处出现氨氮质量浓度短时间内增大现象,OW2~OW5 的质量浓度仍低于Ⅲ类水标准 0.5 mg/L,当水头差由 10 cm 增大至 15 cm 时,OW2~OW5 区域内氨氮的去除率基本稳定在 91%左右,表明该修复系统可以承载一定污染负荷和水力负荷的波动,系统修复效果较稳定。对比出水口与其他取样孔氨氮质量浓度的变化规律,出水口的氨氮质量浓度约是其他取样孔质量浓度的 1.2~2.0 倍,原因可能是由于经过交互带的反应后,出水口处发生了硝酸盐异化还原作用

(dissimilatory nitrate reduction to ammonium, DNRA)过程^[6-8], NO_3^- 被厌氧菌或兼性厌氧菌还原为 NH_4^+ , 致使氨氮质量浓度略有增大。

对比不同试验阶段 OW2 和 OW1 处的氨氮质量浓度可知, 在缓释氧材料促进作用下, 挂膜成功 2~5 d, 氨氮去除率可以达到 90% 以上, 且硝化作用主要发生在傍河试验区域的前 40 cm 区域内, 与缓释氧材料的释氧规律一致, 间接表明了试验结果的合理性。

2.2.2 硝酸盐氮的影响

试验期间硝酸盐氮质量浓度变化过程如图 4 所示。由图 4 可知, 入水口与 OW1 取样孔处硝酸盐氮的质量浓度变化趋势基本一致, 大部分时间段 OW1 处的硝酸盐氮质量浓度略大于入水口处, 原因是由于在试验区的原位梯级修复过程中, 0~40 cm 发生的反应主要是氨氮硝化作用为硝酸盐, 致使 OW1 处硝酸盐质量浓度略有增大。

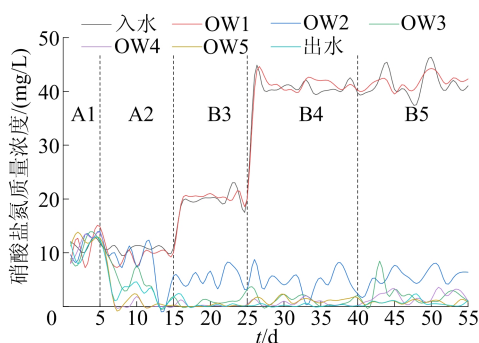


图 4 硝酸盐氮质量浓度变化过程

自 OW2 孔开始梯级反应的反硝化作用, 在乙醇碳源的作用下, 反硝化作用明显增强, A2 阶段注入碳源后, 各检测点处硝酸盐氮质量浓度开始降低, 但由于微生物生长需要一个过程, 反硝化菌群数量不稳定, OW3 取样口处第 8 天硝酸盐氮质量浓度为 3.4 mg/L, 去除率为 58.87%, 反硝化细菌继续富集, 注水第 14 天, 硝酸盐氮质量浓度降低至 0.13 mg/L, 去除率高达 98.78%, 表明反硝化细菌挂膜成功。此后进入 B3 试验阶段, 虽然硝酸盐氮质量浓度增 1 倍, 但挂膜成功后, 反硝化菌群作用较稳定, OW3、OW4、OW5 和出水口处的硝酸盐质量浓度均低于 2.0 mg/L, 去除率均高于 95.00%, B5 阶段水头差瞬时增大 1.5 倍, 水流速度相应增大后, 修复后的硝酸盐质量浓度与 B4 阶段相比, 质量浓度略有增大, 但去除率仍保持在 91% 以上, 表明反硝化区域硝酸盐的修复效果显著。

2.2.3 亚硝酸盐氮的影响

亚硝酸盐氮是氨氮与硝酸盐间迁移转化的中间产物, 试验期间其质量浓度变化过程如图 5 所示。由图 5 可知, 入水口处亚硝酸盐氮质量浓度为 0 mg/L, OW1 和 OW2 处该污染物质量浓度较低, 基本小于 0.05 mg/L, 即在硝化反应的主要区域不会发生亚硝酸积累的情况, 但在反应区域的后半段, OW4 至出水口发生明显的亚硝酸积累现象, 且亚硝酸质量浓度呈现增大趋势, B4 和 B5 阶段 OW5 取样孔的亚硝酸盐氮最大质量浓度分别为 5.32、6.52 mg/L, 超过Ⅲ类水限值的 6 倍。

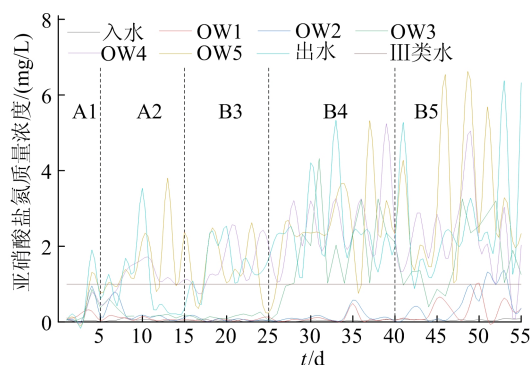
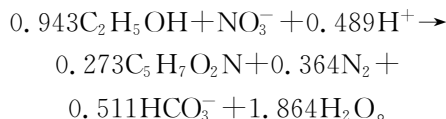


图 5 亚硝酸盐氮质量浓度变化过程

综合氨氮以及硝酸盐氮质量浓度变化规律, 氨氮在入水至 OW2 阶段完成硝化作用, 反应产物主要为硝酸盐。此后发生反硝化作用, 考虑细胞合成时利用乙醇为碳源的微生物反硝化过程的反应方程式为:



NO_2^- -N 是微生物反硝化的中间产物, 其产生受到温度、微生物种群、碳源种类、水力停留时间等因素的影响, 在地下水原位微生物修复技术中, 碳源不足或分布不均是导致亚硝酸盐氮积累的主要因素。

3 结 论

傍河区地表水与地下水水力联系密切, 二者间的相互作用直接影响到该区域溶解氧的质量浓度。本文通过构建室内矩形槽试验, 添加缓释氧材料和液态碳源人为干预硝化及反硝化作用, 可有效提升硝化和反硝化反应速率, 减少中间产物亚硝酸盐氮的积累。缓释氧材料可为硝化反应提

(下转第 996 页)

- chanics and Physics of Solids, 2017, 103: 72-99.
- [12] Chu D Y, Li X, Liu Z L, et al. A unified phase field damage model for modeling the brittle-ductile dynamic failure mode transition in metals[J]. Engineering Fracture Mechanics, 2019, 212: 197-209.
- [13] Bourdin B, Francfort G A, Marigo J J. The variational approach to fracture[J]. Journal of Elasticity, 2008, 91(1): 5-148.
- [14] Kuhn C, Schlüter A, Müller R. On degradation functions in phase field fracture models[J]. Computational Materials Science, 2015, 108: 374-384.
- [15] Wu J Y. Geometrically regularized gradient-damage model with energetic equivalence[J]. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 2018, 328: 612-637.
- [16] Wu J Y, Nguyen V P. A length scale insensitive phase-field damage model for brittle fracture[J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2018, 119: 20-42.
- [17] Cornelissen H, Hordijk D, Reinhardt H. Experimental determination of crack softening characteristics of normal-weight and lightweight concrete[J]. Heron, 1986, 31(2): 45-56.
- [18] Lorentz E, Godard V. Gradient damage models: toward full-scale computations[J]. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 2011, 200(21/22): 1927-1944.
- [19] 吴建营, 洪屹峰. 基于统一相场理论的锂电池电极颗粒断裂模拟研究[J]. 力学学报, 2022, 54(9): 2472-2488.
- [20] Wu J Y, Nguyen V P, Nguyen C T. Advances in applied mechanics[M]. [S. l.]: Elsevier, 2020: 1-183.
- [21] Weibull W. A statistical theory of the strength of materials[J]. Proceeding of the American Mathematical Society, 1939, 15(1): 1.
- [22] Feng X Q, Qin Q H, Yu S W. Quasi-micromechanical damage model for brittle solids with interacting microcracks[J]. Mech Mater, 2004, 36(3): 261-273.
- [23] Wang Z M, Huang Y J, Yang Z J, et al. Efficient meso-scale homogenisation and statistical size effect analysis of concrete modelled by scaled boundary finite element polygons[J]. Constr Build Mater, 2017, 151: 449-463.
- [24] Wang X F, Yang Z J, Yates J R, et al. Monte Carlo simulations of mesoscale fracture modelling of concrete with random aggregates and pores[J]. Constr Build Mater, 2015, 75: 35-45.
- [25] Bazant Z P, Planas J. Fracture and size effect in concrete and other quasibrittle materials[M]. Boston: CRC Press, 2019: 1-560.

(责任编辑 吴 亮)

(上接第 986 页)

供较充足的氧气,基本实现溶解氧质量浓度达到 15 mg/L 以上,且 pH 值稳定在 8.5 左右;在缓释氧材料促进作用下氨氮的去除率超过 90%。

反硝化细菌利用碳氮比为 2.5 的乙醇作为碳源可以有效促进反硝化作用,在水力负荷和硝酸盐负荷波动情况下,模拟的傍河区地下水硝酸盐质量浓度基本不高于 3 mg/L,去除率不低于 91%,表明本次设计模拟傍河区地下水氮污染的矩形槽修复系统可以承载一定的污染负荷和水力负荷,系统修复效果较稳定。

本文侧重于室内槽试验模拟傍河地表水与地下水的水力联系,提出梯级修复傍河区地下水氮污染的方法,实际应用过程中,应重点考虑傍河区地表水与地下水间的水流交换速度、缓释氧材料的释氧速率及是否有其他污染源排入等因素的约束,另外,微生物的活性对温度较敏感,建议挂膜阶段避开气温高于 35℃和低于 5℃左右的天气。

在汛期、枯水期地表水水位波动影响下,地表水与地下水的补排关系发生变化,受篇幅限制,本次重点探讨了地表水补给地下水的过程,地下水排泄到地表水的过程是一个相反的过程,该过程的去除效果是否完全相同,将是下一步需继续开展试验与数值模拟的重点内容。

[参 考 文 献]

- [1] 于文龙,樊康康. 傍河地下水源地水文地质特征及水资源量评价[J]. 水科学与工程, 2021(5): 22-24.
- [2] 闫雅妮,马腾,张俊文,等. 地下水与地表水相互作用下硝态氮的迁移转化实验[J]. 地球科学, 2017, 42(5): 783-792.
- [3] 刘佩贵,曾康辉,尚漫廷,等. 复合井修复地下水硝酸盐污染的效果[J]. 农业工程学报, 2021, 37(6): 214-219.
- [4] 刘佩贵,潘继隆,尚漫廷,等. CaO₂ 缓释氧材料去除地下水氨氮的效能研究[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2023, 46(8): 1018-1023.
- [5] Liu P G, Liu M C, Shang M T, et al. Horizontal well test for simulating the in situ remediation of nitrate contaminated groundwater by microbial denitrification[J]. Water Air Soil Pollut, 2019, 230: 189.
- [6] 孔祥科. 复合介质渗透反应格栅去除地下水中氨氮的柱实验研究[D]. 北京:中国地质大学(北京), 2012: 30-46.
- [7] 王曼曼,汪家权,褚华男. 固态碳源去除地下水硝酸盐的模拟实验[J]. 环境工程学报, 2013, 7(2): 501-506.
- [8] Abu-Ghararah Z H. Biological denitrification of high nitrate water, influence of type of carbon source and nitrate loading[J]. Journal of Environmental Science and Health, Part A, Environmental Science and Engineering, 1996, 31(7): 1651-1668.

(责任编辑 吴 亮)