

菜地氨挥发损失及影响因素原位研究

龚巍巍¹, 张宜升¹, 何凌燕¹, 栾胜基^{1,2*}

(1. 北京大学深圳研究生院环境与能源学院, 城市人居环境科学与技术重点实验室, 深圳 518055; 2. 深港产学研基地环境模拟与污染控制重点实验室, 深圳 518057)

摘要:为获得菜地氨挥发通量和氨挥发损失率,并探讨其与环境影响因素之间的关系,于2009年1月~2009年5月,采用由风洞系统-大气气态污染物连续收集与在线分析装置和离子色谱联用组成的、时间分辨率为15min的氨挥发在线测定系统,用模拟试验方法对菜地(蔬菜上海青和生菜)施用尿素氨挥发特征进行研究.结果表明,系统氨气收集效率为(92.6±3.4)%;以施肥后连续采样15d的氨累积挥发量作为总挥发量,前12d的累积挥发量平均占总挥发量的(85.4±5.2)%.上海青撒施基肥和撒施追肥的氨挥发损失为23.6%和21.3%,生菜穴施基肥和撒施追肥的氨挥发损失率为17.6%和24.0%.菜地氨挥发主要发生在施肥后2~3周内,氨挥发通量与施氮量明显正相关,而氨挥发损失率与施氮量负相关.总体趋势上,氨挥发通量与土壤温度($r=0.041, p<0.05$)、空气温度($r=0.049, p<0.01$)明显正相关,与空气湿度、土壤水分相关性不明显.温度是影响菜地氨挥发的主要因子.

关键词:氨挥发在线测定系统;菜地;挥发通量;挥发损失率;施氮量

中图分类号:X51 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2011)02-0345-06

In-situ Measurement on Volatilization Loss of Ammonia in the Vegetable Field and Its Influencing Factors

GONG Wei-wei¹, ZHANG Yi-sheng¹, HE Ling-yan¹, LUAN Sheng-ji^{1,2}

(1. Key Laboratory for Urban Habitat Environmental Science and Technology, School of Environment and Energy, Peking University Shenzhen Graduate School, Shenzhen 518055, China; 2. PKU-HKUST Shenzhen-Hong Kong Institution Key Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Shenzhen 518057, China)

Abstract: In order to obtain ammonia volatilization flux and volatilization loss rate in the vegetable field and investigate their relationship with environmental factors, an on-line monitoring system was used to measure the ammonia volatilization in the vegetable (*Brassica rapa* L. and lettuce) field after urea application during January to September, 2009. The system included a wind tunnel system, a gas collector and an online analyzer system with ion chromatography. The time resolution of measurement was 15min. The recovery of the system was (92.6±3.4)%; the accumulated ammonia volatilization within 15 d continuous sampling after fertilization was regarded as the total loss. The accumulated ammonia volatilization of 12 d continuous sampling after fertilization accounted for (85.4±5.2)% of the total volatilization. The ammonia volatilization loss of broadcasting basal dressing and top dressing for *Brassica rapa* L. were 23.6% and 21.3%, respectively. The ammonia volatilization loss of holing basal dressing and top dressing for lettuce were 17.6% and 24.0%, respectively. The ammonia volatilization in the vegetable field mostly occurred in the first 2-3 weeks after fertilization. The ammonia volatilization flux had significant positive correlation with the nitrogen application rate, while the ammonia volatilization loss rate had negative correlation with the nitrogen application rate. The ammonia volatilization flux was positively correlated with the soil temperature ($r=0.041, p<0.05$) and the air temperature ($r=0.049, p<0.01$), while not significantly associated with the air humidity and the soil moisture. Temperature was found to be a main factor influencing the ammonia volatilization in the vegetable field.

Key words: on-line measurement of ammonia volatilization; vegetable field; volatilization flux; volatilization loss rate; nitrogen application rate

作为大气中唯一的碱性气体,氨气对酸沉降、富营养化、土壤酸化、温室效应、能见度等有直接或间接的影响^[1-3].施用氮肥造成的氨挥发是全球氨排放的重要来源^[4].过去10 a里,中国氮肥用量超过了全球氮肥用量的30%^[5].据统计,全球氨排放总量中20%来自中国^[6,7],特别是来自集约化程度高的农业地区^[8-10].近十几年来,由于农业集约化生产和氮肥利用率低^[11],中国氮肥施用造成氨挥发的

量呈上升趋势^[12-14],据预测,到2030年这一比例将达到61%^[6].在中国几种常用氮肥中,尿素对氨挥发贡献最大,占氮肥施用氨挥发总量的73%^[15].

收稿日期:2010-03-08;修订日期:2010-06-21

基金项目:国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA06A309);“十一五”国家科技支撑计划项目(2007BAC16B04)

作者简介:龚巍巍(1985~),男,博士研究生,主要研究方向为农村环境问题,E-mail: gongweiwei@pku.edu.cn

* 通讯联系人,E-mail: luansj@szpku.edu.cn

20 世纪 80 年代中期以来,中国蔬菜种植面积不断扩大,到 2008 年达到 $1.79 \times 10^6 \text{ km}^2$,占主要农作物种植面积的 11.4%,仅次于谷物种植面积^[16].蔬菜是喜肥作物,蔬菜种植中的纯氮肥施用量是普通大田作物的数倍甚至数十倍,且氮素利用率低^[17].1998~2008 年间,蔬菜每亩氮肥施用量(折纯量)平均是 3 种主要粮食作物的 1.5 倍.2008 年,中国大中城市尿素施用量(以 N 计)平均占蔬菜氮肥施用总量(以 N 计)的 85%^[18].已有的氨挥发研究主要集中在大田作物,对蔬菜研究较少.曹兵等^[19]采用田间小区和微区试验相结合的方法研究了小青菜、大白菜和番茄的氮素利用情况,结果表明 3 种蔬菜的氮素利用率分别为 39.6%、25.9% 和 14.6%.杜连凤^[20]采用差值法研究 3 种类型菜地氮肥的利用率,结果表明氮肥的利用率为 2%~14%.已有研究中所采用试验设备操作时人工环节较多,与自动分析相比误差较大,时间分辨率较低.本研究采用由风洞系统-大气气态污染物连续收集与在线分析装置和离子色谱联用组成的氨挥发在线测定系统,时间分辨率 15 min.通过对菜地氮肥施用后氨挥发进行模拟试验,获取相应的挥发通量和挥发损失率,提供菜地氨挥发特征的样本数据,并进一步探讨氨挥发特征与环境影响因素之间的关系.

1 材料与方 法

1.1 试验地点

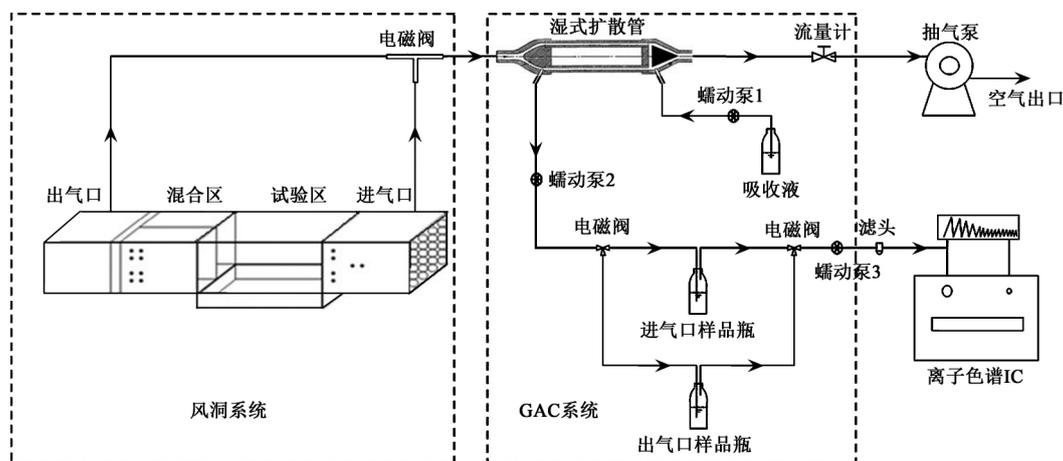


图 1 氨挥发在线测定系统构造示意

Fig. 1 Diagram of ammonia volatilization on-line measurement system

种植业氨挥发受温度、湿度、风速、作物自身状况等多种因素共同作用^[25-27],本试验采用微型

试验地点位于深圳大学城北大校区试验地(22°35'N,113°58'E),试验地东西长 9 m,南北宽 8 m,海拔高度 20 m,年平均气温 22.5℃,年平均风速 2.7 m/s,多年平均年降雨量 1966.5 mm,全年降雨集中在夏季(4~9月),其雨量占年总雨量的 84%^[21].供试土壤为赤红壤,是珠三角地区典型土壤类型,分布面积位列第二^[22].供试土壤剖面深度为 30 cm,土壤有机质含量 19.1 g/kg,土壤 pH 5.2,全氮 0.78 g/kg,全磷 0.53 g/kg,全钾 13.79 g/kg.

1.2 试验方法

1.2.1 氨挥发在线测定系统

氨挥发在线测定系统由风洞系统、GAC(gas & aerosol collector and online analyzer system)系统和离子色谱(ICS-90)三部分联用构成.风洞系统是根据文献[23]的农田氨挥发风洞法测定系统改装而成,作为菜地施肥试验的模拟装置.该风洞系统全自动采样,且风洞内外温度、湿度等微气象因子基本一致,氨气收集效率达到 90%^[23].GAC 系统是由北京大学环境模拟与污染控制国家重点联合实验室自主研发的大气气态污染物和气溶胶连续收集与在线分析装置改装而成的,进行氨气连续自动在线收集与分析,收集效率高^[24],能实现与风洞系统、离子色谱(ICS-90)联用.

测定系统时间分辨率为 15 min,连续在线自动采样和分析,减少人为因素对实验数据的影响,提高实验结果的准确性和可信度.系统构造如图 1.

自动气象站自动实时测量土壤温度、土壤水分等气象因子,用于探究各气象因子对氨挥发的影响.

微型气象站以 DT80 (Datataker Inc., 澳大利亚) 数据采集器为核心,集成多个传感器,包括 AV-10TH 型空气温湿度仪、AV-10T 型土壤温度仪、AV-EC5 型土壤湿度仪各两套.微型气象站时间分辨率设为 15 min.

风洞系统出气口和进气口所收集的气体样品依次通过装有甲磺酸吸收溶液的 GAC 系统,ICS-90 实时测定吸收液中 NH_4^+ 浓度,进而以气体吸收液中的 NH_4^+ 含量差值折算出一定时间内的氨挥发量.

1.2.2 试验设计

选用尿素(国产,含 N 量 $\geq 46.3\%$,粒度:0.85~2.80 mm,执行 GB 2440-2001 标准)作为供试氮肥.选用珠三角地区常见、成活率高、便于水肥管理的蔬菜上海青(上海抗热 605)和生菜(喜绿 54)作为供试菜种.

试验期间,对上海青 1 次基肥、1 次追肥;生菜 1 次基肥,1 次追肥的处理试验进行氨挥发研究.菜地所有维护、管理均交由菜农专门实施,菜农根据蔬菜种植传统习惯管理试验地.菜农根据传统的氮素管理方式进行施肥,一次施用尿素折纯量为 96.9 kg/hm^2 ,1 个蔬菜生长期通常施肥 2 次,每次施肥基本等量,折算出蔬菜整个生长期平均施尿素折纯量为 194 kg/hm^2 .据 1998~2008 年的全国主要农产品成本收益简明资料知,1998~2008 年间中国大中城市蔬菜尿素平均折纯量为 185 kg/hm^2 ,本试验氮肥施用量与全国实际平均值相当,符合试验设计.设置 1 个习惯施肥量处理和 3 个对照施肥量处理试验,2 种蔬菜各设 2 个氮肥处理试验(基肥和追肥),每次施肥处理后连续采样 15 d 左右.试验期间水肥设计见表 1.

表 1 施肥处理试验基本情况¹⁾

Table 1 Basic situation of fertilization test

试验序号	氨挥发测定时期(施肥处理期)	施氮量/ $\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$	水肥管理	等价月施水量/mm
1	上海青基肥期(2009-03-05~2009-03-20)	96.9	撒施、浇水	62
2	上海青追肥期(2009-03-20~2009-04-07)	193.8	撒施、浇水	73
3	生菜基肥期(2009-04-16~2009-04-30)	50.2	穴施、浇水	92
4	生菜追肥期(2009-05-02~2009-05-16)	50.2	撒施、浇水	157

1) 施氮量指单位面积施 N 量;等价月施水量指试验期间施水量折算为一个月的施水量

1.2.3 QA/QC

(1) 施肥处理试验前,将自制氨气发生器放置在风洞内产生氨气,利用氨挥发在线测定系统收集和分析氨气,验证系统性能.设置了 3 个平行对比实验,氨气收集效率分别为 91.1%、90.2%、96.5%.

(2) 研究表明^[28,29],施用氮肥所造成的氨挥发主要发生在施肥后的 2~3 周内,本研究中将 1 次试验设置为连续采样 19 d.结果表明,采样 19 d 的氨挥发总量比采样 15 d 的氨挥发总量增加 8%.考虑到 4 次试验所处的环境温度依次越来越高,高温加快氨气挥发完成.另外,考虑每次试验末期阶段数据有效性问题,本研究将施肥处理后连续采样 15 d 的氨挥发累积量作为氨挥发总量.

(3) 定期对离子色谱进行校准, NH_4^+ 标准曲线具有较高相关性($R^2 = 0.9991$).

2 结果与讨论

2.1 不同施肥处理试验氨挥发特征分析

2.1.1 氨挥发通量和挥发损失率

4 次施肥处理试验的氨挥发通量和挥发损失率

见表 2,本研究中氨挥发损失率为 $(21.6 \pm 2.9)\%$.曹兵等^[30]利用田间小区和微区试验方法对南京露地大白菜的氮素损失进行研究,结果表明化学氮肥的氨挥发损失率为 0.97%~17.1%;李德军^[31]对广州郊区的菜心菜地的尿素氨挥发进行研究,氨挥发损失率为 10.9%.本研究中氨挥发损失率相对较高,主要由试验环境条件的不同所致,包括温度、降水及作物本身生长状况不同.目前,菜地氨挥发研究的样本量仍较少,研究方法也不尽相同,需开展更多相关研究来深入探讨菜地氨挥发.表 1 和表 2 表明施氮量和施肥方式与氨挥发特征有相关联系.

表 2 氨挥发损失情况¹⁾

Table 2 Ammonia volatilization losses

项目	1	2	3	4
氨挥发通量/ $\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$	21.3	38.3	8.2	11.2
氨挥发损失率/%	23.6	21.3	17.6	24.0

1) 氨挥发通量指单位时间、单位面积内氨的挥发量

(1) 施氮量影响

3 次撒施肥的试验数据表明,氨挥发损失率与施氮量成负相关,与已有研究结果一致^[28,32].氨挥

发通量与施氮量成明显正相关,施氮量决定了氮素在表层土壤中的起始浓度,氨挥发底物 NH_4^+ -N 浓度有利于氨挥发.对于尿素,施氮量增加则氮素起始浓度升高,其水解速率加快,促进了氨挥发过程^[33].

(2) 施肥方式影响

试验以常用的撒施和穴施作为施肥方式.3次撒施肥处理试验的氨挥发损失率分别为 23.6%、21.3%、24.0%,1次穴施肥处理试验的氨挥发损失率为 17.6%.穴施使氮肥进入下层土壤,降低了土壤表面 NH_4^+ -N 浓度,对氨挥发有明显抑制作用,表明施肥方式对氨挥发损失率有较大影响.

2.1.2 氨累积挥发损失率

4次施肥处理试验的氨累积挥发损失率(氨累积挥发量与该次试验中氨挥发总量的比值)与时间关系如图2所示.

4次试验前12d的氨累积挥发量分别占其总挥发量的78.5%、90.9%、82.0%和90.0%,平均85.4%.表明菜地氨挥发主要发生在施肥后前12d内.这主要是由于施氮肥初期 NH_4^+ -N 浓度相对较高,氨挥发速率及挥发量较高,随着 NH_4^+ -N 浓度降

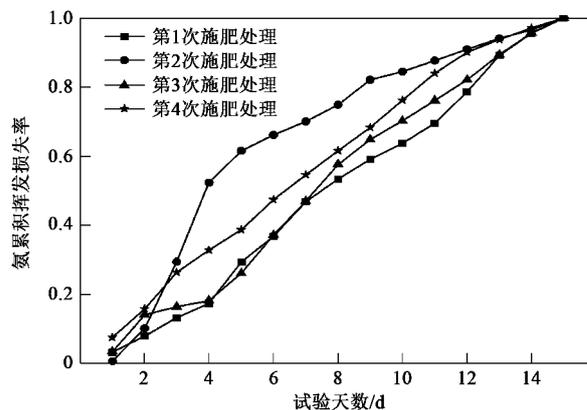


图2 氨累积挥发损失率变化

Fig. 2 Diagram of cumulative loss rate of ammonia volatilization

低,氨挥发量逐渐降低^[34].

2.2 氨挥发影响因素

氨挥发通量随时间变化关系见图3,以施肥时刻为0时.结果显示,氨挥发通量随时间变化关系差异较大,因种植业氨挥发是一个复杂的机制过程,受多种影响因素共同耦合作用.氨挥发通量最大值均出现在施肥后2~5d内,日间氨挥发平均通量一般

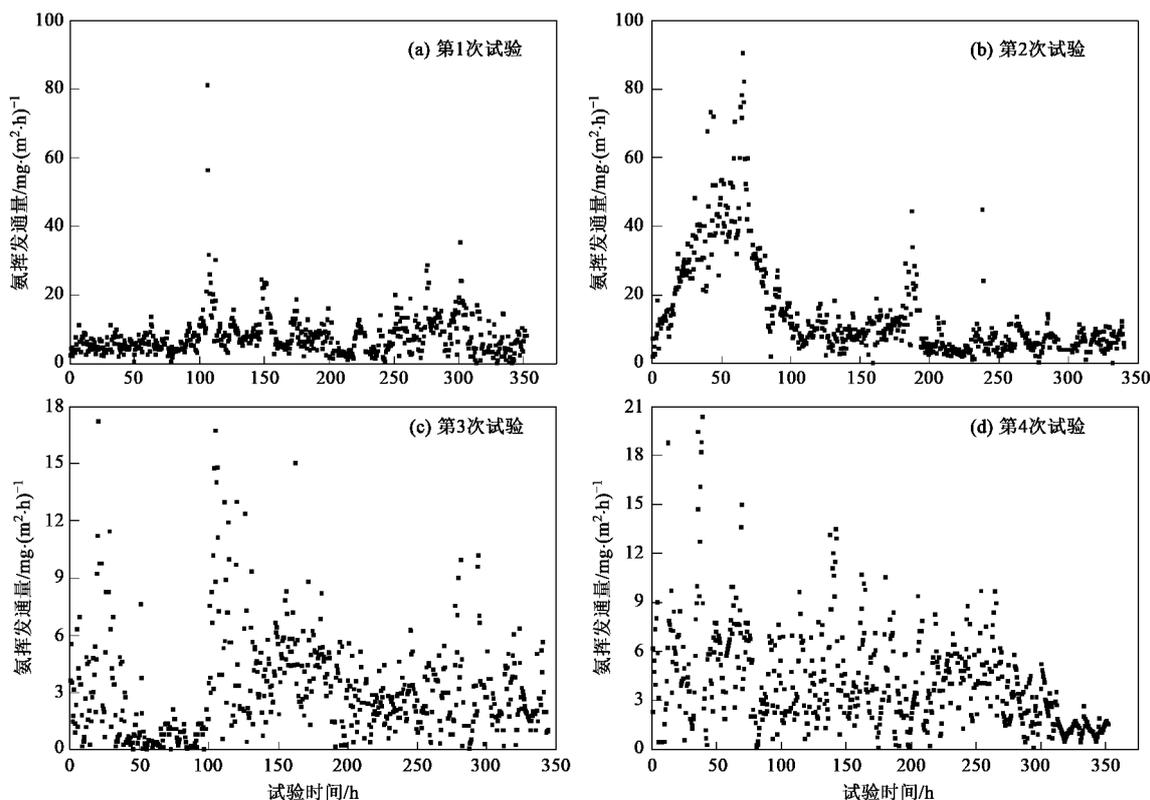


图3 氨挥发通量变化

Fig. 3 Diagram of ammonia volatilization flux

为夜间氨挥发通量的 1~2 倍,表明温度变化对氨挥发有显著影响。

2.2.1 气象因子影响

提取微型自动气象站同步监测的土壤温度、土壤水分等气象因子数据,考察各施肥处理试验氨挥发通量与相应气象因子相关性,结果见表 3。4 次试验中氨挥发通量与土壤温度呈明显正相关 ($r = 0.041, p < 0.05, n = 2777$),土壤温度升高

有利于 $\text{NH}_3\text{-N}$ 形成,并加速其从土壤表面逸出,而使氨挥发通量增大。空气温度升高可加速 NH_3 的运动和扩散,在 4 次试验中氨挥发通量均与空气温度成正相关,总体上相关性也较明显 ($r = 0.049, p < 0.01, n = 2777$)。4 次试验总体上,氨挥发通量与空气湿度和土壤水分呈正相关,而单次试验中有负相关情况出现,其机制过程有待进一步研究。

表 3 气象因子与氨挥发通量 Pearson 相关系数统计¹⁾

Table 3 Statistics of pearson coefficient between meteorological factors and ammonia volatilization flux

气象因子	第 1 次试验 ($n = 704$)	第 2 次试验 ($n = 680$)	第 3 次试验 ($n = 689$)	第 4 次试验 ($n = 704$)	总和 ($n = 2777$)
土壤平均温度	0.153 **	0.755 **	0.078 *	0.006	0.041 *
空气平均温度	0.172 **	0.688 **	0.018	0.037	0.049 **
空气平均湿度	-0.167 **	0.163 **	-0.099 **	-0.136 **	0.102 **
土壤平均水分	-0.070	-0.022	—	—	0.052

1) ** 表示 $p < 0.01$; * 表示 $p < 0.05$; “—”表示由于仪器故障未进行数据采集

2.2.2 其他因素影响

本试验土质为砂质土,通透性强,土壤空气扩散性与流动性好。尿素施入后,土层对氨气扩散的阻隔作用被削弱,促进了氨挥发^[34]。被试蔬菜上海青和生菜,地上部植株较小,对地面的遮阴及挡风效果不强,太阳辐射对地面的增温效果显著,土壤表面水分蒸发旺盛,也对氨挥发有促进作用^[35]。

3 结论

(1) 本试验采用的氨挥发在线测定系统性能稳定,系统氨气收集效率平均达 92.6%,能准确测定菜地尿素施用氨挥发情况。

(2) 菜地氮肥施用氨挥发主要发生在施肥后 12 d 内,其氨挥发量平均占氨挥发总量的 85.4%;1 次施肥中,氨挥发量最大值出现在施肥后 2~5 d 内。4 次菜地施肥处理试验的氨挥发损失率分别为 23.6% (撒施)、21.3% (撒施)、17.6% (穴施) 和 24.0% (撒施),与已有相关研究较为吻合。

(3) 氨挥发受多种因素共同影响,而温度是影响菜地氨挥发的显著因子,氨挥发通量与土壤温度 ($r = 0.041, p < 0.05$)、空气温度 ($r = 0.049, p < 0.01$) 呈明显正相关,而与空气湿度、土壤水分相关性不明显。穴施能降低氨挥发损失。氨挥发通量与氮肥施用量明显正相关,而氨挥发损失率与氮肥施用量负相关。

参考文献:

[1] Ana A J. Airborne ammonia and ammonium within the Northern

Adriatic area, Croatia [J]. Environmental Pollution, 2008, 154 (3): 439-447.

[2] Krupa S V. Effects of atmospheric ammonia (NH_3) on terrestrial vegetation: a review [J]. Environmental Pollution, 2003, 124 (2):179-221.

[3] Erisman J W, Schaap M. The need for ammonia abatement with respect to secondary PM reductions in Europe [J]. Environmental Pollution, 2003, 129(1):159-163.

[4] Harrison R, Webb J. A review of the effect of N fertilizer type on gaseous emissions[J]. Advances in Agronomy, 2001, 73: 65-108.

[5] Zhang Y, Dore A J, Ma L, et al. Agricultural ammonia emissions inventory and spatial distribution in the North China Plain[J]. Environmental Pollution, 2010,158 (2): 490-501.

[6] Klimont Z. Current and Future Emissions of Ammonia in China [R]. The 4th Workshop on the Transport of Air Pollutants in Asia. October 22 to 23, International Institute for Applied Systems Analysis, Luxembourg, Austria, 2001.

[7] Yamaji K, Ohara T, Akimoto H. Regional-specific emission inventory for NH_3 , N_2O and CH_4 via animal farming in South, Southeast, and East Asia[J]. Atmospheric Environment, 2004, 38(40):7111-7121.

[8] Yan X, Ohara T, Akimoto H. Estimation of nitrous oxide, nitric oxide and ammonia emissions from croplands in East, Southeast and South Asia[J]. Global Change Biology, 2003, 9(7):1080-1096.

[9] Wang X, Mauzerall D L, Hu Y, et al. A high-resolution emission inventory for eastern China in 2000 and three scenarios for 2020[J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(32): 5917-5933.

[10] IPCC. IPCC Fourth Assessment Report: Working Group I Report “The Physical Science Basis” [R]. Geneva, Switzerland: The

- Intergovernmental Panel on Climate Change published, 2007. 544-546.
- [11] 苏芳,黄彬香,丁新泉,等. 不同氮肥形态的氨挥发损失比较[J]. 土壤,2006,38(6): 682-686.
- [12] Xing G X, Zhu Z L. An assessment of N loss agricultural fields to the environment in China [J]. Nutrient Cycling in Agroecosystems,2000, 57(1): 67-73.
- [13] 王文兴,卢筱凤,庞燕波,等. 中国氨的排放强度地理分布[J]. 环境科学学报,1997,17(1):2-7.
- [14] 孙庆瑞,王美蓉. 我国氨的排放量和时空分布[J]. 大气科学,1997, 21(5): 590-598.
- [15] 张美双,栾胜基. NARSES 模型在我国种植业氮肥施用氨排放估算中的应用研究[J]. 安徽农业科学,2009,37(8):3583-3586.
- [16] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴. 2009[M]. 北京:中国统计出版社,2009.
- [17] 张维理,武淑霞,冀宏杰,等. 中国农业面源污染形势估计及控制对策 I. 21 世纪初期中国农业面源污染的形势估计[J]. 中国农业科学,2004,37(7):1008-1017.
- [18] 国家发展和改革委员会价格司. 2009 全国农产品成本收益资料汇编[M]. 北京:中国物价出版社,2009.
- [19] 曹兵,贺发云,徐秋明,等. 露地蔬菜的氮肥效应与氮素去向[J]. 核农学报,2008, 22(3): 343-347.
- [20] 杜连凤. 长江三角洲地区菜地系统氮肥利用与土壤质量变异研究[D]. 北京:中国农业科学院,2005.
- [21] 深圳市气象局. 深圳市四季划分及各季气候特征[R]. 2009.
- [22] 魏玉云. 热带地区砖红壤上不同土壤 pH 和含水量对尿素氮挥发的影响研究[D]. 儋州:华南热带农业大学, 2006.
- [23] 黄彬香,苏芳,丁新泉,等. 田间土壤氨挥发的原位测定——风洞法[J]. 土壤,2006,38(6):712-716.
- [24] 董华斌,曾立民. 一种在线测量大气中气态氨和颗粒相铵离子浓度的方法[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2007, 43(6):816-821.
- [25] Nyord T, Schelde K M, Sogaard H T, *et al.* A simple model for assessing ammonia emission from ammoniacal fertilisers as affected by pH and injection into soil [J]. Atmospheric Environment,2008, 42(19): 4656-4664.
- [26] Das P, Kin K H, Sa J H, *et al.* Emissions of ammonia and nitric oxide from an agricultural site following application of different synthetic fertilizers and manures [J]. Geosciences Journal, 2008, 12(2): 177-190.
- [27] 李慧琳,韩勇,蔡祖聪. 运用 Jayaweera-Mikkelsen 模型对太湖地区水稻田稻季氨挥发的模拟[J]. 环境科学, 2008,29(4): 1045-1052.
- [28] 苏芳,丁新泉,高志岭,等. 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,2007, 27(3):409-413.
- [29] 张玉铭,胡春胜,董文旭. 华北太行山前平原农田氨挥发损失[J]. 植物营养与肥料学报 2005,11(3):417-419.
- [30] 曹兵,贺发云,徐秋明,等. 露地种植大白菜的氮肥效应与氮素损失研究[J]. 植物营养与肥料学报. 2007,13(6):1116-1122.
- [31] 李德军. 珠江三角洲森林和蔬菜地土壤一氧化氮排放[D]. 广州:中国科学院研究生院,2007.
- [32] 曹金留,田光明,任立涛,等. 江苏南部地区稻麦两熟土壤中尿素的氨挥发损失[J]. 南京农业大学学报,2000, 23(4): 51-54.
- [33] 李世清,李生秀. 影响土壤尿素水解速率的一些因子[J]. 植物营养与肥料学报,1999,5(2):156-162.
- [34] Denmead O T, Freney J R, Simpson J R. Dynamics of ammonia volatilization during furrow irrigation of maize [J]. Soil Science Society of America Journal,1982,46: 149-155.
- [35] 蔡贵信,朱兆良. 稻田中化肥氮的气态损失[J]. 土壤学报, 1995,(增刊):128-135.