

# 地表水硝酸盐的氮·氧稳定同位素研究进展

郭林臻<sup>1</sup>, 薛冬梅<sup>1\*</sup>, 王中良<sup>1,2</sup> (1. 天津师范大学, 天津市水资源与水环境重点实验室, 天津 300387; 2. 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, 贵州贵阳 550002)

**摘要** 氮污染特别是地表水硝酸盐污染已经成为人们普遍关注的环境问题。为有效控制地表水硝酸盐污染, 最根本的方法就是确定硝酸盐污染源, 减少硝酸盐的输入。不同来源的硝酸盐具有不同的氮、氧同位素组成, 利用硝酸盐稳定氮、氧同位素对硝酸盐污染源进行示踪已经得到广泛应用。在分析不同来源硝酸盐  $\delta^{15}\text{N}$  与  $\delta^{18}\text{O}$  值的组成特征及其影响因素的基础上, 对不同土地利用类型流域条件下同位素技术的应用方法和研究进展进行综述, 并对目前研究存在的问题和未来的发展进行总结。

**关键词** 地表水; 硝酸盐; 稳定同位素; 污染源识别

中图分类号 S181 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2016)10-057-03

DOI:10.13989/j.cnki.0517-6611.2016.10.020

**Research Progress of Stable Isotopes of Nitrogen and Oxygen in Nitrate of Surface Water**

GUO Lin-zhen<sup>1</sup>, XUE Dong-mei<sup>1\*</sup>, WANG Zhong-liang<sup>1,2</sup> (1. Tianjin Key Laboratory of Water Resources and Environment, Tianjin Normal University, Tianjin 300387; 2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, Guizhou 550002)

**Abstract** Nitrogen pollution, particularly nitrate pollution in surface water, has become an universal concerned environmental issue. For the effective control of nitrate pollution of surface water, the most fundamental way is to determine the sources of nitrate contamination and reduce input of nitrate nitrogen. As nitrates from different sources are composed of different nitrogen and oxygen isotopes, tracing nitrate pollution sources by using nitrate stable nitrogen and oxygen isotopes has been widely used. In this research, the composition of different sources of nitrate  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values and its influencing factors were reviewed, research progress and application methods of isotope techniques under the condition of basin in different land use types were reviewed. Finally, the current research problems and future development were summarized.

**Key words** Surface water; Nitrate; Stable isotope; Pollution source identification

日益严重的硝酸盐污染已经成为全世界普遍存在的社会问题。水体中过高的硝酸盐不仅导致水体富营养化而且还威胁人类健康。饮用水中高含量的硝酸盐会导致婴儿血液中含氧量降低, 人和动物易患高铁血红蛋白症<sup>[1]</sup>。世界卫生组织规定饮用水  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  的含量不得超过  $10 \text{ mg/L}$ <sup>[2]</sup>。但是水体中硝酸盐含量依然呈现上升趋势, 其污染已经成为全世界面临的主要水环境问题之一。为控制水体的硝酸盐污染, 确定水体中硝酸盐的来源以及研究氮的循环过程就显得尤为重要。由于不同成因的硝酸盐的氮同位素组成存在差异以及含氮物质间分馏作用机理的不同, 自 20 世纪 70 年代起人们开始利用  $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3^-$  的值辨别硝酸盐的来源。首先应用同位素溯源的文章是 Kohl 等<sup>[3]</sup> 在 1971 年发表的利用  $\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3^-$  的值对美国伊利诺伊州玉米种植区化肥导致的地表水硝酸盐污染进行定量估算。近年来, 利用稳定氮、氧同位素对硝酸盐污染源进行示踪已成为当前地表水污染研究的一个重要方向。基于此, 笔者在分析不同来源硝酸盐  $\delta^{15}\text{N}$  与  $\delta^{18}\text{O}$  值的组成特征及其影响因素的基础上, 对不同土地利用类型流域条件下同位素技术的应用方法和研究进展进行综述, 旨在为地表水硝酸盐污染治理提供理论支持。

## 1 硝酸盐源氮同位素组成

氮由 2 种稳定的同位素组成:  $^{14}\text{N}$  和  $^{15}\text{N}$ 。不同污染源的

**基金项目** 国家自然科学基金(41203001); 天津市科学技术委员会面上基金(13JCYBJC38200); 天津师范大学人才引进项目(5RL117); 天津市高等学校“创新团队培养计划”(TD12-5037)。

**作者简介** 郭林臻(1989-), 男, 天津人, 硕士研究生, 研究方向: 水体氮循环及其微生物机制。\* 通讯作者, 博士, 副研究员, 从事人类活动对地表水体以及近海河口等污染机理以及未来发展趋势的研究。

**收稿日期** 2016-01-10

氮同位素比值存在差异。通常通过样品的同位素比值相对于标准样品同位素比值的千分偏差来表示物质的同位素组成:  $\delta = (R_{\text{样品}}/R_{\text{标准}} - 1) \times 1000\text{‰}$ 。式中  $R_{\text{样品}}$  为样品的同位素比值,  $R_{\text{标准}}$  为标准物质的同位素比值。

氮的同位素分馏分为热力学平衡分馏和动力学非平衡分馏。大气圈中氮同位素分馏主要是平衡分馏, 而水圈中氮素参与一系列的生物化学过程中, 氮同位素的分馏主要是单向动力分馏<sup>[4]</sup>。

一般来说, 地表水硝酸盐源可分为天然来源和人为来源。不同来源的硝酸盐具有不同的  $\delta^{15}\text{N}$  值, 工业制造的无机化肥与大气类似, 呈现的  $\delta^{15}\text{N}$  值为  $-3.8\text{‰} \sim +5\text{‰}$ <sup>[5-6]</sup>; 大气氮沉降的  $\delta^{15}\text{N}$  值为  $-13\text{‰} \sim +13\text{‰}$ <sup>[7]</sup>; 粪肥呈现的  $\delta^{15}\text{N}$  值为  $+5\text{‰} \sim +25\text{‰}$ ; 污水呈现  $\delta^{15}\text{N}$  值为  $+4\text{‰} \sim +19\text{‰}$ ; 土壤的  $\delta^{15}\text{N}$  值范围为  $0\text{‰} \sim +8\text{‰}$ <sup>[8]</sup>。

受粪肥污染者常呈现  $\delta^{15}\text{N}$  值和硝酸盐含量二者均较高的特征; 由于铵态硝酸盐和尿素中氮来源于大气, 在固氮过程中只产生较小的分馏, 所以受到化肥污染者往往呈现  $\delta^{15}\text{N}$  值较低而硝酸盐含量较高的特点<sup>[9]</sup>; 大气氮沉降受到大气和人为源复杂的化学反应影响, 其呈现  $\delta^{15}\text{N}$  值较低且硝酸盐含量也较低的特征。土壤  $\delta^{15}\text{N}$  值主要受矿化和硝化作用影响, 其他的影响因素也包括土壤深度、植被、气候和土地使用情况等<sup>[7,10]</sup>。地表水氮污染的主要贡献来自农业地区的化肥、粪肥和其他有机废物的大量使用。此外, 土地集约利用、植被和工业活动也是地表水主要的硝酸盐来源。

由此可见, 氮同位素方法是识别地表水硝酸盐污染源的有效方法。但是由于污染源的  $\delta^{15}\text{N}$  值是一个范围, 不同来源硝酸盐的  $\delta^{15}\text{N}$  值有时会出现部分重叠, 所以仅仅根据  $\delta^{15}\text{N}$  值并不能准确识别硝酸盐来源, 学者们开始利用硝酸盐氧同

位素法判断硝酸盐来源。

## 2 硝酸盐源同位素组成

氧由3种稳定的同位素组成： $^{16}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}$ 和 $^{18}\text{O}$ 。人们越来越多地使用 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的值来帮助识别水源中硝酸盐源。Durka等<sup>[11]</sup>发现 $\delta^{18}\text{O}$ 值比 $\delta^{15}\text{N}$ 值更能有效地区分大气硝酸盐沉降和土壤中微生物产生的硝酸盐，这是由于大气硝酸盐的 $\delta^{18}\text{O}$ 特征值是 $+52.5\text{‰} \sim +60.9\text{‰}$ ，而土壤微生物产生硝酸盐的 $\delta^{18}\text{O}$ 特征值是 $+0.8\text{‰} \sim +5.8\text{‰}$ ，它们显著不同。大气降水中硝酸盐的 $\delta^{18}\text{O}$ 值范围为 $+20\text{‰} \sim +70\text{‰}$ <sup>[12]</sup>；化肥中硝酸盐的 $\delta^{18}\text{O}$ 值范围为 $+18\text{‰} \sim +22\text{‰}$ <sup>[13]</sup>。

大气降水的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值受到复杂的大气过程控制，主要的影响因素包括硝酸盐形成过程以及和硝酸盐结合为 $\text{NO}_x$ 过程中的同位素分馏、在大气反应过程中的其他任何同位素分馏。试验结果表明，微生物硝化作用形成硝酸盐的过程中，1个氧原子来源于大气中的 $\text{O}_2$ ，另外2个氧原子来自 $\text{H}_2\text{O}$ ， $\delta^{18}\text{O}$ 的理论值为 $-10\text{‰} \sim +10\text{‰}$ <sup>[14]</sup>。而实际情况中，硝化作用产生的硝酸盐的 $\delta^{18}\text{O}$ 值要比理论值高，这可能是由于来源于 $\text{O}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 的氧原子比例与试验条件下不同，也可能是由于实际条件下 $\text{O}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值发生了变化<sup>[10, 12-13]</sup>。因此，利用大气中的 $\text{O}_2$ 生产的无机化肥，其 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的值与大气中 $\text{O}_2$ 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值相似，而大气降水中 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值要比硝化作用产生的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的值大得多，这样可以有效地区分硝酸盐的来源。

含氧物质之间的原子质量差异导致同位素动力学分馏和同位素平衡分馏，使得 $\delta^{17}\text{O}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值之间存在对应规律。但是，非质量分馏(Mass independent fractionation)引起臭氧中 $^{17}\text{O}$ 的过量异常，并将这种异常转移到大气其他的含氧化合物中<sup>[15-17]</sup>。质量分馏(Mass dependent fractionation)依赖质量的动力和平衡分馏作用使硝酸盐 $\delta^{17}\text{O}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 比值接近0.52<sup>[18]</sup>(图1)。非质量分馏则位于这条线之上。因此，质量分馏作用的 $\Delta^{17}\text{O}=0$ ，而非质量分馏 $\Delta^{17}\text{O} \neq 0$ ，并且 $\Delta^{17}\text{O} > 0$ 可以有效示踪源于大气的氧原子。

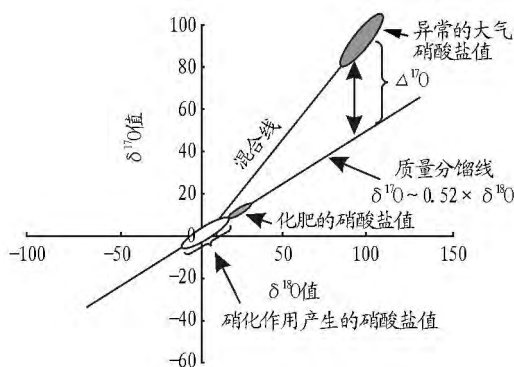


图1  $\delta^{17}\text{O}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 关系

Fig. 1 Relationship between  $\delta^{17}\text{O}$  and  $\delta^{18}\text{O}$

大气中的硝酸盐通过和对流层臭氧发生化学反应获得较高 $\delta^{17}\text{O}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 值，对流层臭氧 $\Delta^{17}\text{O}$ 值约为 $+35\text{‰}$ <sup>[19]</sup>。Michalski等<sup>[20]</sup>发现大气硝酸盐 $\Delta^{17}\text{O}$ 值约为 $+30\text{‰}$ 。大气硝酸盐的非零 $\Delta^{17}\text{O}$ 是一个有效的单一氮循环示踪方法。除了

受到分馏作用影响外，其他反应过程全部严格遵循质量分馏和质量分馏线。

## 3 同位素分馏作用的影响

硝酸盐同位素会因为一系列的物理、化学和生物反应的影响而发生分馏，不能准确地辨识来源。影响硝酸盐源同位素组成的反应过程包括硝化作用、反硝化作用、同化作用、矿化作用、固氮作用、挥发作用和吸附作用等<sup>[21]</sup>。

硝化作用是指硝化细菌将铵盐氧化为硝酸盐的过程。微生物优先利用较轻的同位素( $^{14}\text{N}$ 和 $^{16}\text{O}$ )，随着反应的进行，硝酸盐中会富集大量的 $^{15}\text{N}$ 和 $^{18}\text{O}$ 。在土壤中，硝化作用所需的氧原子2/3来自于 $\text{H}_2\text{O}$ ，1/3来自于 $\text{O}_2$ <sup>[7, 10, 13, 22-24]</sup>。因此，硝化作用产生的 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 值为 $-10\text{‰} \sim +10\text{‰}$ ，在农业区域地下水和森林流域样品的硝酸盐呈现的 $\delta^{18}\text{O}$ 值也是这个范围<sup>[7, 10, 25]</sup>。但是，在森林流域的某些研究报告中 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的值偏高。Kendall等<sup>[7]</sup>和Xue等<sup>[8]</sup>对实验室和实地研究的数据进行总结，发现 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 的值超过 $+16\text{‰}$ ，甚至更高。Snider等<sup>[26]</sup>进行培养实验，发现 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 的值具有显著相关性，来源于 $\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{O}_2$ 中氧原子的比例(0.79~0.96)比预期的0.67要高。这是由于硝化作用的中间物质和 $\text{H}_2\text{O}$ 二者之间的原子交换以及呼吸作用、挥发作用和反硝化作用共同影响的结果。

反硝化作用发生在厌氧条件或 $\text{O}_2$ 获取受到限制的情况下( $\text{O}_2$ 含量低于2 mg/L)。反应过程中微生物优先利用 $^{14}\text{N}$ 和 $^{16}\text{O}$ 使其转化为 $\text{N}_2\text{O}$ 和 $\text{N}_2$ ，导致剩余的硝酸盐中富集 $^{15}\text{N}$ 和 $^{18}\text{O}$ ，分馏过程中 $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$ 和 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ 的变化比是1:2。反硝化过程所导致的分馏程度受着周围环境的制约。早有研究者根据分馏程度的不同将地下水反硝化过程分为“水底(Benthic)”反硝化<sup>[27]</sup>和“水边(Riparian)”反硝化<sup>[28]</sup>。“水底”反硝化过程中，硝酸盐是从表层耗氧区扩散到地下水中的厌氧区，分馏程度相对较小，分馏常数在 $-1.5\text{‰} \sim -3.6\text{‰}$ ，这是由于硝酸盐在水-沉积物界面扩散决定着硝化反应速率，进而引起较小程度的分馏<sup>[28-29]</sup>。相对而言，“水边”反硝化过程则引起较大程度的分馏，分馏常数约为 $-18\text{‰}$ ，其原因是在这一过程中有部分硝酸盐直接在厌氧区的地下水中发生转换<sup>[28]</sup>。

氮的挥发包括可逆反应和不可逆反应，都会导致剩余的铵盐中 $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ 的富集，进而发生硝化反应生成富集的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ <sup>[30]</sup>。植物吸收利用铵盐、硝酸盐、亚硝酸盐的同化作用过程会引起较大范围的同位素分馏，范围在 $-27\text{‰} \sim 0\text{‰}$ ，理论上同化作用引起的 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的同位素分馏比例是1:1<sup>[31]</sup>。生物固氮作用(即分子态氮在生物体内还原为氮的过程)，微生物对大气中 $\text{N}_2$ 进行固氮所产生有机质中的 $\delta^{15}\text{N}$ 值略微低于 $0\text{‰}$ <sup>[32-33]</sup>。Fogel等<sup>[34]</sup>测量其 $\delta^{15}\text{N}$ 值的范围在 $-3\text{‰}$ 到 $+1\text{‰}$ 之间变化，但固氮作用产生的有机物质最终会经矿化或硝化作用，从而间接影响硝酸盐的浓度和 $\delta^{15}\text{N}$ 值。

## 4 地表水流域的研究

### 4.1 森林流域 森林流域硝酸盐主要来源于沉降和土壤

中。虽然这些源的  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  值较为相似,但是大气沉降中富集  $\delta^{18}\text{O}$ 。使用  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  值可以有效地识别源。森林土壤比耕地土壤中的有机氮更少地富集  $\delta^{15}\text{N}$ ,这是由于低  $\delta^{15}\text{N}$  的有机质输入导致<sup>[35-37]</sup>。低  $\delta^{15}\text{N}$  的有机质经过腐殖作用形成了腐殖质,新形成的腐殖质继承了有机质中同位素低  $\delta^{15}\text{N}$  值的特征。从森林生态系统进入到水生生态系统的氮与大气氮沉降的升高紧密相关。许多同位素研究发现森林流域中大气硝酸盐对地表水硝酸盐并没有显著的直接贡献,而  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  的数据表明大多数的大气硝酸盐经微生物硝化作用后进入河流。质量平衡的研究结果表明未经反应的大气硝酸盐只有不到 3% 进入到森林流域<sup>[38]</sup>。

**4.2 农业流域** 农业流域地表水和地下水质量下降的主要原因是化肥的大量使用以及农业作业区浅层地下水的使用。由于化肥和土壤中的  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  在通过土壤和地下水之后运输到地表水,其初始的  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  值用来示踪法已经不准确了<sup>[39-41]</sup>。即便使用双同位素技术识别农业流域污染源也具有一定的局限性,或者说仅在某些条件下有效。这个方法必须考虑到硝酸盐同位素的组成,例如:硝酸盐源同位素特征值没有发生改变,微生物活动能力弱的环境下使用双同位素技术似乎仍然有效。Oelmann 等<sup>[42-43]</sup> 利用双同位素技术对土壤溶液析出 N 的硝酸盐源进行研究,观察不到典型的脱氮微生物作用。

**4.3 城市与混合流域** 城市与混合流域的主要硝酸盐源是污水、化肥、粪肥、土壤硝酸盐和大气沉降。双同位素技术可结合多种同位素技术对污水和水源进行溯源。Accoe 等<sup>[44]</sup> 使用三重同位素技术对农业流域地表水潜在硝酸盐污染源进行区分,包括化肥、粪肥、温室气体排放和生活污水。在城市和混合流域中使用  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  可以有效地对污水进行示踪。Buda 等<sup>[45]</sup> 发现硝酸盐同位素和  $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  的结合使用有助于了解流域的运输机制和硝酸盐的运输。城市流域暴雨事件期间直接的大气硝酸盐径流是主要的硝酸盐源。此外,城市流域的 2 次暴雨期间硝酸盐的储存、同化和冲刷是一个重要的动力学过程。Anisfeld 等<sup>[46]</sup> 和 Silva 等<sup>[47]</sup> 等注意到暴雨径流与基本径流相比具有较低的  $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$  值和较高的  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  值。Panno 等<sup>[48]</sup> 分析了伊利诺伊河水体中硝酸盐  $\delta^{15}\text{N}$  和  $\delta^{18}\text{O}$  值,阐明了丰水期硝酸盐主要来源于农田排水,而生活污水对枯水期硝酸盐同位素影响较大。

## 5 问题与展望

使用稳定同位素技术识别水体中硝酸盐污染源还面临许多挑战:不同氮源同位素组成的部分重叠;时空的变化导致污染源的同位素组成发生改变;同位素分馏模糊了最初的同位素组成特征。但是,这些问题都可以通过使用多重同位素技术和水文地质、物理化学数据将影响降到最小甚至是去除。总体来说,利用氮、氧稳定同位素识别水体中硝酸盐污染源弥补了无法定量识别污染源的问题,其应用前景广阔。针对目前的研究现状,未来可以针对以下几点进行深入研究:第一,由于水环境的复杂性,以及同位素分馏作用的影响,稳定氮、氧同位素的值也会发生一定的变化,仅使用  $\delta^{15}\text{N}$

和  $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$  已经不能准确识别硝酸盐污染源。因此,既要结合使用多重同位素技术,又要结合流域内的水文地球化学等指标以提高对污染源识别的准确性。第二,许多流域的相关研究表明,河流硝酸盐的高  $\delta^{18}\text{O}$  值的季节性变化伴随着大气硝酸盐的显著贡献。虽然双同位素技术对于硝酸盐溯源研究非常有效,但是对于大气硝酸盐贡献的测定加入  $\delta^{17}\text{O}-\text{NO}_3^-$  会使结果更加精确。第三,流域和水体的物理化学数据、降水数据和水文数据是利用硝酸盐氮、氧同位素识别硝酸盐污染源的基础。完善地研究水循环和氮循环可以更准确地对水环境中硝酸盐源进行识别。

## 参考文献

- [1] MACILWAIN C. US report raises fears over nitrate levels in water[J]. Nature, 1995, 377(6544): 4.
- [2] FUKADA T, HISCOCK K M, DENNIS P F et al. A dual isotope approach to identify denitrification in groundwater at a river-bank infiltration site[J]. Water research, 2003, 37: 3070-3078.
- [3] KOHL D H, SHERAER G, COMMONER B. Fertilizer nitrogen: Contribution to nitrate in surface water in a corn belt watershed[J]. Science, 1971, 174: 1331-1334.
- [4] 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.
- [5] IQBAL M Z, KROTHER N C, SPALDING R F. Nitrogen isotope indicators of seasonal source variability to groundwater[J]. Environmental geology, 1997, 32(3): 210-218.
- [6] KOMOR S C, ANDERSON H W. Nitrogen isotopes indicators of nitrate sources in minnesota sand-plain aquifers[J]. Ground water, 1993, 31(2): 260-270.
- [7] KENDALL C, MCDONNELL J J. Tracing nitrogen sources and cycling in catchments [M]//KENDALL C, MCDONNELL J J. Isotope tracers in catchment hydrology. Elsevier: Amsterdam, 1998: 521-576.
- [8] 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.
- [9] FLIPSE JR W J, BONNER F T. Nitrogen-isotope ratios of nitrate in ground water under fertilized fields, Long Island, New York[J]. Ground water, 1985, 23: 59-67.
- [10] MAYER B, BOLLWERK S M, MANSFIELDT T et al. The oxygen isotope composition of nitrate generated by nitrification in acid forest floors[J]. Geochimica cosmochimica acta, 2001, 65: 2743-2756.
- [11] DURKA W, SCHULZE E D, GEBAUER G et al. Effects of forest decline on uptake and leaching of deposited nitrate determined from  $^{15}\text{N}$  and  $^{18}\text{O}$  measurements[J]. Nature, 1994, 372: 765-767.
- [12] KENDALL C, ARAVENA R. Nitrate isotopes in groundwater systems [M]//PETERG C A, REW L H. Environmental tracers in subsurface hydrology. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1999: 261-297.
- [13] AMBERGER A, SCHMIDT H L. Natürliche isotopengehalte von nitrat als indikatoren für dessen herkunft[J]. Geochimica et cosmochimica acta, 1987, 51: 2699-2705.
- [14] KENDALL C, SILVA S R, STOBBER Q J. Mapping spatial variability in-marsh redox conditions in the Florida everglade using biomass stable isotopic compositions[J]. EOS Transactions, American Geophysical Union, 1998, 79: 88.
- [15] THIEMENS M H. Mass-independent isotope effects in planetary atmospheres and the early solar system[J]. Science, 1999, 283: 341-345.
- [16] THIEMENS M H. History and applications of mass-independent isotope effects[J]. Annual reviews in earth and planetary science, 2006, 34: 217-262.
- [17] LYONS J R. Transfer of mass-independent fractionation on ozone to other oxygen-containing molecules in the atmosphere[J]. Geophysical research letters, 2001, 28: 3231-3234.
- [18] MICHALSKI G, SAVARINO J, BOHLKE J K et al. Determination of the total oxygen isotopic composition of nitrate and the calibration of a  $\Delta^{17}\text{O}$  nitrate reference material[J]. Analytical chemistry, 2002, 74: 4989-4993.

(下转第 91 页)

产的简约化和机械化发展需要与其相配套的栽培措施。通过试验可知,行距为 70.0 cm 处理时,玉米穗较其他处理长,但稍细,单株干物质积累量、籽粒干物质积累量和产量均为最高。这与王楚楚等的研究结果基本一致<sup>[5-6,9]</sup>,说明在玉米生育期内,种植密度相同的情况下,行距为 70.0 cm 处理时,通过协调群体内个体在水分、养分、光照上的竞争<sup>[10]</sup>,更有利于干物质的积累。从玉米生产上来讲,70.0 cm 行距更方便于进行玉米机械化和简约化操作,是最佳行距。该试验中,在蜡熟期,行距为 60.0 cm 处理时籽粒干物质转移率最大,为 51.62%,而 70.0 cm 行距处理时处理干物质转移率次之,为 50.56%。未来需进一步做关于籽粒干物质转移方面的研究,从而为农业生产提供理论依据。

#### 参考文献

[1] 杨吉顺,高辉远,刘鹏,等.种植密度和行距配置对超高产夏玉米群体

光合特性的影响[J].作物学报,2010,36(7):1226-1233.

- [2] 陈国平,王荣焕,赵久然.玉米高产田的产量结构模式及关键因素分析[J].玉米科学,2009,17(4):89-93.
- [3] 代旭峰,王国强,刘志斋,等.不同密度下不同行距对玉米光合及产量的影响[J].西南大学学报,2013,35(3):16-20.
- [4] 杨利华,张丽华,张全国,等.种植样式对高密度夏玉米产量和株高整齐度的影响[J].玉米科学,2006,14(6):122-124.
- [5] 王楚楚,高亚男,张家玲,等.种植行距对春玉米干物质积累与分配的影响[J].玉米科学,2011,19(4):108-111.
- [6] 梁曦彤,陆致远,李文莹,等.种植行距对春玉米干物质积累动态及分配规律的影响[J].玉米科学,2015,23(4):110-116.
- [7] 赵松岭,李凤民,张大勇,等.作物生产是一个种群过程[J].生态学报,1997,17(1):100-104.
- [8] ZHAO S J, ZHANG M C, YANG C Y, et al. Effect of culture factors on growth and yield of soybean: I. Effect of sowing date, density, space in row and plant space on yield[J]. Chin J Oil Crop Sci, 2002, 24(12): 29-32.
- [9] 高亚男,曹庆军,韩海飞,等.不同行距对春玉米产量和光合速率的影响[J].玉米科学,2010,18(2):73-76.
- [10] 魏珊珊,王祥宇,董树亭.株行距配置对高产夏玉米冠层结构及籽粒灌浆特性的影响[J].应用生态学报,2014,25(2):441-450.

(上接第 59 页)

- [19] JOHNSTON J C, THIEMENS M H. The isotopic composition of tropospheric ozone in three environments [J]. Journal of geophysical research, 1997, 102: 25395-25404.
- [20] MICHALSKI G, SCOTT Z, KABILING M, et al. First measurements and modeling of  $\Delta^{17}\text{O}$  in atmospheric nitrate [J]. Geophysical research letters, 2003, 30(16): 1870.
- [21] HOEGBERG P. Tansley review No. 95.  $^{15}\text{N}$  natural abundance in soil-plant systems [J]. New Phytol, 1997, 137: 179-203.
- [22] ALEEM M I, HOCH G E, VARNER J E. Water as the source of oxidant and reductant in bacterial chemosynthesis [J]. Proc Natl Acad Sci USA, 1965, 54: 869-873.
- [23] ANDERSSON K K, HOOPER A B.  $\text{O}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  are each the source of one O in  $\text{NO}_2^-$  produced from  $\text{NH}_3$  by *Nitrosomonas*:  $^{15}\text{N}$ -NMR evidence [J]. FEBS letters, 1983, 164: 236-240.
- [24] HOLLOCHER T C. Source of the oxygen atoms of nitrate in the oxidation of nitrite by *Nitrobacter agilis*: evidence against a PON anhydride mechanism in oxidative phosphorylation [J]. Arch Biochem Biophys, 1984, 233: 721-727.
- [25] ARAVENA R, EVANS M L, CHERRY J A. Stable isotopes of oxygen and nitrogen in source identification of nitrate from septic systems [J]. Ground water, 1993, 31: 180-186.
- [26] SNIDER D M, SPOELSTRA J, SCHIFF S, et al. Stable oxygen isotope ratios of nitrate produced from nitrification:  $^{18}\text{O}$  labeled water incubations of agricultural and temperate forest soils [J]. Environ Sci Technol, 2010, 44: 5358-5364.
- [27] BRANDES J A, DEVOL A H. Isotopic fractionation of oxygen and nitrogen in coastal marine sediments [J]. Geochimica et cosmochimica acta, 1997, 61: 1793-1801.
- [28] SEBILO M, BILLEN G, GRABLY M, et al. Isotopic composition of nitrate-nitrogen as a marker of riparian and benthic denitrification at the scale of the whole Seine River system [J]. Biogeochemistry, 2003, 63: 35-51.
- [29] LEHMANN M F, SIGMAN D M, BERELSON W M. Coupling the  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  of nitrate as a constraint on benthic nitrogen cycling [J]. Marine chemistry, 2004, 88: 1-20.
- [30] ROBINSON D.  $\delta^{15}\text{N}$  as an integrator of the nitrogen cycle [J]. Trends Ecol Evol, 2001, 16: 153-162.
- [31] 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.
- [32] FRY B. Stable isotope diagrams of fresh-water food webs [J]. Ecology, 1991, 72: 2293-2297.
- [33] 王伟伟. 长江口潮滩营养动态与稳定同位素指示研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2011.

- [34] FOGEL M L, CIFUENTES L A. Isotope fractionation during primary production [M]//ENGEL M H, MACKO S A. Organic geochemistry. New York: Plenum Press, 1993: 73-98.
- [35] BILLY C, BILLEN G, SEBILO M, et al. Nitrogen isotopic composition of leached nitrate and soil organic matter as an indicator of denitrification in a sloping drained agricultural plot and adjacent uncultivated riparian buffer strips [J]. Soil Biol Biochem, 2010, 42: 108-117.
- [36] SHEARER G, KOHL D H, CHIEN S. The nitrogen-15 abundance in a wide variety of soils [J]. Soil Sci Soc Am J, 1978, 42: 899-902.
- [37] MARIOTTI A, PIERRE D, VEDY J C, et al. The abundance of natural nitrogen-15 in the organic matter of soils along an altitudinal gradient [J]. Catena, 1980, 7: 293-300.
- [38] BARNES R T, RAYMOND P A, CASCIOTTI K L. Dual isotope analyses indicate efficient processing of atmospheric nitrate by forested watersheds in the northeastern U.S. [J]. Biogeochemistry, 2008, 90: 15-27.
- [39] BEDARD-HAUGHN A, VAN GROENIGEN J W, VAN KESSEL C. Tracing  $^{15}\text{N}$  through landscapes: Potential uses and precautions [J]. J Hydrol, 2003, 272: 175-190.
- [40] DESIMONE L A, HOWES B L. Denitrification and nitrogen transport in a coastal aquifer receiving wastewater discharge [J]. Environ Sci Technol, 1996, 30: 1152-1162.
- [41] TOWNSEND-SMALL A, MCCARTHY M J, BRANDES J A, et al. Stable isotopic composition of nitrate in Lake Taihu, China, and major inflow rivers [J]. Hydrobiologia, 2007, 581: 135-140.
- [42] OELMANN Y, KREUTZIGER Y, BOL R, et al. Nitrate leaching in soil: Tracing the  $\text{NO}_3^-$  sources with the help of stable N and O isotopes [J]. Soil Biol Biochem, 2007, 39: 3024-3033.
- [43] OELMANN Y, KREUTZIGER Y, TEMPERTON V M, et al. Nitrogen and phosphorus budgets in experimental grasslands of variable diversity [J]. J Environ Qual, 2007, 36: 396-407.
- [44] ACCOE F, BERGLUND M, DUTA S, et al. Source apportionment of nitrate pollution in surface water using stable isotopes of N and O in nitrate and B[R]. European Commission Joint Research Centre, Institute for Reference Materials and Measurements, Geel, EUR 23425 EN, 2008.
- [45] BUDA A R, DEWALLE D R. Dynamics of stream nitrate sources and flow pathways during stormflows on urban forest and agricultural watersheds in central Pennsylvania, USA [J]. Hydrol Process, 2009, 23: 3292-3305.
- [46] ANISFELD S C, BARNES R T, ALTABET M A, et al. Isotopic apportionment of atmospheric and sewage nitrogen sources in two Connecticut rivers [J]. Environ Sci Technol, 2007, 41: 6363-6369.
- [47] SILVA S R, GING P B, LEE R W, et al. Forensic applications of nitrogen and oxygen isotopes in tracing nitrate sources in urban environments [J]. Environ forensics, 2002, 3: 125-130.
- [48] PANNO S V, KELLY W R, HACKLEY K C, et al. Sources and fate of nitrate in the Illinois River Basin, Illinois [J]. J Hydrol, 2008, 359: 174-188.