

同位素技术示踪水环境生源要素氮的来源及循环过程研究进展

任朝斌¹, 王 龙², 张千千²

(1. 南阳理工学院 土木工程学院, 河南 南阳 473004;
2. 中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 河北 石家庄 050061)

摘要: 氮作为生态系统中的关键生源要素, 对于水环境质量和生态系统平衡至关重要。文章综述了同位素技术示踪水环境生源要素氮的来源及循环过程的研究进展。介绍了水环境中氮的主要来源(自然和人为)及时空变化特点, 强调自然因素(如降雨)和人为活动(如污水和农业施肥)对水环境中氮分布的影响; 详细阐述了同位素技术识别水环境中氮来源的发展历程(单同位素、双同位素和多同位素联合溯源阶段); 讨论了同位素技术在辨别水环境中氮循环过程(硝化、反硝化、矿化和同化作用)中的应用; 指出当前研究的不足, 主要表现在同位素分馏效应、测试成本高、未实测污染源端元值、多种同位素耦合溯源机制不清晰, 未来研究需提高同位素溯源技术并整合多类技术与数据, 尤其与机器学习结合潜力大。

关键词: 生源物质; 氮; 溯源技术; 迁移转化; 同位素

中图分类号: X13 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-3075(2024)04-0001-08

氮作为生态系统中的关键生源要素, 对于生物体的生长和繁衍至关重要(Zhang et al, 2024)。氮元素是构成蛋白质、核酸、酶和许多其他生物大分子的基本组成部分, 对于所有生命形式的生存和发展是不可或缺的(朱舜垚等, 2024)。在水生生态系统中, 氮的可用性直接影响着水生植物的生长速率和生物量的积累, 进而影响整个食物链和生态平衡(刘雅茜, 2021)。

当前, 水环境中的氮污染问题日益严峻, 已成为全球性的环境挑战之一(Li et al, 2019; Zhang et al, 2020)。随着人口增长和工业化进程的加速, 农业化肥的过量施用、畜禽养殖废物的不当处理、工业废水和生活污水的未达标排放等现象普遍存在, 导致大量氮素输入水体, 超出了水体的自净能力。氮污染不仅破坏了水生生态系统的平衡, 引发富营养化和水华等问题, 还对人类健康构成潜在威胁(Pastén-Zapata et al, 2014; Zhang et al, 2018)。受污染的水源可能含有有害的氮化合物, 如亚硝酸盐, 长期摄入可能增加人类患癌的风险(Zhang & Wang, 2020; Jin et al, 2015)。此外, 硝态氮和亚硝态氮污染导致饮用水处理成本增

加, 影响水资源的可持续利用。因此, 迫切需要采取切实可行的措施, 以有效控制水环境中的氮污染。

控制水环境氮污染的前提, 是需要准确识别氮的污染来源和迁移转化规律(Chen et al, 2020; Wang et al, 2020)。但是, 由于水环境中氮来源具有多样性以及氮的迁移转化过程极具复杂性, 导致使用传统的溯源手段难以准确溯源(Jiang et al, 2021a)。近年来, 稳定同位素技术在识别水环境中生源物质来源和迁移转化方面表现出很大优势, 学者们已经应用 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 同位素溯源技术去追溯水环境中氮的来源和迁移转化的过程, 并取得了重要的研究成果(Xue et al, 2012; Onodera et al, 2021; Jiang et al, 2020; 2022; Zhang et al, 2023)。

1 水环境中氮的来源

水环境中氮的主要来源可以分为自然来源和人为来源两大类, 这些来源共同影响着水环境中氮的浓度和分布。自然来源包括大气沉降、地层中氮的释放以及生物固氮等(Xue et al, 2009; Zhang et al, 2014)。其中大气沉降是氮进入水环境的重要途径之一, 大气中的氮气可通过干湿沉降的形式进入地表水和地下水。地层中氮的释放则是指地壳中的矿物在自然风化过程中释放氮, 这一过程相对较慢(Vitousek et al, 1997)。此外, 生物固氮作用是一个关键的自然过程, 特别是某些微生物能够将大气中的氮气转化为氨或其他形式的氮, 为水环境中氮的循环提供了重要来源(Falkowski et al, 2008)。

收稿日期: 2024-04-12

基金项目: 河南省科技发展规划(242102321117); 南阳理工学院博士科研启动基金(NGBJ-2023-35); 国家自然科学基金(42377232)。

作者简介: 任朝斌, 1976年生, 男, 副教授, 研究方向为水环境源解析技术研究。E-mail: robin_ren@gs.zzu.edu.cn

通信作者: 张千千, 男, 研究员。E-mail: z_qqian@163.com

氮的人为来源则主要包括农业活动、工业排放和生活污水等。农业活动中,大量使用的化肥和畜禽养殖产生的粪肥是水体氮污染的主要人为来源(Zhang et al, 2022; Mu et al, 2024a)。化肥中的氮通过径流、渗漏等途径进入水体,而畜禽粪便中的氮则可能通过养殖场的废水排放进入水环境(Zhang et al, 2017a)。工业排放也是一个重要的氮源,尤其是化工、食品加工和能源产业等,这些工业过程中可能产生含有高浓度氮化合物的废水,这些废水未经处理或处理不完全排放是氮污染的重要途径。生活污水,包括城市生活污水和雨水径流中的氮,也是不容忽视的氮源,尤其是随着城市化进程的加快,城市雨水径流中携带的氮污染物对水环境的影响日益突出(Wu et al, 2024)。

2 水环境中氮的时空变化特点

水环境中氮的时空变化特点受到自然因素和人为因素的综合影响,导致氮在不同时间和空间尺度上的分布和浓度呈现出明显的差异性(Galbraith et al, 2007)。自然因素主要是降雨等季节性变化引起水体氮的时空变化(张婷等,2010);而人为因素主要包括土地利用方式、工业废水和生活污水未达标排放及农业施肥等(曹晓峰等, 2012;罗金明等, 2014)。

水体氮的季节变化主要受到降雨的稀释和冲刷作用的影响。一是以点源为主要污染来源的水体,降雨会稀释其氮营养盐的浓度,在时间上表现出丰水期水体氮素浓度小于其他季节。例如, Zhang 等(2015)研究了发源于重庆市的城市河流——盘溪河氮的时空变化,发现水体 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的浓度在丰水期要小于枯水期。连慧姝等(2017)针对太湖氮素时空变化特征开展研究,发现 TN 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的浓度受到降雨稀释作用的影响呈现明显的季节性变化规律,表现出夏秋季节降雨量大,其氮素的浓度要小于春冬季节。二是以面源为主要污染源的水体,氮的浓度受到降雨冲刷作用影响,表现出丰水期浓度要高于枯水期。如 Goshu 等(2020)研究了 Ethiopia 的热带湖泊 Lake Tana 氮的季节变化,发现 DIN 的浓度在雨季最高,旱季最低,并且 DIN 主要来自农业面源。Zhang 等(2024)研究了黄河下游氮的时空变化及来源,发现丰水期水体氮的主要来源是化肥,且 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的浓度在丰水期要高于枯水期。李淑芹(2013)针对镜泊湖水体 TN 时空变化开展研究,发现丰水期沿湖的林地、村庄和农田中分布的化肥以及生活污水等经雨水冲刷入湖,进而导致 TN 浓度高于其他季节,因此,降雨冲刷作用是导致 TN 浓度季节差异大的主要原因。

水体氮的空间变化主要受到土地利用方式、工农业活动、生活污水和城市发展等人类活动的影响。Zhang 等(2017b)发现阜阳河 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 存在强烈的空间差异性,靠近城市地区 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的浓度高,远离城区浓度低。Mbaye 等(2016)针对 Senegal 湖三氮时空变化开展研究,发现人口稠密地区和农业集约化发展程度高的下游河段 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 TN 浓度显著高于其他地区。于珊珊(2015)发现小兴凯湖 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 受到土地利用方式不同的影响,导致湖体东西部氮素浓度的空间差异较大。孔德星(2021)也发现土地利用方式的差异是导致黑河 TN 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度空间差异性的主要原因。

综上所述,水环境中氮的时空变化特点主要受自然因素和人为活动的共同影响。其中水环境氮的时间变化特点受控于水体氮来源和降雨的综合影响,表现为降雨可以通过稀释作用在季节尺度上降低水体氮浓度,但也因冲刷作用可能增高水体氮的水平。而水环境氮的空间变化主要受控于人为因素,如区域上土地利用方式、工业和农业活动的不同,导致氮浓度的空间差异性。

3 同位素技术识别水环境氮的来源

水环境氮含量持续偏高是当前水环境管理面临主要难题之一(Li et al, 2019; Zhang et al, 2020)。控制区域氮流失、降低水体氮的含量,首先需要查明其来源,以此制定有针对性的控制策略。但是,由于水体氮污染源具有复杂性与多样性的特征,使用水化学溯源方法很难准确追溯水环境中氮的污染源。近年来,同位素技术在水环境氮源解析方面表现出很大的优势(Zaryab et al, 2022; He et al, 2022; Wang et al, 2023; Mu et al, 2024b)。由于水环境中氮在迁移转化过程中发生不同程度的同位素分馏,使得水环境中氮潜在污染来源的氮氧同位素比值存在一定的差异。因此,可以利用氮氧同位素示踪水环境氮的污染源。

运用同位素技术追溯水环境氮的来源已有近 50 年历史,其发展历程先后经历了 3 个阶段:单同位素($\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$)溯源阶段、双同位素($\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$)定性溯源阶段、多同位素(如 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ 、 $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ 、水中的 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 等)联合溯源阶段。因此,本文重点从这 3 个方面进行论述。

3.1 单同位素($\delta^{15}\text{N}$)定性识别水环境硝酸盐的来源

稳定氮同位素($\delta^{15}\text{N}$)地球化学理论和方法作为重要的研究手段,已广泛应用于各类水环境硝酸盐

来源辨识研究(Battaglin et al, 2001; 杨琰等, 2004; Xue et al, 2012)。由于自然和人为活动氮源的 $\delta^{15}\text{N}$ 组成不同,通过分析 $\delta^{15}\text{N}$ 同位素组成可以提供不同硝酸盐来源的信息。一般而言,来自动物粪肥或污水生成的硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 特征值通常在+7‰~+20‰(Ara-vena & Robertson, 1998);降水中硝酸盐含量较低,由于挥发和洗脱等作用使其 $\delta^{15}\text{N}$ 值偏负,大多小于0‰;化工合成硝酸盐化肥 $\delta^{15}\text{N}$ 值在0‰左右(Heaton, 1986);而自然土壤中有机氮的 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ 值为-3‰~+8‰;生活污水则有较高的氮同位素值, $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ 值为+4‰~+19‰(Li et al, 2007; Koh et al, 2009)。尽管不同的硝酸盐来源有不同 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ 端元特征值,但不同端元 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ 值的范围仍存在部分重叠,加之硝酸盐来源的多样性以及氮循环过程的影响会导致 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ 的组成发生改变,因此,单独使用 $\delta^{15}\text{N}$ 在识别水环境硝酸盐的来源受到一定限制。

3.2 双同位素($\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$)识别水环境硝酸盐的来源

随着研究手段的不断进步,氧同位素($\delta^{18}\text{O}$)开始应用于水环境中硝酸盐的来源解析和迁移转化过程识别的研究,即 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ 双同位素手段用于辨识和示踪水环境硝酸盐来源及其迁移转化过程(Bronders et al, 2012; Goody et al, 2014; Meghdadi & Javar, 2018; 金赞芳等, 2018; 孔晓乐等, 2018)。通常来自硝态氮肥、降水和硝化作用产生的 $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ 的范围分别为17‰~25‰, 25‰~75‰以及-10‰~10‰(Matiatos, 2016; Zhang et al, 2020),所以, $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ 能够为识别硝酸盐的来源提供额外的信息。

尽管 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ 双稳定同位素示踪为水环境硝酸盐来源及其迁移转化过程提供了有效的研究基础和手段,然而当不同污染源同位素组成相似时(比如粪肥和生活污水),或者污染源和反硝化作用生成的同位素组成有所重叠时,水环境硝酸盐污染的源解析和迁移转化过程研究仍会变得十分困难(Jia et al, 2020)。近年来,学者们开始探索多种同位素联合溯源技术,进一步准确追溯水环境氮的来源。

3.3 多同位素联合示踪技术追溯水环境硝酸盐的来源

为了提高污染源解析的准确度,可以将 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ 与其他同位素数据相结合,对硝酸盐污染源进行更为精细的研究。例如,研究者发现,水环境中 NO_3^- 和硼(B)存在共同迁移的现象,且B不受转化过程的影响,加之化肥和污水中硼同位素有不同的比值,因此,硼同位素 $\delta^{11}\text{B}$ 可以联合 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ 来准确识别硝酸盐的污染来源(Kruk et al, 2020; Carrey et al, 2021)。一些学者发现,流域中

DOC的衰减与 NO_3^- 升高可能与有机质的降解密切相关(Valiente et al, 2018),因此,碳同位素的协同研究可为硝酸盐污染来源的辨别提供重要信息。另外,有些学者发现,水的 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素能够识别水的补给来源,与硝酸盐中的 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ 联合使用,可为识别水环境氮的来源提供重要证据(Torres-Martínez et al, 2020; Zhang et al, 2020)。近年来,学者发现降雨中 $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ 的值域范围较宽(25‰~75‰),且 $\delta^{18}\text{O}$ 值也会受到氮循环过程中同位素分馏效应的影响。因此, $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ 或许不能准确辨别水环境中氮来自降雨、硝态化肥和硝化作用产生的氮(Xia et al, 2019),但是 $\Delta\delta^{17}\text{O}\text{-NO}_3^-$ 较为稳定且不受氮迁移转化过程的影响,加之降雨中 $\delta^{17}\text{O}\text{-NO}_3^-$ 的值域范围较窄且偏正(17‰~35‰),而人为来源(污水、粪肥、化肥等)的 $\Delta\delta^{17}\text{O}\text{-NO}_3^-$ 值接近0‰,因此, $\Delta\delta^{17}\text{O}\text{-NO}_3^-$ 可以作为一种保守的示踪剂,联合 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3^-$ 同位素能够更为准确地辨别降雨对水环境中氮的贡献(Ji et al, 2022)。此外,一些学者发现动物粪肥的 $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+$ 比污水和土壤氮的更偏正,联合 $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ 和 $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+$ 构建同位素溯源双标图,能够有效区分土壤有机氮与粪便和污水,使得溯源效果更优化(Ryu et al, 2021, Mu et al, 2024a; 秦先燕等, 2024)。综上所述,多同位素联合溯源技术可以增加水环境氮来源识别的准确性。但是,由于多种同位素联合溯源技术仍处于探索阶段,多种同位素联合溯源机制亟待开展深入研究,以确保水环境氮污染源解析结果的准确性。

4 同位素技术识别水环境中氮的循环过程

氮在水环境中的迁移转化涉及同化、固氮、硝化和反硝化等关键过程(Kumar et al, 2023; Chen et al, 2023)。这些过程中,硝酸盐的氮氧同位素会发生分馏,为追踪氮的迁移路径提供了依据。近期研究者通过同位素技术的应用,深化了对水体氮循环机制的理解,开辟了新的研究方向。

4.1 硝化作用

硝化作用是水环境中氮循环的关键步骤,即在有氧条件下,通过硝化细菌的氧化作用,将铵根(NH_4^+)氧化成硝态氮(NO_3^- -N)或亚硝态氮(NO_2^- -N)。该过程可以细分为2个阶段:第一阶段是氨氧化过程,其中 NH_4^+ 被氧化成 NO_2^- ,这一阶段的同位素分馏效应较为显著,分馏范围在-29‰~-12‰;第二阶段则是 NO_2^- 进一步氧化成 NO_3^- ,此阶段反应速度快,同位素分馏效应相对较小,通常可以忽略不计。

在水环境中,如果发生硝化作用, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 同位素值将位于 $-10\text{‰}\sim+10\text{‰}$ (Jiang et al, 2021a)。理论上讲,微生物硝化作用产生的硝酸盐 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值可以近似等于 $1/3$ 大气中 $\delta^{18}\text{O}$ 值加上 $2/3$ 周围水体中 $\delta^{18}\text{O}$ 值(Jiang et al, 2021b)。假定大气中 $\delta^{18}\text{O}-\text{O}_2$ 值为 $+23.5\text{‰}$,再结合实测的水中 $\delta^{18}\text{O}$ 值,可以计算得到微生物硝化作用产生的硝酸盐 $\delta^{18}\text{O}$ 的理论值。将 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的理论值与实测值对比,进而可以判断水中氮是否发生硝化作用(Adimalla et al, 2021)。Fadhullah 等(2020)针对马来西亚的 Bukit Merah 水库的氮来源和迁移转化问题开展研究,基于联合应用 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 和水的 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素,识别出水体氮的主要迁移转化过程是硝化作用和混合作用。

4.2 反硝化作用

反硝化作用是水环境中的一种重要生物地球化学过程,它在厌氧条件(溶解氧浓度小于 2 mg/L)下进行,硝酸盐(NO_3^-)被反硝化细菌还原成氮气(N_2)或一氧化二氮(N_2O)(Zhang et al, 2020)。这一过程不仅对水体中的氮消除起着关键作用,而且对全球氮循环和温室气体排放具有重要影响。反硝化作用的发生依赖于水体中低溶解氧和高硝酸盐浓度的特定环境条件,而这些条件通常与水体的自然特性和人为活动有关(Li et al, 2013)。

在反硝化过程中,同位素分馏效应导致较轻的氮同位素($\delta^{14}\text{N}$)和氧同位素($\delta^{16}\text{O}$)优先被利用,而较重的同位素($\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$)则在剩余的硝酸盐中富集。这种分馏效应使得反硝化作用后,环境中 $\delta^{15}\text{N}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 的比值通常介于 $1.3:1\sim 2.1:1$ (Xia et al, 2017)。通过监测 NO_3^- 的浓度与 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 或 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 之间的负相关关系,可以判断反硝化作用是否发生(Xue et al, 2009)。具体来说,当环境中 NO_3^- 浓度下降,同时 $\delta^{15}\text{N}:\delta^{18}\text{O}$ 比值升高时,表明水体中发生了显著的反硝化作用。研究人员已经利用这一原理识别和量化了反硝化作用。例如,Zhang 等(2014)通过分析 $\delta^{15}\text{N}:\delta^{18}\text{O}$ 比值,发现中国北方灌溉地区水体中存在明显的反硝化作用。同样,刘君等(2009)在研究石家庄地下水污染源时,通过 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 双同位素分析,发现水体中存在一定程度的反硝化作用,并通过 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 与 NO_3^- 浓度关系进一步证实了这一点。

4.3 矿化作用

矿化作用是有机氮通过氨化细菌分解成铵根(NH_4^+)或其他无机化合物的过程,对生态系统的氮循环和功能维持起着至关重要的作用(赵彤等,

2014)。这一过程受到多种环境因素的调控,包括 pH 值、温度、碳氮比、微生物群落结构和有机质含量,其中温度尤为关键(张亚平等,2016)。研究主要聚焦于土壤、湖泊沉积物以及水体与沉积物的界面。在水环境中,氮的矿化过程中氮氧同位素的分馏效应相对较小,通常变化范围在 $-1\text{‰}\sim 1\text{‰}$ (赵然, 2020)。

4.4 同化作用

同化作用是指水体中的硝态氮(NO_3^--N)和铵态氮(NH_4^+-N)被藻类和微生物吸收,并转化为有机氮,从而降低水体中的 NO_3^- 浓度。在这个过程中,微生物倾向于利用较轻的氮同位素(杨诗笛, 2021),而同化作用的效率依赖于水体中氨氮或硝态氮的浓度,通常在富营养湖泊中较高,在贫营养湖泊中较低(Saix et al, 2019)。湖泊中的浮游植物和藻类对沉积物表面及上覆水体中的 NH_4^+-N 有较高的吸收效率,且在适宜的光照和温度条件下,这一效率会进一步提升。尽管同化作用中存在 $\delta^{15}\text{N}$ 的显著分馏,但 $\delta^{18}\text{O}$ 的影响较小(岳甫均,2013)。目前,同化作用的发生与否主要通过 NO_3^--N 、 NH_4^+-N 和溶解氧(DO)等指标结合野外调查来推断,而同位素标记在水体同化作用中的应用相对较少。

5 结论与展望

氮作为水环境中重要的生源要素,对水环境安全和人类健康有着重要的影响。本文综述了同位素技术应用到水环境氮源解析及循环过程的研究进展,得出以下结论:(1)水环境中氮的主要来源包括自然来源(大气沉降、地层中氮以及生物固氮)和人为来源(包括农业施肥、工业排放、生活污水和城市径流);(2)水环境氮的时间变化受控于水体氮来源和降雨的综合影响,而人为因素是水环境氮空间变化的主要控制因素;(3)同位素技术示踪水环境中氮来源的发展历程主要为:单同位素阶段、双同位素阶段、多同位素阶段;(4)同位素技术可识别水环境氮的迁移转化过程。

基于以往研究,笔者认为同位素技术在水环境氮的源解析领域还存在以下不足:(1)同位素分馏效应可能导致同位素信号的解释存在不确定性;(2)同位素样品测试的成本较高,限制了其大规模或在长期监测项目中的应用;(3)以往的多数研究未实测研究区潜在污染源端元值,可能对溯源结果的准确性造成影响;(4)多种同位素耦合溯源机制并不清晰,亟待开展深入研究。

将来的研究需要提高同位素溯源技术的准确性和可比性,结合稳定同位素技术和放射性同位素技术(Linhoff, 2022),整合环境参数、遥感数据和模型模拟结果(Kim et al, 2023),以全面理解氮在水环境中的行为。此外,同位素技术与机器学习的结合为氮循环过程识别提供了新的视角(Xie et al, 2024; Zhu et al, 2024),有望提高分析的精确度和速度。随着技术进步和研究方法创新,同位素技术在水环境领域的应用前景将更加广阔。

参考文献

- 曹晓峰,孙金华,黄艺, 2012. 滇池流域土地利用景观空间格局对水质的影响[J]. 生态环境学报, 21(2):364-369.
- 金赞芳,张文辽,郑奇,等, 2018. 氮氧同位素联合稳定同位素模型解析水源地氮源[J]. 环境科学, 39(5): 2039-2047.
- 孔德星, 2021. 黑河水体-沉积物营养盐时空分布特征及其影响因素研究[D]. 兰州: 兰州理工大学.
- 孔晓乐,王仕琴,丁飞,等, 2018. 基于水化学和稳定同位素的白洋淀流域地表水和地下水硝酸盐来源[J]. 环境科学, 39(6):122-129.
- 李淑芹, 2013. 镜泊湖水环境质量现状分析与评价[J]. 黑龙江环境通报, 37(4):88-90.
- 连慧妹,刘宏斌,李旭东,等, 2017. 典型入湖河流水体氮素变化特征及其对降雨的响应:以太湖乌溪港为例[J]. 环境科学, 38(12):5047-5055.
- 刘君,陈宗宇, 2009. 利用稳定同位素追踪石家庄市地下水中的硝酸盐来源[J]. 环境科学, 2009, 30(6):1602-1607.
- 刘雅茜, 2021. 拉萨河流域生源物质及环境激素的分布及环境行为[D]. 武汉: 武汉大学.
- 罗金明,尹雄锐,叶雅杰,等, 2014. 人为扰动下扎龙湿地土壤环境对水质变化的影响[J]. 土壤通报, 45(2):450-456.
- 秦先燕,吴剑雄,郑涛,等, 2024. 店埠河流域地表水氮素时空分布和来源解析[J/OL]. 环境科学:1-20. [2024-04-12]. <https://doi.org/10.13227/j.hjlx.202311215>.
- 杨诗笛, 2021. 贵州草海水体氮的来源及其迁移转化过程研究[D]. 贵阳: 贵州大学.
- 杨琰,蔡鹤生,刘存富,等, 2004. NO_3^- 中 ^{15}N 和 ^{18}O 同位素新技术在岩溶地区地下水氮污染研究中的应用:以河南林州食管癌高发区研究为例[J]. 中国岩溶, 23(3):206-212.
- 于珊珊, 2015. 小兴凯湖水质变化及驱动力因子分析[D]. 哈尔滨: 中国科学院研究生院(东北地理与农业生态研究所).
- 岳甫均, 2013. 利用氮氧同位素辨析不同尺度河流氮来源及其转化过程[D]. 北京: 中国科学院大学.
- 张婷,刘静玲,王雪梅, 2010. 白洋淀水质时空变化及影响因子评价与分析[J]. 环境科学学报, 30(2):261-267.
- 张亚平,万宇,聂青,等, 2016. 湖泊水体中氮的生物地球化学过程及其生态学意义[J]. 南京大学学报(自然科学), 52(1):5-15.
- 赵然, 2020. 硝酸盐在典型岩溶流域中的分布、转化过程及来源解析[D]. 贵阳: 贵州大学.
- 赵彤,蒋跃利,闫浩,等, 2014. 土壤氮化过程中微生物作用研究进展[J]. 应用与环境生物学报, 20(2):315-321.
- 朱舜垚,梁珂,何丙辉,等, 2024. 三峡水库汉丰湖溶解态硅、氮、磷浓度及生态化学计量时空变化特征[J]. 长江流域资源与环境, 33(1):163-174.
- Adimalla N, Qian H, 2021. Groundwater chemistry, distribution and potential health risk appraisal of nitrate enriched groundwater: a case study from the semi-urban region of South India[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 207:111277.
- Aravena R, Robertson W D, 1998. Use of multiple isotope tracers to evaluate denitrification in ground water: study of nitrate from a large-flux septic system plume[J]. Ground Water, 36(6):975-982.
- Battaglin W A, Kendall C, Chang C C Y, et al, 2001. Chemical and isotopic evidence of nitrogen transformation in the Mississippi River, 1997-98[J]. Hydrological Processes, 15(7):1285-1300.
- Bronders J, Tirez K, Desmet N, et al, 2012. Use of compound-specific nitrogen (d^{15}N), oxygen (d^{18}O), and bulk boron (d^{11}B) isotope ratios to identify sources of nitrate-contaminated waters: a guideline to identify polluters[J]. Environmental Forensics, 13(1):32-38.
- Carrey R, Ballesté E, Blanch A R, et al, 2021. Combining multi-isotopic and molecular source tracking methods to identify nitrate pollution sources in surface and groundwater[J]. Water Research, 188:116537.
- Chen X, Zheng L G, Zhu M Z, et al, 2023. Quantitative identification of nitrate and sulfate sources of a multiple land-use area impacted by mine drainage[J]. Journal of Environmental Management, 325:116551.
- Chen X, Jiang C L, Zheng L G, et al, 2020. Identification of nitrate sources and transformations in basin using dual isotopes and hydrochemistry combined with a Bayesian mixing model: application in a typical mining city[J]. Environmental Pollution, 267:115651.
- Fadhullah W, Yacob N S, Syakir M I, et al, 2020. Nitrate sources and processes in the surface water of a tropical reservoir by stable isotopes and mixing model[J]. Science of the Total Environment, 700:134517.
- Falkowski P G, Fenchel T, Delong E F, 2008. The microbial engines that drive Earth's biogeochemical cycles[J]. Science, 320(5879):1034-1039.
- Galbraith L M, Burns C W, 2007. Linking land-use, water body

- type and water quality in southern New Zealand[J]. *Land-
scape Ecology*, 22(2):231-241.
- Goody D C, MacDonald D M J, Lapworth D J, et al, 2014. Nitrogen sources, transport and processing in peri-urban floodplains[J]. *Science of the Total Environment*, 494/495: 28-38.
- Goshu G, Strokal M, Kroeze C, et al, 2020. Assessing seasonal nitrogen export to large tropical lakes[J]. *Science of the Total Environment*, 731: 139149.
- He S, Li P Y, Su F M, et al, 2022. Identification and apportionment of shallow groundwater nitrate pollution in Weining Plain, Northwest China, using hydrochemical indices, nitrate stable isotopes, and the new Bayesian stable isotope mixing model (MixSIAR) [J]. *Environmental Pollution*, 298:118852.
- Heaton T H E, 1986. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: a review[J]. *Chemical Geology: Isotope Geoscience Section*, 59:87-102.
- Ji X L, Shu L L, Li J, et al, 2022. Tracing nitrate sources and transformations using $\Delta^{17}\text{O}$, $\delta^{15}\text{N}$, and $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ in a coastal plain river network of Eastern China[J]. *Journal of Hydrology*, 610:127829.
- Jia H, Howard K, Qian H, 2020. Use of multiple isotopic and chemical tracers to identify sources of nitrate in shallow groundwaters along the northern slope of the Qinling Mountains, China[J]. *Applied Geochemistry*, 113:104512.
- Jiang H, Liu W J, Li Y C, et al, 2022. Multiple isotopes reveal a hydrology dominated control on the nitrogen cycling in the Nujiang River Basin, the last undammed large river basin on the Tibetan Plateau[J]. *Environmental Science & Technology*, 56(7):4610-4619.
- Jiang H, Liu W J, Zhang J Y, et al, 2020. Spatiotemporal variations of nitrate sources and dynamics in a typical agricultural riverine system under monsoon climate[J]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 93:98-108.
- Jiang H, Zhang Q Q, Liu W J, et al, 2021a. Isotopic compositions reveal the driving forces of high nitrate level in an urban river: implications for pollution control[J]. *Journal of Cleaner Production*, 298:126693.
- Jiang H, Zhang Q Q, Liu W J, et al, 2021b. Climatic and anthropogenic driving forces of the nitrogen cycling in a subtropical river basin[J]. *Environmental Research*, 194: 110721.
- Jin Z F, Qin X, Chen L X, et al, 2015. Using dual isotopes to evaluate sources and transformations of nitrate in the West Lake watershed, Eastern China[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 177/178:64-75.
- Kim S H, Lee D H, Kim M S, et al, 2023. Systematic tracing of nitrate sources in a complex river catchment: an integrated approach using stable isotopes and hydrological models [J]. *Water Research*, 235:119755.
- Koh D C, Kim E Y, Ryu J S, et al, 2009. Factors controlling groundwater chemistry in an agricultural area with complex topographic and land use patterns in mid-western South Korea[J]. *Hydrological Processes*, 23(20): 2915-2928.
- Kruk M K, Mayer B, Nightingale M, et al, 2020. Tracing nitrate sources with a combined isotope approach ($\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ and $\delta^{11}\text{B}$) in a large mixed-use watershed in southern Alberta, Canada[J]. *Science of the Total Environment*, 2020,703:135043.
- Kumar A, Ajay A, Dasgupta B, et al, 2023. Deciphering the nitrate sources and processes in the Ganga river using dual isotopes of nitrate and Bayesian mixing model[J]. *Environmental Research*, 216(Pt 4):114744.
- Li C, Li S L, Yue F J, et al, 2019. Identification of sources and transformations of nitrate in the Xijiang River using nitrate isotopes and Bayesian model[J]. *Science of the Total Environment*, 646:801-810.
- Li S L, Liu C Q, Li J, et al, 2013. Evaluation of nitrate source in surface water of southwestern China based on stable isotopes[J]. *Environmental Earth Sciences*, 68(1):219-228.
- Li X D, Masuda H, Koba K, et al, 2007. Nitrogen isotope study on nitrate-contaminated groundwater in the Sichuan Basin, China[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 178(1): 145-156.
- Linhoff B, 2022. Deciphering natural and anthropogenic nitrate and recharge sources in arid region groundwater[J]. *Science of the Total Environment*, 848:157345.
- Matiatos I, 2016. Nitrate source identification in groundwater of multiple land-use areas by combining isotopes and multivariate statistical analysis: a case study of Asopos Basin (Central Greece) [J]. *Science of the Total Environment*, 541:802-814.
- Mbaye M L, Gaye A T, Spitz A, et al, 2016. Seasonal and spatial variation in suspended matter, organic carbon, nitrogen, and nutrient concentrations of the Senegal River in West Africa[J]. *Limnologica*, 57:1-13.
- Meghdadi A, Javar N, 2018. Quantification of spatial and seasonal variations in the proportional contribution of nitrate sources using a multi-isotope approach and Bayesian isotope mixing model[J]. *Environmental Pollution*, 235:207-222.
- Mu J L, Ding S, Liu S M, et al, 2024a. Multiple isotopes decipher the nitrogen cycle in the cascade reservoirs and downstream in the middle and lower Yellow River: insight

- for reservoir drainage period[J]. *Science of the Total Environment*, 918:170625.
- Mu Y, Tang B B, Cheng X, et al, 2024a. Source apportionment and predictable driving factors contribute to antibiotics profiles in Changshou Lake of the Three Gorges Reservoir Area, China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 466: 133522.
- Onodera T, Komatsu K, Kohzu A, et al, 2021. Evaluation of stable isotope ratios ($\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$) of nitrate in advanced sewage treatment processes: Isotopic signature in four process types[J]. *Science of the Total Environment*, 762: 144120.
- Pastén-Zapata E, Ledesma-Ruiz R, Harter T, et al, 2014. Assessment of sources and fate of nitrate in shallow groundwater of an agricultural area by using a multi-tracer approach[J]. *The Science of the Total Environment*, 470/471: 855-864.
- Ryu H D, Kim S J, Baek U I, et al, 2021. Identifying nitrogen sources in intensive livestock farming watershed with swine excreta treatment facility using dual ammonium ($\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$) and nitrate ($\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$) nitrogen isotope ratios axes [J]. *Science of the Total Environment*, 779:146480.
- Saiz E, Sgouridis F, Drijfhout F P, et al, 2019. Biological nitrogen fixation in peatlands: comparison between acetylene reduction assay and $^{15}\text{N}_2$ assimilation methods[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 131:157-165.
- Torres-Martínez J A, Mora A, Knappett P S K, et al, 2020. Tracking nitrate and sulfate sources in groundwater of an urbanized valley using a multi-tracer approach combined with a Bayesian isotope mixing model[J]. *Water Research*, 182:115962.
- Valiente N, Carrey R, Otero N, et al, 2018. A multi-isotopic approach to investigate the influence of land use on nitrate removal in a highly saline lake-aquifer system[J]. *Science of the Total Environment*, 631/632:649-659.
- Vitousek P M, Aber J D, Howarth R W, et al, 1997. Technical report: human alteration of the global nitrogen cycle: sources and consequences[J]. *Ecological Applications*, 7(3):737.
- Wang Y J, Cao X F, Yu H W, et al, 2023. Nitrate with enriched heavy oxygen isotope linked to changes in nitrogen source and transformation as groundwater table rises[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 455:131527.
- Wang Y J, Peng J F, Cao X F, et al, 2020. Isotopic and chemical evidence for nitrate sources and transformation processes in a plateau lake basin in Southwest China[J]. *Science of the Total Environment*, 711:134856.
- Wu Y L, Jiang X, Yao Y C, et al, 2024. Effect of rainfall - runoff process on sources and transformation of nitrate at the urban catchment scale[J]. *Urban Climate*, 53:101805.
- Xia X H, Li S L, Wang F, et al, 2019. Triple oxygen isotopic evidence for atmospheric nitrate and its application in source identification for river systems in the Qinghai-Tibetan Plateau[J]. *Science of the Total Environment*, 688: 270-280.
- Xia Y Q, Li Y F, Zhang X Y, et al, 2017. Nitrate source apportionment using a combined dual isotope, chemical and bacterial property, and Bayesian model approach in river systems[J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 122(1):2-14.
- Xie F Z, Cai G G, Li G L, et al, 2024. Basin-wide tracking of nitrate cycling in Yangtze River through dual isotope and machine learning[J]. *Science of the Total Environment*, 912:169656.
- Xue D M, Botte J, De Baets B, et al, 2009. Present limitations and future prospects of stable isotope methods for nitrate source identification in surface- and groundwater[J]. *Water Research*, 43(5):1159-1170.
- Xue D M, De Baets B, Van Cleemput O, et al, 2012. Use of a Bayesian isotope mixing model to estimate proportional contributions of multiple nitrate sources in surface water [J]. *Environmental Pollution*, 161:43-49.
- Zaryab A, Nassery H R, Knoeller K, et al, 2022. Determining nitrate pollution sources in the Kabul Plain aquifer (Afghanistan) using stable isotopes and Bayesian stable isotope mixing model[J]. *Science of the Total Environment*, 823:153749.
- Zhang A Q, Lei K, Lang Q, et al, 2022. Identification of nitrogen sources and cycling along freshwater river to estuarine water continuum using multiple stable isotopes[J]. *Science of the Total Environment*, 851(Pt 1):158136.
- Zhang H, Xu Y, Cheng S Q, et al, 2020. Application of the dual-isotope approach and Bayesian isotope mixing model to identify nitrate in groundwater of a multiple land-use area in Chengdu Plain, China[J]. *Science of the Total Environment*, 717:137134.
- Zhang Q Q, Wang H W, Liu L, et al, 2024. Multiple isotopes reveal the driving mechanism of high NO_3^- level and key processes of nitrogen cycling in the lower reaches of Yellow River[J]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 138:597-606.
- Zhang Q Q, Wang H W, Wang L, 2018. Tracing nitrate pollution sources and transformations in the over-exploited groundwater region of North China using stable isotopes [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 218:1-9.
- Zhang Q, Wang X, Wan W, et al, 2015. The Spatial-Temporal Pattern and Source Apportionment of Water Pollution in a

- Trans-Urban River[J]. Polish Journal of Environmental Studies, 24(2):841-851.
- Zhang Q Q, Wang H W, Wang Y C, et al, 2017a. Groundwater quality assessment and pollution source apportionment in an intensely exploited region of Northern China[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 24(20):16639-16650.
- Zhang W Q, Jin X, Liu D, et al, 2017b. Temporal and spatial variation of nitrogen and phosphorus and eutrophication assessment for a typical arid river-Fuyang River in Northern China[J]. Journal of Environmental Sciences (China), 55:41-48.
- Zhang Q Q, Wang H W, Xu Z F, et al, 2023. Quantitative identification of groundwater contamination sources by combining isotope tracer technique with PMF model in an arid area of northwestern China[J]. Journal of Environmental Management, 325(Pt B):116588.
- Zhang Q Q, Wang H W, 2020. Assessment of sources and transformation of nitrate in the alluvial-pluvial fan region of North China using a multi-isotope approach[J]. Journal of Environmental Sciences (China), 89:9-22.
- Zhang Y, Li F D, Zhang Q Y, et al, 2014. Tracing nitrate pollution sources and transformation in surface- and groundwaters using environmental isotopes[J]. Science of the Total Environment, 490:213-222.
- Zhu Z Q, Ding J J, Du R, et al, 2024. Systematic tracking of nitrogen sources in complex river catchments: machine learning approach based on microbial metagenomics[J]. Water Research, 253:121255.

(责任编辑 郑金秀)

Research Advances on Tracing the Source and Cycling Process of Nitrogen in Aquatic Environments Using Isotopic Techniques

REN Chao-bin¹, WANG Long², ZHANG Qian-qian²

1. School of Civil Engineering, Nanyang Institute of Technology, Nanyang 473004, P. R. China;
2. Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Shijiazhuang 050061, P. R. China)

Abstract: Nitrogen is an essential biogenic element in ecosystems, and plays important role in maintaining the quality of aquatic environment and the balance of ecological system. However, nitrogen pollution in water environments has been becoming increasingly severe, posing a global environmental challenge. In this article, we reviewed the research advances on study of nitrogen source analysis and cycling processes in water environments. First, we summarized the main sources of nitrogen in the aquatic environments (including natural sources and anthropogenic sources), and discussed the spatiotemporal variation characteristics of nitrogen in water environments, emphasizing the impact of natural factors (such as rainfall) and human activities (like sewage discharge and agricultural fertilization) on the distribution of nitrogen. Then we elaborated the development of isotope technology in identifying the sources of nitrogen in the aquatic environment, which mainly went through three stages: the single isotope tracing phase, the dual isotope tracing phase, and the multi-isotope combined tracing phase. Next, we discussed the application of isotopic techniques in the analysis of nitrogen cycling processes in water environments, including nitrification, denitrification, mineralization, and assimilation. Finally, we analyzed the shortcomings of current research and put forward the future development trend, especially in the potential combination of isotopic techniques and machine learning.

Key words: biogenic elements; nitrogen; source tracing techniques; migration and transformation; isotopes