

谢 威, 王盈盈, 孙 婷, 等. 室内培养条件下两种氨挥发监测方法的比较[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(11): 2632–2641.

XIE Wei, WANG Ying-ying, SUN Ting, et al. Comparison of the ammonia detector-tube and boric acid absorption-standard acid titration methods to quantify ammonia volatilization in soil incubation[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(11): 2632–2641.

室内培养条件下两种氨挥发监测方法的比较

谢 威^{1,2}, 王盈盈³, 孙 婷⁴, 王慎强^{2*}, 赵 旭²

(1. 中国科学院大学, 北京 100049; 2. 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008; 3. 南京信息工程大学, 南京 210044; 4. 南京市江宁区农业农村局, 南京 211100)

摘 要:为探索一种简单、快捷的氨挥发监测体系,采用室内静态密闭土壤培养方法,对氨气检测管法与目前常用的硼酸吸收-标准酸滴定法所监测的氨挥发结果进行对比研究。结果表明:加入 200 mg N·kg⁻¹ 尿素态氮的条件下,硼酸吸收-标准酸滴定法和氨气检测管法所测氨挥发累积损失量分别为 3.29 mg N·kg⁻¹ 和 3.05 mg N·kg⁻¹,累积氨挥发损失率分别为 1.26% 和 1.15%;加入氮量增加至 400 mg N·kg⁻¹ 时,两种方法所测氨挥发累积损失量分别是 7.20 mg N·kg⁻¹ 和 7.16 mg N·kg⁻¹,累积氨挥发损失率分别为 1.61% 和 1.59%。两种方法的氨挥发损失动力学过程和累积氨挥发损失量具有良好的一致性。研究表明,氨气检测管法适用于室内静态密闭培养过程氨挥发监测。

关键词:室内培养;氨挥发;氨气检测管法;硼酸吸收-标准酸滴定法

中图分类号:X132 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2019)11-2632-10 doi:10.11654/jaes.2019-0441

Comparison of the ammonia detector-tube and boric acid absorption-standard acid titration methods to quantify ammonia volatilization in soil incubation

XIE Wei^{1,2}, WANG Ying-ying³, SUN Ting⁴, WANG Shen-qiang^{2*}, ZHAO Xu²

(1. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 2. Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 3. Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China; 4. Agricultural and Rural Bureau of Jiangning District of Nanjing City, Nanjing 211100, China)

Abstract: To explore the feasibility of the newly developed ammonia detector tube for measurements of soil ammonia (NH₃) volatilization flux, a 15-day soil aerobic incubation experiment, with or without fertilizer nitrogen (N) input, was conducted. Fertilizer NH₃ losses were compared in soil simultaneously tested with the ammonia detector-tube method and the conventional boric acid absorption-standard acid titration method. Urea-nitrogen was added at rates of 0 (as control), 200, and 400 mg·kg⁻¹ dry soil, respectively. Cumulative NH₃ volatilization in the soil treated with 200 mg N·kg⁻¹ input over 15 days of aerobic incubation was 3.05 mg N·kg⁻¹ and 3.29 mg N·kg⁻¹ using the ammonia gas detection-tube method and the boric acid absorption-standard acid titration method, respectively, accounting for 1.15% and 1.26% of added N. When the N input increased to 400 mg N·kg⁻¹, NH₃ losses measured by the two methods were 7.16~7.20 mg N·kg⁻¹, comprising 1.59%~1.61% of total N added. No apparent difference was found in either the NH₃ volatilization patterns or losses between the two methods. These results demonstrate that the ammonia detector-tube method is feasible for the convenient and rapid determination of NH₃ volatilization from an enclosed soil incubation system. The main advantage of the detector-tube method is the direct reading of NH₃ concentrations, which is not possible with the conventional boric acid absorption-standard acid titration method.

Keywords: soil incubation; ammonia volatilization; ammonia detector-tube method; boric acid absorption-standard acid titration

收稿日期: 2019-04-21 录用日期: 2019-08-13

作者简介: 谢 威 (1991—), 男, 广东韶关人, 硕士研究生, 从事缓控释氮肥农学及环境效应的研究。E-mail: wxie@issas.ac.cn

*通信作者: 王慎强 E-mail: sqwang@issas.ac.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFC0213300, 2017YFD0200704, 2017YFD0200104); 中国科学院大学生创新实践训练计划项目 (2017–2018)

Project supported: The National Key Research and Development Program of China (2018YFC0213300, 2017YFD0200704, 2017YFD0200104); The College Students Innovation Practice Program of Chinese Academy of Sciences (2017–2018)

氨挥发作为农业氮素损失的重要途径之一,占氮肥施用量的17.6%^[1],这不仅带来了巨大的经济损失,也导致了严重的环境问题。有研究表明,欧盟每年因氨挥发损失造成的经济损失在150亿至1050亿欧元之间^[2]。同时,挥发到大气中的氨气可与大气中的酸性物质反应形成气溶胶,影响大气能见度^[3],其生成物也会因干湿沉降重新进入农田、湖泊等生态系统,引起土壤酸化、生物多样性下降、水体富营养化等一系列严重的环境问题^[3-5]。氨挥发的大量排放还会对人体健康造成负面影响,危害人体的心血管健康、呼吸道健康等^[6-9]。因此减少农业生产过程中的氨挥发损失一直是农田生态系统氮循环的一项重要课题。

田间试验中常用的氨挥发监测方法包括:海绵吸收法、密闭室间歇抽气法、微气象学法等^[10-13];室内实验中常用的方法包括:硼酸吸收-标准酸滴定法、连续密闭室通气法、海绵吸收法等。田间实验中,海绵吸收法虽能长时间的捕获氨气,从而对土壤氨挥发进行长时间监测,但该方法易受空气中水分影响,且吸收装置内的水、气、热条件与装置外有所差异,因此难以保证其对氨挥发监测的准确性;密闭室间歇抽气法则可以保证氨挥发通量监测结果的准确性,但其监测装置复杂,且需要动力,难以保证抽气装置的长时间工作,无法满足方便快捷且长时间监测氨挥发通量的要求;微气象学法可以在不干扰田间自然环境条件下进行土壤-作物体系氨挥发的监测,且测得的结果能较为准确地反映田间氨挥发的实际情况,但该方法要求试验场面积较大,不适合多处理比较研究,且所需的设备较多,工作量大,故被广泛采用的难度较大^[14]。室内实验中,氨挥发监测方法的基本原理都是利用酸性溶液或浸有酸性溶液的装置吸收培养装置中的氨气,然后再通过滴定、比色等方法进行进一步分析,但现有的方法都存在实验操作技术繁琐、耗时、工作量大等问题^[15]。随着近年来新型氮肥的不断发展和广泛应用,尤其是缓/控释尿素等新型氮肥可以通过延缓氮素向土壤的释放,有效降低土壤铵浓度来控制氨挥发损失,但这通常也会延长氨挥发排放时间周期,增加了氨挥发监测的难度和不确定性^[16-18]。因此,需要探索一套能长时间准确监测且方便快捷的氨挥发监测体系以适应氨挥发研究的需求。

近年来,通过气体检测管对特定气体进行检测的方法正广泛应用于工业、消防、防灾、环保和许多其他领域中^[19-21]。这种方法可以对特定的一种或几种气体(如氨气、CO、苯、硫酸等)直接进行测定,由于检测

管上印有刻度,用户可以更加直观、轻松地读取和分析结果。

氨气检测管作为气体检测管方法中的一种,其原理是使少量气体通过管内填充的可与氨气发生反应并显示典型颜色变化的特殊固体载体材料后,根据检测管中变色部分所标示的刻度线,以及在使用过程中的吸气量,即可得出空气中氨气的浓度(工作原理如图1a所示)。如今,氨气检测管应用于工业、养殖等行业时,其监测结果都与经典方法所测真实值有良好的一致性,表现出良好的监测效果^[20-21],而在应用于田间氨挥发监测时,由于田间条件复杂,因此需结合相应的气象数据对监测结果进行校正^[22-25],但相比传统的氨挥发监测方法,采用氨气检测管对土壤氨挥发进行原位监测依然是一种可以实现长时间监测且简单快捷的方法。目前,氨气检测管已有应用于田间氨挥发监测的报道,但却罕有应用于室内培养条件下土壤氨挥发监测的报道。为此,本文研究氨气检测管在室内培养条件下对氨挥发的监测效果以及不同环境因素下的校正方法,对建立操作简单快捷、检测精度高、监测时间长的氨挥发监测体系具有重要意义。

本文在室内静态密闭培养条件下,采用硼酸吸收-标准酸滴定法与氨气检测管对土壤培养实验过程中的土壤氨挥发动态过程进行监测。比较两种方法监测的结果,探讨氨气检测管在室内培养条件下监测土壤氨挥发的可行性。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤采自江苏常熟农田生态系统国家野外科学观测研究站宜兴农业环境研究基地(31°16' N, 119°54' E)稻田0~20 cm耕层土壤。新鲜土样采回实验室后剔除石块、动植物残体等杂物,风干研磨并过1 mm筛备用。土壤类型为潜育性水稻土,黏粒、粉粒和砂粒分别占13.23%、81.25%、5.51%,土壤pH为4.71,全氮含量为1.27 g·kg⁻¹,有机碳含量为12.72 g·kg⁻¹。

1.2 试验设计

1.2.1 试验装置的回收率及检测限

试验共设10个浓度的含N溶液,分别为0.1、0.2、0.5、1、2、4、8、12、16、20 mg N·L⁻¹,使用“硼酸吸收-标准酸滴定法”和“氨气检测管法”测定实验过程中的氨气浓度,共20个处理,每个处理3次重复。将100 mL对应浓度的NH₄HCO₃溶液加入500 mL广口玻璃瓶

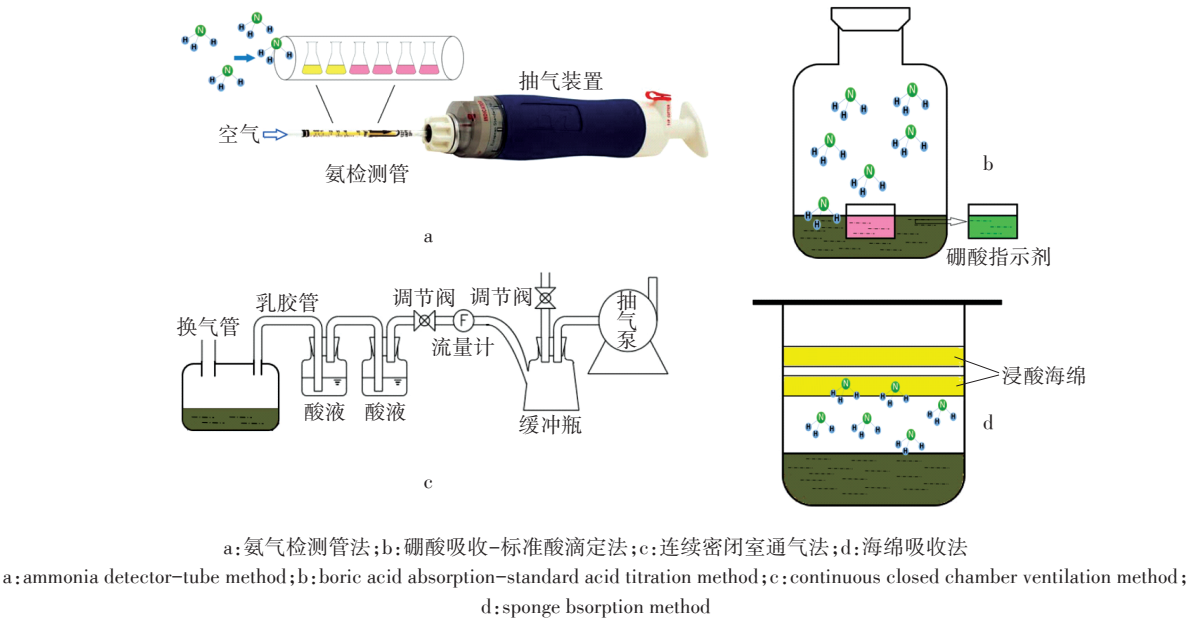


图1 室内培养实验氨挥发检测装置工作原理示意图

Figure 1 Schematic diagram of the working principle of ammonia volatilization detection devices in laboratory incubation

中,用NaOH溶液调节pH至12左右。用橡胶塞密闭瓶口后置于25℃恒温培养箱培养24 h后(此时,溶液中铵态氮被视为完全变为气态氮挥发至实验装置的空气中,装置中的理论氨气浓度分别为0.024、0.049、0.12、0.24、0.49、0.97、1.94、2.91、3.89、4.86 mg·L⁻¹),测定广口玻璃瓶中的氨气浓度,计算不同氨挥发检测方法在测定氨气浓度时的回收率和变异系数。

1.2.2 培养过程中氨挥发损失速率及累积损失量

实验采用静态密闭室法进行室内培养,以施入风干土中的N量作为变量,设3个施N量,分别是0(CK)、200 mg N·kg⁻¹(N200)和400 mg N·kg⁻¹(N400),使用两种氨挥发监测方法,即“硼酸吸收-标准酸滴定法”和“氨气检测管法”对培养过程中的氨挥发进行监测,共6个处理,每个处理3次重复。称取100.00 g过1 mm筛的风干土于500 mL广口玻璃瓶中,轻轻摇晃使风干土均匀铺平在广口玻璃瓶底部,加入对应浓度的尿素溶液,调节土壤含水量至土壤最大持水量的60%,用带气孔的橡胶塞密闭瓶口,置于25℃恒温培养箱中进行好气培养(图2)。培养开始后分别在第0、1、2、3、4、6、8、10、12、14 d时,使用1 L·min⁻¹抽气速率的真空泵通过气孔连续抽气1 min,将装置内空气抽空,再通过气孔连通装置外的空气,持续2 min,使空气自然进入装置内,连续3次,完成实验装置内和装置外的气体交换,使整个培养过程保持好气培养,

同时把培养过程中的土壤挥发出的氨气置换出去。换气后密闭24 h,分别使用“硼酸吸收-标准酸滴定法”和“氨气检测管法”测定培养装置中的氨气浓度,并据此计算检测当日的氨挥发速率及氨挥发累计损失量。

使用“硼酸吸收-标准酸滴定法”进行氨挥发监测的处理:培养开始前均在培养装置底部放入装有硼酸吸收液的小塑料杯,用于累积吸收培养过程中从土壤挥发出的氨气。在检测当日,使用标准酸(0.005 mol·

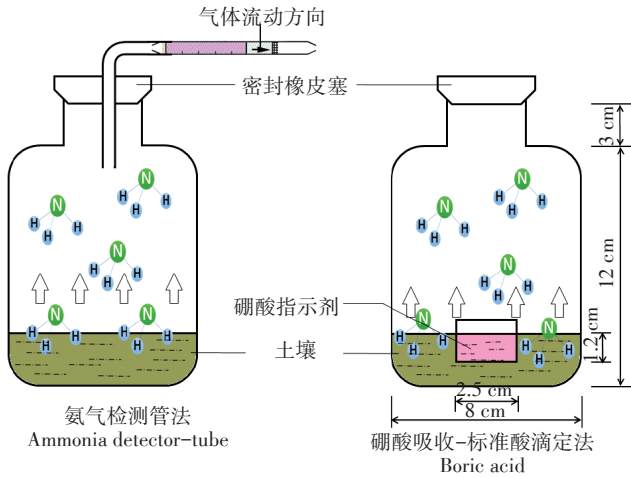


图2 培养实验装置图

Figure 2 Experimental device

$L^{-1} 1/2H_2SO_4$)对变色后的硼酸吸收液进行滴定,其结果即为培养开始后到检测结束时培养装置内空气中的氨气浓度(硼酸吸收液不变色则氨气浓度为0),并据此计算当日的氨挥发速率及氨挥发累计损失量。

使用“氨气检测管法”进行氨挥发监测的处理:在检测当日,直接使用氨气检测管[日本光明理化学工业株式会社,型号105SD,检测范围 $0.1 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ ($100 \text{ mL}, NH_3$),增加吸气量时则需根据增加倍数换算得出所测气体的氨气浓度]连接培养装置,通过气体采样器(日本光明理化学工业株式会社,型号AP-20)吸入 100 mL 培养装置内的气体,使其通过检测管,根据颜色变化(粉紫色变成米黄色)读取结果,其结果即为上次换气后至检测结束时培养装置内空气中的氨气浓度(氨气检测管不变色则氨气浓度为0),并据此计算当日的氨挥发速率及氨挥发累计损失量。同时,对两种氨挥发检测方法所得的土壤氨挥发速率和土壤氨挥发累积损失量分别进行线性拟合,对土壤氨挥发累积损失量进行逻辑方程拟合,考察两种氨挥发监测方法之间的关系^[23,26]。

另设置一组实验,以施入风干土中的N量作为变量,共设3个施N处理,分别是CK、N200和N400,每个处理3次重复。称取 10.00 g 过 1 mm 筛的风干土,置于培养装置中,轻轻摇晃使风干土均匀铺平在培养装置底部,加入对应浓度的尿素溶液,调节土壤含水量至土壤最大持水量的60%。密闭后置于 25°C 恒温培养箱中好气培养 15 d 。分别于培养后第0、1、2、3、4、6、8、10、12、14 d对所有培养装置进行换气,并在密闭 24 h 后对对应装置内样品进行破坏性取样。将装置内的土壤用 $2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ KCl溶液进行浸提(土壤:KCl溶液=1:5),振荡过滤后用流动分析仪测定土壤浸提液中的 NH_4^+-N 、 $NO_3^- - N$ 和TN含量。

1.2.3 土壤基本理化性质的测定

土壤基本理化性质(土壤粒径组成、土壤pH、土壤有机碳、土壤全氮等)按照《土壤农业化学分析方法》进行测定^[27]。

1.3 数据处理

实验数据采用Excel 2016、OriginPro 2016等数据处理软件处理。实验数据计算公式如下:

1.3.1 硼酸吸收-标准酸滴定法

氨挥发累计损失量($F_i, \text{mg N} \cdot \text{kg}^{-1}$)= $(v_i - v_0) \times c \times M \times \frac{V}{m} \times k_s$

式中: v_i 表示培养后第 i d标准酸滴定体积, mL ; v_0 表示

空白对照标准酸滴定体积, mL ; c 表示标准酸浓度, $\text{mol} \cdot L^{-1}$; M 表示N的摩尔质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; V 表示培养装置气体体积, L ; m 表示土壤质量, kg ; k_s 表示面积换算系数,土壤底面积与吸收装置底面积的比值。

氨挥发速率($F_N, \text{mg N} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)=

$$\frac{2(F_i - F_{i-1}) + F_{N(i-1)} - F_{N(i-1)}(t_{Ni} - t_{N(i-1)})}{1 + t_{Ni} - t_{N(i-1)}}$$

式中: F_i 表示培养后第 i 次采样时的氨挥发通量, $\text{mg N} \cdot \text{kg}^{-1}$; t_N 表示采样时培养的时间, d 。

1.3.2 氨气检测管法

氨挥发速率($F_N, \text{mg N} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)= $\frac{C}{k \times t} \times \frac{M}{V_m} \times$

$$\frac{273}{273 + T} \times \frac{V}{m}$$

式中: C 表示氨气检测管测定浓度, $\text{mg} \cdot L^{-1}$; k 表示实验过程中吸气量与氨气检测管设计吸气量之间的倍数; t 表示换气后密闭时间, d ; M 表示N的摩尔质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; V_m 表示气体摩尔体积,标准状况下为 $22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$; T 表示培养温度, $^\circ\text{C}$; V 表示培养装置气体体积, L ; m 表示土壤质量, kg 。

氨挥发累积损失量($F_i, \text{mg N} \cdot \text{kg}^{-1}$)=

$$\frac{F_{N1}}{2} + \frac{F_{Ni}}{2} + \sum_{i=2}^n \frac{(F_{Ni} + F_{N(i-1)}) \times (t_i - t_{i-1})}{2}$$

式中: i 表示培养过程中第 i 次采样; t 表示采样时培养的时间, d 。

1.3.3 回收率

$$\text{回收率} = \frac{F_N}{F_0} \times 100\%$$

式中: F_N 表示检测装置回收的氨挥发通量, $\text{mg N} \cdot \text{kg}^{-1}$; F_0 表示实验装置初始的氨挥发通量, $\text{mg N} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

1.3.4 变异系数

$$\text{变异系数}(CV) = \frac{\sigma}{\mu}$$

式中: σ 表示各处理重复实验间的标准差; μ 表示各处理重复实验间的平均值。

1.3.5 逻辑方程

两种氨挥发监测方法所得的土壤氨挥发累积损失量用逻辑方程进行拟合^[26],拟合公式:

$$Y = a \times (1 - e^{-at})^i$$

式中: Y 表示氨挥发累积量, $\text{mg N} \cdot \text{kg}^{-1}$; a 表示最大氨挥发累积量, $\text{mg N} \cdot \text{kg}^{-1}$; c 表示速率参数; t 表示培养时间, d ; i 表示“S”型曲线图形参数。

最大氨挥发速率出现的时间 $t_{\max}(\text{d})$ (培养实验开始后的天数)的计算公式:

$$t_{\max} = \frac{\ln i}{c}$$

式中:*i*表示“S”型曲线图形参数;*c*表示速率参数。

2 结果与分析

2.1 两种氨挥发监测方法的回收率及其变异系数

回收率是反映待测物在对样品进行分析过程中的损失程度,可以说明样品分析方法的精确性。从表1中可以看出,氨气浓度在高于1.94 mg·L⁻¹时,硼酸吸收-标准酸滴定法和氨气检测管法对氨气的回收率都较高,两种方法的回收率都在90%以上。而低于1.94 mg·L⁻¹时,两种方法对氨气的回收率则均随氨气浓度的降低而降低。氨气浓度在0.24~0.97 mg·L⁻¹之间时,氨气检测管法的回收率高于硼酸吸收-标准

酸滴定法,当氨浓度低于0.049 mg·L⁻¹时,则两种方法均检测不到氨气浓度。但在实验过程中,氨气检测管法所得结果的变异系数却相对较高。这表明,氨气检测管法的稳定性比硼酸吸收-标准酸滴定法的稳定性低。同时,本文所使用的氨气检测管所能检测的最低氨气浓度为0.12 mg·L⁻¹,而此时,硼酸吸收液在培养24 h后没有出现明显的显色反应。说明氨气检测管法对氨气的检测限比硼酸吸收-标准酸滴定法的低。

2.2 培养过程中氨挥发的动态变化

由图3可知,施氮处理的氨挥发峰值均出现在培养后第3 d,硼酸吸收-标准酸滴定法所测U200和U400的氨挥发速率峰值分别为1.60 mg N·kg⁻¹·d⁻¹和

表1 不同氨气浓度下硼酸吸收-标准酸滴定法和氨气检测管法的回收率比较(%)

Table 1 Comparison of recovery rates between boric acid absorption-standard acid titration and ammonia detector-tubes at different ammonia concentrations(%)

氨气浓度 Ammonia concentration/ mg·L ⁻¹	回收率 Recovery		变异系数 Coefficient of variation	
	硼酸吸收-标准酸滴定法 Boric acid absorption-standard acid titration	氨气检测管法 Ammonia detector-tube	硼酸吸收-标准酸滴定法 Boric acid absorption-standard acid titration	氨气检测管法 Ammonia detector-tube
0.024	0	0		
0.049	0	0		
0.12	0	38.17		86.60
0.24	50.58	76.34	17.29	21.65
0.49	71.07	90.66	17.73	24.12
0.97	85.06	88.27	12.88	12.39
1.94	91.49	90.66	3.21	8.22
2.91	90.19	90.66	2.49	6.96
3.89	90.66	91.25	1.89	7.07
4.86	90.88	91.61	2.38	5.63

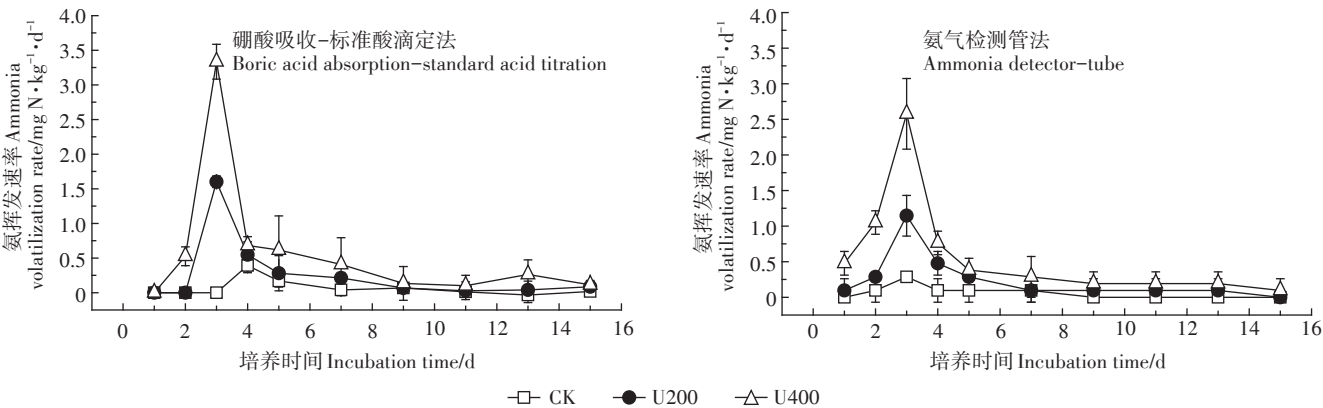


图3 两种氨挥发检测方法所测培养过程中氨挥发速率的动态变化

Figure 3 Dynamic change of ammonia volatilization rate between the two ammonia volatilization detection methods during the soil aerobic incubation

3.34 mg N·kg⁻¹·d⁻¹, 氨气检测管法所测氨挥发速率峰值则分别为 1.15 mg N·kg⁻¹·d⁻¹ 和 2.58 mg N·kg⁻¹·d⁻¹。对照组中, 氨气检测管法所测的氨挥发速率同样在培养后第 3 d 达到峰值, 为 0.29 mg N·kg⁻¹·d⁻¹, 而硼酸吸收-标准酸滴定法所测峰值则出现在培养后第 4 d, 氨挥发速率为 0.39 mg N·kg⁻¹·d⁻¹。第 4 d 后, 各处理的氨挥发速率均明显下降, 并在第 7 d 后, 降低到相对平稳的较低水平。

许多研究表明, 在没有限制因素存在的条件下, 氨挥发速率随表层土壤铵态氮含量的增加而增大, 两者间呈显著正相关。由表 2 可知, 各处理的土壤铵态氮含量在培养实验的前 3 d 均呈上升趋势, 在第 3 d 达到峰值后开始下降, 并在第 7 d 后开始缓慢下降, 但一直保持在一个较高的浓度水平。培养开始后第 1 d, 仅氨气检测管法在 U200 和 U400 处理中检测出氨挥发, 而硼酸吸收-标准酸滴定法则分别在第 2、第 3 d 和第 4 d 才在 U400 处理、U200 处理和对照组中检测出氨挥发。由于硼酸吸收-标准酸滴定法所测定的是培养过程中氨挥发的累积排放量, 即 U400、U200 和对照组在培养过程中第一次检测出氨挥发时的量, 硼酸吸收液分别累积吸收了 2、3 d 和 4 d 从土壤中挥发出来的氨气, 而氨气检测管法所测的则是换气后密闭 24 h 的土壤挥发的氨气。因此, 分别在第 3 d 和第 4 d 通过硼酸吸收-标准酸滴定法所得出的 U200 和对照组的氨挥发速率较氨气检测管法的氨挥发速率高。对于 U400 处理, 由于在氨气浓度低的时候, 硼酸吸收-标准酸滴定法的回收率较低, 会低估空气中的氨气浓度, 故在第 2 d 通过硼酸吸收-标准酸滴定法

测定的 U400 处理的氨挥发速率较氨气检测管法的氨挥发速率低, 而在培养后第 3 d, 实验装置中累积的氨气浓度较高, 此时硼酸吸收-标准酸滴定法的回收率在 90% 左右, 测定过程中的低估现象消失, 这可能也是硼酸吸收-标准酸滴定法所测的培养过程中氨挥发速率峰值明显高于氨气检测管法的原因。

两种监测方法在各处理所测的氨挥发累积量如图 4 所示。两种方法得到的氨挥发累积动态高度相似。硼酸吸收-标准酸滴定法所测对照组、U200 和 U400 的氨挥发累积量分别为 0.76、3.29 mg N·kg⁻¹ 和 7.20 mg N·kg⁻¹。培养结束后, 两个施氮处理的氨挥发损失率分别为 1.26% 和 1.61%。氨气检测管法所测对照组、U200 和 U400 的氨挥发累积量分别为 0.76、3.05 mg N·kg⁻¹ 和 7.16 mg N·kg⁻¹, 培养结束后, 两个施氮处理的氨挥发损失率分别为 1.15% 和 1.59%。两种方法所得到的各处理氨挥发累积量和累积氨挥发损失率并没有显著差异 ($P>0.05$)。

2.3 两种氨挥发监测方法的比较

通过线性回归拟合的方法对两种氨挥发监测方法所测结果进行比较, 两者之间的 R^2 越接近 1, 则线性关系越强, 而斜率越接近 1, 则表示两种方法所测结果越吻合, 且拟合结果的斜率与 1 的大小关系, 也能预测在不同氨气浓度下进行检测时, 两种氨挥发监测方法之间的关系。

硼酸吸收-标准酸滴定法与氨气检测管法所监测的氨挥发累积损失量和氨挥发速率结果进行线性回归拟合的结果显示 (图 5), 两种方法之间的决定系数 (R^2) 分别为 0.988 和 0.949, 回归系数 (斜率) 分别为

表 2 培养过程中各处理土壤矿质氮、TN 动态变化 (mg N·kg⁻¹)

Table 2 Dynamic changes of NH₄⁺-N, NO₃⁻-N and TN in each treatment during the soil aerobic incubation (mg N·kg⁻¹)

培养时间 Culture time	CK			U200			U400		
	NH ₄ ⁺ -N	NO ₃ ⁻ -N	TN	NH ₄ ⁺ -N	NO ₃ ⁻ -N	TN	NH ₄ ⁺ -N	NO ₃ ⁻ -N	TN
第 1 d	11.08	28.28	48.48	68.18	27.75	176.97	149.62	24.98	411.62
第 2 d	13.88	28.45	55.73	102.23	31.73	230.10	249.32	26.60	421.28
第 3 d	20.85	31.38	61.38	197.22	38.38	246.07	390.98	31.73	431.97
第 4 d	20.63	32.25	59.00	175.10	41.38	227.50	364.45	43.50	433.80
第 5 d	19.32	30.37	56.02	183.63	44.83	240.88	352.17	52.47	439.47
第 7 d	21.63	36.68	65.12	175.00	53.93	244.10	338	73.83	443.60
第 9 d	17.58	39.77	63.95	164.97	67.52	244.38	315.47	92.50	438.60
第 11 d	18.42	43.17	68.55	169.63	67.32	253.97	336.28	84.33	436.03
第 13 d	17.27	46.93	72.58	165.15	68.98	245.95	332.87	90.97	435.30
第 15 d	23.45	49.47	80.30	161.82	77.92	250.63	332.65	101.33	446.40

注: 表中 NH₄⁺-N、NO₃⁻-N 和 TN 含量均为培养过程中土壤浸提液所测含量。

Note: The contents of NH₄⁺-N, NO₃⁻-N and TN in the table are the contents of the soil extract during the soil aerobic incubation.

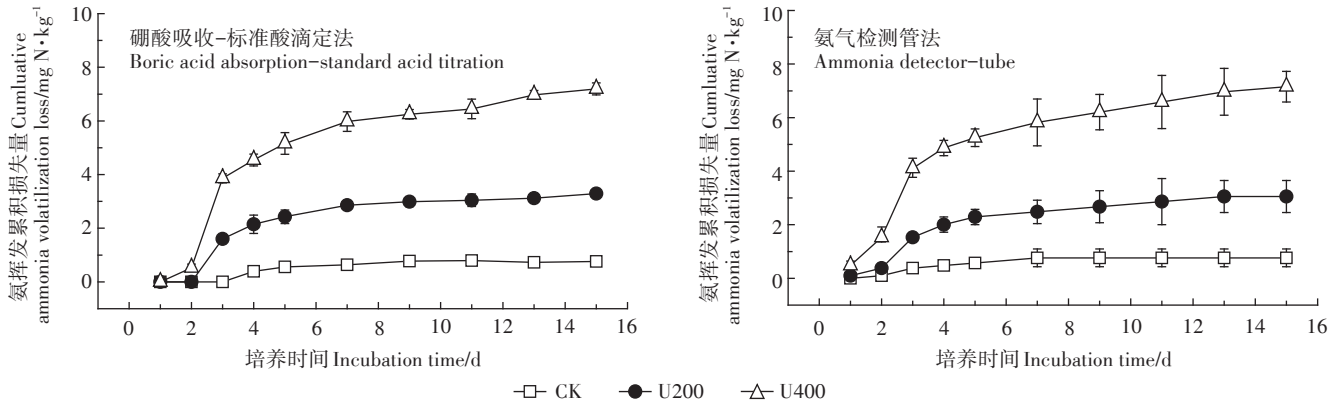
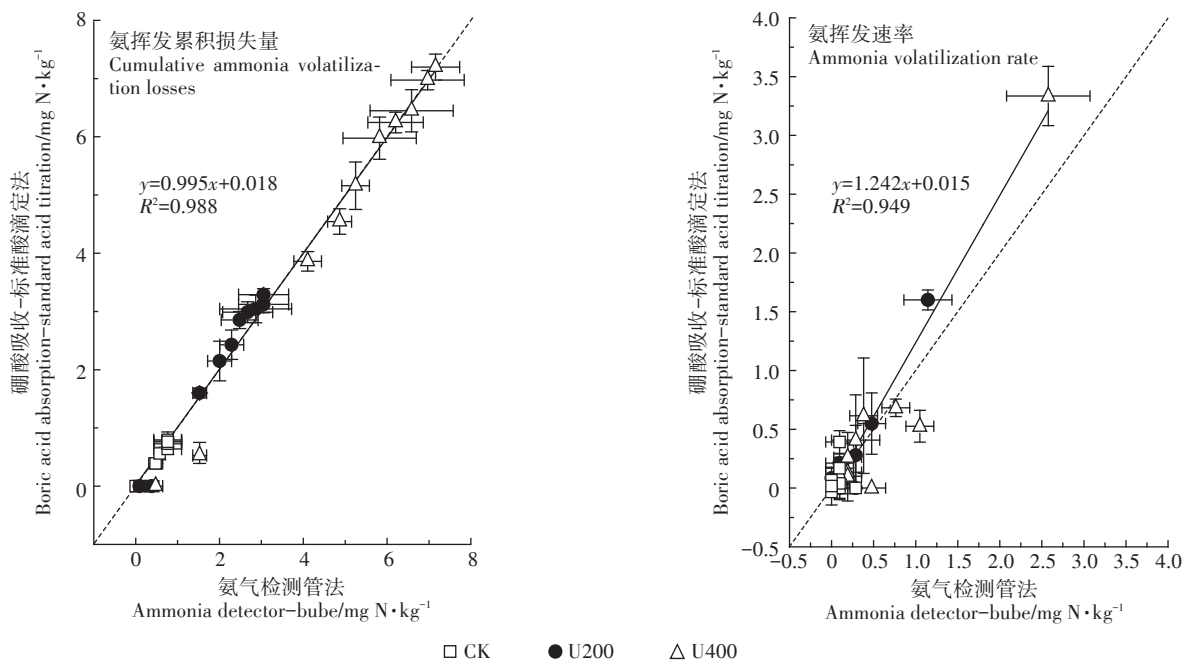


图4 两种氨挥发检测方法所测培养过程中氨挥发累积损失的动态变化

Figure 4 Dynamic change of ammonia volatilization cumulative loss between the two ammonia volatilization detection methods during the soil aerobic incubation



实线:线性回归拟合结果。虚线:1:1线。回归系数(斜率)为1,表示方法完全一致

Solid line: Linear regression fitting results. Dotted line: 1:1 line. The regression coefficient(slope) is 1, indicating that the technique is completely consistent

图5 两种氨挥发监测方法氨挥发结果的线性比较

Figure 5 Linear comparison of ammonia volatilization results for two ammonia volatilization monitoring methods during the soil aerobic incubation

0.995和1.242。表明这两种方法之间存在极强的线性关系,且两种方法在监测培养过程中氨挥发累积损失量时表现出良好的一致性,也即说明在室内培养条件下使用氨气检测管法监测土壤氨挥发累积损失量的结果与使用硼酸吸收-标准酸滴定法的结果具有良好的一致性。但检测氨挥发速率时,在氨挥发速率较高的情况下,检测管法测定的氨挥发速率会低于硼酸吸收-标准酸滴定法,而氨挥发速率较低时,氨气

检测管测定的值则会高于硼酸吸收-标准酸滴定法。这可能是由于检测管法进行氨气浓度检测时其检测限高于硼酸吸收-标准酸滴定法,且氨气浓度较低时,检测管法进行氨气检测时其回收率高于硼酸吸收-标准酸滴定法所导致。

同时,通过对两种氨气监测方法的氨挥发累积损失量进行逻辑方程拟合也可明确两种方法监测氨挥发的动力学过程,通过对两种氨挥发监测方法所拟合

得出的渐进氨挥发累积损失量(参数 a)、速率常数(参数 c)、和“S”型曲线图形参数(参数 i)以及通过速率常数和“S”型曲线图形参数计算出的最大氨挥发速率出现时间($t_{\max}$)的比较可以考察两种方法的动力学过程,各参数结果越相近,则两种方法所测氨挥发损失的动力学过程也越相近。硼酸吸收-标准酸滴定法和氨挥发检测管法的氨挥发累积损失量的逻辑方程拟合结果如表3所示,各处理的 $t_{\max}$ 都出现在2~4 d,这与培养实验过程中各处理的氨挥发速率峰值出现时间相吻合。同时,在等氮量的条件下,两种氨挥发监测方法的参数 a 与培养实验的结果比较接近,参数 c 和参数 i 的结果也比较接近。这表明,在等氮量的条件下,两种方法的氨挥发损失动力学过程具有相似性,即两种方法在施氮处理中所监测的氨挥发损失动力学过程具有良好的一致性。

表3 两种氨挥发监测方法的逻辑方程拟合动力学参数结果

Table 3 Logic equation fitting kinetic parameter results for two ammonia volatilization monitoring methods during the soil aerobic incubation

处理 Treatments	监测方法 Detection methods	拟合参数 Fitting parameters			
		a	c	i	$t_{\max}/d$
CK	硼酸吸收-标准酸滴定法	0.74	1.21	95.95	3.78
	氨气检测管法	0.77	0.64	5.56	2.66
U200	硼酸吸收-标准酸滴定法	3.05	0.90	12.54	2.80
	氨气检测管法	2.89	0.62	4.58	2.46
U400	硼酸吸收-标准酸滴定法	6.62	0.72	6.33	2.57
	氨气检测管法	6.72	0.53	2.86	1.98

3 讨论

研究结果表明,两种氨挥发监测方法所得到的土壤氨挥发损失动力学过程和累积氨挥发损失量具有良好的一致性^[23-26, 28-30],初步印证了室内静态培养条件下检测管法监测土壤氨挥发的可行性。但室内培养法为静置培养,会导致培养装置内的气体交换率较低,致使培养过程中的试验装置内氨气浓度较低,氨气检测管法检测氨气时的检测限不仅比硼酸吸收-标准酸滴定法更低,且在氨气浓度较低时,氨气检测管法所测定的氨气浓度也更接近真实值^[31]。因此,应用检测限更低的氨气检测管法对氨挥发损失过程进行监测更具优势。同时,根据氨气检测管的使用方法

可推断,在氨气检测管的使用过程中,可通过增加吸气量提高其检测精度。故在氨挥发速率过低时,氨气检测管法还可以通过前期相关的试验确定适合具体检测需求的配套试验装置,通过配套的试验装置增加吸气量,或根据检测需求使用更高精度的氨气检测管,从而满足氨气浓度较低时的检测需求。

氨气检测管法在应用于室内试验时,实际是静态箱法中的一种。李欠欠^[32]通过室内静态密闭培养方法对土壤氨挥发进行研究时,使用扩散型氨气检测管[检测范围:(1 h)20~1500 mg·L⁻¹;(最长使用范围)2.5~200 mg·L⁻¹]实现对培养过程中土壤氨挥发的累积排放量的实时监测。但不同于本文中使用的抽气型氨气检测管,扩散型氨气检测管是通过土壤挥发出来的氨气扩散至检测管中才能对氨挥发进行检测,其装置内的气体交换率低,且无法通过增加吸气量满足检测需求,在氨挥发速率较低时的适用性尚需进一步验证。同时,扩散型氨气检测管与硼酸吸收-标准酸滴定法均是通过被动吸收氨气实现检测目的,监测过程中会影响试验装置内的气体平衡,可能会促进试验土壤中新的氨气挥发过程,造成测定结果中氨挥发速率和氨挥发累积损失量偏高。而本研究所建立的氨气检测管法则是在氨挥发过程结束后主动吸收测定试验装置内累积的氨气浓度,监测过程中不存在氨气的额外损失,避免了试验土壤中新的氨挥发过程,其测定结果更接近实际结果。

氨气检测管法在应用于田间试验时,由于所需气体较大,需要配备抽气速率比较慢的抽气装置,氨气检测管法则转变为动态箱法的一种,且由于田间试验过程中受多种因素影响,特别是温度、风速等气象条件的影响,作为动态箱法的氨气检测管法过低的气体交换率,通常会导致低估氨挥发的实际损失量^[22]。Pacholski等^[23-24]在河南封丘试验站进行了与微气象方法的比较试验,结果显示,在使用氨气检测管进行原位监测的基础上,与气象数据(以风速为主)相结合,通过一系列试验校正公式可将氨气检测管法测量的氨挥发转换成田间自然条件下的氨挥发,且校正后的氨气检测管法的可信性较好。因此,后期开展氨气检测管法在田间的应用研究及对新型氮肥的氨挥发排放进行长期监测时,应结合微气象学对氨气检测管所测的值进行校正,并注意对校正方法可行性的验证及调整,以及结合实际生产状况对采样装置及氨气检测管进行合理的选择,使其在应用时所测的值更接

近田间自然条件下氨挥发的真实值。

4 结论

(1) 硼酸吸收-标准酸滴定法和氨气检测管法所得到的土壤氨挥发损失动力学过程和氨挥发累积损失量具有良好的一致性。初步验证了氨气检测管法应用于室内静态培养条件下氨挥发监测是可行的。

(2) 在对氨气浓度进行测定时,应用本文使用的氨气检测管法比硼酸吸收-标准酸滴定法具有更高的灵敏度。

参考文献:

- [1] Pan B B, Lam S K, Mosier A, et al. Ammonia volatilization from synthetic fertilizers and its mitigation strategies: A global synthesis[J]. *Agriculture Ecosystems & Environment*, 2016, 232:283-289.
- [2] Sutton M A, Oenema O, Erisman J W, et al. Too much of a good thing [J]. *Nature*, 2011, 472(7342):159-161.
- [3] Barthelmie R J, Pryor S C. Implications of ammonia emissions for fine aerosol formation and visibility impairment: A case study from the lower fraser valley, British Columbia[J]. *Atmospheric Environment*, 1998, 32(3):345-352.
- [4] Schulze E D, Devries W, Hauhs M, et al. Critical loads for nitrogen deposition on forest ecosystems[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1989, 48(3/4):451-456.
- [5] Elser J J, Andersen T, Baron J S, et al. Shifts in lake N:P stoichiometry and nutrient limitation driven by atmospheric nitrogen deposition[J]. *Science*, 2009, 326(5954):835-837.
- [6] Pearson J, Stewart G R. The deposition of atmospheric ammonia and its effects on plants[J]. *New Phytologist*, 1993, 125(2):283-305.
- [7] Lefer B L, Talbot R W, Munger J W. Nitric acid and ammonia at a rural northeastern US site[J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 1999, 104(D1):1645-1661.
- [8] Erisman J W, Mols H, Fonteijn P, et al. Field intercomparison of precipitation measurements performed within the framework of the Pan European Intensive Monitoring Program of EU/ICP forest[J]. *Environmental Pollution*, 2003, 125(2):139-155.
- [9] Lonsdale C R, Stevens R G, Brock C A, et al. The effect of coal-fired power-plant SO₂ and NO_x control technologies on aerosol nucleation in the source plumes[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, 12(23):11519-11531.
- [10] 王朝辉, 刘学军, 巨晓棠, 等. 田间土壤氨挥发的原位测定: 通气法[J]. *植物营养与肥料学报*, 2002, 8(2):205-209.
WANG Zhao-hui, LIU Xue-jun, JU Xiao-tang, et al. Field *in situ* determination of ammonia volatilization from soil: Venting method[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2002, 8(2):205-209.
- [11] Cao Y S, Tian Y H, Yin B, et al. Assessment of ammonia volatilization from paddy fields under crop management practices aimed to increase grain yield and N efficiency[J]. *Field Crops Research*, 2013, 147:23-31.
- [12] Cai G X, Chen D L, Ding H, et al. Nitrogen losses from fertilizers applied to maize, wheat and rice in the north China plain[J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 2002, 63(2/3):187-195.
- [13] van der Weerden T J, Moal J F, Martinez J, et al. Evaluation of the wind-tunnel method for measurement of ammonia volatilization from land[J]. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 1996, 64(1):11-13.
- [14] 朱兆良, 文启孝. 中国土壤氮素[M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 1992:171-189.
ZHU Zhao-liang, WEN Qi-xiao. Nitrogen in soils of China[M]. Nanjing: Jiangsu Science and Technology Publishing House, 1992:171-189.
- [15] Roelcke M, Han Y, Li S X, et al. Laboratory measurements and simulations of ammonia volatilization from urea applied to calcareous Chinese loess soils[J]. *Plant and Soil*, 1996, 181(1):123-129.
- [16] 秦道珠, 李冬初, 徐明岗, 等. 红壤稻田施用控释肥与氮素转化的关系[J]. *中国农学通报*, 2008, 24(9):273-276.
QIN Dao-zhu, LI Dong-chu, XU Ming-gang, et al. The relationship of the application of controlled-release fertilizer and the into red ice paddy[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2008, 24(9):273-276.
- [17] 赵斌, 董树亭, 王空军, 等. 控释肥对夏玉米产量及田间氨挥发和氮素利用率的影响[J]. *应用生态学报*, 2009, 20(11):2678-2684.
ZHAO Bin, DONG Shu-ting, WANG Kong-jun, et al. Effects of controlled-release fertilizers on summer maize grain yield, field ammonia volatilization, and fertilizer nitrogen use efficiency[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2009, 20(11):2678-2684.
- [18] Watson C J, Poland P, Allen M B D. The efficacy of repeated applications of the urease inhibitor N-(n-butyl) thiophosphoric triamide for improving the efficiency of urea fertilizer utilization on temperate grassland[J]. *Grass and Forage Science*, 1998, 53(2):137-145.
- [19] Charuel C, Merciergallay M, Stoklov M, et al. Environmental stresses and strains in an extreme situation: The repair of electrometallurgy furnaces[J]. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 1993, 65(4):253-258.
- [20] Amon M, Dobeic M, Misselbrook T H, et al. A farm scale study on the use of De-Odorase® for reducing odor and ammonia emissions from intensive fattening piggeries[J]. *Bioresource Technology*, 1995, 51(2/3):163-169.
- [21] Hayes E T, Leek A B G, Curran T P, et al. The influence of diet crude protein level on odour and ammonia emissions from finishing pig houses[J]. *Bioresource Technology*, 2004, 91(3):309-315.
- [22] Roelcke M, Li S X, Tian X H, et al. *In situ* comparisons of ammonia volatilization from N fertilizers in Chinese loess soils[J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 2002, 62(1):73-88.
- [23] Pacholski A, Cai G, Nieder R, et al. Calibration of a simple method for determining ammonia volatilization in the field: Comparative measurements in Henan Province, China[J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 2006, 74(3):259-273.
- [24] Pacholski A, Cai G X, Fan X H, et al. Comparison of different methods for the measurement of ammonia volatilization after urea applica-

- tion in Henan Province, China[J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2008, 171(3):361-369.
- [25] Gericke D, Pacholski A, Kage H. Measurement of ammonia emissions in multi-plot field experiments[J]. *Biosystems Engineering*, 2011, 108(2):164-173.
- [26] Demeyer P, Hofman G, Vancleemput O. Fitting ammonia volatilization dynamics with a logistic equation[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1995, 59(1):261-265.
- [27] 中国土壤学会. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业科技出版社, 2000.
- Soil Science Society of China. Soil agricultural chemistry analysis[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000.
- [28] Yang W, Zhu A, Zhang J, et al. Evaluation of a backward Lagrangian stochastic model for determining surface ammonia emissions[J]. *Agricultural and Forest Meteorology*, 2017, 234:196-202.
- [29] Saha U K, Sonon L, Kissel D E. Comparison of conductimetric and colorimetric methods with distillation-titration method of analyzing ammonium nitrogen in total Kjeldahl digests[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2012, 43(18):2323-2341.
- [30] Ni K, Koester J R, Seidel A, et al. Field measurement of ammonia emissions after nitrogen fertilization: A comparison between micrometeorological and chamber methods[J]. *European Journal of Agronomy*, 2015, 71:115-122.
- [31] 周 伟, 田玉华, 曹彦圣, 等. 两种氨挥发测定方法的比较研究[J]. 土壤学报, 2011, 48(5):1090-1095.
- ZHOU Wei, TIAN Yu-hua, CAO Yan-sheng, et al. A comparative study on two methods for determination of ammonia volatilization[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2011, 48(5):1090-1095.
- [32] 李欠欠. 脲酶抑制剂 LIMUS 对我国农田氨减排及作物产量和氮素利用的影响[D]. 北京:中国农业大学, 2014: 46-62.
- LI Qian-qian. Effect of urease inhibitor LIMUS on ammonia mitigation and crop yield and nitrogen use efficiency in different croplands of China[D]. Beijing: China Agricultural University, 2014: 46-62.