郇 环,张军军,杨 昱,等.基于整合分析法的地下水反硝化强度研究[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(7): 1597-1606. HUAN Huan, ZHANG Jun-jun, YANG Yu, et al. Groundwater denitrification intensity based on an integrated analysis method[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(7): 1597-1606.

# 基于整合分析法的地下水反硝化强度研究

郇 环1,张军军2,杨 昱1,马雄飞3,廉新颖1,贾永锋1,姜永海1\*

(1.中国环境科学研究院,国家环境保护地下水污染模拟与控制重点实验室,北京 100012; 2.广东省地质局,广州 510080; 3.中国地质大学(北京),北京 100083)

**摘** 要:反硝化作用是地下水硝酸盐污染去除最重要的过程。为研究含水层中反硝化作用强度及其影响因素,采用整合分析法 对不同含水介质类型中的反硝化强度范围进行了总结,揭示了反硝化强度在含水层中垂向分布规律,研究了不同取样深度和不 同溶解氧(DO)浓度下的反硝化强度影响因素,分析了反硝化强度统计结果的不确定性。结果表明,大多含水介质中反硝化强度 处于10<sup>-1</sup>~10<sup>2</sup> µg·kg<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup>,砂和砂砾石含水介质中可以达到10<sup>3</sup> µg·kg<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup>量级。含水介质粒间孔隙大小与反硝化强度未呈明显 相关关系。反硝化强度沿含水层垂向上先逐渐增大后显著减小,在某深度处存在峰值,峰值对应的深度存在明显的区域差异。浅层 含水层反硝化强度主要受有机碳浓度影响;深层含水层反硝化强度主要受Eh值影响。当DO浓度为0.2~2 mg·L<sup>-1</sup>时,反硝化强度与 取样深度、地下水位埋深、NO<sub>5</sub>-N浓度和Eh均呈不显著负相关关系;DO浓度介于2~6 mg·L<sup>-1</sup>时,与取样深度呈显著负相关,与温度为 显著正相关;DO浓度大于6 mg·L<sup>-1</sup>时,与Eh呈显著负相关关系。反硝化强度测定、计算方法的不同和统计过程导致统计结果具有一 定的不确定性。

关键词:地下水;反硝化强度;含水介质;取样深度;DO;整合分析

中图分类号:X523 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2019)07-1597-10 doi:10.11654/jaes.2018-1632

#### Groundwater denitrification intensity based on an integrated analysis method

HUAN Huan<sup>1</sup>, ZHANG Jun-jun<sup>2</sup>, YANG Yu<sup>1</sup>, MA Xiong-fei<sup>3</sup>, LIAN Xin-ying<sup>1</sup>, JIA Yong-feng<sup>1</sup>, JIANG Yong-hai<sup>1\*</sup>

(1. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, State Environmental Protection Key Laboratory of Simulation and Control of Groundwater Pollution, Beijing 100012, China; 2. Guangdong Geological Bureau, Guangzhou 510080, China; 3. China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

**Abstract**: An understanding of the denitrification process of nitrate in groundwater is vital because it can dissipate groundwater nitrate pollution. In this study, in order to the determine the intensity and factors affecting denitrification in aquifers, an integrated analysis method was adopted to summarize the ranges in denitrification intensities in different aquifer mediums. Then, the vertical distribution of denitrification intensities was revealed along the sampling depth. Finally, the factors affecting denitrification intensity were determined in the different grades of sampling depths and DO concentrations. Additionally, the uncertainty of the statistical results of denitrification intensities was analyzed. The results showed that the denitrification intensities of nitrate in the groundwater generally ranged between  $10^{-1} \sim 10^2 \,\mu g \cdot k g^{-1} \cdot d^{-1}$ , and could reach  $10^3 \,\mu g \cdot k g^{-1} \cdot d^{-1}$  in the sand and gravel mediums. No significant correlation between the pore size and denitrification intensity was found. The denitrification intensities increased gradually and then decreased significantly along the sampling depth from the ground surface. The distinction of the depths that corresponded to the peak value of denitrification intensity was significant at different sites. The denitrification intensities in the shallow and deep aquifers were affected by organic carbon and Eh, respectively. When the DO

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(41602260); The National Science and Technology Major Project of the Ministry of Science and Technology of China(2017ZX07107-005, 2018ZX07109-003)

收稿日期:2018-12-27 录用日期:2019-02-27

作者简介: 郇 环(1984—), 女, 辽宁盘锦人, 博士, 副研究员, 主要从事地下水污染控制技术与方法研究。E-mail: hhuan0825@163.com \*通信作者: 姜永海 E-mail: jyhai203@126.com

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金项目(41602260);国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07107-005, 2018ZX07109-003)

concentrations ranged between  $0.2\sim2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , the denitrification intensity had a non-significant negative relationship with the sampling depth, groundwater depth, NO<sub>3</sub>-N concentration, and Eh. When the DO concentration ranged between  $2\sim6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , it was negatively correlated with sampling depth and positively correlated with temperature. When the DO concentration was greater than  $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , it was negatively correlated with Eh. The uncertainty of the statistical results of denitrification intensity mainly resulted from the experimental methods, calculation methods, and statistical processes. Our results could supply a theoretical basis for the fate of nitrate in aquifers and for the prevention, control, and restoration of groundwater nitrate pollution.

Keywords: groundwater; denitrification intensity; aquifer medium; sampling depth; dissolved oxygen; integrated analysis

近几十年来,NO<sub>3</sub>-N作为世界范围内地下水中最 为普遍的污染因子<sup>[1-3]</sup>,对人体健康造成了一定威胁 和危害<sup>[4]</sup>。地下水具有一定的自净能力,其中净化 NO<sub>3</sub>-N的主要机制为反硝化作用<sup>[5]</sup>。含水层中的反硝 化作用是 NO<sub>3</sub>-N 在微生物作用下转化为 N<sub>2</sub>O 或 N<sub>2</sub>的 过程<sup>[6]</sup>。反硝化作用强度越大,地下水中硝酸盐的自 净能力越强。因此,掌握含水层中的反硝化作用强度 及其影响因素,可为地下水硝酸盐污染防控和修复提 供重要理论依据。

反硝化作用强度可由反硝化速率或反硝化潜力 表征。国内外地下水中的反硝化作用强度研究一直 以人为添加硝态氮的控制性试验为主,因此目前研究 成果以反硝化潜力为主,反硝化速率的测定研究相对 较少。地下水反硝化作用强度的测定研究相比于土 壤要少得多,且在国外研究较多,国内仍处于起步阶 段。目前国内外研究者大多通过培养或模拟含水层 材料等室内试验[7-10]或利用地下水井原位试验[11-12]等 方式来实现。反硝化作用试验以野外原位试验居多, 其中地下水井抽注试验最为常见[13-14]。原位抽注试 验通过对比NO3-N消耗过程与Br-、SF615-169等普通示 踪剂穿透曲线之间的关系[17-20],或利用15N同位素示 踪计算反硝化产物速率等方式[11,21]得到反硝化强度 值。试验过程中涉及的研究方法包括乙炔抑制法[22]、 同位素稀释法和气压过程分离法等<sup>110</sup>。用于野外原 位反硝化试验的地下水井包括传统常规监测井、多级 监测井[23]以及有水力联系的多个循环井[24]等类型。

水文地质条件普遍存在明显的垂向变化,不同含 水介质类型和不同取样深度上发生反硝化作用的水 化学环境不同,这些条件对反硝化作用强度有着重要 影响。深层地下水的水文地质条件更复杂(如断层构 造导致的高渗透性或优先流)<sup>[25]</sup>,且进行无扰动采样 试验的难度很大,导致开展反硝化作用试验研究的难 度非常大。因此,目前地下水反硝化作用的垂向空间 分布规律尚不明了。Korom<sup>[26]</sup>曾对经典的室内外试验 测定的反硝化速率结果进行了简单总结,研究成果截 止到上世纪90年代初,因此也缺乏全面的含水介质 类型下的反硝化强度统计分析。

整合分析是在同一研究主题下对不同研究成果 的数据进行汇总和综合分析<sup>[27-28]</sup>。本研究拟通过对 目前国内外已有的地下水反硝化强度的研究成果进 行整合分析,从宏观上掌握不同含水介质和不同深度 上地下水反硝化强度的取值范围和分布规律,从微观 上明确不同含水层环境因子对地下水反硝化强度的 影响程度。研究结果可为地下水中硝酸盐转化过程 机理研究、地下水硝酸盐污染防控与修复等领域提供 重要的理论依据。

# 1 材料与方法

#### 1.1 数据来源和质量控制

同时以"地下水"和"反硝化"为主题,在中国知 网、维普科技期刊数据库、Web of Science(核心库)中 对1957-2017年间发表的论文进行检索,共获得论 文3185篇,其中与地下水反硝化强度有关的论文有 740篇,包括中文论文485篇,英文论文255篇。筛选 得到与地下水反硝化强度研究密切相关的文献共38 篇,涉及国内外22个研究区,文献筛选标准为(1)具 有明确的反硝化速率或反硝化潜力数据,或包括可解 析计算反硝化作用强度的图片或表格:(2)含有含水 介质类型、试验取样地点、采样深度、溶解氧等地下水 背景理化性质等信息。从这些文献中共提取获得80 组地下水反硝化强度数据以及相应的地下水理化性 质参数,统计信息见表1。所选文献涉及的反硝化强 度单位以µg·kg<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup>为主,个别单位为mg·kg<sup>-1</sup>·a<sup>-1</sup>, 后者乘以(365/1000)即可统一标准化为前者。反硝 化强度单位意义指单位时间内在单位质量含水介质 中硝态氮发生反硝化作用的净减量。

# 1.2 数据分析方法

本次研究的技术路线见图1。首先对已获得的 地下水反硝化强度与理化性质数据集进行整理和标 准化。其次,总结各类典型含水介质中的反硝化强度



#### 图1 技术路线图

Figure 1 Technical flowchart

#### 表1 所获数据的统计信息

Table 1 Statistics of the data related to denitrification

参数	样本量	均值	中值	标准差	最大值	最小值
Parameters	Sample size	Mean	Median	Standard deviation	Maximum	Minimum
反硝化强度Denitrification intensity/µg·kg <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup>	80	55.74	9.20	100.88	538.00	0.00
取样深度 Sample depth/m	80	7.98	4.20	10.53	66.50	0.30
地下水位埋深 Groundwater depth/m	17	1.58	0.92	1.71	5.10	0.03
温度 Temperature/℃	14	16.30	15.50	3.10	21.40	12.00
$NO_3^N/mg \cdot L^{-1}$	52	5.59	1.35	7.86	40.90	0.00
$\mathrm{Fe}^{2\star}/\mathrm{mg}\cdot\mathrm{L}^{-1}$	5	14.78	4.80	19.09	48.00	2.70
$\mathrm{SO}_4^{2-}/\mathrm{mg} \cdot \mathrm{L}^{-1}$	28	26.08	22.87	14.88	59.87	4.67
$DO/mg \cdot L^{-1}$	58	2.87	1.80	2.75	9.51	0.06
pH	41	5.60	5.43	1.03	8.90	4.10
Eh Redox potential/mV	7	149.41	134.00	173.24	387.00	-175.00
碳氮比 Carbon nitrogen ratio	29	12.21	13.05	6.90	31.34	0.10
有机碳 Organic carbon/mg・L-1	27	561.69	545.91	338.07	1 488.87	17.00
电导率Electrical conductivity/µS·cm <sup>-1</sup>	24	402.13	436.00	253.61	1 100.00	100.00

取值范围。然后,对不同取样深度的反硝化强度统计分析,总结反硝化强度的垂向空间分布规律。最后, 重点探讨不同取样深度和溶解氧(Dissolved oxygen, DO)浓度分级条件下反硝化强度的影响因素。

# 2 结果与讨论

### 2.1 不同含水介质中的反硝化强度统计分析

本研究在Korom总结基础上,完善统计了室内和 野外原位不同试验条件下不同含水介质中的反硝化 强度试验结果,见表2和表3。对典型含水介质类型 下的反硝化强度进行归类后可知,黏土和粉土约730  $\mu g \cdot k g^{-1} \cdot d^{-1}$ ;砂壤土和壤砂土为1~330  $\mu g \cdot k g^{-1} \cdot d^{-1}$ ;细 砂为0.1~193  $\mu g \cdot k g^{-1} \cdot d^{-1}$ ;粗砂为9~200  $\mu g \cdot k g^{-1} \cdot d^{-1}$ ; 砂为190~3100  $\mu g \cdot k g^{-1} \cdot d^{-1}$ ;砂砾石为1.83~283.6  $\mu g \cdot k g^{-1} \cdot d^{-1}$ ,甚至可达到7646  $\mu g \cdot k g^{-1} \cdot d^{-1}$ ;砂卵石层中的反硝化强度为4~82  $\mu g \cdot k g^{-1} \cdot d^{-1}$ ;碎石夹黏土为100~440  $\mu g \cdot k g^{-1} \cdot d^{-1}$ ;砂岩和页岩为9.2~470  $\mu g \cdot k g^{-1} \cdot d^{-1}$ ;灰岩为1.4~6.4  $\mu g \cdot k g^{-1} \cdot d^{-1}$ 。部分研究表明,不同的含水介质有着不同的颗粒大小和粒间孔隙,孔隙过小可能会抑制反硝化微生物的生长,并影响其运

				•			
参考来源 References	取样地点 Sample location	含水介质类型 Aquifer medium type	取样深度 Sample depth/m	温度 Temperature/ ℃	持续时间 Duration/h	初始[NO3-N] Initial nitrate nitrogen/ mg・L <sup>-1</sup>	反硝化强度±偏差 Denitrification intensity± deviation/μg·kg <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup>
[32]	丹麦 Herlfmagle	碎石夹黏土	8.0,12.1	10	1080	修正为1000	440±340
		碎石夹黏壤土	17.6	25	1080	修正为1000	1050±170
	丹麦 Bramminge	粗砂	6.5,11.6	10	1080	修正为1000	50±5
		砂	15.9	25	1080	修正为1000	1160±350
	丹麦Skaelskor	碎石夹黏土	9.9,15.9	10	1080	修正为1000	1000±1
				25	1080	修正为1000	170±3
[33]	美国纽约	N.R.*	4	N.R.*	195	背景值3.8±0.1,修正 为5.2	150±65
[34]	法国巴黎岛	砂、石灰石	5 <sub>9</sub> 17 <sub>32</sub> 47 <sub>88</sub> 88 <sub>125</sub> 185	22	528	修正为14	48±50
[35]	美国 Massachusetts A取样点	砂卵石层	水位下 2.1、7.0、 14.4、21.3	22~25	48	背景值7.3±0.7	82±71
	B取样点	砂卵石层	水位下1.5、6.1、 11.0、16.4	22~25	48	背景值15.7±10.6	33±15
	C取样点	砂卵石层	水位下2.1、9.1、 14.9、21.0	22~25	48	背景值1.12±2.24	15±11
	D取样点	砂卵石层	水位下2.4、10.4、 16.8、27.1	22~25	48	背景值0.49±0.98	4±2
[36]	美国Carolina	砂、黏土质砂、砂质 黏土	31~289 m的41个 不同深度	24	72	背景值<0.21±0.36 修正为4.2	15±33 730±290
		砂≤50%且黏土> 30%	75~278 m的11个 不同深度	24	72	背景值0.15±0.23 修正为4.2	0 600±310
[37]	英国 Falmouth	砂卵石层	水位下4.7	12	40.08	11	36
[8]	德国	砂石、海砂	3~18\8~68	10	8760	修正为200	20.51±0.07
[9]	德国	砂砾石	1.5~4	10	10 800	32	35.16±0.22
 		砂砾石夹黏土	6.5~7	10	10 800	15	283.56±30.30

#### 表2 室内实验测定的地下水反硝化强度

Table 2 Groundwater denitrification intensity measured by laboratory experiment

注:根据Korom<sup>[26]</sup>总结结果完善;\*未说明。下同。

移<sup>[30]</sup>;也有学者认为小孔隙(大约50μm)不会对微生物的生长造成影响,而地下水流速才是抑制微生物膜生长的原因<sup>[31]</sup>。因此,粒间孔隙对于反硝化强度的影响还不确定,含水介质类型与反硝化强度之间未呈现明显的规律性。

### 2.2 不同取样深度下的反硝化强度统计分析

不同取样深度下地下水中反硝化强度统计分析 结果见表4。结果表明,反硝化强度值在12~22 m区 间内达到峰值107.69 μg·kg<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup>,高于0~12 m和>22 m区间内的反硝化强度,反硝化强度沿含水层垂向上 先逐渐增大后大幅减小,在某深度处存在峰值。Jahangir等<sup>[23]</sup>的反硝化试验研究得出下层土与基岩接触 带的地下水反硝化强度高于该深度的下层土及低于 该深度的基岩所对应的反硝化强度;Weymann等<sup>[9]</sup>开 展的室内试验观察到自养区(地面以下 6.5~7 m)的 NO3去除强度明显高于浅层区域(地面以下 1.5~4 m)。 这均与本研究结论基本一致。

# 2.3 含水层反硝化强度的影响因素分析

含水层反硝化强度的影响因素包括 NO<sub>3</sub>-N浓度、DO浓度、营养物质和微量元素、Eh、pH、温度、含水介质孔隙、微生物活性、盐度和抑制物质等<sup>[42]</sup>。含水层中不同深度的水文地球化学环境不同,对于使反硝化作用发生的 DO浓度限值的认识也并不一致<sup>[23,43-45]</sup>。因此,本研究根据不同取样深度和DO浓度分级研究了反硝化作用强度的影响因素。参照某一反硝化试验场地<sup>[23]</sup>的情况,取样深度分为 0~6、6~12、12~22 m和>22 m四个等级。结合前人的研究成果将DO浓度分成 0~0.2、0.2~2、2~6 mg·L<sup>-1</sup>和>6 mg·L<sup>-1</sup>四

参考来源 References	取样地点 Sample location	土地 类型 Soil type	含水介质类型 Aquifer medium type	取样深度 Sample depth/m	初始[NO <sub>3</sub> -N] Initial nitrate nitrogen/ mg·L <sup>-1</sup>	反硝化强度 Denitrification intensity/ µg•kg <sup>-1</sup> •d <sup>-1</sup>	加入试剂情况 Reagent adding condition	持续时间 Duration	影响因素 Affect factor
[11]	德国 Hanover	耕地	砂石	3,4,6,7,8, 9,10,14	0~41.47	9.10±14.20 (0.057~51.47)	多级监测井50L井 水;常规监测井220L	注入前溶液混合 1h,注入0.5~3	正相关: SO <sup>2-</sup> 、有
	德国 Bremen	耕地	砂石、海砂	8.3、9、22.8、 26.5、29.3、 31.3、37、66.5	0~3.98	1.83±2.02 (0.009~6.192)	井水(含 10 mg·L <sup>-1</sup> KBr, 10 mg N·L <sup>-1 15</sup> N 标记的 KNO <sub>3</sub> )	h,抽出72h(白 天3~4h·次 <sup>-1</sup> ,夜 晩12h·次 <sup>-1</sup> )	机碳、总 硫
[23]	爱尔兰	草地	砂砾石夹黏土、 冰堆物	5	4.7	10.9±3.5	20 L井水(注入 SF6气 体,含20 mg·L <sup>-1</sup> KBr,	L井水(注入SF <sub>6</sub> 气 注入1~2 h(10~ 含20 mg·L <sup>-1</sup> KBr, 15 L·h <sup>-1</sup> ),培养	
			砂岩、页岩	12	2	470±111	20 mg N·L <sup>-1 15</sup> N标记	6h,抽出1~2h	Ks \NO3; 正相关: SO4
			砂岩、页岩夹 少量石英岩	22	2.9	9.2±2.8	HJ KNO3)	(10~15 L•h <sup>-</sup> )	
	爱尔兰	耕地	砂砾石、黏土 夹层、冰堆物	5	12.8	3.8±0.7			
			风化灰岩	12	10.4	6.4±1.8			
			石灰岩(有断层)	22	12.6	1.4±0.4			
[16]	美国	河岸带 湿地	细泥砂、淤泥、砂	0.03~0.25	0.1~11	0.1~193	10 L地下水(含 32 mg N·L <sup>-1 15</sup> N标记的KNO <sub>3</sub> , 100 μg·L <sup>-1</sup> SF <sub>6</sub> )	注入约1h(16L・ h <sup>-1</sup> ),培养4~5h, 抽出约1h(6L・ h <sup>-1</sup> )	碳源、硫 化物
[21]	美国	湿地	砂壤土、粗壤	0.65,1.5,3	0.6~1.4	1~330	10 L井水(含 32 mg N・L <sup>-1 15</sup> N标记的 KNO <sub>3</sub> ,100 µg・L <sup>-1</sup> SF <sub>6</sub> )	注入约1h(160 mL·min <sup>-1</sup> ),培养 22~24h,抽出约 1h(0.5L·次 <sup>-1</sup> )	正相关: DOC
[15]	美国 Tanyard Brook	溪岸带	壤砂土	0.65	0.4	96.7±19.7	10 L井水(含 32 mg N·L <sup>-1 15</sup> N标记的 KNO <sub>3</sub> , 32 mg N·L <sup>-1</sup> KBr, 100 μg·L <sup>-1</sup> SF <sub>6</sub> )	注入约1h(10~ 12L·h <sup>-1</sup> ),培养 72h,抽出约1h (9~13L·h <sup>-1</sup> )	N.R.*
	美国 Brushneck Cove	海岸带 沼泽	细砂	1.25	0	123.2±63.8	10 L井水(含 32 mg N・L <sup>-1 15</sup> N标记的 KNO <sub>3</sub> , 100 µg・L <sup>-1</sup> SF <sub>6</sub> )	注入约1h(10~ 12L·h <sup>-1</sup> ),培养 5h,抽出约1h (9~13L·h <sup>-1</sup> )	
[38]	加拿大 Rodney	耕地	砂	3(地下水位 为1m)	13	190~3100	200 L井水(含13.0 mg·L <sup>-1</sup> KNO₃,5.06 mg·L <sup>-1</sup> NaBr)	356 h	正相关: DOC
[39]	荷兰西部	N.R.*	粗砂夹碎石	26	2.1±0.2	120~200	3×10 <sup>9</sup> m <sup>3</sup> 水	7 а	N.R.*
				44	2.1±0.2	90~150	3×10 <sup>9</sup> m <sup>3</sup> 水	7 a	N.R.*
[40]	加拿大 Rodney	耕地	砂	地下1m(在 地下水位以 下)	6.4	580	抽出的井水中加入足 够的 NO <sub>3</sub> N,并充入 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	10 d	正相关: DOC
[41]	美国Utah	N.R.*	黏土、粉土夹 鹅卵石	3.5(地下水 位为1m)	12.5,23.7	730	N.R.*	N.R.*	N.R.*

# 表3 野外抽注实验测定的地下水反硝化强度

Table 3 Groundwater denitrification intensity measured by field experiment

个等级。

2.3.1 不同取样深度反硝化作用强度的影响因素

为识别不同深度下的地下水反硝化强度的主要 影响因素,采用Spearman等级相关性系数法进行统 计分析,计算结果见表5。结果表明,取样深度为0~6 m时,反硝化强度与地下水位埋深(0.03~4.2 m)、NO3-N 浓度(0.40~27.59 mg·L<sup>-1</sup>)、DO浓度(0.60~9.51 mg· L<sup>-1</sup>)呈显著负相关关系,与温度(12.0~21.4℃)和有机 碳浓度呈显著正相关关系。推测对于浅层含水层,以 异养反硝化作用为主,有机碳浓度是影响反硝化强度 的主导因素,有机碳为反硝化微生物的生长和新陈代 谢提供了足够的能量,其含量越高,反硝化强度越大。 地下水位埋深越大,淋滤进入地下水的有机碳含量越 低,不利于反硝化作用的进行。NO<sub>3</sub>-N浓度过高时,

农业环境科学学报 第38卷第7期

1602

$Table \ 4 \ Statistical \ of \ groundwater \ denitrification \ intensity \ under \ different \ sampling \ depths(\mu g \cdot kg^{-1} \cdot d^{-1})$									
采样深度   样本数   均值			最大值	最大值 最小值	标准差	标准误差	95% 置信区间 95% Confidence interval		
Sample deptn/m	Sample size	Mean	Max	WIII	Standard deviation	Standard error	下限 Lower limit	上限 Upper limit	
0~6	43	51.37	538.00	0.00	99.57	15.18	20.73	82.01	
6~12	23	71.23	283.60	0.43	87.63	18.27	33.33	109.13	
12~22	5	107.69	470.00	1.40	203.52	91.01	-145.01	360.40	
>22	8	2.19	6.19	0.01	2.12	0.75	0.42	3.96	

= 4 不同取样深度下的地下水反硝化强度统计 $= (u_{a}, u_{a}^{-1}, d^{-1})$ 

#### 表5 不同取样深度下反硝化强度和理化性质之间的 Spearman 相关性分析

Table 5 Spearman correlation analysis between denitrification intensity and physicochemical properties at different sampling depths

	反硝化强度与理化性质的 Spearman 相关系数							
指标 _ Index	采样深度Sample depth 0~6 m	采样深度 Sample depth 6~12 m	采样深度 Sample depth 12~22 m	采样深度 Sample depth >22 m				
地下水位埋深 Groundwater depth	-0.618*(13)	NA	NA	NA				
温度Temperature	0.583*(14)	NA	NA	NA				
NO <sub>3</sub> -N	-0.523*(16)	-0.089(12)	-0.900*(5)	-0.577(8)				
$\mathrm{Fe}^{2+}$	NA	NA	NA	NA				
$\mathrm{SO}_4^{2-}$	NA	0.473(13)	-0.200(5)	-0.119(8)				
DO	-0.436*(32)	0.046(13)	-0.800(5)	-0.554(8)				
pН	0.036(17)	0.564(11)	-0.718(5)	0.566(8)				
Eh Redox potential	-0.400(4)	-0.353(10)	-0.500(5)	-0.857**(8)				
碳氮比Carbon nitrogen ratio	0.036(15)	0.100(11)	0.894(4)	NA				
有机碳 Organic carbon	0.785**(16)	0.645*(11)	NA	NA				
电导率Electrical conductivity	NA	0.176(10)	NA	0.595(8)				

注:\*在置信度(双测)为0.05时,相关性是显著的;\*\*在置信度(双测)为0.01时,相关性是显著的;NA表示数据量少,无法计算相关性;括号内数值表示样本数。下同。

Note: The correlation was significant when confidence coefficient was 0.05. \*\* The correlation was significant when confidence coefficient was 0.01. NA indicates no correlation calculation due to lacking of data. The value in the bracket indicates sample number. The same below.

会抑制 N<sub>2</sub>的生成而导致 N<sub>2</sub>O不断累积,不利于反硝化 作用的进行<sup>[46]</sup>。当 DO 浓度较高时,分子态氧成为 NO<sub>3</sub>-N的竞争性电子受体氧化分解有机物,不利于反 硝化作用的进行。温度主要通过影响反硝化微生物 的活性来影响反硝化强度,12.0~21.4 ℃处于微生物 生存的适宜范围。取样深度为6~12 m时,有机碳浓 度(437.95~1 488.87 mg·L<sup>-1</sup>)仍是影响反硝化强度的 主导因素,二者呈显著正相关关系。取样深度为12~ 22 m时,反硝化强度与 NO<sub>3</sub>-N浓度(0.63~12.6 mg· L<sup>-1</sup>)呈显著负相关。当取样深度大于 22 m时,Eh(-24~ 276 mV)通过影响地下水中可溶性离子的存在形式 成为影响反硝化强度的主导因素,二者呈显著负相关 关系。

# 2.3.2 不同 DO 浓度等级反硝化作用强度的影响因素 表6统计了不同 DO 浓度等级下的地下水反硝化

强度。结果表明,DO浓度为0.2~2 mg·L<sup>-1</sup>时反硝化强 度最大,均值可达90.94  $\mu$ g·kg<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup>;浓度为2~6 mg· L<sup>-1</sup>时反硝化强度次之,可达51.26  $\mu$ g·kg<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup>;DO浓 度大于6 mg·L<sup>-1</sup>时反硝化强度值明显降低,均值为 10.60  $\mu$ g·kg<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup>。这三个DO浓度范围的反硝化强 度符合两者之间为负相关关系的普遍规律。但当DO 浓度小于0.2 mg·L<sup>-1</sup>时,反硝化强度值最低,均值为 5.91  $\mu$ g·kg<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup>,与前人<sup>[45]</sup>研究得到的该浓度下的反 硝化强度最为理想的结论不一致。原因是DO浓度 为0~0.2 mg·L<sup>-1</sup>的10个样本的采样深度由5m变化至 66.5 m,跨度较大,数据的代表性可能不强。

为进一步了解在不同DO浓度下,影响反硝化强度的主要环境因素,本文分析了其他理化性质与反硝化强度的相关性,统计分析结果见表7。结果表明, DO浓度为0~0.2 mg·L<sup>-1</sup>时反硝化强度与SO<sup>2-</sup>(5.10~ 52.03 mg·L<sup>-1</sup>)呈不显著正相关关系,可能以自养反硝 化作用为主;DO浓度为0.2~2 mg·L<sup>-1</sup>时反硝化强度与 取样深度、地下水位埋深、NO<sub>3</sub>-N浓度和Eh均呈不显 著负相关关系;DO浓度介于2~6 mg·L<sup>-1</sup>时,反硝化强 度与取样深度(0.65~3 m)呈显著负相关关系,与温度 (12~18.6 ℃)呈显著正相关;DO浓度大于6 mg·L<sup>-1</sup>时 地下水属强氧化环境,反硝化强度与Eh(163~387 mV)之间呈显著负相关关系。

# 2.4 统计结果的不确定性分析

本次研究统计结果存在一定不确定性,主要来自 于试验方法、计算方法和统计过程等方面。

(1)不同研究区所采用的反硝化强度测定方法不同。本文所统计的反硝化强度数据来自于室内试验和野外试验。其中,室内试验易创造严格的厌氧环境而使反硝化强度被高估<sup>[26]</sup>,相比来说,野外试验得到的反硝化强度结果更接近真实值。由于不同水文地质条件下地下水水流速度的差异,不同类型的反硝化微生物对于外加硝酸盐溶液的适应能力的不同,大多野外试验均开展预试验以确定反硝化试验溶液在地下水井的培养时间,过早或过晚抽出都会影响试验结

果,培养时间几小时到几天不等[23]。

(2)不同研究区所采用的反硝化强度计算方法不同。一是本文所统计的反硝化强度测定试验多以反 硝化作用产物 N<sub>2</sub>O 和 N<sub>2</sub>进行反算,而忽略了中间产物 NO<sub>2</sub>和 NO,使得反硝化强度被低估<sup>[16]</sup>。不同研究者采 用的 N<sub>2</sub>O 收集方法有所差异,其操作规范程度<sup>[47]</sup>以及 产物 N<sub>2</sub>和空气中 N<sub>2</sub>的区分情况也都可能影响计算结 果。二是部分文献忽略了含水层中存在的稀释、平流 和弥散等物理过程,使得反硝化强度被低估<sup>[48]</sup>。三是 计算反硝化强度常采用<sup>15</sup>N 同位素示踪法或基于 Br<sup>-</sup>、 SF<sub>6</sub>等示踪剂的浓度穿透曲线法,两种计算精度不同, 其中<sup>15</sup>N 方法高于 Br<sup>-</sup>和 SF<sub>6</sub>方法<sup>[7,11]</sup>。<sup>15</sup>N 同位素示踪 法是将地下水反硝化作用最终产物生成速率表征为 反硝化强度,如下式所示<sup>[23]</sup>。

$$R_{def} = \frac{M ({}^{15}N_{2}O - N) + M ({}^{15}N_{2} - N)}{DM_{s} \times T}$$

式中: $R_{def}$ 表示地下水反硝化强度, $\mu g \cdot k g^{-1} \cdot d^{-1}$ ;M(<sup>15</sup>N<sub>2</sub>O-N)+M(<sup>15</sup>N<sub>2</sub>-N)表示反硝化反应后单位体积水 中含有的产物N<sub>2</sub>O和N<sub>2</sub>的总质量, $\mu g$ ; $DM_s$ 表示单位体 积含水介质的干质量,k g;T表示反硝化反应时间,d。

表6 不同 DO 浓度下的地下水反硝化强度统计表 $(\mu g \cdot k g^{-1} \cdot d^{-1})$ 

DO浓度区间	样本数	均值	标准差	标准误差	95% 置信区间 95% Confidence interval	
Interval of DO concentration/mg $\boldsymbol{\cdot} L^{\scriptscriptstyle -1}$	Sample size	Mean	Standard deviation	Standard error	下限 Lower limit	上限 Upper limit
0~0.2	10	5.91	7.32	2.32	0.67	11.14
0.2~2	20	90.94	155.10	34.68	18.36	163.53
2~6	14	51.26	81.48	21.77	4.21	98.31
>6	13	10.60	19.62	5.44	-1.25	22.47

 $Table \ 6 \ Statistics \ of \ groundwater \ denitrification \ intensity \ under \ different \ DO \ concentrations(\mu g \cdot k g^{-1} \cdot d^{-1})$ 

表7 不同 DO 浓度下反硝化强度和其他理化性质之间的 Spearman 相关性

Table 7 Spearman correlation between denitrification intensity and other physicochemical properties at different DO concentrations

	反硝化强度 Denitrification intensity(µg·kg <sup>-1</sup> ·d <sup>-1</sup> )						
Index	$DO(0 \sim 0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$DO(0.2 \sim 2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$DO(2\sim 6 \text{ mg} \cdot L^{-1})$	$DO(>6 \text{ mg} \cdot L^{-1})$			
取样深度 Sample depth	-0.280(10)	-0.309(20)	-0.601*(14)	0.095(13)			
地下水位埋深 Groundwater depth	NA	-0.345(7)	-0.415(8)	NA			
温度Temperature	NA	0.188(7)	0.778*(7)	NA			
NO <sub>3</sub> -N	0.175(10)	-0.187(17)	-0.174(12)	-0.229(13)			
$\mathrm{Fe}^{2*}$	NA	NA	-0.06	NA			
$\mathrm{SO}_4^{2-}$	0.576(10)	0.082(11)	NA	0.600(5)			
DO	0.261(10)	0.371(15)	NA	0.595(7)			
рН	-0.142(9)	-0.236(11)	NA	-0.900*(5)			
Eh Redox potential	NA	NA	NA	0(4)			
碳氮比Carbon nitrogen ratio	NA	NA	NA	NA			
有机碳Organic carbon	0.427(9)	0.555(11)	NA	0.500(3)			

浓度穿透曲线计算法是通过测定示踪剂 Br<sup>-</sup>或 SF<sub>6</sub>浓度、反应物的残留量(NO<sub>3</sub>)和可能产物(如NO<sub>2</sub>、 NO、N<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>)的浓度,绘制成浓度穿透曲线<sup>[20]</sup>(图2)。 惰性离子或气体示踪剂用于计算 $C/C_0$ ,其中C表示注 入井水后不同时间段的示踪剂浓度, $C_0$ 表示注入井水 前的示踪剂浓度。





(3)取样深度和DO浓度所采用的划分方法具有 一定的主观性。

# 3 结论

(1)大多含水介质中的反硝化强度处于10<sup>-1</sup>~10<sup>2</sup> µg·kg<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup>量级范围内,个别砂、砂砾石含水介质可 以达到10<sup>3</sup>µg·kg<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup>量级范围。含水介质粒间孔隙 大小与反硝化强度未呈明显相关关系。

(2)反硝化强度沿含水层垂向上先逐渐增大后显 著减小,在某深度处存在峰值。但由于含水介质等的 不同,峰值对应的深度存在明显的区域差异。对于浅 层含水层有机碳丰富的区域,以异养反硝化作用为 主。反硝化强度主要受有机碳浓度影响,同时受 NO<sub>3</sub>--N浓度、DO浓度、地下水位埋深、温度等因素影 响较大。在深层含水层中,反硝化强度主要受Eh值 影响。

(3)DO浓度与反硝化强度值整体符合负相关关系。当DO浓度介于2~6 mg·L<sup>-1</sup>时,反硝化强度与取 样深度呈显著负相关,与温度呈显著正相关;当DO 浓度大于6 mg·L<sup>-1</sup>时,Eh是反硝化强度的主导因素。

### 4 展望

目前,含水介质结构、实际水文地质状况和水化 学环境复杂、采样过程难度大等原因造成国内外含水 层中反硝化强度研究成果相对较少。近十年,随着同 位素技术、微生物技术和地下水采样技术的提升以及 分子生物学、污染水文地质学等学科的发展,研究重 心从室内试验转向野外原位定量试验。基于该领域 当前发展水平下获取的数据和认识还比较有限,很多 问题仍需进一步研究:

(1)当前的反硝化强度研究以控制性试验为主, 测定的反硝化潜力是在添加外源硝态氮的条件下获 得的,为了能够更加客观确定含水层中反硝化强度, 需加强直接测定反硝化速率的试验研究。

(2)目前在野外原位反硝化强度测定试验中多以 单井抽注试验为主,为了更好地揭示含水层中硝酸盐 衰减规律,需加强开展多井抽注试验。

(3)含水层中硝酸盐发生反硝化作用的必备条件 有三个,一是存在硝酸盐、反硝化微生物和电子供体 (如有机碳、还原性铁/硫等),二是厌氧或半厌氧状 态,三是有利的环境条件,如适宜的温度、pH、盐度、 硝酸盐浓度、含水介质等<sup>[42]</sup>。因此,应加强含水介质 孔隙、阻碍反硝化作用的其他物质(如重金属、杀虫剂 和农药等<sup>[49]</sup>)和微生物活性<sup>[50]</sup>对地下水中反硝化强度 的影响研究。特别是,对于反硝化作用中有效微生物 的代谢途径和特定微生物的特性仍不清楚<sup>[51]</sup>,加强反 硝化微生物试验有利于探索影响反硝化作用的更深 层次的因素。

(4)随着全球范围内对粮食和能源日益增长的需求,人为投入的氮极大地改变了氮的生物地球化学循环,过量的氮素投入导致地下水硝酸盐含量超标等环境问题,因此量化研究地下水中的氮循环过程是区域环境和人类健康的重要议题<sup>[52]</sup>。含水层反硝化过程 是全球氮循环过程中的重要组成部分,反硝化过程产 生的 N<sub>2</sub>、NO 和 N<sub>2</sub>O 是氮支出比例最高的去向<sup>[53]</sup>,因此 加强含水层反硝化强度精确定量研究,进一步研究地 下水氮素输出量,对保护水生态环境、保持大尺度及 全球氮循环动态平衡具有重要意义。

#### 参考文献:

- [1] Bailey R T, Ahmadi M, Gates T K, et al. Spatially distributed influence of agro-environmental factors governing nitrate fate and transport in an irrigated stream-aquifer system[J]. *Hydrology and Earth System Scienc*es, 2015, 19(12):4859–4876.
- [2] Gilmore T E, Genereux D P, Solomon D K, et al. Quantifying the fate of agricultural nitrogen in an unconfined aquifer: Stream-based observations at three measurement scales[J]. Water Resources Research, 2016, 52(3):1961-1983.

#### 2019年7月

- 郇 环,等:基于整合分析法的地下水反硝化强度研究
- [3] Nakagawa K, Amano H, Asakura H, et al. Spatial trends of nitrate pollution and groundwater chemistry in Shimabara, Nagasaki, Japan[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2016, 75(3):1–17.
- [4] Su X, Wang H, Zhang Y. Health risk assessment of nitrate contamination in groundwater: A case study of an agricultural area in Northeast China[J]. Water Resources Management, 2013, 27(8): 3025-3034.
- [5] Iribar A, Hallin S, Pérez J M S, et al. Potential denitrification rates are spatially linked to colonization patterns of *nosZ* genotypes in an alluvial wetland[J]. *Ecological Engineering*, 2015, 80:191–197.
- [6] 陈建耀, 王 亚, 张洪波, 等. 地下水硝酸盐污染研究综述[J]. 地理科学进展, 2006, 25(1):34-44.
  CHEN Jian-yao, WANG Ya, ZHANG Hong-bo, et al. Overview on the studies of nitrate pollution in groundwater[J]. *Process in Geography*, 2006, 25(1):34-44.
- [7] Clague J C, Stenger R, Clough T J. Denitrification in the shallow groundwater system of a lowland catchment; A laboratory study[J]. *Cat*ena, 2015, 131:109-118.
- [8] Eschenbach W, Well R. Predicting the denitrification capacity of sandy aquifers from shorter-term incubation experiments and sediment properties[J]. *Biogeosciences*, 2013, 10(2):1013–1035.
- [9] Weymann D, Geistlinger H, Well r, et al. Kinetics of N<sub>2</sub>O production and reduction in a nitrate-contaminated aquifer inferred from laboratory incubation experiments[J]. *Biogeosciences*, 2010, 7(6): 1953-1972.
- [10] 何晓锋.地下水饱和带硝酸盐迁移转化的试验研究[D].合肥:合肥工业大学,2007:21-45.

HE Xiao-feng. Experimental study of nitrate transportation and reduction in saturated zone[D]. Hefei: Hefei Industrial University, 2007: 21-45.

[11] Eschenbach W, Well R, Walther W. Predicting the denitrification capacity of sandy aquifers from in situ measurements using push – pull <sup>15</sup>N tracer tests[J]. *Biogeosciences*, 2015, 12(8):2327–2346.

[12] 程东会.北京城近郊区地下水硝酸盐氮和总硬度水文地球化学过程及数值模拟[D].北京:中国地质大学(北京),2007:12.
CHENG Dong-hui. Study on the hydrogeochemical process and numerical model of nitrate and total hardness in Beijing urban[D]. Beijing:China University of Geosciences(Beijing), 2007:12.

- [13] Cho Y, Han K, Kim N, et al. Estimating in situ biodegradation rates of petroleum hydrocarbons and microbial population dynamics by performing single-well push-pull tests in a fractured bedrock aquifer[J]. *Water, Air, & Soil Pollution,* 2013, 224(2):1364.
- [14] Warneke S, Schipper L A, Bruesewitz D A, et al. A comparison of different approaches for measuring denitrification rates in a nitrate removing bioreactor[J]. Water Research, 2011, 45(14):4141–4151.
- [15] Addy K, Kellogg D Q, Gold A J, et al. In situ push-pull method to determine ground water denitrification in riparian zones[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2002, 31(3):1017–1024.
- [16] Harrison M D, Groffman P M, Mayer P M, et al. Denitrification in alluvial wetlands in an urban landscape[J]. *Journal of Environment Quality*, 2011, 40(2):634–646.
- [17] Istok J D, Humphrey M D, Schroth M H, et al. Single-well, "pushpull" test for in situ determination of microbial activities[J]. Ground

Water, 1997, 35(4):619-631.

- [18] Schroth M H, Istok J D, Conner G T, et al. Spatial variability in in situ aerobic respiration and denitrification rates in a petroleum-contaminated aquifer[J]. *Ground Water*, 1998, 36(6):924–937.
- [19] Clough T J, Addy K, Kellogg D Q, et al. Dynamics of nitrous oxide in groundwater at the aquatic-terrestrial interface[J]. *Global Change Biology*, 2007, 13(7):1528-1537.
- [20] 郇 环. 松花江吉林段地下水脆弱性评价研究[D]. 北京:北京师范大学, 2012:36.
   HUAN Huan. Groundwater vulnerability assessment in Jilin section of
- the Songhua River[D]. Beijing: Beijing Normal University, 2012:36.
  [21] Kellogg D Q, Gold A J, Groffman P M, et al. In situ ground water denitrification in stratified, permeable soils underlying riparian wetlands
  [J]. Journal of Environmental Quality, 2005, 34(2):524-533.
- [22] Sgouridis F, Stott a, Ullah S. Application of the <sup>15</sup>N gas-flux method for measuring in situ N<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O fluxes due to denitrification in natural and semi-natural terrestrial ecosystems and comparison with the acetylene inhibition technique[J]. *Biogeosciences*, 2016, 13(6):1821– 1835.
- [23] Jahangir M M R, Johnston P, Addy K, et al. Quantification of in situ denitrification rates in groundwater below an arable and a grassland system[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2013, 224(9):1693.
- [24] Burbery L F, Flintoft M J, Close M E. Application of the re-circulating tracer well test method to determine nitrate reaction rates in shallow unconfined aquifers[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2013, 145:1–9.
- [25] Buss S R, Rivett M O, Morgan P, et al. Attenuation of nitrate in the subsurface environment[R]. England: Environment Agency Science Group Report, SC030155/2, 2005.
- [26] Korom S F. Natural denitrification in the saturated zone: A review[J]. Water Resources Research, 1992, 28(6):1657–1668.
- [27] Niu B, Loúiciga H A, Wang Z, et al. Twenty years of global groundwater research: A science citation index expanded-based bibliometric survey(1993—2012)[J]. Journal of Hydrology, 2014, 519:966-975.
- [28] 宋长青, 谭文峰. 基于文献计量分析的近 30年国内外土壤科学发展过程解析[J]. 土壤学报, 2015, 52(5):957-969.
  SONG Chang-qing, TAN Wen-feng. The historical venation of soil cience in the past 30 years-based on the bibliometric analysis[J]. Acta Pedologica Sinica, 2015, 52(5):957-969.
- [29] Sánchez-pérez J M, Bouey C, Sauvage S, et al. A standardised method for measuring in situ denitrification in shallow aquifers: Numerical validation and measurements in riparian wetlands[J]. *Hydrology and Earth System Sciences*, 2003, 7(1):87–96.
- [30] West J M, Chilton P J. Aquifers as environments for microbiological activity[J]. Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology, 1997, 30(2):147-154.
- [31] Seiler Seiler K, Vomberg I. Denitrification in a karst aquifer with matrix porosity[J]. Nitrates in Groundwater: IAH Selected Papers on Hydrogeology, 2004(5):87.
- [32] Lind A M. Nitrate reduction in the subsoil[M]//Denitrification in the nitrogen cycle. Boston, MA: Springer, 1985:145-156.

[33] Slater J M, Capone D G. Denitrification in aquifer soil and nearshore marine sediments influenced by groundwater nitrate[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1987, 53(6):1292-1297.

- [34] Morris J T, Whiting G J, Chapelle F H. Potential denitrification rates in deep sediments from the southeastern coastal plain[J]. *Environmental Science & Technology*, 1988, 22(7):832–836.
- [35] Smith R L, Duff J H. Denitrification in a sand and gravel aquifer[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1988, 54(5):1071-1078.
- [36] Francis A J, Slater J M, Dodge C J. Denitrification in deep subsurface sediments [J]. *Geomicrobiology Journal*, 1989, 7(1/2):103-116.
- [37] Smith R L, Howes B L, Duff J H. Denitrification in nitrate-contaminated groundwater: Occurrence in steep vertical geochemical gradients[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1991, 55(7):1815–1825.
- [38] Trudell M R, Gillham R W, Cherry J A. An in-situ study of the occurrence and rate of denitrification in a shallow unconfined sand aquifer [J]. Journal of Hydrology, 1986, 83(3/4):251-268.
- [39] Beek C, Puffelen V J. Changes in the chemical composition of drinking water after well infiltration in an unconsolidated sandy aquifer[J]. *Water Resources Research*, 1987, 23(1):69-76.
- [40] StarR R C, Gillham R W. Controls on denitrification in shallow unconfined aquifers[J]. Contaminant Transport in Groundwater. Kobus & Kinzelbach, Rotterdam, 1989:51-56.
- [41] Korom S F. Denitrification in the unconsolidated deposits of the Heber Valley aquifer[D]. Logan: Utah State University, Dept of Civil and Environmental Engineering, 1991:65.
- [42] Rivett M O, Buss S R, Morgan P, et al. Nitrate attenuation in groundwater: A review of biogeochemical controlling processes[J]. Water Research, 2008, 42(16):4215–4232.
- [43] Skerman V B D, Macrae I C. The influence of oxygen availability on the degree of nitrate reduction by seudomonas denitrificans[J]. *Canadian Journal of Microbiology*, 1957, 3(3):505-530.
- [44] Gillham R W, Cherry J A. Field evidence of denitrification in shallow groundwater flow systems[J]. Water Quality Research Journal, 1978,

13(1):53-72.

- [45] Desimone L A, Howes B L. Nitrogen transport and transformations in a shallow aquifer receiving wastewater discharge: A mass balance approach[J]. Water Resources Research, 1998, 34(2):271-285.
- [46] Blackmer A M, Bremner J M. Inhibitory effect of nitrate on reduction of N<sub>2</sub>O to N<sub>2</sub> by soil microorganisms[J]. Soil Biology and Biochemistry, 1978, 10(3):187-191.
- [47] Jurado A, Borges A V, BROUYÈRE S. Dynamics and emissions of N<sub>2</sub>O in groundwater: A review[J]. Science of the Total Environment, 2017(584/585):207-218.
- [48] Green C T, Böhlke J K, Bekins B A, et al. Mixing effects on apparent reaction rates and isotope fractionation during denitrification in a heterogeneous aquifer[J]. Water Resources Research, 2010, 46(8).10.1029/ 2009WR008903.
- [49] Hunter W J. Accumulation of nitrite in denitrifying barriers when phosphate is limiting[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2003, 66 (1/2):79-91.
- [50] Zhang D, Li G, Yang Y S, et al. Bio-geological processes of nitrogen transport and transformation in the aeration zone and aquifer[J]. *Hydrological Sciences Journal*, 2009, 54(2):316–326.
- [51] 李发东,张 妍,李 静.地下水硝酸盐去除中反硝化微生物的研究进展[J]. 中国生态农业学报, 2013, 21(1):110-118.
  LI Fa-dong, ZHANG Yan, LI Jing. Research review of denitrifying microorganisms of groundwater to nitrate denitrification[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2013, 21(1):110-118.
- [52] 谷保静.人类一自然耦合系统氮循环研究一中国案例[D]. 杭州:浙 江大学, 2011:1-2.

GU Bao-jing. Nitrogen Cycle of coupled human and natural system-A case study of China[D]. Hangzhou ;Zhejiang University, 2011 : 1-2.

[53] 遆超普.不同空间尺度区域氮素收支[D].南京:南京农业大学, 2010:111-112.

TI Chao-pu. Regional nitrogen budget at different spatial scales[D]. Nanjing:Nanjing Agricultural University, 2010:111-112.