

土壤学报
Acta Pedologica Sinica
ISSN 0564-3929, CN 32-1119/P

《土壤学报》网络首发论文

题目: 不同区域旱地土壤氨挥发过程同位素 $\delta^{15}\text{N}$ 变化规律
作者: 李淼, 遆超普, 彭凌云, 陶莉敏, 白潇, 李承霖, 孟磊, 颜晓元
收稿日期: 2021-10-19
网络首发日期: 2022-03-15
引用格式: 李淼, 遆超普, 彭凌云, 陶莉敏, 白潇, 李承霖, 孟磊, 颜晓元. 不同区域旱地土壤氨挥发过程同位素 $\delta^{15}\text{N}$ 变化规律[J/OL]. 土壤学报.
<https://kns.cnki.net/kcms/detail/32.1119.P.20220313.1957.002.html>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

DOI: 10.11766/trxb202110190563

李淼, 遆超普, 彭凌云, 陶莉敏, 白潇, 李承霖, 孟磊, 颜晓元. 不同区域旱地土壤氨挥发过程同位素 $\delta^{15}\text{N}$ 变化规律[J]. 土壤学报, 2022,

LI Miao, TI Chaopu, PENG Lingyun, TAO Limin, BAI Xiao, LI Chenglin, MENG Lei, YAN Xiaoyuan. Changes of $\delta^{15}\text{N}$ Values during Ammonia Volatilization from Different Upland Soils in China[J]. Acta Pedologica Sinica, 2022,

不同区域旱地土壤氨挥发过程同位素 $\delta^{15}\text{N}$ 变化规律*

李淼^{1,2}, 遆超普^{2†}, 彭凌云², 陶莉敏², 白潇², 李承霖², 孟磊^{1†},
颜晓元²

(1. 海南大学热带作物学院, 海口 570228; 2. 中国科学院南京土壤研究所, 土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 江苏常熟农田生态系统国家野外科学观测站, 南京 210008)

摘要: 大气氨 (NH_3) 是 $\text{PM}_{2.5}$ 形成的重要前体物, 明确和量化农田等排放源对大气 NH_3 的贡献, 是大气污染治理的基础。农田 NH_3 挥发是大气 NH_3 的重要来源之一, 氮同位素自然丰度 ($\delta^{15}\text{N}$) 特征可以用来定量溯源大气 NH_3 的来源, 但目前对于农田土壤 NH_3 挥发全过程 $\delta^{15}\text{N}$ 值动态变化规律的研究比较缺乏, 且农田土壤 NH_3 挥发受土壤性质等不同因素的影响, 会直接或间接影响 NH_3 挥发的 $\delta^{15}\text{N}$ 值, 进而影响溯源结果。旱地土壤 NH_3 挥发在我国农田 NH_3 挥发中占主导地位, 选取我国 4 个不同区域旱地土壤 (辽宁北票、河南新乡、河北唐山、西藏林芝), 添加尿素后在受控条件下采用海绵吸收法开展为期 15 d 的室内培养试验, 通过化学转化法测定不同区域土壤 NH_3 挥发全过程 $\delta^{15}\text{N}$ 值并观察其变化规律。结果表明, 辽宁北票、河南新乡、河北唐山、西藏林芝的土壤 NH_3 挥发过程 $\delta^{15}\text{N}$ 值变化范围分别为 $-26.14\text{‰} \sim -5.57\text{‰}$ 、 $-31.92\text{‰} \sim -26.31\text{‰}$ 、 $-24.41\text{‰} \sim -3.11\text{‰}$ 、 $-29.17\text{‰} \sim -2.20\text{‰}$, 均值分别为 $-21.74\text{‰} \pm 1.89\text{‰}$ 、 $-29.31\text{‰} \pm 1.72\text{‰}$ 、 $-19.82\text{‰} \pm 2.04\text{‰}$ 、 $-23.25\text{‰} \pm 2.16\text{‰}$ 。不同区域旱地土壤 NH_3 挥发过程 $\delta^{15}\text{N}$ 值的特征存在差异, 新乡土壤的 $\delta^{15}\text{N}$ - NH_3 值持续升高, 而北票、唐山和林芝土壤的 $\delta^{15}\text{N}$ - NH_3 值出现先降低后升高的趋势。综上所述, 土壤性质、 NH_3 挥发速率是影响 NH_3 挥发 $\delta^{15}\text{N}$ 值的主要因素, 其中土壤 pH、 NH_3 挥发速率和累积损失量与 $\delta^{15}\text{N}$ - NH_3 值显著负相关; 此外, 同位素分馏效应对 $\delta^{15}\text{N}$ - NH_3 值也有一定的影响。本研究结果可为大气 NH_3 的定量溯源提供更好的支撑。

关键词: 旱地土壤; NH_3 挥发; 氮同位素自然丰度; 影响因素; 源解析

中图分类号: X511 文献标志码: A

Changes of $\delta^{15}\text{N}$ Values During Ammonia Volatilization from Different Upland Soils in China

LI Miao^{1,2}, TI Chaopu^{2†}, PENG Lingyun², TAO Limin², BAI Xiao², LI Chenglin², MENG Lei^{1†}, YAN Xiaoyuan²

(1. College of Tropical Crops, Hainan University, Haikou 570228, China; 2. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute

* 国家自然科学基金项目 (42177313、41961124004) 资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 42177313, 41961124004)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: cpti@issas.ac.cn; menglei@hainanu.edu.cn

作者简介: 李淼 (1997—), 男, 甘肃金昌人, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤氮循环及其环境效应。E-mail: mli1002@163.com

收稿日期: 2021-10-19; 收到修改稿日期: 2022-01-08; 网络首发日期 (www.cnki.net):

Abstract: 【Objective】 Atmospheric ammonia (NH₃) is an important precursor for the formation of PM_{2.5}. Hence, identification and quantification of the sources of atmospheric NH₃ are important for NH₃ emission abatement and air pollution control. Farmland NH₃ volatilization is one of the important sources of atmospheric NH₃. The technology of natural abundance of nitrogen isotopes ($\delta^{15}\text{N}$) has been used to trace NH₃ sources in recent years. Despite these advances, studies on the dynamic change of $\delta^{15}\text{N}$ values from the whole process of NH₃ volatilization from farmland soils are lacking. Moreover, NH₃ volatilization from farmland soils is affected by different factors such as soil properties, pH, which can directly or indirectly influence the $\delta^{15}\text{N}$ values of volatilized NH₃ and may lead to uncertainties in sources traceability. Upland soil NH₃ volatilization dominates total farmland NH₃ volatilization in China. We selected four types of upland soil from different regions in China to study the $\delta^{15}\text{N}$ values of NH₃ volatilization from the whole volatilization process to clarify the changes of $\delta^{15}\text{N}$ -NH₃ values and their impacting factors. 【Method】 Urea was applied to four types of soils from Liaoning, Hebei, Henan and Tibet, and NH₃ volatilization was studied in a 15-day indoor culture experiment by the sponge absorption method under controllable conditions. The $\delta^{15}\text{N}$ value during the whole process of NH₃ volatilization was measured by the chemical transformation method. 【Result】 Results showed that the values of $\delta^{15}\text{N}$ during NH₃ volatilization from Beipiao soil from Liaoning Province ranged from -26.14‰ to -5.57‰, with an average of $-21.74\pm 1.89\%$. The variation range of $\delta^{15}\text{N}$ values of Xinxiang soil (from Henan province) was from -31.92‰ to -26.31‰, with an average value of $-29.31\pm 1.72\%$ while that of Tangshan soil (from Hebei province) and Linzhi soil (from Tibet) ranged from -24.41‰ to -3.11‰ with an average of $-19.82\pm 2.04\%$, and from -29.17‰ to -2.20‰ with an average of $-23.25\pm 2.16\%$, respectively. Overall, the $\delta^{15}\text{N}$ values of the NH₃ volatilization process in upland soils from different regions are different. During the whole process of soil NH₃ volatilization, the $\delta^{15}\text{N}$ -NH₃ values of Xinxiang continued to increase, and the $\delta^{15}\text{N}$ -NH₃ values of Beipiao, Tangshan and Linzhi first decreased and then increased. Soil properties and NH₃ volatilization rate are the main factors affecting the $\delta^{15}\text{N}$ value. 【Conclusion】 Our results showed that soil pH, NH₃ volatilization rate and cumulative NH₃ loss were significantly negatively correlated with the $\delta^{15}\text{N}$ -NH₃ values. In addition, isotope fractionation also impacts the $\delta^{15}\text{N}$ -NH₃ values. The results of this study can provide better support for the quantitative traceability of atmospheric NH₃.

Key words: Upland soil; Ammonia volatilization; Nitrogen natural isotopic abundance; Impact factors; Source identify

氨 (NH₃) 是大气中主要的碱性气体, 也是大气活性氮的重要组成部分^[1], 在大气化学和土壤氮循环中起着关键作用^[2]。研究表明, NH₃ 极易与大气中的酸性物质 (HNO₃、H₂SO₄ 等) 结合生成硫酸铵、硝酸铵等大气颗粒态铵盐气溶胶, 是大气 PM_{2.5} 形成的重要前体物^[3-4], 会降低空气质量并严重危害人类健康^[5]。农业源对大气 NH₃ 的贡献较大^[6], 以往的研究表明, 我国农业源 NH₃ 排放贡献率达到 80%~90%, 其中农田施氮导致的 NH₃ 挥发是重要的排放源之一, 占农业源排放的 40%^[7-8]。因此, 明确和量化农田系统对大气 NH₃ 的贡献是合理减排的基础。

随着同位素技术的发展, 氮稳定同位素技术被应用于解析不同 NH₃ 排放源对大气 NH₃ 的贡献, 其原理是不同源表现出特定的氮同位素自然丰度特征 ($\delta^{15}\text{N}$ -NH₃), 从而可以利用 $\delta^{15}\text{N}$ -NH₃ 值的差异解析各个来源的贡献^[9-10]。Pan 等^[11]和 Felix 等^[12]研究发现, 挥发性肥料和禽畜排泄物中排放的 NH₃ 具有较低的 $\delta^{15}\text{N}$ 值, 可以与化石燃料燃烧排放的 NH₃ 区分开。Elliott 等^[13]进一步总结表明, 农田 NH₃ 挥发的 $\delta^{15}\text{N}$ -NH₃ 值为 $-46\pm 5\%$, 远远低于化石燃料 (-6%)、人类生活废弃物 (-38.4%) 及海洋排放 (-8%) 等其他源。因此, 可以利用农田 NH₃ 挥发与其他排放源 $\delta^{15}\text{N}$ -NH₃ 值的差异进行大气 NH₃ 溯源。

但是当前由于实测数据的缺乏, 大多溯源研究无论在时间还是空间尺度上, 均使用固定的同位素值定量农田挥发对大气 NH₃ 的贡献。然而, 农田氮素循环过程极其复杂, NH₃ 挥发过程也是由物理化学、微生物等作用共同作用。此外, 农田土壤 NH₃ 挥发过程也会受到土壤性质、施氮水平和外

界温度等因素的影响^[14-15], 其直接或间接地导致 NH_3 挥发的 $\delta^{15}\text{N-NH}_3$ 值存在较大的变化。例如, 随着氮输入的增加, 土壤 NH_3 排放量呈指数级增加^[16]; Ti 等^[17]通过培养试验表明, 不同施肥水平下农田土壤 NH_3 挥发的 $\delta^{15}\text{N-NH}_3$ 值差异显著, 施肥水平越高其 $\delta^{15}\text{N-NH}_3$ 值越低。Cejudo 和 Schiff^[18]指出土壤 pH 越高, ^{14}N 更易于挥发出来而形成富集, 导致挥发的 $\delta^{15}\text{N}$ 值越低。同时, 温度与 $\delta^{15}\text{N-NH}_3$ 值负相关^[19-20]。此外, 由于 ^{14}N 比 ^{15}N 更易挥发出来的特点, 土壤 NH_3 挥发的过程存在同位素分馏效应, 使得 $\delta^{15}\text{N-NH}_3$ 值变化较大^[21]。研究显示, 草地生态系统中添加氮肥后, 土壤 NH_3 挥发过程的 $\delta^{15}\text{N}$ 值随时间推移最终呈现富集趋势^[22-23]。因此, 农田土壤 NH_3 挥发过程中 $\delta^{15}\text{N-NH}_3$ 值影响因素较多, 在时间或空间尺度上都会存在一定的变化, 需要进一步深入研究不同地区、不同土壤性质条件下, 其 $\delta^{15}\text{N-NH}_3$ 值的特征及影响因素。

我国农田 NH_3 挥发中旱地土壤所占比例较大^[24], 因此本研究选取旱地土壤为研究对象, 具体研究: 1) 我国不同区域旱地土壤 NH_3 挥发 $\delta^{15}\text{N}$ 值的特征; 2) 我国不同区域旱地土壤 NH_3 挥发过程 $\delta^{15}\text{N}$ 值的影响因素及其变化规律, 以期为进一步提高大气 NH_3 溯源解析的准确性和精度提供科学支撑。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

选取我国 4 个地区旱地土壤为研究对象 (图 1), 分别为东北地区辽宁北票褐土 (41°57' N, 120°36' E)、中部地区河南新乡潮土 (35°60' N, 113°56' E)、华北地区河北唐山潮褐土 (39°47' N, 118°0' E) 和高原地区西藏林芝棕壤 (29°34' N, 94°25' E), 种植作物为玉米、小麦、玉米和油菜。土壤样品采集主要集中于 2020 年 9 月上旬至 10 月中旬, 选取地形一致、施肥耕作措施和作物生长状况基本相同的典型样地, 采集 0~20 cm 耕层土壤, 带回实验室经自然风干后, 手工去除肉眼可见的杂质 (作物根系和石块等), 研磨并过 2 mm 筛后充分混匀, 储存至室温下备用。不同地区土壤的基本理化性质见表 1。

表 1 供试土壤理化性质

Table 1 Physical-chemical properties of tested soils

地区 Area	土壤类型 Soil type	pH	全氮 Total nitrogen /(g·kg ⁻¹)	铵态氮 NH ₄ ⁺ -N /(mg·kg ⁻¹)	硝态氮 NO ₃ ⁻ -N /(mg·kg ⁻¹)	阳离子交换量 CEC /(cmol·kg ⁻¹)	黏粒 Clay /%	粉粒 Silt /%	砂粒 Sand /%
北票 Beipiao	褐土 Cinnamon soil	6.63	0.75	5.63	4.21	14.53	19.80	16.70	63.50
新乡 Xinxiang	潮土 Fluvo-aquic soil	8.07	0.82	4.23	85.97	9.81	18.50	22.90	58.60
唐山 Tangshan	潮褐土 Meadow cinnamon soil	6.44	0.91	7.41	29.67	15.77	23.57	21.63	54.80
林芝 Linzhi	棕壤 Brown soil	5.83	0.95	0.74	57.04	6.57	8.66	17.94	73.40

注: 北票、新乡、唐山和林芝分别为辽宁、河南、河北和西藏。 Note: Beipiao, Liaoning Province; Xinxiang, Henan Province; Tangshan, Hebei Province; Linzhi, Tibet; CEC, cation exchange capacity.

1.2 试验设计

利用海绵吸收法, 在可控条件下进行 NH_3 挥发室内培养试验。选取上述 4 个不同区域旱地土壤, 分别称取 20 g 风干土加入 500 mL 塑料培养瓶中 (直径 8.5 cm), 并轻摇铺平, 为模拟野外情况, 除空白外, 设置肥料添加实验, 氮肥施用量 12.67 mg 尿素, 相当于施 $\text{N}180 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$, 用注射器均匀施入土壤中, 并用去离子水将土壤水分调节至 60% 质量含水量。每个处理重复 3 次, 本试验中施入的尿素 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 $-3.6\%\pm 0.1\%$ 。培养瓶的颈部放入直径 5.5 cm、厚 1 cm 的圆形海绵, 以捕获瓶中土壤挥发出来的 NH_3 。海绵内含 3 mL $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 吸收液, 保证培养过程中土壤挥发出来的 NH_3 被完全吸收。瓶盖打直径 1.4 cm 的小孔, 将直径 1.4 cm 的硬质橡胶管塞入孔中, 含 H_2SO_4 吸收液的小海绵用镊子塞入橡胶孔中, 防止外部空气进入培养瓶中影响试验, 且每天更换一次小海绵。

同时将培养瓶放置于恒温恒湿培养箱中, 设置温度为 $(25\pm 3)^\circ\text{C}$ 、湿度为 95%, 连续培养 15 天, 并分别于第 1、2、3、4、5、6 和 15 天对培养后的土壤和海绵进行采样。培养过程中进行非破坏式采样, 即一开始就将整个培养过程的取样次数考虑在内, 并设置相应重复。每次采样后, 将吸收 NH_3 的海绵浸入 50 mL $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{KCl}$ 溶液中 $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 浸提 2.5 h 之后用 Whatman 42 ($2.5 \mu\text{m}$) 滤纸过滤, 用 Skalar San++ 流动分析仪 (Breda, 荷兰) 测定滤液的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度。其中 NH_3 挥发累积量 ($F_n, \text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$)、 NH_3 挥发速率 ($F_r, \text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$) 分别用式 (1) 和式 (2) 计算:

$$F_n = \frac{C \times V \times 180 \times 10^{-3}}{29.146} \quad (1)$$

$$F_r = F_n - F_{n-1} \quad (2)$$

式中, C 为海绵浸提液中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), V 为浸提液中溶液体积 (mL), 29.146 为转换系数, 180 为施氮量, n 为培养天数。

1.3 土壤理化性质测定

将培养瓶中的土壤搅拌均匀, 称取 5 g 新鲜土加入 50 mL $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{KCl}$ 溶液中, 置于 25°C $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 摇床中震荡 1 h, 定量滤纸过滤后用 Skalar San++ 连续流动分析仪测定土壤的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度。土壤 pH 采用电位法测定, 按水:土=2.5:1 浸提土样后用 pH 计 (FE20, Mettler-Toledo, USA) 测定; 土壤质地和阳离子交换量分别使用激光衍射粒度分析法和 EDTA-乙酸铵盐交换法测定; 土壤 TN 使用半微量凯氏法测定。

1.4 NH_3 挥发过程 $\delta^{15}\text{N}$ 的测定

被海绵捕获的 NH_3 以及土壤溶液中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值采用化学转换法测定^[25]。首先通过 NaBrO 将样品中的 NH_4^+ 氧化为 NO_2^- , 然后在强酸条件下, 通过 NH_2OH 将 NO_2^- 转化为 N_2O 。 N_2O 气体中的两个氮原子分别来自 NH_2OH 和样品 NH_x 中, 其 $\delta^{15}\text{N}$ 换算曲线的理论斜率应为 0.5。生成的 N_2O 可通过同位素质谱仪 (Isoprime 100, Isoprime, UK) 进行分析, 利用转化生成气体的 $\delta^{15}\text{N}\text{-N}_2\text{O}$ 可以反推出底物 $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+$ 。样品中 NH_x 同位素自然丰度可通过以下公式计算:

$$\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_x(\%) = \frac{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{sample}} - (^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{standard}}}{(^{15}\text{N}/^{14}\text{N})_{\text{standard}}} \times 1000 \quad (3)$$

试验中选择 USGS-25 (-30.4%)、USGS-26 ($+53.7\%$) 和 IAEA-N-1 ($+0.4\%$) 作为同位素标准值进行质量控制。

1.5 数据处理与分析

试验所有数据用 Microsoft Excel 2016 软件整理, 图表所列数据用相应处理 3 次重复的平均值 (mean) 和标准差 (SD) 来表示。各处理间的统计学差异均采用单因素方差分析 (ANOVA) 和最小显著性差异法 (LSD) 进行检验, 采用非线性曲线拟合分析方法研究了土壤 pH、 NH_3 挥发速率和累积量及土壤 $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+$ 值与 $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_3$ 值之间的关系 ($P < 0.05$, $P < 0.01$)。所有数据运用 IBM SPSS Statistics 26 进行统计分析, 运用 Origin 2018 进行绘图。

2 结果

2.1 土壤理化性质及氮同位素自然丰度值的变化

不同区域旱地土壤 NH_3 挥发过程中土壤性质随时间动态变化的规律见图 1。整个试验过程中，土壤 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量均呈现先急剧上升、之后缓慢下降的趋势（图 1a）。新乡土壤 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量第 1 天迅速升高，达到峰值后急剧降低，峰值为 $(199.2\pm 2.1) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ；北票和唐山土壤均在第 2 天达到峰值，分别为 $(75.1\pm 3.2) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $(145.7\pm 0.6) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ；林芝土壤则持续上升至第 5 天才达到峰值，为 $(156.9\pm 2.4) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。试验的第 15 天，土壤 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量均下降到较低水平，北票、新乡、唐山和林芝土壤 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量分别为 $(4.6\pm 0.3) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $(0.49\pm 0.04) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $(5.1\pm 0.3) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $(47.1\pm 6.1) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。在试验的培养过程中，土壤 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量均值水平表现为：林芝>唐山>新乡>北票，且林芝和唐山土壤 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 水平显著高于北票和新乡 ($P<0.05$)。

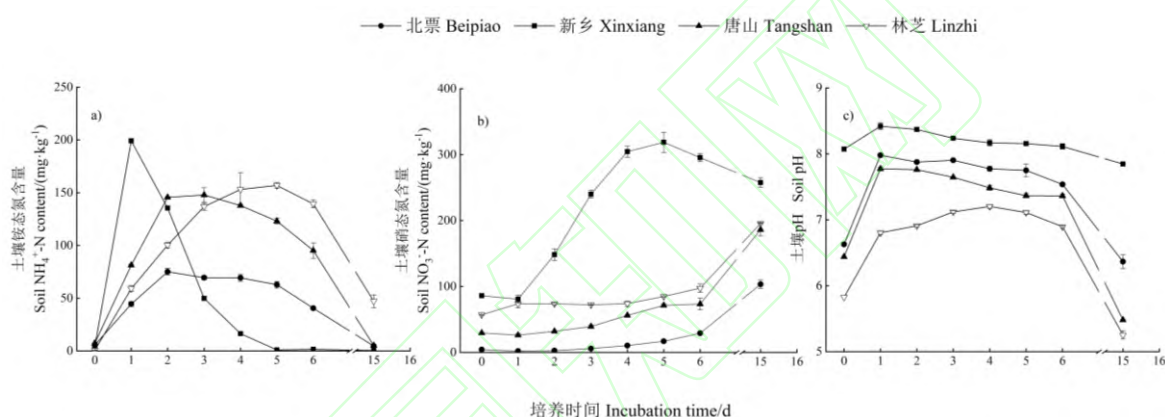


图 1 施用尿素后土壤 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量 (a)、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 含量 (b) 和土壤 pH (c) 的变化规律

Fig. 1 Changes of soil $\text{NH}_4^+\text{-N}$ content (a), $\text{NO}_3^-\text{-N}$ content (b) and soil pH (c) after urea application

随培养时间的增加，北票、唐山和林芝的土壤 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 含量均呈持续升高的趋势，新乡土壤 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 含量急剧升高至第 5 天，之后缓慢下降（图 1b）。第 15 天，北票、新乡、唐山和林芝土壤 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 含量分别为 $(103.4\pm 6.2) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $(257.5\pm 7.0) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $(186.3\pm 9.6) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $(195.7\pm 1.3) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。试验培养过程中，新乡的土壤 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 含量显著高于北票、唐山和林芝 ($P<0.01$)，林芝的土壤 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 含量显著高于北票 ($P<0.05$)，而唐山的土壤 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度与北票、林芝之间差异不显著。

土壤 pH 的变化规律与土壤 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量的变化规律相似，均为先升高再降低的趋势（图 1c）。施入尿素后的第 1 天，各土壤 pH 较初始值均不同程度升高，北票、新乡和唐山土壤的 pH 在第一天达到峰值，分别为 7.98 ± 0.03 、 8.42 ± 0.05 、 7.77 ± 0.03 ，之后随着时间的推移缓慢降低；而林芝土壤的 pH 则持续升高至第 4 天才达到峰值，为 7.20 ± 0.03 ，培养过程中土壤 pH 均值水平总体表现为：新乡>北票>唐山>林芝。试验第 15 天，四个区域的土壤 pH 均降低到较低水平，低于初始 pH，分别为 6.37 ± 0.11 、 7.85 ± 0.01 、 5.48 ± 0.02 和 5.25 ± 0.06 ，添加尿素后土壤 NH_3 挥发过程导致了土壤的酸化。在本试验的培养过程中，新乡的土壤 pH 值显著高于唐山和林芝 ($P<0.05$)，北票的土壤 pH 显著高于林芝 ($P<0.05$)，而唐山的土壤 pH 与北票、林芝差异不显著。

除新乡外，北票、唐山和林芝土壤 $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+$ 值随培养时间持续升高。而新乡土壤 $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+$ 值呈现先升高再降低，随着培养时间推移又升高的趋势（图 2）。试验第 1 天，北票、新乡、唐山和林芝土壤 $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+$ 值分别为 $-6.71\text{‰}\pm 0.37\text{‰}$ 、 $5.78\text{‰}\pm 0.16\text{‰}$ 、 $-2.02\text{‰}\pm 0.97\text{‰}$ 、 $-5.44\text{‰}\pm 0.95\text{‰}$ ，第 15 天时，土壤 $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+$ 值分别为 $37.70\text{‰}\pm 4.38\text{‰}$ 、 $28.82\text{‰}\pm 0.67\text{‰}$ 、 $59.12\text{‰}\pm 5.76\text{‰}$ 、 $29.72\text{‰}\pm 1.19\text{‰}$ 。

这表明在 NH_3 挥发过程中出现了氮同位素分馏效应, ^{15}N 随培养时间在土壤中富集。在本试验的 15 天培养期内, 土壤 $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ 值的变化范围分别为 $-6.71\text{‰}\pm 0.37\text{‰}$ 至 $37.70\text{‰}\pm 4.38\text{‰}$ 、 $-5.58\text{‰}\pm 0.73\text{‰}$ 至 $28.82\text{‰}\pm 0.67\text{‰}$ 、 $-2.02\text{‰}\pm 0.97\text{‰}$ 至 $59.12\text{‰}\pm 5.76\text{‰}$ 、 $-5.44\text{‰}\pm 0.95\text{‰}$ 至 $29.72\text{‰}\pm 1.19\text{‰}$ 。

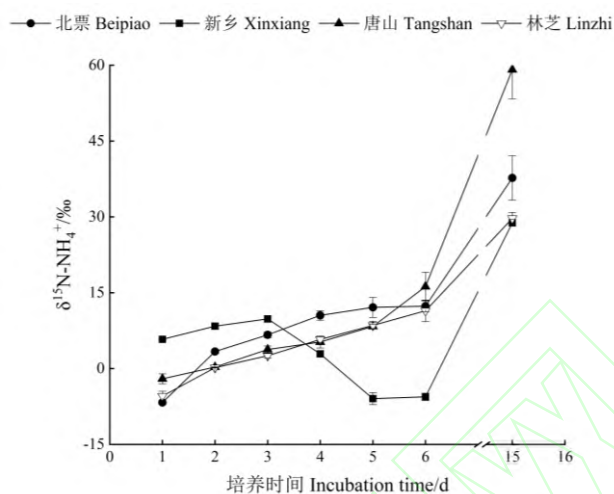


图 2 施用尿素后土壤 $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ 值的变化规律

Fig. 2 Changes of soil $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ values after urea application

2.2 土壤 NH_3 挥发速率及累积量的变化

不同区域旱地土壤 NH_3 挥发速率随培养时间的推移呈现先增高再降低的趋势 (图 3a)。添加尿素后, 北票、新乡、唐山和林芝土壤 NH_3 挥发速率的峰值分别于第 4 天、第 1 天、第 3 天和第 4 天出现, 试验第 15 天 NH_3 挥发速率基本接近 0。不同区域旱地土壤的 NH_3 挥发累积量随着 15 d 培养时间的推移稳步增加 (图 3b)。试验第 15 天时, 北票、新乡、唐山和林芝土壤的 NH_3 挥发 N 累积损失量分别为 $(1.51\pm 0.06) \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ 、 $(6.56\pm 0.16) \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ 、 $(1.45\pm 0.02) \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ 和 $(4.67\pm 0.10) \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ 。在整个培养期间内, 新乡和林芝土壤的 NH_3 挥发累积损失量显著高于北票和唐山 ($P<0.05$), 且新乡土壤 NH_3 挥发累积量显著高于林芝 ($P<0.01$), 北票与唐山土壤 NH_3 挥发累积量差异不显著。

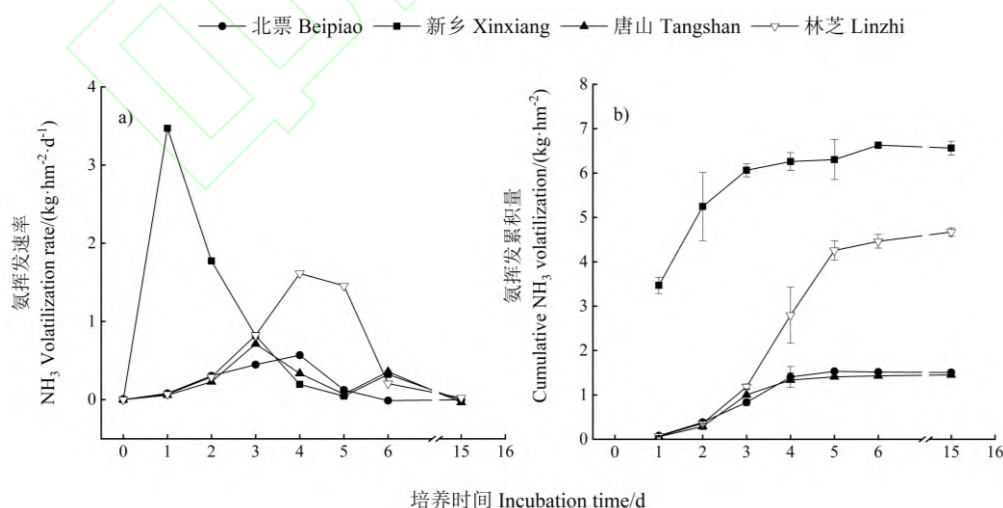


图 3 施用尿素后土壤 NH_3 挥发速率 (a) 和 NH_3 挥发累积量 (b) 的变化规律

Fig. 3 Changes of soil NH_3 volatilization rate (a) and the cumulative amount of NH_3 volatilization (b) after urea application

2.3 土壤 NH₃ 挥发过程同位素 δ¹⁵N 特征

不同区域旱地土壤NH₃挥发过程同位素δ¹⁵N值的特征不同(图4)。随着土壤NH₃挥发的进行,北票、唐山和林芝土壤δ¹⁵N值先迅速降低,之后随培养时间推移缓慢升高;而新乡土壤δ¹⁵N值则在培养第1天达到最低,之后随培养时间持续缓慢升高。在整个试验过程中,北票、新乡、唐山和林芝土壤的δ¹⁵N-NH₃值变化范围为-26.14‰~-5.57‰、-31.92‰~-26.31‰、-24.41‰~-3.11‰和-29.17‰~-2.20‰,土壤NH₃挥发过程δ¹⁵N的平均值分别为-21.74‰、-29.31‰、-19.82‰和-23.25‰(图5),整个培养期间内均值水平由低到高依次为新乡、林芝、北票、唐山。分析表明,新乡的δ¹⁵N-NH₃值显著高于北票和唐山($P<0.01$),林芝的δ¹⁵N-NH₃值显著高于唐山($P<0.01$)。

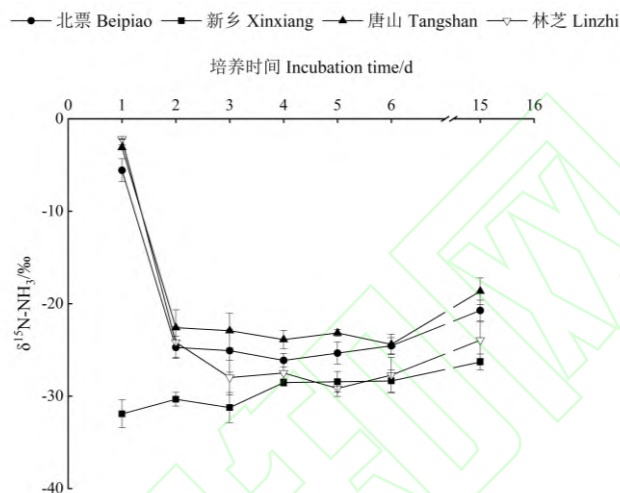


图4 施用尿素后土壤 NH₃ 挥发 δ¹⁵N 值的变化规律

Fig. 4 Changes of δ¹⁵N values of soil NH₃ volatilization after urea application

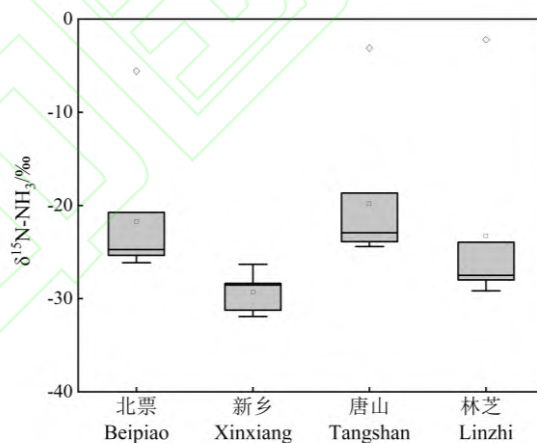


图5 不同区域旱地土壤 NH₃ 挥发 δ¹⁵N 值的分布状况

Fig. 5 δ¹⁵N values of NH₃ volatilization from different upland soils

3 讨论

3.1 土壤 NH₃ 过程中 δ¹⁵N 值特征

尽管氮稳定同位素技术在大气NH₃溯源研究中取得了一定的进展,但是不同区域旱地土壤NH₃

挥发全过程中 $\delta^{15}\text{N}$ 值变化特征的研究仍比较缺乏。Felix等^[12]、Bateman和Kelly^[26]使用被动采集方法量化了大气 NH_3 主要排放源的 $\delta^{15}\text{N}$ - NH_3 值, 其在美国的田间试验结果显示, 两次单独施用 $135 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ 尿素-氨-硝酸盐肥料后, 捕获的玉米地 NH_3 挥发 $\delta^{15}\text{N}$ - NH_3 值的范围在 $-48.0\text{‰}\sim-36.3\text{‰}$ 之间; 而Chang等^[27]在复旦大学的实验室捕获化肥挥发后产生的 NH_3 并测定其 $\delta^{15}\text{N}$ - NH_3 值, 范围处于 $-52.0\text{‰}\sim-47.6\text{‰}$ 之间, 低于Felix测定的 $\delta^{15}\text{N}$ - NH_3 值; Ti等^[17]通过室内培养试验得到不同施氮水平下水稻土的 NH_3 挥发 $\delta^{15}\text{N}$ - NH_3 值为 $-40.6\text{‰}\sim-26.0\text{‰}$, 相较于Felix和Chang的研究结果其 $\delta^{15}\text{N}$ - NH_3 值更高。本试验结果显示不同区域旱地土壤 NH_3 挥发的 $\delta^{15}\text{N}$ - NH_3 值差异较大, 四个地区农田源的平均 $\delta^{15}\text{N}$ - NH_3 值区间为 -29.31‰ (新乡) $\sim-19.82\text{‰}$ (唐山), 而Elliott等^[13]总结表明农田挥发性肥料的 $\delta^{15}\text{N}$ - NH_3 平均值为 $-46\pm 5\text{‰}$, 低于本试验的研究结果, 这可能是由于采样方法的不同或者土壤性质、施肥方式、施肥量等造成的。例如, 本试验使用主动采样法, 而Felix和Chang的研究均使用被动采样器, 由于 ^{14}N 扩散速率较快, 更多的 $^{14}\text{NH}_3$ 吸附到被动采样膜上, 可能会导致被动采样法较主动采样法测定结果偏低^[28]。此外, 由于氮肥的施用农田 NH_3 排放存在一定的周期性且 $\delta^{15}\text{N}$ 值时间变化特征明显^[29], 因此随着施肥后时间的推移, 4个区域的土壤整个 NH_3 挥发过程中 $\delta^{15}\text{N}$ 值均存在较大的差别。

3.2 影响 NH_3 挥发及其 $\delta^{15}\text{N}$ 值的因素

农田 NH_3 挥发过程受土壤性质、温度、施氮量等多种因素的影响, 其直接或间接地影响 $\delta^{15}\text{N}$ - NH_3 值的变化^[30-31]。我国土壤资源丰富, 不同地区土壤性质变化较大, 因此 NH_3 挥发也存在较大差别^[32]。目前对于我国不同地区的农田 NH_3 挥发过程 $\delta^{15}\text{N}$ 值的影响因素研究严重不足, 揭示 $\delta^{15}\text{N}$ 值变化的影响因素对于明确其规律进而指导减排有至关重要的作用。

土壤pH是调控土壤液相中 NH_4^+ - NH_3 转化反应体系的主导因子, pH与土壤液相中 NH_4^+ -N浓度呈正相关关系, NH_3 挥发潜力也随之变大^[33]。Wu等^[34]研究证明, 在半干旱草原上, 土壤pH是影响 $\delta^{15}\text{N}$ - NH_3 值的关键因素, 较高的pH通过 NH_3 挥发加速氮素气态流失。此外, Ti等^[17,19]通过田间试验和室内培养试验, 观察到土壤 $\delta^{15}\text{N}$ - NH_3 值和 NH_3 挥发速率具有极显著的负相关, 与pH也呈现极显著负相关, 即土壤pH越高 $\delta^{15}\text{N}$ - NH_3 值越低, 这与本试验的结果一致(图6a)。根据研究结果, 新乡的土壤pH最高, NH_3 挥发速率和累积损失量最高且伴随着最低的 $\delta^{15}\text{N}$ - NH_3 值; 但林芝的土壤pH较低, NH_3 挥发速率和累积量却仍然表现出较高的水平, 并伴随着较低的 $\delta^{15}\text{N}$ - NH_3 值, 这可能是因为林芝的土壤质地更加疏松通透性较好, 更利于 NH_3 向空气中挥发, 且对 NH_4^+ 的吸附作用较弱, 有效增强了土壤液相中 NH_4^+ - NH_3 转化作用^[33]。土壤液相中的阳离子对 NH_4^+ 有吸附和解吸作用^[35], 本试验中北票和唐山的土壤CEC含量高, 阳离子抑制了土壤中 NH_4^+ 向 NH_3 转化的过程, 而林芝土壤恰恰相反, 低CEC含量伴随着更迅速的 NH_4^+ - NH_3 转化体系。因此, 各影响因子共同耦合作用调控了不同区域旱地土壤 NH_3 挥发过程 $\delta^{15}\text{N}$ - NH_3 值的变化规律。

由于分子扩散等物理化学反应, 土壤 NH_3 挥发是氮素循环中关键的同位素高度分馏过程, 且分馏过程及其控制因素较复杂^[36]。肥料的初始 $\delta^{15}\text{N}$ 值、微生物数量与其他因素(温度、pH、阳离子交换量等)会通过影响 NH_3 挥发过程的同位素动力学分馏速率, 造成 $\delta^{15}\text{N}$ - NH_3 值的差异^[37]。有研究显示, 牛粪堆肥过程中, 发生了显著的氮同位素分馏, 且与 NH_3 挥发相关的同位素分馏系数在N循环中最高^[38]。土壤中添加高浓度尿素后快速水解, 氮素以 NH_3 的形式向空气挥发, ^{14}N 由于质量较轻而优先挥发出来, 捕获的 NH_3 同位素值普遍偏负, 而 ^{15}N 则更多地富集在土壤中导致土壤的 $\delta^{15}\text{N}$ - NH_4^+ 值偏正^[39]。Frank等^[22]在草地土壤中添加模拟尿液的试验表明, 标准酸捕获到 NH_3 的 $\delta^{15}\text{N}$ - NH_3 值从 -28‰ (第1天) 升高至 -0.3‰ (第10天), 且随着时间推移, 模拟尿液增加了土壤和植物中的 $\delta^{15}\text{N}$ 值, 导致土壤-植物系统 ^{15}N 富集, 阮超越等^[40]研究杉木人工林土壤表明, 添加凋落物后土壤 $\delta^{15}\text{N}$ 丰度值显著升高, 反映了土壤中可能发生了氮素的损失或转移。本试验也得到同样的结果, 北票、唐山和林芝土壤中残留 NH_4^+ 的 $\delta^{15}\text{N}$ - NH_4^+ 值随时间推移而增高, 这可能是 NH_3 挥发过程中同位素分馏机制导致的^[41], 而新乡土壤残留 NH_4^+ 的 $\delta^{15}\text{N}$ - NH_4^+ 值在培养期间出现一个降低的过程, 这可能是土壤的硝化作用造成的。此外, NH_3 挥发速率和累积损失量越高, ^{14}N 较 ^{15}N 更快的向空气扩散,

因此捕获到的 $\delta^{15}\text{N-NH}_3$ 值越低。本试验通过非线性拟合也得到了同样的结果，土壤 NH_3 挥发速率和累计损失量与 $\delta^{15}\text{N-NH}_3$ 值呈显著的负相关（图6b、图6c）。Denk等^[42]研究表明，土壤 NH_3 挥发的同位素分馏过程会受硝化作用、反硝化作用、微生物调控和作物吸收等多种因素的影响。研究结果显示，土壤 NH_3 挥发过程中捕获 NH_3 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值与土壤中残留 NH_4^+ 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值并未达到同位素平衡，可能是因为土壤 NH_3 挥发过程中发生了同位素分馏效应。

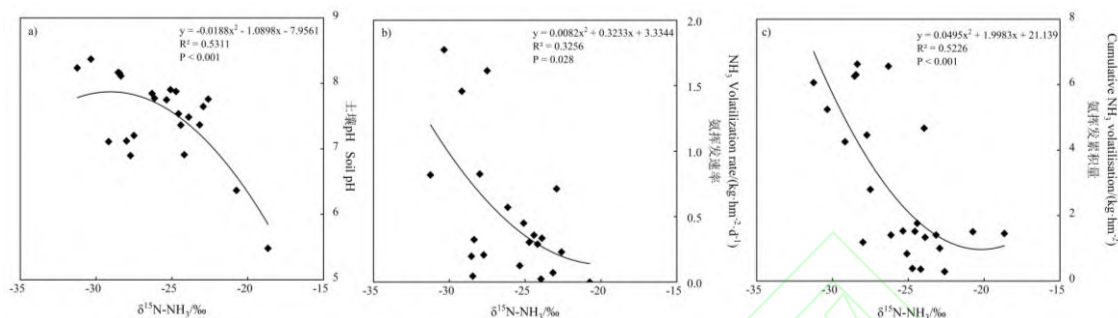


图 6 土壤 NH_3 挥发的 $\delta^{15}\text{N}$ 值与土壤 pH (a)、土壤 NH_3 挥发速率 (b)、 NH_3 挥发累积量 (c) 的关系

Fig. 6 The relationship among the $\delta^{15}\text{N}$ value of soil NH_3 volatilization and soil pH (a), soil NH_3 volatilization rate (b) and the cumulative amount of NH_3 volatilization (c)

3.3 $\delta^{15}\text{N-NH}_3$ 值的应用前景与限制

土壤 N 循环过程中，不同的氮输入源具有不同的氮同位素自然丰度特征^[36]。已有研究发现，大气 NH_3 的农业源与非农业源的 ^{15}N 同位素特征值存在较大的差异。如 Savard 等^[43]使用主动膜采样法发现农业源的 $\delta^{15}\text{N-NH}_3$ 值（农田源：-31.3‰，禽畜养殖：-15.3‰）低于非农业源（汽车源：-14.9‰，化石燃料：-15.1‰）。此外，由于土壤液相中 $\text{NH}_4^+-\text{NH}_3$ 转化体系的同位素平衡效应以及 NH_3 挥发过程中的同位素动力学分馏^[41, 44]，土壤 NH_3 挥发过程的 $\delta^{15}\text{N-NH}_3$ 值显著低于土壤和尿素背景值，如本试验中尿素 $\delta^{15}\text{N}$ 为 $-3.6\text{‰} \pm 0.1\text{‰}$ 。因此，农田 NH_3 挥发的同位素 $\delta^{15}\text{N}$ 值可以作为追踪农田源 NH_3 排放的重要工具，目前国内外已经有少数学者利用氮稳定同位素技术解析大气环境中 NH_3 的来源以及动态变化规律，并取得初步的成果^[11-12, 38]。农田 NH_3 挥发 $\delta^{15}\text{N}$ 值也可为大气活性氮的转化和循环机制提供新的研究前景，并有助于探索多个 NH_3 排放源对跨区域、种植模式和陆地沉降的贡献^[13]。

本试验研究了不同区域旱地土壤 $\delta^{15}\text{N-NH}_3$ 的特征及影响因素，但其他条件如温度、水分和肥料类型等都会影响 $\delta^{15}\text{N-NH}_3$ 值，全面定量溯源大气 NH_3 排放还需要大量的数据支撑；同时本试验是在室内受控条件下开展的，暂时没有考虑作物吸收的影响，与野外田间种植系统存在一定的差别，下一步研究拟选取我国更多不同地区、不同性质的土壤，将室内培养和野外田间试验相结合，进一步量化不同土壤类型 $\delta^{15}\text{N}$ 值变化规律，以期提高大气 NH_3 源解析的精度并为大气污染治理提供更详细的理论依据。

4 结论

通过室内培养试验明确了我国4个不同地区旱地土壤 NH_3 挥发过程 $\delta^{15}\text{N}$ 值的特征， $\delta^{15}\text{N}$ 均值由低到高依次为河南新乡、西藏林芝、辽宁北票、河北唐山。河南新乡 $\delta^{15}\text{N-NH}_3$ 值随培养时间推移持续升高，而辽宁北票、河北唐山和西藏林芝 $\delta^{15}\text{N-NH}_3$ 值表现出培养前期迅速下降，随培养时间推移缓慢上升的趋势。土壤 NH_3 挥发过程 $\delta^{15}\text{N}$ 值低于土壤中残留 NH_4^+ 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值，土壤pH、 NH_3 挥发速率和累计损失量与对 $\delta^{15}\text{N-NH}_3$ 值有显著影响，同位素分馏效应也是影响 $\delta^{15}\text{N-NH}_3$ 值的重要因素。研究结果可以提高大气 NH_3 氮同位素源解析的准确性和精度，进而为合理开展大气污染治理提供依据。

参考文献 (References)

- [1] Galloway J N, Townsend A R, Erisman J W, et al. Transformation of the nitrogen cycle: Recent trends, questions, and potential solutions[J]. *Science*, 2008, 320(5878): 889-892.
- [2] Tjepkema J D, Cartica R J, Hemond H F. Atmospheric concentration of ammonia in Massachusetts and deposition on vegetation[J]. *Nature*, 1981, 294(5840): 445-446.
- [3] Kuang Y, Xu W Y, Lin W L, et al. Explosive morning growth phenomena of NH₃ on the North China Plain: Causes and potential impacts on aerosol formation[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 257: 113621.
- [4] Lyu X M, Zeng Y, Tian S L, et al. Atmospheric reactive nitrogen in typical croplands and intensive pig and poultry farms in the North China Plain[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2020, 28(7): 1043-1050. [吕雪梅, 曾阳, 田世丽, 等. 华北典型农田和畜禽场环境大气中活性氮化学组成和浓度变化特征[J]. *中国生态农业学报: 中英文*, 2020, 28(7): 1043-1050.]
- [5] Konstantinou G, Padellini T, Bennett J, et al. Long-term exposure to air-pollution and COVID-19 mortality in England: A hierarchical spatial analysis[J]. *Environment International*, 2021, 146: 106316.
- [6] Liu X J, Sha Z P, Song Y, et al. China's atmospheric ammonia emission characteristics, mitigation options and policy recommendations[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, 34(1): 149-157. [刘学军, 沙志鹏, 宋宇, 等. 我国大气氨的排放特征、减排技术与政策建议[J]. *环境科学研究*, 2021, 34(1): 149-157.]
- [7] Kang Y N, Liu M X, Song Y, et al. High-resolution ammonia emissions inventories in China from 1980 to 2012[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, 16(4): 2043-2058.
- [8] Gao Z L, Ma W Q, Zhu G D, et al. Estimating farm-gate ammonia emissions from major animal production systems in China[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 79: 20-28.
- [9] Wang X, Ti C P, Luo Y X, et al. Determination of ¹⁵N natural abundance in nitrogen oxides from major anthropogenic emission sources[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2016, 53(6): 1552-1562. [王曦, 逯超普, 罗永霞, 等. 主要人为排放源中氮氧化物 ¹⁵N 自然丰度的测定[J]. *土壤学报*, 2016, 53(6): 1552-1562.]
- [10] Chalk P M, Inácio C T, Chen D L. An overview of contemporary advances in the usage of ¹⁵N natural abundance ($\delta^{15}\text{N}$) as a tracer of agro-ecosystem N cycle processes that impact the environment[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2019, 283: 106570.
- [11] Pan Y P, Tian S L, Liu D W, et al. Fossil fuel combustion-related emissions dominate atmospheric ammonia sources during severe haze episodes: Evidence from ¹⁵N-stable isotope in size-resolved aerosol ammonium[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(15): 8049-8056.
- [12] Felix J D, Elliott E M, Gish T J, et al. Characterizing the isotopic composition of atmospheric ammonia emission sources using passive samplers and a combined oxidation-bacterial denitrifier approach[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry: RCM*, 2013, 27(20): 2239-2246.
- [13] Elliott E M, Yu Z J, Cole A S, et al. Isotopic advances in understanding reactive nitrogen deposition and atmospheric processing[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 662: 393-403.
- [14] Wu D, Zhang Y X, Dong G, et al. The importance of ammonia volatilization in estimating the efficacy of nitrification inhibitors to reduce N₂O emissions: A global meta-analysis[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 271: 116365.
- [15] He F Y, Yin B, Jin X X, et al. Ammonia volatilization from urea applied to two vegetable fields in Nanjing suburbs[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2005, 42(2): 253-259. [贺发云, 尹斌, 金雪霞, 等. 南京两种菜地土壤氨挥发的研究[J]. *土壤学报*, 2005, 42(2): 253-259.]
- [16] Jiang Y, Deng A X, Bloszies S, et al. Nonlinear response of soil ammonia emissions to fertilizer nitrogen[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2017, 53(3): 269-274.
- [17] Ti C P, Ma S T, Peng L Y, et al. Changes of $\delta^{15}\text{N}$ values during the volatilization process after applying urea on soil[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 270: 116204.
- [18] Cejudo E, Schiff S L. Nitrogen isotope fractionation factors (α) measured and estimated from the volatilisation of ammonia from water at pH 9.2 and pH 8.5[J]. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 2018, 54(6): 642-655.
- [19] Ti C P, Gao B, Luo Y X, et al. Isotopic characterization of NH_x-N in deposition and major emission sources[J]. *Biogeochemistry*, 2018, 138(1): 85-102.

- [20] Gong W W, Zhang Y S, Huang X F, et al. High-resolution measurement of ammonia emissions from fertilization of vegetable and rice crops in the Pearl River Delta Region, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 65: 1-10.
- [21] Gu M N, Pan Y P, He Y X, et al. Source apportionment of atmospheric ammonia: Sensitivity test based on stable isotope analysis in R language[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(7): 3095-3101. [顾梦娜, 潘月鹏, 何月欣, 等. 稳定同位素模型解析大气氨来源的参数敏感性[J]. *环境科学*, 2020, 41(7): 3095-3101.]
- [22] Frank D A, Evans R D, Tracy B F. The role of ammonia volatilization in controlling the natural ^{15}N abundance of a grazed grassland[J]. *Biogeochemistry*, 2004, 68(2): 169-178.
- [23] Wells N S, Baisden W T, Clough T J. Ammonia volatilisation is not the dominant factor in determining the soil nitrate isotopic composition of pasture systems[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2015, 199: 290-300.
- [24] Zhang Y B, Li J G, Wang Z, et al. Substitution of chemical fertilizer with organic manure reduces ammonia volatilization in maize farmland in North China Plain[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2021, 27(1): 1-11. [张怡彬, 李俊改, 王震, 等. 有机替代下华北平原旱地农田氨挥发的年际减排特征[J]. *植物营养与肥料学报*, 2021, 27(1): 1-11.]
- [25] Liu D W, Fang Y T, Tu Y, et al. Chemical method for nitrogen isotopic analysis of ammonium at natural abundance[J]. *Analytical Chemistry*, 2014, 86(8): 3787-3792.
- [26] Bateman A S, Kelly S D. Fertilizer nitrogen isotope signatures[J]. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 2007, 43(3): 237-247.
- [27] Chang Y H, Liu X J, Deng C R, et al. Source apportionment of atmospheric ammonia before, during, and after the 2014 APEC summit in Beijing using stable nitrogen isotope signatures[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, 16(18): 11635-11647.
- [28] Lü X M. Reactive nitrogen composition from typical source and source apportionment of urban atmospheric ammonia using nitrogen isotope[D]. Jinan: Shandong University, 2020. [吕雪梅. 典型排放源大气活性氮浓度和氨同位素特征及城市大气氨来源解析[D]. 济南: 山东大学, 2020.]
- [29] Yang S, Wu S J, Wang Y, et al. Ammonia volatilization and its reducing countermeasures in the agro-ecosystem of the Three Gorges area: A review[J]. *Soils*, 2014, 46(5): 773-779. [杨杉, 吴胜军, 王雨, 等. 三峡库区农田氨挥发及其消减措施研究进展[J]. *土壤*, 2014, 46(5): 773-779.]
- [30] Zhou J, Cui J, Wang G Q, et al. Ammonia volatilization in relation to N application rate and climate factors in upland red soil in spring and autumn[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2007, 44(3): 499-507. [周静, 崔键, 王国强, 等. 春秋两季红壤旱地氨挥发对氮施用量、气象因子的响应[J]. *土壤学报*, 2007, 44(3): 499-507.]
- [31] Zhang Z B, Luo W, Bai X L, et al. Comparative study on ammonia volatilization from soil surface and whole shed in solar greenhouse[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2021, DOI: 10.11766/trxb202101280056. [张兆北, 罗伟, 白新禄, 等. 日光温室栽培下土面及整棚氨挥发比较[J]. *土壤学报*, 2021, DOI: 10.11766/trxb202101280056.]
- [32] Zhou F, Ciais P, Hayashi K, et al. Re-estimating NH_3 emissions from Chinese cropland by a new nonlinear model[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(2): 564-572.
- [33] Xu Y X, He L L, Chen J Y, et al. Effects of biochar on ammonia volatilization from farmland soil: A review[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2020, 31(12): 4312-4320. [许云翔, 何莉莉, 陈金媛, 等. 生物炭对农田土壤氨挥发的影响机制研究进展[J]. *应用生态学报*, 2020, 31(12): 4312-4320.]
- [34] Wu Y, Wang B, Chen D M. Regional-scale patterns of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ associated with multiple ecosystem functions along an aridity gradient in grassland ecosystems[J]. *Plant and Soil*, 2018, 432(1/2): 107-118.
- [35] Song Y S, Fan X H. Summary of research on ammonia volatilization in paddy soil[J]. *Ecology and Environment*, 2003, 12(2): 240-244. [宋勇生, 范晓晖. 稻田氨挥发研究进展[J]. *生态环境*, 2003, 12(2): 240-244.]
- [36] Nikolenko O, Jurado A, Borges A V, et al. Isotopic composition of nitrogen species in groundwater under agricultural areas: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 621: 1415-1432.
- [37] Hristov A N, Hanigan M, Cole A, et al. Review: Ammonia emissions from dairy farms and beef feedlots[J]. *Canadian Journal of Animal Science*, 2011, 91(1): 1-35.
- [38] Hristov A N, Zaman S, Vander Pol M, et al. Nitrogen losses from dairy manure estimated through nitrogen mass balance and chemical markers[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2009, 38(6): 2438-2448.
- [39] Unkovich M. Isotope discrimination provides new insight into biological nitrogen fixation[J]. *New Phytologist*, 2013, 198(3): 643-646.

- [40] Ruan C Y, Liu X F, Lü M K, et al. Effects of litter carbon, nitrogen and enzyme activity in soil under Chinese fir[J]. Acta Pedologica Sinica, 2020, 57(4): 954-962. [阮超越, 刘小飞, 吕茂奎, 等. 杉木人工林凋落物添加与去除对土壤碳氮及酶活性的影响[J]. 土壤学报, 2020, 57(4): 954-962.]
- [41] Li L, Lollar B S, Li H, et al. Ammonium stability and nitrogen isotope fractionations for NH_4^+ - $\text{NH}_3(\text{aq})$ - $\text{NH}_3(\text{gas})$ systems at 20-70 °C and pH of 2-13: Applications to habitability and nitrogen cycling in low-temperature hydrothermal systems[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2012, 84: 280-296.
- [42] Denk T R A, Mohn J, Decock C, et al. The nitrogen cycle: A review of isotope effects and isotope modeling approaches[J]. Soil Biology & Biochemistry, 2017, 105: 121-137.
- [43] Savard M M, Cole A, Smirnov A, et al. $\delta^{15}\text{N}$ values of atmospheric N species simultaneously collected using sector-based samplers distant from sources - Isotopic inheritance and fractionation[J]. Atmospheric Environment, 2017, 162: 11-22.
- [44] Deng Y Y, Li Y Z, Li L. Experimental investigation of nitrogen isotopic effects associated with ammonia degassing at 0-70 °C[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2018, 226: 182-191.

(责任编辑: 卢萍)