

施用尿素对温室内 NO₂ 和 NH₃ 气体积累的影响

曾清如, 沈杰, 周细红, 廖柏寒, 蒋朝辉

(湖南农业大学资源与环境学院, 湖南长沙 410128)

摘要: 采用室内试验方法研究了尿素引起的土壤 pH 变化及其对氨挥发的影响, 同时利用被动采样法测定了模拟温室箱中施用尿素所造成的 NO₂ 和 NH₃ 浓度变化趋势。结果表明, 在短期内施用尿素能明显升高土壤 pH, 并增加土壤的氨挥发, NH₃ 释放在较短的时间内达到最大, 以后逐步下降。施用氮肥的模拟温室箱中 NH₃、NO₂ 浓度明显高于未用氮肥的状况。光照、温度对大棚内 NO₂ 和 NH₃ 的浓度影响非常明显, 晴天和高温环境易于积累这两种有害气体。

关键词: 尿素; 温室; 有害气体; 积累

中图分类号: S131.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2043(2004)05-0857-04

Effects of Applied Urea on Accumulation of NO₂ and NH₃ in Atmosphere of Greenhouses

ZENG Qing-ru, SHEN Jie, ZHOU Xi-hong, LIAO Bo-han, JIANG Zhao-hui

(College of Resource and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

Abstract: Greenhouses are almost closed and their environmental problems began to emerge as vast use of nitrogen fertilizers and the low utilization rate of fertilizers by plants. In the present investigation, both laboratory and field experiments in greenhouses were carried out to study: short-term changes of soils pH and volatilization of ammonia by fertilizing urea. The results showed that in 2 types of soils by fertilizing urea, pH rose first, then fell. Volatilization of ammonia became greater and appeared peak value at the fourth day after application of urea. The order of ammonia volatilization intensity was alluvial vegetable soil > red soil. The reason for this difference was related to soil factors such as pH, CEC, OM, urease activity. In addition, the accumulation of NO₂ and NH₃ in atmosphere of simulative greenhouse induced by applied urea was investigated. NO₂ and NH₃ concentrations were measured by using passive sampling. Experimental results showed that during the short-term, applied urea increased NH₃ and NO₂ concentrations. The NH₃ volatilization by urea treatments reached at its maximum in a few days, then dropped gradually. NH₃ and NO₂ concentrations in the simulative greenhouse treated with nitrous fertilizers were higher than that without nitrous fertilizers or outside the simulative greenhouse. The lighting and temperature affected the accumulation of NO₂ and NH₃ obviously. Sunshine and high temperature resulted in accumulation of two gaseous pollutants. The lighting and high temperature were the major factors in controlling the concentration of NO₂ in simulative greenhouse.

Keywords: urea; greenhouse; harmful gases; accumulation

近年来, 农业设施栽培技术在我国得到推广普及, 促进了农业的增效、增收。据报道, 2001 年我国设施栽培面积达到 170 多万公顷, 已占全世界的 70% 以上。在农业设施栽培中塑料大棚、地膜覆盖占了大部分。目前, 有关温室大棚内土壤长期施用尿素导致土壤酸化、盐害和室内生态系统脆弱等问题引起了国内外学者的普遍关注, 并做了大量工作^[1-3]。但一直

以来, 人们对施用尿素所引起的短期效应却研究不够, 有关大棚内氮肥施用与有害气体积累的关系及对植物的危害却少见报道。因此, 了解施用氮肥对温室内 NO₂ 和 NH₃ 气体积累的影响规律, 对于指导科学施肥、减少资源浪费和环境污染是十分必要的。本研究主要探讨施用尿素在短期内对温室大棚内土壤 pH 变化、氨挥发和有害气体积累的特点及其对作物的生理危害, 外界气象条件与有害气体积累的关系等。

1 材料与方法

1.1 土样采集

收稿日期: 2004-03-12

作者简介: 曾清如(1964—), 男, 湖南农业大学环境科学系教授, 现为中国科学院生态环境研究中心在职博士研究生, 一直从事环境污染化学的教学与科研工作。

供试土壤分别采自湖南农业大学农场菜园、茶园。土壤类型为湖南有代表性的第四纪红土红壤,其中茶园植茶已有 40 a 的历史,所采土样自然风干后,磨碎,除去植物残体与碎石,过 20 目的筛,置于干燥处备用。其土壤基本理化性质见表 1。

表 1 供试土壤的基本理化性质

Table 1 The physical - chemical properties of the tested soil

土壤类型	pH	有机质 /g · kg ⁻¹	CEC /cmol · kg ⁻¹	全 N /%	碱解氮 /mg · kg ⁻¹	脲酶活性
菜园土	5.65	18.7	8.98	0.147	238.4	41.22
酸性红壤	4.18	24.7	6.55	0.128	119.2	39.43

1.2 尿素水解对土壤 pH 值和氨挥发影响试验

取土样 20 g,置于 250 mL 编号的锥形瓶中,添加尿素溶液,使尿素在土样中的浓度为 0、5、10、20、40 mmol · kg⁻¹,土壤湿度大约为 80%,设 3 组重复,于 28 °C 条件下放置 4 d 后,加蒸馏水(水土比是 2:1),振荡 3 min,用电极测 pH 值。当测试尿素引起土壤 pH 的短期变化时,设置尿素在土样中的浓度为 40 mmol · kg⁻¹ 土重,条件同上,每天定时取 3 份处理土样测 pH 值,共 10 d。

取土样 20 g,小心、均匀地置于直径 12 cm 的康维皿的外圈中,均匀滴加尿素溶液使其在土样中的浓度为 40 mmol · kg⁻¹,土壤湿度大约为 80%,设 3 组重复。同时设置蒸馏水对照。康维皿内圈加 3% 硼酸 3 mL 用以吸收挥发氨,小心涂抹碱性甘油于康维皿的外缘,盖好玻璃片,应避免碱性甘油进入土壤。每天定时取对照和尿素的处理样,以甲基橙 - 溴甲酚绿混合物作指示剂,用 0.01 mol · L⁻¹ H₂SO₄ 滴定,换算出每次挥发出的 NH₃ 量^[4]。

1.3 盆栽模拟试验

试验于有机玻璃制成的小箱(55 cm × 55 cm × 75 cm)内进行。所用土壤为上述菜园土。移栽的蔬菜品种为辣椒(湘研 2 号),每盆土重 5 kg,磷、钾施肥量分别为 K₂O 112.5 mg · kg⁻¹、P₂O₅ 75 mg · kg⁻¹,每盆尿素(N46%)施用量为 1.304 g,每个处理重复 2 次。

1.4 样品的采集与分析

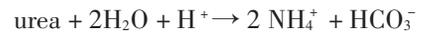
辣椒苗移栽 5 d 后开始采样,气体样品采集用扩散采样方法,采样器购自中国科学院生态环境研究中心。NO₂ 用 25% 三乙醇胺作吸收剂,NH₃ 用 1% 柠檬酸作吸收剂^[5、6]。在采集温室模拟箱内的气体时,将采样器用双面胶粘附于模拟温室箱的侧壁,隔天采样,每次采样时间为午夜 0:00,同时测定棚内或箱内温度。不采样时则定量浇水,照光、透气,并观察其生长

情况。NO₂ 的测定用盐酸萘乙二胺比色法^[8],NH₃ 的测定参照庞淑薇的方法^[9]。土壤有机质含量、阳离子交换量(CEC)、全氮、碱解氮和脲酶活性的测定按文献[9]提供的方法进行。

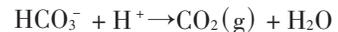
2 结果与讨论

2.1 不同尿素水平对土壤 pH 的影响

从表 2 可以看出,不同尿素水平引起土壤 pH 的非常明显变化。两种土壤的 pH 值都随着加入尿素浓度的增大而上升。施用尿素后土壤 pH 在短时间之内所以升高,原因在于尿素水解,消耗土壤中的氢所致^[10-12]。这个过程可以由以下的反应式说明:



HCO₃⁻ 进一步消耗土壤中的 H⁺:



以上两个反应式都消耗了 H⁺,所以 pH 值上升。比较两种土壤的 pH 值的变化结果可知,菜园土 pH 上升的幅度比酸性红壤的变化更大。

表 2 不同尿素浓度引起土壤 pH 值变化(4 d)

Table 2 Soil pH changes induced by different urea concentrations (4 days)

土壤	尿素浓度/mmol · kg ⁻¹ 土				
	0	5	10	20	40
菜园土	5.61	6.16	6.85	7.61	8.65
酸性红壤	4.18	4.64	5.18	5.94	7.89

尿素对土壤 pH 值影响有 2 个阶段,即在 1~4 d 内,施用尿素可使土壤 pH 值增高,随后土壤 pH 值开始下降(图 1)。从已有的试验结果来看,尿素水解的速度相当快,往往在数天内,大部分尿素即已完成水解,在这段时间内,土壤 pH 值显著上升。但出现最大值后,土壤 pH 值开始降低。鲁如坤等^[13]证实,红壤施用尿素,在一周内,土壤 pH 值从 6 升至 7,到 60 d 时,pH 值又下降到 5 左右。致酸机理是土壤中尿素水解产生的 NH₄⁺ 可以通过细菌的作用转化为亚硝酸或硝酸盐,并产生 H⁺,降低土壤 pH 值。但下降的速度在不同时段有所差别,pH 下降速度最快的时间集中在 2~4 周,第 4 周后下降以较慢速度进行。原因是硝化作用集中在这段时间,有 80% 以上的 NH₄⁺ 转化成硝态氮^[14]。

2.2 尿素在土壤上的氨挥发强度

为了比较土壤酸、碱性对氨挥发的影响,特选用酸性红壤作参照。尿素施入土壤后,在脲酶的作用下水解成铵,氨挥发强度与底物(NH₄⁺)浓度呈正相

关^[10、11]。尿素是逐渐水解的,随着时间的延长,土壤中 NH_4^+ 的浓度逐渐增高,尿素刚施入土壤时,挥发量较小,菜园土的氨挥发高峰期约在 2~7 d(图 2)。据报道^[15],土壤脲酶活性强,则尿素转化为铵的速度快,高强度的氨挥发就会较早出现,这一点与我们的试验结果并不一致,两种土壤脲酶的活性相差不大,但菜园土的氨挥发强度远高于酸性红壤。由此可见,氨挥发强度与土壤 pH 值有极大的关系,酸性红壤的 pH 值较低,其对氨有较强的中和与吸附作用,因此它的铵态氮挥发远小于菜园土。

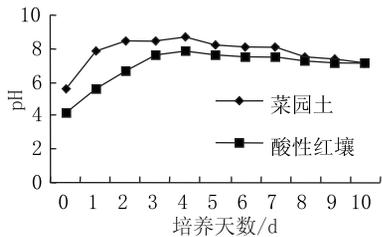


图 1 施尿素土壤 pH 的短期变化

Figure 1 The short term changes of soil pH by applying urea

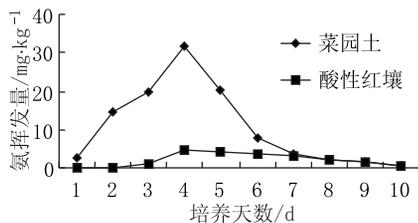


图 2 土壤氨挥发强度

Figure 2 Ammonia volatilization intensity from the soils receiving urea

2.4 光照和温度对大棚内 NO_2 和 NH_3 的影响

模拟温室箱内种植湘研 2 号辣椒苗,施入一定量的尿素、过磷酸钙、硫酸钾作底肥,5 d 后分析箱内 NO_2 和 NH_3 的浓度。在整个模拟试验期间,施用尿素的温箱内,其 NH_3 和 NO_2 浓度远高于箱外空气背景浓度。一般在 2.7~10.5 倍左右(表 3)。在大约 7 d 内 NH_3 的积累达到峰值,而后逐渐下降。由此可见,施用尿素易引起温室积累高浓度的 NH_3 ,它与尿素水解导致土壤 pH 值短期内急剧升高有关。而 NO_2 的积累曲线特征则不同,其浓度增加到一定水平后,较为稳定,原因可能是土壤尿素水解后,积累的 NH_4^+ 逐渐在硝化细菌的作用下转化为 NO_3^- ,随后反硝化越来越强,导致温箱内氮氧化物气体的逐步积累。环境气象条件对其浓度有很大的影响,其中光照和温度因子对辣椒秧苗大棚内 NO_2 和 NH_3 的影响非常明显(表 4),晴天时的浓度高于阴天,温度越高则大棚内两种气体的浓度越高,一天当中,白天的浓度高于晚上,上午的浓度

低于下午(表 5)。模拟箱内浓度,而保持土壤湿润则大幅降低箱内 NO_2 和 NH_3 的浓度。将模拟箱内施用尿素的盆栽辣椒苗进行光照 6 h。结果发现 3~4 d 后,辣椒苗成熟叶片上出现大量褐色斑点,而老叶和嫩叶部分却无此现象。这种伤害可能与模拟箱内的有害气体积累有关。

表 3 模拟温室箱内、外 NO_2 和 NH_3 的浓度分析结果

Table 3 The concentrations of NO_2 and NH_3 in or out greenhouse

采样时间	箱内		对照	
	NO_2 浓度 / $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	NH_3 浓度 / $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	NO_2 浓度 / $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	NH_3 浓度 / $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$
2002-03-18	17.6	18.2	13.4	6.8
2002-03-23	15.9	23.8	13.1	7.5
2002-03-25	21.2	34.2	14.7	5.7
2002-03-27	25.6	43.7	16.8	6.3
2002-03-29	27.3	72.5	13.6	6.9
2002-03-31	28.5	53.9	14.5	7.7
2002-04-02	32.8	47.6	12.9	5.2
2002-04-04	31.2	39.1	13.2	5.1

表 4 环境条件对模拟箱内 NO_2 和 NH_3 的浓度影响

Table 4 Effects of environmental factors on NO_2 and NH_3 concentrations in simulative box

试验时间	试验内容	NO_2 浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	NH_3 浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$
2002-04-06	非光照	12.4	32.6
	太阳光照	17.2	52.7
2002-04-08	不浇水	16.9	47.3
	浇水	15.7	14.1

表 5 大棚内 NO_2 和 NH_3 浓度的昼夜变化特征

Table 5 Variation of NO_2 and NH_3 concentrations in greenhouse during day and night

采样时间	时段	NO_2 浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	NH_3 浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$
2002-04-16	18:30~6:30	12.1	31.8
	7:30~16:30	18.4	42.7
2002-04-21	9:00~17:30	22.7	38.2
	18:30~6:50	16.3	22.5

3 小结

(1) 从试验结果可知,施用尿素在短期内能引起土壤 pH 值急剧上升,升高的程度与施尿素的水平有关,尿素浓度越高,引起土壤 pH 变化越明显。同时,土壤 pH 值升高,造成氨挥发的量增加。

(2) 施用尿素的温室积累高浓度的 NH_3 ,它与尿素水解导致土壤 pH 值短期内急剧升高有关。而 NO_2 的积累曲线特征则不同,其浓度在增加到一定水平后,较为稳定。

(3) 外界环境条件对温室大棚内 NO₂ 和 NH₃ 的浓度有很大的影响, 太阳辐射和气温升高使温室大棚内 NO₂ 和 NH₃ 的含量增加, 而土壤水分含量的增加使 NO₂ 和 NH₃ 浓度降低。

参考文献:

- [1] 童有为, 陈淡飞. 温室土壤次生盐渍化的形成和治理途径研究[J]. 园艺学报, 1991, 18(1): 159 - 162.
- [2] 李先珍, 王耀林, 张志斌. 京郊蔬菜大棚土壤盐离子积累状况研究初报[J]. 中国蔬菜, 1993, (4) 15 - 17.
- [3] 薛继承, 吴志行, 李家金, 等. 设施栽培土壤氮肥施用问题的研究[J]. 中国蔬菜, 1994, (5), 22 - 25.
- [4] 张志明, 冯元琦. 新型氮肥 - 长效碳酸氢铵[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 10 - 11.
- [5] Fern M and Rodhe H. Measurements of air concentrations of SO₂, NO₂ and NH₃ at rural and remote sites in Asia[J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1997, 27: 17 - 29.
- [6] 陈乐恬, 佟玉芹. 被动采样法测定环境空气中的二氧化氮[J]. 环境化学, 1994, 13(5): 460 - 464.
- [7] 陈乐恬, 佟玉芹, 方精云. 高纬度和北极地区空气中 SO₂、NO₂ 和 NH₃ 浓度的观测[J]. 环境科学学报, 1997, 17(1): 248 - 251.
- [8] 庞淑薇, 佟玉芹. 大气中气态氮的分离及测定[J]. 环境科学, 1985, 6(6): 70 - 74.
- [9] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
- [10] Ferguson R B, Kissel D L, Koelliker J K and Basel W. Ammonia volatilization from surface - applied urea: Effect of hydrogen ion buffering capacity[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1984, 48: 578 - 582.
- [11] Kissel D. E, Cabrera M L and Ferguson R B. Reactions of Ammonia and Urea - Hydrolysis Products With soil[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1988, 52: 1793 - 1796.
- [12] Gezgin S. and Bayrakll F. Ammonia volatilization from ammonium sulphate, ammonium nitrate, and urea surface applied to winter wheat on a calcareous soil[J]. *Journal of Plant Nutrition*, 1995, 18: 2483 - 2494.
- [13] 鲁如坤, 时正元, 赖庆旺. 红壤养分退化(II) - 尿素和碳铵在红壤中的转化[J]. 土壤通报, 1995, 26(6): 241 - 243.
- [14] McInnes K J and Fillery I R P. Modeling and field measurements of the effect of nitrogen source on nitrification[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1989, 53: 1264 - 1269.
- [15] 张庆利, 张民, 杨越超, 路继峰. 碳酸氢铵和尿素在山东省主要土壤类型上的氨挥发特性研究[J]. 土壤通报, 2002, 33(1): 32 - 34.

更 正

本刊 2004 年第 4 期第 775 页“1.2 模型的建立”中, 原文“ c_i 为单位质量第 i 种成分的污染程度 ($i = 1, 2, \dots, n$), 单位为 kg”, 应为“ c_i 为单位质量第 i 种成分的污染程度 ($i = 1, 2, \dots, n$), 单位为 kg^{-1} ”。

谨向作者致以诚挚的歉意!