

温 婧,房怀阳,谭秀琴,等.城镇化影响东江流域活性氮周转演变的同位素证据 [J]. 中国环境科学, 2025,45(5):2757-2766.

Wen J, Fang H Y, Tan X Q, et al. Isotopic evidence for impacts of urbanization on active nitrogen turnover in the Dongjiang River Basin [J]. China Environmental Science, 2025,45(5):2757-2766.

城镇化影响东江流域活性氮周转演变的同位素证据

温 婧,黄邦杰,房怀阳,谭秀琴,吴称龙,黄志伟,张宗尧,林 澍,杜宏伟* (生态环境部华南环境科学研究所,广东省水与大气污染防治重点实验室,国家水环境模拟与污染控制重点实验室,广东 广州 510535)

摘要: 选择东江流域为研究区,对比不同下垫面影响下河流不同形态氮浓度和氮同位素,探究城镇化发展对流域氮周转的影响并提供实测证据. 结果发现,相比其他下垫面影响下的河流,东江流域城镇化河流氮浓度和同位素值呈现不同特征. 首先,城镇河流氮浓度高,并且氮以硝酸盐氮为主;其次,同位素分馏效应和瑞利分馏模型估算表明,城镇化发展增强了河道内硝化能力,并且平均约 25.8%的硝酸盐氮来自河道内硝化周转;此外城镇河流记录了 $\ln(\text{NO}_3^-/\text{N})$ 与 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 之间的正相关关系,且枯、丰水期 $\Delta\delta^{15}\text{N}$ 与 $\Delta\delta^{18}\text{O}$ 的比值为 -2 和 -6,表明城镇化河流反硝化能力弱,这为抵抗反硝化作用造成硝酸盐积累的现象提供了同位素证据;同时城镇化河流中 $\delta^{15}\text{N}-\text{PN}$ 与 $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ 的相关性较弱,以及硝酸盐氮同化作用中 ^{15}N 富集因子与理论值存在差异,证明同化吸收氨氮和硝酸盐氮的作用也不显著. 最后,城镇化造成河流活性氮输入途径增多、氮汇过程减少,成为东江流域下游氮浓度升高的关键机制.

关键词: 城市化河流; 氮负荷; 氮周转; 氮同位素

中图分类号: X522 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2025)05-2757-10

Isotopic evidence for impacts of urbanization on active nitrogen turnover in the Dongjiang River Basin. WEN Jing, HUANG Bang-jie, FANG Huai-yang, TAN Xiu-qin, WU Chen-long, HUANG Zhi-wei, ZHANG Zong-yao, LIN Shu, DU Hong-wei* (Guangdong Key Laboratory of Water and Air Pollution Control, National Key Laboratory of Water Environment Simulation and Pollution Control, South China Institute of Environmental Science, Ministry of Ecology and Environment, Guangzhou 510535, China). *China Environmental Science*, 2025,45(5): 2757-2766

Abstract: The Dongjiang River Basin was chosen as the study area to compare the nitrogen concentrations and isotopes in the river with different land uses, so as to provide a better understanding and evidence for impacts of urbanization on active nitrogen turnover. In this study, the distinct characteristics of nitrogen concentrations and isotopes were found in urbanized rivers compared to rivers with other land uses. Firstly, the nitrogen concentrations in urbanized rivers were gradually increased due to urbanization and nitrate has become a main nitrogen speciation. Secondly, based on the isotope Rayleigh fractionation model, it was found that the nitrification potential in urbanized river channels was enhanced and about 25.8% of nitrate nitrogen came from nitrification *in situ*. In addition, a positive correlation between $\ln(\text{NO}_3^-/\text{N})$ and $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ was recorded in urbanized rivers. Moreover, $\Delta\delta^{15}\text{N}/\Delta\delta^{18}\text{O}$ in the dry and wet seasons were -2 and -6, respectively, indicating that the denitrification potential was weakened to provide evidence for nitrate accumulation in urbanized river channels. Likewise, a weak correlation between $\delta^{15}\text{N}-\text{PN}$ and $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ was also recorded in urbanized rivers, and the ^{15}N enrichment factor of nitrate assimilation also differed from the theoretical value, indicating a weak assimilation of ammonia and nitrate nitrogen. Finally, more input pathways and less sink processes of nitrogen in urbanized rivers have become a key mechanism for elevated riverine nitrogen concentrations in the lower reaches of Dongjiang river.

Key words: the urbanized river; nitrogen load; nitrogen transformation; nitrogen isotope

城镇化发展增大了人为活动对流域的扰动,导致了一系列水环境和水生态问题^[1-2]. 一方面,城市河流接收大量工业和生活污水等点源污染,也受管网溢流及城市面源等输入影响,这不仅增大了接纳河流的污染负荷也改变了水环境溶解氧等^[3-5];另一方面,城镇化导致流域下垫面改变,影响水循环及以水循环为载体的物质循环过程,破坏系统原有的收支平衡或生态平衡^[6-9].

氮作为重要的生源要素之一,其浓度大小、时空

分布特征、赋存形态,以及循环转化对水生态环境、气候变化及人类的可持续发展发挥着至关重要的作用^[10-11]. 城市化和工业化以来,河流受到地表径流、污水处理厂排放、管网溢流甚至周围未经处理

收稿日期: 2024-10-28

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(42407127);广东省自然科学基金(2023A1515110110);广州市科技计划项目(2023A04J0950);广东省重点领域研发计划项目(2020B1111350001);广东省科技计划项目(2024B1212040001)

* 正高级工程师, duhongwei@scies.org

的污水直排影响,携带了过量的氮负荷^[3-5,12].根据近年来全国环境质量公报数据显示,氨氮等无机氮仍是城市河流的主要超标污染物.与自然河流相比,城镇化发展除了带来河流氮负荷高和氮源改变的直观影响外^[13-16],最重要的是可能造成氮循环改变和失衡,从而引发水生态负面效应^[17-19].那么城镇化究竟影响哪些不同氮形态之间的周转,又是否通过诱导或限制氮转化影响原本的氮平衡,以及高浓度氮如何抵抗转化并在河流中积累,这些仍不清晰.特别是如何进一步深入探究并实现过程性上的定量化解读,成为流域尺度氮研究的挑战.因此,探究城镇化影响下的河流氮迁移转化至关重要,这对区域水环境效应、物质平衡,特别是对当前河口地区城镇化下陆-海总氮控制具有重要意义,也为人为活动影响下水环境管理提供关键科学依据.

然而,许多研究是基于假设过程的模型建立来模拟验证时间变化下河流氮行为演变^[17-19],这缺乏实地研究中具体氮转化行为发生的直接证据,模型模拟也难以反映真实情况.同位素作为示踪剂在实地研究中受到青睐,因为它在氮的不同生物地球化学行为中呈现特定分馏信号,这为实地识别和量化不同氮周转过程提供有效的技术手段.例如,当氨氮(NH_4^+-N)氧化为硝酸盐氮(NO_3^--N)时,氮同位素($\delta^{15}\text{N}$)值富集明显,导致残余氨氮同位素($\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$)富集 15%~40%;脱氮反硝化过程中河流剩余硝酸盐氮库中氮、氧同位素($\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$)的变化比例接近 1.3:1~2:1,这些分馏特征成为实地判定甚至是量化氮转化过程发生程度的重要依据^[20-23].

广东作为我国高度城镇化的地区,特别是珠三角地区城镇化率达 84.12%(2015 年),远高于全国 56.10%的平均城镇化水平^[24],这必定对河流水环境演变和物质循环过程造成影响.由于城镇化发展是一个时间概念且实测研究中历史数据难以回溯,因而将城镇化影响水环境演变的时间对比,转换为城镇化与非城镇化的不同下垫面影响的水环境空间对比,即时间转空间的思路为本研究的实现提供了途径.因此,本研究选取广东东江流域为研究对象,基于整个东江流域其他自然地理条件变化不大,但下垫面从上游林地、草地向下游耕地和高度城镇化用地的转变,联合多同位素示踪技术,试图通过不同下垫面河流氮浓度和行为对比,以此探究城镇化对河

流氮的环境行为的影响,这对于认识人类活动对全球氮循环演变的影响具有重要意义.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

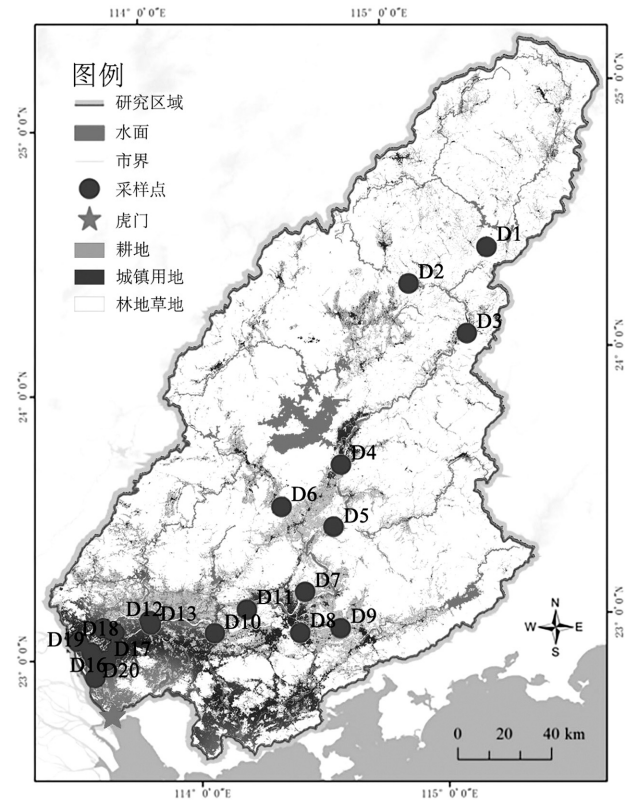


图1 研究区及采样点布设

Fig.1 Map of study area and the sampling sites

东江是珠江的一级支流,位于 $\text{E}113^{\circ}52' \sim 115^{\circ}52'$, $\text{N}22^{\circ}38' \sim 25^{\circ}14'$,其自东北向西南流经江西、广东两省,最终在广东虎门汇入南海(图 1).东江流域面积 35340km^2 ,属亚热带湿润季风气候,年平均气温 $19.3 \sim 20.6^{\circ}\text{C}$,年降水量 $1350 \sim 1750\text{mm}$.从流域空间上,气温和降雨量变异不大^[25],但从季节上,夏季气温高,降雨量大,80%的淡水下泄量出现在 5~9 月^[25-26].在地形地貌上,东江流域位于珠江三角洲,以平原与丘陵为主,92.5%的流域面积的海拔在 $0 \sim 500\text{m}$ ^[25].在土地利用上,研究区从上游到下游由草地和林地逐渐向城镇用地转变(图 1).下游城镇用地为主的东莞地区,已成为该研究区乃至全国经济最发达、人口最稠密的地区,其城镇化率高达 92.8%^[27].因此,东江流域在其他自然地理条件差异不大的情况下,明显的下垫面改变,为我们利用时间转空间的手段去探究城镇化

影响下的氮行为改变,提供理想的研究平台。

1.2 现场采样

为了探究城镇化发展对东江流域氮浓度、赋存形态和迁移转化带来的演变和影响,本研究在流域尺度布设 21 个观测站位,分别位于上游的草地和林地(D1~D6)、中游的非城镇-城镇混合用地(D7~D11)以及下游的城镇用地(D12~D21),并分别在 2021 年 12 月(枯水期)和 2022 年 7 月(丰水期)开展两期野外现场观测。

在每个观测站位使用标准采水器在河水面以下 0.5m 采集若干升水样,分装于事先清洗过的聚乙烯塑料瓶中。根据不同的分析指标和分析方法对水样添加不同固定剂进行预处理并保存。具体而言:1)硝酸盐氮、亚硝酸盐氮和总氮浓度以及硝酸盐氮的氮、氧同位素:收集 100mL 水样于 100mL 离心管中,4℃下密封保存;2)氨氮浓度和氨氮同位素:收集 50mL 水样于 50mL 离心管中,加 6mol/L 盐酸固定剂,4℃下密封保存;3)颗粒氮同位素:收集 2L 水样于聚乙烯瓶中,4℃下密封保存;4)水中氧同位素:收集 10mL 水样于 10mL 离心管中,4℃下密封保存。除此之外,水温(T)、pH 值、电导率(EC)、溶解氧(DO)等理化参数使用原位便携式水质分析仪(YSI DSS)现场测定。

1.3 实验室分析

1.3.1 水中主要氮形态浓度测定 水样经 0.22 μm 醋酸纤维膜过滤后,采用离子色谱仪(ICS-900, Thermo Fisher)测定氨氮、硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的浓度。总氮采用过硫酸钾氧化-紫外分光光度法进行测定。颗粒氮含量通过总氮与溶解性总氮的差值计算获取。以上分析在东江水质风险控制联合实验室完成。

1.3.2 水中氧同位素的测定 采集的水样经 0.22 μm 醋酸纤维膜过滤后,采用高精度激光同位素分析仪(Picarro L2130-i, Thermo Fisher)进行稳定氢氧同位素值($\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$)测定,测定结果以维也纳标准平均海水(V-SMOW)为基准表示(δ 值,‰)。仪器分析精度分别为 $\pm 0.02\text{‰}$ 。以上分析在中山大学广东省环境污染控制与修复重点实验室完成。

1.3.3 水中氨氮和硝酸盐氮同位素的测定 水样中氨氮同位素($\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$)采用化学转化法进行测定^[28]。该方法是将 NH_4^+ 首先通过碱性次溴酸盐氧化为亚硝酸盐(NO_2^-),然后在强酸性条件下通过羟胺将 NO_2^- 转化为氧化亚氮(N_2O),最后用同位素质谱仪(DELTA V ADVANTAGE, Thermo Fisher)测定 δ

^{15}N 值,并且测量精度为 $\pm 0.4\text{‰}$ 。水样中硝酸盐氮的氮氧同位素($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$)采用细菌反硝化法测定^[29]。该方法通过缺少 N_2O 还原酶的细菌将水样中的硝酸盐(NO_3^-)通过反硝化作用生成 N_2O ,并测定其 N_2O 中的氮、氧同位素来计算硝酸盐中的氮、氧同位素值。 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的分析精度分别为 $\pm 0.4\text{‰}$ 和 $\pm 0.5\text{‰}$ 。以上分析在中山大学广东省环境污染控制与修复重点实验室完成。

1.3.4 水中颗粒氮同位素的测定 采集的水样经 0.47 μm 玻璃纤维膜过滤,收集悬浮颗粒物。颗粒物样品经冷冻干燥后在玛瑙研磨机中研磨,之后用 0.5mol/L 盐酸酸化以去除无机碳酸盐,然后用去离子水冲洗直至滤液 pH 值为中性。最后取一定量的处理过后的悬浮物样品包入锡杯,联合元素分析仪(Flash EA2000)和同位素质谱仪(Delta Advantage V)测定颗粒氮同位素($\delta^{15}\text{N}-\text{PN}$)值,分析精度为 $\pm 0.2\text{‰}$ 。以上分析在中山大学广东省环境污染控制与修复重点实验室完成。

1.4 质量控制

随机抽取样品开展重复检测以及每 30 个样品进行标准物质校准,以此保证分析结果的可靠性。重复测定过程中,平行样本相对偏差小于 5%。校准过程中,采用 GNM-M041428 进行离子色谱分析的质量控制;采用标准物质 GBW04458~GBW04461 进行 $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 的质量控制;采用国际标准物质 IAEA-N1、USGS25、USGS26、USGS32、USGS34、USGS35 和尿素进行 $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ 、 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 、 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{15}\text{N}-\text{PN}$ 的测定校准。

1.5 数据处理

1.5.1 基于同位素瑞利分馏的氮同化分馏系数估算 氮同化周转中, $\delta^{15}\text{N}$ 通常遵循瑞利分馏理论,分馏系数与残留的 $\delta^{15}\text{N}$ 值和氮浓度有关^[30-31],其估算方程如下:

$$\delta^{15}\text{N} = \varepsilon \ln f + b \quad (1)$$

式中: $\delta^{15}\text{N}$ 为实测值(‰); ε 为氮同化分馏系数,即斜率; $\ln f$ 为残留的氮浓度的对数值; b 为截距。

1.5.2 基于同位素瑞利分馏的硝化程度估算 氮硝化周转过程中, $\delta^{15}\text{N}$ 通常遵循瑞利分馏理论,即残留的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ 值是初始 $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ 经历一定分馏程度后的结果^[32],其方程表示如下:

$$\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_{4(\text{mea})}^+ = \delta^{15}\text{N}-\text{NH}_{4(0)}^+ + \varepsilon - \delta^{15}\text{N} \times \ln f \quad (2)$$

式中: $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ (mea)和 $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ (0)分别为实测和初始 $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 值(‰), ε 为氮的硝化分馏系数, f 为硝化反应剩余比例.

1.5.3 基于端元混合模型的初始 $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 估算
同位素瑞利分馏模型中,初始同位素值是关键参数.由于本研究区城镇化河段位于河流-河口系统,其生物地球化学反应初始值主要由上游淡水和下游咸水共同主导.因此基于Cl⁻示踪,运用浓度加权的同位素端元混合模型估算保守混合的理论同位素值,以此来描述硝化的初始 $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 值.

$$\delta^{15}\text{N-NH}_4^+(0) = \delta^{15}\text{N-NH}_4^+(4\text{mix}) = \frac{[q \times N_f \times \delta_f + (1-q) \times N_s \times \delta_s]}{N_{\text{mix}}} \quad (3)$$

$$N_{\text{mix}} = q \times N_f + (1-q) \times N_s \quad (4)$$

$$q = \frac{(\text{Cl}_m - \text{Cl}_s)}{(\text{Cl}_f - \text{Cl}_s)} \quad (5)$$

式中: N_f 和 δ_f 分别为淡水端元(D10和D11点位)的氨氮浓度和 $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 值(0.07mg/L^[33]和12.00‰^[34]), N_s 和 δ_s 分别为咸水端元(虎门大桥点位)的氨氮浓度和 $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 值(0.29mg/L^[33]和21.00‰^[35-36]), Cl_m , Cl_f 和 Cl_s 分别为实测水柱Cl⁻浓度和淡、咸水端元Cl⁻浓度(18.3mg/L和6280mg/L^[33]), q 为淡水的比例.

2 结果与分析

2.1 不同下垫面影响的河流氮浓度、赋存形态和同位素特征

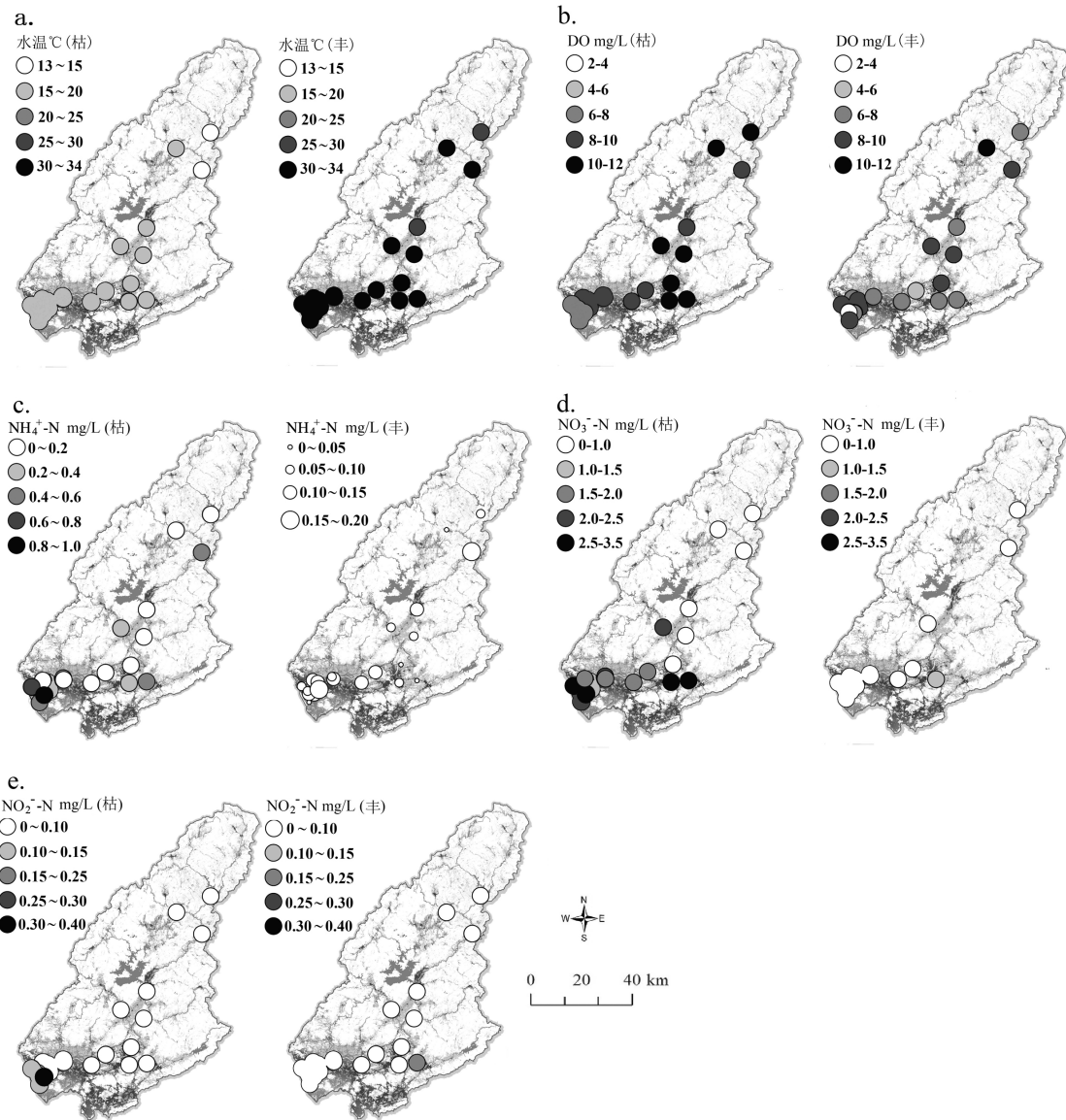


图2 流域研究区地表水水温(a)、溶解氧(b)、氨氮(c)、硝酸盐氮(d)和亚硝酸盐氮浓度(e)的时空变化特征

Fig.2 The spatio-temporal heterogeneity of major environmental variables, including water temperature (a), DO (b), $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (c), $\text{NO}_3^-\text{-N}$ (d), $\text{NO}_2^-\text{-N}$ (e) during the sampling periods

东江流域不同下垫面影响的河流水温和溶解氧浓度变化如图 2a 和 2b 所示.其中不同下垫面河流水温变化不大,枯水期和丰水期均值分别为(18.1±1.4)°C和(32.0±1.3)°C.相比之下,东江流域在其他自然地理条件差异不大的情况下,河流溶解氧浓度变异大,即从上游到下游由 11.47mg/L 明显减小到 2.64mg/L.城镇化河流明显的氧消耗,表明人为活动带来河流水环境的扰动,这也为氮浓度、赋存形态和周转的改变创造条件.

对于氮浓度变化而言,在季节上,河流总氮、溶解性无机氮和颗粒氮浓度均呈现出枯水期高于丰水期的特点,并且根据配对样本 T 检验,丰、枯季节其浓度差异显著($P<0.05$).这表明丰水期降雨稀释等物理作用可能在氮素浓度变化上扮演重要角色.在空间上,流域下垫面的改变带来氮浓度的明显变化.从上游林地和草地到下游城镇用地,河流总氮、溶解性无机氮和颗粒氮浓度逐渐增大,并且在下游其平均浓度分别达到(2.05±1.25), (1.63±1.19)和(0.28±0.13) mg/L,为上游总氮、溶解性无机氮和颗粒氮浓度的 1.8, 2.0 和 1.1 倍.溶解性无机氮中氨氮、硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的浓度从上游到下游分别从 0.03mg/L、n.d.和 0.01mg/L 明显增加到 1.03, 3.16 和 0.37mg/L(图 2c~2e),这表明河流很好地记录了下垫面改变带来的污染负荷变化,以及说明了城镇化增大了氮输入负荷.

对于氮形态演变而言,整个流域溶解性无机氮平均浓度为(1.31±1.12) mg/L,其占总氮浓度的 68.3%,成为氮素的主要存在形态.在溶解性无机氮中,硝酸盐氮浓度平均值为(1.17±0.91) mg/L,占溶解性无机氮的 71.0%,氨氮和亚硝酸盐氮则分别占 20.8%和 8.2%,表明硝酸盐氮是溶解性无机氮的主要赋存形态,也是整个流域氮的主要存在形态.

对于氮同位素变化而言,枯水期东江流域 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值相对富集,其均值分别为 7.56‰±2.81‰和 5.59‰±3.07‰,这比丰水期分别富集了 0.53‰和 4.31‰. $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ 信号仅在枯水期检出,均值为 23.37‰±7.64‰,但未在丰水期检出.从流域空间上,不同下垫面河流同位素特征值存在差异.以草地、林地为主的上游河段 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 、 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ 均值分别为 5.86‰±3.39‰、3.82‰±3.80‰和 24.62‰±6.07‰;以城镇用地为主的下游河

段其均值分别为 7.55‰±1.35‰、3.24‰±2.34‰和 19.29‰±9.08‰,不同的同位素信号记录了土地利用变化可能给河流氮源和氮行为转变带来的影响.

2.2 不同下垫面影响的河流氮环境行为的同位素证据

东江流域下垫面改变造成水环境和氮素浓度、形态和同位素变化,这为河流氮行为演变带来重要影响和重要证据.流域尺度河流中氮的迁移转化过程主要包括同化过程、硝化过程和反硝化过程.

浮游植物的同化作用是河流氮迁移转化的一个重要过程,它被认为是 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 的“临时”氮汇过程^[34,37].硝化作用是氮周转中重要的一环,是氨氮的重要“汇”,也是硝酸盐氮的典型“源”.反硝化作用是非常重要的一种“氮汇”作用,特别是降雨或是沉积物扰动都可能造成河流悬浮物浓度和浊度升高,进而形成悬浮颗粒物表面有氧-缺氧的氧化还原环境,为反硝化作用带来条件,也成为流域水环境中不可低估与忽视的氮转化过程之一.这三种典型的氮转化过程在河流中共存,共同决定了氮的累积或流失^[8,14,38].

2.2.1 城镇化河流 对于同化作用,环境样本同位素在示踪无机氮向有机氮转化的过程中,呈现出特定关系与分馏.先前研究表明,在氮同化过程中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ 和 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 都与 $\delta^{15}\text{N}-\text{PN}$ 表现出显著的正相关^[34].在东江流域城镇化河流, $\delta^{15}\text{N}-\text{PN}$ 与 $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ 的相关性差(图 3a),表明 NH_4^+-N 与 PN 之间的转化不明显.相比之下, $\delta^{15}\text{N}-\text{PN}$ 与 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 呈正相关,但相关性不显著(图 3b).有研究表明浮游植物同化吸收 NO_3^--N 的过程中,还会造成残余硝酸盐的 $\Delta\delta^{15}\text{N}$ 和 $\Delta\delta^{18}\text{O}$ 比值接近 1:1^[39].东江流域城镇化河道尽管 NO_3^--N 浓度较高,但 $\Delta\delta^{15}\text{N}$ 和 $\Delta\delta^{18}\text{O}$ 比值未接近 1:1(图 3c),这也表明浮游植物同化吸收 NO_3^--N 不是主要的氮周转过程.此外,基于 $\delta^{15}\text{N}$ 同化分馏理论(式 1),丰、枯水期城镇化河流 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 分别遵循 $\delta^{15}\text{N}=0.48\ln(\text{NO}_3^-)+7.29$ 和 $\delta^{15}\text{N}=0.93\ln(\text{NO}_3^-)+7.29$ 进行分馏,其分馏因子($^{15}\epsilon-\text{NO}_3^-$)分别为 0.48‰和 0.93‰(图 3d).有研究表明,浮游植物同化硝酸盐的过程中, ^{15}N 分馏因子大约为-3‰~-9‰,其中硅藻、聚球藻和直链藻同化吸收造成 ^{15}N 的分馏因子大约为 -5.1‰±0.4‰~-7.8‰±0.2‰、-1.8‰±0.1‰~-2.3‰±0.2‰ 和 -6.30‰±0.23‰^[30-31,35].在本

研究中,城镇化河流 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 同化分馏因子与其他报道的同化分馏的结果不相符,表明东江流域即使

城镇化河流营养盐供给充分,但 NO_3^- -N 参与同化固氮的作用也较弱。

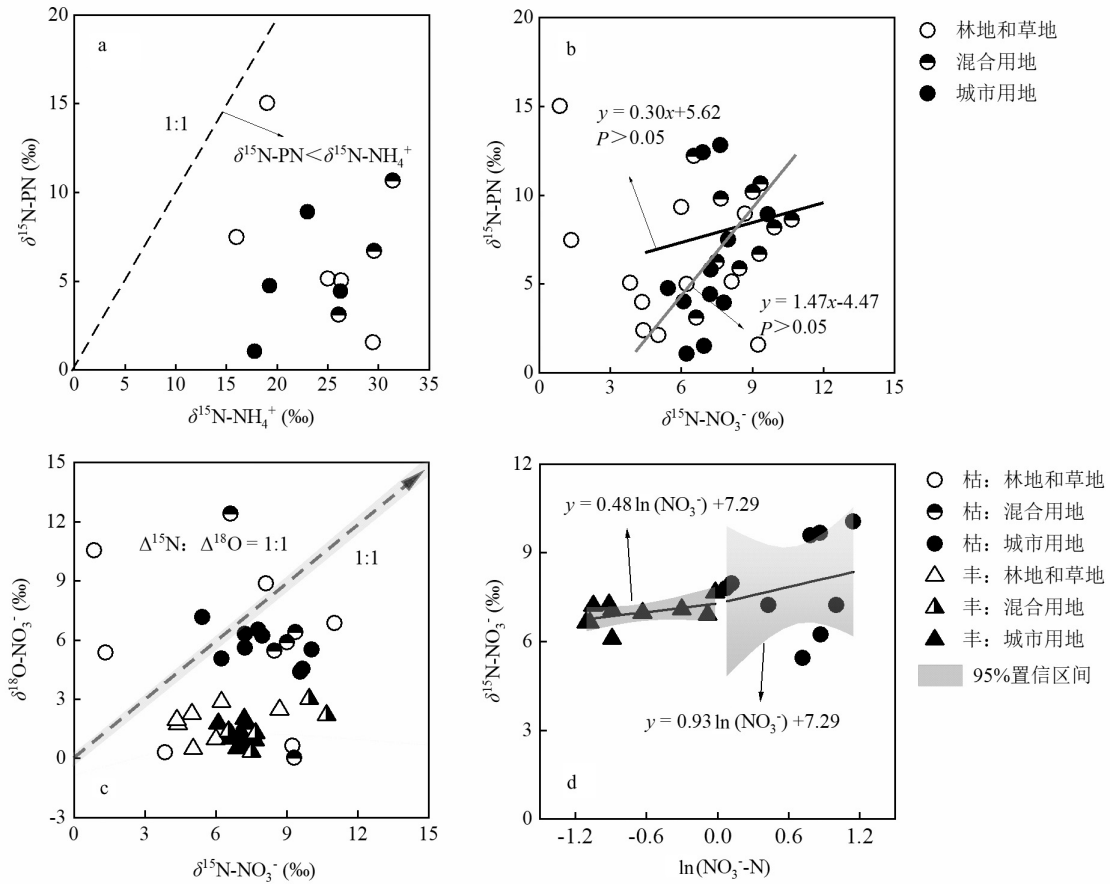


图3 研究区不同下垫面地表水中氨氮和硝酸盐氮同化作用的氮同位素证据

Fig.3 $\delta^{15}\text{N}$ evidence of NH_4^+ -N and NO_3^- -N assimilation in rivers with different land uses in the study area

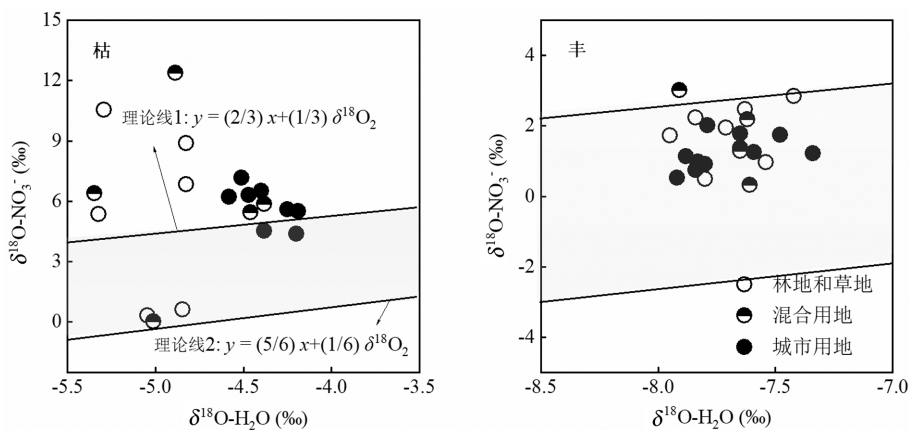


图4 研究区不同下垫面地表水中硝化作用的氮同位素证据

Fig.4 $\delta^{15}\text{N}$ evidence of nitrification in rivers with different land uses in the study area

对于硝化作用,环境样本同位素在硝化周转示踪中也呈现优势.一方面,当原位 NH_4^+ -N 经过硝化作用生成 NO_3^- -N 时, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值理论

上应当分别在 $2\text{‰}\sim 10\text{‰}$ 和 $-10\text{‰}\sim 10\text{‰}$ 之间变动,或者分别低于 13‰ 和靠近 0‰ ^[40-42].在本研究中,高度城镇化的河段被观测到较高的 NO_3^- -N 浓度,并伴随

着代表理论硝化信号的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值, 表明城镇化河流易发生硝化作用并产生新的 NO_3^- 来源. 另一方面, 根据硝化过程中新生成的 NO_3^- 中氧原子的来源, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值遵循以下理论方程: $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^- = 2/3\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O} + 1/3\delta^{18}\text{O}-\text{O}_2$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^- = 5/6\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O} + 1/6\delta^{18}\text{O}-\text{O}_2$ [22,43]. 因此, 基于东江流域城镇河流实测 $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ (-7.95‰~-3.34‰) 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{O}_2$ 值 (23.5‰ [44]) 估算发现, 其实测 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值在丰、枯水期均靠近或落入两条理论硝化线的范围内 (图 4), 表明城镇化影响促使硝化作用成为河流重要的氮转化途径之一. 最重要地, 在本研究区城镇化河段, 氨氮的同化作用较弱, 硝化作用成为氨氮的主要“汇”. 根据以往关于珠江三角洲的实地研究, 氨氧化过程中 $\delta^{15}\text{N}$ 的分馏系数 (ϵ) 在夏季和冬季分别为 -15.3‰ 和 -23.7‰ [35]. 因此, 基于 $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ 端元混合模型和瑞利分馏模型以及实测硝化分馏系数 (式 2~5), 估算得到东江流域城镇化河流硝化程度大约占 0~39.8%, 平均为 25.8%, 这表明东江城镇化河流中 1/4 的 NO_3^- -N 来自内源氮转化的贡献.

对于反硝化作用, 一方面, 反硝化细菌会优先利用轻的同位素参与生物代谢过程, 并使硝酸盐氮浓度减小、同位素值富集 [20]. 现场实测发现, 东江流域城镇河流 $\ln(\text{NO}_3^-/\text{N})$ 与 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 之间呈正相关 (图 5a), 表明无论丰、枯水期, 河流反硝化作用都不明显. 另一方面, 有研究表明, 反硝化作用会导致残余 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 同时增加, 并造成其 $\Delta\delta^{15}\text{N}$ 和 $\Delta\delta^{18}\text{O}$ 比值接近 1.3:1 甚至 2.1:1 [34,45]. 根据本研究区实测发现, 无论丰、枯水期, 东江流域城镇河流

$\Delta\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\Delta\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 均未呈现同步增加趋势, 且其比值分别为 -6:1 和 -2:1 (图 5b), 这从另一角度也表明东江流域城镇河流反硝化作用微弱, 其减少了对 NO_3^- 的去除功能, 从而间接增加了 NO_3^- -N 的累积和输移.

2.2.2 非城镇化河流 对于氮的同化周转, 东江流域无论以林地和草地为主的上游河段, 还是以混合用地为主的中游河段, 实测 $\delta^{15}\text{N}-\text{PN}$ 与 $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ 的相关性均差 (图 3a), 表明 NH_4^+ -N 与 PN 之间的转化不明显. 与此同时, $\delta^{15}\text{N}-\text{PN}$ 与 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 相关性同样不显著 (图 3b), 并且残余硝酸盐的 $\Delta\delta^{15}\text{N}$ 和 $\Delta\delta^{18}\text{O}$ 比值也均未接近 1:1 (图 3c), 这也表明浮游植物同化吸收 NO_3^- -N 不是东江流域自然河道的主要氮周转过程. 对于氮的硝化周转, 东江流域草地、林地和混合用地为主的河段 NO_3^- -N 浓度和 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 、 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值都较低, 并且实测 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值在枯水期也未落入两条理论硝化线内 (图 4), 表明非城镇化影响的自然河道氮的硝化周转发挥的作用有限. 对于氮的反硝化周转, 现场实测发现东江流域草地、林地和混合用地为主的河道, $\ln(\text{NO}_3^-/\text{N})$ 与 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 之间均呈正相关 (图 5a), 表明非城镇河流反硝化信号也不明显. 更进一步, 枯水期, 东江流域林地、草地和混合用地为主的河道 $\Delta\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\Delta\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 也均未呈现同步增加趋势 (图 5b); 尽管丰水期其 $\Delta\delta^{15}\text{N}$ 和 $\Delta\delta^{18}\text{O}$ 同步增加, 但其增加比率为 2.2:1~3.3:1, 这并未满足 1.3:1~2.1:1 的反硝化特征比, 表明无论丰、枯水期, NO_3^- 的同位素特征并未反映河道反硝化分馏的特征, 也表明非城镇化的自然河道反硝化作用微弱.

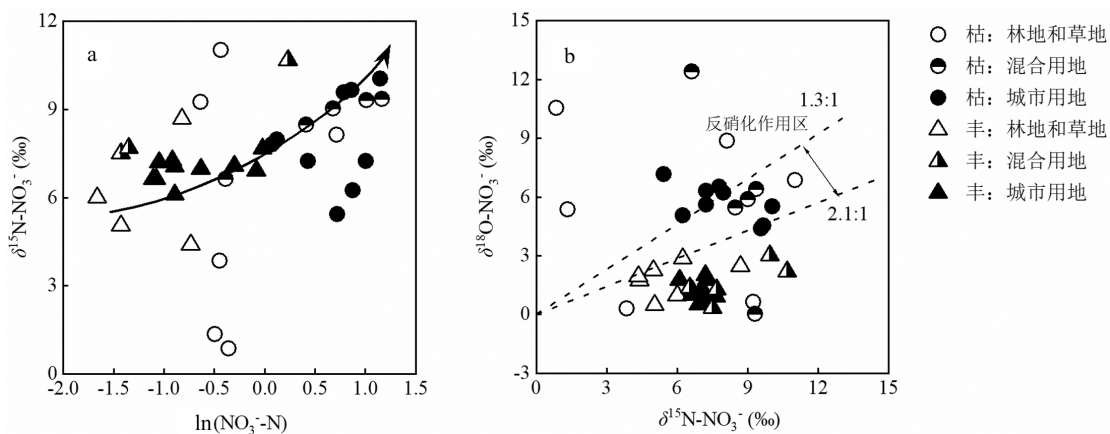


图 5 研究区不同下垫面地表水中反硝化作用的氮同位素证据

Fig.5 $\delta^{15}\text{N}$ evidence of denitrification in rivers with different land uses in the study area

3 讨论

城镇化发展一方面通过人为污染输入增大河流氮浓度负荷,带来氮累积以及可能的水环境效应;另一方面通过下垫面和水文路径的改变,影响以水循环为载体的流域氮迁移和河道自身氮转化规律,最终诱导或限制氮周转并影响氮平衡。

在本研究中,多同位素证据表明城镇化影响了河流氮迁移转化,并主要通过以下三种机制影响河流氮平衡和水环境效应。首先,城镇化发展促进了河流中氮的硝化周转。城镇化增大了河流氨氮输入负荷,为硝化作用提供了反应底物。与此同时,林地、草地等河流以面源氮输入为主,相比之下城镇化发展造成河道以点源污染、管网溢流为主,这加强了河道内的生物地球化学过程。特别是在枯水期,降水及径流量减少、水体停留时间增长,为不稳定形态氮氮的转化提供了有利的生化环境。Xuan 等^[23]的研究也表明高度城市化河网塑造了特定的水生细菌群落,增强了河流硝化作用。因此,硝化作用也成为城市河流硝酸盐氮浓度升高并累积的重要原因之一。更重要的是,硝化作用是氮生物地球化学循环中最主要的耗氧途径,在流域溶解氧消耗中扮演重要角色^[33,36]。城镇化发展促进了河道氮的硝化周转,在一定程度上也促进了水体溶解氧的消耗,也成为城市河流普遍出现低氧现象的重要原因之一,为河流水生态环境带来负面压力。其次,城镇化发展对流域反硝化过程的激活作用不明显。以往研究表明,土壤和河岸带是反硝化作用发生的主要场所^[46-48]。对于林地和草地而言,由于受陆地土壤、河岸带反硝化影响,将面源污染的 NO_3^- 转化为 N_2O 或 N_2 ,从而减少了向河道输入 NO_3^- -N,限制了河道中氮的反硝化作用。尽管城镇化发展促进了河流中氨氮的硝化周转并增大了河流溶解氧消耗,但除了在水-沙微界面可能存在一定的反硝化作用外,整个河道仍为氧化环境。同时下垫面改变加快水文效应、割裂河岸带与地表水联系,这些都不足以以为微生物着床和发生反硝化反应创造最优条件。因此,不同土地利用类型地下水反硝化作用的受限是不同作用的结果。城镇化发展限制和抵抗了河流反硝化作用,增加了河流中的 NO_3^- 通量,促使河流硝酸盐氮累积。最后,城镇化发展对河流溶解态氮与颗粒氮之间转化的影响不明显。城镇

化发展增大了河流溶解态氮与颗粒氮浓度的输入,但两者之间的转化不明显。城镇化发展尽管使 $\delta^{15}\text{N}$ -PN与 $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- 和 $\delta^{15}\text{N}$ - NH_4^+ 之间的相关性逐渐凸显,但它们之间非显著性的关系也表明,不管是 NH_4^+ 还是 NO_3^- 同化吸收,城镇化河流快速的水文效应导致溶解态氮与颗粒氮之间的转化未成为氮循环的主导过程。因此,城镇化发展造成溶解态氮和颗粒氮外源输入增大掩盖了它们之间的转化效果,使得城镇化河流成为不同形态氮收集和输运的“管道”。这最终也使更多氮的“活性组分”随河道输运进入海洋,并造成海洋的富营养化。

综上所述,城镇化河流由于人为活动影响,产生大量污水排放,增加河水 NO_3^- -N和 NH_4^+ -N浓度。不仅如此,城镇化发展增强河道内硝化能力;也因流域下垫面改变,割裂了河岸带与地表水体的联系、加快水文效应并增大径流量,削弱了流域的反硝化能力和生物同化作用。因此,相比人类活动直接增加河流外源氮输入而导致河流氮浓度升高,土地利用和水文效应改变影响河流系统氮迁移转化规律,包括活性氮输入的途径增多、氮汇过程减少,更是河流氮浓度升高的关键机制。

4 结论

4.1 城镇化发展增大了河流氮浓度,其中总氮、溶解性无机氮和颗粒氮浓度分别为以林地和草地为主的上游河段氮浓度的1.8、2.0和1.1倍。同时城镇河流硝酸盐氮同位素相对富集、氨氮同位素相对贫化。

4.2 基于同位素分馏效应和瑞利分馏模型,城镇化发展增强了河道内硝化能力,并且约0~39.8%的硝酸盐氮来自河道内硝化周转作用。与此同时, $\ln(\text{NO}_3^-$ -N)与 $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- 之间的正相关关系和 $\delta^{15}\text{N}$ -PN与 $\delta^{15}\text{N}$ - NH_4^+ 和 $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- 较弱的关联,以及实测氮同位素分馏因子与反硝化和同化作用特征分馏信号不相符,共同为城镇化河流抵抗反硝化和同化作用提供了同位素证据。

4.3 河流外源氮输入增加看似是城镇化河流氮负荷高的主要原因,但城镇化导致的土地利用和水文效应的改变对河流系统氮迁移转化规律产生影响,包括活性氮输入的途径增多、氮汇过程减少,更是河流氮浓度升高的关键机制。这可能带来河流低氧负面效应,同时通过氮长距离迁移进入海洋造成海洋

富营养化风险.

参考文献:

- [1] 谢丽纯,陈建耀.近 10a 来珠江三角洲地区氮收支演变及区域差异分析 [J]. 自然资源学报, 2014,(2):237-248.
Xie L C, Chen J Y. Nitrogen budgets of the Pearl River Delta and its regional differences during the past decade [J]. *Journal of Natural Resources*, 2014,(2):237-248.
- [2] 龙颖贤,张玉环,卢加伟,等.珠三角地区水环境质量变化趋势及成因 [J]. 环境影响评价, 2018,40(5):30-33.
Long Y X, Zhang Y H, Lu J W, et al. Analysis on water quality tendency and its causes in Pearl River Delta region [J]. *Environmental Impact Assessment*, 2018,40(5):30-33.
- [3] Kendall C, Elliott E M, Wankel S D. Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems [M]. *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*, Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltd, 2007.
- [4] 刘昌明.二十一世纪中国水资源若干问题的讨论 [J]. 水利水电技术, 2002,(1):15-19.
Liu C M. Discussion on several issues of water resources in China in the 21st Century [J]. *Water Resources and Hydropower Engineering*, 2002,(1):15-19.
- [5] Goonetilleke A, Thomas E, Ginn S, et al. Understanding the role of land use in urban stormwater quality management [J]. *Journal of Environmental Management*, 2005,74(1):31-42.
- [6] Ache B W, Crossett K M, Pacheco P A, et al. "The Coast" is complicated: A model to consistently describe the nation's coastal population [J]. *Estuaries and Coasts*, 2015,38(1):151-155.
- [7] Yuan J, Li S Y, Han X, et al. Characterization and source identification of nitrogen in a riverine system of monsoon-climate region, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2017,592:608-615.
- [8] Archana A, Thibodeau B, Geeraert N, et al. Nitrogen sources and cycling revealed by dual isotopes of nitrate in a complex urbanized environment [J]. *Water Research*, 2018,142:459-470.
- [9] Liu J, Shen Z Y, Yan T Z, et al. Source identification and impact of landscape pattern on riverine nitrogen pollution in a typical urbanized watershed, Beijing, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 628-629:1296-1307.
- [10] Fowler D, Coyle M, Skiba U, et al. The global nitrogen cycle in the twenty-first century [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 2013,368(1621):20130164.
- [11] Houlton B Z, Marklein A R, Bai, et al. Representation of nitrogen in climate change forecasts [J]. *Nature Climate Change*, 2015,5(5):398-401.
- [12] El-Khoury A, Seidou O, Lapen D R, et al. Combined impacts of future climate and land use changes on discharge, nitrogen and phosphorus loads for a Canadian river basin [J]. *Journal of Environmental Management*, 2015,151:76-86.
- [13] Xian C F, Zhang X L, Zhang J J, et al. Recent patterns of anthropogenic reactive nitrogen emissions with urbanization in China: dynamics, major problems, and potential solutions [J]. *Science of the Total Environment*, 2019,656:1071-1081.
- [14] Lin J J, Chen N W, Wang F F, et al. Urbanization increased river nitrogen export to western Taiwan Strait despite increased retention by nitrification and denitrification [J]. *Ecological Indicators*, 2020,109: 105756.
- [15] Xuan Y X, Tang C Y, Liu G L, et al. Carbon and nitrogen isotopic records of effects of urbanization and hydrology on particulate and sedimentary organic matter in the highly urbanized Pearl River Delta, China [J]. *Journal of Hydrology*, 2020,591:125565.
- [16] Hu M M, Xia B C, Wang Y F, et al. Long-term surface water mapping in the Pearl River Delta based on multiple satellite images [J]. *River Research and Applications*, 2021,38(2):245-255.
- [17] Véronique B, Patrick D, Laurent R, et al. A hydrological model dedicated to topography-based simulation of nitrogen transfer and transformation: rationale and application to the geomorphology-denitrification relationship [J]. *Hydrological Processes*, 2002,16(2): 493-507.
- [18] Nguyen T T, Keupers I, Willems P, et al., Conceptual river water quality model with flexible model structure [J]. *Environmental Modelling & Software*, 2018,104:102-117.
- [19] Wang X S, Jiao J J, Wang Y, et al. Accumulation and transport of ammonium in aquitards in the Pearl River Delta (China) in the last 10,000 years: conceptual and numerical models [J]. *Hydrogeology Journal*, 2013,21(5):961-976.
- [20] Denk T R A, Mohn J, Decock C, et al. The nitrogen cycle: A review of isotope effects and isotope modeling approaches [J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2017,105:121-137.
- [21] Nikolenko O, Jurado A, Borges A V, et al. Isotopic composition of nitrogen species in groundwater under agricultural areas: A review [J]. *Science of the Total Environment*, 2018,621:1415-32.
- [22] Richard Devereux Y S, Wan J L, Rackley V, et al. Comparative analysis of nitrogen concentrations and sources within a coastal urban bayou watershed: A multi-tracer approach [J]. *Science of the Total Environment*, 2021,776:145862.
- [23] Xuan Y X, Mai Y W, Xu Y Q, et al. Enhanced microbial nitrification-denitrification processes in a subtropical metropolitan river network [J]. *Water Research*, 2022,222:118857.
- [24] 周春山,王宇渠,徐期莹,等.珠三角城镇化新进程 [J]. 地理研究, 2019,38(1):45-63.
Zhou C S, Wang Y Q, Xu Q Y, et al. New process of urbanization in the Pearl River Delta [J]. *Geographical research*, 2019,38(1):45-63.
- [25] 解晨骥.东江流域化学风化的碳汇效应及河流溶解碳的输出过程 [D]. 广州:中山大学, 2014.
Xie C J. Carbon sink effect of chemical weathering and export process of dissolved Carbon in Dongjiang River basin [D]. *Guangzhou: Sun Yat-sen University*, 2014.
- [26] Yin K, Qian P Y, Jay C C, et al. Dynamics of nutrients and phytoplankton biomass in the Pearl River estuary and adjacent waters of Hong Kong during summer: preliminary evidence for phosphorus and silicon limitation [J]. *Marine Ecology Progress Series*, 2000,194: 295-305.
- [27] 东莞市统计局.2023 年东莞市国民经济和社会发展统计公报 [R/OL]. (2024-04-12)[2024-10-01]. https://www.dg.gov.cn/zjdz/dzgj/shjj/content/post_4187648.html.

- Dongguan Municipal Bureau of Statistics. 2023Dongguan Economic and Social Development Statistical Bulletin [R/OL]. (2024-04-12) [2024-10-01].
- [28] Liu D, Fang Y, Tu Y, et al. Chemical method for nitrogen isotopic analysis of ammonium at natural abundance [J]. *Analytical Chemistry*, 2014,86(8):3787-3792.
- [29] Sigman D M, Casciotti K L, Andreani M, et al. A bacterial method for the nitrogen isotopic analysis of nitrate in seawater and freshwater [J]. *Analytical Chemistry*, 2001,73(17):4145-4153.
- [30] Granger J, Sigman D M, Needoba J A, et al. Coupled nitrogen and oxygen isotope fractionation of nitrate during assimilation by cultures of marine phytoplankton [J]. *Limnology and Oceanography*, 2004, 49(5):1763-1773.
- [31] Chen Y, Yang J, Tang J M, et al. Changes in isotope fractionation during nitrate assimilation by marine eukaryotic and prokaryotic algae under different pH and CO₂ conditions [J]. *Limnology and Oceanography*, 2024,69(5):1045-1055.
- [32] Mariotti A, Germon J C, Hubert P, et al. Experimental determination of nitrogen kinetic isotope fractionation: Some principles; illustration for the denitrification and nitrification processes [J]. *Plant & Soil*, 1981, 62(3):413-430.
- [33] 温 婧,黄邦杰,黄志伟,等.感潮河流氮行为对溶解氧亏损的限定影响 [J]. *中国环境科学*, 2023,43(8):4003-4012.
- Wen J, Huang B J, Huang Z W, et al. Constraint of nitrogen behavior on dissolved oxygen deficit in the tidal river [J]. *China Environmental Science*, 2023,43(8):4003-4012.
- [34] Xuan Y X, Tang C Y, Cao Y J, et al. Mechanisms of nitrate accumulation in highly urbanized rivers: evidence from multi-isotopes in the Pearl River Delta, China [J]. *Journal of Hydrology*, 2020,587: 124924.
- [35] Ye F, Jia G D, Xie L H, et al. Isotope constraints on seasonal dynamics of dissolved and particulate N in the Pearl River Estuary, south China [J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2016,121:8689-8705.
- [36] Ye F, Jia G, Wei G, et al. A multi-stable isotopic constraint on water column oxygen sinks in the Pearl River Estuary, South China [J]. *Marine Environmental Research*, 2022,178:105643.
- [37] Glibert P M, Wilkerson F P, Dugdale R C, et al. Pluses and minuses of ammonium and nitrate uptake and assimilation by phytoplankton and implications for productivity and community composition, with emphasis on nitrogen-enriched conditions [J]. *Limnology and Oceanography*, 2016,61(1):165-197.
- [38] Xia Y, Li Y, Zhang X, et al. Nitrate source apportionment using a combined dual isotope, chemical and bacterial property, and Bayesian model approach in river system [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2017,122(1):2-14.
- [39] York J K, Tomasky G, Valiela I, et al. Stable isotopic detection of ammonium and nitrate assimilation by phytoplankton in the Waquoit Bay estuarine system [J]. *Limnology and Oceanography*, 2007,52: 144-155.
- [40] Lohse K A, Sanderman J, Amundson R. Identifying sources and processes influencing nitrogen export to a small stream using dual isotopes of nitrate [J]. *Water Resource Research*, 2013,49(9):5715-5731.
- [41] Kelley C J, Keller C K, Evans R D, et al. Nitrate-nitrogen and oxygen isotope ratios for identification of nitrate sources and dominant nitrogen cycle processes in a tile-drained dryland agricultural field [J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2013,57:731-738.
- [42] Yue F J, Liu C Q, Li S L, et al. Analysis of $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ to identify nitrate sources and transformations in Songhua River, Northeast China [J]. *Journal of Hydrology*, 2014,519:329-339.
- [43] Ye H J, Tang C Y, Cao Y J, et al. Sources and transformation mechanisms of inorganic nitrogen: Evidence from multi-isotopes in a rural-urban river area [J]. *Science of the Total Environment*, 2021,794: 148615.
- [44] Xue D, Botte J, De Baets B, et al. Present limitations and future prospects of stable isotope methods for nitrate source identification in surface- and groundwater [J]. *Water Research*, 2009,43(5):1159-1170.
- [45] Kendall C, Silva S R, Kelly V J. Carbon and nitrogen isotopic compositions of particulate organic matter in four large river systems across the United States [J]. *Hydrological Processes*, 2001,15(7):1301-1346.
- [46] Groffman P M, Boulware N J, Zipperer W C, et al. Soil nitrogen cycle processes in urban riparian zones [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002,36(21):4547-4552.
- [47] McPhillips L E, Groffman P M, Goodale C L, et al. Hydrologic and biogeochemical drivers of riparian denitrification in an agricultural watershed [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2015,226(6):169.
- [48] Wang A, Fang Y T, Chen D X, et al. High nitrogen isotope fractionation of nitrate during denitrification in four forest soils and its implications for denitrification rate estimates [J]. *Science of the Total Environment*, 2018,633:1078-1088.

作者简介: 温 婧(1988-),女,甘肃天水人,助理研究员,博士,主要从事流域水文地球化学和同位素示踪技术研究,发表论文 10 余篇。
wenjing@scies.org.