

ISSN 0564-3929

# Acta Pedologica Sinica 土壤学报

Turang Xuebao



中国土壤学会 主办  
科学出版社 出版

2015

第52卷 第3期

Vol.52 No.3



# 土壤学报

(Turang Xuebao)



第 52 卷 第 3 期 2015 年 5 月

## 目 次

### 综述与评论

- 强还原土壤灭菌防控作物土传病的应用研究····· 蔡祖聪 张金波 黄新琦等 (469)
- 土壤裂隙及其优先流研究进展····· 张中彬 彭新华 (477)

### 研究论文

- 东北典型黑土区农耕土壤团聚体流失特征····· 温磊磊 郑粉莉 沈海鸥等 (489)
- 青藏高原永冻土活动层厚度预测指标集的建立及制图····· 陈吉科 赵玉国 赵 林等 (499)
- 贡嘎山海螺沟冰川退缩区土壤序列矿物组成变化····· 杨子江 邴海健 周 俊等 (507)
- 成都典型区水稻土有机碳组分构成及其影响因素研究····· 廖 丹 于东升 赵永存等 (517)
- 河北省土壤温度与干湿状况的时空变化特征····· 曹祥会 雷秋良 龙怀玉等 (528)
- 喀斯特小流域土壤饱和导水率垂直分布特征····· 付同刚 陈洪松 王克林 (538)
- 大沽河中游地区土壤水与浅层地下水转化关系研究····· 杨玉峥 林 青 王松禄等 (547)
- 化学转化法测定水体中硝酸盐的氮氧同位素比值····· 王 曦 曹亚澄 韩 勇等 (558)
- <sup>13</sup>C脉冲标记定量研究施氮量对光合碳在水稻-土壤系统中分布的影响 ···· 刘 萍 江春玉 李忠佩 (567)
- 垄作免耕对稻田垄埂土壤有机碳累积和作物产量的影响····· 慈 恩 王莲阁 丁长欢等 (576)
- 施入<sup>15</sup>N标记氮肥在长期不同培肥土壤的残留及其利用 ····· 赵 伟 梁 斌 周建斌 (587)
- 长期不同施肥对红壤性水稻土产量及基础地力的影响····· 鲁艳红 廖育林 周 兴等 (597)
- 长期施肥对双季稻产量变化趋势、稳定性和可持续性的影响····· 冀建华 侯红乾 刘益仁等 (607)
- 高粱分泌硝化抑制物对羟基苯丙酸与质子泵的关系研究····· 周金泉 张明超 魏志军等 (620)
- 钝化剂-锌肥降低烟草镉含量长期效果研究 ····· 曹晨亮 王 卫 马义兵等 (628)
- 钾肥和腐殖酸互作对烤烟有机钾盐指数的影响····· 郑东方 许嘉阳 许自成等 (637)
- 桉树取代马尾松对土壤养分和酶活性的影响····· 张 凯 郑 华 陈法霖等 (646)
- 荒漠区生物土壤结皮对土壤酶活性的影响····· 杨航宇 刘艳梅 王廷璞 (654)
- 高量秸秆不同深度还田对黑土有机质组成和酶活性的影响····· 矫丽娜 李志洪 殷程程等 (665)
- 链霉菌JD211对水稻幼苗促生作用及土壤细菌多样性的影响 ····· 王世强 魏赛金 杨陶陶等 (673)

### 研究简报

- 基于最小数据集的塔里木河上游绿洲土壤质量评价····· 贡 璐 张雪妮 冉启洋 (682)
- 铁膜对水稻根表面电化学性质和氮磷钾短期吸收的影响····· 郑芸芸 李忠意 李九玉等 (690)
- 长期不同施肥条件下红壤性水稻土微生物群落结构的变化····· 夏 昕 石 坤 黄欠如等 (697)
- 滨海盐碱地不同造林树种林地土壤盐碱化特征····· 王合云 李红丽 董 智等 (706)

### 信息

- 2015国际土壤年 ····· (696)

封面图片：稻田裂隙二维与三维图像（由张中彬提供）

DOI: 10.11766/trxb201405080224

# 化学转化法测定水体中硝酸盐的氮氧同位素比值\*

王曦 曹亚澄 韩勇 唐昊冶 王如海 孙晓丽 孙玉芳

(土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008)

**摘要** 采用化学转化法可同时测定各种水体样品中硝酸盐的氮、氧同位素比值。在弱碱性环境中, 镀铜镉粒将硝酸盐还原为亚硝酸盐, 然后在弱酸性缓冲体系中叠氮酸根将亚硝酸盐转化为氧化亚氮。通过带有预浓缩装置的同位素比值质谱计测定氧化亚氮的氮、氧同位素比值, 并用公式将其换算为硝酸盐的氮、氧同位素比值。通过国际标准样品和实验室标准样品的多次检测证实化学转化法具有适用范围广、灵敏度高、操作简便、准确的特点, 其转化过程仅需两步, 且需样量仅为  $4.5 \mu\text{g NO}_3^- \text{-N}$ 。 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的测量精度分别为 $0.31\text{‰}$ 和 $0.55\text{‰}$ , 测定值与参考值的差异均小于 $1 \sigma$ , 测量的精确度和准确度均可满足样品分析的需求。

**关键词** 硝酸盐; 氧化亚氮; 氮同位素比值; 氧同位素比值

**中图分类号** X132; 0615.4+5 **文献标识码** A

硝酸盐是氮元素在自然界中存在的主要形式之一, 也是生物可用氮的主要形态。目前, 由于人类活动的原因, 环境中硝酸盐污染情况日益严重, 成为全球性的环境问题, 并引起了社会和科学工作者的极大关注。硝酸盐氮、氧同位素组成是研究全球氮循环的重要依据, 可通过其来识别硝酸盐污染的来源和研究氮素的迁移转化过程。

常规分析水中硝酸盐氮、氧同位素组成的方法主要包括<sup>[1-4]</sup>: 将样品去除杂质离子后低温浓缩, 再通过离子树脂富集, 并加入中和剂形成硝酸盐沉淀; 将固体硝酸盐分离纯化后高温煅烧分别转化为 $\text{N}_2$ 与 $\text{CO}_2$ 气体送入气体质谱计中测定氮、氧同位素比值, 或利用元素分析一同位素质谱联用仪同时测定硝酸盐的氮、氧同位素组成。

由于自然水体样品中硝酸盐浓度很低, 因此常用的硝酸盐氮、氧同位素的分析方法的应用存在着诸多困难和局限性<sup>[5]</sup>: 天然水体中硝酸盐的浓度较低, 若要满足常规方法的测定要求, 需要的样品量极大, 一般需采集 $0.5 \sim 10 \text{ L}$ 样品, 而很多实验可取得的水样量只有几十毫升, 常规的采样无法满足分析的要求; 前处理步骤多, 过程繁琐, 存在多

步平衡反应, 易引入交叉污染和同位素分馏, 分析误差较大; 硝酸盐的氮、氧同位素需分别测定, 损失了氮、氧同位素的相关信息。

随着分析测试技术的发展, 研究者们提出了新的检测方法, 即测量由硝酸盐转化而来的氧化亚氮气体, 从而得到溶液中硝酸盐的氮、氧同位素比值<sup>[8, 12, 17-20]</sup>。新检测方法一般分为化学转化法和生物转化法。生物转化法即细菌反硝化法是目前报道较多的方法, 但仍存在生化反应复杂、普适性差和菌种性状易退化等诸多问题。而化学转化法与生物转化法相比具有反应稳定, 反应机理简单, 相关操作易掌握等优点。

因此, 本文采用化学转化法将溶液样品中的硝酸盐转化为氧化亚氮, 先通过金属镉将硝酸盐还原为亚硝酸盐, 再运用叠氮酸盐将其转化为氧化亚氮。将产生的氧化亚氮输入配备自动捕集纯化浓缩系统的IRMS测定其氮、氧同位素比值, 通过公式换算得出硝酸盐的氮、氧同位素比值。同时还利用IAEA的多个参考物质和不同来源的水样对方法的有效性、准确度和精密度进行了方法的验证。

\*土壤与农业可持续发展国家重点实验室分析技术方法研究项目(Y412010010)资助

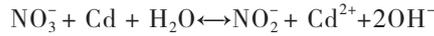
作者简介: 王曦(1981—), 男, 江苏南京人, 硕士, 工程师, 主要从事环境中轻稳定性同位素研究。E-mail: xiwang@issas.ac.cn

收稿日期: 2014-05-08; 收到修改稿日期: 2014-11-26

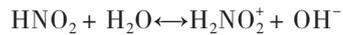
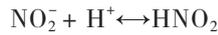
## 1 材料与方方法

### 1.1 方法原理

在弱碱性环境中，镀铜镉粒将溶液中的 $\text{NO}_3^-$ 还原为 $\text{NO}_2^-$ ：



然后在酸性缓冲介质中 $\text{NO}_2^-$ 与 $\text{N}_3^-$ 反应，生成 $\text{N}_2\text{O}$ 。当反应体系的 $\text{pH} > 2$ 时，反应过程为<sup>[6]</sup>：



当反应体系中存在大量卤素离子时，反应速率会加快，其机理可能为<sup>[7]</sup>：



$\text{N}_2\text{O}$ 为非对称分子，其分子结构为 $\text{N}-\text{N}-\text{O}$ ， $\text{N}_2\text{O}$ 的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}\text{‰}$ 为两个氮原子 $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}\text{‰}$ 的平均值，即：

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}\text{‰}(\text{N}_2\text{O}) = \frac{\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}\text{‰}(\text{N}_3\text{N}-\text{N}-\text{O}) + \delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}\text{‰}(\text{N}-\text{N}_3-\text{O})}{2} \quad (1)$$

而反应中产生的 $\text{N}_2\text{O}$ ，则是由参加反应的 $\text{NO}_2^-$ 提供的一个氮原子和一个氧原子， $\text{N}_3^-$ 提供的一个氮原子构成。还原得到的 $\text{NO}_2^-$ 的氮、氧同位素比值与原溶

液中 $\text{NO}_3^-$ 相同。因此，存在以下关系：

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}\text{‰}(\text{N}_2\text{O}) = \frac{\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}\text{‰}(\text{N}_3^-) + \delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}\text{‰}(\text{NO}_2^-)}{2} \quad (2)$$

$$= \frac{\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}\text{‰}(\text{N}_3^-) + \delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}\text{‰}(\text{NO}_3^-)}{2}$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}\text{‰}(\text{N}_2\text{O}) = \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}\text{‰}(\text{NO}_2^-) = \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}\text{‰}(\text{NO}_3^-) \quad (3)$$

因此，在 $\text{N}_3^-$ 的氮同位素比值恒定时，反应产生的 $\text{N}_2\text{O}$ 的氮、氧同位素比值与 $\text{NO}_3^-$ 的氮、氧同位素比值成线性关系，其相关曲线的理论斜率分别为0.5 (N)和1 (O)。经质谱测定所得的 $\text{N}_2\text{O}$ 的氮、氧同位素可通过公式换算为溶液中 $\text{NO}_3^-$ 的氮、氧同位素比值。

### 1.2 仪器与主要试剂

仪器装置：SARTORIUS PB-10酸度计，可精确至0.01；蠕动泵：可控流速应大于 $5 \text{ ml min}^{-1}$ ；Cd还原柱：长30 cm，内径3 mm，外径5 mm的有机玻璃管或苯乙烯管；带痕量气体全自动预浓缩装置的气体稳定同位素比值质谱仪：Elementar TraceGas-Isoprime100，连续流进样模式。

主要试剂：NaCl (AR.)、HCl ( $0.5 \text{ mol L}^{-1}$ )、咪唑溶液 ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ )、镀铜镉粒 (Skalar Analytical B. V. cat No : 13913)、 $\text{NaN}_3$ 溶液 ( $2 \text{ mol L}^{-1}$ )、醋酸溶液 (20%)、NaOH溶液 ( $6 \text{ mol L}^{-1}$ )。

### 1.3 样品制备与分析

样品制备步骤参见图1。

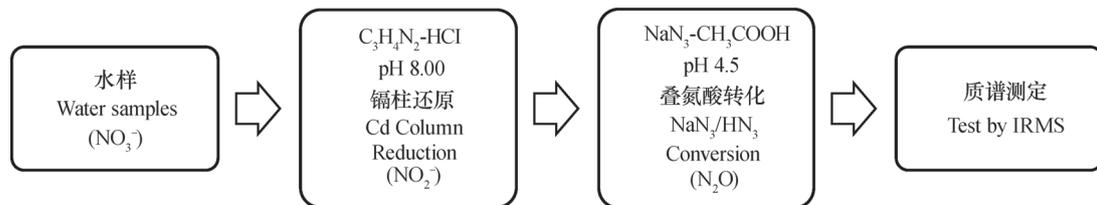


图1 转化操作流程

Fig. 1 Flowchart of the conversion operation

样品稀释：用 $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  NaCl溶液稀释样品<sup>[9]</sup>，使样品中 $\text{NO}_3^-$ -N浓度降至 $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ 。过高的 $\text{NO}_3^-$ -N浓度会降低 $\text{NO}_2^-$ 转化成 $\text{N}_2\text{O}$ 的产率并产生同位素分馏现象，对检测结果产生不利影响。对于 $\text{Cl}^-$ 低于 $0.5 \text{ mol L}^{-1}$ 的样品，需向样品中加入NaCl固体使样品中 $\text{Cl}^-$ 浓度达到要求。一次反应需要约16 ml水样，为保证平行检测和损耗的需要，样品

稀释后的体积须在40 ml以上。一次检测需要 $\text{NO}_3^-$ -N浓度为 $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ 的水样16 ml，所需的 $\text{NO}_3^-$ -N量为 $0.32 \mu\text{mol}$ ，约 $4.5 \mu\text{g}$ 。

pH调整：将样品和标准溶液的pH调至8.00。利用HCl和咪唑形成弱碱性的缓冲体系。样品先加入数滴 $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  HCl使pH降至2~3，空白样品只需加入1滴 $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  HCl溶液。然后，通过滴入1

mol L<sup>-1</sup> 咪唑溶液使样品的pH升至8.00。先加入4滴咪唑溶液并测定pH, 然后每加入2滴咪唑溶液再测定pH直至pH达到8.00 ± 0.02。

**镉柱还原:** 将还原镉柱与蠕动泵相连, 并设定流速为5 ml min<sup>-1</sup>。将还原柱一端用泡沫海绵堵住, 加入镀铜镉粒, 充满后将另一端也用泡沫海绵堵住。用40 ml 0.5 mol L<sup>-1</sup> NaCl溶液 (pH 8.00) 冲洗管路并活化。然后将20 ml调节过pH的样品移入25 ml的烧杯中并将还原镉柱的流入端和流出端均放入烧杯中, 持续还原80 min。还原完成后, 用空白缓冲溶液, 即40 ml 0.5 mol L<sup>-1</sup> NaCl溶液 (pH 8.00) 再次冲洗管路。在移动还原镉柱时空气不能进入还原镉柱, 以免氧化镉柱。

**化学转化:** 转化过程参考了McIlvin和Schilman的相关研究<sup>[8, 12]</sup>, 并加以改进, 使之更易于操作。取16 ml经过还原的样品移入50 ml顶空瓶并密封。将此顶空瓶连入真空系统抽至真空, 并立即注入一定量的高纯氮气以消除顶空瓶中的负压。将15 ml 20% 乙酸溶液和15 ml 2 mol L<sup>-1</sup> NaN<sub>3</sub>溶液混合。用注射器抽取0.8 ml混合溶液注入装样品的顶空瓶中并剧烈震荡1 min, 然后将顶空瓶放入30℃水浴中静置。由McIlvin<sup>[12]</sup>的研究可知, 为了抑制反应体系中存在的氧交换副反应, 需要建立一个碱性更强的反应体系。但是, 提高溶液pH亦会降低NO<sub>2</sub><sup>-</sup>转化为N<sub>2</sub>O的反应速率。根据他们的研究结果<sup>[12]</sup>, 反应体系合适的pH必须介于4~5之间。在样品溶液中加入0.8 ml混合溶液后, 反应体系的pH为4.5。在静置30 min后取出顶空瓶, 并用1 ml注射器注入0.5 ml 6 mol L<sup>-1</sup> NaOH溶液将反应体系pH提升至10以上, 终止反应。每批样品在处理时均加入空白样品同时测定, 以检测顶空样品瓶的密封情况和试剂空白。空白样品产生的N<sub>2</sub>O的信号值应保持在0.6 nA以下<sup>[8]</sup>。

**质谱测定:** 抽取一定量的顶空瓶上部的气体注入带自动预浓缩装置的同位素比值质谱计中, 测定气体样品中N<sub>2</sub>O的氮、氧同位素比值<sup>[10]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 影响N<sub>2</sub>O产率的因素

**还原体系pH的影响:** 镀铜镉粒的还原能力与缓冲体系的pH有关, pH越低, 还原能力越强<sup>[11]</sup>。本文选择了不同pH的缓冲体系进行还原。所得结

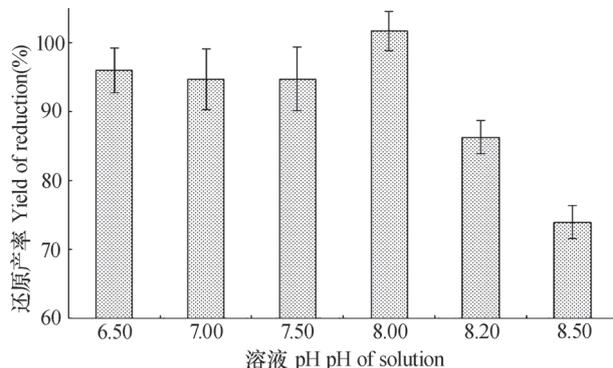


图2 不同pH溶液的还原产率

Fig. 2 Yield of reduction relative to pH

果如图2所示。

由图2可知, 当pH低于8.00时, 还原产率均超过了90%, 可满足试验的需求。但pH较低时, 镀铜镉粒的还原能力过强, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>被还原为NO<sub>2</sub><sup>-</sup>后, 可能会进一步被还原为N<sub>2</sub>O, 降低了还原成NO<sub>2</sub><sup>-</sup>的产率。且NO<sub>3</sub><sup>-</sup>被镀铜镉粒还原成N<sub>2</sub>O的反应中还存在NO<sub>2</sub><sup>-</sup>与H<sub>2</sub>O的氧原子的交换反应。因此选择还原体系pH为8.00。这样既可满足还原产率的需求, 也可抑制NO<sub>3</sub><sup>-</sup>被还原为NO<sub>2</sub><sup>-</sup>后进一步被还原成N<sub>2</sub>O。

**还原时间的影响:** 初期试验时, 发现将样品溶液以5 ml min<sup>-1</sup>的速度通过还原镉柱不足以将溶液中的NO<sub>3</sub><sup>-</sup>全部转化为NO<sub>2</sub><sup>-</sup>。还原反应不完全易产生同位素分馏现象。同时, 还发现还原产率随还原时间的增加而递增。本试验将还原镉柱的流出端和流入端均置于样品中, 使样品在还原镉柱中循环反应一段时间。还原产率随还原时间的变化关系如图3所示。

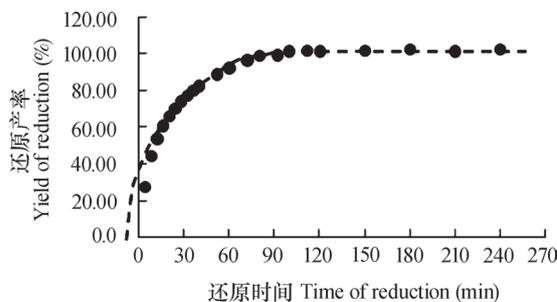


图3 还原产率与还原时间的关系

Fig. 3 Relationship between yields and duration of the reaction

由图3可知, 当还原时间达到60 min时, 还原产率超过90%, 满足试验的需求。而还原时间超过80 min时, 产率接近100%, 样品中的NO<sub>3</sub><sup>-</sup>已基本上

转化为 $\text{NO}_2^-$ 。为降低试验误差，提高结果的精度，本试验将还原时间确定为80 min。

还原温度的影响：在HCl和咪唑缓冲体系中镀铜镉粒的还原能力与体系温度的关系如图4所示。

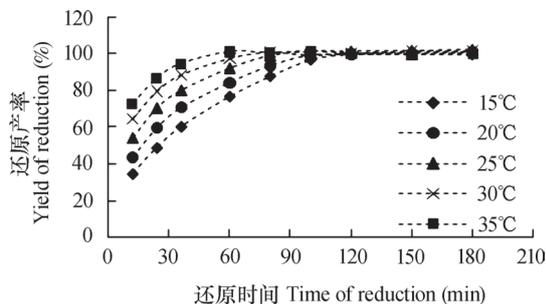


图4 不同体系温度时还原产率与还原时间的关系

Fig. 4 Relationship between yield and duration of the reaction relative to temperature of the system

由图4所示，体系温度对还原反应的平衡未表现出明显影响。体系处于不同温度时，还原产率均可达到近100%。不同的体系温度仅对还原反应达

到平衡所耗费的时间产生影响，温度越高，反应达到平衡所需的时间越短。我们选择25℃为反应温度。25℃与室温接近，因此易于控制，同时也有助于稳定试验条件，减少误差并提高试验精度。

## 2.2 结果的换算曲线

根据化学反应原理，转化生成的 $\text{N}_2\text{O}$ 的氮、氧同位素比值与溶液中 $\text{NO}_3^-$ 的氮、氧同位素比值应成线性关系。因此，可通过测定 $\text{N}_2\text{O}$ 的氮、氧同位素比值再换算成 $\text{NO}_3^-$ 的氮、氧同位素比值。首先，需要建立不同同位素比值的 $\text{NO}_3^-$ 及其转化生成 $\text{N}_2\text{O}$ 间的关系曲线，通过这个关系曲线去计算未知样品中 $\text{NO}_3^-$ 的氮、氧同位素比值。本文将国际标准物质USGS-34和USGS-32分别配置为 $\text{NO}_3^-$ 浓度 $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ 的溶液A和B，并将A、B两种溶液按不同体积比例混合，从而形成不同丰度的硝酸盐溶液样品。其混合比例及溶液中 $\text{NO}_3^-$ 的丰度理论计算值如表1所示。

将编号1-7的硝酸盐溶液进行转化并测定 $\text{N}_2\text{O}$

表1 不同丰度硝酸盐溶液配比及氮、氧同位素比值理论值

Table 1 Theoretical values of nitrogen isotope ratios and oxygen isotope ratios of  $\text{NO}_3^-$  in the solutions different in volume ratio

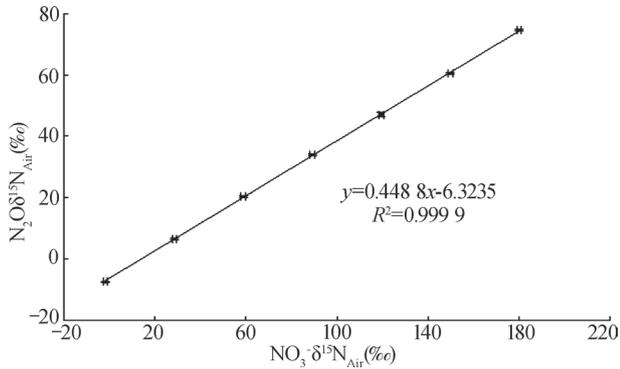
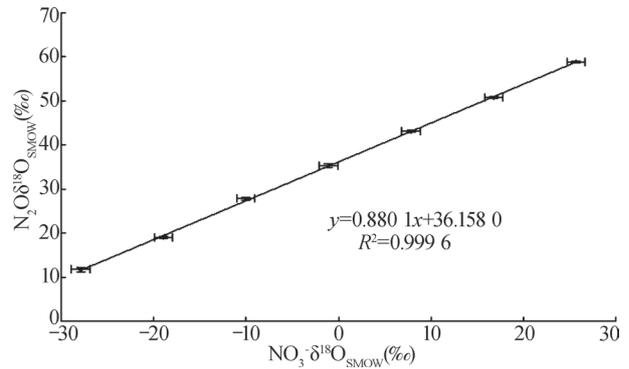
溶液编号 No.	体积比 ( $V_A : V_B$ ) Volume ratio ( $V_A : V_B$ )	理论计算值 Theoretical value	
		$\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}} (\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} (\text{‰})$
1	6 : 0	-1.8	-27.9
2	5 : 1	28.5	-19.0
3	4 : 2	58.8	-10.0
4	3 : 3	89.1	-1.1
5	2 : 4	119.4	7.8
6	1 : 5	149.7	16.8
7	0 : 6	180.0	25.7

的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}} \text{‰}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} \text{‰}$ 。根据基本原理所述，在使用同一次制备的 $\text{NaN}_3-\text{CH}_3\text{COOH}$ 溶液进行转化时， $\text{N}_3^-$ 的氮同位素比值保持恒定，生成的 $\text{N}_2\text{O}$ 的氮、氧同位素比值与硝酸盐的氮、氧同位素比值存在一定的相关性。将不同丰度 $\text{NO}_3^-$ 的氮、氧同位素比值与转化形成的 $\text{N}_2\text{O}$ 的氮、氧同位素比值一一对应，得到 $\text{NO}_3^- - \text{N}_2\text{O}$ 换算曲线，其结果如图5和图6所示。将水样转化产生的 $\text{N}_2\text{O}$ 的氮、氧同位素比值代入换算曲线中，利用换算曲线公式即可计算出样

品中 $\text{NO}_3^-$ 的氮、氧同位素比值。

由图5和图6可知， $\text{N}_2\text{O}$ 的氮、氧同位素比值与溶液中 $\text{NO}_3^-$ 的氮、氧同位素比值存在很好的线性相关性，其相关系数 $R^2$ 均大于0.999。

$\text{N}_2\text{O}$ 气体中的两个氮原子分别来自于 $\text{N}_3^-$ 和 $\text{NO}_2^-$ ，其 $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$ 的换算曲线的理论斜率应为0.5。而实际换算曲线的斜率约为0.45，低于0.5。造成这种现象的原因可能与试剂中含有微量硝酸盐及试验用水中溶解的 $\text{N}_2\text{O}$ 有关。而 $\text{N}_2\text{O}$ 气体中的氧原子来

图5 N<sub>2</sub>O与硝酸盐的 δ<sup>15</sup>N换算曲线Fig. 5 δ<sup>15</sup>N conversion curve between N<sub>2</sub>O and NO<sub>3</sub><sup>-</sup>图6 N<sub>2</sub>O与硝酸盐的 δ<sup>18</sup>O换算曲线Fig. 6 δ<sup>18</sup>O conversion curve between N<sub>2</sub>O and NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

自于NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 其 δ<sup>18</sup>O<sub>S<sub>MOW</sub></sub>的换算曲线的理论斜率应为1, 但实际上仅为0.88。这应是由溶液中NO<sub>2</sub><sup>-</sup>与H<sub>2</sub>O分子间的氧交换反应造成的。McIlvin<sup>[12]</sup>的研究表明, 在转化体系pH为4.5的情况下, 溶液中仍存在11%~13%的氧交换反应, 这与本文的试验结果相符。

### 2.3 试验精度和准确度的测定

将USGS-35、IAEA-NO-3和实验室中已知氮、氧同位素比值的两个工作标准样品硝酸钾(ST-1、ST-2)配置成NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N浓度为20 μmol L<sup>-1</sup>溶液, 并按此方法进行处理, 得到的结果如表2所示。

表2 标准物质氮、氧同位素测定结果

Table 2 Nitrogen isotope ratios and oxygen isotope ratios measured of the reference materials

标准样品 编号 Standard No.	δ <sup>15</sup> N <sub>Air</sub> ‰		δ <sup>18</sup> O <sub>S<sub>MOW</sub></sub> ‰	
	参考值 Reference value (‰)	测定值 Measurement value (‰)	参考值 Reference value (‰)	测定值 Measurement value (‰)
USGS-35	2.7	2.93 ± 0.31 (n <sup>1</sup> =6)	57.5	57.53 ± 0.58 (n=6) <sup>2)</sup>
IAEA-NO-3	4.7	4.49 ± 0.34 (n=6)	25.6	25.70 ± 0.51 (n=6)
ST-1	3.7	3.82 ± 0.30 (n=6)	11.4	11.05 ± 0.55 (n=6)
ST-2	14.6	14.68 ± 0.29 (n=6)	24.5	24.45 ± 0.54 (n=6)

1) n为重复次数 The n was the number of repetitions

2) 此结果通过将换算曲线外延计算得出 This result was calculated through extension of the curve

由表2看出, 不同硝酸钾的同位素比值的测量结果重复性较好, δ<sup>15</sup>N的测量精度约为0.31‰, δ<sup>18</sup>O的测量精度约为0.55‰; 测定值与标准物质证书参考值也很接近, 测定值与参考值的差异均小于1σ, 可满足分析的需求。

### 2.4 试验所需的最低样品量

本试验使用的同位素比值质谱仪的m/z44基线的信号强度约为1 nA, 选择样品产生信号为3倍噪声时的浓度为该方法测定所需的最低样品量。通过试验可知, 当溶液中NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N浓度为2.5 μmol L<sup>-1</sup>

时, 16 ml 溶液样品转化生成的N<sub>2</sub>O信号峰高为3 nA, 即当16 ml 样品中含有约0.04 μmol NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N时转化产生的N<sub>2</sub>O产生峰高约3nA的信号, 如图7所示。

将实验室标准ST-1和ST-2均配制为2.5 μmol L<sup>-1</sup> NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N溶液, 并通过本方法测定其氮、氧同位素比值。其测量精度和准确度如表3所示, 均可满足测试的要求。

### 2.5 试验的有效范围

为了进一步检验该方法的有效测量范围, 本

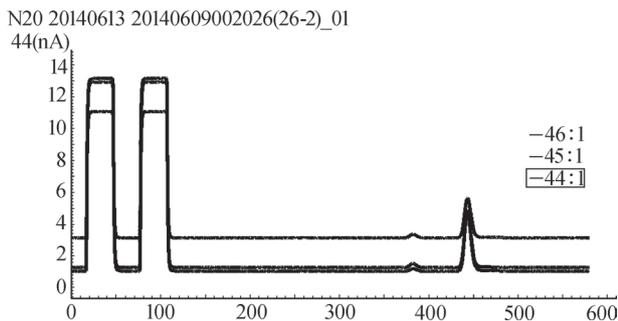


图7 最低样品量色谱图

Fig. 7 Chromatogram of the sample minimum in weight

表3 最低样品量标准物质氮、氧同位素测定结果

Table 3 Nitrogen isotope ratios and oxygen isotope ratios measured of the reference materials with the sample minimum in weight

标准样 编号 Standard No.	样品量 Sample amount ( $\mu\text{mol}$ )	$\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}/\text{‰}$		$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}/\text{‰}$	
		参考值 Reference value ( $\text{‰}$ )	测定值 Measurement value ( $\text{‰}$ )	参考值 Reference value ( $\text{‰}$ )	测定值 Measurement value ( $\text{‰}$ )
ST-1	0.04	3.7	$3.85 \pm 0.77$ ( $n^1=6$ )	11.4	$11.31 \pm 0.85$ ( $n=6$ )
ST-2	0.04	14.6	$14.51 \pm 0.82$ ( $n=6$ )	24.5	$24.70 \pm 0.90$ ( $n=6$ )

1) n为重复次数 The n was the number of repetitions

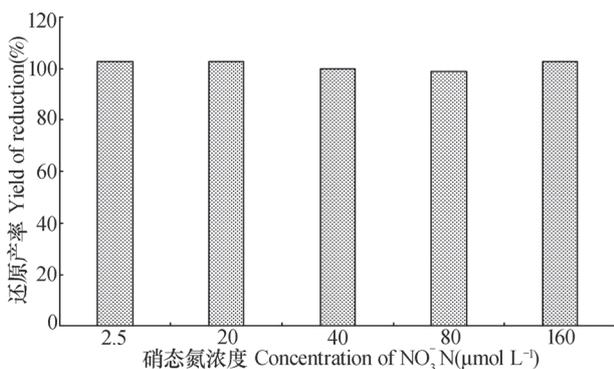


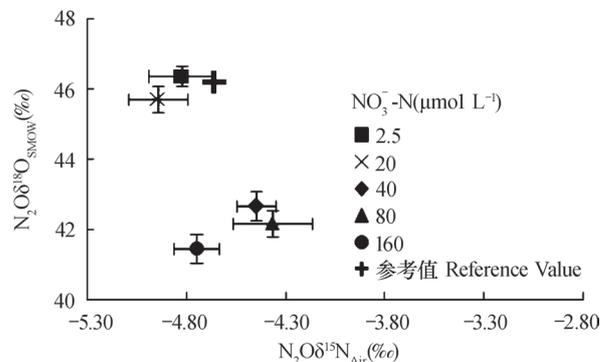
图8 不同浓度硝酸盐溶液的还原产率

Fig. 8 Yields of reduction relative to concentration of  $\text{NO}_3^-$ -N

并不随 $\text{NO}_3^-$ 浓度改变而产生显著的差异。但对氧同位素而言，当溶液中 $\text{NO}_3^-$ -N浓度在 $2.5 \sim 20 \mu\text{mol L}^{-1}$ 时， $\text{N}_2\text{O}$ 的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 基本一致，当溶液中 $\text{NO}_3^-$ -N浓度大于 $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ 时， $\text{N}_2\text{O}$ 的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 出现显著下降，如图9所示。这一结果表明，溶液中较高的 $\text{NO}_3^-$ -N浓度 ( $>20 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) 会在一定程度上影响所测定的氧稳定同位素比值结果。这可能与较高浓度的样品需要更长的转化

文对不同浓度的ST-1标准溶液进行转化，并测定其还原产率及生成的 $\text{N}_2\text{O}$ 的氮、氧同位素比值。还原产率如图8所示，当 $\text{NO}_3^-$ -N浓度在 $2.5 \sim 160 \mu\text{mol L}^{-1}$ 时，在本实验条件下，还原产率均接近100%， $\text{NO}_3^-$ 浓度对还原产率影响不显著。

由ST-1标准样品转化得到的 $\text{N}_2\text{O}$ 的氮、氧同位素比值为 $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}} -4.66\text{‰}$ ， $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} +46.19\text{‰}$ 。而不同浓度ST-1标准溶液氮同位素比值测定结果如图9所示，当溶液中 $\text{NO}_3^-$ -N浓度由 $2.5 \mu\text{mol L}^{-1}$ 上升至 $160 \mu\text{mol L}^{-1}$ 时，转化产生的 $\text{N}_2\text{O}$ 的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$

图9 不同浓度硝酸盐溶液转化产生 $\text{N}_2\text{O}$ 的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ Fig. 9  $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  of  $\text{N}_2\text{O}$  generated from the solution relative to concentration of  $\text{NO}_3^-$ -N

时间才能达到反应平衡有关。因此，当样品中 $\text{NO}_3^-$ -N浓度高于 $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ 时，应将其稀释以减少试验误差。

## 2.6 不同来源样品的测定结果

本文应用此化学转化法分析了太湖苏州地区不同来源的水体样品，包括地表水、降水和土壤提取液。地表水的采样地点包括苏州地区主要河流、水库、湖泊等，同时采集地表水采样地点的

土样,并用 $2\text{ mol L}^{-1}$  KCl溶液按水土比5:1浸提制得土壤提取液,降水则在苏州市排水管理处设置智能降水采样器收集全年每场所降全部雨水。得到的结果如图10所示。测定的结果显示,不同来源水体样品中硝酸盐的氮、氧稳定性同位素比值差异较大。降水中硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$ 均值为 $+10.5\text{‰}$ ,变化范围为 $+4.5\text{‰} \sim +18.4\text{‰}$ , $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 均值为 $+76.9\text{‰}$ ,变化范围为 $+54.8\text{‰} \sim +84.3\text{‰}$ ;地表水中硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$ 均值为 $+8.9\text{‰}$ ,变化范围为 $-1.4\text{‰} \sim +14.4\text{‰}$ , $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 均值为 $+4.8\text{‰}$ ,变化范围为 $-2.7\text{‰} \sim +28.2\text{‰}$ ;土壤提取液中硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$ 均值为 $+3.5\text{‰}$ ,变化范围为 $-4.3\text{‰} \sim +8.6\text{‰}$ , $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 均值为 $+6.0\text{‰}$ ,变化范围为 $-0.1\text{‰} \sim +13.4\text{‰}$ 。不同来源样品的检测结果与前人研究结果相接近<sup>[13-16]</sup>。

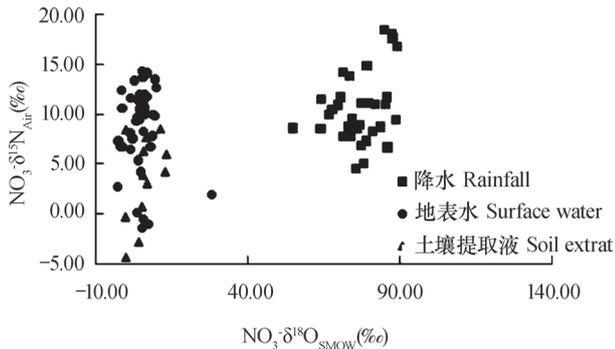


图10 不同来源水体样品中硝酸盐的氮氧稳定性同位素比值

Fig. 10 Nitrogen isotope stable ratios and oxygen isotope stable ratios of nitrate in water samples from different sources

综上,化学转化法可精确测定水样中硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ ,一次检测需样量仅 $4.5\ \mu\text{g NO}_3^- \text{N}$ ,约 $0.32\ \mu\text{mol}$ ,一般的水体样品量仅需 $20 \sim 40\text{ml}$ 即可。化学转化法可同时测定硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ ,转化过程只需两步,速度快,效率高。 $\delta^{15}\text{N}$ 的测量精度约为 $0.31\text{‰}$ , $\delta^{18}\text{O}$ 的测量精度约为 $0.55\text{‰}$ ,标准样品测定值与参考值的差异均小于 $1\ \sigma$ 。精度和准确度均可满足样品分析的需求。

### 3 结论

化学转化法将水体样品中的硝酸盐转化为氧化亚氮,借助带预浓缩装置的同位素比值质谱计测定

其氮、氧同位素比值,通过换算曲线将氧化亚氮的氮、氧同位素比值换算并得到硝酸盐的氮、氧同位素比值。该方法与传统测定方法相比,具有适用范围广、灵敏度高、操作简便、更加准确的特点。经过方法研究证明,化学转化法可精确测定水样中硝酸盐的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ ,转化过程只需两步,其精度和准确度均可满足相关研究的需求。

本方法可广泛应用于淡水(包括地表水、地下水、土壤渗滤液和雨水)和海水中硝酸盐的氮、氧同位素的测定。方法的建立将有助于氮、氧元素在生态系统和水环境中循环的研究。

### 参考文献

- [1] 徐文,周建伟,刘存福,等.地下水硝酸盐 $^{15}\text{N}$ 和 $^{18}\text{O}$ 同位素在线测试技术研究.岩矿测试,2013,32(2):311—318. Xu W, Zhou J W, Liu C F, et al. Online measurement technique on  $^{15}\text{N}$  and  $^{18}\text{O}$  isotopes of nitrate in groundwater (In Chinese). Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(2): 311—318
- [2] Kornexl B E, Gehre M, Hofling R, et al. ON-line  $^{18}\text{O}$  measurement of organic and inorganic substances. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 1999, 13: 1685—1693
- [3] Gehre M, Strauch G. High-temperature element analysis and pyrolysis techniques for stable isotope analysis. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2003, 17: 1497—1503
- [4] Boehlke J K, Mroczkowski S J, Coplen T B. Oxygen isotopes in nitrate: New reference materials for  $^{18}\text{O}$ ;  $^{17}\text{O}$ ;  $^{16}\text{O}$  measurements and observations on nitrate-water equilibration. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2003, 17: 1835—1846
- [5] 毛绪美,罗泽娇,李永勇,等.地下水硝酸盐氮同位素分析最新方法——细菌反硝化法.地球学报,2005,26:44—47. Mao X M, Luo Z J, Li Y Y, et al. Bacterial denitrification: A new method for nitrogen isotopic analysis of nitrate in groundwater (In Chinese). Acta Geoscientica Sinica, 2005, 26: 44—47
- [6] Stedman G. Mechanism of the azide-nitrite reaction. Part I. Journal of the Chemical Society, 1959, 9: 2943—2949
- [7] Stedman G. Mechanism of the azide-nitrite reaction. Part II. Journal of the Chemical Society, 1959, 9: 2949—2954
- [8] Schilman B, Teplyakov N. Detailed protocol for nitrate chemical reduction to nitrous oxide for  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}$

- analysis of nitrate in fresh and marine waters. *Geological Survey*, 2007, 15: 1—20
- [ 9 ] Evgenia R, Mark A A, Douglas W R. Effect of chloride on the chemical conversion of nitrate to nitrous oxide for  $\delta^{15}\text{N}$  analysis. *Limnology Oceanography: Methods*, 2009, 7: 545—552
- [ 10 ] 曹亚澄, 孙国庆, 韩勇, 等. 大气浓度下 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_4$ 和 $\text{CO}_2$ 中氮、碳和氧稳定性同位素比值的质谱测定. *土壤学报*, 2008, 45 ( 2 ) : 249—258. Cao Y C, Sun G Q, Han Y, et al. Determination of nitrogen, carbon and oxygen stable isotope ratios in  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  at natural abundance levels by mass spectrometer ( In Chinese ). *Acta Pedologica Sinica*, 2008, 45 ( 2 ) : 249—258
- [ 11 ] 曹亚澄, 钟明, 龚华, 等.  $\text{N}_2\text{O}$ 产生法测定土壤无机态氮 $^{15}\text{N}$ 丰度. *土壤学报*, 2013, 50 ( 1 ) : 116—122. Cao Y C, Zhong M, Gong H, et al. Determining  $^{15}\text{N}$  abundance in ammonium, nitrate and nitrite in soil by measuring nitrous oxide produced ( In Chinese ). *Acta Pedologica Sinica*, 2013, 50 ( 1 ) : 116—122
- [ 12 ] McIlvin M R, Altabet M A. Chemical conversion of nitrate and nitrite to nitrous oxide for nitrogen and oxygen isotopic analysis in freshwater and seawater. *Analytical Chemistry*, 2005, 77: 5589—5595
- [ 13 ] Xue D, Jorin B, Bernard D B, et al. Present limitations and future prospects of stable isotope methods for nitrate source identification in surface- and groundwater. *Water Research*, 2009, 43 ( 5 ) : 1159—1170
- [ 14 ] William A B, Carol K, Cecily C Y, et al. Chemical and isotopic evidence of nitrogen transformation in the Mississippi River, 1997—98. *Hydrological Processes*, 2001, 15: 1285—1300
- [ 15 ] Donald H C, Carol K, Cecily C Y, et al. Pathways for nitrate release from an alpine watershed: Determination using  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}$ . *Water Resources Research*, 2002, 38 ( 5 ) : 1029—1038
- [ 16 ] Zhang Y, Liu X J, Fangmeier A, et al. Nitrogen inputs and isotopes in precipitation in the North China Plain. *Atmospheric Environment*, 2008, 42: 1436—1448
- [ 17 ] Schilman B, Teplyakov N. Development of a reduction method for the  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  analyses of nitrate: Proxies for the identification of potential contamination sources of nitrates in groundwater. Report of the Ministry of National Infrastructures, Geological Survey of Israel, 2005, 13: 1—6
- [ 18 ] Schilman B, Teplyakov N. A modified chemical technique for nitrate reduction to nitrous oxide for  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  analysis in fresh and marine waters. Report of the Ministry of National Infrastructures, Geological Survey of Israel, 2006, 2: 1—13
- [ 19 ] Schilman B, Teplyakov N, Gavrieli I. Identification of nitrate contamination sources in ground water in Israel using the nitrogen and oxygen isotopic composition: Wadi Kelt-Jericho area as a case study. Report of the Ministry of National Infrastructures, Geological Survey of Israel, 2004, 25: 1—12
- [ 20 ] Schilman B, Teplyakov N, Gavrieli I, et al. Identification of the sources of nitrate contamination in the Western Galilee aquifers, northern Israel, using a multi-proxy stable isotope and chemical approach. Report of the Ministry of National Infrastructures, Geological Survey of Israel, 2007, 17: 1—44

## DETERMINATION OF NITROGEN AND OXYGEN ISOTOPE RATIO OF NITRATE IN WATER WITH A CHEMICAL CONVERSION METHOD

Wang Xi Cao Yacheng Han Yong Tang Haoye Wang Ruhai Sun Xiaoli Sun Yufang  
( State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences,  
Nanjing 210008, China )

**Abstract** A chemical method was developed for determination simultaneously of nitrogen and oxygen isotope ratios of nitrate in water samples. This method uses copper-plated cadmium granules to reduce nitrate into nitrite in a weakly alkaline environment and sodium azide to transform nitrite into nitrous oxide in a weakly acid buffer. Then the nitrous oxide is purged from the water sample and trapped cryogenically using an automated system with subsequent release into a gas chromatography column. The isolated nitrous oxide is then analyzed with a continuous flow isotope ratio mass spectrometer for N and O isotope ratios, which is

then converted into those of nitrate using an equation. Meanwhile, the experimental conditions of chemical conversion have been optimized by some further experiments. It is found that pH of the solution, reaction time and concentration of nitrate all had some effects on processes of the reducing reaction; When pH of the solution was 8.0,  $\text{N}_2\text{O}$  generation rate reached the highest; When duration of the reaction exceeded 80 min, the reaction was nearly 100% completed; And temperature of the reaction system did not have much obvious effect on completeness of the reaction, but the time of reaching equilibrium. On such a basis, optimal conditions for the reducing reaction are set as: 8.0 for pH, 80min for duration of the reaction and 25°C for temperature of the reaction system. To prepare a series of standard solutions to form a gradient in nitrogen and oxygen isotopic abundance, two standard sample solutions, USGS34 and USGS32, the same in concentration  $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ , were blended in different volume ratios. The standard solutions were used in transformation experiments and eventually a conversion working curve was obtained. Besides, a number of validation experiments were carried out using USGS international standard samples and laboratory standard samples to verify precision and accuracy of the chemical conversion method. The conversion process has only two steps and needs only  $4.5 \mu\text{g}$  of  $\text{NO}_3^- - \text{N}$ , while its accuracy in measuring  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  reached 0.31‰ and 0.55‰, respectively. The difference between the measured value and the reference value was less than  $1\sigma$ . So the precision and accuracy of this method are good enough to meet the requirements of the research. Water samples from different sources, including surface water, rainfall and extracted soil solution, were analyzed, using this method. It was found that in rainfall water,  $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$  of nitrate was +10.5‰ on average, ranging from +4.5‰ to +18.4‰ and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  of nitrate was +76.9‰ on average, ranging from +54.8‰ to +84.3‰; in surface water,  $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$  of nitrate was +8.9‰, on average, ranging from -1.4‰ to +14.4‰ and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  of nitrate was +4.8‰ on average, ranging from -2.7‰ to +28.2‰; and in soil solution,  $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$  of nitrate was +3.5‰ on average, ranging from -4.3‰ to +8.6‰ and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  of nitrate was +6.0‰ on average, ranging from -0.1‰ to +13.4‰, which were in good agreement with those in previous researches.

**Key words** Nitrate; Nitrous oxide; Nitrogen isotope ratio; Oxygen isotope ratio

(责任编辑: 檀满枝)

CONTENTS

**Reviews and Comments**

- Application of reductive soil disinfection to suppress soil-borne pathogens ..... Cai Zucong, Zhang Jinbo, Huang Xinqi, et al. ( 475 )  
 A review of researches on soil cracks and their impacts on preferential flow...Zhang Zhongbin, Peng Xinhua ( 488 )

**Research Articles**

- Characteristics of soil aggregate loss in croplands in the typical black soil region of Northeast China ..... Wen Leilei, Zheng Fenli, Shen Haiou, et al. ( 498 )  
 Construction of an index set for predicting thickness of active layer of permafrost in Qinghai-Tibet Plateau and for mapping ..... Chen Jike, Zhao Yuguo, Zhao Lin, et al. ( 506 )  
 Variation of mineral composition along the soil chronosequence at the Hailuoguo Glacier foreland of Gongga Mountain ..... Yang Zijiang, Bing Haijian, Zhou Jun, et al. ( 515 )  
 Composition of organic carbon in paddy soil in typical area of Chengdu and its influencing factors ..... Liao Dan, Yu Dongsheng, ZhaoYongcun, et al. ( 526 )  
 Spatio-temporal variation of soil temperature and soil moisture regime in Hebei Province ..... Cao Xianghui, Lei Qiuliang, Long Huaiyu, et al. ( 536 )  
 Vertical distribution of soil saturated hydraulic conductivity in a small karst catchment ..... Fu Tonggang, Chen Hongsong, Wang Kelin ( 546 )  
 Transformation between soil water and shallow groundwater in the middle reaches of the Dagu River ..... Yang Yuzheng, Lin Qing, Wang Songlu, et al. ( 556 )  
 Determination of nitrogen and oxygen isotope ratio of nitrate in water with a chemical conversion method ..... Wang Xi, Cao Yacheng, Han Yong, et al. ( 565 )  
 Quantitative research on effects of nitrogen application rate on distribution of photosynthetic carbon in rice-soil system using <sup>13</sup>C pulse labeling technique ..... Liu Ping, Jiang Chunyu, Li Zhongpei ( 574 )  
 Effects of no-tillage ridge-cultivation on soil organic carbon accumulation in ridges and crop yields in paddy fields ..... Ci En, Wang Liange, Ding Changhuan, et al. ( 585 )  
 Residual of applied <sup>15</sup>N fertilizer in soils under long-term different patterns of fertilization and its utilization ..... Zhao Wei, Liang Bin, Zhou Jianbin ( 595 )  
 Effect of long-term fertilization on rice yield and basic soil productivity in red paddy soil under double-rice system ..... Lu Yanhong, Liao Yulin, Zhou Xing, et al. ( 605 )  
 Effects of long-term fertilization on yield variation trend, yield stability and sustainability in the double cropping rice system ..... Ji Jianhua, Hou Hongqian, Liu Yiren, et al. ( 618 )  
 Relationship between exudation of nitrification inhibitor MHPP and plasma membrane proton pump of sorghum root ..... Zhou Jinquan, Zhang Mingchao, Wei Zhijun, et al. ( 527 )  
 Effects of long-term amendment with passivant and zinc fertilizer on cadmium reduction in tobacco growing in a Cd contaminated field ..... Cao Chenliang, Wang Wei, Ma Yibing, et al. ( 635 )  
 Effects of interaction between potassium and humic acid on index of organic potassium salt in flue-cured tobacco ..... Zheng Dongfang, Xu Jiayang, Xu Zicheng, et al. ( 645 )  
 Impacts of replacement of *Pinus* with *Eucalyptus* on soil nutrients and enzyme activities ..... Zhang Kai, Zheng Hua, Chen Falin, et al. ( 653 )  
 Effects of biological soil crusts on soil enzyme activities in desert areas ..... Yang Hangyu, Liu Yanmei, Wang Tingpu ( 663 )  
 Effect of incorporation of crop straw on composition of soil organic matter and enzyme activity in black soil relative to depth and rate of the incorporation ..... Jiao Lina, Li Zhihong, Yin Chengcheng, et al. ( 671 )  
 Effect of *Streptomyces* JD211 promoting growth of rice seedlings and diversity of soil bacteria ..... Wang Shiqiang, Wei Saijin, Yang Taotao, et al. ( 681 )

**Research Notes**

- Quality assessment of oasis soil in the upper reaches of Tarim River based on minimum data set ..... Gong Lu, Zhang Xueni, Ran Qiyang ( 689 )  
 Effect of iron plaque on surface electrochemical properties and short-term N, P and K uptake by rice roots .....Zheng Yunyun, Li Zhongyi, Li Jiuyu, et al. ( 695 )  
 The changes of microbial community structure in red paddy soil under long-term fertilization ..... Xia Xin, Shi Kun, Huang Qianru, et al. ( 705 )  
 Salinization characteristics of afforested coastal saline soil as affected by species of trees used in afforestation ..... Wang Heyun, Li Hongli, Dong Zhi, et al. ( 712 )

**Cover Picture:** Two dimensional and three dimensional images of soil cracks in paddy field ( by Zhang Zhongbin )

# 《土壤学报》编辑委员会

主 编: 史学正

执行编委: (按姓氏笔画为序)

丁维新	巨晓棠	王敬国	王朝辉	史 舟	宇万太	朱永官
李永涛	李芳柏	李保国	李 航	吴金水	沈其荣	张玉龙
张甘霖	张福锁	陈德明	邵明安	杨劲松	杨明义	杨林章
林先贵	依艳丽	周东美	周健民	金继运	逢焕成	胡 锋
施卫明	骆永明	赵小敏	贾仲君	徐国华	徐明岗	徐建明
崔中利	常志州	黄巧云	章明奎	蒋 新	彭新华	雷 梅
窦 森	廖宗文	蔡祖聪	蔡崇法	潘根兴	魏朝富	

编辑部主任: 陈德明

责任编辑: 汪枳生 卢 萍 檀满枝

## 土 壤 学 报

### Turang Xuebao

(双月刊, 1948年创刊)

第 52 卷 第 3 期 2015 年 5 月

## ACTA PEDOLOGICA SINICA

(Bimonthly, Started in 1948)

Vol. 52 No. 3 May, 2015

编 辑 《土壤学报》编辑委员会  
地址: 南京市北京东路 71 号 邮政编码: 210008  
电话: 025 - 86881237  
E-mail: actapedo@issas.ac.cn

Edited by Editorial Board of Acta Pedologica Sinica  
Add: 71 East Beijing Road, Nanjing 210008, China  
Tel: 025 - 86881237  
E-mail: actapedo@issas.ac.cn

主 编 史 学 正  
主 管 中 国 科 学 院  
主 办 中 国 土 壤 学 会  
承 办 中国科学院南京土壤研究所

Editor-in-Chief Shi Xuezheng  
Superintended by Chinese Academy of Sciences  
Sponsored by Soil Science Society of China  
Undertaken by Institute of Soil Science,  
Chinese Academy of Sciences

出 版 科 学 出 版 社  
地址: 北京东黄城根北街 16 号 邮政编码: 100717

Published by Science Press  
Add: 16 Donghuangchenggen North Street,  
Beijing 100717, China

印刷装订 北京中科印刷有限公司  
总发行 科 学 出 版 社  
地址: 北京东黄城根北街 16 号 邮政编码: 100717  
电话: 010 - 64017032  
E-mail: journal@mail.sciencep.com

Printed by Beijing Zhongke Printing Limited Company  
Distributed by Science Press  
Add: 16 Donghuangchenggen North Street,  
Beijing 100717, China  
Tel: 010 - 64017032  
E-mail: journal@mail.sciencep.com

国外发行 中国国际图书贸易总公司  
地址: 北京 399 信箱 邮政编码: 100044

Foreign China International Book Trading Corporation  
Add: P. O. Box 399, Beijing 100044, China

国内统一刊号: CN 32-1119/P

国内邮发代号: 2-560

国外发行代号: BM45

定价: 60.00 元

国 内 外 公 开 发 行



ISSN 0564-3929

