

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2021122901

肖春艳, 陈飞宏, 陈晓舒, 等. 丹江口水库淅川库区大气氨氮干沉降特征及源解析[J]. 环境化学, 2023, 42(6): 1856-1866.

XIAO Chunyan, CHEN Feihong, CHEN Xiaoshu, et al. Analysis of characteristics and sources of dry atmospheric ammonia nitrogen deposition in the Xichuan area of Danjiangkou reservoir[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (6): 1856-1866.

## 丹江口水库淅川库区大气氨氮干沉降特征及源解析\*

肖春艳 陈飞宏 陈晓舒 赵同谦\*\* 郭晓明 胡情情

(河南理工大学资源环境学院, 焦作, 454003)

**摘要** 为了解丹江口水库淅川库区大气干沉降中氨氮的沉降特征和主要来源, 于2019年9月—2020年8月对库区周边设置的5个大气监测点进行干沉降样品采集, 测定并分析了样品中氨氮浓度及其氮同位素, 基于贝叶斯混合模型量化了氨氮的主要来源. 结果表明, 库区大气干沉降中氨氮月均浓度为 $0.96 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 全年大气干沉降中氨氮沉降通量为 $11.77 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ ,  $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 值月均值为 $-9.20\%$ . 干沉降中氨氮沉降通量、浓度和 $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ 值的季节差异显著, 均表现出夏季最高、春季和秋季次之、冬季最低的变化规律, 主要与夏季高温和氮肥施用有关. 运用稳定同位素模型(SIAR)分析发现, 库区干沉降中氨氮的主要污染源为农业源, 贡献率为60%, 其中化肥释放源和畜禽排放源贡献率分别为36%和24%. 夏季农业源贡献率最高, 其中64%来源于化肥释放, 进一步证实了夏季高温以及氮肥的大量施用是影响库区干沉降中氨氮的主要因素. 研究结果为探索库区水体氮污染控制途径提供理论基础和数据支撑.

**关键词** 氨氮, 干沉降, 氮同位素, 源解析, 丹江口水库.

## Analysis of characteristics and sources of dry atmospheric ammonia nitrogen deposition in the Xichuan area of Danjiangkou reservoir

XIAO Chunyan CHEN Feihong CHEN Xiaoshu ZHAO Tongqian\*\* GUO Xiaoming  
HU Qingqing

(Department of Resources and Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo, 454003, China)

**Abstract** In order to know the characteristics and sources of dry atmospheric ammonia nitrogen deposition in the Xichuan area of Danjiangkou reservoir, the dry deposition samples were collected at the five atmospheric deposition monitoring sites around the reservoir from September 2019 to August 2020. The concentrations and  $\delta^{15}\text{N}$  values of ammonia nitrogen were determined, and the fractional contributions of potential ammonia nitrogen sources were quantitatively calculated using a Bayesian mixing model. The results showed that the monthly averaged concentration of ammonia nitrogen was  $0.96 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , the annual flux of ammonia nitrogen dry deposition was  $11.77 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ , and the monthly averaged value of  $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$  was  $-9.20\%$  in the dry deposition samples. Significant seasonal differences in the fluxes of ammonia nitrogen dry deposition, concentrations and  $\delta^{15}\text{N}$  values of ammonia nitrogen were found, showing the following order: summer > spring > autumn > winter,

2021年12月29日收稿(Received: December 29, 2021).

\* 国家自然科学基金(U1704241, 42007175), 中原科技创新领军人才项目(194200510010)和高等学校基本科研业务费(NSFRF200326)资助.

**Supported by** the National Natural Science Foundation of China (U1704241, 42007175), the Plan for Scientific Innovation Talent of Henan Province (194200510010) and the Science Research Funds for the Universities of Henan Province (NSFRF200326).

\*\* 通信联系人 **Corresponding author**, Tel: 0391-3987198, E-mail: zhaotq@hpu.edu.cn

which was mainly due to the application of chemical nitrogen fertilizers and high temperature in summer. The fractional contributions of chemical nitrogen fertilizer and livestock wastes were 36% and 24%, respectively, indicating that agricultural release contributed most. In summer, the fractional contribution of agricultural release was the largest, accounting for 64%, which further confirmed that ammonia nitrogen in dry atmospheric deposition primarily was controlled by high temperatures in summer and massive application of chemical nitrogen fertilizers. The results of this study may provide the theoretical and data support in controlling nitrogen pollution into the reservoir.

**Keywords** ammonia nitrogen, dry deposition, nitrogen isotopes, source analysis, Danjiangkou reservoir.

自工业革命以来,化石燃料燃烧、化肥施用以及畜牧业发展等使得向大气中排放的活性氮激增,而大约60%的活性氮以干湿沉降的形式返回陆地和水生生态系统,导致全球氮沉降量增加了2.5倍<sup>[1]</sup>。过量的氮沉降可引发土壤营养元素淋失<sup>[2]</sup>、水体富营养化<sup>[3]</sup>、生物多样性丧失<sup>[4]</sup>和氮饱和<sup>[5]</sup>等负面效应,进而影响了陆地和水生生态系统的健康和服务功能<sup>[6]</sup>。

氨(NH<sub>3</sub>)是大气中含量最丰富的碱性气体,可与酸性气体(HNO<sub>3</sub>和H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)快速反应形成铵盐气溶胶,对空气质量和人体健康产生危害<sup>[7]</sup>。存在于大气中的NH<sub>3</sub>和铵盐以干湿沉降的形式重新进入陆地或水生生态系统,是大气氮沉降的重要活性氮组分<sup>[8]</sup>。已有研究表明,美国的氮沉降已经由NO<sub>y</sub>沉降转变为以NH<sub>x</sub>沉降为主,而NH<sub>x</sub>在中国的氮沉降中也起着关键作用,如作为全球NH<sub>3</sub>浓度较高的热点区之一的华北平原,NH<sub>x</sub>沉降占总氮沉降量的71%—88%<sup>[9-10]</sup>。尽管欧盟已针对畜禽养殖和化肥施用实施NH<sub>3</sub>减排,但全球大部分地区仍未对NH<sub>3</sub>排放进行有效管控,在2002—2013年间,卫星观测到美国、欧盟和中国的农业区每年大气NH<sub>3</sub>的浓度分别以2.61%、1.83%和2.27%的速率显著上升<sup>[11-12]</sup>。因此,确定和量化NH<sub>3</sub>的主要来源,从而制定有针对性的减排措施,对于氮污染防治具有重要的科学意义和迫切的现实需求。

NH<sub>3</sub>的来源复杂多变,已有研究认为,氮肥挥发、牲畜排放、化石燃料燃烧和交通运输排放是大气中NH<sub>3</sub>的主要来源<sup>[13-14]</sup>。卫星和地面观测资料显示,我国NH<sub>3</sub>的高值区华北平原,除了农业区外,城市大气NH<sub>3</sub>浓度也相对较高,因而大气中的NH<sub>3</sub>尤其是城市大气环境中的NH<sub>3</sub>主要来源是农牧业等农业源还是工业和机动车排放等非农业源存在争议<sup>[15-16]</sup>。稳定氮同位素技术为解析痕量气体和颗粒物来源提供了有效工具,不同NH<sub>3</sub>源排放的NH<sub>3</sub>具有不同的氮同位素特征<sup>[17]</sup>。Feng等基于氮稳定同位素方法比较了华北平原典型农业县农村和城市冬季大气NH<sub>3</sub>的主要来源,发现农村地区大气NH<sub>3</sub>的排放源以施肥和畜牧业等农业源为主(56%±3%),而城市地区则主要来自化石燃料、废弃物和生物质燃烧等非农业源(56%±2%)<sup>[18]</sup>。Pan等通过对大气气溶胶中氨氮的δ<sup>15</sup>N值研究发现,北京冬季雾霾污染期间气溶胶中NH<sub>3</sub>有90%来自于化石燃料燃烧排放<sup>[16]</sup>。Wu等利用MixSIAR同位素混合模型解析了夏季北京城区3个不同高度边界层气溶胶中NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的来源,认为农业源对城市气溶胶中NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的贡献随着距离地面高度的升高而增加,距离地面8m处农业源的贡献率为47%,而高海拔区域(距离地面120m和260m)农业源的贡献率达到51%—56%<sup>[19]</sup>。由于NH<sub>3</sub>形成气溶胶态NH<sub>4</sub><sup>+</sup>过程中,NH<sub>3</sub>↔NH<sub>4</sub><sup>+</sup>之间的平衡反应导致<sup>15</sup>N在气溶胶中的NH<sub>4</sub><sup>+</sup>中优先富集,而<sup>14</sup>N在NH<sub>3</sub>中优先富集,从而使得气溶胶中NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的δ<sup>15</sup>N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>值普遍高于前体气NH<sub>3</sub>的δ<sup>15</sup>N-NH<sub>3</sub>值<sup>[20-21]</sup>。因此,为确保NH<sub>3</sub>溯源准确,在分析过程中应充分考虑NH<sub>3</sub>从源到汇的氮同位素分馏<sup>[22]</sup>。目前,关于大气氮沉降化合物来源的研究主要集中在森林<sup>[6]</sup>、草地<sup>[4]</sup>、农田<sup>[7,20]</sup>和城市<sup>[21,23]</sup>,关于水库氮沉降化合物来源的研究相对较少,少量基于稳定同位素溯源的研究主要集中在湿沉降<sup>[24-25]</sup>,针对水源地干沉降中氨氮来源的研究鲜见报道。

丹江口水库是我国重大跨流域调水工程南水北调中线工程的水源地,取水口位于淅川县的陶岔。根据近3个年度《河南省环境质量年报》提供的数据,丹江口水库取水口水质总体良好,水质符合Ⅱ类标准,但是总氮参与评价则其水质符合Ⅳ类标准,潜在威胁不容忽视<sup>[26]</sup>。已有研究表明,大气氮沉降是丹江口水库外源氮输入的重要途径之一,其中氨氮在大气途径的外源氮输入中占主导地位<sup>[27]</sup>。本文以南水北调中线工程水源地淅川库区为研究对象,分析了库区大气干沉降中氨氮浓度及同位素的季节和

空间变化特征,在此基础上,运用稳定同位素模型(SIAR)解析干沉降中氨氮的主要污染来源,为探索库区水体氮污染控制途径提供理论基础和数据支撑.

## 1 材料与方法(Materials and methods)

### 1.1 研究区概况

丹江口水库(32°36'—33°48' N, 110°59'—111°49'E)地处汉江干流与丹江交汇处下游 0.8 km 处,水域横跨鄂、豫两省,是南水北调中线工程水源地,取水口位于河南省淅川县.丹江口水库淅川库区属北亚热带季风型大陆性气候,年均气温 15.7 °C,平均风速为 2.5 m·s<sup>-1</sup>,年平均降水量为 817.3 mm,自然降水分布不均,主要集中在 6—8 月.库区位于暖温带落叶阔叶林向北亚热带常绿落叶阔叶混交林的过渡区,自然条件优越,森林保存完好,以常绿落叶阔叶林、针阔混交林、马尾松林、杉木林等为主,植物种类达 1000 多种.区域内经济以农业为主,牲畜养殖为家庭散养.库区周边土地利用类型主要为耕地和林地,以种植小麦、玉米和果树为主,主要施用尿素、复合肥和有机肥,年施肥量约为 600 kg·hm<sup>-2</sup>[28].库区周边工业活动极少,存在一定的交通污染.

### 1.2 样品采集与测试

在丹江口水库淅川库区周边设置了 5 个监测点,监测点布设与库区现有的河南省水库水质自动监测站一致,分别是渠首所在地陶岔(TC)、支流老鹳河和丹江交汇处的黑鸡嘴(HJZ)、渔船和游船停靠的宋岗港口(SG)、紧邻耕地的土门(TM)以及紧邻园地和耕地的党子口(DZK),采样点位置及情况介绍如图 1 和表 1 所示.

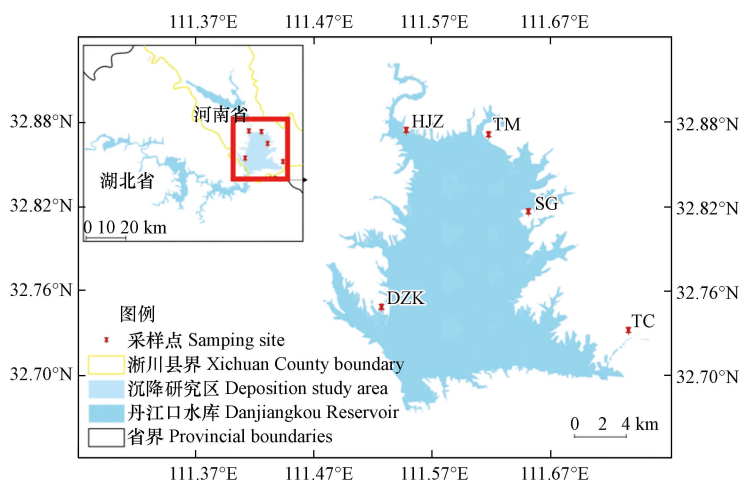


图 1 采样点位置图

Fig.1 Location of sampling points

表 1 采样点情况

Table 1 Sampling sites situation

采样点 Sampling site	经纬度坐标 Latitude and longitude	土地利用类型 Type of land use	主要氨氮污染源 Primary pollution sources of ammonium nitrogen
陶岔(TC)	32°40'51.86"N, 111°42'43.88" E	建设用地、耕地、交通过地	采样点位于渠首取水口,其主要污染源为道路交通污染,存在氮肥污染源
宋岗(SG)	32°45'59.28"N, 111°38'07.80" E	湿地、交通过地、耕地、建设用	采样点位于码头,其主要污染源为交通污染
土门(TM)	32°49'13.92"N, 111°36'24.28" E	耕地、湿地、林地	采样点紧邻耕地,其主要污染源为氮肥污染,存在畜禽粪便污染源
黑鸡嘴(HJZ)	32°49'37.80"N, 111°32'18.01" E	耕地、林地、湿地	采样点位于景区,其主要污染源为交通污染,存在氮肥污染源
党子口(DZK)	32°42'28.78"N, 111°30'28.75" E	耕地、湿地	采样点紧邻园地和耕地,其主要污染源为氮肥污染

于 2019 年 9 月—2020 年 8 月,采用降水降尘自动采样器(SYC-2, 中国青岛崂山电子仪器总厂)采集大气干沉降样品,采用湿法收集于干沉降采样缸(聚乙烯树脂材料,高度约 50 cm,半径 7.5 cm)进行

样品采集. 每月月初干沉降缸处于敞开状态, 降水发生的瞬间安装在采样器侧面的感应装置自动将干沉降缸用盖密封, 降水结束后盖子自动打开. 干沉降样品每周采集 1 次, 测试时将每月采集的 4 个样品合并为 1 个样品. 夏季预先在干沉降缸内装入 5 cm 高度蒸馏水和  $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的硫酸铜溶液 1 mL, 防止细菌和藻类生长, 干沉降缸随时添加蒸馏水, 确保液面高度; 冬季在沉降缸中添加 10 mL 乙二醇, 以防止溶液结冰. 采集样品置于棕聚乙烯瓶中, 冰箱  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  保存, 1 周内完成分析工作.

采用纳氏试剂法测定干沉降样品中氨氮( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ , 检出限为  $0.025\text{--}2.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )浓度, 具体测试方法参考《水和废水监测分析方法》(第四版)<sup>[29]</sup>. 为保证数据的有效性和精密度,  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度测定采用平行双样, 取 2 组测试结果的平均值作为检测值, 相对偏差小于 5%; 每测定 10 个样品加入 1 个标准样品分析, 加标回收率为 95%—105%. 采用稳定同位素质谱仪 MAT-253 测定氨氮同位素( $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+$ ), 分析方法参考文献<sup>[20, 30-31]</sup>. 首先加入  $\text{BrO}^-$  将样品中  $\text{NH}_4^+$  氧化为  $\text{NO}_2^-$ , 然后在强酸性条件下加入盐酸羟胺将  $\text{NO}_2^-$  还原成  $\text{N}_2\text{O}$ , 最后将所产生的  $\text{N}_2\text{O}$  气体通入到同位素质谱仪中进行稳定氮同位素比值测定. 样品中  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度低于  $12 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 不能检出  $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+$ . 采用 IAEA N1( $\delta^{15}\text{N}=+0.4\text{ ‰}$ )、USGS25( $\delta^{15}\text{N}=-30.4\text{ ‰}$ )和 USGS26( $\delta^{15}\text{N}=+53.7\text{ ‰}$ )的 3 种国际标准样的同位素测定结果, 对样品中  $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+$  结果进行校准. 3 次平行测试的  $\delta^{15}\text{N}$  标准偏差小于 0.3‰.  $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+$  测试在中国科学院沈阳应用生态研究所完成.

### 1.3 大气 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 干沉降通量计算方法

干沉降通量采用推算法计算<sup>[27]</sup>, 即:

$$F_d = C_r \times V_d \times S^{-1} \times 10^{-2} \quad (1)$$

式中,  $F_d$  为大气  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  月干沉降通量( $\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ );  $C_r$  为观测月干沉降样品  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ );  $V_d$  为干沉降样品体积(mL);  $S$  为干沉降缸的底面积( $\text{m}^2$ );  $10^{-2}$  为单位换算系数.

### 1.4 初始 $\text{NH}_3$ 源的 $\delta^{15}\text{N}$ 值计算

$\text{NH}_3$  在大气中存在动力学和平衡分馏. 动力学反应为单向反应且发生时间短, 生成的  $\text{NH}_4^+$  的  $\delta^{15}\text{N}$  值接近  $\text{NH}_3$  的  $\delta^{15}\text{N}$  值, 一般假设动力学反应的氮同位素分馏为 0‰<sup>[20]</sup>. 平衡反应生成的  $\text{NH}_4^+$  随着在空气中转化或滞留时间而增加, 所测  $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+$  值不能完全表征初始  $\text{NH}_3$  源的同位素信息<sup>[20-21]</sup>. 因此使用同位素质量平衡模型计算了初始  $\text{NH}_3$  源的  $\delta^{15}\text{N}$  值, 计算公式如下所示<sup>[21]</sup>:

$$\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_3 = \delta^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+(\text{p}) - \varepsilon_{\text{NH}_4^+\text{-NH}_3}(1-f) \quad (2)$$

式中,  $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_3$  表示干沉降中  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  初始源的同位素值;  $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+(\text{p})$  表示样品中测试的  $\text{NH}_4^+$  同位素值;  $f$  值为初始  $\text{NH}_3$  转化为  $\text{NH}_4^+$  的比例( $f = \text{NH}_3/(\text{NH}_3+\text{NH}_4^+)$ ), 具体数值见前期研究<sup>[28]</sup>;  $\varepsilon_{\text{NH}_4^+\text{-NH}_3}$  为  $\text{NH}_3$  和  $\text{NH}_4^+$  之间的平衡同位素分馏系数, 已有研究发现,  $\varepsilon_{\text{NH}_4^+\text{-NH}_3}$  与温度之间存在线性拟合关系<sup>[32]</sup>, 计算公式如下所示<sup>[21]</sup>:

$$\varepsilon_{\text{NH}_4^+\text{-NH}_3} = 12.4678 \times 1000/(T + 273.15) - 7.6694 \quad (3)$$

式中,  $T$  表示温度( $^{\circ}\text{C}$ ). 实验结果表明,  $\varepsilon_{\text{NH}_4^+\text{-NH}_3}$  在  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  下的值为  $+33\text{ ‰}$ <sup>[33]</sup>.

### 1.5 氨氮来源分析

综合采样点地理位置以及  $\text{NH}_3$  的可能来源, 本研究期间大气  $\text{NH}_3$  主要来源于化肥释放、畜禽排放、交通排放和燃料燃烧<sup>[28]</sup>. 化肥释放源、畜禽排放源、交通排放源和燃料燃烧源源谱的  $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_3$  特征值采用文献报道的结果, 分别为  $-28.3\text{ ‰} \pm 5.8\text{ ‰}$ 、 $-11.7\text{ ‰} \pm 2.4\text{ ‰}$ 、 $+4.2\text{ ‰} \pm 1.8\text{ ‰}$  和  $-8.2\text{ ‰} \pm 5.5\text{ ‰}$ <sup>[17]</sup>. 采用基于贝叶斯方程的稳定同位素模型 (SIAR) 分析不同来源对于沉降中  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的贡献程度, 在 RStudio 软件中运行 SIAR 程序包.

### 1.6 数据处理

采用描述性统计分析干沉降  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度及沉降通量的均值、标准差和变异系数等统计特征值; 采用单因素方差分析分别比较干沉降中  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度及沉降通量在季节和空间上的差异显著性. 统计分析采用 SPSS22.0 软件包, 绘图使用 Origin10.0.

## 2 结果与讨论(Results and discussion)

### 2.1 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度及沉降特征

对丹江口水库淅川库区周边布设的 5 个监测点进行了为期 1 年的  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  干沉降监测, 库区月均气温、月均降水量以及不同监测点干沉降中  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度和沉降通量变化如图 2 和图 3 所示。

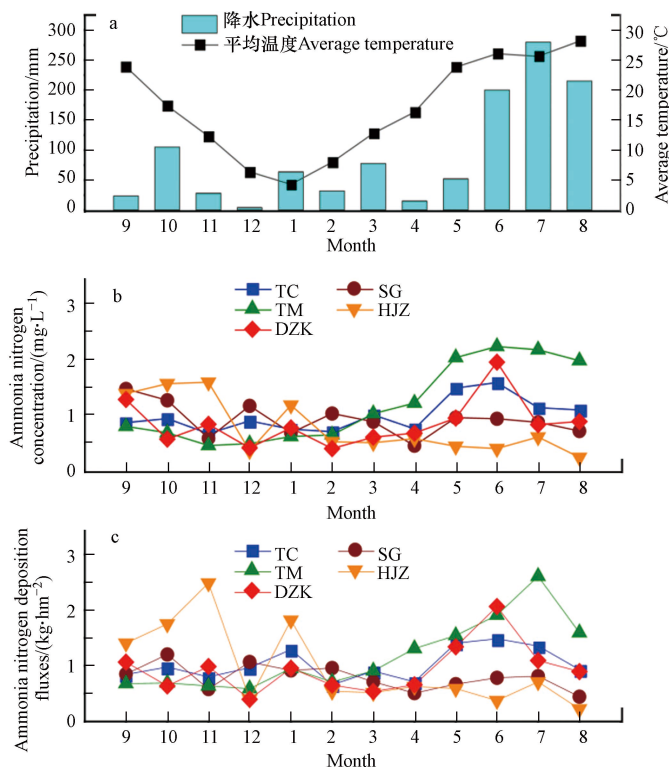


图 2 研究区月平均温度和降水量(a), 不同采样点干沉降中  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度(b)和沉降通量(c)

Fig.2 Monthly average temperature and precipitation (a), ammonia nitrogen concentration (b) and deposition fluxes (c) at different sampling points

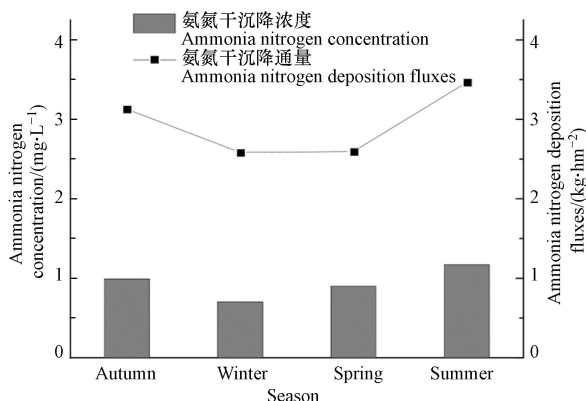


图 3  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度及沉降通量季节性特征

Fig.3 Seasonal pattern of ammonia nitrogen concentration and deposition fluxes

由图 2(a)可知, 全年库区温度变化明显, 夏季(6—8 月)炎热, 气温相对稳定, 月平均温度变化范围为 25.6—28.2 °C; 冬季(12—次年 2 月)温度较低, 温度变化范围为 4.3—8.0 °C; 春季(3—5 月)温度变化较大, 整体上温度由低向高变化, 温度变化范围介于 12.8—23.8 °C 之间; 秋季(9—11 月)则相反, 温度缓慢降低, 温度变化范围介于 12.3—23.9 °C 之间. 全年库区降水量主要集中在夏季, 累计降水量 694.6 mm, 占总降水量的 63.4%. 由图 2(b)可知, 丹江口水库淅川库区全年大气干沉降中  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  月均浓度变化范围为 0.24—2.23  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 均值为 0.96  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 变异系数为 26%. 从空间来看, 干沉降中  $\text{NH}_4^+\text{-N}$

的月均浓度从大到小依次为:土门(TM)( $1.19 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),陶岔(TC)( $0.99 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),宋岗(SG)( $0.86 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),党子口(DZK)( $0.84 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),黑鸡嘴(HJZ)( $0.78 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )(图2(b)).从季节来看,干沉降中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的月均浓度从大到小依次为:夏季( $1.26 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),秋季( $0.99 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),春季( $0.90 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),冬季( $0.70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )(图3).其中, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 月均浓度最大值出现在土门(TM)的6月份,最小值出现在黑鸡嘴(HJZ)点的8月份.由图2(c)可知,丹江口水库淅川库区全年大气干沉降中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 沉降通量为 $11.77 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ .从空间来看,全年干沉降中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 沉降通量从大到小依次为:土门(TM)( $14.16 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ ),陶岔(TC)( $12.36 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ ),黑鸡嘴(HJZ)( $11.48 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ ),党子口(DZK)( $11.32 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ ),宋岗(SG)( $9.55 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ )(图2(c)).从季节来看,干沉降中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 沉降通量从大到小依次为:夏季( $3.47 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ ),秋季( $3.13 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ ),春季( $2.59 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ ),冬季( $2.58 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ )(图3).

与我国其他水库大气干沉降中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度对比(表2),受季风气候影响,丹江口水库淅川库区高于其他地区.课题组前期研究发现,库区干沉降中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 沉降通量占氮素总沉降通量的20.4%<sup>[27]</sup>.根据美国政府针对山地湖泊污染状况评估制定的氮沉降临界负荷为 $1.5 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ <sup>[34]</sup>以及我国水域生态系统氮沉降临界负荷为 $10.0\text{—}20.0 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ <sup>[35]</sup>来看, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 干沉降对丹江口水库水体氮污染存在一定的潜在生态风险.

表2 国内部分水库 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 干沉降通量对比

Table 2 Comparison of dry atmospheric ammonia nitrogen deposition fluxes of some reservoirs

研究区 Study area	$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 干沉降通量/ $(\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1})$ Dry atmospheric ammonia nitrogen deposition fluxes	研究时间 Study period	地区 Region	文献来源 Literature resources
岗南水库	1.61	2015.07—2016.06	河北平山	[36]
密云水库	7.85	2019.09—2020.08	北京密云	[37]
石匣流域	2.14	2014.05—2015.01	北京石匣	[38]
三峡库区	3.83	2016.01—2017.12	重庆万州	[39]
丹江口水库	11.77	2019.09—2020.08	河南淅川	本研究

单因素方差分析结果表明,干沉降中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度在季节上表现出极显著差异性( $F=5.152$ ,  $P<0.01$ ),在空间上表现出显著差异性( $F=3.671$ ,  $P<0.05$ ). $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 干沉降通量在季节上表现出显著差异性( $F=2.949$ ,  $P<0.05$ ),在空间上则差异性不显著( $F=0.900$ ,  $P>0.05$ )(表3).

表3 单因素方差分析

Table 3 One-way ANOVA analysis

因素 Factor	F			P		
	$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度 Ammonia nitrogen concentration	$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 干沉降通量 Dry atmospheric ammonia nitrogen deposition fluxes	$\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+$	$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度 Ammonia nitrogen concentration	$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 干沉降通量 Dry atmospheric ammonia nitrogen deposition fluxes	$\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+$
空间	3.671	0.900	1.334	0.012	0.473	0.274
时间	5.152	2.949	4.546	0.004	0.044	0.008

作为南水北调中线工程水源地,淅川县为了确保一库清水永续北送,库区周边以农业开发为主.夏季是农作物生长的季节,施肥比较集中,氮肥施用后,在水解的过程中,土壤pH上升,导致土壤中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量快速增加,从而产生大量的 $\text{NH}_3$ 挥发,高温天气也使得 $\text{NH}_3$ 的挥发量增加<sup>[40]</sup>.此外,高温也促进了畜禽粪便等 $\text{NH}_3$ 的排放<sup>[36]</sup>,促使大气中 $\text{NH}_3$ 的浓度达到了年内最高峰,大量的 $\text{NH}_3$ 排放进入大气,随后在短距离内又沉降到地面,进而使得夏季干沉降中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度较高.秋季是农作物收获和播种的季节,施肥量高于春季和冬季,氮肥挥发使得秋季干沉降中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度也相对较高. $\text{NH}_3$ 自排放源排放后一部分在附近源区数公里范围内沉降,剩余部分极易与水 and 酸性气体发生化学反应生成 $\text{NH}_4^+$ .研究区大气 $\text{NH}_3$ 与 $\text{NH}_4^+$ 的气粒转化比 $f$ 值在春、夏、秋的3个季节均大于0.5,而在冬季小于0.5<sup>[28]</sup>,表明春、夏、秋季节淅川库区大气 $\text{NH}_x$ 以大气 $\text{NH}_3$ 存在为主,而冬季则气溶胶态 $\text{NH}_4^+$ 是主导了 $\text{NH}_x$ 含量.相较于春冬季节,夏季的温湿条件更有助于 $\text{NH}_3\leftrightarrow\text{NH}_4^+$ 之间的气固转化速度加快,从而

使得大气  $\text{NH}_3$  与酸性物质反应生成更多的  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  等铵盐<sup>[41-42]</sup>. 在空间上, 以农业活动区为主的 TM 观测点  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  干沉降通量最高, 而渔船和游船停靠码头的 SG 观测点则  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  干沉降通量最低, 也进一步说明氮肥施用是库区干沉降中  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的重要来源. 因此, 农业区大气  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  污染较为严重, 存在较高的  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  大气沉降输入.

## 2.2 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 同位素特征

丹江口水库淅川库区干沉降中  $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$  分布如图 4 所示. 由图 4 可知, 干沉降中  $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$  值范围为  $-26.50\text{‰}$ — $+6.81\text{‰}$ , 存在较大波动, 平均值为  $-9.20\text{‰}$ . 从空间上来看, 黑鸡嘴(HJZ)、宋岗(SG)、党子口(DZK)、土门(TM)、陶盆(TC) 5 个监测点干沉降中  $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$  值分别为  $-20.60\text{‰}$ — $+5.14\text{‰}$ 、 $-26.50\text{‰}$ — $+6.81\text{‰}$ 、 $-15.32\text{‰}$ — $-6.95\text{‰}$ 、 $-20.39\text{‰}$ — $+3.51\text{‰}$ 、 $-14.78\text{‰}$ — $-4.91\text{‰}$ , 平均值分别为  $-8.61\text{‰}$ 、 $-10.14\text{‰}$ 、 $-10.42\text{‰}$ 、 $-10.43\text{‰}$ 、 $-11.18\text{‰}$ . 从季节来看, 干沉降中  $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$  的平均值在夏季 ( $0.72\text{‰}$ ) 最高, 春季 ( $-9.29\text{‰}$ ) 和秋季 ( $-12.20\text{‰}$ ) 次之, 冬季 ( $-19.86\text{‰}$ ) 最低.

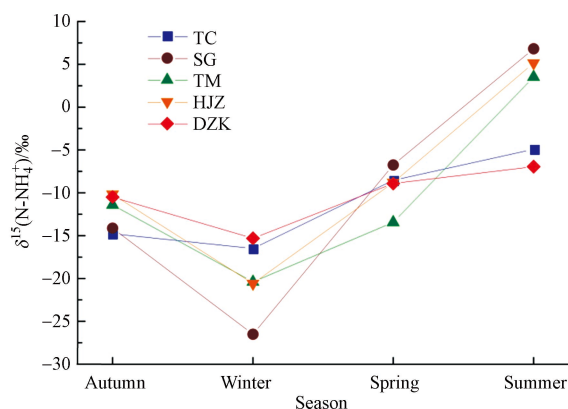


图 4 干沉降中  $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$  分布

Fig.4 The  $\delta^{15}\text{N}$  values of  $\text{NH}_4^+$  in dry nitrogen deposition

干沉降中  $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$  值在季节和空间上的差异性与  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  沉降通量相似, 在季节上表现出极显著差异性 ( $F=4.546, P<0.01$ ), 在空间上差异性不显著 ( $F=1.334, P>0.05$ ) (表 3). 有研究表明,  $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$  值的季节性波动与  $\delta^{15}\text{N-NH}_3$  的变化有关<sup>[43-45]</sup>. Kawashima 和 Kurahashi 研究结果表明, 受农业源的影响, 颗粒物中  $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$  值表现出夏季高冬季低的趋势<sup>[46]</sup>; Kundu 和 Park 等认为气团携带了较高  $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$  值的生物质燃烧源导致韩国济州岛和白翎岛夏季和秋季  $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$  值较高<sup>[43-44]</sup>. 一般认为, 在同位素动力学分馏的影响下,  $\text{NH}_4^+\leftrightarrow\text{NH}_3$  相互转化达到平衡的过程中, 重同位素  $^{15}\text{N}$  在气溶胶  $\text{NH}_4^+$  中优先富集, 而轻同位素  $^{14}\text{N}$  优先释放, 因此, 较高的  $\text{NH}_3$  浓度使得  $\delta^{15}\text{N-NH}_3$  值较低<sup>[20-21]</sup>. 而本研究的监测结果显示, 夏季较高  $\text{NH}_3$  浓度情况下,  $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$  值也较高, 说明干沉降中较高的  $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$  值可能受排放源和同位素平衡分馏效应的影响. 课题组研究表明, 研究区夏季气粒转化比  $f$  值 ( $f = \text{NH}_3/(\text{NH}_3+\text{NH}_4^+)$ ) 约为 0.8, 冬季约为 0.4<sup>[28]</sup>. 夏季大气  $\text{NH}_3$  处于富余状态, 使得大气  $\text{NH}_3$  向颗粒态  $\text{NH}_4^+$  转化过程加快, 富余的  $\text{NH}_4^+$  与大气中的  $\text{SO}_4^{2-}$  反应生成  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 剩余的  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{NO}_3^-$  或  $\text{Cl}^-$  反应生成  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  或  $\text{NH}_4\text{Cl}$ <sup>[23]</sup>. 同时夏季高温降低了大气颗粒物中挥发性铵盐 ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$  或  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) 的稳定性<sup>[47]</sup>, 使反应逆向进行, 从而增加了大气  $\text{NH}_3$  的浓度. 因此, 夏季  $\text{NH}_3\leftrightarrow\text{NH}_4^+$  之间频繁的转化过程使得同位素平衡分馏效应增强, 从而得到干沉降中较高的  $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$  值. 此外, 研究区夏季存在含有较高  $\delta^{15}\text{N}$  值的氮肥和畜禽粪便等挥发性  $\text{NH}_3$  排放源, 在高温下使得  $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$  达到了最大值.

## 2.3 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 来源分析

不同污染源排放的  $\text{NH}_3$  具有不同的氮同位素组成, 因此利用  $\delta^{15}\text{N-NH}_3$  可以表征和量化  $\text{NH}_3$  污染来源<sup>[48]</sup>. 根据丹江口水库淅川库区  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的  $f$  值及平衡同位素分馏系数  $\epsilon_{\text{NH}_4^+\text{-NH}_3}$ , 计算得出干沉降中  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  初始源的  $\delta^{15}\text{N-NH}_3$  值范围是  $-54.23\text{‰}$ — $-24.98\text{‰}$ . 将计算所得的干沉降中  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  初始源的  $\delta^{15}\text{N-NH}_3$  值和文献报道的 4 种  $\delta^{15}\text{N-NH}_3$  特征值用于 SIAR 模型进行源解析分析, 计算得到丹江口水库淅川库区不同  $\text{NH}_3$  排放源对干沉降中  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的贡献. 不同  $\text{NH}_3$  污染源排放对库区干沉降中  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的季节贡献率和空间贡献率如图 5 所示.

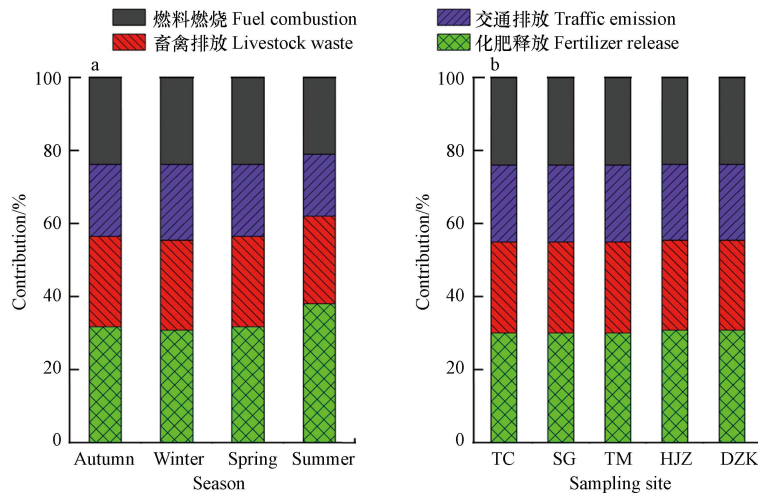


图5 不同NH<sub>3</sub>排放源对于干沉降中NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N的贡献(%)

Fig.5 Contributions of individual NH<sub>3</sub> emissions to ammonia nitrogen in dry sedimentation (%)

由图5可知,化肥释放、畜禽排放、交通排放和燃料燃烧对于干沉降中NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N的贡献率分别为33%—40%、23%—25%、16%—19%、21%—23%,平均值分别为36%、24%、18%、22%。由此可知,库区干沉降中NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N的主要来源于农业源(化肥释放和畜禽排放),其贡献率为57%—63%,平均贡献率为60%。其中,夏季农业源贡献率最高(63%),春季(59%)和冬季(58%)次之,秋季最低(57%)(图5(a))。夏季农业源中64%来源于化肥释放,也进一步证实了夏季高温以及氮肥的大量施用是影响库区干沉降中NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N的主要因素。在党子口(DZK)、黑鸡嘴(HJZ)、陶岔(TC)、土门(TM)、宋岗(SG)5个监测点的农业源贡献率分别为58%、57%、56%、56%、55%,其中党子口(DZK)农业源对于干沉降中NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N的贡献率最高、宋岗(SG)最低(图5(b))。有研究表明,NH<sub>3</sub>通量在覆盖有植被的土地上具有双向性,一般采用大气与植物叶片界面的NH<sub>3</sub>补偿点来确定NH<sub>3</sub>通量是排放还是沉降<sup>[49]</sup>。当大气中NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N浓度高于补偿浓度时,NH<sub>3</sub>由大气向地表沉降;反之,则NH<sub>3</sub>由地表向大气排放<sup>[50]</sup>。党子口(DZK)为典型的果园种植区,施肥使得果木冠层具有相对较高的NH<sub>3</sub>补偿点,氮肥的大量损失尤其是NH<sub>3</sub>挥发显著增加了大气中NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N的沉降量,因而党子口(DZK)农业源的贡献率相对较高。宋岗(SG)位于码头,来往船只和车流量相对较大,交通排放源的贡献率增加,从而农业源的贡献率最低。

#### 2.4 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N来源不确定性分析

本研究解析了不同NH<sub>3</sub>排放源对于干沉降中NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N的贡献率,但是分析过程中仍然存在不确定性。研究表明,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N来源解析与本地化NH<sub>3</sub>排放源的氮同位素源谱( $\delta^{15}\text{N-NH}_3$ )、气粒转化比 $f$ 值以及温度密切相关<sup>[20-21]</sup>。本文缺少本地化NH<sub>3</sub>排放源的 $\delta^{15}\text{N-NH}_3$ 值,而是引用文献报道的源谱,没有考虑不同NH<sub>3</sub>排放源的氮同位素特征值的区域差异。同时,没有实测本地废弃物排放源的 $\delta^{15}\text{N-NH}_3$ 值,在运用SIAR进行源解析的过程中没有考虑废弃物源对于干沉降中NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N的贡献,也使得NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N来源解析得到的贡献率存在差异。大气气粒相互转化的复杂化学过程造成大气NH<sub>3</sub>源的 $\delta^{15}\text{N}$ 值计算值与初始NH<sub>3</sub>源的 $\delta^{15}\text{N}$ 值存在差异,也导致了溯源结果的不确定性。此外,氮同位素平衡分馏系数 $\epsilon_{\text{NH}_4^+-\text{NH}_3}$ 随着温度变化发生了改变。根据公式(3), $\epsilon_{\text{NH}_4^+-\text{NH}_3}$ 与温度呈线性拟合关系,温度降低1℃,则 $\epsilon_{\text{NH}_4^+-\text{NH}_3}$ 下降0.15‰<sup>[20]</sup>。基于贝叶斯方程的稳定同位素模型虽然考虑了氮同位素平衡分馏对NH<sub>3</sub>污染源解析的影响,但本研究采用月平均温度计算 $\epsilon_{\text{NH}_4^+-\text{NH}_3}$ ,也使得NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N的来源解析存在一定的不确定性。因此,在今后的工作中要重点考虑上述因素,以降低对溯源结果不确定性的影响。

### 3 结论(Conclusion)

(1)丹江口水库浙川库区全年大气干沉降中NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N月均浓度变化范围为0.24—2.23 mg·L<sup>-1</sup>,均值为0.96 mg·L<sup>-1</sup>;全年大气干沉降中NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N沉降通量为11.77 kg·hm<sup>-2</sup>。

(2)库区干沉降中NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N浓度和沉降通量在季节上分别表现出极显著差异性( $P<0.01$ )和显著差



异性( $P < 0.05$ ),  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度在空间上也表现出显著差异性( $P < 0.05$ ), 沉降通量在空间上差异性不显著( $P > 0.05$ ). 夏季  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度和沉降通量均最高, 冬季最低, 主要与夏季高温和大量氮肥施用有关.

(3) 库区干沉降中  $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$  值范围为  $-26.50\text{‰}$ — $+6.81\text{‰}$ , 平均值为  $-9.20\text{‰}$ .  $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$  值在季节上表现出极显著差异性( $P < 0.01$ ), 在空间上差异性不显著( $P > 0.05$ ).  $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$  值在夏季最高, 春季和秋季次之, 冬季最低, 呈现夏季偏正, 秋冬春季偏负的特征.

(4) 库区干沉降中  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的主要来源于化肥释放和畜禽排放等农业源, 其贡献率为  $58\%$ — $64\%$ , 平均贡献率为  $60\%$ , 其中化肥释放源和畜禽排放源贡献率分别为  $36\%$  和  $24\%$ . 夏季农业源贡献率最高 ( $64\%$ ), 其中  $42\%$  来源于化肥释放, 进一步证实了夏季高温以及氮肥的大量施用是影响库区干沉降中  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的主要因素.

### 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 ] DUAN L, YU Q, ZHANG Q, et al. Acid deposition in Asia: Emissions, deposition, and ecosystem effects [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, 146: 55-69.
- [ 3 ] BOUWMAN A F, van VUUREN D P, DERWENT R G, et al. A global analysis of acidification and eutrophication of terrestrial ecosystems [J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 2002, 141(1/2/3/4): 349-382.
- [ 4 ] NIU D C, YUAN X B, CEASE A J, et al. The impact of nitrogen enrichment on grassland ecosystem stability depends on nitrogen addition level [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 618: 1529-1538.
- [ 5 ] NIU S L, CLASSEN A T, DUKES J S, et al. Global patterns and substrate-based mechanisms of the terrestrial nitrogen cycle [J]. *Ecology Letters*, 2016, 19(6): 697-709.
- [ 6 ] LIU X J, DUAN L, MO J M, et al. Nitrogen deposition and its ecological impact in China: An overview [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(10): 2251-2264.
- [ 7 ] SHEN J L, LIU X J, ZHANG Y, et al. Atmospheric ammonia and particulate ammonium from agricultural sources in the North China Plain [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(28): 5033-5041.
- [ 8 ] 许稳, 金鑫, 罗少辉, 等. 西宁近郊大气氮干湿沉降研究 [J]. *环境科学*, 2017, 38(4): 1279-1288.  
XU W, JIN X, LUO S H, et al. Dry and bulk nitrogen deposition in suburbs of Xining City [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(4): 1279-1288(in Chinese).
- [ 9 ] XU W, LUO X S, PAN Y P, et al. Quantifying atmospheric nitrogen deposition through a nationwide monitoring network across China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, 15(21): 12345-12360.
- [ 10 ] YU G R, JIA Y L, HE N P, et al. Stabilization of atmospheric nitrogen deposition in China over the past decade [J]. *Nature Geoscience*, 2019, 12(6): 424-429.
- [ 11 ] LIU M X, HUANG X, SONG Y, et al. Rapid  $\text{SO}_2$  emission reductions significantly increase tropospheric ammonia concentrations over the North China Plain [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, 18(24): 17933-17943.
- [ 12 ] WARNER J X, DICKERSON R R, WEI Z, et al. Increased atmospheric ammonia over the world's major agricultural areas detected from space [J]. *Geophysical Research Letters*, 2017, 44(6): 2875-2884.
- [ 13 ] WEN Z, XU W, LI Q, et al. Changes of nitrogen deposition in China from 1980 to 2018 [J]. *Environment International*, 2020, 144: 106022.
- [ 14 ] SONG W, LIU X Y, HU C C, et al. Important contributions of non-fossil fuel nitrogen oxides emissions [J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 243.
- [ 15 ] PAN Y P, GU M N, HE Y X, et al. Revisiting the concentration observations and source apportionment of atmospheric ammonia [J]. *Advances in Atmospheric Sciences*, 2020, 37(9): 933-938.
- [ 16 ] 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  $^{15}\text{N}$ -stable isotope in size-resolved aerosol ammonium [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(15): 8049-8056.
- [ 17 ] BHATTARAI N, WANG S X, PAN Y P, et al.  $\delta^{15}\text{N}$ -stable isotope analysis of  $\text{NH}_3$ : An overview on analytical measurements, source sampling and its source apportionment [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2021, 15(6): 1-11.
- [ 18 ] FENG S J, XU W, CHENG M M, et al. Overlooked nonagricultural and wintertime agricultural  $\text{NH}_3$  emissions in Quzhou County, North China plain: Evidence from  $^{15}\text{N}$ -stable isotopes [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2022, 9(2): 127-133.
- [ 19 ] WU L B, REN H, WANG P, et al. Aerosol ammonium in the urban boundary layer in Beijing: Insights from nitrogen isotope ratios and simulations in summer 2015 [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2019, 6(7): 389-395.

- [20] HUANG S N, ELLIOTT E M, FELIX J D, et al. Seasonal pattern of ammonium  $^{15}\text{N}$  natural abundance in precipitation at a rural forested site and implications for  $\text{NH}_3$  source partitioning [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 247: 541-549.
- [21] PAN Y P, TIAN S L, LIU D W, et al. Isotopic evidence for enhanced fossil fuel sources of aerosol ammonium in the urban atmosphere [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 238: 942-947.
- [22] 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.  
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(in Chinese).
- [23] 谭静瑶, 王丽涛, 刘振通, 等. 邯郸市 $\text{NH}_3$ 污染特征及其在 $\text{PM}_{2.5}$ 形成中的作用 [J]. *环境化学*, 2021, 40(7): 2035-2046.  
TAN J Y, WANG L T, LIU Z T, et al.  $\text{NH}_3$  pollution and its role in  $\text{PM}_{2.5}$  pollution in Handan, China [J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(7): 2035-2046(in Chinese).
- [24] WANG H B, SHI G M, TIAN M, et al. Wet deposition and sources of inorganic nitrogen in the Three Gorges Reservoir Region, China [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 233: 520-528.
- [25] 郭晓明, 金超, 孟红旗, 等. 丹江口水库淅川库区大气氮湿沉降特征 [J]. *生态学报*, 2021, 41(10): 3901-3909.  
GUO X M, JIN C, MENG H Q, et al. Atmospheric wet deposition characteristics of nitrogen in the Xichuan area of Danjiangkou reservoir [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2021, 41(10): 3901-3909(in Chinese).
- [26] 河南省生态环境厅. 河南省生态环境质量年报[EB/OL]. [2021-12-29].
- [27] 罗玲. 丹江口水库淅川库区氮沉降特征研究[D]. 焦作: 河南理工大学, 2019.  
LUO L. Study on the atmospheric nitrogen deposition in Xichuan area of Danjiangkou reservoir[D]. Jiaozuo: Henan Polytechnic University, 2019(in Chinese).
- [28] 陈晓舒. 淅川库区农业氨氮释放及其对氮沉降贡献研究[D]. 焦作: 河南理工大学, 2022.  
CHEN X S. Study on the release of ammonia nitrogen in agriculture and its contribution to nitrogen deposition in Xichuan reservoir area[D]. Jiaozuo: Henan Polytechnic University, 2022 (in Chinese).
- [29] 国家环境保护总局, 水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.  
State Environmental Protection Administration, Determination Methods for Examination of Water and Wastewater. Water and waste water monitoring and analysis method [M]. (4<sup>th</sup> edition)Beijing: China Environment Science Press, 2002(in Chinese).
- [30] 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.
- [31] CHANG Y H, ZOU Z, DENG C R, et al. The importance of vehicle emissions as a source of atmospheric ammonia in the megacity of Shanghai [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, 16(5): 3577-3594.
- [32] UREY H C. The thermodynamic properties of isotopic substances [J]. *Journal of the Chemical Society*, 1947: 1947Apr;562-1947Apr;581.
- [33] HEATON T H E, SPIRO B, ROBERTSON S M C. Potential canopy influences on the isotopic composition of nitrogen and sulphur in atmospheric deposition [J]. *Oecologia*, 1997, 109(4): 600-607.
- [34] WILLIAMS J J, LYNCH J A, SAROS J E, et al. Critical loads of atmospheric N deposition for phytoplankton nutrient limitation shifts in western US mountain lakes [J]. *Ecosphere*, 2017, 8(10): e01955.
- [35] XU W, ZHAO Y H, LIU X J, et al. Atmospheric nitrogen deposition in the Yangtze River Basin: Spatial pattern and source attribution [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 232: 546-555.
- [36] 赵宪伟, 李橙, 杨晶, 等. 岗南水库上游流域大气氮干湿沉降研究 [J]. *南水北调与水利科技*, 2018, 16(5): 115-121.  
ZHAO X W, LI C, YANG J, et al. Dry and wet deposition of nitrogen in the upstream basin of Gangnan Reservoir [J]. *South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology*, 2018, 16(5): 115-121(in Chinese).
- [37] 陈海涛, 王晓燕, 黄静宇, 等. 密云水库周边小流域大气氮磷沉降特征研究 [J]. *环境科学研究*, 2021, 35(6): 1419-1431.  
CHEN H T, WANG X Y, HUANG J Y, et al. Dry and wet atmospheric deposition of nitrogen and phosphorus in small catchment around Miyun Reservoir [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, 35(6): 1419-1431(in Chinese).
- [38] 王焕晓, 庞树江, 王晓燕, 等. 小流域大气氮干湿沉降特征 [J]. *环境科学*, 2018, 39(12): 5365-5374.  
WANG H X, PANG S J, WANG X Y, et al. Dry and wet deposition of atmospheric nitrogen in small catchments [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(12): 5365-5374(in Chinese).
- [39] 张六一. 三峡库区大气氮沉降特征、通量及其对水体氮素的贡献[D]. 重庆: 中国科学院大学(中国科学院重庆绿色智能技术研究院), 2019.  
ZHANG L Y. Atmospheric nitrogen deposition in the Three Gorges reservoir area: Characteristics, fluxes, and contributions to the aquatic environment[D]. Chongqing: Chongqing Institute of Green and Intelligent Technology, Chinese Academy of Sciences, 2019(in Chinese).
- [40] 田光明, 蔡祖聪, 曹金留, 等. 镇江丘陵区稻田化肥氮的氨挥发及其影响因素 [J]. *土壤学报*, 2001, 38(3): 324-332.  
TIAN G M, CAI Z C, CAO J L, et al. Ammonia volatilization from paddy field and its affecting factors in Zhenjiang hilly region [J].

- Acta Pedologica Sinica*, 2001, 38(3): 324-332(in Chinese).
- [41] WANG S S, NAN J L, SHI C Z, et al. Atmospheric ammonia and its impacts on regional air quality over the megacity of Shanghai, China [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 15842.
- [42] VIATTE C, WANG T Z, van DAMME M, et al. Atmospheric ammonia variability and link with particulate matter formation: A case study over the Paris area [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020, 20(1): 577-596.
- [43] KUNDU S, KAWAMURA K, LEE M. Seasonal variation of the concentrations of nitrogenous species and their nitrogen isotopic ratios in aerosols at Gosan, Jeju Island: Implications for atmospheric processing and source changes of aerosols [J]. *Journal of Geophysical Research:Atmospheres*, 2010, 115(D20): D20305.
- [44] PARK Y M, PARK K S, KIM H, et al. Characterizing isotopic compositions of TC-C,  $\text{NO}_3^-$ -N, and  $\text{NH}_4^+$ -N in  $\text{PM}_{2.5}$  in South Korea: Impact of China's winter heating [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 233: 735-744.
- [45] TI C P, GAO B, LUO Y X, et al. Isotopic characterization of  $\text{NH}_x$ -N in deposition and major emission sources [J]. *Biogeochemistry*, 2018, 138(1): 85-102.
- [46] KAWASHIMA H, KURAHASHI T. Inorganic ion and nitrogen isotopic compositions of atmospheric aerosols at Yurihonjo, Japan: Implications for nitrogen sources [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(35): 6309-6316.
- [47] CHANG Y H, DENG C R, DORE A J, et al. Human excreta as a stable and important source of atmospheric ammonia in the megacity of Shanghai [J]. *Plos One*, 2015, 10(12): e0144661.
- [48] FELIX J D, ELLIOTT E M. Isotopic composition of passively collected nitrogen dioxide emissions: Vehicle, soil and livestock source signatures [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 92: 359-366.
- [49] 马儒龙, 王章玮, 张晓山. 城市绿化林中大气氨浓度垂直分布观测 [J]. *环境化学*, 2021, 40(7): 2028-2034.  
MA R L, WANG Z W, ZHANG X S. Observation on the vertical distribution of atmospheric ammonia in urban green vegetation canopy [J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(7): 2028-2034(in Chinese).
- [50] 尹兴, 张丽娟, 刘学军, 等. 河北平原城市近郊农田大气氮沉降特征 [J]. *中国农业科学*, 2017, 50(4): 698-710.  
YIN X, ZHANG L J, LIU X J, et al. Nitrogen deposition in suburban croplands of Hebei plain [J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2017, 50(4): 698-710(in Chinese).