



天然湿地演替带氮循环研究进展

周念清^{①*}, 赵珊^①, 沈新平^②

① 同济大学水利工程系, 上海 200092;

② 湖南省洞庭湖水利工程管理局, 长沙 410007

* 联系人, E-mail: nq.zhou@tongji.edu.cn

2013-09-25 收稿, 2014-01-22 接受, 2014-05-30 网络版发表

国家自然科学基金(41272249)和教育部博士点专项科学基金(20110072110020)资助

摘要 氮(N)是天然湿地生态系统最重要的组成成分和一种重要的生态影响因子, 其主要来源有径流输入、大气沉降和生物固氮. 天然湿地中 N 的迁移和转化主要发生在湿地演替带, 演替带是生物地球化学活动比较强烈的缓冲区, 常被视为湿地的 N 源、N 汇和 N 转化器. 演替带中 N 衰减主要是通过反硝化、厌氧氨氧化和湿地植被吸收等方式进行. 本研究综合分析了影响湿地 N 循环的内部因素和人为因素, 其中 N 来源主要受农业活动和化石燃料燃烧等人工因素的影响, 而 N 衰减主要受氧浓度、可利用的碳和磷、酸碱度和氧化还原电位变化以及微生物活动等内部因素影响. 在此基础上提出了湿地演替带中 N 循环未来的研究方向, 为湿地 N 污染治理和湿地管理决策者提供科学依据.

关键词

氮循环
演替带
天然湿地
氮来源
氮衰减
人类活动

氮(N)循环是指 N 在大气圈、生物圈、土壤圈和水圈的迁移转化过程, N 循环有大循环和小循环之分. 随着人类对自然干预强度的加大, 许多研究资料已经表明: 局部的、区域的和全球范围内的 N 循环速度都在增加^[1]. 湿地是水生生态系统和陆地生态系统的过渡带并兼具二者的特点^[2], 湿地具有很多重要功能, 如防洪、污水净化处理、保护野生生物和发展生态旅游等^[3-5]. 近年来, 天然湿地中 N 循环引起了学者的广泛关注, 因为过量 N 可导致水体富营养化, 使水生生物具有潜在毒性并对人体健康产生重要影响^[6-9]. N 是湿地生态系统最重要的组成成分和重要的生态因子, 对湿地初级生产力具有重要影响^[10,11]. 湿地系统中的 N 以不同形式存在, 包括无机硝酸盐(NO_3^-)、亚硝酸盐(NO_2^-)、氨气(NH_3)、铵根离子(NH_4^+)和颗粒氮以及溶解有机氮(DON). 这些 N 天然存在于湿地系统中, 而湿地中过量的 N 主要来源于农业施肥、畜肥以及化石燃料燃烧^[12,13]. Roley 等人^[14]通过研究指出: 人类活动已经使地球上活性 N 含量增加

了 1 倍.

与湖泊和河流相比, 湿地可以截留更多的输入 N^[15], 被截留的 N 可在湿地自身系统内进行硝化、反硝化以及植物吸收等作用, 因此湿地常被看作 N 源、N 汇和 N 转化器. 湿地生态系统中 N 循环包括一系列物理、化学和生物迁移转化过程, 这些过程主要发生在演替带^[16-18]. 演替带是具有强烈生物地球化学活动的缓冲区域^[19,20], 它是阳光较充足、氧浓度高和温度变幅较大的地表环境与阳光较少、氧浓度低和温度稳定的地下环境的交错带^[21]. 尽管演替带早已被看作是重要的生物地球化学界面, 但到目前为止大多数研究仍集中于人工湿地, 对于天然湿地演替带中 N 循环的研究相对较少.

随着工农业生产的快速发展, 湿地中 N 已经出现了大量累积, 并由此产生了严重的生态问题^[22]. 例如, 从地表水和地下水中淋滤出的 N 可能会消耗土壤中矿物质, 使下游水质和海洋生态系统恶化^[23]; 氧化亚氮(N_2O)的过量排放会使臭氧层变薄从而加剧

引用格式: 周念清, 赵珊, 沈新平. 天然湿地演替带氮循环研究进展. 科学通报, 2014, 59: 1688-1699

英文版见: Zhou N Q, Zhao S, Shen X P. Nitrogen cycle in the hyporheic zone of natural wetlands. Chin Sci Bull, 2014, 59: 2945-2956, doi: 10.1007/s11434-014-0224-7

全球变暖. 在如今森林退化、耕地减少和水资源短缺的背景下, 一直在加速生产和使用的含N物质将使N污染变得越来越严重^[24]. 而已有的研究表明 DON 在一些废水处理过程中由于生物活动影响并没有减少反而增加^[25]. 因此, 为了缓解并减轻 N 污染带来的负面影响, 对天然湿地演替带中 N 循环研究十分必要. 如天然湿地中N有哪些主要来源; 进入演替带中N怎样衰减; 有哪些因素影响N的存在形式和迁移转化等. 对这些过程进行研究将有助于决策者更好地管理湿地, 减少地表水中来源于农业、城市和大气污染的氮素^[26].

本文对天然湿地演替带中 N 的迁移和转化作了比较全面系统的总结, 其目的主要是通过分析影响天然湿地中 N 迁移转化因素, 为湿地 N 污染治理提供清晰的思路.

1 湿地演替带

湿地演替带具有明显的生物地球化学特征^[27,28]和重要的生态系统功能, 它是湿地中物质和能量传输通道以及有机化合物和污染物衰减场所^[29], 其中最重要的是具有作为 N 源和 N 汇的功能, 至于是 N 源还是 N 汇取决于生物 N 需求量以及必要物质的可利用性^[30]. Zarnetske 等人^[31]研究表明, 演替带可作为 N 需要短时间滞留的净硝化环境和需要长时间滞留的净反硝化环境. 实际上, 许多研究者针对不同的问题对演替带给出了不同的定义. 从水文学角度, White^[32]将演替带定义为河床和河漫滩底下的饱和湿

润多孔区域; 而 Valett 等人^[33]将其定义为河流与地表水相互作用的地下区域. 从地球化学角度, 演替带中的地下水与地表水进行强烈的物质与能量交换并受水文、水力梯度、地势以及沉积物中岩性变化的影响. Boulton 和 Foster^[34]认为演替带是氧化还原反应区, 在该区域内的溶解氧、溶解有机碳和其他物质都是通过入渗的地表水提供. 从生态学角度看, Stubbington 等人^[35]指出演替带是适合底栖物种生存的生态环境; Wondzell^[36]也指出演替带可以间接地通过改变上游和下游的环境特点为不同的生物物种提供生存环境. Krause 等人^[37]基于不同的学科理论给出了演替带全面而广泛被人接受的定义: 地表水体和地下水体的饱和过渡区域, 其具体的物理和生物地球化学特征来源于地表水和地下水的相互作用, 为不同物种提供了必要的栖息地和保护区. 本研究中演替带就是以此定义为基础进行展开.

对天然湿地中 N 循环研究应包括地形、水文、生态和化学知识的理解. 在演替带中, 物理、化学和生物作用过程在不同的界面中共同存在(图 1), 包括不同形式的混合、淋滤、吸附和微生物作用等, 所有这些都影响着 N 循环进行的方向和速度.

2 演替带中的氮循环

大气氮(N_2)是地球上最大的氮库, 由于 N_2 具有较稳定的化学键并不能直接被生物所利用^[39]. 因此, 各种不同的微生物代谢途径和相互作用的非生物反应决定着 N 在演替带中存在的形式. 这些途径和反

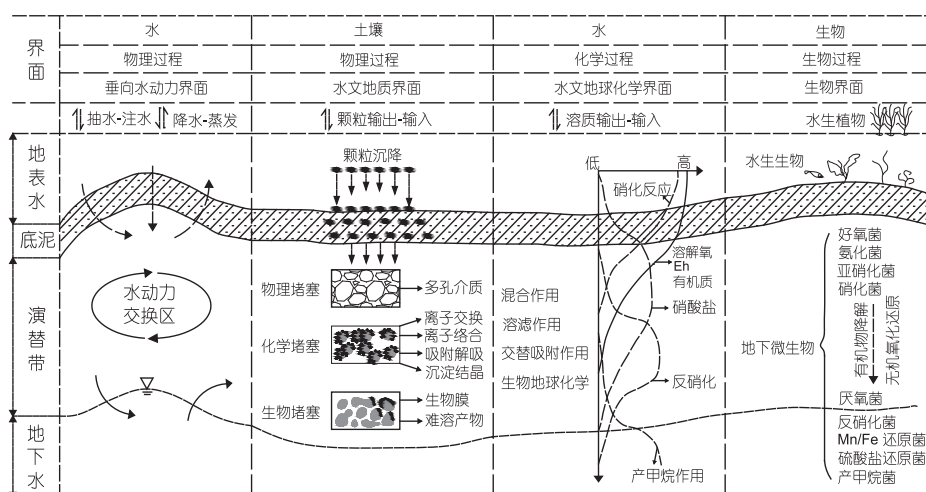


图1 天然湿地演替带不同的界面作用^[38]

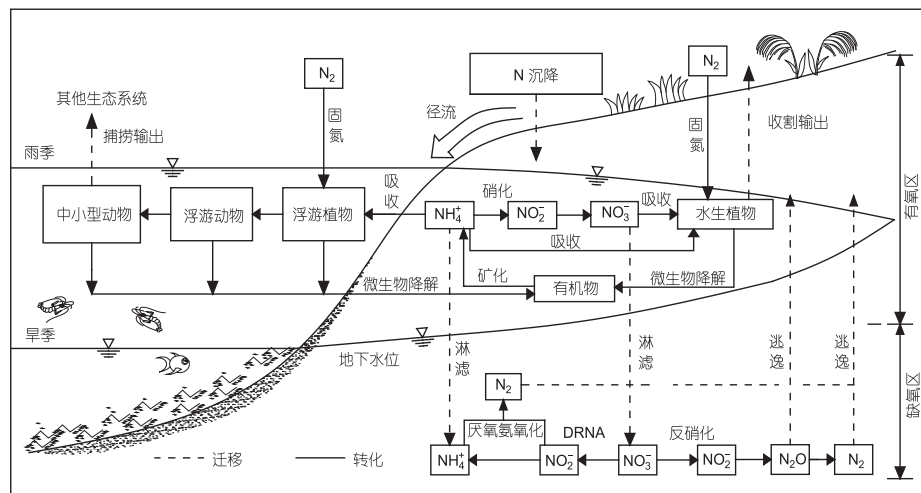


图2 天然湿地演替带N循环示意图

应包括：固氮作用、氨化作用、硝化作用、反硝化作用、厌氧氨氧化、DRNA、植被或微生物的无机氮同化、 NH_3 挥发以及 NH_4^+ 离子的吸附和降解等，如图 2。

2.1 氮源

(1) 径流输入。天然湿地通常与河流湖泊相联系，并与它们进行着水量和物质交换。从畜牧区和农业区产生的径流中，营养物、沉积物和微生物污染物浓度都较高^[40]，当然也包括不同形式的 N 污染物。这些汇入河流或湖泊的径流是湿地 N 的最大来源，如洞庭湖中总 N 的 62.48% 来源于地表径流，达到 418668 t a^{-1} ^[41]。随着 21 世纪人口的快速增长，必将通过生产更多粮食来解决饥饿问题^[42]，这直接导致 N 肥的生产量和使用量大幅增加^[43]。另一方面，城市化加速发展也将排放更多的含 N 废水^[44]。这两种情况都会使水体中的 N 含量增加，如伦敦泰晤士河中 2010 年 N 含量是 1860 年 N 含量的 4 倍^[45]。更有甚者，一些区域水体中 N 已经达到了饱和状态^[46,47]。

通过地表水和地下水的相互作用，含大量 N 的径流已经成为湿地演替带 N 的最大来源。溶解性有机氮(如蛋白质和氨基酸)将会被微生物降解矿化成无机 N(如 NH_4^+ 和 NO_3^-)。在演替带氧气较充足的上部区域，主要过程是硝化作用。溶解的 NH_4^+ 在硝化菌和氧气的参与下会被转化成 NO_3^- ， $\text{NH}_4^+ \xrightarrow{\text{亚硝化菌}} \text{NH}_2\text{OH} \rightarrow [\text{NOH}] \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2^- \xrightarrow{\text{硝化菌}} \text{NO}_3^-$ 。而在演替带氧气较少的下部区域，主要过程是反硝化作

用： $\text{NO}_3^- \xrightarrow{\text{反硝化菌}} \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$ 。由径流进入演替带的 N 主要以上述 2 种方式进行循环。

(2) 大气 N 沉降。除了径流输入外，大气 N 沉降也是天然湿地中 N 的主要来源之一。在一些地区，大气 N 沉降甚至是主要的 N 源，如美国东部和中西部地表水中的 N 主要来源于大气 N 沉降^[48]。人类活动加剧了大气 N 沉降的发生，如化石燃料燃烧等^[49]。在一些生态系统中，N 有时是一种限制性因素，大气 N 沉降可以显著地改变水域中的生物地球化学过程^[50]。Elser 等人^[51]通过研究挪威、瑞典和美国的湖泊发现大气 N 沉降已经使地表水中的 NO_3^- 浓度显著提高，使这些湖泊由 N 限制型变成 P 限制型。工业化之前，生态系统中的 N 沉降只有 $0\sim 310 \text{ kg N km}^{-2} \text{ a}^{-1}$ ，主要由生物体燃烧、土壤排放和闪电产生^[52]。但现在世界上大部分地区的 N 沉降速率已经超过了 $1000 \text{ kg N km}^{-2} \text{ a}^{-1}$ ^[24]。而且全球范围内大气 N 沉降速率仍在增加^[53]，目前亚洲是 N 沉降最严重的地区(表 1)。以中国为例，20 世纪 80 年代的 N 沉降速率是 $740 \text{ kg N km}^{-2} \text{ a}^{-1}$ ^[55]，而 1993~2003 年间 N 沉降年平均速率已经达到 $1289 \text{ kg N km}^{-2} \text{ a}^{-1}$ ^[56]；在上海，湿 N 沉降在 2003 年间就达到了 $5810 \text{ kg N km}^{-2} \text{ a}^{-1}$ ^[57]。一定区域内的过量 N 沉降肯定会导致湿地中 N 输入量增加。以 NH_x 或 NO_x 形式沉降到演替带中的 N 将以与径流输入 N 同样的形式进行循环。

(3) 生物固氮。湿地演替带中有很多固氮菌，在固氮酶的参与下，生物固氮可写为： $\text{N}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \xrightarrow{\text{固氮酶}} 2\text{NH}_3 + \text{H}_2$ 。这也是天然湿地中 N 的一

表 1 全球 N 沉降分布($10^2 \text{ kg N km}^{-2} \text{ a}^{-1}$)^{a)}

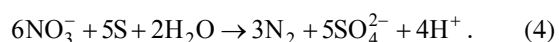
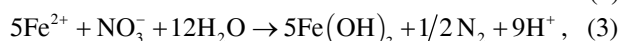
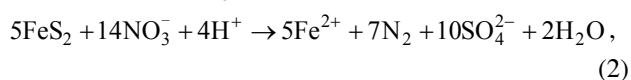
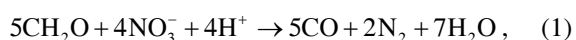
地区	1860 年	20 世纪 90 年代早期	2050 年
非洲	0.50	3.00	10.00
亚洲	5.00	15.00	40.00
欧洲	1.50	13.00	35.00
拉丁美洲	0.80	3.00	10.00
北美	3.00	10.00	15.00
大洋洲	0.20	0.80	1.50
总计	11.00	44.80	111.50

a) 数据来源文献[24,54]

个重要来源^[58]。湿地中可以进行固氮作用的是植物和微生物。许多生长在湿地的植物群落,如芦苇、纸莎草和美人蕉等,在根瘤菌和共生菌的参与下能够将大气中的 N 还原成 NH_3 ^[59]。蓝藻菌是一种常见且非常重要的固氮菌,它普遍存在于水体或土壤中^[60]。蓝藻菌的固氮能力由 N 和 P 的比例所控制,比例太高不利于浮游蓝藻进行固氮^[61]。在有些湿地中,生物固氮是生态系统中最主要的 N 源。如 1970 年美国 Clear 湖泊中生物固氮高达 1800 kg km^{-2} ,占湖泊年输入 N 总量的 43%^[62];在一个沙漠河流生态系统底栖生物的净 N 通量中,生物固 N 量更是占到 85%^[63]。

2.2 氮衰减

(1) 反硝化。反硝化是天然湿地中最重要的 N 衰减方式^[64],是地下水环境中 N 循环的中心环节^[65]。有关湿地反硝化的研究已经有很多^[66-68]。实质上,反硝化是在各种不同酶参与下发生的一系列 NO_3^- 转化成 N_2 的微生物转化过程。根据不同的能量来源,反硝化存在不同的形式^[69]。



许多研究者指出反硝化速率是由 NO_3^- 浓度、氧化还原电位 Eh 和能量等因素控制,演替带是提供这些因素的最佳场所^[70]。演替带中普遍存在的反硝化菌是反硝化作用最重要的执行者^[71],它们大多数是厌氧异养生物^[72],从有机或无机化合物的氧化反应中获得能量^[73]。通常,较高的反硝化速率发生在干湿交替环境中,因为虽然反硝化菌是厌氧菌而其体

内的部分酶却需要在有氧环境中才能合成^[74]。Roley 等人^[14]研究了美国印第安纳州一个受农业活动影响的河流中的反硝化作用,发现演替带中反硝化占河流总反硝化的 70%。相反地,Pinay 等人^[75]发现反硝化只占美国阿拉斯加南部一条小河流 N 衰减的很小部分,只达到了 $4 \mu\text{g NO}_3^- \text{ N L}^{-1}$,而通过植被和微生物吸收量大约是 $14 \mu\text{g NO}_3^- \text{ N L}^{-1}$,尽管此区域内反硝化菌存在并且很活跃。反硝化作用并不只存在于浅层沉积物中,在深度 1~1.5 m 地层中也存在^[76,77]。因此,反硝化是湿地浅层和深层沉积物中最重要的 N 衰减方式,也是一种可以从湿地中永久除去 N 的方式。

(2) 厌氧氨氧化。厌氧氨氧化是全球 N 循环的一个重要组成部分^[78],它是将 NO_2^- 和 NH_4^+ 转化成 N_2 的过程($\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$)^[79]。厌氧氨氧化中最主要的 2 种微生物群是氨氧化菌(AOB)和氨氧化古菌(AOA)^[80],这两种菌最初是在一个处理废水的反硝化硫化床反应器发现的^[81],随后在海洋生态系统也被发现了^[82]。厌氧氨氧化产 N 量可以占海洋中总产 N 量的 50%^[83]。最新研究表明厌氧氨氧化在湿地好氧、缺氧和厌氧界面中都存在^[84]。天然湿地演替带中也是厌氧氨氧化发生的主要区域,因为厌氧氨氧化菌广泛存在于水-气-土交界面^[85]。Zhu 等人^[86]从中国华北地区的白洋淀湿地中选取土壤/沉积物样品进行研究,证实了厌氧氨氧化菌的大量存在,厌氧氨氧化速率在这些样品中也非常高,通过厌氧氨氧化损失的 N 高达 $103 \text{ g N m}^{-2} \text{ a}^{-1}$,占这个湖泊演替带中 N 损失的 20%。

(3) 湿地植被吸收。湿地植被从根系吸收水分, N 也被带到了有氧区域发生硝化反应,或在缺氧区域发生反硝化作用。在 Reddy 和 De Busk^[87]的实验中,植被吸收占 N 去除总量的 16%~75%。植被吸收 N 能力主要受 N 存在形态的影响。通常,植被先易吸收 NH_4^+ ^[88],因为相较于还原 NO_3^- , NH_4^+ 被氧化需要的能量较少。已有研究表明,不管是在 N 丰富还是 N 限制条件下,增加湿地植被多样性都能较高效率地去除 N^[89]。在芦苇较多的湿地中,芦苇吸收的有机氮可以达到 66%~100%^[90]。同样地,Billore 等人^[91]和 Kang 等人^[92]也证实了湿地生态系统中芦苇具有较强的 N 吸收能力。Spoelstra 等人^[93]使用同位素分析方法证明了湿地流出量与流入量中 NO_3^- 浓度大大减少,说明植被已经吸收了大量的 NO_3^- 。水葫芦通过收割也能移除过量 N,速率可达 $600 \text{ g N m}^{-1} \text{ a}^{-1}$ ^[94]。尽管植被

吸收比反硝化去除的 N 相对较少,但植被吸收仍然是湿地 N 衰减一个不可忽视的方式^[95].

3 氮循环的影响因素

3.1 内部因素

(1) 氧气浓度. 溶解氧是重要的电子接受体,它显著影响着演替带中所有的生物地球化学循环,当然也包括 N 循环. 硝化作用是在氧气较为充足的环境下发生,而反硝化则是在严重缺氧区域下发生,因此氧气浓度影响着一个区域内是发生硝化作用还是发生反硝化作用. Rivett 等人^[72]得出结论,认为反硝化可以在溶解氧浓度低于 $1 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ 时发生,在低于 $2 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ 环境下也可能发生. 也有研究者发现反硝化可以在氧气浓度为 $4 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ 时发生^[96]. 在氧气存在的情况下, NH_4^+ 离子先在特定细菌作用下被氧化成 NO_3^- ; 在缺氧环境下, NO_3^- 继而被很多细菌作为呼吸电子接受体^[97]. 因此,氧气浓度直接影响着 N 发生转化的方向.

(2) 可利用的 C 和 P. 在有电子接受体和能量供应的情况下, C 源会优先被氧化. 缺少有机碳为异养微生物提供能量通常被认为是限制反硝化速率的主要因素. 有研究表明演替带中 C 源较丰富的区域是主要的反硝化区^[98]. Salvato 等人^[99]也证明含有较高水溶性 C 源的植物可以达到最高的反硝化速率. 另外,反硝化酶和厌氧氨氧化酶的活性与 C 的相关变量紧密相关,而不是和 N 的变量相关^[100]. Fu 等人^[101]也发现有机碳源对厌氧氨氧化反应有很大影响:有机碳源增加,厌氧氨氧化细菌更活跃,反应速率更大.

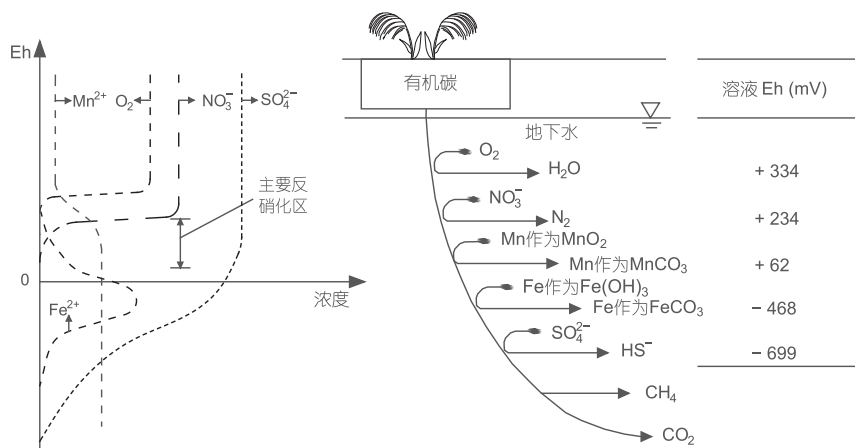
P 是另一种重要的限制水生植物初级生产力的元素^[102]. P 的还原性比 NO_3^- 大,因此有时 P 在含水层系统中是一种关键的限制性元素. Hunter^[103]用 P 限制的废水在一个砂柱里测试了反硝化作用,发现只有少量的 NO_3^- 被还原了. 程凤娟等人^[104]发现在 P 含量较少的土壤中,有效的根瘤菌菌剂也是很有限的,这影响着豆科植物的固氮率. 在 21 世纪初, Sañudo-Wilhelmy 等人^[105]发现海洋环境中的固氮率与束毛藻菌的含磷量密切相关. 这同样适用于湿地环境中的束毛藻菌. 在湿地生态系统中, C, N 和 P 循环是密切相关的,它们并不是独立的循环,因此在 N 循环过程中,可利用的 C 和 P 是决定 N 循环能否顺利进行的关键因素.

(3) 酸碱度(pH)和氧化还原电位(Eh). pH 影响物质的化学形态、化学价和存在形式,因此影响着物质的迁移和转化过程. 例如,硝化速率在 White Cedar 湿地中与 pH 呈正相关^[106]. 异养反硝化菌的 pH 范围是 5.5~8.0,上限是 8.3^[107]. Brady 和 Weil^[108]指出强酸环境(pH<5)将限制反硝化作用进行,可能会扰乱反硝化过程,只产生 NO_2^- 或 N_2O . Bremner 和 Shaw^[109]也指出在 pH 5.8 的环境中反硝化速率很低,而在 pH 4.1 环境中更低,在 pH 3.6 环境中反硝化几乎不可能发生.

演替带中 Eh 是控制 N 循环的重要指标,因为 N 的生物地球化学特性完全依赖于 Eh^[97]. Eh 是水溶液中氧化性和还原性离子平衡后的电势^[110]. 每种离子只能在一定的 Eh 范围内存在,被氧化或被还原(图 3). Eh 的突然变化会导致 N 的某一种形式突然减少,甚至减少到不能被吸收的水平^[111]. 通常, Eh 和演替带中的地下水位息息相关:地下水位较高时 Eh 也较高, NO_3^- 浓度较高,这是由于地下水和地表水相互交换所致^[112]. 在一定的 Eh 范围内(Eh=+100~350 mV),反硝化速率随着 Eh 的增加而减小^[113]. Mistch 和 Gosselin^[114]也证实在湿地土壤的 Eh 为+200 mV 左右时, NO_3^- 会被还原成 N_2O 和 N_2 . 而且,一些参与生物地球化学反应的细菌也依赖于 Eh,如 Wang 等人^[115]研究发现在中国的一条污染的河流中厌氧氨氧化菌的多样性与 Eh 呈正相关.

(4) 微生物. 微生物是土壤有机质的分解者和转化者. 微生物本身也是一种活 N 库并直接参与土壤和植物中 N 的生物地球化学过程^[116]. 演替带中 2 种最著名的微生物是厌氧氨氧化菌(AOB)和厌氧氨氧化古菌(AOA). 前者属于浮霉菌门,于 1999 年得到确认^[117]. 后者属于泉古菌门,在土壤和海洋环境中都较多^[118]. 有机氮源可以在 AOA 细胞内被转化成能量或有机氮. 许多研究表明 AOA 在海洋生态系统中对硝化作用贡献很大^[119].

在湿地植被的根系存在很多其他微生物,它们影响着湿地植被的生物地球化学功能^[120]. 生物 N 通量也是土壤有机氮的一部分,矿化 N 增量的 77%来源于干湿交替环境中的微生物量^[121]. Febria 等人^[122]研究了一条季节性河流的微生物群落的活性,发现其也会发生季节性变化并与水间歇性紧密相关. 另外,微生物与硝化潜力呈显著正相关,与土壤微生物碳量、反硝化酶和土壤总 N 量呈极显著正相关^[123].

图3 Eh 对不同离子的作用^[72]

微生物是大部分 N 迁移转化过程的执行者,微生物的数量和活动影响着 N 循环的速度和方向。

3.2 人类活动

Galloway 等人^[54]指出人类的两大活动(粮食生产和能源消耗)已经大大增加了地球的活性 N 量(图 4),使大气、陆地和水中的 N 循环发生显著变化。这种变化会降低地貌复杂性,减弱地下水和地表水相互作用以及减少从演替带去除 NO_3^- 的可能性。更糟的是,受人类活动影响的河流将会转化排放更多的 N_2O ^[126]。其他研究也表明接受较多 NO_3^- 的演替带会排放更多的 N_2O 进入大气中,加剧温室效应^[127,128]。

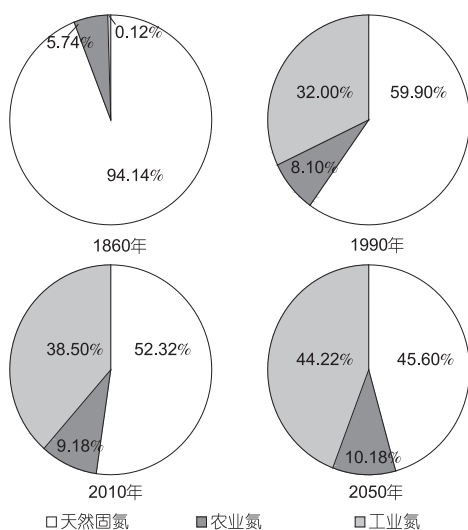


图4 1860~2050 年全球活性 N 来源比例

1860 和 2050 年数据来源文献^[124], 1990 和 2010 年数据来源文献^[125]

(1) 氮肥。作为很多生态系统的限制性元素,为了增加粮食产量,很多发达国家和发展中国家都使用 N 肥来解决土壤中含 N 量较少的问题。例如,20 世纪 60 年代的美国,活性 N 最大的来源就是使用的 N 肥^[129]。20 世纪 40 年代以前,全球 N 肥产量只有 1 Tg N a^{-1} ,现在已经呈指数增长达到了 80 Tg N a^{-1} ^[130]。尽管世界范围内每年使用的 N 肥量很大,但实际上只有 10% 被植物利用^[131],其余的 90% 都通过淋滤、挥发和径流损失掉了^[132]。Lin 等人^[133]建立了一个模型来定量评价 N 肥的使用率,发现 NO_3^- 淋滤损失达到 12 Tg N a^{-1} ,通过气态氮氧化物和 NH_3 损失分别达到 0.1 和 0.3 Tg N a^{-1} 。Vitousek 等人^[134]也证实 20 世纪 60 年代以后在一些欧洲和美国的湖泊和河流中 NO_3^- 含量已经至少增加了 1 倍。特别是在一些补给和排放量较大的河流,在流域内使用的 N 肥 35% 都进入到这些水域^[135]。

从畜牧区和农业区产生的径流在进入湿地演替带之前, N 浓度不会发生很大变化,直至在演替带中的微生物参与下发生反硝化反应。因此,与地表水相连的湿地中 N 含量会大幅增加。除了地表水中 N 浓度的增加, N 肥也通过 NO_3^- 的淋滤使地下水中的 N 浓度增加。在北美,进入到地下水中的 NO_3^- 大约是 3 Tg N a^{-1} ,而全球是 15 Tg N a^{-1} ^[136]。有研究证明受历史上使用 N 肥影响的深层地下水也会贡献大约 10% 的 N 到河流中^[137]。为了供给日益增长的人口, N 肥产量依旧会以高速增长,进入到湿地的径流或河流中 N 含量也会增加,因此,湿地中的含 N 量必定也会增加。

(2) 化石燃料燃烧。化石燃料燃烧是释放了以

前长期储存在地层中固定的N使之变成了活性N,以气体形式重新回到了大气圈^[134].在20世纪80年代后期,化石燃料燃烧每年会增加大约21 Tg的N^[138].氮氧化物的排放从20世纪70年代的18 Mt增加到了1986年的24 Mt^[139].在所有氮氧化物中,N₂O是危害最大的气体,因为它是能够破坏臭氧层的温室气体^[140].化石燃料的燃烧是全球N₂O通量的主要来源,N₂O的浓度正在以每年20%~30%的速度增加^[134].更重要的是,N₂O的形成速率、全球分布和它的累积速度对很多生态过程都有影响^[127].尽管化石燃料燃烧只是在陆地上发生,它却可以被风、雨雪带到其他环境中.沉降的N是湿地中不可忽略的另一重要N源.

(3) 其他活动. 人类活动包括所有对湿地进行的活动,比如采砂、植被砍伐、围湖造田和水利工程建设等.较小的地表水环境改变也可能会重塑湿地水文网进而影响演替带中氧化还原环境和代谢情况^[141].从宏观水平看,这些活动将对湿地的生态水平产生影响,削弱湿地储水、地下水排放和补给以及防洪等功能.例如,在过去的几十年内,作为大型无机氮吸收者的红树林面积已大大减少,说明湿地的缓冲功能也正在消退^[142].从微观水平看,湿地演替带的条件也受到了影响.由人类活动如大坝建设、修路、房屋建设等,引起的河床堵塞已经变成了主要的环境问题,因为这些活动使进入到湿地的沉积物大大增加^[143].这将影响演替带沉积物的渗透性和孔隙度,使溶解氧供应减少^[144].而且在较小空隙中很多微生物群是不能生存的^[145],由于缺少这种微生物N循环可能会发生很大变化.很明显地,所有这些变化都将通过改变迁移转化条件而影响N循环.

4 研究趋势

本文系统分析和总结了天然湿地中N循环的来源、衰减方式和影响因素.到目前为止,有关N循环

研究已经取得较大进展,但是对天然湿地中N循环的理解还是存在很多缺陷.特别是人类活动对天然湿地N循环的影响越来越大,而对其理解却不够深入.湿地正在释放越来越多的N₂O到大气中,这将对臭氧层、生物多样性和气候变化产生重要影响.怎样减轻变化的N循环带来的负面影响以及怎样减少输入湿地的N通量是困扰生态学家最重要的两个问题.因此,仍需对天然湿地演替带中N循环进行更深入的研究.

(1) 天然湿地特别是内陆湿地中N输入的动力和机制并不是很清楚.天然湿地和周围生态系统中N污染物的环境行为也需深入研究,这是解决湿地N污染的最重要问题.

(2) 温度和盐度等因素也影响N循环,但是这些因素的影响程度是多少?另外,在特定环境中哪些因素起重要作用?只有知道了最重要因素后才能找到解决N污染的最有效的方法.

(3) 天然湿地演替带中所有元素的生物地球化学循环都紧密相连.N循环发生变化可能会导致其他元素循环也发生变化,如C循环和P循环.这就需要知道这些循环间的关系以便减小负面影响.然而目前为止,这些联系的机制和程度并不为人所知.

(4) 目前还没有将地表水-地下水相互作用、水生植被和微生物的同化和累积整合在一起的天然湿地演替带N迁移转化的模型.需要提出一个可以用来估计N循环变化及其相应影响的模型.

(5) 现在只知道N₂O是一种温室气体,但N₂O浓度变化对天然湿地演替带产生的影响并不清楚.这与将来如何治理和管理N污染的湿地息息相关.

(6) 人类活动现在已经变成N循环的最主要影响因素,但是人类活动对天然湿地演替带的影响程度和范围理解有限.因此需要对N循环进行更为全面的研究以引起人们对湿地N污染的关注.

参考文献

- 1 Canfield D E, Glazer A N, Falkowski P G. The evolution and future of Earth's nitrogen cycle. *Science*, 2010, 330: 192–196
- 2 Keddy P A. *Wetland Ecology: Principles and Conservation*. Cambridge: Cambridge University Press, 2010
- 3 Davidson T A, Mackay A W, Wolski P, et al. Seasonal and spatial hydrological variability drives aquatic biodiversity in a flood-pulsed, sub-tropical wetland. *Freshwater Biol*, 2012, 57: 1253–1265
- 4 Yates C N, Wootton B C, Murphy S D. Performance assessment of arctic tundra municipal wastewater treatment wetlands through an arctic summer. *Ecol Eng*, 2012, 44: 160–173

- 5 Keddy P A, Fraser L H, Solomeshch A I, et al. Wet and wonderful: The world's largest wetlands are conservation priorities. *Bioscience*, 2009, 59: 39–51
- 6 Tilman D, Fargione J, Wolff B, et al. Forecasting agriculturally driven global environmental change. *Science*, 2001, 292: 281–284
- 7 秦伯强, 高光, 朱广伟, 等. 湖泊富营养化及其生态系统响应. *科学通报*, 2013, 58: 855–864
- 8 Gu B J, Ge Y, Ren Y, et al. Atmospheric reactive nitrogen in China: Sources, recent trends, and damage costs. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 9420–9427
- 9 Townsend A R, Howarth R W, Bazzaz F A, et al. Human health effects of a changing global nitrogen cycle. *Front Ecol Environ*, 2003, 1: 240–246
- 10 Deegan L A, Johnson D S, Warren R S, et al. Coastal eutrophication as a driver of salt marsh loss. *Nature*, 2012, 490: 388–392
- 11 Hankin S L, Weihoefer C L, Kaldy J E, et al. Sediment diatom species and community response to nitrogen addition in Oregon (USA) estuarine tidal wetlands. *Wetland*, 2012, 32: 1023–1031
- 12 Hochman Z, Carberry P S, Robertson M J, et al. Prospects for ecological intensification of Australian agriculture. *Eur J Agron*, 2013, 44: 109–123
- 13 Dere A L, Stehouwer R C, Aboukila E, et al. Nutrient leaching and soil retention in mined land reclaimed with stabilized manure. *J Environ Qual*, 2012, 41: 2001–2008
- 14 Roley S S, Tank J L, Williams M A. Hydrologic connectivity increases denitrification in the hyporheic zone and restored floodplains of an agricultural stream. *J Geophys Res*, 2012, doi: 10.1029/2012JG001950
- 15 Saunders D L, Kalff J. Nitrogen retention in wetlands, lakes and rivers. *Hydrobiologia*, 2001, 443: 205–212
- 16 Ocampo C J, Oldham C E, Sivapalan M. Nitrate attenuation in agricultural catchments: Shifting balances between transport and reaction. *Water Resour Res*, 2006, doi: 10.1029/2004WR003773
- 17 McHale M R, Cirimo C P, Mitchell M J, et al. Wetland nitrogen dynamics in an Adirondack forested watershed. *Hydrol Process*, 2004, 18: 1853–1870
- 18 Storey R G, Fulthorpe R R, Williams D D. Perspectives and prediction on the microbial ecology of the hyporheic zone. *Freshwater Biol*, 1999, 41: 119–130
- 19 Triska F J, Duff J H, Avanzino R J. Patterns of hydrological exchange and nutrient transformation in the hyporheic zone of a gravel-bottom stream: Examining terrestrial-aquatic link-ages. *Freshwater Biol*, 1993, 29: 259–274
- 20 Triska F J, Duff J H, Avanzino R J. The role of water exchange between a stream channel and its hyporheic zone in nitrogen cycling at the terrestrial-aquatic interface. *Hydrobiologia*, 1993, 251: 167–184
- 21 Gibert J, Standford J A, Dole-Olivier M J, et al. Basic attributes of groundwater ecosystem and prospects for research. In: Gibert J, Danielopol D L, Standford J A, eds. *Groundwater Ecology*. San Diego: Academic Press, 1994
- 22 Salvato M, Borina M, Donib S, et al. Wetland plants, micro-organisms and enzymatic activities interrelations in treating N polluted water. *Ecol Eng*, 2012, 47: 36–43
- 23 Likens G E, Driscoll C T, Buso D C. Long-term effects of acid rain: Response and recovery of a forest ecosystem. *Science*, 1996, 272: 244–246
- 24 Galloway J N, Townsend A R, Erisman J W, et al. Transformation of the nitrogen cycle: Recent trends, questions, and potential solutions. *Science*, 2008, 320: 889–892
- 25 古励, 刘冰, 于鑫. 受污染水源饮用水处理工艺中的有机氮类化合物. *科学通报*, 2009, 55: 2651–2654
- 26 Hedin L O, Von Fischer J C, Ostrom N E, et al. Thermodynamic constraints on nitrogen transformations and other biogeochemical processes at soil–stream interfaces. *Ecology*, 1998, 79: 684–703
- 27 Sophocleous M. Interactions between groundwater and surface water: The state of the science. *Hydrogeol J*, 2002, 10: 52–67
- 28 Fleckenstein J H, Krause S, Hannah D M, et al. Groundwater-surface water interactions: New methods and models to improve understanding of processes and dynamics. *Adv Water Resour*, 2010, 33: 1291–1295
- 29 Robertson A L, Wood P J. Ecology of the hyporheic zone: Origins, current knowledge and future directions. *Fundam Appl Limnol, Arch Hydrobiol*, 2010, 176: 279–289
- 30 Cirimo C P, McDonnell J J. Linking the hydrologic and biogeochemical controls of nitrogen transport in near-stream zones of temperate-forested catchments: A review. *J Hydrol*, 1997, 199: 88–120
- 31 Zarnetske J P, Haggerty R, Wondzell S M, et al. Dynamics of nitrate production and removal as a function of residence time in the hyporheic zone. *J Geophys Res*, 2011, doi: 10.1029/2010JG001356
- 32 White D S. Perspectives on defining and delineating hyporheic zones. *J N Am Benthol Soc*, 1993, 12: 61–69
- 33 Valett H M, Hakenkamp C C, Boulton A J. Perspectives on the hyporheic zone: Integrating hydrology and biology Introduction. *J N Am Benthol Soc*, 1993, 12: 40–43

- 34 Boulton A J, Foster J G. Effects of buried leaf litter and vertical hydrologic exchange on hyporheic water chemistry and fauna in a gravel-bed river in northern New South Wales, Australia. *Freshwater Biol*, 1998, 40: 229–243
- 35 Stubbington R, Greenwood A M, Wood P J, et al. The response of perennial and temporary headwater stream invertebrate communities to hydrological extremes. *Hydrobiologia*, 2009, 230: 299–312
- 36 Wondzell S M. The role of the hyporheic zone across stream network. *Hydrol Process*, 2011, 25: 3525–3532
- 37 Krause S, Hannah D M, Fleckenstein J H. Hyporheic hydrology: Interactions at the groundwater-surface water interface. *Hydrol Process*, 2009, 23: 2103–2107
- 38 范伟, 章光新, 李然然. 湿地地表水-地下水交互作用研究综述. *地球科学进展*, 2012, 27: 413–423
- 39 Falkowski P G. Evolution of the nitrogen cycle and its influence on the biological sequestration of CO₂ in the ocean. *Nature*, 1997, 387: 272–275
- 40 Knox A K, Dahlgren R A, Tate K W, et al. Efficacy of natural wetlands to retain nutrient, sediment and microbial pollutants. *J Environ Quality*, 2008, 37: 1837–1846
- 41 席宏正, 康文星. 洞庭湖湿地总氮总磷输入与滞留净化效应研究. *灌溉排水学报*, 2008, 27: 106–109
- 42 Howden N J K, Burt T P, Worrall F, et al. Nitrate pollution in intensively farmed regions: What are the prospects for sustaining high-quality groundwater? *Water Resour Res*, 2011, doi: 10.1029/2011WR010843
- 43 Kettering J, Park J H, Lindner S, et al. N fluxes in an agricultural catchment under monsoon climate: A budget approach at different scales. *Agr Ecosyst Environ*, 2012, 161: 101–111
- 44 Ortiz-Zayas J R, Cuevas E, Mayol-Bracero O L, et al. Urban influences on the nitrogen cycle in Puerto Rico. *Biogeochemistry*, 2006, 79: 109–133
- 45 Howden N J K, Burt T P, Worrall F, et al. Nitrate concentrations and fluxes in the River Thames over 140 years (1868–2008): Are increases irreversible? *Hydrol Process*, 2010, 24: 2657–2662
- 46 Hanson G C, Groffman P M, Gold A J. Symptoms of nitrogen saturation in a riparian wetland. *Ecol Appl*, 1994, 4: 750–756
- 47 Tessier J T, Raynal D J. Use of nitrogen to phosphorus ratios in plant tissue as an indicator of nutrient limitation and nitrogen saturation. *J Appl Ecol*, 2003, 40: 523–534
- 48 Morris J T. Effects of nitrogen loading on wetland ecosystems with particular reference to atmospheric deposition. *Annu Rev Ecol Syst*, 1991, 22: 257–279
- 49 Yu W T, Jiang C M, Ma Q, et al. Observation of the nitrogen deposition in the lower Liaohe River Plain, Northeast China and assessing its ecological risk. *Atmos Res*, 2011, 101: 460–468
- 50 Winchester J W, Escalon L, Fu J M, et al. Atmospheric deposition and hydrogeologic flow of nitrogen in northern Florida watersheds. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 2215–2222
- 51 Elser J J, Andersen T, Baron J S, et al. Shifts in lake N:P stoichiometry and nutrient limitation driven by atmospheric nitrogen deposition. *Science*, 2009, 326: 835–837
- 52 Holland E A, Dentener F J, Braswell B H, et al. Contemporary and pre-industrial global reactive nitrogen budgets. *Biogeochemistry*, 1999, 46: 7–43
- 53 Gruber N, Galloway J N. An earth-system perspective of the global nitrogen cycle. *Nature*, 2008, 451: 293–296
- 54 Galloway J N, Dentener F J, Capone D G, et al. Nitrogen cycles: Past, present, and future. *Biogeochemistry*, 2004, 70: 153–226
- 55 Lü C, Tian H. Spatial and temporal patterns of nitrogen deposition in China: Synthesis of observational data. *J Geophys Res: Atmos*, 2007, doi: 10.1029/2006JD007990
- 56 刘学军, 张福锁. 环境养分及其在生态系统养分资源管理中的作用——以大气氮沉降为例. *干旱区研究*, 2009, 26: 306–311
- 57 张修峰. 上海地区大气氮湿沉降及其对湿地水环境的影响. *应用生态学报*, 2006, 17: 1099–1102
- 58 Peoples M B, Herridge D F, Ladha J K. Biological nitrogen fixation: An efficient source of nitrogen for sustainable agricultural production. *Plant Soil*, 1995, 174: 3–28
- 59 Smil V. Nitrogen in crop production: An account of global flows. *Glob Biogeochem Cycle*, 1999, 13: 647–662
- 60 Buresh R J, Casselman M E, Patrick Jr W H. Nitrogen fixation in flooded soil systems, a review. *Adv Agron*, 1980, 33: 149–192
- 61 Vitousek P M, Cassman K, Cleveland C, et al. Towards an ecological understanding of biological nitrogen fixation. *Biogeochemistry*, 2002, 57: 1–45
- 62 Horne A J, Dillard J E, Fujita D K, et al. Nitrogen fixation in Clear Lake, California. II. Synoptic studies on the autumn *Anabaena* bloom. *Limnol Oceanogr*, 1972, 17: 693–703
- 63 Grimm N B, Petrone K C. Nitrogen fixation in a desert stream ecosystem. *Biogeochemistry*, 1997, 37: 33–61
- 64 Burt T P, Matchett L S, Goulding K W T, et al. Denitrification in riparian buffer zones: The role of floodplain hydrology. *Hydrol Process*, 1999, 13: 1451–1463

- 65 Knowles R. Denitrification. *Microbiol Rev*, 1982, 46: 43–70
- 66 Jansson M, Andersson R, Berggren H, et al. Wetlands and lakes as nitrogen traps. *Ambio*, 1994, 23: 320–325
- 67 Fisher J, Acreman M C. Wetland nutrient removal: A review of the evidence. *Hydrol Earth Syst Sci*, 2004, 8: 673–685
- 68 Sirivedhin T, Gray K A. Factors affecting denitrification rates in experimental wetlands: Field and laboratory studies. *Ecol Eng*, 2006, 26: 167–181
- 69 Robertson W D, Russell B M, Cherry J A. Attenuation of nitrate in aquitard sediments of southern Ontario. *J Hydrol*, 1996, 180: 267–281
- 70 Stelzer R, Bartsch L A, Richardson W B, et al. The dark side of the hyporheic zone: Depth profiles of nitrogen and its processing in stream sediments. *Freshwater Biol*, 2011, 56: 2021–2033
- 71 Beauchamp E G, Trevors J T, Paul J W. Carbon sources for bacterial denitrification. *Adv Soil Sci*, 1989, 10: 113–142
- 72 Rivett M O, Buss S R, Morgan P, et al. Nitrate attenuation in groundwater: A review of biogeochemical controlling processes. *Water Res*, 2008, 42: 4215–4232
- 73 Korom S F. Natural denitrification in the saturated zone: A review. *Water Resour Res*, 1992, 28: 1657–1668
- 74 Tesoriero A J, Liebscher H, Cox S E. Mechanism and rate of denitrification in an agricultural watershed: Electron and mass balance along groundwater flow paths. *Water Resour Res*, 2000, 36: 1545–1559
- 75 Pinay G O, Keefe T C, Edwards R T, et al. Nitrate removal in the hyporheic zone of a salmon river in Alaska. *River Res Applic*, 2009, 25: 367–375
- 76 Krause S, Tecklenburg C, Munz M, et al. Streambed nitrogen cycling beyond the hyporheic zone: Flow controls on horizontal patterns and depth distribution of nitrate and dissolved oxygen in the upwelling groundwater of a lowland river. *J Geophys Res Biogeosci*, 2013, 118: 54–67
- 77 Lansdown K, Trimmer M, Heppell C M, et al. Characterization of the key pathways of dissimilatory nitrate reduction and their response to complex organic substrates in hyporheic sediments. *Limnol Oceanogr*, 2012, 57: 387–400
- 78 Arrigo R A. Marine microorganisms and global nutrient cycles. *Nature*, 2005, 437: 349–355
- 79 Strous M, Fuerst J A, Kramer E H M, et al. Missing lithotroph identified as new planctomycete. *Nature*, 1999, 400: 446–449
- 80 You J, Das A, Dolan E M, et al. Ammonia-oxidizing archaea involved in nitrogen removal. *Water Res*, 2009, 43: 1801–1809
- 81 Mulder A, Graaf A A, Robertson L A, et al. Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor. *FEMS Microbiol Ecol*, 1995, 16: 177–184
- 82 Kuypers M M M, Sliekers A O, Lavik G, et al. Anaerobic ammonium oxidation by anammox bacteria in the Black Sea. *Nature*, 2003, 422: 608–611
- 83 Kuypers M M M, Lavik G, Thamdrup B. Anaerobic ammonium oxidation in the marine environment. In: Nerelin L N, ed. *Past and Present Water Column Anoxia*. Dordrecht: Springer, 2006, 64: 311–335
- 84 Zhu G, Jetten M S M, Kuschik P, et al. Potential roles of anaerobic ammonium and methane oxidation in the nitrogen cycle of wetland ecosystems. *Appl Microbiol Biotech*, 2010, 86: 1043–1055
- 85 Wang Z, Qi Y, Wang J, et al. Characteristics of aerobic and anaerobic ammonium-oxidizing bacteria in the hyporheic zone of a contaminated river. *World J Microbiol Biotechnol*, 2012, 28: 2801–2811
- 86 Zhu G, Wang S, Wang W, et al. Hotspots of anaerobic ammonium oxidation at land-freshwater interfaces. *Nat Geosci*, 2013, 6: 103–107
- 87 Reddy K R, De Busk W F. Nutrient removal potential of selected aquatic macrophytes. *J Environ Qual*, 1985, 14: 459–462
- 88 Martin J F, Reddy K R. Interaction and spatial distribution of wetland nitrogen processes. *Ecol Model*, 1997, 44: 93–118
- 89 Zhang C B, Liu W L, Wang J, et al. Effects of monocot and dicot types and species richness in mesocosm constructed wetlands on removal of pollutants from wastewater. *Bioresour Technol*, 2011, 102: 10260–10265
- 90 Romero J A, Comin F A, Garcia C. Restored wetlands as filters to remove nitrogen. *Chemosphere*, 1999, 39: 323–332
- 91 Billore S K, Singh N, Sharma J K, et al. Horizontal subsurface flow gravel bed constructed wetland with *Phragmites karka* in Central India. *Water Sci Tech*, 1999, 40: 163–171
- 92 Kang S, Kang H, Ko D, et al. Nitrogen removal from a riverine wetland: A field survey and simulation study of *Phragmites japonica*. *Ecol Eng*, 2002, 18: 467–475
- 93 Spoelstra J, Schiff S L, Semkina R G, et al. Nitrate attenuation in a small temperate wetland following forest harvest. *Forest Ecol Manag*, 2010, 259: 2333–2341
- 94 Vymazal J. Types of constructed wetlands for wastewater treatment: Their potential for nutrient removal. In: Vymazal J, ed. *Transformations of Nutrients in Natural and Constructed Wetlands*. Leiden: Backhuys Publishers, 2001. 1–93
- 95 Cosandey A C, Maitre V, Guenat C, et al. Patterns of nitrate attenuation in riparian wetlands. In: Nehring K W, Brauning S E, eds. *Wetland Remediation, Vol II*. Columbus: Battelle Press, 2002. 347–354
- 96 Bolke J K, Denver J M. Combined use of groundwater dating, chemical, and isotopic analyses to resolve the history and fate of nitrate contamination in two agricultural watersheds, Atlantic coastal plain, Maryland. *Water Resour Res*, 1995, 31: 2319–2339

- 97 Canfield D E, Glazer A N, Falkowski P G. The evolution and future of earth's nitrogen cycle. *Science*, 2010, 330: 192–196
- 98 Smith J W N, Lerner D N. Geomorphologic control on pollutant retardation at the groundwater–surface water interface. *Hydrol Process*, 2008, 22: 4679–4694
- 99 Salvato M, Borin M, Donib S, et al. Wetland plants, micro-organisms and enzymatic activities interrelations in treating N polluted water. *Ecol Eng*, 2012, 47: 36–43
- 100 Groffman P M, Crawford M K. Denitrification potential in urban riparian zones. *J Environ Qual*, 2003, 32: 1144–1149
- 101 Fu J X, Jiang X, Zhao J. The influence of inorganic carbon on anaerobic ammonia oxidation. *Appl Mech Mater*, 2013, 275-277: 2226–2229
- 102 Elser J J, Bracken M E S, Cleland E E, et al. Global analysis of nitrogen and phosphorus limitation of primary producers in freshwater, marine and terrestrial ecosystems. *Ecol Lett*, 2007, 10: 1135–1142
- 103 Hunter W J. Accumulation of nitrite in denitrifying barriers when phosphate is limiting. *J Contam Hydrol*, 2003, 66: 79–91
- 104 程凤娟, 曹桂芹, 王秀荣, 等. 华南酸性低磷土壤中大豆根瘤菌高效株系的发现及应用. *科学通报*, 2008, 53: 2903–2910
- 105 Sañudo-Wilhelmy S A, Kustka A B, Gobler C J, et al. Phosphorus limitation of nitrogen fixation by *Trichodesmium* in the central Atlantic Ocean. *Nature*, 2001, 411: 66–69
- 106 Zhu W X, Ehrenfeld J G. Nitrogen mineralization and nitrification in suburban and undeveloped Atlantic White Cedar wetlands. *J Environ Qual*, 1999, 28: 523–529
- 107 Rust C M, Aelion C M, Flora J R V. Control of pH during denitrification in sub-surface sediment microcosms using encapsulated phosphate buffer. *Water Res*, 2000, 34: 1447–1454
- 108 Brady N C, Weil R R. *The Nature and Properties of Soils*. 13th ed. New Jersey: Prentice Hall, 2002
- 109 Bremner J M, Shaw K. Denitrification in soil II. Factors affecting denitrification. *J Agr Sci*, 1958, 51: 40–52
- 110 Kumar A R, Riyazuddin P. Seasonal variation of redox species and redox potentials in shallow groundwater: A comparison of measured and calculated redox potentials. *J Hydrol*, 2012, 444-445: 187–198
- 111 Fisher S G, Grimm N B, Marti E, et al. Material spiraling in stream corridors: A telescoping ecosystem model. *Ecosystems*, 1998, 1: 19–34
- 112 Mayer P M, Groffman P M, Striz E A, et al. Nitrogen dynamics at the groundwater–surface water interface of a degraded urban stream. *J Environ Qual*, 2010, 39: 810–823
- 113 Lie E, Welander T. Influence of dissolved oxygen and oxidation-reduction potential on the denitrification rate of activated sludge. *Water Sci Tech*, 1994, 30: 91–100
- 114 Mitsch W J, Gosselin J G. *Wetlands*. New York: Van Nostrand Reinhold Company Inc, 2000. 89–125
- 115 Wang Z Y, Qi Y, Wang J, et al. Characteristics of aerobic and anaerobic ammonium-oxidizing bacteria in the hyporheic zone of a contaminated river. *World J Microbiol Biotechnol*, 2012, 28: 2801–2811
- 116 Juma N G, Paul E A. Mineralizable soil nitrogen: Amounts and extractability ratios. *Soil Sci Soc Am J*, 1984, 48: 76–80
- 117 Strous M, Fuerst J A, Kramer E H M, et al. Missing lithotroph identified as new planctomycete. *Nature*, 1999, 400: 446–449
- 118 Leininger S, Urich T, Schlöter M, et al. Archaea predominate among ammonia-oxidizing prokaryotes in soils. *Nature*, 2006, 442: 806–809.
- 119 Sahan E, Muyzer G. Diversity and spatio-temporal distribution of ammonia-oxidizing archaea and bacteria in sediments of the Westerschelde estuary. *FEMS Microbiol Ecol*, 2008, 64: 175–186
- 120 Amir N. Bioactive chemicals and biological-biochemical activities and their function in rhizosphere of wetland plants. *Bot Rev*, 2000, 66: 350–378
- 121 Marumoto T, Anderson J P E, Domsch L H. Decomposition of ¹⁴C- and ¹⁵N-labeled microbial cells in soil. *Soil Biol Biochem*, 1982, 14: 461–467
- 122 Febria C M, Beddoes P, Fulthorpe R R, et al. Bacterial community dynamics in the hyporheic zone of an intermittent stream. *ISME J*, 2012, 6: 1078–1088
- 123 Hoewyk D V, Groffman P M, Erik K, et al. Soil nitrogen dynamics in organic and mineral soil calcareous wetlands in eastern New York. *Soil Sci Soc Am J*, 2000, 64: 2168–2173
- 124 Galloway J N, Schlesing W H, Levy H, et al. Nitrogen fixation: Anthropogenic enhancement–environmental response. *Glob Biogeochem Cycle*, 1995, 9: 235–252
- 125 Fields S. Global nitrogen: Cycling out of control. *Environ Health Perspect*, 2004, 112: A556–A563
- 126 Crenshaw C L, Grimm N B, Zeglin L H, et al. Dissolved inorganic nitrogen dynamics in the hyporheic zone of reference and human-altered southwestern US streams. *Fundam Appl Limnol, Arch Hydrobiol*, 2010, 176: 391–405
- 127 Groffman P M, Gold A J, Addy K. Nitrous oxide production in riparian zones and its importance to national emission inventories. *Chemosphere*, 2000, 2: 291–299

- 128 Groffman P M, Law N L, Belt K T, et al. Nitrogen fluxes and retention in urban watershed ecosystems. *Ecosystems*, 2004, 7: 393–403
- 129 Howarth R W, Boyer E W, Pabich W J, et al. Nitrogen use in the United States from 1961–2000 and potential future trends. *AMBIO: J Human Environ*, 2002, 31: 88–96
- 130 Galloway J N, Cowling E B. Reactive nitrogen and the world: 200 years of change. *Ambio*, 2002, 31: 64–71
- 131 Smil V. *Enriching the Earth: Fritz Haber, Carl Bosch, and the Transformation of World Food Production*. Cambridge (MA): MIT Press, 2004
- 132 Aneja V P, Blunden J, Roelle P A, et al. Workshop on agricultural air quality: State of the science. *Atmos Environ*, 2008, 42: 3195–3208
- 133 Lin B L, Sakoda A, Shibasaki R, et al. A modelling approach to global nitrate leaching caused by anthropogenic fertilization. *Water Res*, 2001, 35: 1961–1968
- 134 Vitousek P M, Aber J D, Howarth R W, et al. Human alteration of the global nitrogen cycle: Causes and consequences. *Ecol Appl*, 1997, 7: 737–750
- 135 Howarth R W, Swaney D P, Boyer E W, et al. The influence of climate on average nitrogen export from large watersheds in the North-eastern United States. *Biogeochemistry*, 2006, 79: 163–186
- 136 Schlesinger W H. On the fate of anthropogenic nitrogen. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2008, 106: 203–208
- 137 Van Drecht G, Bouwman A F, Knoop J M, et al. Global modeling of the fate of nitrogen from point and nonpoint sources in soils, groundwater, and surface water. *Glob Biogeochem Cycle*, 2003, 17: 1115
- 138 Levy H, Moxim W J. Simulated global distribution and deposition of reactive nitrogen emitted by fossil fuel combustion. *Tellus*, 1989, 41: 256–271
- 139 Hameeda S, Dignon J. Global emissions of nitrogen and sulfur oxides in fossil fuel combustion 1970–1986. *J Mr Waste Manage Assoc*, 1992, 42: 159–163
- 140 Seitzinger S. Nitrogen cycle: Out of reach. *Nature*, 2008, 452: 162–163
- 141 Maazouzi C, Claret C, Dole-Olivier M J, et al. Nutrient dynamics in river bed sediments: Effects of hydrological disturbances using experimental flow manipulations. *J Soils Sediments*, 2013, 13: 207–219
- 142 Jennerjahn T C. Biogeochemical response of tropical coastal systems to present and past environmental change. *Earth-Sci Rev*, 2012, 114: 19–41
- 143 Wood P J, Armitage P D. Biological effects of fine sediment in the lotic environment. *Environ Manage*, 1997, 21: 203–217
- 144 Nogaro G, Datry T, Mermillod-Blondin F, et al. Influence of streambed sediment clogging on microbial processes in the hyporheic zone. *Freshwater Biol*, 2010, 55: 1288–1302
- 145 West J M, Chilton P J. Aquifers as environments for microbiological activity. *Q J Eng Geol*, 1997, 30: 149–154