

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019090802

叶志伟, 贝尔, 汪隽, 等. 水中天然含氮有机物的形成、迁移转化及分布[J]. 环境化学, 2021, 40(1): 185-194.

YE Zhiwei, BEI Er, WANG Jun, et al. The formation, transformation and distribution of natural organic nitrogen chemicals in aquatic environment [J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(1): 185-194.

水中天然含氮有机物的形成、迁移转化及分布*

叶志伟 贝尔 汪隽 张晓健 陈超**

(环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 清华大学环境学院, 北京, 100084)

摘要 天然含氮有机物是水环境中的重要组成部分,其在天然水体中的形态及分布对环境质量有显著影响.本文围绕水中天然含氮有机物在氮循环中的地位、迁移转化以及其在国内主要水域中的分布情况,对天然含氮有机物的研究现状进行了梳理.我国不同水域中溶解性含氮有机物(DON)浓度相差较大;其中水体中DON浓度一般在 $1.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下;沉积物中DON浓度通常为几十至几百 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.水体DON以分子量 $<1\text{ kDa}$ 的有机物为主,主要成分是尿素、氨基酸等物质.沉积物DON以分子量 $<1\text{ kDa}$ 和 $>30\text{ kDa}$ 的有机物为主,其中前者主要由芳构化程度较高的氨基酸等小分子有机物构成,后者以腐殖质类为主.水体中部分胺类物质本身具有一定毒性,游离氨基酸等DON还是卤乙腈、卤代酰胺、卤代硝基甲烷、卤化氰和亚硝胺等含氮消毒副产物的重要前体物.由于水体中许多含氮有机物具有生物可利用性,有机氮可能是引起水体富营养化的重要原因之一.

关键词 天然含氮有机物,形成,迁移转化,分布,水环境.

The formation, transformation and distribution of natural organic nitrogen chemicals in aquatic environment

YE Zhiwei BEI Er WANG Jun ZHANG Xiaojian CHEN Chao**

(School of Environment, Tsinghua University, Beijing, 100084, China)

Abstract: Natural organic nitrogen (NON) is an important constituent of aquatic environment and its form and distribution have a significant impact on the environmental quality. This review focused on the role of NON in the nitrogen cycle, and the formation, transformation and distribution of NON in major waters across China, then organized the current research of NON. The results indicated that dissolved organic nitrogen (DON) contents in water normally lower than $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, and DON contents in sediments were usually tens to hundreds of $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. The molecular fractionation results indicated that the molecular weight $<1\text{ kDa}$ fraction accounted for the highest percentage in water, which consists of urea, amino acid, etc.. The molecular weight $<1\text{ kDa}$ and $>30\text{ kDa}$ fractions were the dominant fraction in sediments, and the $<1\text{ kDa}$ fraction mainly consists of highly aromatic contents like amino acids and the $>30\text{ kDa}$ fraction mainly consists of humic matter. Amines were likely to be toxicological. Free amino acids and amines had the potential to act as precursors in the formation of haloacetonitriles, haloacetamides, halonitromethanes, cyanogen halides and nitrosamines. NON also had the risks of causing eutrophication in waters due to its bio-availability.

Keywords: natural organic nitrogen, formation, transformation, distribution, aquatic environment.

2019年9月8日收稿(Received: September 8, 2019).

* 国家自然科学基金(22076091, 21777079)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (22076091, 21777079).

** 通讯联系人 Corresponding author, Tel: 010-62781779, E-mail: chen_water@tsinghua.edu.cn

水环境中的有机物种类繁多且来源复杂,与其相关的水质指标主要包括总有机碳(total organic carbon, TOC)、溶解性有机碳(dissolved organic carbon, DOC)、生化需氧量(biochemical oxygen demand, BOD)、化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)等.含氮有机物是指含有氮元素的一类有机物,其氮原子主要以胺基($-\text{NH}_2$)、硝基($-\text{NO}_2$)、氰基($-\text{CN}$)、偶氮基($\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}$)等官能团形式存在.根据含氮有机物来源不同可分为天然源和非天然源.天然含氮有机物是指微生物和动植物在自然循环过程中形成的具有多种结构和环境行为的含氮有机物^[1-3],是水中有机物的重要组成部分.天然含氮有机物主要来源于动植物腐败、土壤侵蚀、藻类和细菌等微生物的代谢产物等^[4].从环境影响角度来看,水中部分含氮有机物本身属于有害物质,如微囊藻毒素、亚硝胺类等,同时还是卤乙腈、卤代酰胺等消毒副产物的重要前体物^[5-6],它们还与水体富营养化联系密切^[7].因此,天然含氮有机物的相关研究对于水源地保护,有毒消毒副产物控制,富营养化水体改善等问题有重要意义.本文整理归纳相关文献并展开论述,以期对相关研究人员更深入地开展水中天然含氮有机物工作提供参考依据.

1 氮循环中的天然含氮有机物(NON in the nitrogen cycle)

氮循环是生物地球化学循环的核心环节之一,大气中氮气经过固氮作用转化为氨或铵盐进入陆地和海洋,进而在物理、化学和生物作用下转化为各种有机氮和无机氮,最终经过反硝化作用重新转变为氮气重新回到大气中^[8](图1).氮在环境中的存在形式有很多,主要包括铵根(NH_4^+)、亚硝酸根(NO_2^-)、硝酸根(NO_3^-)、氧化亚氮(N_2O)、一氧化氮(NO)、氮气(N_2)和有机含氮化合物等.据 Gruber 等^[9]报道,20世纪90年代期间,人类通过农作物生产和化石燃料燃烧两个途径每年向环境排放超1600万吨氮素,该排放量大于当时陆地天然源的固氮量(每年1100万吨氮素)或海洋天然源(每年1400万吨氮素)的固氮量.

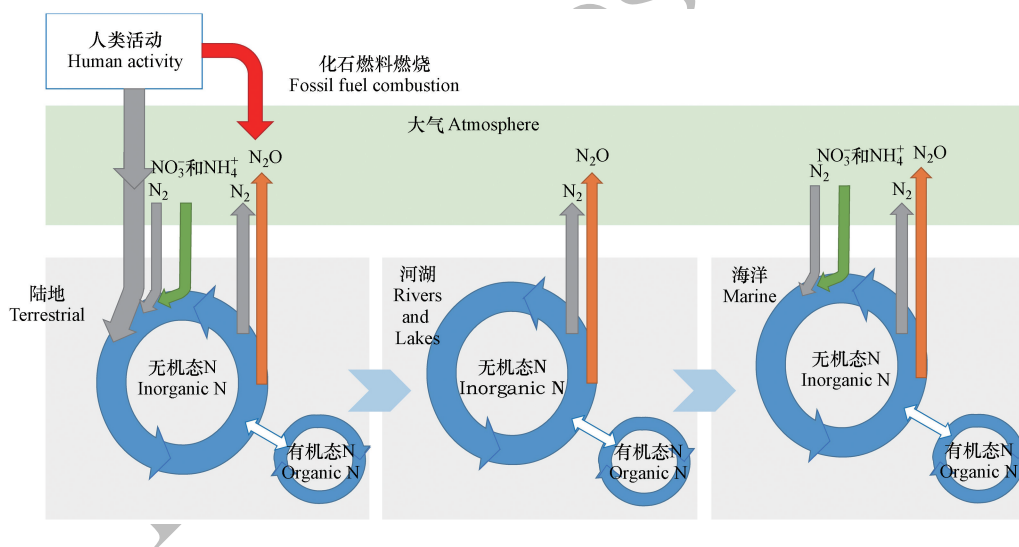


图1 氮循环过程

Fig.1 The nitrogen cycle

随着世界人口不断增加,非天然源的氮排放量仍在持续增加.据 Yu 等^[10]报道,我国目前因人类活动向水环境排放的氮素量高达每年1450万吨,该排放量是含氮物质排放量安全阈值的2.7倍.据 Berman 等^[11]报道,地表水中溶解性有机氮的含量通常介于 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 至 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,中值浓度为 $0.37 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (以N元素计),主要组分包括氨基酸和蛋白质类、胺类、尿素、核酸和腐殖质等.Westerhoff 等^[8,12]研究表明,含氮有机物通常是天然水体中总溶解性氮的主要形式,含量一般占总溶解性氮的60%—69%.空间因素和时间因素对含氮有机物的含量与分布有较大影响.Lee 等^[13]对美国13个州的28个水厂进行调查,发现进水的溶解性含氮有机物含量平均占总溶解性氮的10%左右.南美某森林区域的溪流和河水中溶解性有机氮占总溶解性氮的70%,而美国东北部某森林区域的河水中溶解性有机氮仅占总溶解性氮的2%^[11].溶解性含氮有机物占比的差异说明了不同水环境中的含氮有机物的种类有较大区别.根据孟亚媛^[14]对滇池中含氮有机物的研究,由于不同区域及不同季节的自然条件和生物群落种

类不同,溶解性有机氮的组成成分也相差很大。

天然含氮有机物充当生物氮与非生物氮之间转换的枢纽。氮元素约占细胞干重的 12%,是细胞中除碳、氢、氧外含量最高的元素^[15],在生命活动中扮演着重要角色,同时还是氮循环中氮素从生物组分回归到非生物组分的必经阶段。溶解性有机氮是浮游植物的重要营养来源^[16],赤道以北太平洋区域的浮游植物有 30%—50%的氮需求来源于含氮有机物^[17]。在微生物作用下,含氮有机物可发生相互转化,也可被转化为无机氮,无机氮可被吸收利用转化为含氮有机物,也可以进一步转化为氮气。水中溶解性有机氮还可发生一系列非生物降解等过程。在天然水环境中浮游动植物和微生物可通过代谢作用向环境释放出含氮有机物,大气沉降和特定的动植物的代谢排放也会使含氮有机物进入水体中^[11]。

2 天然含氮有机物的形成及迁移转化(The formation and transformation of NON)

天然含氮有机物在水环境中的迁移转化是一个包括物理、化学和生物作用的复杂的动态过程^[18]。天然含氮有机物在环境中主要的迁移转化过程可分为生物转化、光降解和吸附等。不同的迁移转化过程既相互独立又相互联系,存在一定的异同点^[19]。

2.1 形成

从含氮有机物的来源分析,天然水体中的含氮有机物可分为外源的和内源的两类。外源包括地表径流、土壤滤出液、沉积物释放和大气沉降等,内源包括浮游动植物、细菌和病毒的渗出液以及浮游动物的分泌物等^[11]。结合有机氮的种类分析,氨基酸类物质的来源包括浮游植物的胞外分泌、微生物的胞外酶作用、浮游动物捕食过程释放、代谢物排出、动植物腐败以及细胞的裂解^[20]。在微生物作用或动植物的代谢过程中,氨基酸的脱羧反应以及醛类或酮类的胺化反应均能产生有机胺^[21]。在淡水环境中,浮游植物能产生腐胺和苯乙胺等有机胺。许多水生动物也会分泌有机胺类神经递质^[5]。水环境中的腐殖质主要来源于土壤有机质以及陆生和水生植物^[22]。结合水域分析,河湖及水库中的含氮有机物大多来自地表径流,且以腐殖质为主要成分。湿地等浅层水域含有的含氮有机物主要来源于沉水植物和藻类的分泌物。

2.2 迁移转化

2.2.1 生物转化

生物转化主要是指在微生物的作用下,水中含氮有机物的结构和性质发生改变的过程。生物转化是水中含氮物质迁移转化过程的主要驱动力^[23]。水中不同种类天然含氮有机物表现出不同的生物降解性能,蛋白质和氨基酸类大多属于可生物降解的物质,而腐殖质类往往难以生物降解^[24]。通常来说,蛋白质的生物降解首先经过微生物的胞外水解酶催化水解,随后水解产物被摄入细胞内进行脱氨脱羧等反应生成脂肪酸等物质^[25]。含氮有机物的生物降解性能与其分子大小和亲疏水性相关。相比于非胶体形态的天然有机物,胶体形态的天然有机物展现出更强的生物可降解性。对于非胶体形态的天然有机物,亲水性化合物比疏水性化合物具有更高的生物可利用性^[26]。

2.2.2 光降解

光降解是水环境中含氮有机物的主要非生物转化过程。水中复杂有机物可通过光解过程转变为具有生物利用性的小分子有机物^[27]。Qiu 等发现太阳光解和生物转化是水源水中已经存在的 NDMA 在自来水厂中被去除的两个主要机制^[28]。光降解包括直接光解和间接光解两种形式。直接光解是指水中复杂有机物直接吸收光能并发生化学反应^[29],由于地表水吸收的太阳光主要处于 UVA 和可见光波段,波长较长,能量较低,只有少部分含氮有机物可在此波段的阳光照射下发生直接光解。Janssen 等^[30]观察到天然水体中显著的色氨酸直接光解过程,酪氨酸通常只在碱性较强的水体中才能发生显著的直接光解。间接光解是指其他物质吸收光能后产生活性氧等氧化性物质,进而与有机物发生反应^[29]。天然水体中常见发色团较多的有机物,这类有机物吸收光能后分解产生活性氧,如羟基自由基、单重态氧等,这些活性氧能够特异性或非特异性地氧化氨基酸^[20]、有机胺^[31]和腐殖质^[32]等含氮有机物。

2.2.3 吸附

水中含氮有机物的吸附是指通过分配、物理吸附、化学吸附等过程将液相中的有机氮转移到固相中的现象^[33]。天然水体的底泥及悬浮物中含有大量的胶体物质,这些胶体物质具有较大的比表面积并带

有一定的电荷,因此可通过物理化学过程将含氮有机物吸附在表面^[34].微生物表面也可作为吸附的位点.藻细胞颗粒小,比表面积巨大并带有羧基、氨基等多种官能团,因此水中含氮有机物也较易吸附在藻细胞上^[35].另外,部分溶解性含氮有机物会被吸附在水体中的细小矿质颗粒或有机胶体上,进而形成颗粒态含氮有机物,如蛋白质类有机物可与单宁酸或木质素等物质发生沉淀^[19].吸附作用对疏水性有机物的影响比对亲水性有机物大,腐殖质等疏水性有机物被吸附到吸附剂表面后会进一步渗透入内部,而低分子量有机胺等亲水性有机物不易吸附到沉积物或动物组织上^[5].

3 天然含氮有机物的环境分布(The distribution of NON)

3.1 水中天然有机物检测

水中天然含氮有机物种类繁多,结构复杂,目前已有许多表征方法,包括紫外-可见光吸收光谱、三维荧光光谱分析、分子量分布测试等.目前,已展开水中天然含氮有机物研究的水域主要是分布在华东、华中、西南等地区的湖泊水库.

水体中 DON 含量通常采用差减法测定,即用总溶解氮含量减去总溶解性无机氮含量得到^[36].沉积物中 DON 含量通常先用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液提取后再测定^[37].国内若干河湖水体及沉积物中的 DON 含量以及氨基酸含量^[33, 39-56]见表 1.表 1 数据显示,水体中 DON 浓度一般低于 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,而沉积物中 DON 浓度通常为几十至几百 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,即单位质量沉积物中的 DON 含量远高于单位质量水体中的 DON 含量.不同水域的 DON 分布不均匀,DON 含量相差可达一个数量级.从地域上分析,水域周边的土地利用情况是影响水中 DON 含量的重要因素^[41];同一水域中不同位点的 DON 含量也不同^[36].从时间上分析,水域 DON 含量随季节发生变化,涉及的因素包括降解速率、含氮物质输入量等^[40].

3.2 水中氨基酸和胺类物质

氨基酸的测定方法较为成熟,目前已有较多关于水体中氨基酸含量的研究调查^[37-38, 40, 42, 45].沉积物中的氨基酸浓度通常采用茚三酮比色法测定^[37-38, 42, 45],水体中的氨基酸浓度通常将样品经过预处理后采用液相色谱串联质谱测定^[40].Westerhoff 等^[8]报道称,河流湖泊中的氨基酸浓度一般介于 $50\text{--}1000 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,占总溶解性有机氮含量的 $15\%\text{--}35\%$,常见的氨基酸包括谷氨酸、甘氨酸、丝氨酸、天冬氨酸、鸟氨酸、组氨酸、赖氨酸和半胱氨酸.根据国内报道来看,姚昕等^[40]研究发现太湖水体中的氨基酸以赖氨酸、组氨酸、精氨酸、丝氨酸和酪氨酸为主,浓度介于 $14.5\text{--}59.8 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$,低于 Westerhoff 等报道的浓度^[8].沉积物中的氨基酸浓度显著高于水体.程海、沪沽湖和杞麓湖的沉积物氨基酸浓度均值为 $10.88 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,AA/DON 值为 32.06% ^[37];洱海表层沉积物中游离氨基酸(DFAA)均值浓度为 $5.96 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[45];东部湖区(围城湖、骆马湖、澄湖、昆承湖、石臼湖、高邮湖、洪泽湖、邵伯湖)沉积物中游离氨基酸浓度介于 $3.58\text{--}13.28 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[42];山口湖沉积物氨基酸浓度介于 $9.21\text{--}18.53 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (均值为 $12.19 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

根据已调查水域的氨基酸浓度显示,不仅各水域的氨基酸浓度有较大差异,一个水域中不同区域的氨基酸浓度也有较大差异.氨基酸浓度与水域所处区域的森林覆盖度和人类活动有较大关系,污染重的区域的氨基酸浓度相对于污染轻的区域较高,这些地区的氨基酸主要来自于外源排放.在污染较轻水域,氨基酸主要来源于浮游生物的生理活动、藻类分解、枯枝落叶分解等^[37-38, 43, 50].

除了氨基酸外,地表水中胺类物质也较常见.水体中胺类物质的测定方法类似于氨基酸,分成提取、分离和检测 3 个部分,常使用气相色谱串联质谱或液相色谱串联质谱分离测定^[5].Poste 等^[5]研究发现地表水中胺类物质的浓度一般低于 $10 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,最常被检测到的胺类物质是甲胺(MA)、二甲胺(DMA)、乙胺(EA)、二乙胺(DEA)和乙醇胺(MEAT).另有报道^[57]显示国内的河流湖泊中脂肪胺的浓度级别为 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 至 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,松花江流域、辽河流域、黄河流域、长江流域和珠江流域中最常被检出的脂肪胺是二甲胺,检测频率高达 100% ,检出浓度最大值为 $24.82 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

表 1 国内主要湖泊和河流中溶解性含氮有机物及氨基酸含量
Table 1 DON and amino acid contents in major lakes and rivers in China

水域 Waters	水中 DON 浓度 DON concentration in water/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	沉积物 DON 浓度 DON concentration in sediments/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	水中氨基酸浓度 Amino acid concentration in water/ ($\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	沉积物中氨 基酸浓度 Amino acid concentration in sediments/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	参考文献 Reference
长江口	0.07—0.45				[36]
黄浦江	0.13—0.21				[36]
程海		22.60			[37]
泸沽湖		24.52			[37]
杞麓湖		72.26			[37]
山口湖沉积物		124.41—560.17		9.21—18.53	[38]
黄浦江	0.40				[39]
太湖河口区			14.50		[40]
太湖湾心区			34.70		[40]
太湖湾口区			59.80		[40]
太湖湖心区			24.00		[40]
永安江	0.25—1.39				[41]
溇湖		182.00			[42]
太湖		143.91			[42]
阳澄湖		145.07			[42]
固城湖、骆马湖、澄湖、昆承湖、 石臼湖、高邮湖、洪泽湖、邵伯湖		9.98—38.95			[42]
洱海		46.25			[43]
滇池		76.63			[43]
鄱阳湖		25.91			[43]
武汉东湖		37.63			[43]
太湖		41.07			[43]
洱海上覆水	0.08—0.33				[44]
洱海表层沉积物		27.43		5.96	[45]
洱海沉积物		37.19			[46]
黄浦江	0.36				[47]
洪泽湖		290.937			[48]
巢湖东部	0.16—0.83				[49]
巢湖中部	0.16—0.92				[49]
巢湖西部	0.20—1.61				[49]
洞庭湖		41.25			[50]
大通湖		163.23			[50]
岳阳南湖		273.30			[50]
湖南东湖		211.22			[50]
鄱阳湖		70.72			[50]
军山湖		172.04			[50]
北京奥森公园	0.01—0.83				[51]
珠江		616—955			[52]
雅鲁藏布江	0.11—1.19				[53]
洱海	0.29—0.36	12.71—28.64			[54]
泸沽湖	0.095	31.86—34.78			[54]
程海	0.53—0.58	31.70—44.05			[54]
崇明岛河网	0.60—1.47				[55]
黑河金盘水库		103.33—167.53			[56]

3.3 DON 分子量分布

分子量分布测试通常使用超滤膜法进行,首先将原水经 0.45 μm 滤膜过滤,再将滤后水依次通过不同切割分子量的超滤膜,并对膜后水进行水质测定^[39].从含氮有机物的分子量分析,地表水水体中含氮有机物的分子量较多出现在<1 kDa 的区间,主要来源于低分子量尿素、氨基酸、类蛋白、小分子糖类、硝基类、含氮杂环类等物质.据朱文倩等^[39]报道,黄浦江原水中分子量<1 kDa 的 DON 占总量比例约 45%,长江原水中分子量<1 kDa 的 DON 占总量比例约 60%.据荣蓉等^[47]报道,黄浦江原水中 DON 分子量<1 kDa 的部分占比约 35%.分子量>1 kDa 的天然含氮有机物主要成分为蛋白质、多肽、DNA 和 RNA、吸附了氨基酸的天然有机物等^[8].各水域沉积物中 DON 分子量主要分布在<1 kDa 和>30 kDa.东部平原湖区沉积物中分子量<1 kDa 的 DON 平均占总 DON 含量的 37.77%,分子量>30 kDa 的 DON 平均占总 DON 含量的 41.83%^[42].位于云贵高原的程海、泸沽湖和杞麓湖沉积物中分子量<1 kDa 的 DON 平均占总 DON 含量的 38.62%,分子量>30 kDa 的 DON 平均占总 DON 含量的 36.86%^[37].山口湖沉积物中分子量<1 kDa 的 DON 平均占总 DON 含量的 46.83%,分子量>30 kDa 的 DON 平均占总 DON 含量的 33.17%^[38].东部平原湖区沉积物、云贵高原湖区沉积物和山口湖沉积物的 SUV_{254} 分布均以分子量<1 kDa 的有机物为主,说明小分子有机物的芳构化程度较高,成分以氨基酸、低分子蛋白类、尿素等为主^[37-38,42].分子量>30 kDa 的有机物以腐殖质为主^[37].也有少部分水域沉积物的分子量分布不符合以上区间范围,程杰等^[46]研究发现洱海沉积物 DON 分子量>1 kDa 的 DON 占比 79.1%—93.0%,大分子 DON 的组分主要成分为类富里酸物质.

3.4 三维荧光光谱分析

三维荧光光谱分析常用于水中含氮有机物的测定.使用荧光光谱区域体积分法将三维荧光光谱图分成五个激发波长-发射波长区域进行分析,可测定水中类腐殖质、类蛋白质和微生物代谢产物的相对含量^[43-44].根据三维荧光光谱分析可知,长江口原水与黄浦江原水中 DON 均以类蛋白质为主,这与生活污水与工农业生产污染有较大关系^[36,47].永安江、洱海上覆水中的 DON 则以类腐殖质为主,含量占比超过 60%^[41,44].

从含氮有机物来源分析,同一水域不同区域的有机质来源可能存在较大差别.许多指标都可以用于判断有机质来源,包括由三维荧光光谱特征分析得到的荧光指数 FI(陆源和生物来源的两个端值 FI 为 1.4 和 1.9)和自生源系数 BIX(BIX 大于 1 说明 DON 主要为内源代谢,BIX 介于 0.6—0.7 时说明 DON 主要由陆源输入^[44])、DOC/DON(数值小则说明有机质多是内源性的,数值大则说明有机质多是外源性的^[13])和 C/N 比(C/N>10 说明有机质以外源输入为主,C/N<10 则以内源输入为主^[44]).洱海上覆水 DON 的 FI 和 BIX 值分别位于 1.58—1.66 和 0.84—1.19 区间,说明 DON 同时受内源和外源影响.我国东部湖区沉积物 C/N 比介于 2.31—89.02,大部分湖泊沉积物的有机质主要来源于外源.山口湖上游沉积物 DOC/DON 很小,而下游处该值较大,说明下游中的 DON 既存在外源输入,又有内源释放.黄浦江原水 DOC/DON 平均值为 11,处于中等水平,说明内源性和外源性有机物同时存在^[39].

4 含氮有机物的水质和环境影响 (Water quality and environmental impact of NON)

天然含氮有机物的形态和浓度对水体环境质量有显著影响.少部分天然含氮有机物本身含有一定毒性.例如,水中许多胺类物质可能会使鱼类、浮游植物和细菌产生轻度中毒或中度中毒的症状.乙胺对斑马鱼胚胎的 96h-LC₅₀ 值为 60.3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,对斑马鱼成鱼的 96h-LC₅₀ 值在 167—338 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间.乙胺和 N-甲基二乙醇胺对费氏弧菌的 15min-LC₅₀ 值分别为 6 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 36 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[5].乙胺对水蚤的 24h-LC₅₀ 值在 83.6—165 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间.当水中 N-甲基二乙醇胺浓度大于 0.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,鲤鱼的孵化率有所下降^[59].由于水中胺类物质浓度一般不超过 10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,因此胺类的毒理学效应对水生环境影响较小.

但在饮用水消毒过程中,水中含氮有机物可作为前体物生成具有高致癌性、致畸性和致突变性的含氮消毒副产物^[7].游离氨基酸是卤乙腈、卤代酰胺、卤代硝基甲烷和卤化氰的重要前体物^[61].Young 等^[59]通过对天然水进行氯化处理发现水中含氮有机物含量越高,氯化消毒产生的卤代醛也越多.在氯化过程中,带有芳香结构的氨基酸是三卤甲烷的重要前体物,带环状结构的氨基酸与 Cl_2 有很强的反应性并易生成卤乙酸^[60].赖氨酸和甘氨酸在臭氧化-氯化过程中的硝基三氯甲烷产率分别为 1.1% 和

8.7%^[56],甘氨酸还是许多其他卤代硝基甲烷的重要前体物.天门冬氨酸和天门冬酰胺常存在于藻类释放的蛋白质中,这两种物质对卤乙酸的生成有很大贡献^[60].通常来讲,伯胺是卤乙腈、卤代酰胺等物质的重要前体物^[5],仲胺或叔胺通常经过亚硝化作用形成亚硝胺,如动物排泄物中常见的二甲胺是 N-二甲基亚硝胺(NDMA)的重要前体物^[61].研究发现铜绿微囊藻的胞内分泌物和胞外分泌物对氯仿、氯乙酸和 N-二甲基亚硝胺的生成潜能分别是 21.46、68.29、0.0096 $\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\text{C}$ 以及 32.44、54.58、0.0189 $\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\text{C}$,这说明藻类分泌物是消毒副产物的重要来源^[62-63].Bei 等^[64]研究表明,氨基酸类的微生物代谢会增加水中 NDMA 等亚硝胺的前体物浓度,这一新机制能解释我国水源水中约 38% 的 NDMA 生成潜能.

水中天然含氮有机物的含量能表征水体富营养化程度.目前已有许多关于无机氮、磷与水体富营养化之间关系的研究^[65],然而含氮有机物与水体富营养化之间的联系往往被忽略.Seitzinger 等^[66]通过调查美国特拉华河以及哈德逊河中含氮有机物的停留时间,认为含氮有机物也是造成水体富营养化的重要原因之一.在该研究中,作者将河中天然生长的微生物添加到无菌的河水中,微生物以河水中的天然有机物作为唯一的碳、氮源.结果发现在实验开始的 10 d 到 15 d 内,河水中的含氮有机物浓度下降了 40%—72%,而微生物总数和无机氮含量迅速上升,说明在微生物作用下含氮有机物可转化为无机氮,从而增加了水体富营养化的风险.此外,Heisler 等^[16]研究发现很多有害藻类能直接利用有机氮作为氮源,这表明水体中大量的含氮有机物会促进藻类大量生长从而使水体环境发生恶化.在藻类爆发期间,藻类向水体中大量分泌含氮有机物^[56],这进一步加重了水体的富营养化.据 Poste 等^[5]报道,在缺乏 NH_4^+ 的水环境中,浮游植物可吸收甲胺作为氮源,细菌和少部分浮游植物也可以吸收甲乙胺迅速生长.

5 结论(Conclusion)

(1)天然含氮有机物在氮循环过程中充当着联系生物氮和非生物氮的角色,生物和非生物转化均推动着天然含氮有机物的迁移转化.水中天然含氮有机物的来源包括外源和内源,在其迁移转化过程中,生物转化是主要的驱动力,光降解、吸附作用等非生物转化也是含氮有机物转化的重要形式.

(2)在水环境中,天然含氮有机物在水体及底泥中的含量和形式均有差异.不同水域水体的 DON 浓度通常在 1.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下,不同水域沉积物的 DON 浓度通常为几十至几百 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.分子质量分级结果表明,国内水域水体 DON 以分子量 <1 kDa 为主,主要成分是尿素、氨基酸等物质.沉积物 DON 以分子量 <1 kDa 和 >30 kDa 为主,<1 kDa 的部分以芳构化程度较高的氨基酸等小分子有机物构成,>30 kDa 的部分主要以腐殖质类为主.洱海、山口湖、黄浦江等大部分水域 DON 的主要来源既有外源又有内源,东部平原湖区的 DON 则主要以外源输入为主.

(3)天然含氮有机物的形态和浓度对水体环境质量有显著影响.胺类等物质本身具有一定毒性,胺类、氨基酸还是消毒副产物的重要前体物.其中,伯胺是卤乙腈、卤代酰胺等物质的前体物,仲胺和叔胺是亚硝胺的前体物,游离氨基酸是卤乙腈、卤代酰胺、卤代硝基甲烷和卤化氰的前体物.由于许多有机氮也具有一定的生物可利用性,因此水中含氮有机物有机会加重水体富营养化.

参考文献(References)

- [1] 李晓东,蔡国庆.水中有机成分及其对饮用水水质的影响[J].给水排水,1999(5):3-5.
LI X D, CAI G Q. Organic component in water and affect to the quality of drinking water[J]. Water & Wastewater Engineering, 1999(5): 3-5(in Chinese).
- [2] 何伟,白泽琳,李一龙,等.溶解性有机质特性分析与来源解析的研究进展[J].环境科学学报,2016,36(2):359-372.
HE W, BAI Z L, LI Y L, et al. Advances in the characteristics analysis and source identification of the dissolved organic matter[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, 36(2):359-372(in Chinese).
- [3] 丁绍兰,郑长乐,王家宏.吸附法去除水中天然有机物的研究进展[J].水处理技术,2011,37(2):1-4.
DING S L, ZHENG C L, WANG J H. Progress in study of adsorption of natural organic matter from aqueous solutions [J]. Technology of Water Treatment, 2011, 37(2):1-4(in Chinese).
- [4] POSTE A E, GRUNG M, WRIGHT R F. Amines and amine-related compounds in surface waters: A review of sources, concentrations and aquatic toxicity[J]. Science of the Total Environment, 2014, 481:274-279.
- [5] SHAH A D, MITCH W A. Halonitroalkanes, halonitriles, haloamides, and N-Nitrosamines: A critical review of nitrogenous disinfection byproduct formation pathways[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(1):119-131.

- [6] LEE W, WESTERHOFF P, CROUÉ J P. Dissolved organic nitrogen as a precursor for chloroform, dichloroacetonitrile, *n*-nitrosodimethylamine, and trichloronitromethane[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(15):5485-5490.
- [7] WESTERHOFF P, MASH H. Dissolved organic nitrogen in drinking water supplies: A review[J]. *Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua*, 2002, 51(8):415-448.
- [8] 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.
- [9] GRUBER N, JAMES N G. An Earth-system perspective of the global nitrogen cycle[J]. *Nature*, 2008, 451: 293-296.
- [10] YU C Q, HUANG X, CHEN H, et al. Managing nitrogen to restore water quality in China [J]. *Nature*, 2019, 567:516-520.
- [11] BERMAN T, BRONK D A. Dissolved organic nitrogen: A dynamic participant in aquatic ecosystems[J]. *Aquatic Microbial Ecology*, 2003, 31(3): 279-305.
- [12] 李伟, 徐斌, 夏圣骥, 等. 饮用水中溶解性有机氮类化合物的控制研究进展[J]. *中国给水排水*, 2009, 25(8):22-26.
LI W, XU B, XIA S J, et al. Review on characteristics and control of dissolved organic nitrogen in drinking water[J]. *China Water & Wastewater*, 2009, 25(8):22-26(in Chinese).
- [13] LEE W, WESTERHOFF P, ESPARZA-SOTO M. Occurrence and removal of dissolved organic nitrogen in US water treatment plants [J]. *American Water Works Association*, 2006, 98(10):102-110.
- [14] 孟亚媛. 滇池内源氮负荷特征及不同来源溶解性有机氮(DON)生物有效性[D]. 昆明:云南民族大学, 2015.
MENG Y Y. The characteristics of internal nitrogen loading in Dianchi Lake sediment and bioavailability of dissolved organic nitrogen (DON) from different sources of Dianchi Lake[D]. Kunming: Yunnan Minzu University, 2015(in Chinese).
- [15] PEPPER I L, GERBA C P, GENTRY T J. *Microbiology*[M]. 3th edition. San Diego; Elsevier, 2015: 344-345.
- [16] HEISLER J, GLIBERT P M, BURKHOLDER J M, et al. Eutrophication and harmful algal blooms: A scientific consensus[J]. *Harmful Algae*, 2008, 8(1):3-13.
- [17] BERMAN T, CHAVA S. Algal growth on organic compounds as nitrogen sources[J]. *Journal of Plankton Research*, 1999, 21(8): 1423-1437.
- [18] 吴雅丽, 许海, 杨桂军, 等. 太湖水体氮素污染状况研究进展[J]. *湖泊科学*, 2014, 26(1):19-28.
WU Y L, XU H, YANG G J, et al. Progress in nitrogen pollution research in Lake Taihu[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2014, 26(1):19-28(in Chinese).
- [19] DOANE T A. The abiotic nitrogen cycle[J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2017, 1(7): 411-421.
- [20] LUNDEEN R A, JANSSEN E M L, CHU C, et al. Environmental photochemistry of amino acids, peptides and proteins[J]. *Chimia International Journal for Chemistry*, 2014, 68(11):812-817.
- [21] SANTOS M H S. Biogenic amines: Their importance in foods[J]. *International Journal of Food Microbiology*, 1996, 29(2/3):213-231.
- [22] THURMAN E M, WERSHAW R L, MALCOLM R L, et al. Molecular size of aquatic humic substances[J]. *Organic Geochemistry*, 1982, 4(1):27-35.
- [23] STEIN L Y, KLOTZ M G. The nitrogen cycle[J]. *Current Biology*, 2016, 26(3): 94-98.
- [24] HUANG G, MENG F, ZHENG X, et al. Biodegradation behavior of natural organic matter (NOM) in a biological aerated filter (BAF) as a pretreatment for ultrafiltration (UF) of river water[J]. *Applied Microbiology & Biotechnology*, 2011, 90(5):1795-1803.
- [25] 戴树桂. 环境化学[M]. 第二版. 北京:高等教育出版社, 2006, 320-335.
DAI S G. *Environmental Chemistry*[M]. 2th edition. Beijing: Higher Education Press, 2006, 320-335(in Chinese).
- [26] BOKSOON K, SANGYOUP L, JAEWEON C, et al. Biodegradability, DBP formation, and membrane fouling potential of natural organic matter: Characterization and controllability[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(3):732-739.
- [27] SCULLY N M, TRANVIK L J, COOPER W J. Photochemical effects on the interaction of enzymes and dissolved organic matter in natural waters[J]. *Limnology and Oceanography*, 2003, 48(5):1818-1824.
- [28] QIU Y, BEI E, LI S X, et al. Contributions of volatilization, photolysis, and biodegradation to N-nitrosodimethylamine removal in conventional drinking water treatment plants[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 697: 133933.
- [29] ZEPP R G, CLINE D M. Rates of direct photolysis in aquatic environment[J]. *Environmental Science & Technology*, 1977, 11(4): 359-366.
- [30] JANSSEN M L, ERICKSON P R, MCNEILL K. Dual Roles of dissolved organic matter as sensitizer and quencher in the photooxidation of tryptophan[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(9):4916-4924.
- [31] CHEN Y, HU C, HU X, et al. Indirect photodegradation of amine drugs in aqueous solution under simulated sunlight[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(8):2760.
- [32] 薛志欣, 杨桂朋, 夏延致. 水环境腐殖质的光化学研究进展[J]. *海洋科学*, 2008, 32(11):74-79.
XUE Z X, YANG G P, XIA Y Z. The photochemical reaction of humic substance in water[J]. *Marine Sciences*, 2008, 32(11):74-79(in Chinese).
- [33] 陈华林. 沉积物对有机污染物的不可逆吸附行为[D]. 杭州:浙江大学, 2003.
CHEN H L. Irreversible sorption behaviors of organic pollutants in sediments[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2003(in Chinese).

- [34] 赵堃, 柴立元, 王云燕, 等. 水环境中铬的存在形态及迁移转化规律[J]. 工业安全与环保, 2006(8):1-3.
ZHAO K, CAI L Y, WANG Y Y, et al. The existing form, migration and transformation laws of Cr in water environment[J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2006, (8):1-3(in Chinese).
- [35] 侯锦超, 赵振华, 夏立玲. 浮游藻类在水体 PAHs 富集与降解中的研究[J]. 环境科技, 2016, 29(2):64-68.
HOU J C, ZHAO Z H, XIE L L. Effect and significance of planktonic algae in PAHs enrichment and degradation in aquatic environment[J]. Environmental Science and Technology, 2016, 29(2):64-68(in Chinese).
- [36] 卢宁, 刘茵. 长江口原水中溶解性有机氮类化合物分析[J]. 人民长江, 2013, 44(21):104-107.
LU N, LIU Y. Analysis on dissolved organic nitrogen (DON) in the raw water of Yangtze River Estuary[J]. Yangtze River, 2013, 44(21):104-107(in Chinese).
- [37] 陈红, 张靖天, 华飞, 等. 云贵高原湖区典型湖泊沉积物溶解性有机氮分布特征研究[J]. 环境污染与防治, 2017, 39(3):268-273.
CHEN H, ZHANG J T, HUA F, et al. Study on distribution characteristics of dissolved organic nitrogen in typical lake sediments of Yunnan-Guizhou Plateau[J]. Environmental Pollution & Control, 2017, 39(3):268-273(in Chinese).
- [38] 华飞, 赵广超, 张靖天, 等. 山口湖沉积物中溶解性有机氮的分布特征[J]. 环境工程技术学报, 2015, 5(2):129-135.
HUA F, ZHAO G C, ZHANG J T, et al. A study on distribution characteristics of dissolved organic nitrogen (DON) in the sediments of Lake Shankou[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2015, 5(2):129-135(in Chinese).
- [39] 朱文倩, 徐斌, 林琳, 等. 微污染源中溶解性有机氮组成规律及其水处理特性[J]. 中国环境科学, 2014, 34(1):130-135.
ZHU W Q, XU B, LIN L, et al. Studies on dissolved organic nitrogen compositions and water-treatment behavior in micro-polluted water[J]. China Environmental Science, 2014, 34(1):130-135(in Chinese).
- [40] 姚昕, 朱广伟, 秦伯强. 太湖北部水体溶解性氨基酸分布特征及其环境意义[J]. 中国环境科学, 2010, 30(10):1402-1407.
YAO X, ZHU G W, QIN B Q. Distribution of dissolved amino acids and its environmental significance in water of Taihu Lake, China[J]. China Environmental Science, 2010, 30(10):1402-1407(in Chinese).
- [41] 李艳平, 王圣瑞, 赵海超, 等. 洱海水-陆界面溶解性有机氮组成结构及生物有效性-以永安江为例[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(4):1189-1197.
LI Y P, WANG S R, ZHAO H C, et al. The composition, structure and bioavailability of dissolved organic nitrogen (DON) in the water-land interface from Erhai Lake: A case study in Yongan River[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(4):1189-1197(in Chinese).
- [42] 翟天恩, 张靖天, 华飞, 等. 东部平原湖区沉积物中溶解性有机氮分布特征[J]. 环境工程学报, 2016, 10(9):5001-5008.
ZHAI T E, ZHANG J T, HUA F, et al. Distribution characteristics of dissolved organic nitrogen (DON) in the lake sediments of Eastern Plain Region, China[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(9):5001-5008(in Chinese).
- [43] 钱伟斌, 张莉, 王圣瑞, 等. 湖泊沉积物溶解性有机氮组分特征及其与水体营养水平的关系[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(11):3608-3614.
QIAN W B, ZHANG L, WANG S R, et al. Compositional characteristics of sediment dissolved organic nitrogen in typical lakes and its relationship on water trophic status[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2016, 36(11):3608-3614(in Chinese).
- [44] 李文章, 张莉, 王圣瑞, 等. 洱海上覆水溶解性有机氮特征及其与湖泊水质关系[J]. 中国环境科学, 2016, 36(6):1867-1876.
LI W Z, ZHANG L, WANG S R, et al. Characteristics of dissolved organic nitrogen (DON) and relationship with water quantity in the overlying water of Erhai lake[J]. China Environmental Science, 2016, 36(6):1867-1876(in Chinese).
- [45] 高悦文, 王圣瑞, 张伟华, 等. 洱海沉积物中溶解性有机氮季节性变化[J]. 环境科学研究, 2012, 25(6):659-665.
GAO Y W, WANG S R, ZHANG W H, et al. Seasonal variations of dissolved organic nitrogen in sediments of Lake Erhai[J]. Research of Environmental Sciences, 2012, 25(6):659-665(in Chinese).
- [46] 程杰, 张莉, 王圣瑞, 等. 洱海沉积物不同分子量溶解性有机氮空间分布及光谱特征[J]. 环境化学, 2014, 33(11):1848-1856.
CHENG J, ZHANG L, WANG S R, et al. Spatial distribution and spectral characteristics of dissolved organic nitrogen with different molecular weight in Erhai sediment[J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(11):1848-1856(in Chinese).
- [47] 荣蓉, 徐斌, 林琳, 等. 微污染黄浦江水溶解性有机氮的分子组成特性分析[J]. 中国给水排水, 2013, 29(1):1-5.
RONG R, XU B, LIN L, et al. Characterization of dissolved organic nitrogen in micro-polluted Huangpu River water[J]. China Water & Wastewater, 2013, 29(1):1-5(in Chinese).
- [48] 孙静, 水怀瑞, 田剑锋, 等. 洪泽湖水体溶解性有机氮分布特征研究[J]. 广州化工, 2019, 47(13):158-160.
SUN J, SHUI H R, TIAN J F, et al. Study on distribution characteristics of dissolved organic nitrogen in Hongze Lake[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2019, 47(13):158-160(in Chinese).
- [49] 叶琳琳, 吴晓东, 刘波, 等. 巢湖溶解性有机物时空分布规律及其影响因素[J]. 环境科学, 2015, 36(9):3186-3193.
YE L L, WU X D, LIU B, et al. Temporal and spatial distribution characteristics of dissolved organic matter and influencing factors in Lake Chaohu[J]. Environmental Science, 2015(9):3186-3193(in Chinese).
- [50] 林素梅, 王圣瑞, 金相灿, 等. 湖泊表层沉积物可溶性有机氮含量及分布特性[J]. 湖泊科学, 2009, 21(5):623-630.
LIN S M, WANG S R, JIN X C, et al. Contents and distribution characteristics of soluble organic nitrogen in surface sediments of lakes

- [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2009, 21(5):623-630 (in Chinese).
- [51] HUO S L, YU H L, XI B D, et al. Characteristics of dissolved organic nitrogen (DON) in the surface water of Beijing Olympic Forest Park [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2014, 71(9), 4021-4028.
- [52] 关凤杰. 珠江口水体和沉积物中氮的赋存形态及其时空分布格局[D]. 广州: 广东工业大学, 2017.
GUAN F J. Forms and distribution of nitrogen in the water and sediments of the Pearl River Estuary, China[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2017 (in Chinese).
- [53] 孙文青, 陆光华, 薛晨旺. 雅鲁藏布江中下游含氮化合物的分布特征及来源解析[J]. *农业工程学报*, 2020, 36(14):63-68.
SUN W Q, LU G H, XUE C W. Distribution characteristics and source analysis of nitrogenous compounds in the Middle and Lower Reaches of the Yarlung Zangbo River of China[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2020, 36(14):63-68 (in Chinese).
- [54] 许可宸. 高原湖泊溶解性有机氮特性及环境学意义[D]. 北京: 北京化工大学, 2018.
XU K C. Characteristics and environmental significance of dissolved organic nitrogen in plateau lakes[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2018 (in Chinese).
- [55] 叶琳琳, 吴晓东, 赵冬悦, 等. 崇明岛河网浮游植物和无机、有机氮的时空分布特征[J]. *湖泊科学*, 2016, 28(3):528-536.
YE L L, WU X D, ZHAO D Y, et al. Temporal and spatial distributions of phytoplankton and inorganic and organic nitrogen in Chongming Island[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2016, 28(3):528-536 (in Chinese).
- [56] 王晓江, 黄廷林, 李楠, 等. 峡谷分层型水源水库表层沉积物溶解性有机物光谱特征[J]. *湖泊科学*, 2018, 30(6):1625-1635.
WANG X J, HUANG Y L, LI N, et al. Spectral characteristics of dissolved organic matter in the surface sediments from a canyon-shaped, stratified, water-source reservoir[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2018, 30(6):1625-1635 (in Chinese).
- [57] ZHANG H, REN S, YU J, et al. Occurrence of selected aliphatic amines in source water of major cities in China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, 24(11):1885-1890.
- [58] BROOKS S, WRIGHT R. The toxicity of selected primary amines and secondary products aquatic organisms: A review [R]. Oslo: Norwegian Institute for Water Research (NIVA), 2008.
- [59] YOUNG M S, UDEN P C. Byproducts of the aqueous chlorination of purines and pyrimidines [J]. *Environmental Science & Technology*, 1994, 28(9):1755-1758.
- [60] HONG H C, WONG M H, LIANG Y. Amino acids as precursors of trihalomethane and haloacetic acid formation during chlorination [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, 56(4):638-645.
- [61] BOND T, TEMPLETON M R, GRAHAM N. Precursors of nitrogenous disinfection by-products in drinking water--a critical review and analysis [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 235:1-16.
- [62] FANG J, YANG X, MA J, et al. Characterization of algal organic matter and formation of DBPs from chlor(am)ination [J]. *Water Research*, 2010, 44(20):5897-5906.
- [63] LI L, GAO N, DENG Y, et al. Characterization of intracellular & extracellular algae organic matters (AOM) of Microcystis aeruginosa and formation of AOM-associated disinfection byproducts and odor & taste compounds [J]. *Water Research*, 2012, 46(4):1233-1240.
- [64] BEI E, LI X, WU F H, et al. Formation of N-nitrosodimethylamine precursors through the microbiological metabolism of nitrogenous substrates in water [J]. *Water Research*, 2020, 183:116055.
- [65] 沈宏, 曹志洪, 胡正义. 土壤活性有机碳的表征及其生态效应 [J]. *生态学杂志*, 1999(3):33-39.
SHEN H, CAO Z H, HU Z Y. Characterization and ecological effect of active soil organic carbon [J]. *Chinese Journal of Ecology*, 1999(3):33-39 (in Chinese).
- [66] SEITZINGER S P, SANDERS R W. Contribution of dissolved organic nitrogen from rivers to estuarine eutrophication [J]. *Marine Ecology Progress Series*, 1997, 159:1-12.