

# 稳定氮同位素在环境污染示踪中的应用进展

罗绪强<sup>1,2</sup>, 王世杰<sup>1</sup>, 刘秀明<sup>1</sup>

1. 中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002;  
2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049

**摘 要:**自然界的氮循环已被严重扰乱, 失衡的氮循环过程中产生的一些氮氧化物和氮氢化物(如  $N_2O$ 、 $NO_3^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $NH_3$ 、 $NH_4^+$  等)是全球温室效应、水体富营养化和酸雨危害的主要贡献者。稳定氮同位素作为一种有效的示踪手段, 在研究氮循环特别是污染氮源的识别方面有重要意义。本文在简要总结氮的同位素分馏效应的基础上, 重点论述和分析了稳定氮同位素在植被-土壤-地下水系统和大气系统中的氮源识别, 并结合研究现状探讨了研究前景。

**关 键 词:**氮稳定同位素示踪; 氮污染; 氮循环

**中图分类号:** X171; X501      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1007-2802(2007)03-0295-05

## Advances in the Research on Stable Nitrogen Isotope for Tracing Environmental Pollutions

LUO Xu-qiang<sup>1,2</sup>, WANG Shi-jie<sup>1</sup>, LIU Xiu-ming<sup>1</sup>

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract:** The nitrogen cycling in the natural environments has been seriously disturbed due to the industrial and agricultural development and the population increase. Moreover, some nitrogen oxides and hydrides produced in the imbalanced process of nitrogen cycling, such as  $N_2O$ 、 $NO_3^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $NH_3$ 、 $NH_4^+$ , are the main contributors for three major environmental problems of global warming, water eutrophication and acid rain. As an effective tracing method, stable nitrogen isotope is significant for studying the nitrogen cycling, especially for identifying source of nitrogen pollution. This paper has briefly summarized the nitrogen isotope fractionation effect, reviewed and discussed its applications for tracing and identifying nitrogen sources in the soil-plant-groundwater system and the atmosphere system, and proposed the prospective of the research on the nitrogen isotope for tracing environmental pollution sources.

**Key words:** stable nitrogen isotope; trace; nitrogen pollution; nitrogen cycle

在地球表层系统中, 绝大部分氮以大气  $N_2$  和海洋水中溶解  $N_2$  形式存在, 只有极少量的氮与其他元素如 C、H、O 等结合。然而, 这一小部分氮在生物界的作用却是至关重要的, 它们常以气态、溶解态或固态的氧化物和(或)氢化物的形式(如  $NO_3^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $NH_3$ 、 $NH_4^+$  等)出现, 而被动植物及微生物吸收利用, 因此是最适合进行同位素组成自然变化及

物质循环研究的元素之一<sup>[1]</sup>。虽然稳定氮同位素应用方面的研究起步较晚, 但发展迅速, 已成为一种有效的示踪手段, 在动植物生理生态学和环境科学领域发挥着不可替代的作用<sup>[2~4]</sup>。本文在对氮的同位素分馏效应进行了简要的论述后, 重点分析了稳定氮同位素在植被-土壤-地下水系统和大气系统中的氮源识别, 并结合该领域现状探讨了其研究前景。

收稿日期: 2006-09-11 收到, 2006-11-14 改回

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(2006CB403200); 中国科学院知识创新领域前沿项目(IG-04-01); 国家自然科学基金资助项目(40672112)

第一作者简介: 罗绪强(1976—), 男, 讲师, 博士研究生, 专业方向: 环境地球化学。E-mail: xuqiangluo@163.com.

通讯作者: 王世杰。E-mail: wangshijie@vip.skleg.cn.

## 1 氮同位素的分馏效应

稳定同位素之间虽然没有明显的化学性质差别,但其物理化学性质(如在气相中的传导率、分子键能、生化合成和分解速率等)因质量的不同常有微小的差异,因而发生同位素效应<sup>[5]</sup>。稳定性同位素效应是在原子的键合和键裂过程中发生的分馏效应<sup>[6]</sup>,也可以由气体扩散等诸多因素所引起。含氮物质间的分馏作用包括热力学平衡分馏和动力学非平衡分馏。在这两种分馏效应中,热力学效应属温度依赖型,通常在化学平衡状态下产生,在氮同位素热力学平衡体系中,同位素交换反应分馏效应显著,各种含氮物质富集<sup>15</sup>N的能力为 $\text{NO}_3^-$ (液) $>$  $\text{N}_2^-$ (液) $>$  $\text{NO}_2$ (气) $>$  $\text{N}_4^+$ (液) $>$  $\text{N}_2$ (溶解) $>$  $\text{N}_2$ (气) $>$  $\text{NH}_3$ (气) $>$  $\text{NO}$ (气),其分馏系数为 $1.099\ 00 \sim 1.000\ 63$ <sup>[7]</sup>。动力学分馏效应产生于动态非平衡过程如化学反应和运输中,在动力学非平衡体系中,挥发作用、硝化作用、反硝化作用、离子交换作用和扩散作用产生较大分馏,而矿化作用、同化作用和固氮作用过程中氮同位素分馏系数相对较小。

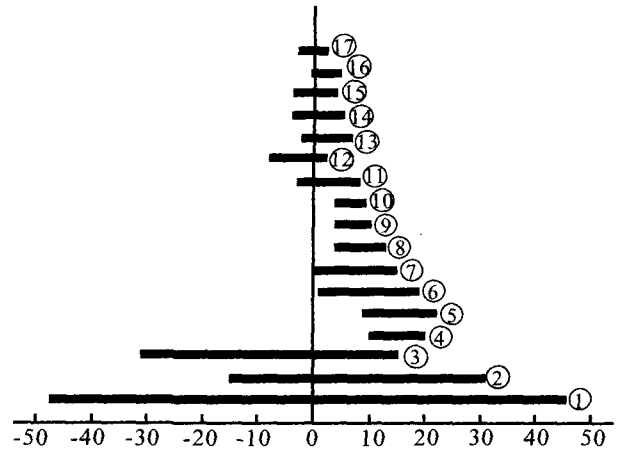
氮有7种同位素(<sup>12</sup>N、<sup>13</sup>N、<sup>14</sup>N、<sup>15</sup>N、<sup>16</sup>N、<sup>17</sup>N、<sup>18</sup>N)。其中<sup>14</sup>N和<sup>15</sup>N是稳定同位素,也是目前生态环境和地球科学领域应用最多的两种同位素。其余为半衰期都很短的放射性同位素。空气中,<sup>14</sup>N的丰度为99.633%,<sup>15</sup>N的丰度为0.365%,<sup>14</sup>N/<sup>15</sup>N值在不同地域和不同高度的大气中恒为1/272<sup>[8]</sup>。地球系统中的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为-50‰~100‰,大多数含氮物质的 $\delta^{15}\text{N}$ 值集中于-10‰~20‰<sup>[9]</sup>。

## 2 植被-土壤-地下水系统的氮源识别

同位素分馏引起了植被-土壤-地下水系统中不同来源的含氮物质具有显著的氮同位素组成特征。根据其不同的 $\delta^{15}\text{N}$ 值,可识别分析植被-土壤-地下水系统中含氮物质的来源及其物质循环,有利于资源环境的监测和管理,优化相关政策的制定和实施。

### 2.1 植物氮源的识别

植物获取氮的途径主要有两种:植物本身的固氮作用和从土壤中吸收氮。植物的氮源包括土壤N的吸收、大气 $\text{N}_2$ 的固定、农用化肥中N的吸收、大气干湿沉降N的吸收、捕食昆虫等,植物对氮素的吸收利用受其种类本身、生长环境、氮素形态等多因素的影响<sup>[15,17,18]</sup>。



①天然气<sup>[1-5]</sup>;②火成岩<sup>[1-5]</sup>;③火山气<sup>[10]</sup>;④受粪肥污染土壤中的氮<sup>[7]</sup>;⑤动物粪便(厩肥)或污水中的 $\text{NO}_3^-$ <sup>[11-13]</sup>;⑥沉积岩中的有机质<sup>[10]</sup>;⑦石油<sup>[5]</sup>;⑧非豆科植物<sup>[14,15]</sup>;⑨垦植土壤和受生活污水污染土壤中的氮<sup>[7]</sup>;⑩土壤有机氮矿化形成的 $\text{NO}_3^-$ <sup>[11-13]</sup>;⑪天然土壤中的氮<sup>[7]</sup>;⑫雨水<sup>[16]</sup>;⑬煤<sup>[5]</sup>;⑭受化肥和工业废水污染土壤中的氮<sup>[7]</sup>;⑮含氮化肥的 $\text{NO}_3^-$ <sup>[11-13]</sup>;⑯豆科植物<sup>[14,15]</sup>;⑰泥炭<sup>[10]</sup>

①natural gas; ②igneous rock; ③volcanic gas; ④nitrogen in soil polluted by dung; ⑤ $\text{NO}_3^-$  in animal manure or in sewage; ⑥organic matter in sedimentary rocks; ⑦petroleum; ⑧non-legume; ⑨nitrogen in reclaimed soil and polluted by domestic sewage; ⑩ $\text{NO}_3^-$  from mineralization of soil organic nitrogen; ⑪nitrogen in natural soil; ⑫rainwater; ⑬coal; ⑭nitrogen in soil polluted by fertilizer and industrial wastewater; ⑮ $\text{NO}_3^-$  in nitrogenous fertilizer; ⑯leguminous plants; ⑰peat

图1 不同氮源的 $\delta^{15}\text{N}$ 值分布图

Fig. 1 The  $\delta^{15}\text{N}$  distribution of different nitrogen source

土壤微生物使土壤氮素有多种赋存形态和性质,氮同位素组成有较大的差异。氮同位素的许多分馏过程都与微生物活动有关,在引起氮同位素组成变化的不同分馏过程中,微生物的分馏作用常常是最大的。由于土壤硝化细菌和氨化细菌的活动,土壤中的氮素在发生硝化作用和氨化作用过程中直接导致 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- -\text{N}$ 含量的变化。当植物从土壤中吸收氮时, $\delta^{15}\text{N}$ 值直接受土壤微生物等复杂环境因素的影响。由于硝化作用,一般土壤 $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ 比 $\text{NO}_3^- -\text{N}$ 更富集 $\delta^{15}\text{N}$ ,其 $\delta^{15}\text{N}$ 值可以相差10%以上。另外,由于植物对 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 等无机盐的吸收和同化过程具有较大的同位素效应,被吸收、同化后的氮素比吸收同化前更富集 $\delta^{15}\text{N}$ <sup>[4,19,20]</sup>,而植物从大气中吸收氮主要是在相关酶的催化作用下,微生物将氮气还原成氨气、氨氮或任何有机氮化合物的过程。这个过程中氮同位素分馏系数较小,又由于土壤N中的<sup>15</sup>N丰度通常大于大气 $\text{N}_2$ 的<sup>15</sup>N丰度<sup>[14]</sup>,因此,主要依靠从土壤中吸收氮素的植物,

其 $^{15}\text{N}$ 丰度一般比通过固氮作用从大气中获取氮素的植物 $\delta^{15}\text{N}$ 值要大<sup>[21]</sup>。据此,通过测定植物的 $\delta^{15}\text{N}$ 值,利用其 $\delta^{15}\text{N}$ 值可以初步辨别氮素主要来源于土壤还是来源于大气。在已知研究对象植物的氮素主要来源于土壤的情况下,通过肥效选择吸收等试验,进一步测定植物体的 $\delta^{15}\text{N}$ 值,有望推测主要是从土壤中吸收 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 还是 $\text{NO}_3^--\text{N}$ ,判别该植物的习性为喜 $\text{NH}_4^+$ 植物还是喜 $\text{NO}_3^-$ 植物,或者是二者兼而有之,这在生产和生活中有助于田间施肥方案的制定和实施。

一般说来,在其他条件相同的情况下,生长在受人为干扰地区的植物较无干扰地区生长的植物有较高的 $\delta^{15}\text{N}$ 值,这有助于鉴别植物生长区是否曾经受到人为的干扰或者是否曾经有人居住过。Fry等<sup>[22]</sup>曾对南佛罗里达海岸带沼泽地中生长的高大红树林和低矮红树林进行研究,测定了两种红树林叶片中的氮含量和 $\delta^{15}\text{N}$ 值,经相关性分析后发现,尽管海岸带沼泽地中生长的红树林叶片中的氮含量及 $\delta^{15}\text{N}$ 值在两种红树林间没有显著性差异,但叶片中的 $\delta^{15}\text{N}$ 值在受人为影响较大的红树林与受人为影响较小的氮输入区生长的红树林之间有显著性差异:前者 $\delta^{15}\text{N}$ 值较高,后者则 $\delta^{15}\text{N}$ 值较低。这说明污染区特别是受动物粪便污染或(和)生活污水污染区较无污染区生长的植物,以及污染严重区较轻微污染区生长的植物 $\delta^{15}\text{N}$ 高。

## 2.2 土壤氮源的识别

土壤氮的 $\delta^{15}\text{N}$ 值主要受环境的影响。不同环境条件下土壤氮的 $\delta^{15}\text{N}$ 值差异较大,这种特征有助于识别土壤的利用方式和污染类型。一般土壤中不同来源铵盐的 $\delta^{15}\text{N}$ 值不同,这是土壤中铵盐来源的识别基础。天然土壤中的铵态氮的 $\delta^{15}\text{N}$ 值一般为 $-3\% \sim 8\%$ ,平均为 $5\%$ ,这是由于土壤颗粒表面吸附 $80\%$ 以上的 $\text{NH}_4^+$ 来自土壤有机氮的矿化作用;垦植土壤和受生活污水污染的土壤 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 $4\% \sim 9\%$ ;受粪肥污染的土壤 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 $10\% \sim 20\%$ ,这是因为氨能在常温下自挥发,并引起显著的氮同位素分馏;受化肥和工业废水污染的土壤 $\delta^{15}\text{N}$ 值略高于空气(为 $-4\% \sim 5\%$ ),这是因为多数氮肥中含铵基并存在不同程度的氨挥发<sup>[2,19]</sup>。

土壤中不同来源的硝酸盐 $\delta^{15}\text{N}$ 值不同。土壤有机氮矿化形成的 $\text{NO}_3^-$ , $\delta^{15}\text{N}$ 值为 $4\% \sim 9\%$ ;而源自含氮化肥的 $\text{NO}_3^-$ 因 $\text{N}$ 主要来自大气 $\text{N}_2$ 的工业固定, $\delta^{15}\text{N}$ 值接近于 $0\%$ ,一般为 $-4\% \sim 4\%$ ;动物粪便(厩肥)或污水由于氨的挥发,使贫 $^{15}\text{N}$ 的

$\text{NH}_3$ 优先挥发后留下富 $^{15}\text{N}$ 的 $\text{NH}_4^+$ ,再由此富 $^{15}\text{N}$ 的 $\text{NH}_4^+$ 硝化形成的 $\text{NO}_3^-$ 而富集 $^{15}\text{N}$ 。因此,由动物粪便(厩肥)或污水污染土壤的 $\text{NO}_3^-$ 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值较大,一般为 $8.8\% \sim 22\%$ <sup>[4,20]</sup>。值得注意的是,由于微生物的活动,土壤中氮的硝化和反硝化作用一直在进行,这在某种程度上限制了单纯利用测定土壤中 $\text{NO}_3^-$ - $\delta^{15}\text{N}$ 值来判断硝酸盐来源的可靠性。

## 2.3 地下水氮源的识别

硝酸盐污染是地下水污染的主要类型之一。地下水硝酸盐污染的主要来源包括动物粪便的氧化、城市垃圾、污水排灌、含氮化肥的淋滤,以及天然有机氮的矿化等<sup>[11,23]</sup>。高浓度的硝酸盐除了引起健康问题外,还会导致地表水的富营养化而影响水质和水生生态平衡。因此,有效识别地下水硝酸盐污染的来源并进行适当的防治,有助于维护健康和生态系统的平衡。

在辨别地下水硝酸盐污染源时,传统和最简单的方法是调查污染区的土地利用类型和分析地下水化学特征。但由于受时间和空间等因素的困扰,这一方法的结果常具多解性,较为粗糙,且耗时费力。基于不同来源的硝酸盐有不同氮同位素组成和含氮物质间的分馏机理,Kohl等<sup>[24]</sup>用 $\delta^{15}\text{N}$ 研究了地下水中硝酸盐的污染;Mariotti和Letolle<sup>[25]</sup>率先提出以 $^{15}\text{N}$ 作为示踪硝酸盐氮来源的方法。

地下水 $\text{NO}_3^-$ - $\text{N}$ 的来源不同, $\delta^{15}\text{N}$ 值也有一定差异<sup>[12,13]</sup>。根据这一原理,通过测定水样中 $\text{NO}_3^-$ - $\text{N}$ 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值,结合其他手段和数据,可以初步推测地下水中硝酸盐污染的主要来源<sup>[16]</sup>。但必须指出这一方法还有不少缺陷。譬如水体中的反硝化作用可使残留的 $\text{NO}_3^-$ 富集 $^{15}\text{N}$ ,使产物的 $^{15}\text{N}$ 减少,而 $\text{NO}_3^-$ - $\text{N}$ 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值增高<sup>[26]</sup>,这制约了这一方法判断氮来源的准确性。硝酸盐中 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素在某些情况下可以弥补氮同位素组成无显著差别的不足,更有效地识别反硝化作用<sup>[27]</sup>。因此,在分析硝酸盐的源汇时,大多用同时测定硝酸盐中 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素的方法<sup>[28,29]</sup>。

## 3 大气氮污染源的识别

从理论上讲,完全无污染的大气降水 $\delta^{15}\text{N}$ 值近似为 $0\%$ 。实际上大气总是受到陆源 $\text{NH}_3$ 排放、闪电固氮等氮化物的污染,大气降水中 $\delta^{15}\text{N}$ 值一般都偏离 $0\%$ 。雨水的 $\delta^{15}\text{N}$ 值一般为 $-8\% \sim 2\%$ <sup>[11]</sup>。这是因为,雨水中的氮主要以铵盐( $\text{NH}_4^+$ )和硝酸盐( $\text{NO}_3^-$ )形式存在, $\text{NH}_4^+$ 主要来自被雨水溶解的气态

$\text{NH}_3(\text{g})$ 和被雨水捕获的气溶胶中的  $\text{NH}_4^+$ <sup>[30]</sup>,而  $\text{NO}_3^-$ 主要来自被雨水溶解的气态  $\text{HNO}_3(\text{g})$ ,其  $\text{HNO}_3(\text{g})$ 主要来自  $\text{NO}_x$ <sup>[31]</sup>,释放进入大气的  $\text{NH}_3$ 主要来源于土壤、海洋和动物排泄物,进入大气的  $\text{NO}_x$ 主要源自闪电固氮、生物固氮、电厂、机动车辆石油的燃烧和生物体的燃烧等。

根据大气降水中  $\delta^{15}\text{N}$ 的测定,可以初步判别大气氮的污染程度和污染源。肖化云等<sup>[32]</sup>通过测定雨水中硫酸盐的  $\delta^{34}\text{S}$ 值和硝酸盐的  $\delta^{15}\text{N}$ 值,研究了贵阳地区夏季雨水中的硫和氮同位素地球化学特征,发现夏季小雨和暴雨中硫酸盐和硝酸盐来源不同,意味着大气氮污染的来源有异。分析表明,小雨中硝酸盐较高  $\delta^{15}\text{N}$ 值对应陆源,可能与附近火力发电厂的废气和干沉降有关,而暴雨硝酸盐的  $\delta^{15}\text{N}$ 值则反映了海源(太平洋)。研究还发现,小雨铵盐的  $\delta^{15}\text{N}$ 值与铵盐含量有较好的相关关系( $R^2=0.92$ ),较高的铵盐含量(平均  $1.25\text{ mg/L}$ )和较低的  $\delta^{15}\text{N}$ 值(平均  $-12.18\text{‰} \pm 6.68\text{‰}$ ),表明该区铵盐主要来源于农业肥料和土壤  $\text{NH}_3$ 的挥发。通过测定雨水中硫酸盐的  $\delta^{34}\text{S}$ 值和硝酸盐的  $\delta^{15}\text{N}$ 值来监控当地大气污染源和污染程度,有利于区域环境的保护和治理。

#### 4 展 望

把大气、土壤、植被、地下水作为一个系统,以流域为单元,利用稳定氮同位素作为示踪手段,结合碳同位素和流域内的水文地球化学等指标来研究喀斯特地区植物氮等营养元素的循环及生态环境的演变过程,有望在探索喀斯特地区大面积石漠化的形成机理和生态恢复等问题上取得突破。稳定氮同位素在探讨氮的元素地球化学循环,氮化合物在地下水和深层海底沉积物中的反应过程、河-海系统的物源分析、生物生理生态、环境污染及其综合治理、资源开发和利用、全球变化、生态退化和恢复,特别是在外源氮对植物内部  $\delta^{15}\text{N}$ 值分馏变化的影响等环境生态学和地球科学诸多领域,将展示出更加广阔的应用前景。

**致 谢:**程安云博士和容丽博士对本文提出了有益的建议,特致谢忱。

#### 参考文献 (References):

- [1] 约亨·赫夫斯. 稳定同位素地球化学[M]. 刘季花,石学法,卜文瑞,译. 北京:海洋出版社,2002:56-60.  
Hoefs J. Stable isotope geochemistry[M]. Translated by Liu Jihua, Shi Xuefa, Bu Wenrui. Beijing: Ocean Press, 2002: 56-60. (in Chinese)
- [2] Högborg P. Tansley review No. 95:  $^{15}\text{N}$  natural abundance in soil-plant systems[J]. The New Phytologist, 1997, 137: 179-203.
- [3] 王建柱,林光辉,黄建辉,韩兴国. 稳定同位素在陆地生态系统动植物相互关系研究中的应用[J]. 科学通报,2004,49(21): 2141-2149.  
Wang Jianzhu, Lin Guanghui, Huang Jianhui, Han Xingguo. Applications of stable isotopes to study plant-animal relationships in terrestrial ecosystems[J]. Chinese Science Bulletin, 2004, 49(21): 2141-2149. (in Chinese)
- [4] Yasmin K, Cadisch G, Baggs E M. Comparing  $^{15}\text{N}$ -labelling techniques for enriching above and below-ground components of the plant-soil system[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2006, 38: 397-400.
- [5] 郑永飞,陈江峰. 稳定同位素地球化学[M]. 北京:科学出版社,2000:248-259.  
Zheng Yongfei, Chen Jiangfeng. Stable isotope geochemistry [M]. Beijing: Science Press, 2000: 248-259. (in Chinese)
- [6] Farquhar G D, Ehleringer J R, Hubick K T. Carbon isotope discrimination and photosynthesis[J]. Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology, 1989, 40: 503-537.
- [7] 王东升. 氮同位素比( $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ )在地下水氮污染研究中的应用基础[J]. 地球学报,1997,18(2): 220-223.  
Wang Dongshen. Basis for the use of nitrogen isotopes to identify nitrogen contamination of groundwater[J]. Acta Geoscientia Sinica, 1997, 18(2): 220-223. (in Chinese with English abstract)
- [8] Freyer H D. Seasonal variation of  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  ratios in atmospheric nitrate species[J]. Tellus, 1991, 43B: 30-44.
- [9] Peterson B J, Fry B. Stable isotopes in ecosystem studies [J]. Annual Review of Ecology and Systematics, 1987, 18: 293-320.
- [10] 张子枢. 气藏中氮的地质地球化学[J]. 地质地球化学, 1988, (2): 51-56.  
Zhang Zishu. Geology and geochemistry of nitrogen in gas reservoir[J]. Geology-Geochemistry, 1988, (2): 51-56. (in Chinese with English abstract)
- [11] Heaton T H E. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: A review[J]. Chemical Geology (Isotope Geoscience Section), 1986, 59: 87-102.
- [12] Panno S V, Hackley K C, Hwang H H, Kelly W R. Determination of the sources of nitrate contamination in Karst springs using isotopic and chemical indicators[J]. Chemical Geology, 2001, 179: 113-128.
- [13] Fogg G E, Rolston D E, Decker D L. Spatial variation in nitrogen isotope values beneath nitrate contamination sources [J]. Ground Water, 1998, 36: 418-426.
- [14] Lajtha K, Marshall J D. Sources of variation in the stable isotopic composition of plants[A]. Lajtha K, Michener R H. Stable isotopes in ecology and environmental science [M]. Boston: Blackwell Scientific Publications, 1994: 1-21.

- [15] Michelsen A, Schmidt I K, Jonasson S, Quarmby C, Sleep D. Leaf  $^{15}\text{N}$  abundance of subarctic plants provides field evidence that ericoid, ectomycorrhizal and non- and arbuscular mycorrhizal species access different sources of soil nitrogen [J]. *Oecologia*, 1996, 105: 53–63.
- [16] 金赞芳, 王飞儿, 陈英旭, 小仓纪雄. 城市地下水硝酸盐污染及其成因分析[J]. *土壤学报*, 2004, 41(2): 252–258.  
Jin Zhanfang, Wang Feier, Chen Yingxu, Ogura Norio. Nitrate pollution of groundwater in urban area [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2004, 41(2): 252–258. (in Chinese with English abstract)
- [17] 赵平, 孙谷畴, 彭少麟. 植物氮素营养的生理生态学研究 [J]. *生态科学*, 1998, 7(2): 37–42.  
Zhao Ping, Sun Guchou, Peng Shaolin. Ecophysiological research on nitrogen nutrition of plant [J]. *Ecologic Science*, 1998, 7(2): 37–42. (in Chinese with English abstract)
- [18] 罗绪强, 王世杰, 刘秀明. 陆地生态系统植物的氮源及氮素吸收[J]. *生态学杂志*, 2007, 26(7): 1–7.  
Luo Xuqiang, Wang Shijie, Liu Xiuming. Nitrogen source and its uptake by plants in terrestrial ecosystems [J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2007, 26(7): 1–7. (in Chinese with English abstract)
- [19] 曹亚澄, 孙国庆, 施书莲. 土壤中不同含氮组分的  $\delta^{15}\text{N}$  质谱测定法[J]. *土壤通报*, 1993, 24(2): 87–90.  
Cao Yachen, Sun Guoqing, Shi Shulian. Determination of various nitrogenous components in soil using mass spectrometer [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 1993, 24(2): 87–90. (in Chinese with English abstract)
- [20] Aranibar J N, Otter L, Macko S A, Feral C J W, Epstein H E, Dowty P R, Eckardt F, Shugart H H, Swap R J. Nitrogen cycling in the soil-plant system along a precipitation gradient in the Kalahari sands [J]. *Global Change Biology*, 2004, 10(3): 359–373.
- [21] 苏波, 韩兴国, 黄建辉.  $^{15}\text{N}$  自然丰度法在生态系统氮素循环研究中的应用 [J]. *生态学报*, 1999, 19(3): 408–416.  
Su Bo, Han Xingguo, Huang Jianhui. Application of  $^{15}\text{N}$  natural abundance method to the research on nitrogen cycling in natural ecosystems [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 1999, 19(3): 408–416. (in Chinese with English abstract)
- [22] Fry B, Bern A L, Ross M S, Meeder J F.  $\delta^{15}\text{N}$  Studies of nitrogen use by the red mangrove, *Rhizophora mangle* L. in south Florida [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2000, 50: 291–296.
- [23] 李彦茹, 刘玉兰. 东陵区地下水中三氮污染及原因分析 [J]. *环境保护科学*, 1995, 21(1): 17–22, 27.  
Li Yanru, Liu Yulan. “Three nitrogens” pollution and the cause analysis in underground water of Dongling district [J]. *Environmental Protection Science*, 1995, 21(1): 17–22, 27. (in Chinese with English abstract)
- [24] Kohl D H, Shearer G B, Commoner B. Fertilizer nitrogen: Contribution to nitrate in surface water in a corn belt watershed [J]. *Science*, 1971, 174: 1331–1334.
- [25] Mariotti A, Létolle R. Application de l'étude isotopique de l'azote en hydrologie et en hydrogéologie. Analyse des résultats obtenus sur un exemple précis; Le Bassin de Mélarchez (Seine et Marne, France) [J]. *Journal of Hydrology*, 1977, 33: 157–172 (in France).
- [26] Xing G X, Cao Y C, Shi S L, Sun G Q, Du L J, Zhu J G. Denitrification in underground saturated soil in a rice paddy region [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2002, 34: 1593–1598.
- [27] 张翠云, 钟佐焱, 沈照理. 地下水硝酸盐中氧同位素研究进展 [J]. *地学前缘*, 2003, 10(2): 287–291.  
Zhang Cuiyun, Zhong Zuoyan, Shen Zhaoli. The progress in the study of oxygen isotopes in groundwater nitrate [J]. *Earth Science Frontiers*, 2003, 10(2): 287–291. (in Chinese with English abstract)
- [28] Wassenaar L. Evaluation of the origin and fate of nitrate in the Abbotsford aquifer using the isotopes of  $^{15}\text{N}$  and  $^{18}\text{O}$  in  $\text{NO}_3^-$  [J]. *Applied Geochemistry*, 1995, 10: 391–405.
- [29] 朱琳, 苏小四. 地下水硝酸盐中氮、氧同位素研究现状及展望 [J]. *世界地质*, 2003, 22(4): 396–403.  
Zhu Lin, Su Xiaosi. Research status of nitrogen and oxygen isotopes of nitrate in groundwater [J]. *Global Geology*, 2003, 22(4): 396–403. (in Chinese with English abstract)
- [30] Russell K M, Galloway J N, Macko S A, Moody J L, Scudlark J R. Sources of nitrogen in wet deposition to the Chesapeake Bay region [J]. *Atmospheric Environment*, 1998, 32(14–15): 2453–2465.
- [31] Freyer H D, Kley D, Volz-Thomas A, Kobel K. On the interaction of isotopic exchange processes with photochemical reactions in atmospheric oxides of nitrogen [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1993, 98: 14791–14796.
- [32] 肖化云, 刘丛强, 李思亮. 贵阳地区夏季雨水硫和氮同位素地球化学特征 [J]. *地球化学*, 2003, 32(3): 248–254.  
Xiao Huayun, Liu Congqiang, Li Siliang. Geochemical characteristics of sulfur and nitrogen isotopic compositions in rains of Guiyang in summer [J]. *Geochimica*, 2003, 32(3): 248–254. (in Chinese with English abstract)