

韩怡蒙,周剑兴,夏凡,等.高寒森林硝酸盐氮氧同位素沿水文路径的分布[J].中国环境科学,2025,45(2):935-942.

Han Y M, Zhou J X, Xia F, et al. Distribution of nitrate nitrogen and oxygen isotopes along the hydrological path in alpine forests [J]. China Environmental Science, 2025,45(2):935-942.

高寒森林硝酸盐氮氧同位素沿水文路径的分布

韩怡蒙,周剑兴,夏凡,李秉珍,谢丹妮* (长安大学土地工程学院,陕西 西安 710054)

摘要: 为深入了解青藏高原东北部高寒森林小流域的氮循环过程,2022年4-9月,以青藏高原河湟谷地大通和湟源两处高寒森林站点的穿透水、土壤水和地表径流为研究对象,监测其可溶性无机氮(DIN)的浓度和通量,并利用稳定同位素技术分析硝酸盐(NO_3^-)的氮氧(N、O)同位素沿水文路径(穿透水-土壤水-地表径流)的分布特征.结果表明,大通和湟源高寒森林的平均氮沉降($3.60\text{kg}/(\text{hm}^2\cdot\text{a})$)高于青藏高原地区的平均氮沉降($2.94\text{kg}/(\text{hm}^2\cdot\text{a})$),并且湟源高寒森林氮沉降($4.17\text{kg}/(\text{hm}^2\cdot\text{a})$)高于大通高寒森林氮沉降($3.02\text{kg}/(\text{hm}^2\cdot\text{a})$).两处高寒森林小流域土壤水中 NO_3^- 的平均浓度为 $5.78\text{mg}/\text{L}$,其 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 平均值($-1.54\pm 9.77\%$)低于穿透水中 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的平均值($74.2\pm 0.01\%$),表明高寒森林土壤中发生了硝化作用.利用端元混合模型计算发现土壤的硝化作用贡献了土壤水中90%以上的 NO_3^- ,其余约10%则来源于大气沉降.两处高寒森林地表径流中 NO_3^- 的平均浓度为 $5.73\text{mg}/\text{L}$,其 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 沿1:2的增长趋势富集,表明地表径流中存在反硝化过程.青藏高原高寒森林中的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 沿穿透水-土壤水-地表径流均呈现先减小后增大的趋势.

关键词: 青藏高原; 氮沉降; 硝酸盐; 氮氧同位素; 高寒森林

中图分类号: X142 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2025)02-0935-08

Distribution of nitrate nitrogen and oxygen isotopes along the hydrological path in alpine forests. HAN Yi-meng, ZHOU Jian-xing, XIA Fan, LI Bing-zhen, XIE Dan-ni* (School of Land Engineering, Chang'an University, Xi'an 710054, China). *China Environmental Science*, 2025,45(2): 935-942

Abstract: To deeply understand the nitrogen cycling process in alpine forest small watersheds in the northeast of the Tibetan Plateau, the throughfall, soil water and surface runoff at two alpine forest sites in Datong and Huangyuan in the Hehuang Valley in the Tibetan Plateau were studied from April to September 2022. The concentration and flux of dissolved inorganic nitrogen (DIN) were monitored, and the distribution characteristics of nitrogen and oxygen (N and O) isotopes of nitrate (NO_3^-) along the hydrological path (from throughfall to soil water and then to surface runoff) was analyzed via stable isotope technology. The results showed that the average nitrogen deposition in Datong and Huangyuan ($3.60\text{kg}/(\text{hm}^2\cdot\text{a})$) was higher than that in the Tibetan Plateau ($2.94\text{kg}/(\text{hm}^2\cdot\text{a})$), and the nitrogen deposition in Huangyuan ($4.17\text{kg}/(\text{hm}^2\cdot\text{a})$) was higher than that in Datong ($3.02\text{kg}/(\text{hm}^2\cdot\text{a})$). The average concentration of NO_3^- in soil water at the two alpine forest small watersheds was $5.78\text{mg}/\text{L}$. The average $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ ($-1.54\pm 9.77\%$) in soil water was lower than that in throughfall ($74.2\pm 0.01\%$), indicating that nitrification occurred in alpine forest soil. Over 90% of the NO_3^- in soil water was from soil nitrification using the end member model analysis, and the remaining approximately 10% might be came from atmospheric deposition. The average concentration of NO_3^- in surface runoff at the two alpine forest small watersheds was $5.73\text{mg}/\text{L}$. The $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ in surface runoff were enriched along the growth trend of 1:2, indicating that a denitrification process occurred in surface runoff. The $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ in the Tibetan Plateau alpine forests decreased from throughfall to soil water, and then increased from soil water to surface runoff.

Key words: Tibetan Plateau; nitrogen deposition; nitrate; nitrogen and oxygen isotopes; alpine forest

极端的地形气候条件使青藏高原的生态系统对人类活动敏感^[1],频繁的人类活动可能对其生态环境造成危害.青藏高原海拔高,降水少^[2].但其水资源丰富,约占全国水资源总量的20.2%^[3].此外,青藏高原也是重要的林区,其森林类型多样、树种繁多.其中,高寒森林是青藏高原地区具有代表性的森林生态系统,占其总面积的12.1%^[4].人类活动造成的高氮(N)排放和高N沉降是全球关注的环境问题之

一,近几十年来青藏高原的氮沉降增加趋势明显^[5].森林小流域的水化学不仅能反映大气沉降的影响^[6],也与江河湖泊等水系密切相连^[1-2].因此,研究青藏高原高寒森林小流域中的氮循环过程十分必要.

随着工厂烟囱排放、化石燃料燃烧和农业化肥

收稿日期: 2024-07-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(42303061)

* 责任作者, 讲师, dannixie@chd.edu.cn

施用等一系列人为活动的干扰,青藏高原地区的氮沉降增加.虽然青藏高原地区的平均氮沉降较低($2.94\text{kg}/(\text{hm}^2\cdot\text{a})$)^[8],但其东部地区的大气平均氮沉降($11.3\text{kg}/(\text{hm}^2\cdot\text{a})$)明显高于亚洲($7\text{kg}/(\text{hm}^2\cdot\text{a})$)^[9]、欧洲($6.6\text{kg}/(\text{hm}^2\cdot\text{a})$)^[10]乃至全球($5\text{kg}/(\text{hm}^2\cdot\text{a})$)^[11]的平均氮沉降,并逐年升高($8.7\sim 13.8\text{kg}/(\text{hm}^2\cdot\text{a})$)^[12].其城市地区的氮沉降甚至高达 $18.1\text{kg}/(\text{hm}^2\cdot\text{a})$ ^[8],超过北美工业区的大气氮沉降($10\text{kg}/(\text{hm}^2\cdot\text{a})$)^[13].

青藏高原是一个氮限制的生态系统,对氮沉降增加敏感.青藏高原高寒森林的氮临界负荷($\leq 5\text{kg}/(\text{hm}^2\cdot\text{a})$)^[14]低于欧洲森林氮临界负荷最小值($10\text{kg}/(\text{hm}^2\cdot\text{a})$)^[15]和北美高寒生态系统的临界负荷最小值($5\text{kg}/(\text{hm}^2\cdot\text{a})$)^[16].高寒森林的氮临界负荷低于热带和亚热带森林,对氮沉降的增加更为敏感^[17].当氮沉降高于 $7.98\sim 9.94\text{kg}/(\text{hm}^2\cdot\text{a})$ 时,高寒森林中过量的氮素会导致温室气体排放增加、生物多样性减少、土壤和水体酸化^[18-22],对生态环境健康造成威胁.降水通常含有不等量的铵盐(NH_4^+)和硝酸盐(NO_3^-),但由于铵盐相对于硝酸盐会优先被森林冠层保留,大部分气源氮都以硝酸盐的形式到达土壤表面^[23].到达高寒森林土壤表面的硝酸盐部分会被淋溶到土壤水中,并对地表径流造成影响.

目前,我国针对硝酸盐氮氧稳定同位素技术的研究主要是识别各种水体中 NO_3^- 的迁移转化过程及源解析,例如,重庆铁山坪亚热带森林中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 表明,硝化作用是其表层土壤水中 NO_3^- 的重要来源,并且在深层土壤中发生了反硝化^[24];江苏省大港河水体中的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 证据表明,流域土壤是 NO_3^- 的主要来源,并且流域中的氮循环过程以硝化作用为主^[25];河北省洋河北岸地下水中的 NO_3^- 主要来自土壤氮,其氮的迁移转化过程也以硝化作用为主^[26].国外对森林小流域水体中 NO_3^- 氮氧稳定同位素的研究发现,美国东北部温带森林流域地表水中 82%~100%的硝酸盐来源于土壤的硝化作用,其 ^{15}N 、 ^{18}O 同位素的组成受大气沉降中硝酸盐的影响^[27];美国 Hubbard Brook 实验森林浅层地下水中的同位素($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$)证据表明,降水贡献了高达 34%的溪水硝酸盐,而剩余的硝酸盐则是由硝化作用产生,并且在夏季的浅层地下水中发生了广泛

的反硝化作用^[28].

河湟谷地位于青藏高原和黄土高原间的生态过渡带,是青藏高原东北缘的重要水源涵养区和典型工农业密集区^[29],其氮沉降已经超过青藏高原的平均氮沉降,增加的氮沉降可能对高寒森林小流域的氮循环过程造成影响.因此,本研究在河湟谷地的大通县和湟源县分别选取了一处高寒森林小流域,分析穿透水、土壤水和地表径流中 NO_3^- 的浓度和通量以及 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的分布特征,探究受人为干扰的青藏高原高寒森林的大气氮沉降状态以及 NO_3^- 沿水文路径的迁移转化过程.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

大通和湟源高寒森林站点位于青藏高原东北缘的湟水河流域(图 1).湟水河位于青藏高原和黄土高原的交界地带,河流全长 374km,流域总面积 $1.61\times 10^4\text{km}^2$,年径流量 $4.63\times 10^9\text{m}^3$,是黄河上游最大的支流,也是黄河上游主要的径流补给水系^[29].大通站点位于距离大通县城($106^\circ 41'\text{E}$, $36^\circ 56'\text{N}$)20km 处牧区的白桦林中,周边多为林地和草地,几乎无工业和农业污染.湟源站点位于距离湟源县城($101^\circ 16'\text{E}$, $36^\circ 41'\text{N}$)17km 外的白桦林中,距离西丽高速和京藏高速较近,且周边多为城乡、工矿和居民用地.大通县和湟源县均属高原大陆性气候,年平均气温约为 3°C ,年均降水量约为 450mm,其中植物生长季(5~9月)降水量约占全年降水量的 80%以上,海拔在 2280~4898m,县内河流全属湟水水系^[30-32].植被以山地落叶阔叶林为主,土壤类型分别为黑毡土和黑钙土.

1.2 采样时间与地点

在两处高寒森林站点分别设置 3 个平行样地,每个样地分别设置了 1 个穿透水采样器和 1 组土壤水采样器.其中,穿透水采样器设置在森林冠层下距地面 1m 高度处,土壤水采样器设置在森林土壤 30cm 的矿物质层,地表水则采集自大通和湟源高寒森林站点地势较低的沟壑处的季节性地表径流.从 2022 年 4 月起,每次降雨结束后收集 1 次穿透水和土壤水并采集 500mL 地表径流.由于采样点的降水量较少,只采集到了 2022 年 4~9 月的部分穿透水、

土壤水和地表径流共计 65 个样品.将采集到的样品冷藏在 4℃ 的冰箱中,然后寄送到清华大学实验室进行水样的基本化学组成分析.

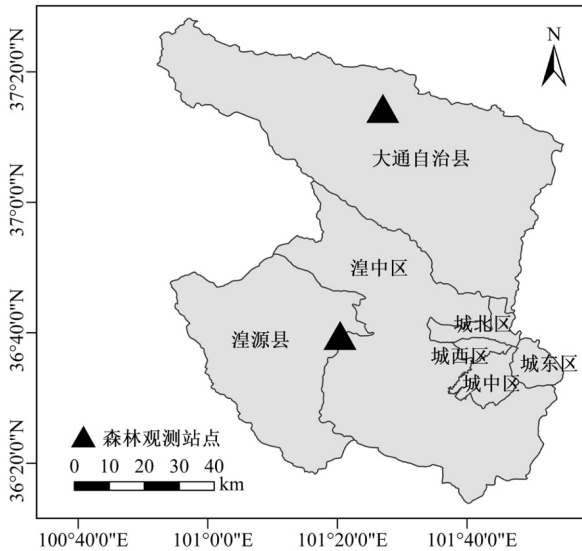


图 1 观测站点分布

Fig.1 Location of observation site

1.3 测定方法

使用孔径为 0.45 μm 的水相针式过滤器 (SCAA-201, 美国) 对水样进行过滤, 然后运用离子色谱法 (ICS:DX-1000; ICS:DX-2000, 美国) 测定其可溶性无机氮 DIN ($\text{DIN}=\text{NO}_3^-+\text{NH}_4^+$) 的浓度. DIN 年平均浓度和通量的详细计算方法见参考文献^[33].

水样中 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ ($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$) 采用改进过的反硝化方法进行测定^[34]. 具体步骤为: 首先利用脱氮菌 (*Paracoccus denitrificans*, ATCC 17741) 去除胰酪大豆胨液体培养基 (tryptic soya broth, TSB, 加入 NH_4Cl 作为氮源) 的背景 NO_3^- , 然后, 进行高压灭菌和过滤去除培养基中的脱氮菌得到无 NO_3^- 的 TSB 培养基. 在无 NO_3^- 的 TSB 培养基中接种金黄色假单胞菌 (*Pseudomonas aureofaciens*, ATCC 13985, 一种缺乏 N_2O 还原酶的脱氮菌), 经过 6~8h 的好氧生长后, 将 2mL 的菌液转移到经过氨洗和灭菌的 120mL 的注射瓶中. 向瓶中注入约含 100nmol NO_3^- 水样, 室温下培养 2d, 将 NO_3^- 转化为 N_2O 后, 在瓶中注入 1mL 1mol/L 的 NaOH 溶液停止转化并吸收瓶中的 CO_2 , 以减少对 N_2O 中 $\delta^{15}\text{N}$ 测量的影响. 痕量气体预

浓缩装置和稳定同位素比率质谱仪联用 (PreConIRMS, 美国) 对瓶中 N_2O 的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 进行测定. 国际标准品 IAEA N3、USGS 32 和 USGS 34 作为内部标准用于每个批次中, 对样品的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 进行校准和校正. 这种方法总体的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 重复性 $\leq 0.3\text{‰}$ 和 $\leq 0.7\text{‰}$ ^[34]. 由于部分样品低于检测限, 因此只测得了 20 个水样中的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$.

δ 表示硝酸盐中 N、O 同位素的相对比值, 即样品的同位素比值相对于参照标准的同位素比值的千分偏差. δ 的计算见式(1).

$$\delta_{\text{样品}}(\text{‰}) = \left[\frac{R_{\text{样品}} - R_{\text{标准}}}{R_{\text{标准}}} \right] \times 1000 \quad (1)$$

式中: R 为重同位素原子丰度与轻同位素原子丰度的比值; ^{15}N 、 ^{18}O 的 R 分别表示为 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 、 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$; N 同位素参照标准是标准大气 (AIR), O 同位素参照标准是维也纳标准平均海水 (Vienna Standard Mean Oceanic Water, V-SMOW).

1.4 端元混合模型

利用式(2)确定降水和硝化作用对土壤水中 NO_3^- 的贡献.

$$\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^- = f \times \text{Rain} \delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^- + (1-f) \times \text{Nitrit} \delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^- \quad (2)$$

式中: f 为降雨对土壤水中 NO_3^- 的贡献比例; $\text{Rain} \delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 为穿透水的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$; $\text{Nitrit} \delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 为硝化作用产生的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$.

2 结果与分析

2.1 穿透水、土壤水和地表径流中 DIN 的浓度和通量

大通和湟源高寒森林穿透水中 NO_3^- 的平均浓度分别为 10.3 和 10.1mg/L, NH_4^+ 的平均浓度分别为 0.61 和 0.72mg/L. 两处高寒森林的平均穿透水 DIN 通量为 3.60kg/($\text{hm}^2 \cdot \text{a}$), 且湟源高寒森林穿透水中的 DIN 通量 4.17kg/($\text{hm}^2 \cdot \text{a}$) 高于大通高寒森林穿透水中的 DIN 通量 (3.02kg/($\text{hm}^2 \cdot \text{a}$)) (图 2).

大通高寒森林土壤水和地表径流中 NO_3^- 的平均浓度分别为 4.44, 5.38mg/L. 湟源高寒森林土壤水和地表径流中 NO_3^- 的平均浓度分别为 7.13mg/L 和 6.08mg/L, 均高于大通高寒森林 (图 2). 此外, 大通和湟源高寒森林土壤水和地表径流中 NH_4^+ 的浓度较低, 甚至低于检测限 (数据未展示).

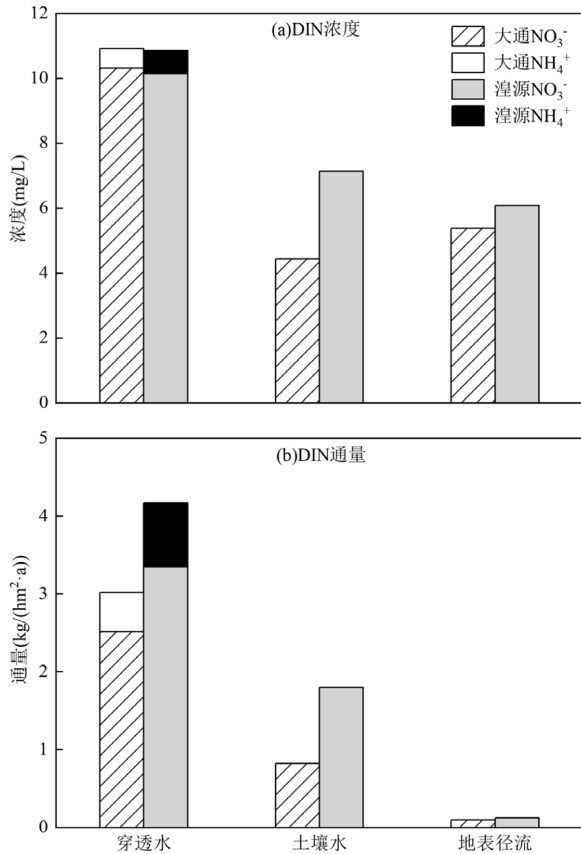


图2 大通和湟源高寒森林穿透水、土壤水和地表径流中的DIN浓度及通量

Fig.2 Concentrations and flux of DIN in throughfall, soil water and surface runoff at Datong and Huangyuan alpine forests

2.2 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的分布特征和变化趋势

穿透水、土壤水和地表径流中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的分布范围如图 3,两处高寒森林穿透水中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的平均值分别为 $(1.42 \pm 2.59)\text{‰}$ 和 $(74.2 \pm 0.01)\text{‰}$. 湟源高寒森林土壤水中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的平均值分别为 $(0.24 \pm 3.43)\text{‰}$ 和 $(3.8 \pm 9.34)\text{‰}$,均高于大通高寒森林土壤水中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的平均值(分别为 $(-8.08 \pm 12.9)\text{‰}$ 和 $(-6.88 \pm 7.71)\text{‰}$)(图 4).大通和湟源高寒森林地表径流中的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 无显著差异,两处高寒森林地表径流中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的平均值分别为 $(4.65 \pm 1.58)\text{‰}$ 和 $(2.68 \pm 1.69)\text{‰}$.

$\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 在大通和湟源高寒森林沿穿透水-土壤水-地表径流均呈现先减小后增大的趋势(图 5).大通高寒森林的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和

$\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 沿穿透水-土壤水-地表径流的变化幅度大于湟源高寒森林,从穿透水到土壤水,大通和湟源高寒森林的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 分别降低了 81.1‰ 和 70.4‰ , $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 分别降低了 9.50‰ 和 1.18‰ ;从土壤水到地表径流,大通和湟源高寒森林的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 分别增加了 8.24‰ 和 0.2‰ , $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 分别增加了 13.23‰ 和 3.91‰ .

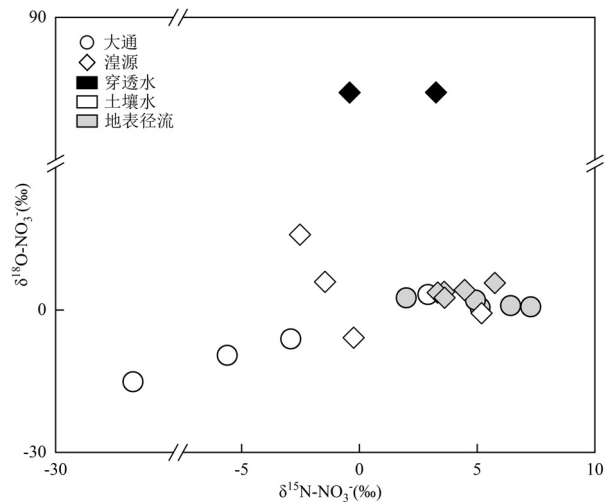


图3 大通和湟源高寒森林穿透水、土壤水和地表径流中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的分布范围

Fig.3 Distribution range of $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ in throughfall, soil water and surface runoff at Datong and Huangyuan alpine forests

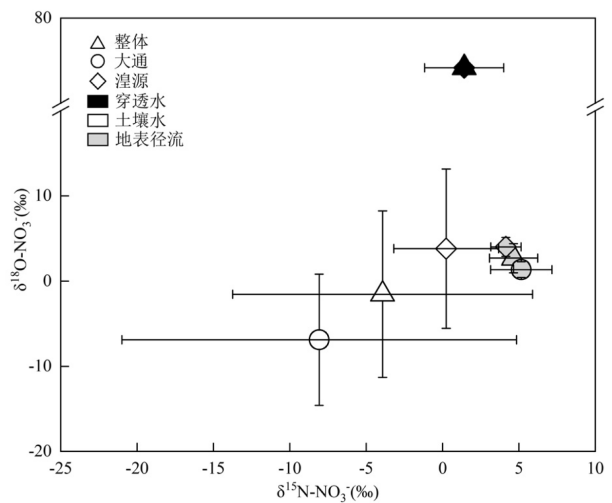


图4 大通和湟源高寒森林穿透水、土壤水和地表径流中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的平均值

Fig.4 Average $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ in throughfall, soil water and surface runoff at Datong and Huangyuan alpine forests

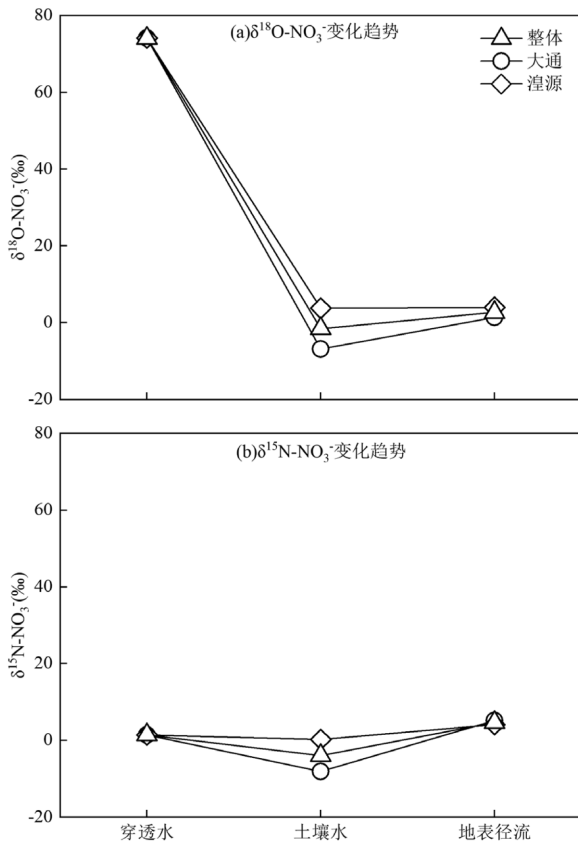


图5 大通和湟源高寒森林 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 沿水文路径的变化趋势

Fig.5 Variation tendency of $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ along the hydrological path at Datong and Huangyuan alpine forests

3 讨论

3.1 DIN 在高寒森林水文路径上的分布特征

青藏高原高寒森林的氮沉降与周边含氮污染物的人为排放有关。两处高寒森林的氮沉降都低于高寒森林的最小氮临界负荷 ($9.94\text{kg}/(\text{hm}^2\cdot\text{a})$)^[35], 但高于青藏高原地区的平均氮沉降 ($2.94\text{kg}/(\text{hm}^2\cdot\text{a})$)^[8]。湟源高寒森林的氮沉降 ($4.17\text{kg}/(\text{hm}^2\cdot\text{a})$) 高于大通高寒森林的氮沉降 ($3.02\text{kg}/(\text{hm}^2\cdot\text{a})$), 可能是因为湟源高寒森林距离高速公路和工厂等污染源更近^[36], 并且位于这些污染源的下风向^[37], 含氮污染物的排放使其氮沉降增加^[38]。因此加强对生态环境脆弱的青藏高原地区含氮污染物排放的控制, 可能使高寒森林的氮沉降有效降低。

大通和湟源高寒森林土壤水中的 NO_3^- 浓度低于穿透水中的 NO_3^- 浓度, 可能是由于土壤中的同化作用(植物或微生物将无机氮转化为有机氮的过程)使部分 NO_3^- 转化为了有机氮, 影响土壤微生物

同化作用的因素主要有土壤温度、体积含水率、pH 值和氮含量等^[39-40], 对于土壤温度、体积含水率和 pH 值相近的大通和湟源高寒森林^[33], 氮沉降降低的大通高寒森林土壤中 NO_3^- 的同化作用可能由于其较高的碳氮比而相对更高^[40-42], 因此其土壤水中 NO_3^- 浓度低于湟源高寒森林土壤水中的 NO_3^- 浓度。

3.2 高寒森林土壤水中 NO_3^- 的主要来源及相对贡献

大通和湟源高寒森林穿透水中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的范围分别为 $-0.41\text{‰}\sim 3.25\text{‰}$ 和 $74.17\text{‰}\sim 74.18\text{‰}$, 与大气降水 ($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 为 $-15\text{‰}\sim 15\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 为 $63\text{‰}\sim 94\text{‰}$) 一致^[43-44]。同时与欧美高寒森林的穿透水沉降中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的范围一致, 例如德国斐克特高原森林流域的穿透水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 平均值为 4.3‰ , $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 平均值为 65‰ , 美国卡茨基尔山脉与阿迪朗达克山脉森林流域的穿透水 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 平均值为 -0.8‰ , $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 平均值为 78‰ ^[45-48]。

$\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 从穿透水到土壤水呈下降趋势(图 5), 表明青藏高原高寒森林小流域的土壤中发生了硝化作用。大通和湟源高寒森林土壤水的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 小于穿透水的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$, 而在所有氮循环过程中仅有硝化过程导致 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 减小, 因为只有硝化作用过程中, 微生物或植物会优先利用周围环境中较轻的 O 原子生成 NO_3^- 导致 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 降低^[49], 表明除大气沉降的直接输入外, 高寒森林土壤水中的 NO_3^- 部分来自土壤的硝化作用^[50]。此外, 大通和湟源高寒森林土壤水中的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 也小于穿透水的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 降低的原因一方面可能是土壤中硝化过程反应底物的 $\delta^{15}\text{N}$ 较低; 另一方面可能是硝化过程中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 的降低效应大于同化作用的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 增加效应^[24]。

大通和湟源高寒森林大部分土壤水的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 处于土壤硝化作用的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ ($-10\text{‰}\sim 5\text{‰}$) 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ ($-10\text{‰}\sim 10\text{‰}$) 特征范围内^[44], 小部分土壤水的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 处于降水和硝化作用的特征范围之间(图 6), 表明高寒森林土壤水中的 NO_3^- 大部分来自土壤的硝化作用, 大气沉降的直接输入可能仅占小部分。降水中的 NO_3^- 和土壤硝化作用产生的 NO_3^- 之间的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 差异大^[44], 因此可以通过测定降水和硝化作用的 $\delta^{18}\text{O}-$

NO_3^- 并利用端元混合模型计算对土壤水中 NO_3^- 的贡献比例^[28,51-53].大通和湟源高寒森林穿透水中 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的平均值为 74.17‰,土壤水中 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的平均值为 -1.54‰,结合硝化作用的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 为 -10‰~10‰^[44],通过端元混合模型计算得出:当土壤硝化作用的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 为 -10‰时,硝化作用对土壤水中 NO_3^- 的贡献比例为 90%;当硝化作用的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 由 -10‰向 10‰趋近时,其贡献比例将大于 90%.因此土壤的硝化作用贡献了土壤水中 90%以上的 NO_3^- ,其余的则来自大气沉降(小于 10%).

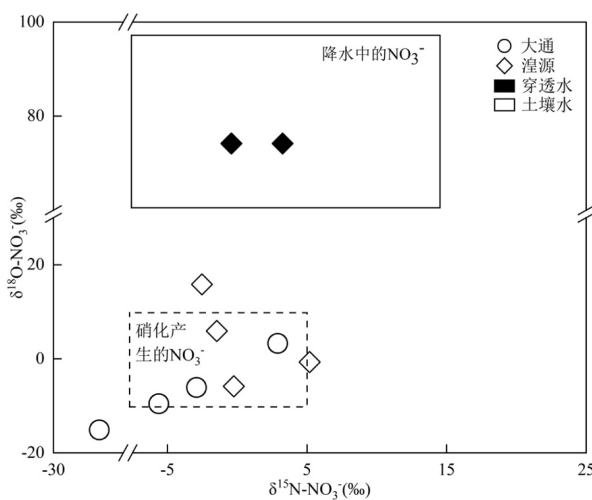


图 6 大通和湟源高寒森林穿透水和土壤水中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的分布特征

Fig.6 Distribution characteristics of $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ in throughfall and soil water at Datong and Huangyuan alpine forests

3.3 高寒森林地表径流中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的分布特征及反硝化过程

大通和湟源高寒森林地表径流中的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 大于穿透水和土壤水中的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$,说明在地表径流中发生了使 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 富集的反应.而在反硝化过程中,硝酸盐中较轻的同位素会优先被微生物所利用,从而导致剩余的反应底物富集重同位素^[49],因此地表径流中可能存在反硝化过程.在实地观察中,例如在自然水域的研究中发现反硝化作用使 ^{18}O 和 ^{15}N 的含量沿 1:2 的趋势增加,尽管造成这种现象的机制尚未明确,但 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 接近 1:2 的增长趋势已被用于确定反硝化作用的发生^[43,54].在大通和湟源高寒森林地表径流中,所有的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 都聚集在从土壤水 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{15}\text{N}-$

NO_3^- 平均值延伸出的 1:2 比例线周围(图 7),说明地表径流中发生了反硝化作用.青藏高原东南部以及欧美高寒森林小流域中的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 也表明高寒森林的地表径流中存在着反硝化^[28,55-56].此外,大通高寒森林地表径流中的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 小于湟源,是因为大通高寒森林土壤水中的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 较小.

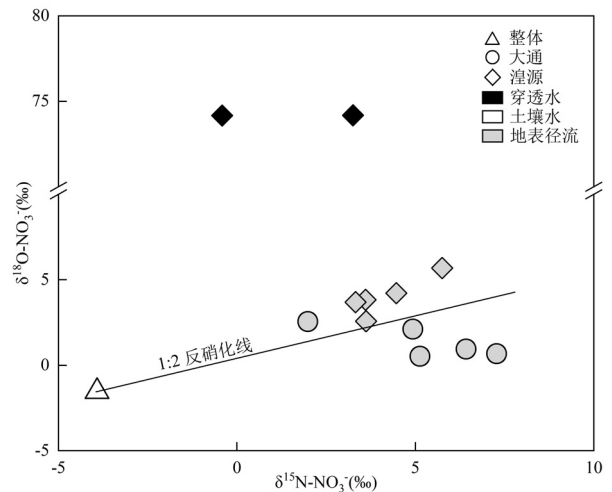


图 7 大通和湟源高寒森林穿透水和地表径流中的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 以及土壤水中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的平均值

Fig.7 The $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ in throughfall and surface runoff at Datong and Huangyuan alpine forests as well as combined average $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ in soil water

4 结论

4.1 大通和湟源高寒森林的平均氮沉降为 $3.60\text{kg}/(\text{hm}^2\cdot\text{a})$,湟源高寒森林的穿透水氮沉降($4.17\text{kg}/(\text{hm}^2\cdot\text{a})$)高于大通($3.02\text{kg}/(\text{hm}^2\cdot\text{a})$).

4.2 大通和湟源高寒森林的土壤中发生了硝化作用,利用端元混合模型计算得出硝化作用贡献了土壤水中 90%以上的 NO_3^- ,其余约 10%来自大气沉降.

4.3 大通和湟源高寒森林地表径流中的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 沿 1:2 的趋势富集,在高寒森林的地表径流中发生了反硝化.

4.4 人为排放的含氮污染物通过大气沉降影响青藏高原高寒森林小流域的穿透水、土壤水和地表径流中 NO_3^- 的分布和迁移转化,进而可能影响江河湖泊的地表水水质.

参考文献:

- [1] 聂宇, 杨彦敏, 王一航, 等. 拉萨市城关区近 50 年城市扩展过程对自然生境质量的综合影响 [J]. 生态学报, 2022,42(6):2202–2220.
Nie Y, Yang Y M, Wang Y H, et al. Comprehensive impacts of urban expansion on natural habitat quality in Chengguan District of Lhasa City in recent 50 years [J]. Acta Ecologica Sinica, 2022,42(6):2202–2220.
- [2] 刘小莉, 高文华, 魏婷, 等. 青藏高原地表土壤重金属元素组成分布特征及其影响因素研究 [J]. 中国环境科学, 2024,44(4):2198–2207.
Liu X L, Gao W H, Wei T, et al. Distribution characteristics of heavy metals in Tibetan Plateau surface soils and its significance for source tracing of heavy metal deposition in surrounding glacial areas [J]. China Environmental Science, 2024,44(4):2198–2207.
- [3] 史可双, 孙发平. 论藏族传统生态文化的时代价值与创新发展——基于打造青藏高原生态文明高地视角 [J]. 高原文化研究, 2023, 1(2):117–125.
Shi K S, Sun F P. On the value of the times and the innovative development of traditional Tibetan ecological culture——based on the perspective of building an ecological civilization highland on the Qinghai–Tibet Plateau [J]. Plateau Culture Research, 2023,1(2):117–125.
- [4] Yao Z S, Ma L, Zhang H, et al. Characteristics of annual greenhouse gas flux and NO release from alpine meadow and forest on the eastern Tibetan Plateau [J]. Agricultural and Forest Meteorology, 2019,272:166–175.
- [5] Zheng W, Yao T D, Joswiak D R, et al. Major ions composition records from a shallow ice core on Mt. Tanggula in the central Qinghai–Tibet Plateau [J]. Atmospheric Research, 2010,97(1/2):70–79.
- [6] Fisher S G, Sponseller R A, Heffernan J B. Horizons in stream biogeochemistry: Flowpaths to progress [J]. Ecology, 2004,85(9):2369–2379.
- [7] 韩皓爽, 万荣荣. 森林生态质量评估方法研究进展 [J]. 生态科学, 2021,40(4):212–222.
Han H S, Wan R R. A review on the methods of ecological evaluation of forest quality [J]. Ecological Science, 2021,40(4):212–222.
- [8] Wang W, Guan L, Wen Z, et al. Atmospheric nitrogen deposition to a southeast Tibetan forest ecosystem [J]. Atmosphere, 2020,11(12):1331.
- [9] Zheng X H, Fu C B, Xu X K, et al. The Asian nitrogen cycle case study [J]. Ambio: A Journal of the Human Environment, 2002, 31(2):79–87.
- [10] Engardt M, Simpson D, Schwikowski M, et al. Deposition of sulphur and nitrogen in Europe 1900–2050. Model calculations and comparison to historical observations [J]. Tellus B: Chemical and Physical Meteorology, 2017,69(1):1328945.
- [11] Galloway J N, Dentener F J, Capone D G, et al. Nitrogen cycles: past, present, and future [J]. Biogeochemistry, 2004,70:153–226.
- [12] Lü C Q, Tian H Q. Spatial and temporal patterns of nitrogen deposition in China: Synthesis of observational data [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2007,112(22):D22S05.
- [13] Reay D S, Dentener F, Smith P, et al. Global nitrogen deposition and carbon sinks [J]. Nature Geoscience, 2008,1(2):430–437.
- [14] Xie D N, Zhao B, Wang S X, et al. Benefit of China's reduction in nitrogen oxides emission to natural ecosystems in East Asia with respect to critical load exceedance [J]. Environment International, 2020,136:105468.
- [15] 袁吉有. 大气氮沉降对森林土壤微生物影响的研究进展 [J]. 云南大学学报(自然科学版), 2023,45(1):199–210.
Yuan J Y. Advances in the effects of atmospheric nitrogen deposition on soil microorganism of forest ecosystem [J]. Journal of Yunnan University (Natural Science Edition), 2023,45(1):199–210.
- [16] Pardo L H, Fenn M E, Goodale C L, et al. Effects of nitrogen deposition and empirical nitrogen critical loads for ecoregions of the United States [J]. Ecological Applications, 2011,21(8):3049–3082.
- [17] Sarkkola S, Nieminen M, Koivusalo H, et al. Trends in concentrations and export of nitrogen in boreal forest streams [J]. Boreal Environment Research, 2012,17:85–101.
- [18] Aber J D, McDowell W H, Nadelhoffer K J, et al. Nitrogen saturation in temperate forest ecosystems Hypotheses revisited [J]. Bioscience, 1998,48(11):921–934.
- [19] Zhu J, Mulder J, Wu L P, et al. Spatial and temporal variability of N₂O emissions in a subtropical forest catchment in China [J]. Biogeosciences, 2013,10(3):1309–1321.
- [20] Aber J D, Nadelhoffer K J, Steudler P, et al. Nitrogen saturation in northern forest ecosystems [J]. Bioscience, 1989,39(6):378–386.
- [21] Agren G I, Bosatta E. Nitrogen saturation of terrestrial ecosystems [J]. Environmental Pollution, 1988,54(3):185–197.
- [22] Smith V H, Schindler D W. Eutrophication science: where do we go from here? [J]. Trends in Ecology & Evolution, 2009,24(4):201–207.
- [23] Garten C T, Hanson P J. Foliar retention of ¹⁵N–nitrate and ¹⁵N–ammonium by red maple (*Acer rubrum*) and white oak (*Quercus alba*) leaves from simulated rain [J]. Environmental and Experimental Botany, 1990,30(3):333–342.
- [24] 余倩. 大气沉降的硫和氮在我国典型亚热带森林中的去向 [D]. 北京:清华大学, 2019.
Yu Q. Fate of deposited sulfur and nitrogen in typical subtropical forest ecosystems, Southern China [D]. Beijing: Tsinghua University, 2019.
- [25] 王俊, 亢晓琪, 吴亚丽, 等. 降水驱动下大港河硝酸盐迁移转化过程及来源解析 [J]. 中国环境科学, 2024,44(1):288–299.
Wang J, Kang X Q, Wu Y L, et al. Identification of nitrate sources and transformations during precipitation processes in Dagang River basin [J]. China Environmental Science, 2024,44(1):288–299.
- [26] 傅雪梅, 孙源媛, 苏婧, 等. 基于水化学和氮氧双同位素的地下水硝酸盐源解析 [J]. 中国环境科学, 2019,39(9):3951–3958.
Fu X M, Sun Y Y, Su J, et al. Source of nitrate in groundwater based on hydrochemical and dual stable isotopes [J]. China Environmental Science, 2019,39(9):3951–3958.
- [27] Barnes R T, Raymond P A, Casciotti K L. Dual isotope analyses indicate efficient processing of atmospheric nitrate by forested watersheds in the northeastern US [J]. Biogeochemistry, 2008,90:15–27.
- [28] Wexler S K, Goodale C L, McGuire K J, et al. Isotopic signals of summer denitrification in a northern hardwood forested catchment [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2014,111(46):16413–16418.

- [29] 李好好,黄懿梅,郭威,等.河湟谷地不同时空尺度下土地利用及空间格局对水质的影响[J].环境科学,2022,43(8):4042–4053.
Li H H, Huang Y M, Guo W, et al. Influence of land use and land cover patterns on water quality at different spatio-temporal scales in Hehuang Valley [J]. Environmental Science, 2022,43(8):4042–4053.
- [30] 左亚凡,贺康宁,柴世秀,等.基于 Penman–Monteith 方程模拟青海云杉生长季日蒸腾过程[J].生态学报,2021,41(9):3656–3668.
Zuo Y F, He K N, Chai S X, et al. Simulation of daily transpiration of *Picea crassifolia* in growing season based on Penman–Monteith equation [J]. Acta Ecologica Sinica, 2021,41(9):3656–3668.
- [31] 郑长远.层次分析法在地质灾害调查评价中的应用——以青海省湟源县为例[D].北京:中国地质大学,2013.
Zheng C Y. Application of AHP in geohazard research and appraisal—focus on Huangyuan Country Qinghai Province [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2013.
- [32] 湟源县人民政府.湟源概况[EB/OL].<http://www.huangyuan.gov.cn>, 2023–05–10.
Huangyuan County People's Government. Introduction to Huangyuan [EB/OL]. <http://www.huangyuan.gov.cn>, 2023–05–10.
- [33] 夏凡,韩怡蒙,周剑兴,等.氮和硫在人为扰动的青藏高原高寒森林中的分布特征[J].生态环境学报,2024,33(5):689–698.
Xia F, Han Y M, Zhou J X, et al. The distribution characteristics of nitrogen and sulfur in the artificially disturbed Tibetan Plateau alpine forests [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2024,33(5):689–698.
- [34] Zhu J, Yu L, Bakken L R, et al. Controlled induction of denitrification in *Pseudomonas aureofaciens*: A simplified denitrifier method for dual isotope analysis in NO_3^- [J]. Science of the Total Environment, 2018,633:1370–1378.
- [35] Korhonen J F J, Pihlatie M, Pumpanen J, et al. Nitrogen balance of a boreal Scots pine forest [J]. Biogeosciences, 2013,10(2):1083–1095.
- [36] Jung K H, Chang S X. Four years of simulated N and S depositions did not cause N saturation in a mixedwood boreal forest ecosystem in the oil sands region in northern Alberta, Canada [J]. Forest Ecology and Management, 2012,280:62–70.
- [37] 雷祖康,张叶,万龙雨.取证·诊断·循证:环境气候作用下青海丹噶尔城隍庙壁画的建筑病理学探索[J].南方建筑,2020,(5):70–77.
Lei Z K, Zhang Y, Wan L Y. Forensics, diagnosis, and evidence base: Exploration of the building pathology of the Town God's Temple murals in sTong–vkhör, Qinghai, Under the Influence of Environmental Climate [J]. South Architecture, 2020,(5):70–77.
- [38] Murray C A, Whitfield C J, Watmough S A. Uncertainty-based terrestrial critical loads of nutrient nitrogen in northern Saskatchewan, Canada [J]. Boreal Environment Research, 2017,22(1–6):231–244.
- [39] Johnson D W. Nitrogen retention in forest soils [J]. Journal of Environmental Quality, 1992,21(1):1–12.
- [40] Stark J M, Hart S C. High rates of nitrification and nitrate turnover in undisturbed coniferous forests [J]. Nature, 1997,385(6611):61–64.
- [41] Hart S C, Nason G E, Myrold D D, et al. Dynamics of gross nitrogen transformations in an old-growth forest: The carbon connection [J]. Ecology, 1994,75(4):880–891.
- [42] Davidson E A, Hart S C, Firestone M K. Internal cycling of nitrate in soils of a mature coniferous forest [J]. Ecology, 1992,73(4):1148–1156.
- [43] Kendall C, Elliott E M, Wankel S D. Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science [M]. Chichester: Wiley, 2007.
- [44] Kendall C, McDonnell J J. Isotope tracers in catchment hydrology [M]. Amsterdam: Elsevier, 1998.
- [45] Durka W, Schulze E D, Gebauer G, et al. Effects of forest decline on uptake and leaching of deposited nitrate determined from ^{15}N and ^{18}O measurements [J]. Nature, 1994,372(6508):765–767.
- [46] Williard K W J, DeWalle D R, Edwards P J, et al. ^{18}O isotopic separation of stream nitrate sources in mid-Appalachian forested watersheds [J]. Journal of Hydrology, 2001,252(1–4):174–188.
- [47] Burns D A, Kendall C. Analysis of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ to differentiate NO_3^- sources in runoff at two watersheds in the Catskill Mountains of New York [J]. Water Resources Research, 2002,38(5):9–1–9–11.
- [48] Burns D A, Boyer E W, Elliott E M, et al. Sources and transformations of nitrate from streams draining varying land uses: evidence from dual isotope analysis [J]. Journal of Environmental Quality, 2009,38(3):1149–1159.
- [49] Mayer B, Boyer E W, Goodale C, et al. Sources of nitrate in rivers draining sixteen watersheds in the northeastern US: Isotopic constraints [J]. Biogeochemistry, 2002,57:171–197.
- [50] Rose L A, Sebestyen S D, Elliott E M, et al. Drivers of atmospheric nitrate processing and export in forested catchments [J]. Water Resources Research, 2015,51(2):1333–1352.
- [51] Pardo L H, Kendall C, Pett–Ridge J, et al. Evaluating the source of streamwater nitrate using $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in nitrate in two watersheds in New Hampshire, USA [J]. Hydrol Processes, 2004,18:2699–2712.
- [52] Richey J S, McDowell W H, Likens G E. Nitrogen transformations in a small mountain stream [J]. Hydrobiologia, 1985,124:129–139.
- [53] Curtis C J, Evans C D, Goodale C L, et al. What have stable isotope studies revealed about the nature and mechanics of N saturation and nitrate leaching from semi-natural catchments? [J]. Ecosystems, 2011, 14:1021–1037.
- [54] Böttcher J, Strebel O, Voerkelius S, et al. Using isotope fractionation of nitrate–nitrogen and nitrate–oxygen for evaluation of microbial denitrification in a sandy aquifer [J]. Journal of Hydrology, 1990, 114(3/4):413–424.
- [55] Zhang W S, Jiang H, Guo W J, et al. Nitrate dynamics in a forested catchment on the southeastern Tibetan Plateau: A study integrating natural–abundance isotopic, ^{15}N pairing, and microbial molecular techniques [J]. Catena, 2023,225:107033.
- [56] Deutsch B, Voss M, Fischer H. Nitrogen transformation processes in the Elbe River: Distinguishing between assimilation and denitrification by means of stable isotope ratios in nitrate [J]. Aquatic Sciences, 2009,71:228–237.

作者简介:韩怡蒙(2002–),女,河南洛阳人,长安大学硕士研究生,主要研究氮的生物地球化学循环.发表论文1篇.2023135018@chd.edu.cn.