

童华君, 郑循华, 王睿, 等. 2009. 准动态箱法测定农田 NH₃ 挥发初探 [J]. 气候与环境研究, 14 (4): 373-382. Tong Huajun, Zheng Xunhua, Wang Rui, et al. 2009. A preliminary study of measurement of NH₃ volatilization from cropland using quasi-dynamic chamber [J]. Climatic and Environmental Research (in Chinese), 14 (4): 373-382.

准动态箱法测定农田 NH₃ 挥发初探

童华君^{1,2,3} 郑循华¹ 王睿^{1,2} 周再兴¹ 岳进^{1,2} 刘春岩¹
李明^{1,4} 梁旺国^{1,4} 董海波^{1,2}

- 1 中国科学院大气物理研究所大气边界层物理和大气化学国家重点实验室, 北京 100029
- 2 中国科学院研究生院, 北京 100049
- 3 福建省泉州市气象局, 泉州 362000
- 4 西南大学资源环境学院, 重庆 400716

摘要 提出了能够原位测定农田土壤-植物体系 NH₃ 排放的准动态箱法, 并开展了一系列实验对其进行评估。该方法的回收率为 89.0%±4.9%, 与风洞法一致; 对农田裸地施肥后的 NH₃ 挥发测定结果与有限流通密闭室法具有显著一致性 ($r<0.05$); 休闲裸地 1 日内的 NH₃ 挥发与气温呈显著指数相关 ($r<0.05$)。根据 NH₃ 挥发的日变化和逐日动态规律, 准动态箱法测定农田日 NH₃ 挥发的最佳时间为 9 时 (北京时间, 下同) 左右或 16 时左右, 对单次施肥引起的 NH₃ 挥发最佳观测周期为施肥后 1~2 星期。且实验表明, 山西冬小麦拔节期追施 (撒施) 尿素后, 采用准动态箱法测定的 NH₃ 挥发 N 损失率为 3%~5%。

关键词 NH₃ 挥发 准动态箱法 农田 尿素 土壤-植物系统

文章编号 1006-9585 (2009) 04-0373-10 **中图分类号** P420 **文献标识码** A

A Preliminary Study of Measurement of NH₃ Volatilization from Cropland Using Quasi-Dynamic Chamber

TONG Huajun^{1,2,3}, ZHENG Xunhua¹, WANG Rui^{1,2}, ZHOU Zaixing¹, YUE Jin^{1,2},
LIU Chunyan^{1,2}, LI Ming^{1,4}, LIANG Wangguo^{1,4}, and DONG Haibo^{1,2}

- 1 *State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029*
- 2 *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049*
- 3 *Quanzhou Meteorological Administration, Quanzhou 362000*
- 4 *College of Resource and Environment, Southwest University, Chongqing 400716*

Abstract The authors proposed a quasi-dynamic chamber method for measurement of NH₃ emission from a soil-plant system. This method showed that the recovery rate is 89.0%±4.9% for measurement of NH₃ volatilization, which is in agreement with the recovery rate of a wind-tunnel method. It can also yield results consistent with those measured by a limitedly ventilated close chamber method. There is a significant exponential correlation between di-

收稿日期 2008-05-21 收到, 2009-06-19 收到修定稿

资助项目 国家杰出青年科学基金项目 40425010 和中国科学院知识创新工程重要方向性项目 KZCX2-YW-204

作者简介 童华君, 男, 1983 年出生, 硕士研究生, 从事大气物理和大气环境研究。E-mail: hjtonger@163.com

通讯作者 郑循华, E-mail: xunhua.zheng@post.iap.ac.cn

urnal NH_3 emissions and temperature ($r < 0.05$). The optimum time for an intermittent measurement using the quasi-dynamic chamber method was proposed at around 0900LST or 1600LST. The NH_3 emission caused by an N fertilization event could be best captured after 1–2 weeks using the quasi-dynamic chamber method. Using the quasi-dynamic chamber method, the NH_3 -N losses from the applied urea into a wheat field in Shanxi Province during the wheat jointing stage were observed at 3%–5%.

Key words NH_3 volatilization, quasi-dynamic chamber method, cropland, urea, soil-plant system

1 引言

据估计,我国施用氮肥和生产氮肥造成的 NH_3 排放约占全国总排放量的 19% (王文兴等, 1997)。施氮肥和家畜排泄物的 NH_3 挥发为农业系统中 N 损失的重要途径 (张玉铭等, 2006; 蔡贵信等, 1995)。在稳态条件下, NH_3 在大气中的寿命约为 5~7 d (王明星, 1991)。大气中 NH_3 的化学转化生成的 NH_4^+ 是气溶胶和降水中的重要成分。因而,地面 NH_3 排放与气候变化、空气质量和酸雨形成过程密切相关。 NH_3 和 NH_4^+ 沉降也是某些地区生态系统中氮素养分的重要来源 (王明星, 1991)。

随着人们生活水平的提高和人口继续增长,全球对粮食的需求将进一步增加,农田氮肥用量还将继续保持高水平或继续增加。因而,研究农田施氮肥引起的 NH_3 排放,无论对于提高氮肥利用率还是大气环境保护均具有重要意义。

国内外研究中采用的 NH_3 挥发测定方法大体分为两类,分别为微气象学方法和箱法。微气象学方法包括被广泛应用的质量平衡法 (Kissel et al., 1977; Schjoerring, 1995; Smith et al., 1991) 和梯度扩散法 (李贵桐等, 2001; Cai et al., 1992; Sharpe et al., 2002)。这类方法的优点是:适用于大面积的观测,而且不干扰自然环境对 NH_3 挥发的影响。但其缺点也很明显:对均匀下垫面的要求苛刻,因而不适用于多处理田间小区试验。对于多处理田间小区试验中的 NH_3 挥发测定,只有箱法适用。已被采用的箱法包括风洞法 (苏芳等, 2007)、动态箱法 (黄进宝等, 2006)、通气法 (王朝辉等, 2002)。风洞法是动态箱法的一种,风洞法充分考虑了风速对 NH_3 挥发的影响,这是优于一般箱法的巨大改进。同时,因为风洞箱的体积可以大到足以测定土壤—植物

体系,从而可保证测定结果对田间 NH_3 状况的代表性。但是不能进行静风条件下的实验、成本高、技术难度大等缺点限制了风洞法的广泛应用 (苏芳等, 2007)。因而,有一些研究者采用了不能调节风速的简易动态箱法 (黄进宝等, 2006),该方法在测定过程中,用抽气泵使一定流量的空气通过密闭采样箱,分别测定流入和流出采样箱的空气 NH_3 浓度,然后根据动态箱法原理,即仅考虑气体流量、流入和流出采样箱的气体 NH_3 浓度以及采样箱底面积大小来计算 NH_3 挥发通量 (黄进宝等, 2006)。不同研究者采用的简易动态箱法操作细节各有不同。比如,通常被称为有限流通密闭室法的土壤 NH_3 挥发测定方法 (黄进宝等, 2006),实际上也是一种简易动态箱法。有限流通密闭室法要求抽气流量高到足以使箱内空气置换频率达到每分钟 15 次 (黄进宝等, 2006)。为了容易达到这样高的换气频率,必须使采样箱内体积尽可能小,因而一般都采用尽可能矮 (一般小于 5 cm) 的不能同时覆盖植物的采样箱。因为生长季只能测定植株行间的裸露土壤,故而有限流通密闭室法测定结果对田间 NH_3 状况缺乏足够的代表性 (朱兆良等, 1992)。为了避免这一缺陷,有的研究就采用了可覆盖植物的高动态箱 (Fang et al., 2006)。但是,由于高动态箱的箱内气体体积较大,通常用于田间采样的抽气泵流量都比较小,致使箱内空气的置换频率 (每大约 10 分钟 1 次) 远小于有限流通密闭室法 (Fang et al., 2006)。由于直接采用了动态箱法原理计算 NH_3 挥发通量 (Fang et al., 2006),箱内空气中储存的 NH_3 未被计入挥发通量当中,致使高动态箱测定结果会低估实际的 NH_3 挥发通量。还有一些测定农田 NH_3 挥发的研究,采用了通气法 (王朝辉等, 2002)。通气法被认为能较充分反映风速对 NH_3 挥发的影响 (王朝辉等, 2002),但该方法因要求吸收 NH_3 的海绵片与土壤表面贴近,箱体

不能同时覆盖植物, 致使测定结果不能反映植物根际附近土壤 NH₃ 的挥发状况。另外, 由于酸对近土壤表面空气中 NH₃ 的强烈吸收可能导致比自然状况下要大的浓度梯度, 从而可能使测定结果高估实际土壤 NH₃ 挥发速率 (朱兆良等, 1992)。

针对上述箱法存在的问题, 我们提出另一种可用于土壤-植物体系 NH₃ 挥发测定的简易动态箱法, 并称之为准动态箱 (quasi-dynamic chamber, QDC) 法。为了对准动态箱法进行评价, 我们开展了一系列田间实验。本文将分析和讨论这些实验结果, 进而对准动态箱法进行评价。

2 材料与方法

2.1 准动态箱法的原理

准动态箱法结合静态箱原理和动态箱原理, 根据下式给出的排放通量定义测定 NH₃ 挥发通量 (F):

$$F = \Delta M / (\Delta t \times A), \quad (1)$$

其中, ΔM 为在测定时间内通过挥发表面 (包括一定地面面积上的土壤表面和植物表面) 的 NH₃ 分子质量数, Δt 为测定时段, A 为测定地面面积。根据以上定义, 准动态箱法测定的 NH₃ 挥发通量应当由两部分构成, 即 $F = F_d + F_s$, 其中 F_d 根据动态箱法原理测定, 由测定时段内从箱内抽出的空气所含的来自于箱内土壤和植物排放的 NH₃ 质量数 (ΔM_c) 来确定的挥发通量, 计算公式如下:

$$F_d = \Delta M_c / (\Delta t \times A) = (M_{out} - M_{in}) / (\Delta t \times A), \quad (2)$$

其中, M_{out} 表示测定时段内从箱内抽出的全部空气中所含的 NH₃ 质量数, M_{in} 表示测定时段内流入箱内的全部空气中所含的 NH₃ 质量数。 M_{out} 和 M_{in} 均由酸吸收离子色谱法直接测定。 F_s 根据静态箱法原理测定, 由测定时段内箱内空气中储存的 NH₃ 质量数的变化 (ΔM_s) 来确定的挥发通量, 计算公式如下:

$$F_s = \Delta M_s / (\Delta t \times A) = (\Delta C / \Delta t) \times (V / A) \times \rho_0 \times (T_0 / T) \times (p / p_0), \quad (3)$$

其中, ΔC 为测定时段 Δt 内箱内空气中储存的 NH₃ 质量数变化所引起的体积分数变化, V 为采样箱体积, A 为采样箱底面积, ρ_0 为标准大气状

况 ($T_0 = 273 \text{ K}$, $p_0 = 1013 \text{ hPa}$) 下 NH₃ 的密度, T 和 p 分别为观测时的实际空气温度和气压。

从理论上讲, ΔC 应当由测定结束时和开始时箱内空气的 NH₃ 浓度之差来确定。然而, 采用常用的酸吸收法很难直接测定箱内空气的瞬时 NH₃ 浓度。因此在本研究中, 我们根据测定的 M_{out} 和 M_{in} , 以及抽气流量和时间来估计 ΔC ,

$$\Delta C = 2(C_{out} - C_{in}), \quad (4)$$

$$C_{out} = M_{out} / (Q_{out} \times \Delta t_{out}) / [\rho_0 \times (T_0 / T) \times (p / p_0)], \quad (5)$$

$$C_{in} = M_{in} / (Q_{in} \times \Delta t_{in}) / [\rho_0 \times (T_0 / T) \times (p / p_0)], \quad (6)$$

其中, C_{out} 和 C_{in} 分别为测定期间抽出和流入采样箱的空气 NH₃ 浓度平均值, Q_{out} 和 Q_{in} 分别为抽出和流入采样箱的空气流量, Δt_{out} 和 Δt_{in} 分别为测定 M_{out} 和 M_{in} 时所采用的抽气时间。原则上, Δt_{out} 和 Δt_{in} 应当完全相同, 但实际操作中, 一方面为了避免酸吸收液对气体流入箱内的过程造成阻尼, 另外也为了提高测定 M_{in} 的灵敏度, 在测定 M_{in} 时采用了单独的气路和不同于 Δt_{out} 的测定时间。在根据 (2) 式计算动态箱法通量时, 首先将 M_{in} 矫正到与 M_{out} 同步的值。由于 $C_{out} - C_{in}$ 所代表的是测定时段内箱内气体的平均 NH₃ 浓度变化, 所以将其 2 倍值估计为 ΔC , 这一估计方法基于测定时段内箱内 NH₃ 浓度始终呈 1 次线性变化的假设。当实际上箱内的 NH₃ 浓度变化不遵循 1 次线性规律时, 这样的假设可能会导致 F_s 被高估。具体会在多大程度上高估 F_s , 需要通过箱内瞬时浓度变化的连续测定实验才能确定。

2.2 准动态箱法测定系统描述

本文的准动态箱法系统采用酸吸收法采集样品, 其田间采样装置包括采样箱、酸吸收池、无油真空抽气泵及相关气路 (图 1)。

采用磷酸溶液吸收空气样品中的 NH₃, 用瑞士万通 (Metrohm Ion Chromatograph, Herisau, Switzerland) 生产的 ICS-790 离子色谱仪进行测定吸收液中的 NH₄⁺-N 浓度。采样箱分为顶箱和底座两部分。顶箱用化学性质稳定的材料 (不锈钢) 制成, 底部敞口。考虑到箱体大小直接影响测量结果的真实性和人工操作方便程度, 采用的箱体尺寸为 50 cm 长, 50 cm 宽, 50 cm 或 100 cm 高。两侧安装了里外相通的管线, 一侧为进气, 一

侧为出气。为了让空气在箱内更好地混合，将进气口位置设在离箱底约 5~10 cm 的高度。进气口接进气管内径 0.635 cm，2.5 m 长，用于从 2.5 m 高度向箱内通气。出气口置于箱体中间偏上的位置，出气管（内径 0.635 cm）直接与酸吸收池和抽气泵连通（图 1）。该管径大小可以保证在气泵大流量抽气时采样箱的进、出气流量相差小于 0.8%，不至使箱内形成较大副压而影响测定结果。箱体外壁附有绝热材料（泡沫或棉被），以防止测定过程中箱内温度的剧烈变化。箱内顶壁安装有两个搅拌风扇，用于混合气体，箱侧面安装有直流风扇电源插头和电子温度探头。底座也用不锈钢材料制成，埋入土壤 10 cm，上端有密封槽，通过在其中填充密封胶条使箱体与底座密封（图 1）。酸吸收池设备包括酸罐，酸液和缓冲瓶（Fang et al., 2006）。酸罐为 500 mL 容积的抽滤瓶，酸液为 200 mL $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷酸溶液。抽气泵由 12 V 直流电驱动，额定流量 $7 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ，实际流量用连接在气路中的浮子流量计测定（图 1）。

2.3 准动态箱法测定 NH_3 的操作过程

气路流程：气流从离地面 2.5 m 高处通过进气管进入箱密闭内，气流在箱内经过充分混合后，由出气管抽入酸罐中（出气管口插入液面下，接近瓶底），经过磷酸洗涤的气体，从抽滤瓶上方的气室进入缓冲瓶后被气泵抽出，通过与气泵出气端相连的浮子流量计排出。

采样和分析操作：开始实验数天前将底座插入待测田间土壤中；测定时，将顶箱扣在底座上，接通风扇电源，连接整个气路，记录气泵开始抽气的时间，流量，箱内气温、土壤温度、土壤湿度和气压数据，采样时间为 1 h；采样结束时，记录气泵停止抽气时的流量、时间，温度、湿度和气压数据，然后移走顶箱，将样品过滤，装瓶，冰冻储藏，测定前将样品解冻，过滤，稀释，离子色谱分析。

2.4 实验设计

2.4.1 准动态箱法回收率实验

为了检验准动态箱法测定结果的可靠性，我们开展了回收率实验。已知 NH_3 排放源的提供参考了文献描述的方法（黄彬香等，2006）：用已知氮含量的碳酸氢铵与过量的氢氧化钠发生化学反应。实验之前，将 6 个箱底座随机安装在均匀的农田土壤中，用小铁架在每个底座中央支撑起 1 个培养皿。随机选择 3 个底座的培养皿，向其中放入一定量的碳酸氢铵溶液（按箱底面积折算为 $17 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ 纯氮），其余 3 个放入等量的去离子水作为对照处理。给每个底座罩上顶箱，并密封。通过专门设置的加液管向每个培养皿中添加等量的氢氧化钠溶液。用 2.3 节描述的方法测定 NH_3 挥发通量。添加氢氧化钠后的第 1 次 NH_3 挥发测定时间为 2.5 h，测定结束后将顶箱移开，以后每天 9~10 时（北京时间，下同）和 15~16 时分别

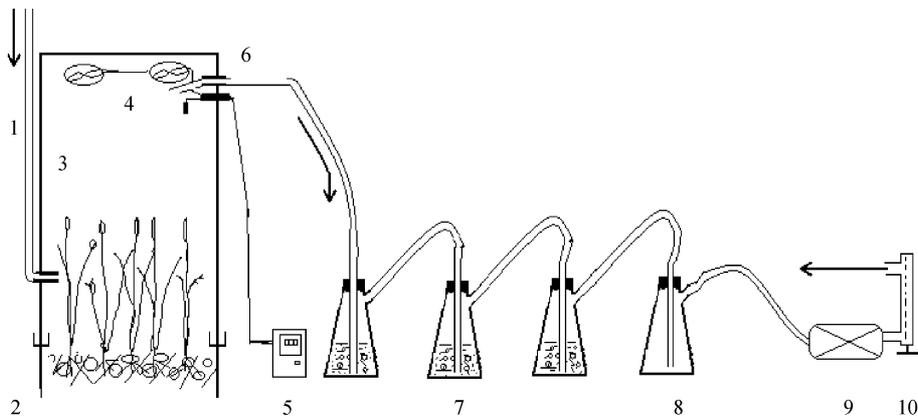


图 1 测定 NH_3 挥发的准动态箱法装置示意图：1—进气管，2—采样箱底座，3—采样箱，4—风扇，5—数字温度计，6—出气管，7—酸吸收池，8—缓冲瓶，9—抽气泵，10—流量计。箭头表示气流方向

Fig. 1 Diagram of the quasi-dynamic chamber apparatus for measurement of NH_3 volatilization: 1—Inlet tube, 2—Chamber base frame, 3—Chamber, 4—Ventilator, 5—Digital thermo-meter, 6—Outlet tube, 7—Absorbent, 8—Surge flask, 9—Pump, 10—Flow meter. The arrow indicates the direction of air flow

用同样方法重复测定 1 次 NH₃ 挥发, 每次测定时间为 1 h 左右, 如此连续测定 6 d。最后 1 次测定结束后, 向培养皿中添加过量的酸中和多余的氢氧化钠, 并取溶液样品以测定其中残余的 NH₄⁺-N。日 NH₃ 挥发总量直接用两次测定结果的平均值外推到 24 h 来估计, 进而累计求得 6 d 的总挥发量。根据测定结果估计的 NH₃-N 挥发量与最初添加的和残余的 NH₄⁺-N 之差的百分比, 即为本实验条件下准动态箱法的回收率。为了防止凝结在箱内壁上的水汽吸收箱内空气中的 NH₃, 在箱内壁上均匀涂抹了混有氢氧化钠粉末的凡士林(氢氧化钠与凡士林混合的质量比 1: 3), 下简称为碱膜。

2.4.2 与有限流通密闭室法的对比实验

有限流通密闭室法的应用很广泛(邹长明等, 2005; 贺发云等, 2005)。为了解准动态箱法与有限流通密闭室法测定结果的可比性, 我们实施了 1 组比较实验。在一片刚均匀施过 NH₃HCO₃ (施用量为 170 kg · ha⁻¹ 纯氮) 的农田小区里, 随机选择 3 个重复位置用准动态箱法测定 NH₃ 挥发通量, 另随机选择 3 个重复位置, 用箱底面积 49 cm²、高度 5 cm 的有限流通密闭室法(邹长明等, 2005) 与准动态箱法完全同步地测定 NH₃ 挥发通量。连续测定 8 d, 每天测定 2 h (8~10 时)。有限密闭室法的换气频率为每分钟 15 次以上(邹长明等, 2005)。

2.4.3 箱内壁覆碱膜与否的对比实验

箱法测定 NH₃ 排放过程中, 如果箱内温度有明显变化, 通常会导致水汽在箱内壁上凝结而吸收箱内空气中的 NH₃, 从而导致测定结果偏低。因此, 有研究者采用在箱内壁上涂抹一薄层碱膜的方法来避免这一测定误差(吴小庆等, 2006)。但箱内壁上涂抹碱膜不仅使实际操作不方便, 而且也可能对箱内植物造成影响, 同时也影响采样箱用于其他气体排放的测定。为了解在 1 h 左右的测定时间内, 不在箱内壁上涂抹碱膜所导致的测定误差, 我们实施了 1 组涂抹碱膜与不涂抹碱膜的 NH₃ 挥发测定对比实验。所测定的 NH₃ 排放源由上面回收率实验中描述的碳酸氢铵与氢氧化钠反应方法来提供。对比实验分别对不涂抹碱膜和涂抹碱膜处理各随机设置 3 个重复。为了防止土壤挥发的 NH₃ 进入系统中, 对比实验中用塑料

薄膜将土壤表面与箱内空气完全密封隔离。该对比实验进行了 2 天共 4 次测定。

2.4.4 麦田追施尿素引起的 NH₃ 挥发观测实验

在山西典型农田小麦生长季, 本研究用准动态箱法对拔节期 1 次尿素追肥引起的 NH₃ 进行了测定。实验地点位于山西省永济市董村农场 (34° 53' 60" N, 110° 43' 60" E)。该地点处于暖温带大陆性与季风性气候的交错地带, 年均降水量为 504 mm, 实验地是从典型盐碱地改良而成的良田, 耕作层 (0~20 cm) 土壤 pH 值 8.4, 容重 1.32~1.69 g · cm⁻³。小麦播种前, 在土质均匀, 地势平坦的大田内, 设置了 2 种不同水肥管理方式处理(传统方式: 大水漫灌, 小麦季施氮量 220 kg · ha⁻¹ 纯氮, 其中拔节期追肥 85 kg · ha⁻¹ 纯氮; 优化方式: 喷灌, 小麦季施氮量 180 kg · ha⁻¹ 纯氮, 其中拔节期追肥 120 kg · ha⁻¹ 纯氮), 每个处理随机布置 3 个重复小区, 每个小区设置 1 个 NH₃ 挥发测定位置。追施(撒施)尿素的时间为 2008 年 3 月 18 日, 3 月 19 日夜及 3 月 20 日(降雨 8.6 mm), 3 月 21 日灌水, 19~23 日出现寒潮(大幅度降温, 伴随降雨)。从施肥当天开始观测, 每 1~3 d 观测 1 次(降雨的日期没有实施观测), 每次观测 1 h。

2.4.5 休闲裸地土壤施肥后的 NH₃ 挥发时间变化格局观测实验

为了解土壤施尿素后 NH₃ 挥发的日变化和逐日动态, 我们采用上述准动态箱法, 分别于 2007 年 9 月 6~13 日和 10 月 10~18 日进行了 2 次实验, 该时间段内天气条件为晴天或者阴天。实验地点位于江苏省江都市小纪镇马陵村 (32° 35' 5" N, 119° 42' 0" E)。该地点属于亚热带湿润季风气候, 其土壤为砂姜土上发育的水稻土, pH 值 7.9。实验地为一块均匀、平坦的旱地, 几年前停止种植水稻, 改为轮流种植不同的旱地作物。本实验期间, 正值地块休闲, 土壤裸露。实验前在地块中随机布置了 3 个测定位置, 所采用的准动态箱设计和尺寸如上所述。开始测定前, 按 300 kg · ha⁻¹ 纯氮均匀撒施尿素。白天每间隔 0.5~1 h 测定 1 次, 每次测大约 1 h。夜间只测定 1 次, 连续测大约 10 h。测定 NH₃ 挥发的同时, 还测定箱内气温和箱周围的土壤水分含量。每次施肥后持续测 8~9 d。

2.5 统计分析方法

采用 SYSTAT 统计软件 (视窗 SYSTAT 5.05, SPSS 公司) 进行单因子方差分析, 重复测量方差分析和回归分析, 以确定不同处理间的差异显著性。

3 结果

3.1 回收率

在回收率实验中, 经过 6 d 的反应, 添加到培养皿的溶液中已经检测不到 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 。如图 2 所示, 氢氧化钠和碳酸氢铵混合后 2.5 h 内, 用箱内壁覆有碱膜的准动态箱法测定 NH_3 挥发的回收率达到 33.0%, 第 2 天达到 66.3%, 第 3 天达到 76.3%, 6 d 的总回收率为 $89.0\% \pm 4.9\%$ 。此结果与文献报道的风洞法回收率 (70%~103%) (Weerden et al., 1996; Loubet et al., 1999; Manheim et al., 1995) 一致, 这说明采用准动态箱法测定农田 NH_3 挥发的结果与风洞法具有一定可比性。

3.2 准动态箱法和有限流通密闭室法测定的 NH_3 挥发通量

准动态箱法测定的 NH_3 挥发通量与有限流通密闭室法测定的 NH_3 挥发通量均在施 NH_4HCO_3 后的第 3 天 (即浇水后第 2 天) 达到最大 (图 3), 到施肥后的第 7 天, 2 种方法测定的土壤 NH_3 排

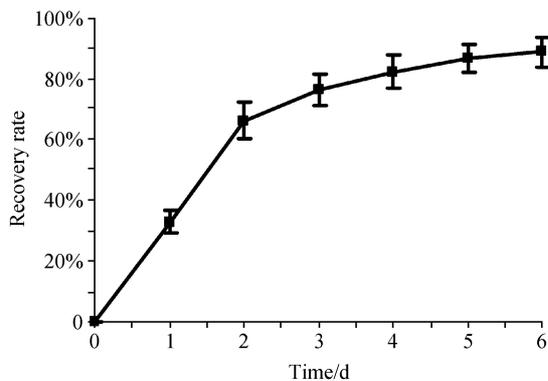


图 2 准动态箱法测定 NH_3 挥发的回收率。误差线表示标准误差 ($n=2$)

Fig. 2 Recovery rate of the quasi-dynamic chamber method for measurement of NH_3 volatilization. Vertical bars are standard errors ($n=2$)

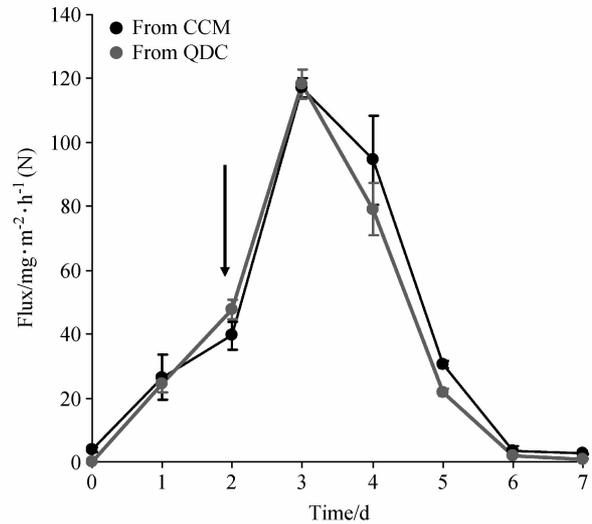


图 3 施肥后有限流通密闭室法与准动态箱法测定的 NH_3 挥发通量。误差线为标准误差 ($n=3$), 箭头表示浇水

Fig. 3 NH_3 flux measured by closed chamber method (CCM) and quasi-dynamic chamber method (QDC) after fertilization. Vertical bars are standard errors ($n=3$) and the arrow means watering

放都降到接近施肥前的水平。平均而言, 准动态箱法测定结果比有限流通密闭室法偏低大约 10%, 但重复测量方差分析的结果显示, 这一差异没有达到统计显著性水平。因而, 对于没有植物的裸露土壤而言, 两种方法的测定结果具有显著一致性。

3.3 箱壁有无碱膜条件下准动态箱法测定的 NH_3 挥发通量

对有无碱膜条件下测定的 NH_3 挥发通量进行重复测量方差分析的结果显示, 箱内壁无碱膜会使测定结果显著偏低 ($r < 0.05$)。平均而言, 无碱膜条件下测定 NH_3 挥发通量为有碱膜条件下的 90% ($r < 0.05$), 即前者比后者偏低大约 10%。

3.4 麦田追肥引起的 NH_3 挥发

图 4 给出了小麦拔节期间麦田追施一次尿素后测定的 NH_3 挥发动态。施肥后 NH_3 挥发通量迅速增强, 第 2 天达到最大, 且降雨之前, 漫灌小区 NH_3 挥发通量显著高于喷灌小区 ($r < 0.05$)。之后逐渐降低, 且每天 2 个灌溉处理的 NH_3 挥发通量测定值高度一致 (相关系数 $r = 0.999$)。到第 11 天, NH_3 挥发通量降到施肥前的水平。在施尿素后的 11 天内, NH_3 挥发通量范围为 $0.01 \sim 13.95 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 纯氮。此期间, 喷灌处理的

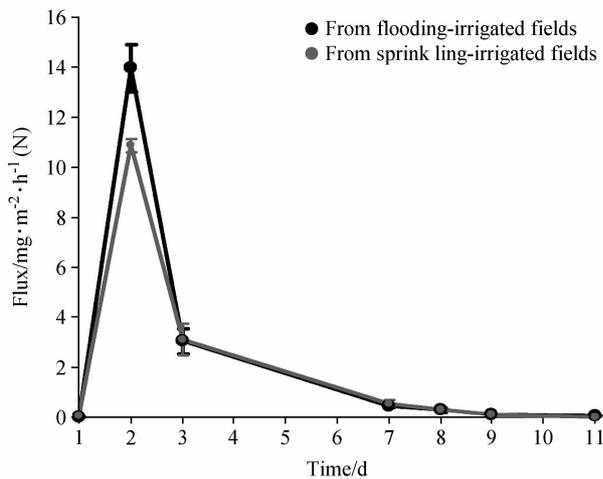


图4 冬小麦拔节期追施尿素后的 NH₃ 挥发变化。误差线为标准误差 ($n=3$)

Fig. 4 NH₃ flux from the winter wheat field after urea application in the jointing stage. Vertical bars are standard errors ($n=3$)

尿素氮 NH₃ 挥发损失率为 3.0%，漫灌处理为 5.1%，但 2 个处理的 NH₃ 挥发损失率差异未达到统计显著性水平。考虑到本实验的采样箱内壁未覆盖碱膜会导致测定的 NH₃ 挥发通量偏低大约 10% (见 3.3 节)，同时准动态箱法测定 NH₃ 挥发的回收率为大约 90% (见 3.1 节)，实际的氮肥 NH₃ 挥发损失率可能会更高些，即喷灌处理可能达 3.6%，漫灌处理可能达 6.2%。

3.5 休闲裸地土壤施尿素后的 NH₃ 挥发

图 5 显示了二次施肥后全部观测日期各相应时段 R 的平均值与误差。显然，NH₃ 挥发具有明显的日变化规律，即 9~16 时的排放通量大于日平均值，特别是 13 时左右的排放通量最大，其余时段的排放值则小于日平均通量。这种日变化规律的形成很大程度取决于温度。在晴天条件下 (如 9 月 8 日和 10 日)，NH₃ 挥发通量变化分别与温度呈明显的指数正相关关系 ($R^2=0.67$, $r<0.05$) (图 6)。整个测定期间，土壤水分含量为 22%~38% (体积比)，一天内不同时间的土壤水分含量没有明显差异，且日平均土壤湿度与日平均 NH₃ 挥发通量之间没有显著相关。

图 7 显示了二次施尿素后的 NH₃ 挥发逐日变化。当天施肥后立即测定，未观测到明显的 NH₃ 挥发，第 2、3 天出现最高排放通量，之后排放通量逐渐降低。在 9 月的实验中，施肥 1 星期后的

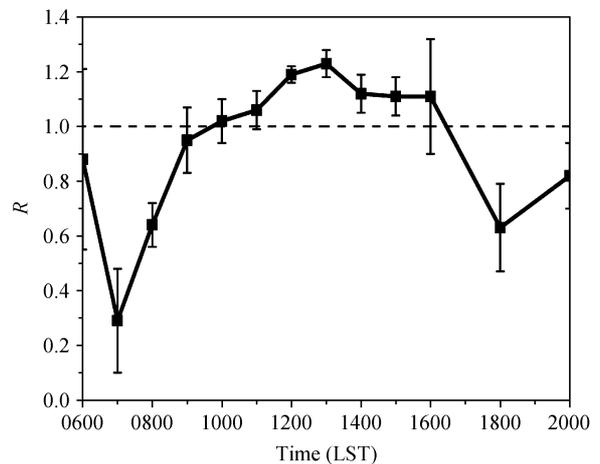


图5 特定时段的土壤 NH₃ 挥发通量与日均通量的比值 (R) 的日变化。误差线表示标准误差 ($n=15\pm 2$)

Fig. 5 The diurnal distribution of the ratio (R) of the NH₃ flux for given times to the daily mean flux. Vertical bars are standard errors ($n=15\pm 2$)

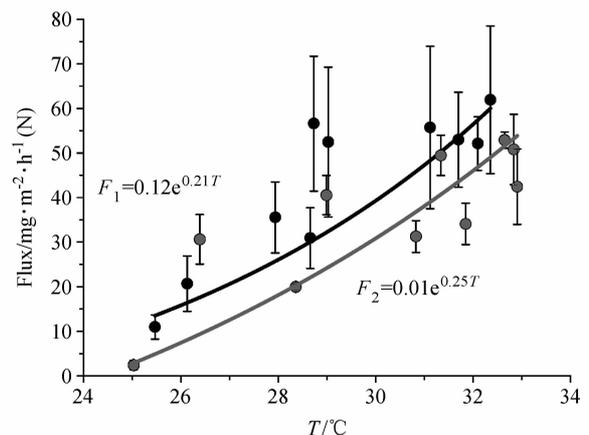


图6 晴天条件下一日内的 NH₃ 挥发通量与气温的关系。误差线为标准误差 ($n=3$)。黑色和灰色分别为 9 月 8 日和 10 日的观测值及相应的指数拟合曲线

Fig. 6 The relationship between NH₃ flux and temperature under clear weathers. Vertical bars are standard errors ($n=3$). The black and gray indicate the observed values on 8 Sep and 10 Sep, respectively, and exponential fittings for the corresponding dates

NH₃ 排放已经降到很低 ($0.6 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 纯氮，约为此次施肥引起的最大排放通量的 2%)，而在 10 月的实验中，施肥后第 9 天的 NH₃ 排放仍然比较明显 [$1.2 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ (N)，约为此次施肥引起的最大排放通量的 9%]。在裸地土壤施尿素的量、施用方式和施肥后测定时间均相同的

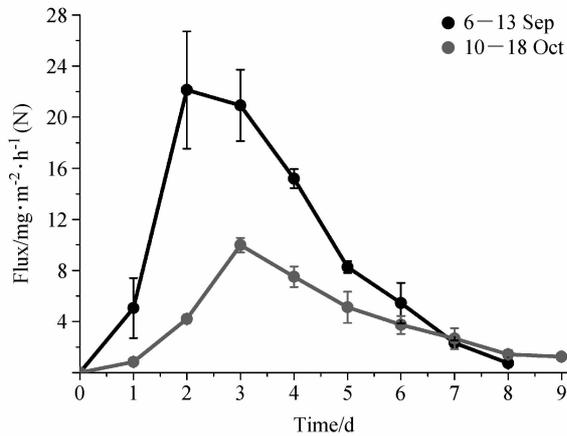


图7 休闲裸地两次施尿素后的逐日 NH₃挥发通量

Fig. 7 The dynamical NH₃ volatilization after urea application into a fallow soil

条件下, 9月测定的 NH₃挥发氮损失率比10月高大约3倍 ($r < 0.01$), 这可能是前后两次施肥后测定期间的表层土壤 (5 cm) 温度存在明显差异 (分别为 25 ± 2 °C 和 19 ± 2 °C, 前者平均显著高 6 °C ($r < 0.01$) 的结果。

4 讨论

4.1 冬小麦拔节期追施尿素引起的 NH₃挥发

在冬小麦拔节期撒施尿素的实验中, 施肥后第3天出现较大强度的降雨。第2天的测定显示, 这时的 NH₃排放通量比连续几天测定期间任何时候都要高得多, 而降雨灌溉之后的连续几天内, 尽管施肥量不同, 两种灌溉处理 (漫灌和喷灌) 的 NH₃排放通量却几乎完全一致。这是因为, 降雨之前的土壤水分含量较低, 水解生成的 NH₄⁺不能很快被溶解并被输送到表层以下的土壤中, 停留在地表的 NH₄⁺很容易以 NH₃挥发的形式损失, 尤其是在土壤 pH 较高时 (如本实验中的盐碱地的情形) 更是如此 (Jewitt, 1942)。降雨前漫灌处理小区的 NH₃比喷灌小区显著偏高 (图4), 可能是因为小麦生长季早期的漫灌处理使土壤表面形成了比较光滑、缺少大孔隙的结皮 (因为实验地的土壤比较粘重), 不利于撒施的尿素颗粒进入土壤大孔隙, 从而减少了尿素水解生成的 NH₄⁺与土壤颗粒表面接触而被吸附的机会 (Velk et al., 1979)。对于旱地土壤, 水分含量越高, 越抑制

NH₃挥发 (Ferguson et al., 1986)。因而, 降雨之后, NH₃挥发通量迅速下降到降雨前的 20% 左右 ($r < 0.001$)。以上分析表明, 小麦拔节期追施尿素后紧接着出现降雨, 或者实施灌溉, 有利于减少肥料氮的 NH₃挥发损失。

对于在华北地区冬小麦拔节期间追施尿素造成的 NH₃挥发损失率, 本研究采用准动态箱法测定结果为 3%~5%, 与其他研究者采用通气法在小麦行间测定的结果 (0.4%~5%) (王朝辉等, 2002; 董文旭等, 2006) 接近, 但低于文献报道的风洞法 (苏芳等, 2007) 和梯度扩散法 (李贵桐等, 2002) 的测定结果 (分别为 19.9%~24.6% 和 24%)。造成本研究的准动态箱法及文献报道的通气法测定结果均低于文献报道的风洞法和梯度扩散法测定结果的原因, 除了本实验期内施肥后大幅降温外, 还可能是, 前两者测定期间不仅实施了灌溉, 而且灌溉前降雨, 灌溉后又持续降雨, 而降雨天气会显著抑制旱地土壤 NH₃挥发 (王朝辉等, 2002)。另外, 后两者测定结果比前两者偏高的原因可能是由于观测期间没有降雨, 仅实施了灌溉 (苏芳等, 2007; 李贵桐等, 2002)。尽管上述不同方法测定的氮肥 NH₃挥发损失率不完全一致, 但显示了撒施尿素后 NH₃挥发十分相近的逐日变化特点: 施肥后 2~3 d 出现最强 NH₃挥发, 之后迅速减少, 1~2 星期内达到或接近施肥前水平。以上讨论表明, 准动态箱法测定的 NH₃挥发通量具有一定可靠性。但关于准动态箱法与风洞法和微气象学方法测定结果的可比性, 还需要在相同田间处理和天气等条件下开展对比实验研究才能确定。

4.2 采用准动态箱法进行人工观测 NH₃挥发的最佳时间

采用准动态箱法进行人工观测, 在实际的田间操作中, 观测频率通常只有每天 1、2 次, 为了使较低频率的观测结果对真实的 NH₃挥发量有较好的代表性, 选择在有代表性的时段实施测定十分必要。根据我们采用准动态箱法观察到的 NH₃排放日变化格局 (图5), 在 9 或 16 时左右观测的结果对日平均或日总量具有最好的代表性, 这与其他研究者采用有限流通密闭室法进行测定时间通常所采用的观测时间 (朱兆良等, 1992) 相一致。我们将这两个时间定为采用准动态箱法测定

NH₃ 的最佳观测时间。如果在实际操作中因某些原因不能做到在最佳时间实施测定, 则可根据图 5 显示的 R 值时间分布和实际测定的时段, 对所测定的 NH₃ 挥发通量进行矫正。

采用准动态箱法测定给出的土壤施尿素后 NH₃ 挥发逐日动态 (图 7) 与其他方法 (贺发云等, 2005) 一致, 即施肥后明显的 NH₃ 挥发可持续大约 1~2 星期, 其中冬季较长, 夏季较短 (朱兆良等, 1992)。农田施尿素后 10 天内的 NH₃ 挥发可占总排放的 80% 以上 (Manheim et al., 1995)。所以, 采用准动态箱法测定 NH₃ 挥发时, 和其他方法 (朱兆良等, 1992; 邹长明等, 2005; 董文旭等, 2006; 李贵桐等, 2002) 一样, 施肥后的加强观测持续 1~2 星期即可。

5 结论

通过以上一系列的实验和分析, 本文得出以下结论:

(1) 作为专门为测定土壤-植物体系 NH₃ 挥发而提出的一种人工观测方法, 准动态箱法的回收率为 89.0% ± 4.9%, 其 NH₃ 挥发通量测定结果与有限流通密闭室法一致性好。采样箱内壁无碱膜可能使测定结果偏低大约 10%。

(2) 采用准动态箱法对施肥后裸地土壤进行 NH₃ 挥发的人工观测, 对日排放最具代表性的测定时间为 9 时或 16 时左右, 对单次施肥引起的 NH₃ 挥发最佳观测周期为施肥后 1~2 星期内。对于施肥农田 NH₃ 挥发, 准动态箱法观测结果与文献报道的其他方法具有较好一致性。

但关于本研究提出的准动态箱法, 还需要进一步研究解决以下问题: 与微气象学方法和风洞法的可比性; 更精确地确定采样箱内储存的 NH₃ 所代表的挥发通量 (F_s) 的方法; 采样装置的规范化和标准化, 以及操作过程的程序化。

致谢 衷心感谢王跃思研究员和赵亚南提供分析设备及技术支持。

参考文献 (References)

Cai Guixin, Yang Nanchang, Lu Wanfang, et al. 1992. Gaseous

loss of nitrogen from fertilizers applied to a paddy soil in South-eastern China [J]. *Pedosphere*, 2 (3): 345-354.

蔡贵信, 朱兆良. 1995. 稻田中化肥氮的气态损失 [J]. *土壤学报*, 32: 128-135. Cai Guixin, Zhu Zhaoliang. 1995. Evaluation of gaseous nitrogen losses from fertilizers applied to flooded fields in China [J]. *Acta Pedagogica Sinica in Chinese (in Chinese)*, 32: 128-135.

董文旭, 胡春喜, 张玉铭. 2006. 华北农田土壤氨挥发原位测定研究 [J]. *中国生态学报*, 3 (14): 116-119. Dong Wenxu, Hu Chunxi, Zhang Yuming. 2006. In situ determination of ammonia volatilization in field of North China [J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture (in Chinese)*, 3 (14): 116-119.

Fang Shuangxi, Zhang Yu, Wu Yujun. 2006. Surface-exchange of NO_x and NH₃ above a winter wheat field in the Yangtze Delta China [J]. *Journal of Environmental Sciences—China*, 18 (4): 689-700.

Ferguson R B, Velk L G. 1986. Effect of soil drying on ammonia volatilization surface-applied urea [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 50: 485-490.

贺发云, 尹斌, 金雪霞, 等. 2005. 南京两种菜地土壤氨挥发的研究 [J]. *土壤学报*, 42 (2): 253-259. He Fayun, Yi Bin, Jin Xuexia, et al. 2005. Ammonia volatilization from urea applied to two vegetable fields in Nanjing suburbs [J]. *Acta Pedagogica Sinica (in Chinese)*, 42 (2): 253-259.

黄彬香, 苏芳, 丁新泉, 等. 2006. 田间土壤氨挥发的原位测定—风洞法 [J]. *土壤*, 38 (6): 712-716. Huang Binxiang, Su Fang, Ding Xinquan, et al. 2006. German wind-tunnel system for measuring ammonia volatilization from agricultural soil [J]. *Soil (in Chinese)*, 38 (6): 712-716.

黄进宝, 范晓辉, 张绍林. 2006. 太湖地区铁渗水耕人为水稻季上氮肥的氨挥发 [J]. *土壤学报*, 43 (5): 786-792. Huang Jinbao, Fan Xiaohui, Zhang Shaolin. 2006. Ammonia volatilization from nitrogen fertilizer in the rice field of Fe-leachi-stannic anthrosols in the Taihu Lake region [J]. *Acta Pedologica Sinica (in Chinese)*, 43 (5): 786-792.

Jewitt T N. 1942. Loss of Ammonia from ammonia sulfate applied to alkaline soils [J]. *Soil Sci.*, 54: 401-409.

Kissel DE, Brewer H L, Arkin G F. 1977. Design and test of a field sampler for ammonia volatilization [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 41: 1133-1138.

李贵桐, 李保国, 陈德立. 2001. 利用 Bowen 比仪测定大面积农田土壤氨挥发的方法研究 [J]. *中国农业大学学报*, 6 (5): 56-62. Li Guitong, Li Baoguo, Chen Deli. 2001. Method for measurement of ammonia volatilization from large area field by Bowen ratio system [J]. *Journal of China Agricultural University (in Chinese)*, 6 (5): 56-62.

李贵桐, 李保国, 陈德立. 2002. 大面积冬小麦夏玉米农田土壤的氨挥发 [J]. *华北农学报*, 17 (1): 76-81. Li Guitong, Li Baoguo, Chen Deli. 2002. Ammonia volatilization from large field planted with winter wheat and summer maize [J]. *Acta Ag-*

- riculture Borealis-Sinica (in Chinese), 17 (1): 76-81.
- Loubet B, Cellier P, Flura D, et al. 1999. An evaluation of the wind-tunnel technique for estimating ammonia volatilization from land: Part 1. Analysis and improvement of accuracy [J]. J. Agric. Engng. Res., 72: 71-81.
- Manheim T, Braschkat J, Marschner H. 1995. Measurement of ammonia emission after liquid manure application; II. Comparison of the wind tunnel and the IHF method under field conditions [J]. Zeitschrift fur Pflanzenernahrung und Bodenkunde, 158: 215-219.
- Schoerring J K. 1995. Long-term quantification of ammonia exchange between agricultural cropland and the atmosphere. 1. Evaluation of a new method based on passive flux samplers in gradient configuration [J]. Atmospheric Environment, 43 (8): 885-893.
- Sharpe R R, Harper L A. 2002. Nitrous oxide and ammonia fluxes in a soybean field irrigated with swine effluent [J]. Journal of Environmental Quality, 31: 524-532.
- Smith C J, Freney J R, Sherlock R R, et al. 1991. The fate of urea nitrogen applied in a foliar spray to wheat at heading [J]. Fertilizer Research, 5 (2): 129-138.
- 苏芳, 丁新泉, 高志岭, 等. 2007. 华北平原冬小麦-夏玉米轮作体系氮肥的氨挥发 [J]. 中国环境科学, 27 (3): 409-413.
- Su Fang, Ding Xinquan, Gao Zhilin, et al. 2007. Ammonia volatilization from nitrogen fertilization of winter wheat-summer maize rotation system in the North China Plain [J]. China Environmental Science (in Chinese), 27 (3): 409-413.
- Velk L G, Craswell C T. 1979. Effect of nitrogen source and management on ammonia volatilization losses from flooded rice-soil system [J]. Soil Science Society of America Journal, 43: 352-358.
- 王朝辉, 刘学军, 巨晓棠, 等. 2002. 北方冬小麦/夏玉米轮作体系土壤氨挥发的原位测定 [J]. 生态学报, 22 (3): 359-365.
- Wang Chaohui, Liu Xuejun, Ju Xiaotang, et al. 2002. In situ determination of ammonia volatilization from wheat-maize rotation system field in north China [J]. Acta Ecologica Sinica (in Chinese), 22 (3): 359-365.
- 王明星. 1991. 大气化学 [M]. 北京: 气象出版社, 132-139.
- Wang Mingxing. 1991. Atmospheric Chemistry [M] (in Chinese). Beijing: China Meteorological Press, 132-139.
- 王文兴, 卢筱凤, 庞燕波, 等. 1997. 中国氨的排放强度地理分布 [J]. 环境科学学报, 17 (1): 2-7.
- Wang Wenxing, Lu Xiaofeng, Pang Yanbo, et al. 1997. Geographical distribution of NH₃ emission intensities in China [J]. Acta Scientiae Circumstantiae (in Chinese), 17 (1): 2-7.
- Weerden T J, Moal J F, Martinez J, et al. 1996. Evaluation of the wind-tunnel method for measurement of ammonia volatilization from land [J]. Agric. Engng. Res., 64: 11-14.
- 吴小庆, 徐阳春, 沈其荣, 等. 2006. 不同氮肥利用效率水稻品种开花后地上部分氨挥发研究 [J]. 中国水稻科学, 20 (4): 429-433.
- Wu Xiaoqing, Xu Yangchun, Shen Qirong, et al. 2006. Ammonia volatilization from shoots of different rice genotype with different nitrogen use efficiency after flowering [J]. Chinese Journal Rice Science (in Chinese), 20 (4): 429-433.
- 张玉铭, 胡春喜, 张嘉宝, 等. 2006. 太行山前平原农田生态系统氮素循环与平衡研究 [J]. 植物营养与肥料学报, 12 (1): 5-11.
- Zhang Yuming, Hu Chunxi, Zhang Jiabao, et al. 2006. Nitrogen cycling and balance in agricultural ecosystem in piedmont plain of Taihang Mountains [J]. Plant Nutrition and Fertilizer Science (in Chinese), 12 (1): 5-11.
- 朱兆良, 文启孝. 1992. 中国土壤氮素 [M]. 南京: 江苏科技出版社, 171-176.
- Zhu Zhaoliang, Wen Qixiao. 1992. Chinese Soil Nitrogen [M] (in Chinese). Nanjing: Jiangsu Science Press, 171-176.
- 邹长明, 颜小元, 八木一行. 2005. 淹水条件下的氨挥发 [J]. 中国农学报, 21 (2): 167-170.
- Zou Changming, Yan Xiaoyuan, Bamu Yixing. 2005. Measurements of ammonia volatilization from paddy soils [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin (in Chinese), 21 (2): 167-170.