

王梦凡, 俞映惊, 杨 根, 等. 不同表面分子膜材料抑制稻田氨挥发的效果及其作用途径[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(8): 1685–1695.

WANG Meng-fan, YU Ying-liang, YANG-Bei, et al. Effect of different surface molecular membrane materials on inhibition of ammonia volatilization and the action pathways in paddy fields[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(8): 1685–1695.

不同表面分子膜材料抑制稻田氨挥发的效果及其作用途径

王梦凡^{1,2}, 俞映惊², 杨 根², 谢 斐³, 侯朋福², 杨林章², 薛利红^{2*}, 孙庆业¹

(1. 安徽大学资源与环境工程学院, 合肥 230601; 2. 江苏省农业科学院农业资源与环境研究所, 农业部长江下游平原农业环境重点实验室, 南京 210014; 3. 江苏省林业科学研究院, 南京 211153)

摘 要: 表面分子膜是抑制稻田氨挥发的一种经济环保的手段, 但适宜膜材料的选取及作用途径尚未明确, 为此, 试验选取聚乳酸(PLA)、玉米蛋白、Span60为表面分子膜材料, 根据材料的溶解度和成膜状态确定各材料添加比例, PLA添加比例为2、4、6、8 g·m⁻²(以干性物质计, 下同), 玉米蛋白1、2、4、8 g·m⁻², Span60 1、2、4、6 g·m⁻²。通过开展控温培养试验, 比较不同分子膜材料对氨挥发的控制效果及其主要作用途径。结果表明, PLA、玉米蛋白、Span60三种材料均降低了肥后一周内的氨挥发排放量, 降低比例分别为6.61%~18.10%、6.71%~21.78%、4.32%~9.51%。PLA、玉米蛋白通过降低田面水铵态氮浓度和pH值共同作用抑制氨挥发, 含2 g·m⁻²的玉米醇溶蛋白和含8 g·m⁻²的PLA对氨挥发有较好的抑制作用, 与对照相比可分别降低氨挥发排放量12.46%和9.61%; Span60主要通过降低田面水铵态氮浓度抑制氨挥发, 但添加比例过高会增加田面水铵态氮浓度, 最佳添加比例为1 g·m⁻², 与对照相比可降低氨挥发排放量5.63%。研究表明, 玉米蛋白(2 g·m⁻²)是较适宜的氨挥发表面分子抑制材料, 但其田间实际效果还有待于进一步验证。

关键词: 氨挥发; 稻田; 分子膜; 田面水; 气-液界面

中图分类号: X592 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2019)08-1685-11 doi:10.11654/jaes.2019-0657

Effect of different surface molecular membrane materials on inhibition of ammonia volatilization and the action pathways in paddy fields

WANG Meng-fan^{1,2}, YU Ying-liang², YANG-Bei², XIE Fei³, HOU Peng-fu², YANG Lin-zhang², XUE Li-hong^{2*}, SUN Qing-ye¹

(1. College of Resources and Environmental Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China; 2. Institute of Agricultural Resources and Environment, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Key Laboratory of Agricultural Environment of the Lower Yangtze Plain, Ministry of Agriculture, Nanjing 210014, China; 3. Jiangsu Academy of Forestry, Nanjing 211153, China)

Abstract: The inhibition of ammonia volatilization in paddy fields has great significance of improving nitrogen use efficiency, reducing environment pollution and protecting human health. Surface molecular film is an economic and environmental protection means to inhibit ammonia volatilization in paddy fields, but the selection and action of suitable membrane materials are not clear. Therefore, Polylactic acid (PLA), Zein and Span60 were selected as surface molecular film materials according to their solubility and film formation state. The addition ratios of PLA was 2, 4, 6, and 8 g·m⁻² (based on dry matter, same as below), Zein was 1, 2, 4, 8 g·m⁻² and Span 60 was 1, 2, 4, 6 g·m⁻². The experiment was carried out in greenhouse to compare their control effects of ammonia volatilization and the main action pathways. The

收稿日期: 2019-06-11 录用日期: 2019-07-24

作者简介: 王梦凡(1996—), 女, 安徽六安人, 硕士研究生, 从事面源污染治理研究。E-mail: 15855966880@163.com

*通信作者: 薛利红 E-mail: njxuelihong@gmail.com

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFD0801101); 江苏省农业科技自主创新资金项目(CX(19)3646)

Project supported: The National Key R&D Program of China(2016YFD0801101); Jiangsu Province Agricultural Science and Technology Independent Innovation Fund(CX(19)3646)

results showed that PLA, Zein and Span60 could reduce ammonia volatilization in the liquid-gas interface by 6.61%~18.10%, 6.71%~21.78%, 4.32%~9.51%, respectively. The amount of nitrogen loss from ammonia volatilization also decreased significantly during one week after the fertilization. PLA and Zein inhibited ammonia volatilization by reducing the concentrations of ammonium nitrogen and values of pH in the surface water. Zein with $2\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ and PLA with $8\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ showed better inhibiting effect on ammonia volatilization. Span60 mainly reduce the ammonia volatilization by reducing the ammonium nitrogen concentration in the field water, but the excessive addition ratio increased the ammonium nitrogen concentration, and the best addition ratio was $1\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, which reduced the ammonia emission by 5.63%. Therefore, this study indicated that Zein with $2\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ additional ratio was a suitable molecular surface inhibition material for ammonia volatilization. Further study will be needed in the paddy field.

Keywords: ammonia volatilization; paddy; molecular membrane; field water; gas-liquid interface

我国是世界上最大的氮肥消费国,2016年,我国农业氮肥用量约为3062万t,占全球总量的31%(粮农组织,2018年)。然而我国的氮肥利用率仅为35%左右,远低于世界发达国家水平^[1]。氨挥发是稻田氮素损失的重要途径之一^[2],其损失比例占氮肥施用量的10%~60%,是造成氮素利用率低的主要原因^[3]。田间氨挥发主要集中于施肥后一周内,占对应各施肥期氨挥发总量的60%以上^[4]。大量的氨挥发还带来了一系列的环境问题,如大气污染、雨水酸化、水体富营养化和生物多样性丧失等^[5-8]。无论从农学、生态学还是经济角度上,减少氨排放对于提高氮肥利用率、防止区域空气污染、缓解全球气候变化和保护人类健康都起着重要作用^[9]。

以减少氨挥发排放为目的的研究已有不少,目前的主要技术手段有肥料深施^[10]、施用缓控释肥^[11]、添加相关氮转化抑制剂^[12]、利用有机化合物如生物炭等来改进施肥属性^[13]等。然而,这些旨在削减氨挥发的手段都或多或少存在一些缺陷,如调整施肥方式需要耗费人力物力且在农业操作中多有不便、成本较高;缓控释肥成本相对较高难以大面积应用^[14];添加相关氮转化抑制剂的效果相对较小,且研究结果不统一^[15];利用有机化合物如生物炭等来改进施肥属性的方式缺乏一定的经济环保性和结论统一性^[16]。而施用稻田表面分子膜可以在不改变施肥方式和氮肥属性的条件下通过物理及化学等多方面共同作用抑制氨挥发,且添加材料可逐渐自然降解,不会带来二次污染,因此具有很好的环境经济效应,有利于保护环境和农业可持续发展,是一种截然不同的抑氨途径^[17]。前人研究表明,稻田表面分子膜可抑制氮肥的氨挥发损失,减少棵间水分蒸发量,提高田面水的温度,抑制稻田的藻类生长,提高氮肥利用率,从而起到节肥、节水和增产的作用^[18]。许前欣等^[19]和张桂萍等^[20]的研究表明施用表面分子膜可使水稻增产

6.5%~7.9%,节约氮肥用量25%。尹斌等^[18]的试验结果表明施用液态分子膜能显著减少稻田中的氨挥发损失,减少水分蒸发20%~40%,提高田面温度1~2℃,同时可使水稻产量增加4%~12%,为稻田施用表面分子膜提供了一定的科学依据。然而现有抑氨膜虽然明确了表面分子膜能有效降低稻田的氨挥发,具有一定的稻田增产效果,但对不同添加材料及适宜添加量的选择研究鲜有报道。蔡贵信^[21]的研究发现,添加材料存在成膜不稳定、成本高和膜极易破裂或向下风口聚集等问题,同时其适宜添加量和抑制氨挥发的作用途径也不明确,很难进行大规模的田间应用。因此亟需开展表面分子膜材料的筛选,并深入探讨其抑制氨挥发的作用途径等研究。

在抑制氨挥发的成膜材料的选择上,首先应价格低廉容易获取,同时环境友好、可自然降解、不会带来二次污染,而且其降解产物最好能进一步作为有机碳源来调控化肥氮在土壤中的转化、吸附并促进植物的氮素吸收^[18]。聚乳酸(PLA)是一种性能优良且具有生物相容性和生物可降解性的聚合物,可通过玉米、木薯、马铃薯和甘蔗等可再生资源发酵产生,最终分解成水和二氧化碳,不污染环境^[22]。玉米蛋白是从玉米湿磨工业中的副产物——玉米麸中提取出来的,具有良好的成膜特性,所成膜具有一定韧性,而且光滑、耐水、耐油、防腐^[23];Span 60是一种非离子型表面活性剂,该物质是水、油型优良乳化剂,具有很强的乳化作用和分散效果^[24]。

因此,本研究选取PLA、玉米蛋白和Span60三种材料,在四种添加比例条件下进行培养,研究不同添加材料及比例在一定周期内对氨挥发损失过程、水面蒸发速率和水土体系氮素动态的影响,分析影响控制氨挥发损失的关键因素和控制效果,明确最佳的表面分子膜材料及其适宜用量,为减少氨挥发并提高稻田氮素利用率提供一种可选择的技术途径。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 土壤材料

本实验供试土壤采自江苏省农科院试验基地的长期稻-麦轮作农田($32^{\circ}03'N$, $118^{\circ}51'E$),采集时去除表层浮土,取0~20 cm表层土壤,经自然风干后过2 mm孔径筛备用。土壤基本理化性状为:pH 7.10、有机质 $12.43\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、全氮 $1.75\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、全磷 $0.71\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、铵态氮 $13.29\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、硝态氮 $72.56\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、速效磷 $30.27\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、速效钾 $101.83\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

1.1.2 成膜材料

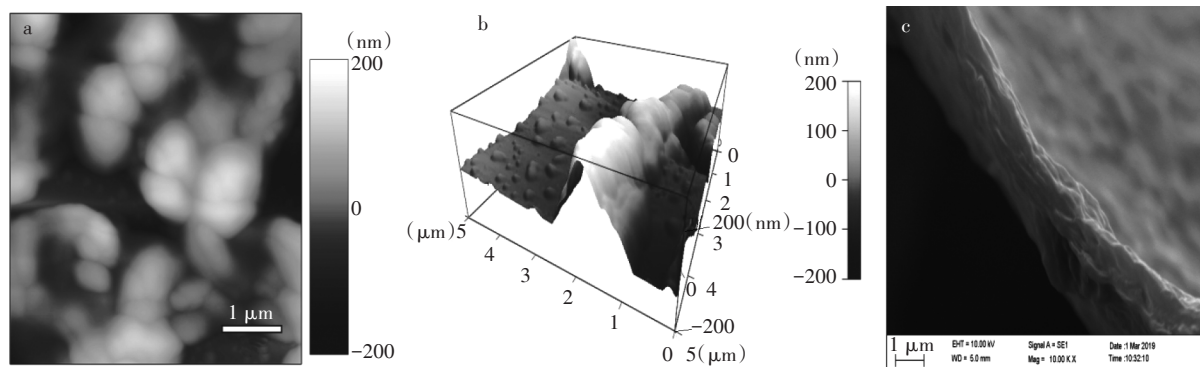
本试验以PLA[聚乳酸, $(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2)_n$, 购自华创塑化]、玉米蛋白(Zein from corn, 蛋白 $\geq 90\%$, $N\geq 14\%$, 购自安耐吉化学)和Span60($\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{O}_6$, 化学纯, 购自泸试)为成膜材料。根据各自成膜特性,将各添加材料加入一定比例的无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, 含量 $\geq 99.7\%$, 分析纯, 购自泸试)乳化后配制成相应的乳液, PLA、Span60、玉米蛋白3种添加材料乳剂与水的比例分别为2:3、2:3、1:4。采用原子力显微镜(AFM)和扫描电子显微镜(SEM)观察添加材料所形成的表面分子膜的微观形貌(图1),通过观察含 $8\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ 的PLA、 $8\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ 的玉米蛋白和 $6\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ 的Span60的AFM和SEM图可以看出配制完成的溶液存在一定的表面分子膜结构,整体成膜较均匀且存在一定的膜厚度。

1.2 试验设计

试验于2019年2月26日在江苏省农业科学院玻

璃温室中进行,温室顶部为透明玻璃,且室内温度在20~35℃之间,防止室内温度过低或过高影响其水土体系微生物及成膜效果^[25-26]。试验设置3种材料、4个添加比例(分别记作1、2、3、4)及1个无材料添加的对照(CK),共计13个处理,各3次重复。试验以380 mm×260 mm×130 mm(总容积为12.84 L)PVC箱作为培养容器,且每个培养容器视为一个培养体系,故本试验共涉及培养体系39个。试验开始前一周在每个培养体系中加入4.5 kg土壤(以干土计),实际土层高度为5 cm,并用去离子水进行浸泡,确保试验开始时土壤呈饱和持水状态。试验开始时,向各培养体系中加入 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氯化铵溶液4 L,使水层高度保持在8 cm。试验期间每日及时补充去离子水,保证培养体系中田面水高度保持一致。表面分子膜添加量的比例通过材料的溶解度和成膜状态确定,其中PLA的添加比例为2、4、6、 $8\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ (以干性物质计,下同);玉米蛋白的添加比例为1、2、4、 $8\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$;Span60的添加比例为1、2、4、 $6\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ 。

试验周期共为15 d,设置此试验天数的原因主要有以下两点:(1)以往研究表明,稻田氨挥发的排放主要集中于施肥后一周内,峰值出现在施肥后1~3 d内。如彭世彰等^[27]和邓美华等^[28]指出施肥后一周内的氨挥发排放量约占整个水稻生长周期的60%~85%。(2)由于分子膜材料的添加,有可能会增长氨挥发的排放时间,为了更好地检测分子膜对特定时间段氨挥发损失总量的影响,增长了一定的观察时间。且为合理设置时长,试验前期针对每个研究涉及的分子



a 为 $8\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ 的PLA所形成的表面分子膜材料的AFM图, b 为 $8\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ 的玉米蛋白所形成的表面分子膜材料的AFM图, c 为 $6\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ 的Span60所形成的表面分子膜材料的SEM图

a represents the AFM image of the surface molecular film material formed by PLA of $8\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, b represents the AFM image of the surface molecular film material formed by $8\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ of Zein, and c represents the SEM image of surface molecular film material formed by $6\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ of Span60

图1 不同添加材料表面分子膜的AFM和SEM图

Figure 1 AFM and SEM image of molecular film on different additive materials

膜材料做了探索性预试验,15 d的周期设定在本试验添加比例下已能体现添加材料对气液界面氨分子运动的影响。

1.3 样品采集与测定

1.3.1 田面水铵态氮浓度、蒸发速率、pH

将配制完成的300 mL表面分子膜溶液于2019年2月26日上午用喷壶均匀喷洒于加入氯化铵后的培养容器中,分别在加入表面分子膜后的第1、2、3、5、7、9、11、13、15日上午8:00—10:00进行采样,39个样品各采集1个。为防止破坏表面分子膜的完整性,用针管抽取水样50 mL,将采集后的水样通过0.45 μm 的微孔滤膜进行过滤,滤液中铵态氮含量由荷兰Skalar连续流动分析仪进行测定。采集水样的同时使用德国pH 3310 SET 2型便携式pH计和直尺进行箱内pH值和田面水高度的测定,采样完成后用去离子水加至初始高度。液面蒸发速率的计算公式为:

$$\text{液面蒸发速率}(\text{cm}^3 \cdot \text{d}^{-1}) = A \cdot h \cdot D^{-1} \quad (1)$$

式中: A 为培养容器的底面积, cm^2 ; h 为液面下降高度, cm ; D 为每次测量的时间, d 。

1.3.2 氨挥发的采集与测定

氨挥发收集采用通气法^[29]。收集装置由聚氯乙烯硬质塑料管(PVC)制成,内径为10 cm,高为15 cm,将厚度1.5 cm、直径11 cm的海绵均匀浸以磷酸甘油溶液(50 mL磷酸+40 mL丙三醇,定容至1000 mL)后,置于硬质塑料管中,其中下层2 cm塑料管埋入土壤中,海绵与管顶部相平,氨挥发在加入表面分子膜的当日开始收集,与水样的采集同时进行。取样时,将海绵取出,迅速编号后分别装入自封袋密封,同时换上另一块刚刚浸过磷酸甘油的海绵。将收集的海绵带回实验室后分别装入500 mL的塑料瓶中,加入200 mL $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的KCl溶液,使海绵完全浸于其中,在 25°C 、 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下恒温振荡1 h,过滤,采用荷兰Skalar连续流动分析仪测定滤液中的铵态氮含量。氨挥发积累量为试验周期内测定氨挥发日通量的总和,其计算公式为:

$$\text{氨挥发通量}(\text{kg} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}) = M \times A^{-1} \times D^{-1} \times 10^{-2} \quad (2)$$

$$M = c \times V \times M_0 \quad (3)$$

式中: M 为通气法或密闭法单个装置平均每次测得的氨量(NH_4^+-N), g ; A 为捕获装置的横截面积, cm^2 ; D 为每次连续捕获的时间, d ; c 为KCl浸取液中 NH_4^+-N 含量, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; V 为KCl浸取液的体积,本试验取0.2 L; M_0 为氨的摩尔质量,取 $17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

1.3.3 土壤的采集与测定

分别在实验开始前和结束后进行土壤采集,将采集后的土样编号后分别装入自封袋中带回实验室,称取6 g的土壤分别装入100 mL的塑料瓶中,加入50 mL $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的KCl溶液进行浸提,在 25°C 、 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下恒温振荡1 h,过滤,采用荷兰Skalar连续流动分析仪测定滤液中的铵态氮和硝态氮含量。

1.3.4 水分蒸发比阻的测定

通过水分蒸发比阻的测定来表征不同添加材料抑制水分蒸发的能力,在田面水上方5 cm处放置一盛有相同质量氯化钙颗粒的滤网,直径为10 cm,底部孔径为3 mm,可容水汽通过。经过一定时间后称取其质量。蒸发比阻(r)的计算公式为:

$$r = A(W - W_0)(t \cdot m_t^{-1} - t \cdot m_0^{-1}) \quad (4)$$

式中: A 为水蒸气通过的面积, cm^2 ; W 、 W_0 分别为水面和干燥剂上的水蒸气平衡浓度; m_t 、 m_0 分别为存膜和无膜时干燥剂的吸水量, g ; t 为测量时间, h 。

1.3.5 温度的测定

玻璃温室的室内温度由国产Elitech RC-4型温度记录仪进行记录。

1.4 数据处理

采用Microsoft Excel 2015软件进行数据计算和绘图,SPSS 24.0软件进行统计分析,LSD法检验差异显著性。

2 结果与分析

2.1 不同添加材料及比例对氨挥发损失的控制效果

不同添加材料及比例的氨挥发日通量均随肥后时间推移而逐渐减少(图2)。PLA处理多数添加比例在肥后7 d内氨挥发日通量低于对照(除PLA2外),而7~15 d时则高于对照。玉米蛋白材料有效降低了肥后3 d内的氨挥发日通量,此后则出现了一定程度上的促进效应。Span60材料添加在肥后5 d以后才显示出一定的氨挥发控制效果,但多数时候作用并不显著。

不同添加材料及比例下的氨挥发积累损失量如图3和图4所示。施肥后一周内与施肥后15 d内的氨挥发积累量规律一致,且各添加材料及比例抑制氨挥发的效果主要集中于一周内。15 d试验周期内PLA和玉米蛋白材料的添加能够降低1.04%~12.46%的氨挥发累积损失,且玉米蛋白2能够降低12.46%的氨挥发积累量,抑制氨挥发的效果最佳。玉米蛋白随着添加比例的增加呈现抑制效果先增强再减弱的趋势,而Span60和PLA材料类似,不同添加比例对氨挥发

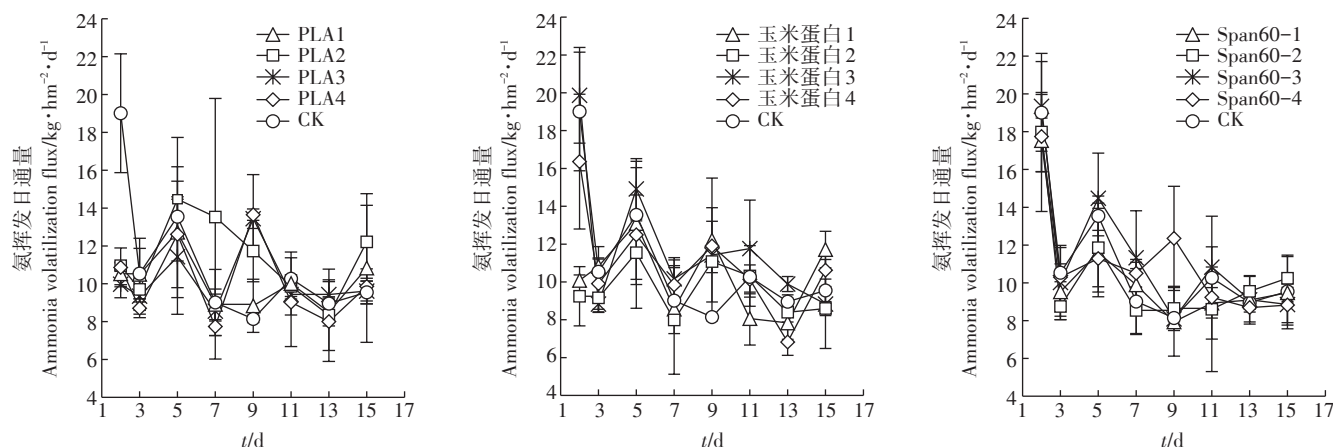
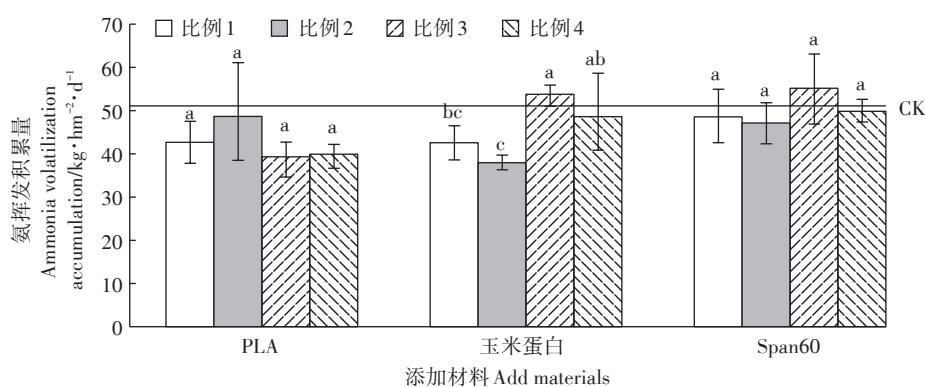


图2 不同添加材料及比例的氨挥发日通量

Figure 2 Ammonia volatilization flux with different added materials and ratios



不同小写字母表示同一材料不同比例间差异显著($P<0.05$)。下同

Different lowercase letters indicate significant differences among different treatments ($P<0.05$). The same below

图3 施肥后一周内不同添加材料及比例的氨挥发积累量

Figure 3 Ammonia volatilization accumulation of different added materials and proportions within one week after fertilization

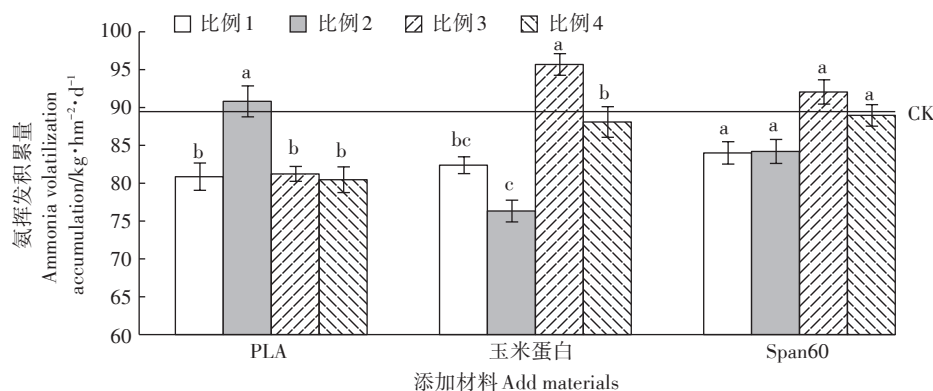


图4 施肥后15 d内不同添加材料及比例的氨挥发积累量

Figure 4 Ammonia volatilization accumulation of different added materials and proportions within 15 days after fertilization

的抑制效果无明显差异。

2.2 不同添加材料及比例对田面水相关属性的影响

田面水pH值和铵态氮浓度是决定氨挥发的两个主要因素。3种不同添加材料及比例下田面水相对pH值的变化规律一致(图5),均呈现先增加后降低最

后增加趋于稳定的趋势。在1~3 d内,田面水pH值较对照均有一定程度的上升,且Span60-4增加程度最高,较对照增加了5.90%;在5~10 d时段内,分子膜均降低了田面水pH值,且第7 d的pH值降低效果最为显著,其中玉米蛋白降低田面水pH值的效果最佳,较

对照降低了11.26%;而后逐渐上升趋于稳定,与对照无明显差异。

3种添加材料对田面水铵态氮浓度的影响主要发生在肥后一周内,田面水铵态氮浓度在肥后一周下降至 $0\sim 1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (图6)。PLA、玉米蛋白及Span60对田面水铵态氮浓度的有效作用时间分别为5、3、7 d(图7)。所有材料在添加第1 d内均降低了田面水铵态氮浓度,其中玉米蛋白的降低比例最高,较对照降低了43.70%;在2~7 d时段内,Span60较对照出现了增加;后期7~15 d时段内,田面水铵态氮浓度逐渐趋于平稳,各添加材料及比例较对照无明显差异。

2.3 不同添加材料及比例下田面水属性与氨挥发损失的相关性

为了深入分析pH值和田面水铵态氮浓度对氨挥发的影响,将pH值作为分组依据,以0.3为一个梯度从小到大排列,将对应田面水铵态氮浓度和氨挥发日

通量分为低($6.85\sim 7.15$)、中($7.15\sim 7.45$)、高($7.45\sim 7.75$)、较高($7.75\sim 8.05$)4组,田面水铵态氮浓度作为自变量,氨挥发日通量作为因变量,分析不同pH值组别下田面水铵态氮浓度与氨挥发日通量的相关性。将田面水铵态氮浓度的变化阶段作为分组依据时,将pH值和氨挥发日通量分为低($0\sim 2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)、中($2\sim 6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)、高($6\sim 12\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)3组,pH值作为自变量,氨挥发日通量作为因变量,分别分析不同田面水铵态氮浓度组别下pH值与氨挥发日通量的相关性。结果表明(图8和图9),当以田面水铵态氮浓度为自变量,pH值为 $7.15\sim 7.75$ 时,田面水铵态氮浓度与氨挥发日通量呈显著正相关($P<0.05$)。当以pH为自变量,田面水铵态氮浓度为 $12\sim 6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,随着铵态氮浓度的降低,田面水pH与氨挥发日通量呈负相关,但相关性不显著。在铵态氮浓度为 $6\sim 2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,为显著正相关($P<0.05$)。而在低田面水铵态氮浓度($2\sim 0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)下,田面水pH值与氨挥发日通量呈极显著负相

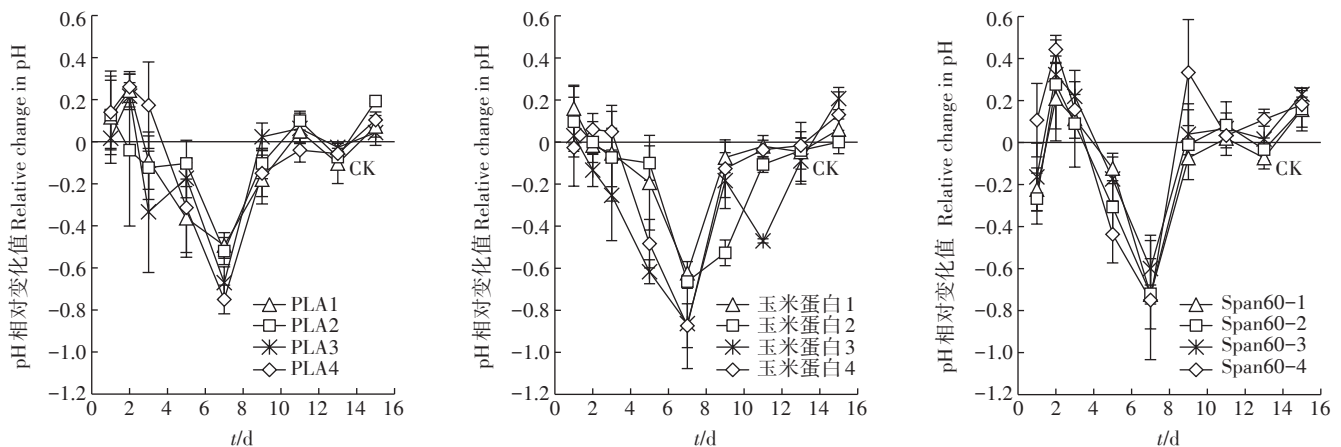


图5 不同添加材料及比例的田面水相对pH值变化

Figure 5 Relative pH changes of surface water with different added materials and ratios

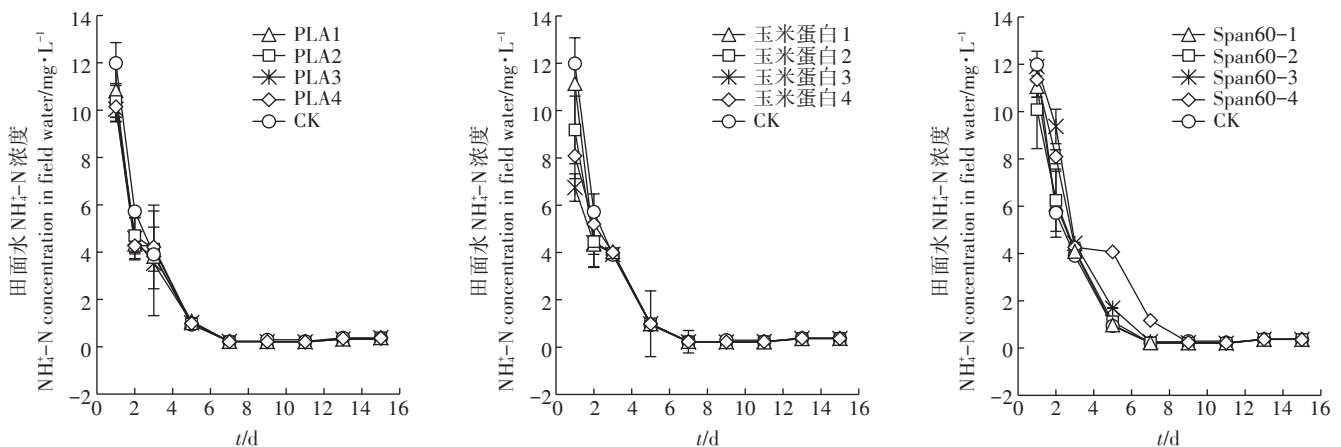


图6 不同添加材料及比例的田面水铵态氮浓度变化

Figure 6 Variation of ammonium nitrogen concentration in the surface water with different added materials and ratios

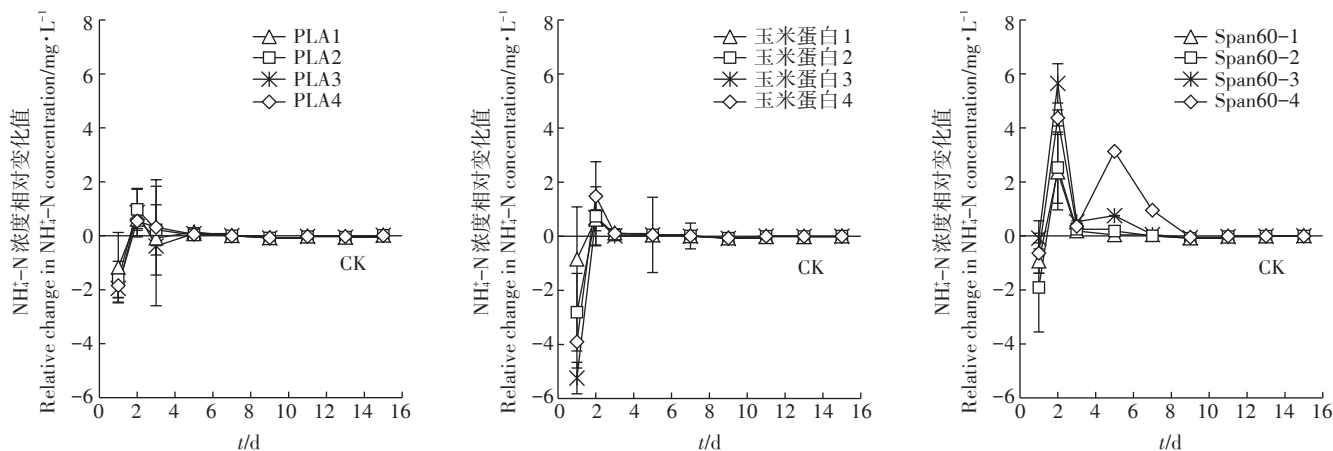
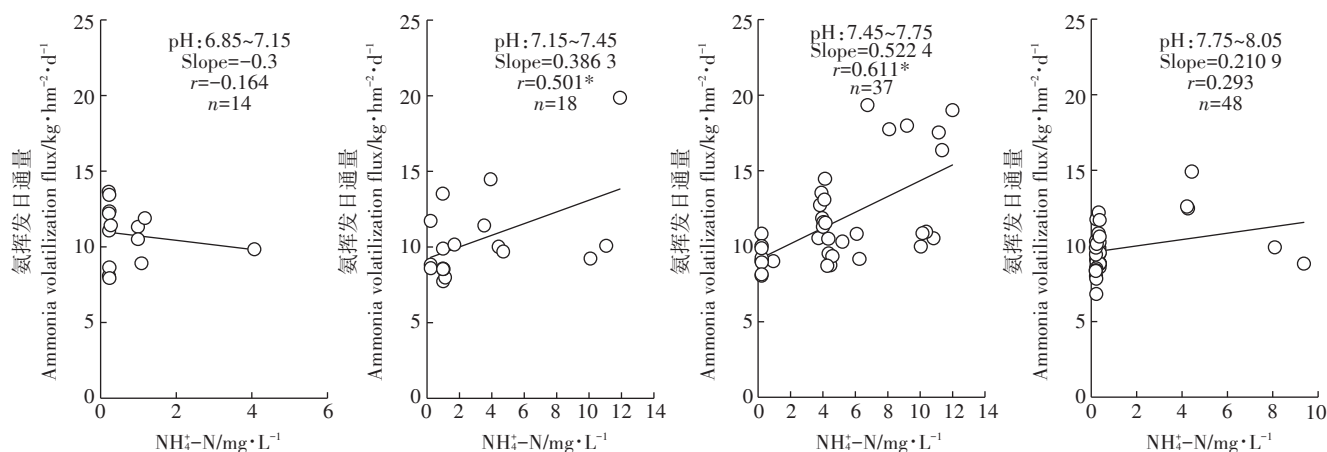


图7 不同添加材料及比例的田面水相对铵态氮浓度变化

Figure 7 Variation of relative ammonium nitrogen concentration in surface water with different added materials and ratios



“*”和“**”分别表示在 $P<0.05$ 和 $P<0.01$ 水平显著相关, r 表示相关系数, n 表示数据个数,Slope为拟合斜率。当满足显著相关时,Slope绝对值越大,说明该条件范围内环境条件的改变更容易引起氨挥发的变化。下同

“*” and “**” indicate significant correlation at $P<0.05$, $P<0.01$, r indicates correlation coefficient, n indicates the number of data, and slope is the fitting slope. When the significant correlation is satisfied, the larger the absolute value of the slope, indicating that the change of the environmental conditions within the condition range is more likely to cause the change of ammonia volatilization. The same below

图8 不同pH值组别下田面水铵态氮浓度与氨挥发日通量的相关性

Figure 8 Correlation between the ammonium nitrogen concentration in the surface water and the daily flux of ammonia volatilization in different pH groups

关($P<0.01$)。

2.4 不同添加材料对田面水蒸发速率的影响

3种添加材料均对田面水蒸发产生了抑制作用(图10)。PLA在整个观测期内田面水蒸发速率低于对照,侧面反映其田面水停留时间较长。玉米蛋白不同添加比例在前期稍有不稳定,但在3~9 d时段内均低于对照。Span60在1~7 d时段内田面水蒸发速率低于对照(除Span60-3外)。田面水分子膜的添加均会降低田面水蒸发比阻,但不同添加材料之间差异不显著,PLA、玉米蛋白和Span60的田面水蒸发比阻较对照分别降低了21.97%、12.56%、23.31%。

2.5 不同添加材料及比例对土壤矿质态氮含量的影响

由试验周期结束后测定的土壤矿质态氮含量(图

11)可知:PLA和玉米蛋白添加较对照处理增加了土壤矿质态含量,且玉米蛋白的增加效果更为显著,达28.1%~50.19%;不同添加材料中,PLA2、玉米蛋白3及Span60-1对土壤矿质态含量提升效果最为显著,较对照处理分别提高了12.96%、50.19%、15.14%。

3 讨论

3.1 田面水中影响氨挥发日通量的关键因子及其作用效果

氨挥发作为氮肥施入土壤后的主要氮素气态损失形式之一,发生在气-液交界面上,因此田面水铵态氮浓度和pH值等田面水属性对氨挥发过程起主导作用^[30-32]。而土壤及田面水微生物种群变化并非本

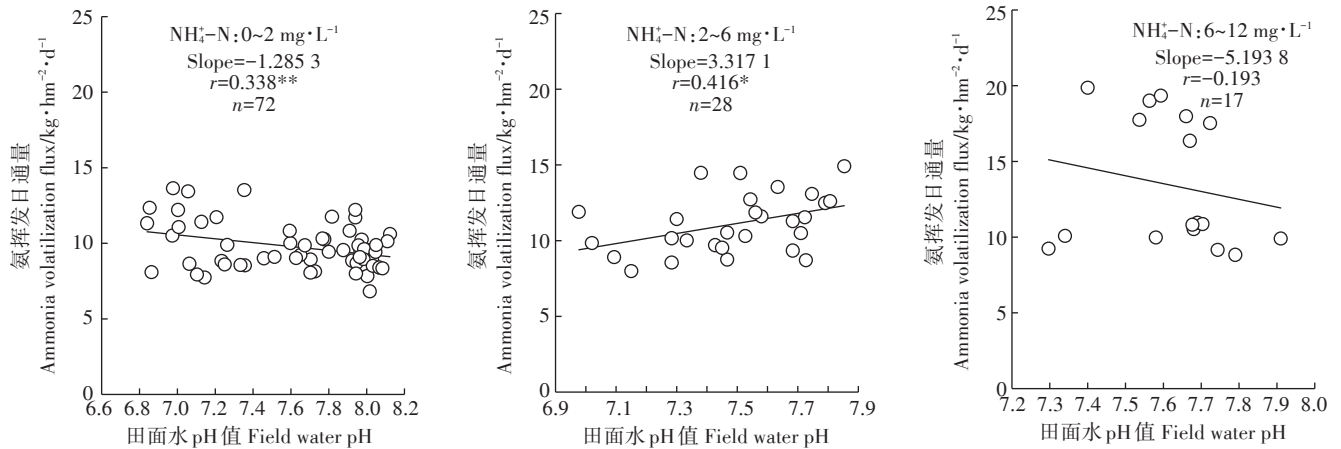


图9 不同田面水铵态氮组别下pH值与氨挥发日通量的相关性

Figure 9 Correlation between pH and ammonia volatilization flux under different ammonium water groups in different fields

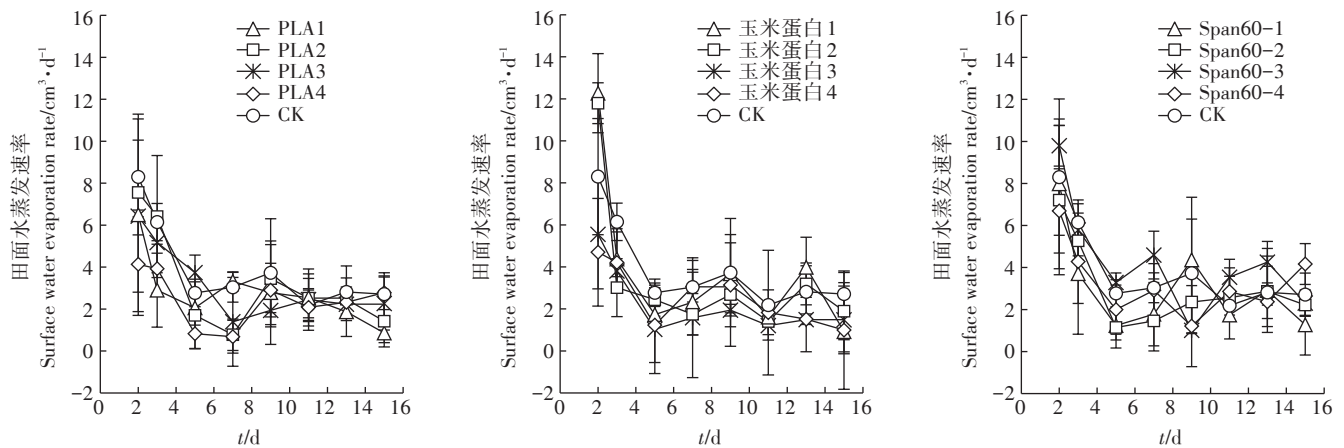


图10 不同添加材料及比例的田面水蒸发速率

Figure 10 Evaporation rate of field water with different added materials and ratios

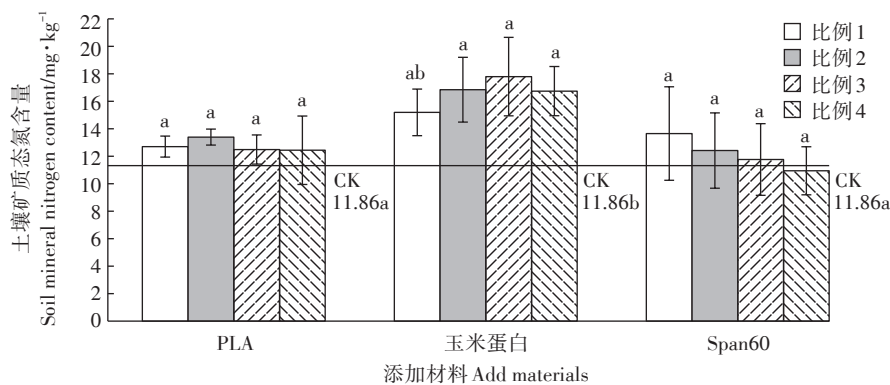


图11 不同添加材料及比例的土壤矿质态氮含量

Figure 11 Soil mineral nitrogen content of different added materials and ratios

研究的重点,相关微生物机理将立足于本研究已有结果相继展开。本研究发现,不同pH值环境下,氨挥发日通量对田面水铵态氮含量的响应有所不同。在低pH值条件下(pH为值6.86~7.15时),氨挥发日通量对田面水铵态氮含量的变化不敏感;随着pH值的增加

(>7.15时),氨挥发日通量随着田面水铵态氮浓度增加而增加,呈显著正相关($P<0.05$),且田面水铵态氮浓度每增加 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,氨挥发日通量增加 $0.38\sim0.52\text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$;但是当pH上升到8.05以上时,田面水铵态氮浓度与氨挥发日通量又再次相关性不显著。出

现这一现象的原因可能是:在pH值范围适宜时,pH值的升高会促进铵离子向氨气转化,引起氨挥发通量的增加^[33];但当pH值为8.05~8.35时,试验处于后期阶段,水体中的铵态氮含量低至0~0.5 mg·L⁻¹,差异不显著。Kavitha等^[34]的研究显示,低氧和外加碳源有利于反硝化反应的进行。此时水土体系中氮含量和氧气含量较低,同时有一定的外加碳源加入,因此猜测此现象可能与反硝化细菌有关。而反硝化细菌受温度的影响较大,因此田面水铵态氮浓度影响氨挥发日通量的效果较弱,外界环境条件(如温度与光照)可能是影响氨挥发日通量的主要因素。不同田面水铵态氮浓度下,氨挥发日通量对田面水pH值的响应程度也有所不同。在田面水铵态氮浓度大于6 mg·L⁻¹时,水体中氮含量较高且氧气充足,有利于氨化过程,氨挥发量随着田面水铵态氮浓度的增加而增加,而对田面水pH值的变化较不敏感。随着田面水铵态氮浓度降低至小于6 mg·L⁻¹时,水土体系中铵离子和氧气可能会发生硝化作用而将铵离子生物氧化为硝酸根^[25],对田面水pH值变化的敏感度随之增加,呈显著正相关($P<0.05$)。田面水pH值每增加1,氨挥发日通量增加3.32 kg·hm⁻²·d⁻¹。而当田面水铵态氮浓度降低至小于2 mg·L⁻¹时,氨挥发日通量与田面水pH呈极显著负相关($P<0.01$)。

在临近施肥时间,田面水铵态氮浓度较高,此时田面水处于高铵态氮浓度和高pH值状态,氨化过程较强,氨挥发量较高。而此时气-液界面的分子膜结构完整,一方面其物理阻隔作用对氨挥发过程产生显著抑制,另一方面由于外加碳源能够导致氮的固定,从而减少氨挥发^[35]。氨挥发日通量与对照相比有所降低,田面水铵态氮浓度和pH值对氨挥发日通量的影响均未达到显著。随着时间推移,表面分子膜因微生物作用和环境因素等原因逐渐分解,对氨挥发日通量的影响较弱。另外,藻类等微生物在外来碳氮源的促进下迅速生长,生物量及代谢均有所增加,氮转运过程加快,田面水铵态氮浓度不断降低,环境pH值成为调节氨挥发日通量的主要因素^[36]。

3.2 不同添加材料及比例的抑氨过程及效果

表面分子膜材料通过物理阻隔和对田面水相关属性调控的共同作用,影响氨挥发过程^[37],而不同添加材料及比例的表面分子膜的阻隔作用及影响田面水属性效果有所不同,导致一定时段氨挥发积累量有所不同。

PLA材料降低了田面水铵态氮浓度和pH值,但

各添加比例间无显著差异。PLA1、PLA3、PLA4的氨挥发积累量低于对照,PLA2的氨挥发积累量高于对照。结合其他属性,推测PLA主要是通过其表面分子膜的物理阻隔作用和降低田面水铵态氮浓度共同抑制氨挥发。PLA材质本身具有结晶度差异较大和易脆的特性,可能在一定程度上影响成膜效果^[38]。添加比例较低时,其结晶速率较高,成膜会抑制氨挥发;添加比例较高时,会使其膜延展率较高,也会抑制氨挥发。PLA虽然具有较好的成膜和阻隔性能,但温度会影响其结晶度从而影响成膜效果^[39-40]。因此,PLA在通过降低田面水铵态氮浓度和pH值共同抑制氨挥发的同时,各添加比例的成膜效果和环境因素(如温度)也会显著影响抑制其氨挥发的效果。玉米蛋白和Span60不同添加比例影响氨挥发通量的规律一致,在一定范围内,随着添加比例的增加,氨挥发抑制效果增大,但超过一定临界点时,抑制氨挥发的效果有所降低,甚至起促进作用。出现这一现象的原因可能是因为乳剂有一定的凝聚点,当用量超过临界点时,因发生凝聚而使得在高用量时的成膜效果变差,抑制效果也就随之降低^[41]。对于玉米蛋白来说,不同添加比例的玉米蛋白均会降低田面水铵态氮浓度和pH值,降低程度高于PLA和Span60,但随着添加比例的增加,其降低液面铵态氮浓度和pH值的程度越低,且各添加比例间无显著差异。这可能是由于在乙醇溶液中制备时,玉米蛋白添加比例过高使其不能完全展开,发生凝聚结块现象,膜出现裂口和碎片,成膜效果较差,影响膜的阻隔性,从而影响氨挥发的抑制效果^[42]。这说明玉米蛋白添加比例不宜过高,且它主要是通过降低液面铵态氮浓度和pH值共同作用来抑制氨挥发。对于Span60来说,随着添加比例的增加,其降低田面水铵态氮浓度和pH值的程度越低;低添加比例的Span60会使田面水铵态氮浓度降低,而高添加比例会使田面水铵态氮浓度增高,从而使氨挥发量增加。庄舜尧等^[41]指出,pH值主要是通过影响铵离子的平衡浓度从而影响氨挥发量,而田面水铵态氮浓度则主要是通过影响氨挥发速率常数来影响氨挥发量。因此,Span60主要是通过降低田面水铵态氮浓度影响氨挥发速率常数来抑制氨挥发,但添加比例过高会增加田面水铵态氮浓度不利于抑制氨挥发。结合不同添加比例的氨挥发抑制效果,玉米蛋白2显著降低了液面铵态氮浓度和pH值,使水土体系处于一个低氮浓度、低pH值的状态,氨挥发积累量最低。因此,从氨挥发抑制效果和经济环保的角度来说,玉米

蛋白为较适宜添加材料,添加量为 $2 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

4 结论

(1)表面分子膜均有降低水土体系中氨挥发通量的作用效果。与对照相比,施肥后一周内 PLA、玉米蛋白、Span60 的降低氨挥发积累量的比例范围分别为 6.61%~18.10%、6.71%~21.78%、4.32%~9.51%。且 3 种添加材料的最佳添加比例分别为 PLA4、玉米蛋白 2、Span60-1。在田间实施表面分子膜材料对稻田氨挥发具有一定的抑制作用,且添加量的高低也会影响氨挥发的抑制效果。

(2)3 种添加材料抑制氨挥发的作用途径有所不同,其添加材料的选择也是影响抑制稻田氨挥发的一个重要因素。PLA、玉米蛋白影响氨挥发的规律一致,是通过降低田面水铵态氮浓度和 pH 值共同作用抑制氨挥发;Span60 主要是通过降低田面水铵态氮浓度抑制氨挥发,但添加比例过高会增加田面水铵态氮浓度。

(3)综合考虑材料的成本及抑制氨挥发的效果, $2 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 的玉米蛋白为适宜添加材料及比例,可降低整个试验周期肥后 15 d 总氨挥发损失量 12.46%。

参考文献:

- [1] Ju X, Xing G, Chen X, et al. Reducing environmental risk by improving N management in intensive Chinese agricultural systems[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2009, 106(9): 3041-3046.
- [2] Soares J R, Cantarella H, Menegale M L D C. Ammonia volatilization losses from surface-applied urea with urease and nitrification inhibitors [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2012, 52: 82-89.
- [3] Liang X Q, Chen Y X, Li H, et al. Nitrogen interception in floodwater of rice field in Taihu region of China[J]. *Journal of Environmental Science*, 2007, 19(12): 1474-1481.
- [4] 宋勇生, 范晓晖, 林德喜, 等. 太湖地区稻田氨挥发及影响因素的研究[J]. *土壤学报*, 2004, 41(2): 265-269.
SONG Yong-sheng, FAN Xiao-hui, LIN De-Xi, et al. Ammonia volatilization from paddy fields in the Taihu Lake region and its influencing factors[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2004, 41(2): 265-269.
- [5] Peoples M B, Boyer E W, Goulding K W T, et al. Pathways of nitrogen loss and their impacts on human health and the environment[M]. Washington D.C.: Island Press, 2004: 51-67.
- [6] Stevens C J, Dise N B, Mountford J O, et al. Impact of nitrogen deposition on the species richness of grasslands[J]. *Science*, 2004, 303(5655): 1876-1879.
- [7] Emmett B A. Nitrogen saturation of terrestrial ecosystems: Some recent findings and their implications for our conceptual framework[J]. *Water Air and Soil Pollution: Focus*, 2007, 7(1/2/3): 99-109.
- [8] Afshar R K, Lin R, Mohammed Y A, et al. Agronomic effects of urease and nitrification inhibitors on ammonia volatilization and nitrogen utilization in a dryland farming system: field and laboratory investigation[J]. *Journal of Clean Production*, 2018, 172: 4130-4139.
- [9] Yang Y, Ni X, Zhou Z, et al. Performance of matrix-based slow-release urea in reducing nitrogen loss and improving maize yields and profits[J]. *Field Crop Research*, 2017, 212: 73-81.
- [10] 汤英, 董金龙, 王媛华, 等. 一次性施用草酰胺对水稻产量、氮肥利用率、氨挥发和氮素渗漏损失的影响[J]. *江苏农业科学学报*, 2019, 47(5): 50-55.
TANG Ying, DONG Jin-long, WANG Yuan-hua, et al. Effects of one-time application of oxamide on rice yield, nitrogen use efficiency, ammonia volatilization and nitrogen leakage loss[J]. *Journal of Jiangsu Agricultural Sciences*, 2019, 47(5): 50-55.
- [11] Giroto A S, Guimarães G G F, Foschini M, et al. Role of slow-release nanocomposite fertilizers on nitrogen and phosphate availability in soil [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 46032.
- [12] Huang M, Fan L, Chen J, et al. Continuous applications of biochar to rice: Effects on nitrogen uptake and utilization[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 11461.
- [13] Agegnehu G, Bass A M, Nelson P N, et al. Benefits of biochar compost and biochar-compost for soil quality, maize yield and greenhouse gas emissions in a tropical agricultural soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 543: 295-306.
- [14] 魏晓敏, 张秀双, 王宇, 等. 水稻联合固氮工程菌在盐碱稻区应用效果研究[J]. *北方水稻*, 2003, 4: 32-34.
WEI Xiao-min, ZHANG Xiu-shuang, WANG Yu, et al. Effect of using bacterium of rice united nitrogen fixation in Saline-alkali[J]. *Reclaiming and Rice Cultivation*, 2003, 4: 32-34.
- [15] Mandal S, Thangarajan R, Bolan N S, et al. Biochar-induced concomitant decrease in ammonia volatilization and increase in nitrogen use efficiency by wheat[J]. *Chemosphere*, 2015, 142: 120-127.
- [16] 周杨. 秸秆生物黑炭对肥料氮在农田土壤中转化中迁移的影响[D]. 安徽: 安徽农业大学, 2012: 39-47.
ZHOU Yang. Effect of straw bio-black carbon on migration of fertilizer nitrogen in transformation of farmland soil[D]. Anhui: Anhui Agricultural University, 2012: 39-47.
- [17] 尹斌, 沈仁芳, 朱兆良. 水面分子膜对提高氮肥利用率及水稻产量的影响[J]. *红壤生态系统研究*, 1998, 5: 192-195.
YIN Bin, SHEN Ren-fang, ZHU Zhao-liang. Effect of water surface molecular membrane on increasing nitrogen use efficiency and rice yield [J]. *Red Soil Ecosystem Research*, 1998, 5: 192-195.
- [18] 尹斌, 沈仁芳, 朱兆良. 利用水面分子膜减少水稻田氨挥发损失[C]//土壤-植物营养研究文集. 西安: 陕西科学技术出版社, 1999: 517-520.
YIN Bin, SHEN Ren-fang, ZHU Zhao-liang. Using water surface molecular film to reduce ammonia volatilization loss in paddy fields[C]// Soil-plant nutrition research collection. Xi'an: Shaanxi Science and Technology Press, 1999: 517-520.
- [19] 许前欣, 赵振达, 李振云. 稻田水面分子膜对提高氮肥利用率的研究[J]. *农业环境保护*, 1998, 17(5): 216-218, 221.
XU Qian-xin, ZHAO Zhen-da, LI Zhen-yun. Study on the absorption of heavy metals combined pollutants by different crops[J]. *Agro-environmental Protection*, 1998, 17(5): 216-218, 221.
- [20] 张桂萍, 秦文远, 马宏卫. “稻田抑氨膜”在水稻上的应用效果研究[C]//江苏土壤肥料科学与农业环境: 中国土壤学会. 南京: 河海大学出版社, 2004.

- ZHANG Gui-ping, QIN Wen-yuan, MA Hong-wei. Study on the application effect of "rice field ammonia membrane" on rice[C]//Jiangsu soil fertilizer science and agricultural environment: China Soil Society. Nanjing: Hohai University Press, 2004.
- [21] 蔡贵信. 中国土壤氮素[M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 1990: 234-250.
- CAI Gui-xin. Soil nitrogen in China[M]. Nanjing: Jiangsu Science and Technology Press, 1990: 234-250.
- [22] 樊新, 陈剑, 阮建明, 等. 聚乳酸类生物可降解材料研究进展[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2008, 13(4): 187-194.
- FAN Xin, CHEN Jian, RUAN Jian-min, et al. Research and progress on polylactide biodegradable materials[J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2008, 13(4): 187-194.
- [23] Watson S A. Corn Chemistry and Technology[M]. American Association of Cereal Chemists, 1987: 53-78.
- [24] 郑绍成, 余晓红, 严晓阳, 等. 提高山梨醇单硬脂酸酯质量的影响研究[J]. 广州化工, 2010, 38(2): 117-121.
- ZHEN Shao-chen, YU Xiao-hong, YAN Xiao-yang, et al. The impact of improvement of the quality of sorbitol monostearate ester[J]. *Guang-Zhou Chemical Industry*, 2010, 38(2): 117-121.
- [25] 卢少勇, 金相灿, 余刚. 人工湿地的氮去除机理[J]. 生态学报, 2006, 26(8): 2670-2676.
- LU Shao-yong, JIN Xiang-can, YU Gang. Nitrogen removal mechanism of constructed wetland[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2006, 26(8): 2670-2676.
- [26] 顾航, 肖凡书, 贺志理, 等. 湿地微生物介导的甲烷排放机制[J]. 微生物学报, 2018, 58(4): 618-632.
- GU Hang, XIAO Fan-shu, HE Zhi-li, et al. Microbial driven methane emission mechanisms in wetland ecosystems[J]. *Acta Microbiologica Sinica*, 2018, 58(4): 618-632.
- [27] 彭世彰, 杨士红, 徐俊增. 节水灌溉稻田氨挥发损失及影响因素[J]. 农业工程学报, 2009, 25(8): 35-39.
- PENG Shi-zhang, YANG Shi-hong, XU Jun-zeng. Ammonia volatilization and its influence factors of paddy field under water-saving irrigation[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2009, 25(8): 35-39.
- [28] 邓美华, 尹斌, 张绍林, 等. 不同施氮量和施氮方式对稻田氨挥发损失的影响[J]. 土壤, 2006, 38(3): 263-269.
- DENG Mei-hua, YIN Bin, ZHANG Shao-lin, et al. Effects of rate and method of N application on ammonia volatilization in paddy fields[J]. *Soils*, 2006, 38(3): 263-269.
- [29] 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.
- [30] Ma B L, Wu T Y, Tremblay N, et al. On-farm assessment of the amount and timing of nitrogen fertilizer on ammonia volatilization[J]. *Agronomy Journal*, 2010, 102(1): 134-144.
- [31] 王文林, 刘波, 韩睿明, 等. 农业源氨排放影响因素研究进展[J]. 生态与农村环境学报, 2016, 32(6): 870-878.
- WANG Wen-lin, LIU Bo, HAN Rui-ming, et al. Review of researches on factors affecting emission of ammonia from agriculture[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2016, 32(6): 870-878.
- [32] 宋勇生, 范晓晖. 稻田氨挥发研究进展[J]. 生态环境, 2003, 12(2): 240-244.
- SONG Yong-sheng, FAN Xiao-hui. Summary of research on ammonia volatilization in paddy soil[J]. *Ecological and Environment*, 2003, 12(2): 240-244.
- [33] 叶世超, 林忠成, 戴其根, 等. 施氮量对稻季氨挥发特点与氮素利用的影响[J]. 中国水稻科学, 2011, 25(1): 71-78.
- YE Shi-chao, LIN Zhong-cheng, DAI Qi-gen, et al. Effects of nitrogen application rate on ammonia volatilization and nitrogen utilization in rice growing season[J]. *Chinese Journal of Rice Science*, 2011, 25(1): 71-78.
- [34] Kavitha K, Suneetha K, Darwin C H, et al. Evaluation of water quality in biofloc and non biofloc systems of pacific white shrimp, *Litopenaeus vannamei* (Boone, 1931)[J]. *International Journal of Advanced Educational Reserach*, 2017, 2(6): 14-17.
- [35] 葛顺峰, 朱占玲, 陈倩, 等. 添加外源碳对苹果园土壤无机氮变化和氨挥发损失的影响[J]. 水土保持学报, 2017, 31(6): 257-261, 271.
- GE Shun-feng, ZHU Zhan-ling, CHEN Qian, et al. Effects of exogenous carbon on inorganic nitrogen and ammonia volatilization in apple orchard soil[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2017, 31(6): 257-261, 271.
- [36] 曾巾, 杨柳燕, 肖琳, 等. 湖泊氮素生物地球化学循环及微生物的作用[J]. 湖泊科学, 2007, 19(4): 382-389.
- ZENG Jin, YANG Liu-yan, XIAO Lin, et al. Biogeochemical cycling of nitrogen in lakes and the role of microorganisms in conversion of nitrogen compounds[J]. *Journal of Lake Science*, 2007, 19(4): 382-389.
- [37] 庄舜尧, 尹斌, 朱兆良. 表面分子膜抑制稻田氨挥发的模拟研究[J]. 土壤, 2001, 33(2): 60-63.
- ZHUANG Shun-yao, YIN Bin, ZHU Zhao-liang. Simulation of surface molecular film inhibition of ammonia volatilization in paddy fields[J]. *Soils*, 2001, 33(2): 60-63.
- [38] 桂宗彦. 聚乳酸材料的改性研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2012.
- GUI Zong-yan. Study on modification of polylactic acid materials[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2012.
- [39] Pluta M, Galeski A. Crystalline and supermolecular structure of Polylactide in relation to the crystallization method[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 86(6): 1386-1395.
- [40] Sarasua J R, Lopez-Arraiza A, Balerdi P, et al. Crystallization and thermal behavior of optically Pure Polylactides and their blends[J]. *Journal of Materials Science*, 2005, 40(8): 1855-1862.
- [41] 庄舜尧, 尹斌, 朱兆良. 表面分子膜抑制稻田氨挥发的模型研究[J]. 中国农业科学, 2002, 35(12): 1506-1509.
- ZHUANG Shun-yao, YIN Bin, ZHU Zhao-liang. Model research on the effect of surface film on ammonia volatilization from rice fields[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2002, 35(12): 1506-1509.
- [42] Drieskens M, Peeters R, Mullens J, et al. Structure versus properties relationship of poly (lactic acid). I. Effect of crystallinity on barrier properties[J]. *Journal of Polymer Science part B-polymer Physics*, 2009, 47(22): 2247-2258.