

DOI: 10.11766/trxb202110190563

李森, 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, 2023, 60 (3): 705–715.

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, 2023, 60 (3): 705–715.

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 森^{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. 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), 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 $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_3$ 值持续升高, 而北票、唐山和林芝土壤的 $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_3$ 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 $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_3$ 值显著负相关; 此外, 同位素分馏效应对 $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_3$ 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 of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Changshu National Agro-Ecosystem Observation and Research Station, Nanjing 210008, China)

* 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 森(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): 2022-03-15

Abstract: 【Objective】 Atmospheric ammonia (NH_3) is an important precursor for the formation of $\text{PM}_{2.5}$. Hence, identification and quantification of the sources of atmospheric NH_3 are important for NH_3 emission abatement and air pollution control. Farmland NH_3 volatilization is one of the important sources of atmospheric NH_3 . The technology of natural abundance of nitrogen isotopes ($\delta^{15}\text{N}$) has been used to trace NH_3 sources in recent years. Despite these advances, studies on the dynamic change of $\delta^{15}\text{N}$ values from the whole process of NH_3 volatilization from farmland soils are lacking. Moreover, NH_3 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 NH_3 and may lead to uncertainties in sources traceability. Upland soil NH_3 volatilization dominates total farmland NH_3 volatilization in China. We selected four types of upland soil from different regions in China to study the $\delta^{15}\text{N}$ values of NH_3 volatilization from the whole volatilization process to clarify the changes of $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_3$ values and their impacting factors. 【Method】 Urea was applied to four types of soils from Liaoning, Hebei, Henan and Tibet, and NH_3 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 NH_3 volatilization was measured by the chemical transformation method. 【Result】 Results showed that the values of $\delta^{15}\text{N}$ during NH_3 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 NH_3 volatilization process in upland soils from different regions are different. During the whole process of soil NH_3 volatilization, the $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_3$ values of Xinxiang continued to increase, and the $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_3$ values of Beipiao, Tangshan and Linzhi first decreased and then increased. Soil properties and NH_3 volatilization rate are the main factors affecting the $\delta^{15}\text{N}$ value. 【Conclusion】 Our results showed that soil pH, NH_3 volatilization rate and cumulative NH_3 loss were significantly negatively correlated with the $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_3$ values. In addition, isotope fractionation also impacts the $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_3$ values. The results of this study can provide better support for the quantitative traceability of atmospheric NH_3 .
Key words: Upland soil; Ammonia volatilization; Nitrogen natural isotopic abundance; Impact factors; Source identify

氨 (NH_3) 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, NH_3 极易与大气中的酸性物质 (HNO_3 、 H_2SO_4 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 $\text{PM}_{2.5}$ 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 NH_3 的贡献较大^[6], 以往的研究表明, 我国农业源 NH_3 排放贡献率达到 80%~90%, 其中农田施氮导致的 NH_3 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 NH_3 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 NH_3 排放源对大气 NH_3 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 ($\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_3$), 从而可以利用 $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_3$ 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 NH_3 具有较低的 $\delta^{15}\text{N}$ 值, 可以与化石燃料燃烧排放的 NH_3 区分开。Elliott 等^[13]进一步总结表明, 农田 NH_3 挥发的 $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_3$ 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 NH_3 挥发与其他排放源 $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_3$ 值的差异进行大气 NH_3 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 NH_3 的贡献。然而, 农田氮素循环过程极其复杂, NH_3 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 NH_3 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 $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_3$ 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 | 土壤类型 | pH | 全氮 | 铵态氮 | 硝态氮 | 阳离子交换量 | 黏粒 | 粉粒 | 砂粒 |
|----------|----------------------|------|--|---|---|--|------------|------------|------------|
| Area | Soil type | | Total nitrogen/ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) | $\text{NH}_4^+ - \text{N}/$ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) | $\text{NO}_3^- - \text{N}/$ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) | CEC/ ($\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$) | Clay/ % | Silt/ % | Sand/ % |
| 北票 | 褐土 | 6.63 | 0.75 | 5.63 | 4.21 | 14.53 | 19.80 | 16.70 | 63.50 |
| Beipiao | Cinnamon soil | | | | | | | | |
| 新乡 | 潮土 | 8.07 | 0.82 | 4.23 | 85.97 | 9.81 | 18.50 | 22.90 | 58.60 |
| Xinxiang | Fluvo-aquic soil | | | | | | | | |
| 唐山 | 潮褐土 | 6.44 | 0.91 | 7.41 | 29.67 | 15.77 | 23.57 | 21.63 | 54.80 |
| Tangshan | Meadow cinnamon soil | | | | | | | | |
| 林芝 | 棕壤 | 5.83 | 0.95 | 0.74 | 57.04 | 6.57 | 8.66 | 17.94 | 73.40 |
| Linzhi | Brown soil | | | | | | | | |

注:北票、新乡、唐山和林芝分别为辽宁、河南、河北和西藏;CEC表示 cation exchange capacity。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 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 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 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 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:

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

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 ± 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 ± 3.2) $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 (145.7 ± 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 ± 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 ± 0.3) $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、(0.49 ± 0.04) $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、(5.1 ± 0.3) $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 (47.1 ± 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 ($P < 0.05$)。

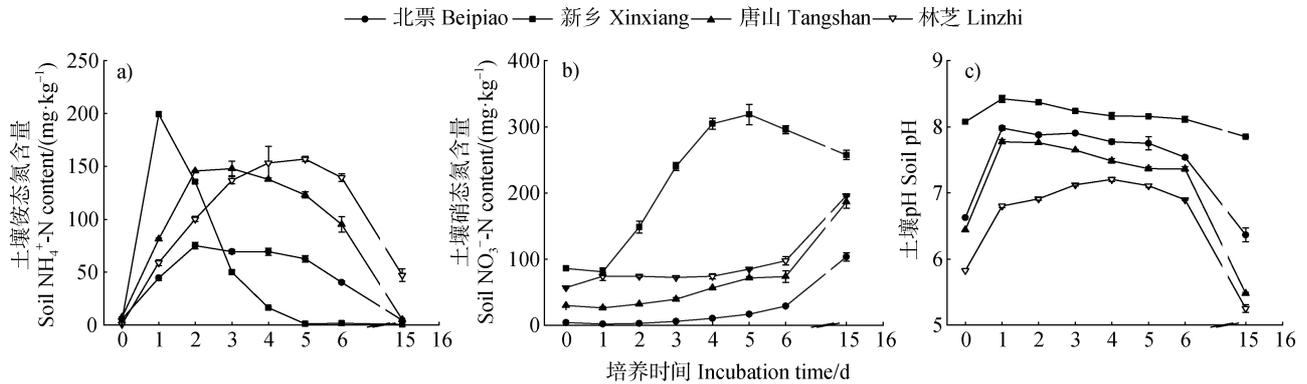


图 1 施用尿素后土壤 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量 (a)、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 含量 (b) 和土壤 pH (c) 的变化规律

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 $-6.71\% \pm 0.37\%$ 、 $5.78\% \pm 0.16\%$ 、 $-2.02\% \pm 0.97\%$ 、 $-5.44\% \pm 0.95\%$, 第 15 天时, 土壤 $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ 值分别为 $37.70\% \pm 4.38\%$ 、 $28.82\% \pm 0.67\%$ 、 $59.12\% \pm 5.76\%$ 、 $29.72\% \pm 1.19\%$ 。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 $-6.71\% \pm 0.37\%$ 至 $37.70\% \pm 4.38\%$ 、 $-5.58\% \pm 0.73\%$ 至 $28.82\% \pm 0.67\%$ 、 $-2.02\% \pm 0.97\%$ 至 $59.12\% \pm 5.76\%$ 、 $-5.44\% \pm 0.95\%$ 至 $29.72\% \pm 1.19\%$ 。

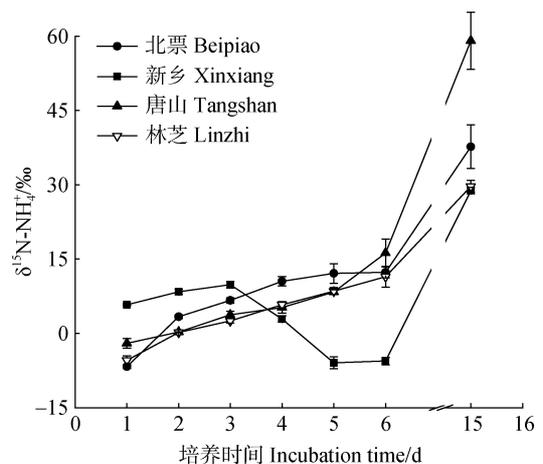


图 2 施用尿素后土壤 $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ 值的变化规律

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 ± 0.06) $\text{kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 、(6.56 ± 0.16) $\text{kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 、(1.45 ± 0.02) $\text{kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 和 (4.67 ± 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。

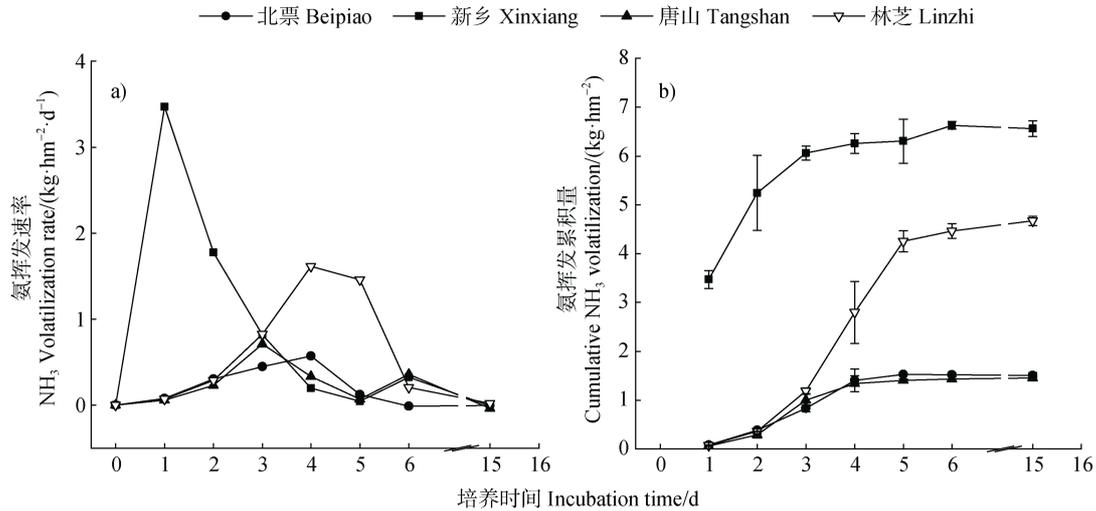


图 3 施用尿素后土壤 NH_3 挥发速率 (a) 和 NH_3 挥发累积量 (b) 的变化规律

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 NH_3 挥发过程同位素 $\delta^{15}\text{N}$ 特征

不同区域旱地土壤 NH_3 挥发过程同位素 $\delta^{15}\text{N}$ 值的特征不同 (图 4)。随着土壤 NH_3 挥发的进行, 北票、唐山和林芝土壤 $\delta^{15}\text{N}$ 值先迅速降低, 之后随培养时间推移缓慢升高; 而新乡土壤 $\delta^{15}\text{N}$ 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 $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_3$ 值变化范围为 $-26.14\text{‰} \sim -5.57\text{‰}$ 、 $-31.92\text{‰} \sim -26.31\text{‰}$ 、 $-24.41\text{‰} \sim -3.11\text{‰}$ 和 $-29.17\text{‰} \sim -2.20\text{‰}$, 土壤 NH_3 挥发过程 $\delta^{15}\text{N}$ 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 $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_3$ 值显著高于北票和唐山 ($P < 0.01$), 林芝的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_3$ 值

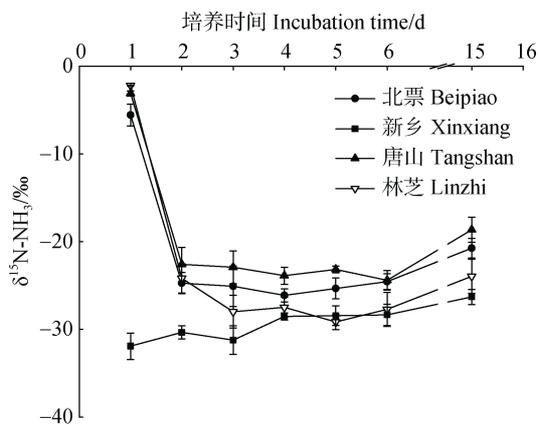


图 4 施用尿素后土壤 NH_3 挥发 $\delta^{15}\text{N}$ 值的变化规律

Fig. 4 Changes of $\delta^{15}\text{N}$ values of soil NH_3 volatilization after urea application

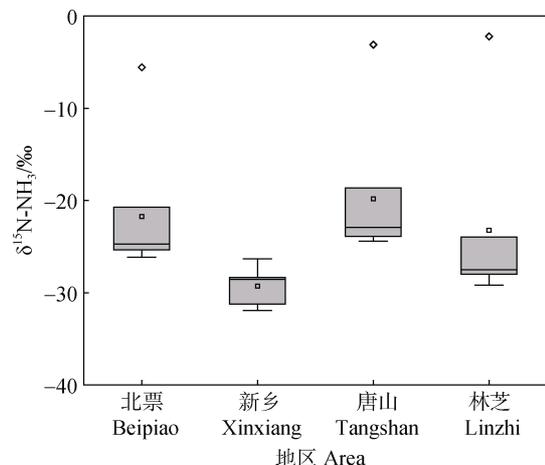


图 5 不同区域旱地土壤 NH_3 挥发 $\delta^{15}\text{N}$ 值的分布状况

Fig. 5 $\delta^{15}\text{N}$ values of NH_3 volatilization from different upland soils

显著高于唐山 ($P < 0.01$)。

3 讨 论

3.1 土壤 NH_3 过程中 $\delta^{15}\text{N}$ 值特征

尽管氮稳定同位素技术在大气 NH_3 溯源研究中取得了一定的进展, 但是不同区域旱地土壤 NH_3 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 $-48.0\% \sim -36.3\%$ 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 $-52.0\% \sim -47.6\%$ 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 $-40.6\% \sim -26.0\%$, 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) $\sim -19.82\%$ (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 $-46\% \pm 5\%$, 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, 这可能是由于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 $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ 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 $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ 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

快地向空气扩散, 因此捕获到的 $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_3$ 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 挥发速率和累积损失量与 $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_3$ 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。

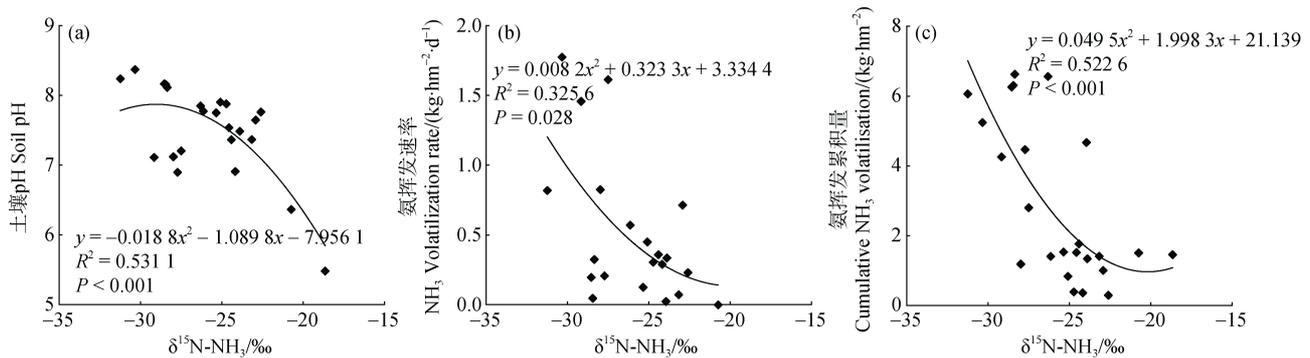


图 6 土壤 NH_3 挥发的 $\delta^{15}\text{N}$ 值与土壤 pH (a)、土壤 NH_3 挥发速率 (b)、 NH_3 挥发累积量 (c) 的关系

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 $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_3$ 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 $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_3$ 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 $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_3$ 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 $-3.6\pm 0.1\text{‰}$ 。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 $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_3$ 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 $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_3$ 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 $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_3$ 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 $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_3$ 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 挥发速率和累积损失量与对 $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_3$ 值有显著影响, 同位素分馏效应也是影响 $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_3$ 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, Erismann 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 NH_3 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] Konstantinoudis 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 ^{15}N natural abundance in nitrogen oxides from major anthropogenic emission sources[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2016, 53 (6): 1552—1562. [王曦, 遆超普, 罗永霞, 等. 主要人为排放源中氮氧化物 ^{15}N 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 ^{15}N 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 ^{15}N -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 N_2O 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 $\text{NH}_x\text{-N}$ 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, 崔健, 王国强, 等. 春秋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*, 2022, 59 (4): 1068—1077. [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*, 2022, 59 (4): 1068—1077.]
- [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 $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3(\text{aq}) - \text{NH}_3(\text{gas})$ 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)