

DOI: 10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202007033

地下水位波动带三氮迁移转化过程研究进展

刘 鑫^{1,2}, 左 锐^{1,2}, 王金生^{1,2}, 何柱锟^{1,2}, 李 桥^{1,2}

(1. 北京师范大学水科学研究院, 北京 100875;

2. 地下水污染控制与修复教育部工程研究中心, 北京 100875)

摘要: 三氮是我国地下水中典型污染物, 其在包气带和含水层中的迁移转化过程受到高度关注。近几年, 地下水位波动带中的三氮迁移转化已经成为新的研究领域。在综合运用文献计量分析法, 定量分析相关研究趋势的基础上, 系统总结地下水位波动带形成及特点, 梳理波动带中三氮迁移转化过程及生物地球化学过程最新研究表述及成果, 并对今后可能的研究热点和方向进行了展望。现有研究表明: 水位波动带中环境指标如土壤含水率、氧化还原电位、溶解氧和有机质含量均表现出一定的分带性规律, 微生物菌群结构和功能基因更多样化, 并呈现一定的分布特征。随着地下水位波动, 包气带中的三氮易浸溶进入地下水并发生迁移。地下水位上升, 硝化作用减弱, 反硝化作用增强; 地下水位下降, 硝化作用增强, 反硝化作用减弱。为完善水位波动带三氮迁移转化过程研究, 应进一步关注: (1) 将水化学演化分析与分子生物学高通量测序方法相结合, 深入探究水位波动带三氮转化与微生物作用机理; (2) 除关注硝化、反硝化作用外, 增加异化还原、同化还原和厌氧氨氧化等作用过程的研究; (3) 细化分析更多情境、更多影响因素的水位波动过程, 识别水位波动带三氮转化的关键影响要素。

关键词: 地下水位波动带; 三氮; 迁移转化; 微生物功能基因

中图分类号: P642.3

文献标志码: A

文章编号: 1000-3665(2021)02-0027-10

Advances in researches on ammonia, nitrite and nitrate on migration and transformation in the groundwater level fluctuation zone

LIU Xin^{1,2}, ZUO Rui^{1,2}, WANG Jinsheng^{1,2}, HE Zhukun^{1,2}, LI Qiao^{1,2}

(1. College of Water Sciences, Beijing Normal University, Beijing 100875, China;

2. Engineering Research Center of Groundwater Pollution Control and Remediation, Ministry of Education, Beijing 100875, China)

Abstract: Ammonia, nitrite and nitrate are typical pollutants in shallow groundwater and in the vadose zone, and their migration and transformation processes are highly concerned. In recent years, new studies have focused on the three-nitrogen in the groundwater level fluctuation zone. This paper comprehensively uses the literature measurement analysis method to quantitatively analyze the related research trends, and systematically summaries the latest research results of the formation and characteristics of the groundwater level fluctuation zone, the migration and transformation process of the three-nitrogen and their biogeochemical processes in the fluctuation zone. The results show that environmental indicators such as soil moisture content, redox potential, contents of dissolved oxygen and organic matter in the groundwater level fluctuation zone have remarkable zoning rules, and

收稿日期: 2020-07-13; 修订日期: 2020-09-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41831283; 41877181); 111 引智计划项目(B18006)

第一作者: 刘鑫(1988-), 女, 博士研究生, 主要从事地下水污染控制与修复研究。E-mail: liuxin0211@mail.bnu.edu.cn

通讯作者: 左锐(1981-), 男, 博士, 教授级高工, 主要从事地下水污染控制与修复研究。E-mail: zr@bnu.edu.cn

the microbial community structure and functional genes are more diversified with obvious layers. As the groundwater levels fluctuate, the three-nitrogen in the vadose zone is easy to leach into the groundwater and migrate. As the groundwater levels rise, nitrification weakens, denitrification enhances, and as the groundwater levels drop, nitrification enhances, and denitrification weakens. Finally, this paper prospects the research hotspots and directions in the future: (1) the groundwater chemical evolution analysis is combined with the high-throughput sequencing method of molecular biology to explore the three-nitrogen transformation and microbial action mechanism in the groundwater level fluctuation zone. (2) In addition to nitrification and denitrification, the researches on dissimilation reduction, assimilation reduction and anaerobic ammonia oxidation processes are increased. (3) The groundwater level fluctuation process with more scenarios and influencing factors are analyzed, and the key influencing factors of the three nitrogen transformation in the groundwater level fluctuation zone are identified.

Keywords: groundwater level fluctuation zone; ammonia, nitrite and nitrate; migration and transformation; microbial functional genes

地下水是我国的主要供水水源,其分布广泛、供水量稳定,在城乡居民生活用水、农业用水等方面发挥着重要作用。某一地区地下水资源量的变化一般与开发利用程度、丰枯水期、跨区域调水、压采等因素有关,直接表现为地下水位的波动。受天然背景条件和人为污染影响,地下水水质在不同区域表现出明显的差异性。水位和水质是评价地下水资源的重要指标。以往将二者结合的研究中,主要关注地下水位的恢复对生态系统的改善^[1],和地下水水质安全的地下水位阈值,侧重于环境地质灾害的水位问题^[2-3]。但是,早期的研究缺乏对于水位变化水质响应过程的总结。

近些年来,地下水位波动过程水质的响应逐渐得到了一些学者的关注。“地下水位波动”、“水位波动带”等关键词逐渐出现在诸多的研究中^[4-6]。有研究表明,当地下水位下降时,包气带范围扩大,氧化作用增强,有机质分解,而且包气带介质特性和水动力条件的变化导致发生诸如吸附、溶解沉淀等物理化学作用;地下水位升高时,先前存在于包气带的污染物可能溶入地下水中,溶滤作用增强^[7]。除此之外,也有学者探究了水位波动对土壤水分特征规律影响^[5,7],以及关注地下水中特征组分的迁移转化过程,例如在地下水位波动过程中,研究三氮^[6]、铁锰^[4]、砷^[8]等特征组分演化规律及迁移转化过程,从而探究水位波动条件下污染物的归趋。前人研究没有针对水位波动带环境指标的变化探索规律。

作为地下水典型污染物,三氮(硝酸盐、亚硝酸盐、铵氮)在很多地区的土壤、地下水中广泛存在。

三氮参与自然界的氮循环,主要作用包括硝化作用、反硝化作用和异化还原作用等,这些作用需要在微生物的介导下完成^[9-11]。这方面的研究已经有较好的总结和综述,近几年来,出现了针对地下水位波动带开展三氮迁移转化的研究^[5-6]。地下水位波动引起波动带土-水环境要素改变,对三氮的转化过程影响显著。水位波动也可能使包气带中的三氮浸溶进入地下水中,并在浅层地下水中迁移,进而导致地下水中的三氮污染。目前,对于水位波动带三氮的迁移转化过程和机理尚不明确,缺乏深入研究。因此,探究地下水位波动带三氮的迁移转化过程及机理具有重要意义。

本文在综述国内外有关文献的基础上,就地下水位波动过程及其影响、水位波动带三氮的迁移转化过程和生物地球化学响应分别进行总结,以期为更深入的探讨水位波动带三氮迁移转化的机理研究提供参考,也为地下水水位阈值管理与三氮污染控制提供科学依据。

1 地下水位波动过程

1.1 地下水位波动过程及影响因素

地下水位随气候和人类活动的影响而上下波动,在最高水位和最低水位之间的区域称地下水位波动带^[12]。地下水位波动包括水位上升、下降两个过程,是地下水资源量增加或减少最直接的表现形式。它反映了地下水补给、径流、排泄的动态过程。造成地下水位波动的原因有很多,包括自然条件下,丰水期的降雨补给、潮汐过程、客水、地表水补给地下水过程等,以及人类活动影响下,人工开采、跨区域调水、

回灌补给、农业灌溉、水资源保护工程和水利工程建设等^[11, 13-15]。例如,2014年以来,受潮白河道人工回灌技术实施、南水北调中线工程回补等影响,北京地区地下水位由整体下降转变为部分地区上升,以怀柔应急水源地为例,其地下水位上升最大幅度超过11 m^[14]。在集中开采的地下水水源地,受到间歇性开采影响,开采期开采井附近地下水位随之下降,停采期地下水位逐步恢复,地下水位反复下降与回升,形成地下水位大幅波动^[4]。洱海受丰水期降水补给和侧向径流补给,近岸区地下水位呈现明显的季节性波动,最大变幅达到20 m^[15]。王玉刚等^[16]通过研究三工河流域尾间绿洲水资源动态特征,发现区域输水灌溉是地下水水位抬升的直接动因。

1.2 地下水位波动带关键环境要素变化

目前,地下水位波动研究主要关注第四系松散孔隙地层,包气带岩性以砂土、粉土、黏土为主,多位于平原区、河漫滩、阶地以及山前冲洪积扇等。埋深较浅的潜水含水层与地表河流水力联系密切,同时受大气降水等补给,潜水位呈现规律性的波动,形成地下水位波动带。

地下水位波动带水动力过程不断变化。在地下水位不断上升和下降的过程中,潜水面逐渐上升和下降,水位标高不断增加和下降,可能导致区域含水层水力梯度改变,地下水交换速率增加^[17]。相比于水位静态平衡,水位波动可能携带更多的包气带物质溶解到地下水中,从而改变地下水的化学组成。长期地下水位波动过程,会导致波动带内氧化还原条件显著变化。在水位静态平衡时,包气带至含水层垂向剖面通常从氧化到逐渐还原,并随地下水位波动而变化。在地下水位上升时,波动带由氧化环境变为还原环境;在地下水位下降时,波动带由还原环境变为氧化环境^[18]。地下水位上升将饱和带的孔隙水向上携带,从而将非饱和带内的空气截留,在静水压力作用下,溶解到地下水中,使地下水中溶解氧增加^[17]。反之,地下水位下降会导致之前已经饱和的土壤介质暴露在孔隙空气中,使得土壤空隙中溶解氧增加而趋于氧化环境^[19]。Kohfahl等^[17]研究水位波动带氧气通量时发现,一定幅度的水位波动是孔隙潜水含水层充氧的重要途径,且增大地下水位波动幅度,波动带氧化层厚度也会随之扩大。Bohlke等^[20]探究了美国安诺卡沙平原地下水位回升后,包气带水岩作用过程,包气带厚度1~4 m,岩性以中砂为主。水位回升导致包气带水岩作用范围增加,沿着水流路径由浅至深,氧化还

原电位(Eh)降低。随着Eh进一步降低,厌氧菌厌氧分解有机物并释放出有机酸引起pH降低。探究水岩相互作用对NO₃⁻和SO₄²⁻分布的影响,认为FeS₂和其他含亚铁相的离子是反硝化的主要控制因素。

当包气带存在细颗粒介质(如黏性土)时,水位波动过程影响着波动带中的吸附-解吸以及微生物功能^[21-22]。在低水位期,地下水中污染物的稀释、吸附占主导作用,同时,地下水位下降引起水位波动带通气量增加,促进微生物降解作用。在高水位期,水位上升增加地下水与包气带中污染物的接触范围,以介质中污染物的解吸作用为主,污染物再次进入地下水,同时形成厌氧环境,好氧微生物作用受到抑制^[21]。当前研究表明,水位波动导致氧化还原条件改变会影响波动带的生物地球化学和微生物动力学特征,波动带内微生物群落具有更大的功能多样性和灵活性,可以适应不断变化的含水饱和度和氧化还原电位^[18]。水位的波动有利于有机质的迁移,以及土壤中营养物质和气体的扩散,波动带有机质得到补给,所以环境中微生物的营养供给更充足^[23]。同时,由于土壤微生物活动与生物气体(CO₂、CH₄、N₂O等)的动力学密切相关,地下水位的波动也可能会调节与大气的气体交换^[24]。水位波动过程也影响着波动带土壤含水率、基质势,使其呈现周期性的改变^[18]。最后,地下水位的改变和氧化还原条件的相关变化可能会使波动带具有独特的地球化学和矿物学特征,如绿锈族混合价铁矿物的存在^[18]。

因此,地下水位波动过程中水动力条件和生物地球化学特征的不断响应,波动带介质中土壤含水率、氧化还原电位、氧气和有机质含量等表现出一定的分带规律,沿着水流路径会形成特定的物理、化学梯度,进而形成特定的生物群落分带格局,并发生着不同的生物地球化学过程。同时,水位波动影响着地下水水化学作用,如吸附、解吸作用的发生,从而控制污染物的迁移转化。

2 地下水位波动带三氮的迁移转化过程

2.1 地下水中的“三氮”污染特征

作为地下水中的典型污染物,三氮的来源、迁移及转化规律已有大量研究^[6, 11, 25-27]。地下水中氮的来源主要包括土壤有机氮矿化、地表富营养水体补给、农业氮施肥、生活污水排放等。NH₄⁺由于带正电荷,容易被带负电荷的土壤颗粒吸附,控制其在地下水中的迁移过程。NO₃⁻由于水溶性强,吸附能力弱,很容易

通过大气降水或灌溉补给,直接发生垂直迁移进入地下水中,造成浅层地下水污染。一些实验和现场研究表明, NH_4^+ 进入土壤后,在包气带土层的浅表层被迅速吸附而减少,在不同土壤剖面上 NH_4^+ 的起始浓度随土壤剖面深度的增加而下降, NO_3^- 在地下水含量迅速增加^[26-27]。地下水中的 NO_2^- 极不稳定,容易被氧化成为 NO_3^- 。地下水中 NO_2^- 含量总是小于 NO_3^- 、 NH_4^+ 的含量,但由于其化学性质和环境毒性大,常被视为重要的氮污染标志^[26]。自然界中氮循环过程见图 1,三氮参与的转化过程包括硝化作用、反硝化作用和异化(同化)还原作用等。其他的过程也影响着氮的转化,例如有机氮矿化作用、厌氧氨氧化作用等。三氮的转化受地下水化学组分、微生物群落结构、氮素种类及其浓度、溶解氧、有机碳含量等因素的影响,同时还受到土壤介质物理性质,地下水流速与滞留时间等因素间接影响^[11]。

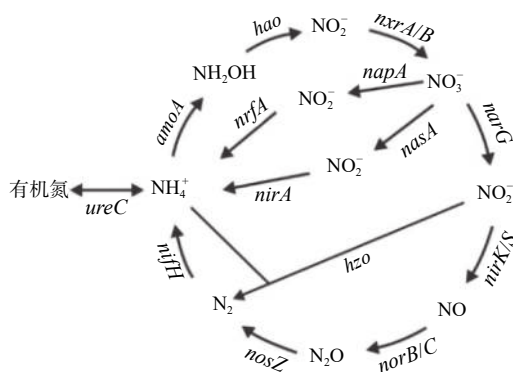


图 1 氮循环过程及其关键微生物功能基因^[10]

Fig. 1 Nitrogen cycle process and its key microbial functional genes

2.2 地下水位波动带三氮的迁移和转化过程

随着地下水位波动,受波动带内氮素原始累积量、波动带介质颗粒大小、水动力条件影响,三氮呈现不同的迁移特征^[28]。水位上升对包气带污染物存在强烈的浸溶过程,有利于在地下水中的侧向迁移。Rasiah 等^[28]连续 2 个丰枯水期对加拿大 Mulgrave 河流域 39 个监测井中硝酸盐、氨氮监测发现,地下水中硝态氮和氨氮的浓度随着雨季地下水位增加而增加,在雨季高峰期出现波动,在雨停后随水位下降而下降,高水位期浓度可增加至低水位期的近 50 倍,且氮的浸出量随氮肥施加量的增加而增加。丰水期地下水对地表河流侧向补给时,丰水期地表水中 52% 的氮污染增长来自于地下水^[28]。这与 Zhang^[29]室内试验的结果一致,他认为水位波动促进介质中可溶性氮素的

解吸和溶滤,使其更充分的溶解进入地下水中,并随着水位降低过程地下水不断向外迁移。Huang 等^[25]研究得到了同样的结论,并认为过量施用氮肥,波动带中的氮肥积累已经造成了西南地区地下水中氮素含量超标,并存在氮素进一步淋溶污染的潜在风险。由此可见,当包气带存在三氮的累积性污染,降雨、灌溉、人工补给等导致地下水位波动时,三氮存在向地下水中迁移的可能,且随着地下水的侧向径流,迁移进入其他水体。水位波动带中氮的积累量和补给水源的入渗速率及入渗量是直接影响三氮迁移过程的关键因素,垂直入渗补给和蒸发蒸腾速率控制的地下水位波动影响着地下水的氮负荷^[30]。水位波动带土壤孔隙度、黏粒含量等也是三氮迁移的影响因素^[30-31]。

波动带内环境指标呈现规律性变化,同时刺激微生物活动,从而影响三氮在水位波动带内的转化行为。目前水位波动对污染物转化过程影响的研究多聚焦于对氧化还原环境十分敏感的组分,如铁、锰、砷等的转化规律^[4,8],针对三氮研究并不多见。对于水位波动带三氮转化过程的研究集中在水位波动过程三氮含量的变化规律和与环境指标相关性分析,从微生物群落结构和功能基因丰度层面探究其机理。如李翔^[6]通过开展土柱对比实验,探讨不同水位波动幅度下氮素运移规律。结果表明,水位上升阶段,硝化作用减弱,反硝化作用增强,土柱内硝态氮浓度减小,铵态氮浓度增大;水位下降阶段,土柱内硝化作用增强, NO_3^- 浓度随之增大。这与杨洋^[5]室内试验的结果一致。水位变化幅度较大, NO_3^- 的变化幅度也较大。

氧化还原电位是影响反硝化作用的主要因素。潜水位抬升将导致厌氧环境范围扩大,有利于反硝化作用进行,最终导致氨氮浓度增加^[31]。杜涛^[32]认为地下水位回升后,地下水中总氮含量将会一定幅度的降低,有利于降低地下水硝酸盐污染程度。Li 等^[27]利用实测资料研究了地下水位波动对地下水三氮含量的影响,研究表明,氧化还原电位和硝态氮含量与地下水埋深有较强的相关性。硝态氮与铵态氮浓度呈显著的负相关,pH 值与硝态氮浓度也呈显著负相关。地下水位变化影响着土壤水分的理化性质,并进一步对三氮在土壤中的迁移产生显著影响。Zhang 等^[29]通过室内砂箱试验探究水位波动带三氮变化规律及微生物的响应过程,结果表明,随着地下水位下降和土壤剖面持续干燥,波动带内反硝化作用减弱,硝化作用增强,波动带内三氮含量变化与微生物群落结构及功能基因显著相关。

综上,地下水位波动促进波动带内三氮浸溶进入地下水,且有利于其在地下水中的迁移,存在造成地下水水质污染的可能。地下水位波动影响三氮转化过程,总体趋势:水位上升,硝化作用减弱,反硝化作用增强;水位下降,硝化作用增强,反硝化作用减弱。

3 地下水位波动带三氮的生物地球化学过程

3.1 三氮转化的微生物驱动

微生物是三氮生物地球化学过程的重要媒介,对水位波动带三氮迁移转化起着关键性的作用。近些年来,研究自然环境(土壤、地表水、地下水)中参与氮循环的功能微生物种类和多样性是环境微生物领域的研究热点^[33-34]。近十年来,分子生物学检测技术得到长足发展。除了PCR扩增技术、变性梯度凝胶电泳技术(DGGE)、末端限制性片段长度多态性分析技术等,基因芯片、高通量测序技术也广泛用于三氮转化微生物的分子检测研究中。随着生物地球化学循环研究方法与分子生物学检测技术的广泛结合,氮循环的机制和过程认识更加深入。三氮参与氮循环的多个关键过程,包括硝化作用、反硝化作用、异化还原作用及同化还原作用等,参与作用的微生物功能基因见图1,具体功能基因信息见表1。KEGG(Kyoto Encyclopedia of Genes and Genomes, <http://www.genome.jp/kegg/>)基因数据库是系统分析基因功能,联系基因组信息和功能信息的大型知识库,KEGG数据库注释下的氮循环通路为ko00910。

3.1.1 硝化作用

硝化过程是指 NH_4^+ 氧化为 NO_3^- 的过程($\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$)。多数研究表明,硝化作用需要分步完成,包括将 NH_4^+ 氧化为 NO_2^- 的亚硝化过程和 NO_2^- 氧化为 NO_3^- 的硝化过程^[13],参与这两个过程的氨氧化菌和亚硝酸盐氧化菌统称为硝化作用菌,常见的硝化作用菌包括亚硝酸菌属(*Nitrosomonas*)、红球菌属(*Rhodococcus*)、假单胞菌属(*Pseudomonas*)等。氨氧化是硝化作用的关键步骤,主要由氨氧化古菌(AOA)和氨氧化细菌(AOB)参与完成,氨单加氧酶基因(*amoA*)是氨氧化过程的标志基因。因此,*amoA*基因是硝化作用中最受关注的基因,常用于分析氨氧化古菌(AOA)和氨氧化细菌(AOB)的丰度和多样性,进而标记硝化作用进程。目前研究表明,AOA、AOB广泛存在于土壤环境中,*amoA*基因和AOA/AOB比值随土壤深度增加而增大^[35]。氨氮的浓度、氧气含量、以及pH值等环境因素会影响AOA和AOB在氨氧化过

程的贡献,从而导致两种氨氧化菌的生态位分离^[36-37]。Gurbry-Rangin等^[37]利用高通量测序对英国47个土样的氨氧化古菌(AOA)的多样性进行分析,发现氨氧化古菌(AOA)的多样性随pH增加显著增加,*amoA*丰度随pH变化而变化;氨氧化古菌(AOA)更适宜生存在低氮、强酸和高温条件,氨氧化细菌(AOB)更易于高氮、中性和碱性条件。由此可见环境因素能够主导AOA、AOB的功能,进而影响硝化作用过程。此外,土壤湿度、总有机碳、总氮含量对AOA和AOB均有显著影响^[38]。除*amoA*基因外,羟胺氧化还原酶基因*hao*、亚硝酸盐氧化还原酶基因*nxrA*也是参与硝化作用的重要功能基因。

3.1.2 反硝化作用

硝化-反硝化作用是耦合发生的过程,也是控制三氮迁移转化的关键作用。反硝化作用是将 NO_3^- 还原成 N_2 的过程($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$)。反硝化作用是一个比较复杂的兼性厌氧过程,普遍认为细菌是反硝化优势种群。常见的反硝化功能菌多为兼性厌氧化能异氧菌,主要包括芽孢杆菌属(*Bacillus*)、假单胞菌属(*Pseudomonas*)、产碱杆菌属(*Alcaligenes*)、微球菌属(*Micrococcus*)、副球菌属(*Paracoccus*)等。

硝酸盐还原酶控制着 NO_3^- 还原为 NO_2^- 的过程,标记基因*narG*是硝酸盐还原酶的标志性基因。 NO_2^- 还原为 NO 的过程是反硝化作用的标志性反应,相应的亚硝酸盐还原酶是执行该步骤的限速酶,其常用的标志基因有*nirK*和*nirS*,其丰度常被用来表征及预测 N_2O 的释放^[39]。氧化亚氮还原酶控制着 N_2O 还原为 N_2 的过程,是反硝化作用的最后关键环节,此酶的标志基因*nosZ*是研究反硝化微生物的功能标志基因^[33]。传统观点认为反硝化作用只发生在无氧或微氧条件下。但20世纪80年代研究发现,好氧反硝化菌具有周质型还原酶,该酶活性对于氧气不敏感,可以驱动反硝化作用在好氧环境中进行,至今,好氧反硝化菌仅在细菌中发现^[40]。Mosier等^[41]分析了美国旧金山湾沉积物中含*nirK*和*nirS*的反硝化微生物空间变化特征,结果表明沉积物中反硝化能力与*nirS*基因的丰度高度相关。Huang等^[42]分析珠江水体反硝化相关的功能基因,发现*nirS*与*nirK*主要聚集在水体深度0~10 cm处,*nosZ*分布于深度5~15 cm处,*narG*集中分布在15 cm以下。在高硝酸盐浓度影响下,*narG*和*nirS*的丰度较高;在贫营养环境中*nosZ*具有更高的活性。土壤沉积物中无机氮的含量(包括 NO_3^- 、 NO_2^- 和 NH_4^+)、有机质的含量、溶解氧和氧化还原电位都将影响反硝化相关基因的分布。

表 1 参与三氮转化的主要功能基因信息

Table 1 Main functional gene information of the three-nitrogen transformation

基因代号	基因全称(KEGG数据库直系同源蛋白编码)	主要作用	具体参与过程	参考文献
AOA/AOB- <i>amoA</i>	氨单加氧酶基因(K10944、K10945)	硝化作用	将 NH_4^+ 氧化为 NH_2OH	[29, 46]
<i>hao</i>	羟胺氧化还原酶基因(K10535)	硝化作用	将 NH_2OH 氧化为 NO_2^-	[10, 47]
<i>nxrA/B</i>	亚硝酸盐氧化还原酶基因(K00370、K00371)	硝化作用	将 NO_2^- 氧化为 NO_3^-	[10]
<i>narG</i>	硝酸盐还原酶基因(K00370)	反硝化作用	将 NO_3^- 还原为 NO_2^-	[29]
<i>nirK/nirS</i>	亚硝酸盐还原酶基因(K00368、K15864)	反硝化作用	将 NO_2^- 还原为 NO	[11, 29, 46]
<i>norB/norC</i>	一氧化氮还原酶基因(K04561、K02305)	反硝化作用	将 NO 还原为 N_2O	[11]
<i>nosZ</i>	氧化亚氮还原酶基因(K00376)	反硝化作用	将 N_2O 还原为 N_2	[11, 34]
<i>nasA/nasB、narB</i>	硝酸盐同化还原酶(K00372、K00360、K00367)	同化还原作用	将 NO_3^- 还原为 NO_2^-	[18]
<i>nirA</i>	亚硝酸盐同化还原酶基因(K00366)	同化还原作用	将 NO_2^- 还原为 NH_4^+	[10]
<i>napA/napB</i>	硝酸盐异化还原酶基因(K02567、K02568)	异化还原作用	将 NO_3^- 还原为 NO_2^-	[11]
<i>nrfA/nrfH、nirB/nirD</i>	亚硝酸盐异化还原酶基因(K03385、K15876、K00362、K00363)	异化还原作用	将 NO_2^- 还原为 NH_4^+	[10-11]

3.1.3 异化还原作用与同化还原作用

异化还原(DRNA)和同化还原作用都指将 NO_3^- 还原成 NH_4^+ 的过程($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NH}_4^+$)。有研究表明与发酵有关的梭状芽孢杆菌(*Clostridia*)、脱硫弧菌(*Desulfovibrio*)、假单胞菌(*Pseudomonas*)在硝酸盐缺乏条件下都可以进行DRNA过程。同化还原与异化还原作用的不同之处在于同化还原作用需要NAD(P)H作为电子供体,且存在有机氮中间体^[43]。由于传统分析方法很难辨别异化还原过程的产物从而识别这一过程,且在厌氧条件下,反硝化作用更容易发生,所以对异化还原过程关注度较低。近些年来,通过识别功能基因*nrfA*(亚硝酸盐异化还原酶标记基因)可以较好地标记异化还原过程。与*nirB*相比,*nrfA*基因在微生物中更加广泛的存在。有研究表明,*nrfA*基因相对于*nirB*基因对低浓度 NO_3^- 更敏感^[44]。由于DNRA过程需要分解有机质,在碳受限情况下,DNRA过程会被抑制。随土层从上而下,由氧化环境变为还原环境,*nrfA*的分布受 NH_4^+ 浓度影响,*nrfA*基因丰度减小,但相对丰度增加^[42]。有研究表明,DRNA反应速率随温度升高而降低,且其反应过程与pH具有一定关系^[45]。硝酸盐同化还原酶的标记基因为*narB*基因。

3.2 水位波动带三氮转化的微生物响应

目前针对于水位波动带三氮转化相关微生物的研究不是很多,且主要聚焦于硝化和反硝化作用的相关微生物功能菌和功能基因,对于其他过程研究较少。赵磊等^[12]研究了农田水位波动带中氮循环功能菌群分布特征,发现在波动带中上层,由于施肥影响氨氮含量较高,氧气含量丰富,硝化菌群占绝对优势,利于发生硝化作用;硝态氮不易被土壤吸附,容易向下迁移聚集在波动带下层,硝态氮增加以及波动带下

层偏还原的条件致使反硝化细菌丰富,反硝化作用加剧。波动带与异化还原作用相关的*NrfA*基因也在厌氧环境中比在好氧环境中丰度更大^[11]。Liu等^[36]研究表明,氧化还原电位与AOA、AOB丰度呈显著的正相关关系,水位周期性上升,土壤中氧化还原电位降低,AOA和AOB的*amoA*基因拷贝数均有所下降,这可能会减弱波动带内的氨氧化过程,从而削弱硝化作用。且与AOB相比,AOA在水位波动带具有更强的适应能力,尤其是在低氧条件下具有更强的耐受性。这与Leininger等^[35]研究结果一致。在深度0~30 cm的农业土壤中,AOA与AOB所占比值在1 000以下;在30~40 cm缺氧时,比值上升到3 000以上^[35]。崔荣阳等^[46-47]模拟地下水位升降过程,分析不同水位条件下土壤剖面AOA-*amoA*、AOB-*amoA*、*nirK*、*nirS*、*nosZ*基因丰度的变化特征,研究结果表明,水位波动对以上功能基因丰度均有显著影响,AOA-*amoA*、AOB-*amoA*基因丰度随着地下水位下降而增加,*nirK*、*nirS*、*nosZ*基因丰度随着地下水位下降而降低。且AOA-*amoA*和*nirS*基因对水位升降更敏感,分别在水位波动过程硝化与反硝化作用中占主导地位。水位波动过程造成的土壤水分变化也将影响部分功能基因丰度,刘若萱等^[48]通过室内培养实验探究不同土壤水分条件对硝化和反硝化的影响。结果表明,*nirS*、*nirK*及AOB-*amoA*的丰度均随着水分增加而增加,当*nirS*、*nirK*及AOB-*amoA*的丰度最高时,硝化和反硝化活性也最高,表明这些基因在土壤硝化和反硝化过程中起了重要作用。Zhang等^[29]通过室内试验探究了浅层地下水位波动过程三氮转化功能基因的响应,结果显示样本中变形菌门和酸杆菌门是波动带的优势菌门。当地下水处于低位,波动带持续干燥,反硝化功能基

因丰度逐渐降低,硝化功能基因逐渐增加。随着土壤深度增加,微生物功能基因丰度降低,土壤中水分含量、总氮、总磷、氨氮、硝酸盐以及 pH 等化学指标与波动带中微生物群落结构显著相关,*nosZ/narG* 和 *nosZ/(nirK+nirS)* 是控制水位波动过程三氮转化的关键基因组。

综上,水位波动过程直接影响波动带内氧化还原条件以及化学组分的再分布,微生物群落结构和功能基因随之响应,进而影响三氮的转化。普遍规律有:波动带上层,硝化菌群为优势菌群,下层偏还原的条件致使反硝化菌群富集。水位上升过程,与硝化作用相关的 AOA 和 AOB 的 *amoA* 基因丰度降低,与反硝化作用相关的 *nirK*、*nirS*、*nosZ* 基因丰度增加;水位下降过程,AOA 和 AOB 的 *amoA* 基因丰度增加,*nirK*、*nirS*、*nosZ* 基因丰度降低。

4 结论与展望

针对地下水位波动带三氮迁移转化过程进行系统综述,对地下水位波动带关键环境要素变化特征、三氮的迁移转化规律以及微生物功能菌群和功能基因响应等方面的研究进行了归纳和总结。现有研究表明:(1)水位波动带中环境指标如土壤含水率、氧化还原电位、溶解氧和有机质含量等均表现出一定的分带性规律。(2)随着地下水位波动,包气带中的三氮易浸溶进入地下水并发生迁移。且地下水位上升,硝化作用减弱,反硝化作用增强,地下水位下降,硝化作用增强,反硝化作用减弱。(3)波动带三氮转化相关的微生物菌群结构和功能基因更多样化,呈现一定的分布特征。如波动带上层,硝化菌群为优势菌群,下层偏还原的条件致使反硝化菌群富集等。

目前,虽然国内外对水位波动带三氮迁移转化过程已经取得了一定的研究成果,但主要还是聚焦于某些化学指标(如氧化还原电位、土壤含水率、pH 值等)含量、微生物功能基因变化以及多因素间相关性展开讨论,对于水位波动条件下三氮迁移转化的机理探讨仍较为薄弱。且目前的研究主要针对硝化作用和反硝化作用,对于其他的三氮转化作用聚焦较少,参与作用的微生物标志性功能基因的研究也较少。为完善水位波动带三氮迁移转化过程研究,进一步研究中需要关注:(1)水位波动带三氮转化及与微生物作用机理。将水化学演化分析与分子生物学高通量测序技术相结合,在了解波动带环境指标变化的前提下,深入研究波动带三氮转化机理及微生物功能基因响

应,探究影响三氮转化的关键功能基因。(2)除关注硝化、反硝化作用外,增加异化还原、同化还原和厌氧氨氧化等作用过程的研究,扩展补充波动带三氮转化的更多过程,同时识别以上过程的微生物标志性功能基因。(3)探究不同情境(降雨、客水补给、人工开采)、不同影响因素(波动幅度、波动周期)的水位波动过程。细化分析不同情境水位波动影响的三氮迁移转化,对比不同波动幅度、波动周期对三氮转化的影响,识别水位波动带三氮转化过程的关键影响要素。笔者认为,深化认识水位波动带这一特殊的环境条件下三氮的迁移转化过程,可以为地下水位阈值管理提供科学依据,同时可以有效缓解由于水资源不合理开采或者补给引起的地下水中的三氮污染问题。

参考文献 (References):

- [1] 穆恩林, 欧阳如琳, 董四方, 等. 地下水水位管理研究进展综述[J]. 地下水, 2019, 41(3): 33 - 34. [MU Enlin, OUYANG Ruolin, DONG Sifang, et al. Summary of research progress on groundwater level management[J]. Ground Water, 2019, 41(3): 33 - 34. (in Chinese with English abstract)]
- [2] 王嘉瑜, 蒲生彦, 胡玥, 等. 地下水污染风险预警等级及阈值确定方法研究综述[J]. 水文地质工程地质, 2020, 47(2): 43 - 50. [WANG Jiayu, PU Shengyan, HU Yue, et al. Review on the determination methods for early warning grade and threshold of groundwater pollution risk[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2020, 47(2): 43 - 50. (in Chinese with English abstract)]
- [3] 赵辉, 陈文芳, 崔亚莉. 中国典型地区地下水位对环境的控制作用及阈值研究[J]. 地学前缘, 2010, 17(6): 159 - 165. [ZHAO Hui, CHEN Wenfang, CUI Yali. Control function of groundwater table on the environment of typical areas in China and the study of thresholds[J]. Earth Science Frontiers, 2010, 17(6): 159 - 165. (in Chinese with English abstract)]
- [4] 孟祥菲. 地下水位波动带铁锰含量变化规律研究: 以沈阳黄家水源地为例[D]. 长春: 吉林大学, 2015. [MENG Xiangfei. Study on variation of Fe and Mn content in fluctuation zone of groundwater level — an example in Shenyang Huangjia water[D]. Changchun: Jilin University, 2015. (in Chinese with English abstract)]
- [5] 杨洋. 考虑地下水位波动的土层污染物运移模型研究[D]. 保定: 河北农业大学, 2015. [YANG Yang. Research on the model of contaminant migration in soil considering groundwater level fluctuation[D]. Baoding:

- Hebei Agricultural University, 2015. (in Chinese with English abstract)]
- [6] 李翔, 席北斗, 姜永海, 等. 水位波动带氮素迁移转化规律[J]. 环境工程学报, 2013, 7(12): 4703 – 4708. [LI Xiang, XI Beidou, JIANG Yonghai, et al. Nitrogen migration and transformation in fluctuation belt of water table[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, 7(12): 4703 – 4708. (in Chinese with English abstract)]
- [7] ACHARYA B S, HALIHAN T, ZOU C B, et al. Vegetation controls on the spatio-temporal heterogeneity of deep moisture in the unsaturated zone: A hydrogeophysical evaluation[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 1 – 10.
- [8] DUAN Y H, GAN Y Q, WANG Y X, et al. Temporal variation of groundwater level and arsenic concentration at Jiangnan Plain, central China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2015, 149: 106 – 119.
- [9] KUYPERS M M M, MARCHANT H K, KARTAL B. The microbial nitrogen-cycling network[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2018, 16(5): 263 – 276.
- [10] 王朱珺, 王尚, 刘洋荧, 等. 宏基因组技术在氮循环功能微生物分子检测研究中的应用[J]. 生物技术通报, 2018, 34(1): 1 – 14. [WANG Zhujun, WANG Shang, LIU Yangying, et al. The applications of metagenomics in the detection of environmental microbes involving in nitrogen cycle[J]. Biotechnology Bulletin, 2018, 34(1): 1 – 14. (in Chinese with English abstract)]
- [11] LIU Y Y, LIU C X, NELSON W C, et al. Effect of water chemistry and hydrodynamics on nitrogen transformation activity and microbial community functional potential in hyporheic zone sediment columns[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(9): 4877 – 4886.
- [12] 赵磊, 刘慧. 江汉油田波动带土壤氮循环功能菌群分析[J]. 环境科学与技术, 2018, 41(11): 49 – 53. [ZHAO Lei, LIU Hui. Analysis of soil nitrogen functional bacteria in the volatility zone of Jiangnan oilfield[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 41(11): 49 – 53. (in Chinese with English abstract)]
- [13] HSIEH P C, HSU H T, LIAO C B, et al. Groundwater response to tidal fluctuation and rainfall in a coastal aquifer[J]. *Journal of Hydrology*, 2015, 521: 132 – 140.
- [14] 李阳, 乔玲, 张景华, 等. 怀柔应急备用水源地地下水位及水质分析[J]. 北京水务, 2018(4): 20 – 23. [LI Yang, QIAO Ling, ZHANG Jinghua, et al. Analysis of groundwater level and water quality of emergency standby water sources in Huairou[J]. *Beijing Water*, 2018(4): 20 – 23. (in Chinese with English abstract)]
- [15] CHEN A Q, LEI B K, HU W L, et al. Temporal-spatial variations and influencing factors of nitrogen in the shallow groundwater of the near shore vegetable field of Erhai Lake, China[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2018, 25(5): 4858 – 4870.
- [16] 王玉刚, 肖笃宁, 李彦, 等. 新疆三工河流域尾间绿洲地下水变化与土壤积盐的响应[J]. *生态学报*, 2007, 27(10): 4036 – 4044. [WANG Yugang, XIAO Duning, LI Yan, et al. Response of salt accumulation in soil to groundwater changes at the oasis in the lower reaches of Sangong River, Xinjiang[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2007, 27(10): 4036 – 4044. (in Chinese with English abstract)]
- [17] KOHFAHL C, MASSMANN G, PEKDEGER A. Sources of oxygen flux in groundwater during induced bank filtration at a site in Berlin, Germany[J]. *Hydrogeology Journal*, 2008, 17(3): 571 – 578.
- [18] REZANEZHAD F, COUTURE R M, KOVAC R, et al. Water table fluctuations and soil biogeochemistry: An experimental approach using an automated soil column system[J]. *Journal of Hydrology*, 2014, 509: 245 – 256.
- [19] FARNSWORTH C E, VOGELIN A, HERING J G. Manganese oxidation induced by water table fluctuations in a sand column[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(1): 277 – 284.
- [20] BÖHLKE J K, WANTY R, TUTTLE M, et al. Denitrification in the recharge area and discharge area of a transient agricultural nitrate plume in a glacial outwash sand aquifer, Minnesota[J]. *Water Resources Research*, 2002, 38(7): 10 – 1.
- [21] 林广宇. 地下水位变动带石油烃污染物的迁移转化规律研究[D]. 长春: 吉林大学, 2014. [LIN Guangyu. Study on migration and transformation of petroleum hydrocarbons in zone of intermittent saturation[D]. Changchun: Jilin University, 2014. (in Chinese with English abstract)]
- [22] LIU Y C, FEI Y H, MENG S H, et al. Hydrochemical evolution of groundwater and soils in the water-level-fluctuation zone[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2019, 78(22): 1 – 12.
- [23] SCHIMEL J, BALSER T C, WALLENSTEIN M. Microbial stress-response physiology and its implications for ecosystem function[J]. *Ecology*, 2007, 88(6): 1386 – 1394.

- [24] JOST D, HABERER C M, GRATHWOHL P, et al. Oxygen transfer in a fluctuating capillary fringe: impact of microbial respiratory activity[J]. *Vadose Zone Journal*, 2015, 14(5): 1 – 14.
- [25] HUANG P, ZHANG J B, ZHU A N, et al. Nitrate accumulation and leaching potential reduced by coupled water and nitrogen management in the Huang-Huai-Hai Plain[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 610/611: 1020 – 1028.
- [26] 吕晓立, 刘景涛, 周冰, 等. 塔城盆地地下水“三氮”污染特征及成因[J]. *水文地质工程地质*, 2019, 46(2): 42 – 50. [LYU Xiaoli, LIU Jingtao, ZHOU Bing, et al. Distribution and source of nitrogen pollution in groundwater in the Tacheng Basin[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2019, 46(2): 42 – 50. (in Chinese with English abstract)]
- [27] LI X, LI J, XI B D, et al. Effects of groundwater level variations on the nitrate content of groundwater: a case study in Luoyang area, China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 74(5): 3969 – 3983.
- [28] RASIAH V, ARMOUR J D, NELSON P N. Nitrate in shallow fluctuating groundwater under sugarcane: Quantifying the lateral export quantities to surface waters[J]. *Agriculture Ecosystems & Environment*, 2013, 180: 103 – 110.
- [29] ZHANG D, CUI R Y, FU B, et al. Shallow groundwater table fluctuations affect bacterial communities and nitrogen functional genes along the soil profile in a vegetable field[J]. *Applied Soil Ecology*, 2020, 146: 103368.
- [30] WANG Y, LI K, TANAKA T S T, et al. Soil nitrate accumulation and leaching to groundwater during the entire vegetable phase following conversion from paddy rice[J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 2016, 106(3): 325 – 334.
- [31] TERANES J L, BERNASCONI S M. The record of nitrate utilization and productivity limitation provided by $\delta^{15}\text{N}$ values in lake organic matter—A study of sediment trap and core sediments from Baldeggersee, Switzerland[J]. *Limnology & Oceanography*, 2000, 45(4): 801 – 813.
- [32] 杜涛. 南水北调入京后北京西南地区地下水水质演变的实验模拟研究[D]. 长春: 吉林大学, 2004. [DU Tao. A study of test simulation on groundwater quality evolution after the south-to-north water transferring in southwestern area, Beijing[D]. Changchun: Jilin University, 2004. (in Chinese with English abstract)]
- [33] 杨雪琴, 连英丽, 颜庆云, 等. 滨海湿地生态系统微生物驱动的氮循环研究进展[J]. *微生物学报*, 2018, 58(4): 633 – 648. [YANG Xueqin, LIAN Yingli, YAN Qingyun, et al. Microbially-driven nitrogen cycling in coastal ecosystems[J]. *Acta Microbiologica Sinica*, 2018, 58(4): 633 – 648. (in Chinese with English abstract)]
- [34] 邓闵. 精养池塘碳氮循环特征及有机碳源对生物絮团降氮作用的影响机制[D]. 武汉: 华中农业大学, 2018. [DENG Min. The carbon and nitrogen cycling characteristic of intensive pond and the influence of organic carbon sources on the nitrogen removal of biofloc[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2018. (in Chinese with English abstract)]
- [35] LEININGER S, URICH T, SCHLOTTER M, et al. Archaea predominate among ammonia-oxidizing prokaryotes in soils[J]. *Nature*, 2006, 442(7104): 806 – 809.
- [36] LIU S, HU B L, HE Z F, 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.
- [37] GUBRY-RANGIN C, HAI B, QUINCE C, et al. Niche specialization of terrestrial archaeal ammonia oxidizers[J]. *PNAS*, 2011, 108(52): 21206 – 21211.
- [38] YANG Y D, REN Y F, WANG X Q, et al. Ammonia-oxidizing archaea and bacteria responding differently to fertilizer type and irrigation frequency as revealed by Illumina Miseq sequencing[J]. *Journal of Soils & Sediments*, 2018, 18(3): 1029 – 1040.
- [39] MORALES S E, COSART T, HOLBEN W E. Bacterial gene abundances as indicators of greenhouse gas emission in soils[J]. *The ISME Journal*, 2010, 4(6): 799 – 808.
- [40] 王薇, 蔡祖聪, 钟文辉, 等. 好氧反硝化菌的研究进展[J]. *应用生态学报*, 2007, 18(11): 2618 – 2625. [WANG Wei, CAI Zucong, ZHONG Wenhui, et al. Research advances in aerobic denitrifiers[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2007, 18(11): 2618 – 2625. (in Chinese with English abstract)]
- [41] MOSIER A C, FRANCIS C A. Denitrifier abundance and activity across the San Francisco Bay estuary[J]. *Environmental Microbiology Reports*, 2010, 2(5): 667 – 676.
- [42] HUANG S, CHEN C, WU Q, et al. Distribution of typical denitrifying functional genes and diversity of the nirS-encoding bacterial community related to environmental characteristics of river sediments[J]. *Biogeosciences*

- Discussions, 2011, 8(3): 5251 – 5280.
- [43] GARDNER W S, MARK J M, SOONMO A, et al. Nitrogen fixation and dissimilatory nitrate reduction to ammonium (DNRA) support nitrogen dynamics in Texas estuaries[J]. *Limnology & Oceanography*, 2006, 51(1): 558 – 568.
- [44] WANG H N, GUNSALUS R P. The nrf A and nir B nitrite reductase operons in *Escherichia coli* are expressed differently in response to nitrate than to nitrite[J]. *Journal of Bacteriology*, 2000, 182(20): 5813 – 5822.
- [45] 胡晓婷, 程吕, 林贤彪, 等. 沉积物硝酸盐异化还原过程的温度敏感性与影响因素——以长江口青草沙水库为例[J]. *中国环境科学*, 2016, 36(9): 2624 – 2632. [HU Xiaoting, CHENG Lyu, LIN Xianbiao, et al. Temperature sensitive and controlling factors of dissimilatory nitrate reduction processes in sediments of Qingcaosha reservoir, Yangtze Estuary[J]. *China Environmental Science*, 2016, 36(9): 2624 – 2632. (in Chinese with English abstract)]
- [46] 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 with English abstract)]
- [47] 陈春兰, 吴敏娜, 魏文学. 长期施用氮肥对土壤细菌硝化基因多样性及组成的影响[J]. *环境科学*, 2011, 32(5): 1489 – 1496. [CHEN Chunlan, WU Minna, WEI Wenxue. Effect of long-term application of nitrogen fertilizer on the diversity of nitrifying genes (amoA and Hao) in paddy soil[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(5): 1489 – 1496. (in Chinese with English abstract)]
- [48] 刘若萱, 贺纪正, 张丽梅. 稻田土壤不同水分条件下硝化/反硝化作用及其功能微生物的变化特征[J]. *环境科学*, 2014, 35(11): 4275 – 4283. [LIU Ruoxuan, HE Jizheng, ZHANG Limei. Response of nitrification/denitrification and their associated microbes to soil moisture change in paddy soil[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(11): 4275 – 4283. (in Chinese with English abstract)]

编辑: 张若琳