

国家标准  
《土壤氨挥发测定方法》

编制说明

《农田氨挥发测定方法》编制组

二〇二四年六月

项目名称：土壤氨挥发测定方法

计划编号：20232102-T-326

项目负责单位：中国科学院南京土壤研究所

项目负责人：施卫明

技术委员会：全国土壤质量标准化技术委员会（SAC/TC 404）

# 目 录

|                               |    |
|-------------------------------|----|
| (一) 工作情况 .....                | 1  |
| 1. 制定背景 .....                 | 1  |
| 1.1 土壤质量标准化与土壤科研工作的需要 .....   | 1  |
| 1.2 国家及土壤质量主管部门的要求 .....      | 2  |
| 2 任务来源.....                   | 2  |
| 3 起草过程.....                   | 2  |
| 3.1 预研阶段 .....                | 2  |
| 3.2 立项阶段 .....                | 4  |
| 3.3 起草阶段 .....                | 4  |
| (二) 国家标准编制原则、主要内容及其确定依据 ..... | 4  |
| 1. 编制原则 .....                 | 4  |
| 2. 技术内容的确定依据 .....            | 4  |
| 2.1 密闭室间歇抽气-酸碱滴定/分光光度法 .....  | 4  |
| 2.2 微气象学法 .....               | 8  |
| 2.3 氨挥发测定持续天数的选择 .....        | 9  |
| 2.4 两种尺度挥发氨测定方法的换算系数矫正 .....  | 10 |
| (三) 试验验证分析 .....              | 10 |
| 1. 密闭室间歇抽气-分光光度法试验验证 .....    | 10 |
| 2. 密闭室间歇抽气-酸碱滴定法试验验证 .....    | 12 |
| 3. 通气式采样-分光光度法试验验证 .....      | 13 |

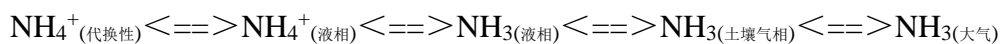
|                          |    |
|--------------------------|----|
| 4. 微气象学法试验验证 .....       | 15 |
| （四）国内外相关标准分析 .....       | 16 |
| （五）与现行法律、法规、标准的协调性 ..... | 18 |
| （六）对标准性质的建议 .....        | 19 |
| （七）涉及专利的有关说明 .....       | 19 |
| （八）对标准贯彻的建议 .....        | 19 |
| （九） 其它应予说明的事项 .....      | 19 |
| 参考文献.....                | 19 |

## (一) 工作情况

### 1. 制定背景

#### 1.1 土壤质量标准化与土壤科研工作的需要

农田生态系统氮肥损失中，由氨挥发造成的损失占很大比重，是农田氮肥损失的主要机制之一 (Ju et al., 2009; Min et al., 2011; Xing and Zhu, 2000; Zhao et al., 2012; 蔡贵信, 1992)。国外研究表明，农田氨挥发损失的氮量占化肥 N 量的 1%-40% (Hayashi et al., 2008; Ruijter et al., 2010)，国内报道氨挥发损失也占总施氮量的 9%到 40% (Cao et al., 2013; Shang et al., 2014; 雷杨莉等, 2009; 罗健航等, 2015; 孙海军等, 2015b; 田光明等, 2001; 田玉华等, 2007; 张静等, 2007)。氮肥施入土壤后，在土壤固相-液相-气相界面上发生一系列的变化，其氨挥发的进程和速率取决于固、液、气三相之间的  $\text{NH}_4^+$ 和  $\text{NH}_3$  的平衡状态，其平衡过程如下 (李庆奎等, 1998; 朱兆良, 1992):



对于水田和旱地，上式的液相和气相含义有所不同。对于旱地土壤，液相指土壤溶液，气相指土壤空气，氨挥发直接通过土面进行。而对水田而言，液相指田面水，气相指紧接着田面水表面的空气，氨挥发发生在田面水与大气界面处。从这一化学平衡可以发现，凡是能使上述化学平衡向右进行的因素，都将促进氨挥发排放。这造成了氮肥的大量浪费与经济损失。同时，氨挥发还带来了严重的环境问题 (Sun et al., 2015; 王朝辉等, 2002a; 习斌等, 2010)，如水体富营养化、土壤酸化、物种多样性减少、空气质量恶化 (降低能见度及雾霾形成)。国外推荐的氨挥发测定方法-微气象学方法、风洞法由于受到田块面积、环境背景值干扰等因素制约，在国内很少应用，尤其不适合多处理小区试验研究。目前国内现有的农田氨挥发研究采用的测定方法不一，氨的吸收载体也不同，导致研究结果的可比性较差，同时阻碍了氨挥发的区域估算以及预测模型的应用。因此，有必要建立统一规范的适合我国农田生态系统氨排放的测定方法，不仅可有效地监控

并反映土壤管理的改变和污染的影响，同时也为我国农田氨挥发研究提供技术支撑。

## 1.2 国家及土壤质量主管部门的要求

标准是经济活动和社会发展的技术支撑，是国家治理体系和治理能力现代化的基础性制度。但是，与经济社会发展需求相比，我国标准化工作还存在较大差距。目前，我国越来越重视标准化工作，相继颁布了《中共中央关于制定国民经济和社会发展第十三个五年规划的建议》和《国务院关于印发深化标准化工作改革方案的通知》（国发〔2015〕13号），以及《国家标准化体系建设发展规划（2016-2020年）》文件。为贯彻落实文件，推动实施标准化战略，加快完善标准化体系，提升我国标准化水平，要求形成具有我国自有知识产权的国家标准。借此机遇，我国成立了“全国土壤质量标准化技术委员会”，以期大力发展土壤质量标准化工作，制定适合我国土壤质量监测与分析的相关标准，逐渐构建我国土壤质量标准化体系。根据国家标准制定工作的任务及土壤质量国家标准制定的需要，完成该标准的制/修订，对于指导我国土壤质量监测与监管有重要意义。

## 2 任务来源

根据国家标准化管理委员会文件国标委发[2023] 63号《国家标准化管理委员会关于下达2023年第四批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》，《土壤氨挥发测定方法》获得批准成为2023年第四批国家标准制订计划项目，计划编号20232102-T-326，主管部门为农业农村部，技术归口单位为全国土壤质量标准化技术委员会，由中国科学院南京土壤研究所等承担起草工作。

## 3 起草过程

### 3.1 预研阶段

自20世纪80年代以来，在中国科学院院士朱兆良先生的带领下，中国科学院南京土壤研究所和国内兄弟单位，开展了农田氨挥发排放测定方法的一系列研究，如农田氨挥发排放的微气象学法由朱院士首次从国外引进，并结合国内的农业生产特点等进行了改进。根据农田类型和研究条件研发了密闭室法、通气式法

等农田氨挥发测定方法，并应用于土壤和肥料氮素损失及环境效应评价等的研究。

2013年1月，获得环保公益性行业科研专项“集约化种植面源污染监测、负荷核算和防治集成技术模式及绩效评估（项目编号：201309035）”之“我国集约化种植业NH<sub>3</sub>排放和沉降氮监测及技术方法研究”课题（课题编号：201309035-4）和“长江三角洲河网平原地区集约化种植面源污染监测技术方法研究”课题（课题编号：201309035-2）的经费支持，联系协作单位，成立方法研究工作组。

2013年5月至2013年8月，查阅文献、收集国际、国家和行业标准。

2013年9月至2013年12月，针对我国农田生态系统水田和旱地两种土地利用方式下氨挥发排放的监测技术方法研究和验证，完成农田生态系统氨挥发测定方法建议报告。

2014年1月至5月，基于试验研究和数据调查分析，综合研究我国农田生态系统氨挥发测定方法，形成方法研究报告，撰写标准草案。

2014年7月，由中国科学院南京土壤研究所向全国土壤质量标准化技术委员会提出本测定方法的标准建议书和标准草案。

2015年12月24日国家质量监督检验检疫总局国家标准化管理委下达了《关于下达2015年第三批国家标准制修订计划的通知》（国标委综合[2015]73号），其中《农田生态系统氨挥发测定方法》获得批准成为2015年第三批国家标准制修订计划项目，计划编号20153803-T-326，主管部门为农业部，技术归口单位为全国土壤质量标准化技术委员会，由中国科学院南京土壤研究所等承担起草工作。

2017年8月根据专家指导意见进行测定方法征求意见稿和编制说明的修改。

2017年9月20日将最后确定的标准征求意见稿送交全国土壤质量标准化技术委员会进行公开征求意见。

2017年11月24日召开《农田生态系统氨挥发测定方法》标准审查会，与会审查专家对标准送审稿、送审稿编制说明和意见汇总处理表提出了修改意见。建议将标准中的“通气式氨气捕获-分光光度法”删除，保持标准的统一性。

2017年11月24日至2017年12月15日,对审查专家提出的意见进行汇总,讨论,并对标准文本、编制说明和意见汇总处理表进行修改。

### 3.2 立项阶段

2023年12月28日国家标准化管理委员会下达了《国家标准化管理委员会关于下达2023年第四批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》(国标委发[2023]63号),其中《土壤氨挥发测定方法》获得批准成为2023年第四批国家标准制订计划项目,计划编号20232102-T-326,主管部门为农业农村部,技术归口单位为全国土壤质量标准化技术委员会,由中国科学院南京土壤研究所等承担起草工作。

### 3.3 起草阶段

2024年3~6月中国科学院南京土壤研究所包括本测定方法制订项目组在内的各承担单位进行了内部交流,对工作组讨论稿进行了修改完善,形成了征求意见稿并编写编制说明,寻求专家进行指导。

## (二) 国家标准编制原则、主要内容及其确定依据

### 1. 编制原则

本标准考虑国内现有的农田生态系统氨挥发排放监测的实际情况,在确保测定方法的可行性、可操作性和科学性的基础上,优选出科研人员常用的测定方法,并基于编制人员的长期研究经验,对测定方法中的具体细节进行规范化处理,便于标准的使用和推广。

### 2. 技术内容的确定依据

#### 2.1 密闭室间歇抽气-酸碱滴定/分光光度法

##### 2.1.1 田间的空间变异性与监测代表性位点的选择

田间环境条件具有边际效应,在设置监测位点时,应充分考虑位点的代表性,宜选择远离试验田边行的位置。在试验田面积较小的情况下,可在试验田中央位



置设置 1 个监测位点；在试验田面积较大的情况下，应在试验田中按照 S 形路线设置多个监测位点。

### 2.1.2 密闭室间歇抽气装置的设计

整套装置包含换气杆（PVC 管，地面以上部分长度 2.5 m，内径 20 mm）、波纹管（内径 20 mm）、空气交换室（有机玻璃，直径 20 cm，高 20 cm，底部开放，顶部有 2 个通气孔）、吸收瓶（玻璃，容量 250 mL，瓶塞中包含一长一短两个 L 型通气管）、微型真空泵（抽气速度为 60~240 L/min）、玻璃转子流量计（测量范围 0~240 L/min）、缓冲瓶（玻璃，容量 5 L）、调节阀及连接各部件的橡胶软管（内径 6 mm，长度根据各部件摆放位置尽量缩短）。换气杆通过波纹管与空气交换室顶部通气孔连接，空气交换室顶部另一个通气孔通过橡胶软管与吸收瓶中较长的 L 型通气管连接，吸收瓶中较短的 L 型通气管通过橡胶软管与调节阀连接，调节阀、流量计、缓冲瓶和微型真空泵通过橡胶软管串联（图 1）。换气杆高出地面以上 2.5 m，此高度空气受当时地面氨挥发影响已较小（廖先苓, 1983）。

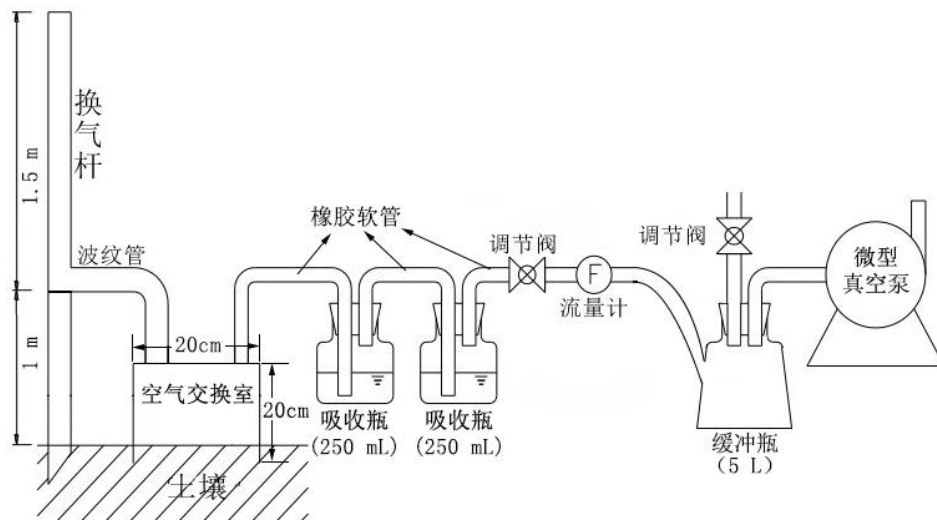


图 1 密闭式间歇抽气法装置

### 2.1.3 采样时间的制订依据

氨挥发监测时间：通过分别用不同时段的氨挥发值计算全天的氨挥发量与各时段氨挥发的加权平均值比较，找出最接近平均值的时段，作为以后研究的适宜氨挥发监测采样时间。分析结果如表 1，结果表明 20:00-24:00 和 16:00-20:00 的

氨挥发值与全天的平均结果最接近，但相关性很差，表明这两个时间段的测定值变幅很大。凌晨 4:00-8:00 和傍晚的氨挥发与全天平均值的相关性最好，且平均值与一天的平均值接近，是较有代表性的时段，但实际操作有很多不便。一天中较易安排工作的两个时段 8:00-12:00 和 12:00-16:00 的平均值与一天的平均值则相去甚远。因此，为了精确地测定土壤氨挥发，在有条件的情况下，应采用连续测定，如不能连续测定，则应避免采用气温最高，氨挥发量最大时的测定值计算一天的氨挥发量。结合以上因素，本测定方法选择 7:00-9:00 和 15:00-17:00 这两个时间段作为适宜的氨挥发采样时间，并以此来计算日氨挥发量。但由于我国幅员辽阔，以上采样时间由我国东部地区的田间试验得出，而东部地区与西部地区太阳时间相差较大，因此该标准分别对我国东部和西部地区的采样时间进行规定：云南、四川、陕西、山西、内蒙古包头市及其以东的各省、市地区为每日的 7:00-9:00 和 15:00-17:00；新疆、青海、西藏、甘肃、宁夏和内蒙包头市以西地区为每日的 9:00-11:00 和 17:00-19:00。

表 1 不同时段与全天平均的氨挥发比较

| 时段           | 0:00-4:00 | 4:00-8:00 | 8:00-12:00 | 12:00-16:00 | 16:00-20:00 | 20:00-24:00 | 平均     |
|--------------|-----------|-----------|------------|-------------|-------------|-------------|--------|
| 27-Mar       | --        | --        | --         | 0.0222      | 0.0443      | 0.1582      | 0.0899 |
| 28-Mar       | 0.2721    | 0.2902    | 0.3083     | 0.3101      | 0.3119      | 0.2169      | 0.2899 |
| 29-Mar       | 0.1219    | 0.2917    | 0.4615     | 0.5487      | 0.6358      | 0.4668      | 0.4335 |
| 30-Mar       | 0.2978    | 0.4718    | 0.6459     | 0.5089      | 0.3718      | 0.3794      | 0.4509 |
| 31-Mar       | 0.3869    | 0.4924    | 0.5979     | 0.6973      | 0.6254      | 0.5534      | 0.5911 |
| 1-Apr        | 0.7477    | 0.6348    | 0.6388     | 1.1961      | 0.8303      | 1.2414      | 0.5877 |
| 2-Apr        | 1.2253    | 1.3291    | 1.6485     | 1.9186      | 0.2530      | 0.2015      | 0.8431 |
| 施肥 7 天后氨挥发总量 | 3.0516    | 3.5100    | 4.3010     | 5.2020      | 3.0725      | 3.2184      | 3.2810 |

|              |       |        |        |        |        |        |    |
|--------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|----|
| 各时段的离均差平方    | 0.053 | 0.0520 | 1.0420 | 3.6890 | 0.0430 | 0.0040 | -- |
| 各时段与平均值的相关关系 | 0.882 | 0.9224 | 0.9098 | 0.9343 | 0.4275 | 0.3099 | -- |

#### 2.1.4 抽气速率的制订依据

在特制密闭盆钵中，研究了  $^{15}\text{N}$  标记氮肥作水稻基肥混施时，氨的挥发性情况。随着通气速率的增高，氨的挥发及其在氮素损失中的重要性也增大，至换气频率达 15-20 次/min 时即接近或达到最大值 (表 2, 朱兆良等, 1985)。这与好气条件下得到的结果 (Kissel et al., 1977) 相一致。因此，在农田氨挥发测定中选用换气频率为 15-20 次/min 来测定氨挥发的潜力。

表 2 换气频率对  $^{15}\text{N}$  标记硫铵的氮素平衡及氨挥发的影响

| 供试土壤   | 换气频率 (次/min) | 水稻回收 (%) | 土壤中残留 (%) | N 损失 (%) | $\text{NH}_3$ 挥发 (%) | 反硝化损失 (%) | $\text{NH}_3$ 挥发占 N 损失的比例 (%) |
|--------|--------------|----------|-----------|----------|----------------------|-----------|-------------------------------|
| 酸性水稻土  | 不加盖          | 36.4     | 44.3      | 19.4a    | --                   | --        | --                            |
|        | 5            | 31.4     | 53.1      | 15.6a    | 1.1b                 | 14.5      | 7.1                           |
|        | 10           | 32.4     | 51.9      | 15.6a    | 1.6ab                | 14.0      | 10.3                          |
|        | 15           | 27.9     | 54.2      | 17.9a    | 1.9a                 | 16.0      | 10.6                          |
| 石灰性水稻土 | 不加盖          | 28.9     | 41.5      | 29.6a    | --                   | --        | --                            |
|        | 5            | 30.0     | 43.9      | 26.2a    | 6.7c                 | 19.5      | 25.6                          |
|        | 10           | 30.0     | 42.4      | 27.7a    | 9.5b                 | 18.2      | 34.3                          |
|        | 15           | 28.9     | 41.4      | 29.8a    | 11.5a                | 18.3      | 38.6                          |
|        | 20           | 28.1     | 38.1      | 33.8a    | 12.9a                | 20.9      | 38.2                          |

注：同一试验的同一栏内，带有相同字母的数据之间没有显著的差异（新复极差法，5%显著水准）。

### 2.1.5 氨吸收液的选择和测定

密闭室间歇抽气-酸碱滴定法：以含有混合指示剂的 2% 硼酸溶液作为氨吸收液，用标准稀硫酸溶液滴定来测算氨挥发量，由于硼酸属弱酸，缓冲性较好，并且该法不需要精密的仪器，在田间能快速测定。此法局限性表现为：由于酸碱滴定法的灵敏度低，又容易受空气中酸性颗粒的干扰 (谢迎新等, 2008)，尤其是当空气中含有较多的酸性颗粒时，这种现象可能更为明显，导致测定结果偏低；若在田间高温环境下，长时间曝气过程也会导致混合指示剂灵敏度降低，此外，在田间试验中，当氨挥发量较低时常导致无法准确测定，重复间的变异性也非常大 (周伟等, 2011)。

密闭室间歇抽气-分光光度法：以 0.05 mol/L 的稀硫酸溶液作为氨吸收液，在实验室内利用靛酚蓝比色法或流动注射-水杨酸分光光度法直接测定溶液中的铵浓度，由于干扰物质少、灵敏度高，此法常用于氨浓度的实验室自动分析。此法局限性表现为：需配备分光光度计或流动注射分析仪，且受 pH 的影响很大 (周伟等, 2011)。

## 2.2 微气象学法

### 2.2.1 监测装置的布置原则

微气象学法的控制区面积不能小于 1 km<sup>2</sup>，且周围田块不能施用化肥。对于多因素的田间小区试验，由于不同小区挥发的氨在试验区上部来回流动，微气象学方法难以区分其来源。设置的观测区为半径不小于 25 m 的圆形区域，圆周筑埂，埂高 0.15 m，若设置多个观测区，则观测区中心点相距应不小于 130 m。观测区的圆心位置树立一根高 3 m 的管柱，管柱上离地面 0.2 m、0.4 m、0.8 m、1.6 m 及 2.6 m 处各装有收集挥发氨的取样采样器支架与采样器，该参数与国内及国际期刊相关研究采用的参数一致 (Leuning et al., 1985; 蔡贵信等, 1985; 奚振邦等, 1987; 朱兆良等, 1989)。

本研究方法中的氨采样器为 Leuning 等 (1985) 研制的一种氨迎风采样器，用来测定氨的平均水平总通量密度，该装置在国内水田和旱地上已应用 (蔡贵信等, 1985; 奚振邦等, 1987)。

### 2.2.2 控制区背景的选择原则

控制区土地利用方式一致，四周空旷平坦为宜，避免邻近有养殖场、肥料厂、烟囱、高大建筑物的地方。控制区不应该靠近大片树林，以及城郊区常年风向的下风方。这是因为，在同一地区的不同部位，由于受不同地形的影响，风速、温度、湿度等要素均可能会有显著的差异，都不能真实反映这个地区自由大气的实际变化情况。树林对风速（据试验，空旷地带的风在越过 20 m 高的树林后，风速可减小 20%）等要素有显著影响。养殖场、肥料厂氨排放浓度较高，使控制区氨背景值偏高。试验区外的控制区域，在观测前至少 1 周内未曾施用氮肥，避免氮肥施用后的氨挥发高峰影响控制区背景值。

### 2.2.3 监测分析的确定依据

采样从施肥后开始，采样时间为每日的 00:00-24:00，每 6 h 采样 1 次。氨吸收液为 2% 的草酸，以满足氨的充分捕获，采用靛酚蓝比色法测定氨浓度，当对检测精度有更高要求时，采用流动注射-水杨酸分光光度法测定氨浓度，该参数与国内期刊相关研究采用的参数一致（蔡贵信等，1985；奚振邦等，1987）。

### 2.2.4 与基于激光吸收光谱的氨排放检测技术的比较

基于激光吸收光谱的氨排放检测技术可以对空气中的氨浓度进行实时监测，但由于设备价格高，目前主要应用于工业点源、机动车移动源等有规律的人为氨排放源的检测。与微气象法相比，将激光吸收光谱法应用于开放式农业面源氨排放监测时，通常需要在测试区布置多套设备，并且需要专业人员操作和维护；同时，激光设备及电脑需要不间断供电。因此，该方法目前仍不适合于我国的农田氨排放监测。

## 2.3 氨挥发测定持续天数的选择

由于肥料种类（尿素、缓控释肥、有机肥等）、施肥方式（表施、深施等）等诸多因素对土壤氨挥发排放的影响，导致对氨挥发测定的持续天数无法进行统一限定。故标准正文中仅规定了单次氨挥发样品采集、测定方法和日通量计算等，不再对氨挥发采样的持续时间进行限定，用户可根据其具体测试目的选择持续观测的天数。

本文对几种较常见的土壤、作物、肥料类型进行氨挥发测定时需持续观测的天数给出建议性范围：稻田土壤表施尿素连续测试 10 天（邓美华等，2006；周伟等，2011）；小麦土壤表施尿素连续测试 12 天（邓美华等，2006）；蔬菜土壤表施翻耕控释氮肥连续测试至少 15 天（贺发云等，2005）；蔬菜土壤表施尿素连续测试 15 天（龚巍巍等，2011）。

## 2.4 两种尺度挥发氨测定方法的换算系数矫正

农田土壤表面氨挥发和大规模农田生态系统氨挥发测定方法具有内在的换算关系，在同一个大面积田块上可同时进行两种尺度下氨挥发的测定，然后确定两者之间的相关关系，为农田生态系统大尺度估算以及模型应用提供支持。

### （三）试验验证分析

#### 1. 密闭室间歇抽气-分光光度法试验验证

试验验证的分析案例 1：

1) 方法验证单位：南京信息工程大学生态与应用气象学院江苏省农业气象重点实验室

2) 试验时间和地点

测定时间：2014 年 7 月 18 日至 7 月 30 日及 8 月 24 日至 9 月 1 日

测定地点：中国科学院常熟农业生态实验站

测定土壤类型：江苏常熟的典型水稻土乌栅土、江西鹰潭的红壤、以及黑龙江哈尔滨的黑土

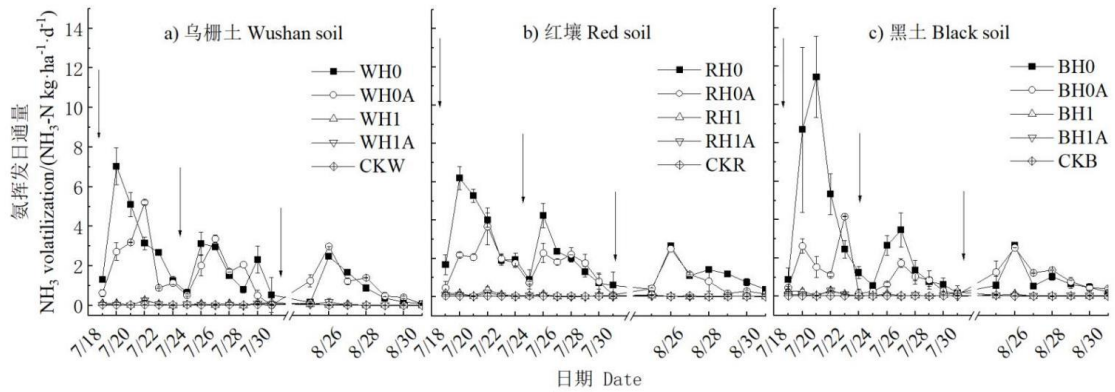
3) 方法参数

样品采集：每间隔一天的 7:00–9:00 和 15:00–17:00

氨吸收液测定：以 0.05 mol/L 的稀硫酸溶液作为氨吸收液，在实验室内利用靛酚蓝比色法直接测定溶液中的铵浓度

#### 4) 取得的主要结论:

稻田养萍在不同酸碱度稻田土壤及不同施肥方式下均表现出稳定的抑制氨挥发效果, 肥料集中深施 10 cm 能降低稻季氨挥发 90% 以上。



#### 试验验证的分析案例 2:

1) 方法验证单位: 江苏省农业科学院农业资源与环境研究所

2) 试验时间和地点

测定时间: 2021 年 11 月至 2022 年 5 月

测定地点: 江苏省南京市江宁区汤山街道阜庄社区

测定土壤类型: 长期水旱轮作土

3) 方法参数

样品采集: 每日 7:00—9:00 和 13:00—15:00

氨吸收液测定: 使用 0.01 mol/L 的稀硫酸作为  $\text{NH}_3$  的吸收剂, 用荷兰 SKALAR SAN++ SYSTEM 流动分析仪测定吸收液的铵态氮含量

#### 4) 取得的主要结论:

非降水条件下施肥处理和不施肥对照的氨挥发强度相当, 但降水条件下越冬肥和穗肥期施肥处理的氨挥发强度明显增加, 并显著高于其他处理, 特别是越冬

肥期。

表 1 降水施肥对 NH<sub>3</sub> 挥发强度 (mg·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup>) 的影响

Table 1 Effects of precipitation and fertilization on NH<sub>3</sub> volatilization intensity (mg·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup>)

| 处理<br>Treatment | 基肥期<br>Basal<br>fertilization<br>stage | 越冬肥期<br>Overwintering<br>fertilization stage | 穗肥期<br>Panicle<br>fertilization stage | 平均氨挥发强度<br>Average ammonia<br>volatilization intensity |
|-----------------|--|--|---------------------------------------|--|
| CF-C            | 8.30±0.70a                             | 17.29±1.20b                                  | 8.90±0.64c                            | 11.49±0.60b  |
| CF-R            | 9.55±0.21a                             | 35.02±1.31a                                  | 12.84±0.35a                           | 19.14±0.62a  |
| CK-C            | 8.21±0.73a                             | 16.48±1.51b                                  | 7.95±0.23c                            | 10.88±0.68b  |
| CK-R            | 7.94±0.70a                             | 15.46±0.71b                                  | 11.23±0.43b                           | 11.54±0.11b  |
|                 | <i>F</i> -value                        |  |                                       |  |
| 施肥 (F)          | ns                                     | 69.87***                                     | 8.50*                                 | 55.84***   |
| 降水 (R)          | ns                                     | 47.03***                                     | 67.26***                              | 57.09***   |
| F×R             | ns                                     | 59.26***                                     | ns                                    | 40.37***   |

注：不同小写字母表示处理间差异显著 ( $P < 0.05$ )；ns:  $P > 0.05$ ；\*:  $P < 0.05$ ；\*\*\*:  $P < 0.001$ 。下同。

Note: Different lowercase letters indicate significant differences among treatments at  $P < 0.05$ ; ns:  $P > 0.05$ ; \*:  $P < 0.05$ ; \*\*\*:  $P < 0.001$ . The same below.

## 2. 密闭室间歇抽气-酸碱滴定法试验验证

1) 方法验证单位：江苏省农业科学院泰州农业科学研究所

2) 试验时间和地点

测定时间：2020 年 11 月至 2021 年 6 月

测定地点：江苏省农业科学院泰州农业科学研究所本部基地

测定土壤类型：沙壤土

3) 方法参数

样品采集：抽气时段为 08:00—10:00、14:00—16:00；

气室内换气速率为 (10~15) 次/min

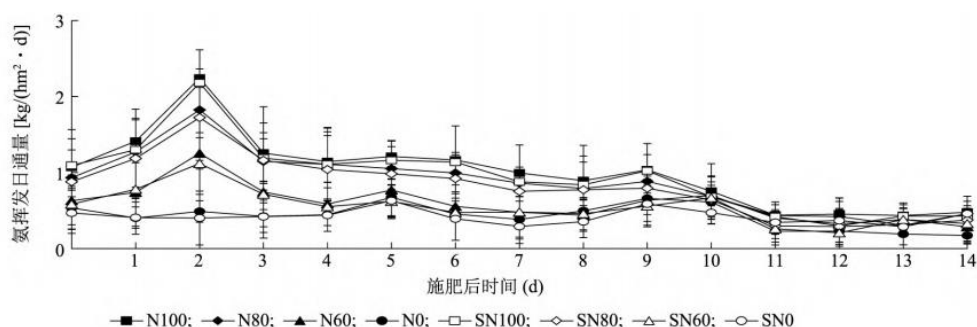
氨吸收液测定：使用 2% 硼酸作为吸收液，用稀硫酸滴定

4) 取得的主要结论：

与秸秆不还田常规施氮处理(240 kg /hm<sup>2</sup>)相比，秸秆还田并配合麦季化学氮



肥减量 20%处理可以在获得小麦高产的同时减少麦田土壤中氨的挥发量。



N0: 秸秆不还田不施氮肥; N60: 秸秆不还田减氮 40%; N80: 秸秆不还田减氮 20%; N100: 秸秆不还田常规施氮; SN0: 秸秆还田不施氮肥; SN60: 秸秆还田减氮 40%; SN80: 秸秆还田减氮 20%; SN100: 秸秆还田常规施氮。

图 2 施用基肥后麦田土壤中氨挥发日通量的变化

Fig.2 Changes of daily flux of ammonia volatilization in wheat field under different treatments after application of base fertilizer

### 3. 通气式采样-分光光度法试验验证

试验验证的分析案例 1:

1) 方法验证单位: 河南省农业科学院植物营养与资源环境研究所

2) 试验时间和地点

测定时间: 2018 年 10 月到 2019 年 6 月

测定地点: 国家土壤质量新乡观测实验站

测定土壤类型: 潮土

3) 方法参数

气态氨吸收液: 磷酸甘油混合液

海绵更换间隔: 根据干湿程度 3 ~ 7 d 更换一次

海绵收集时间: 施肥后第 1、3、5、9、13、18、25、35、43、56、72、93 d 的 9:00 收集海绵

氨吸收液测定: 所收集的海绵用  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KCl 溶液 (50 mL) 反复按压浸提, 浸出液使用连续流动分析仪 (Seal Analytical AA3, 德国) 测定铵态氮含量。

4) 取得的主要结论:

有机无机肥配施比单施化肥能显著提高小麦产量和氮肥吸收，降低土壤氨挥发。

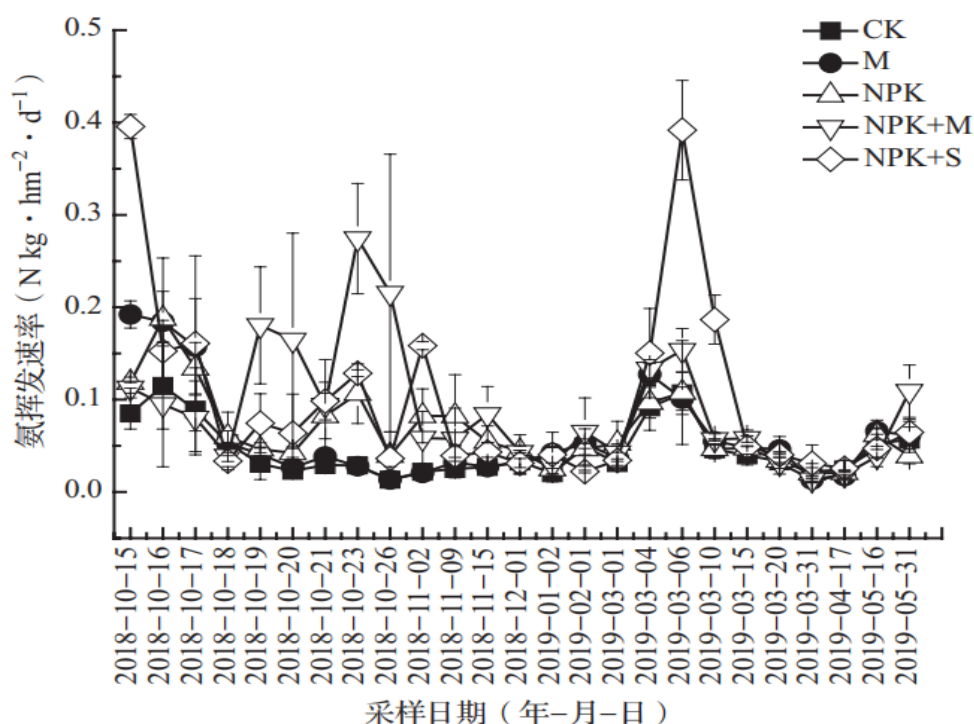


图 4 小麦季土壤氨挥发速率动态变化

试验验证的分析案例 2:

1) 方法验证单位: 中国农业科学院农田灌溉研究所

2) 试验时间和地点

测定时间: 2021 年 6—10 月

测定地点: 大型启闭式防雨棚下的测坑

测定土壤类型: 砂壤土

3) 方法参数

气态氨吸收液: 磷酸甘油混合液

海绵收集时间: 灌水后第 1、2、3、5、7 天 08:00 收集

氨吸收液测定: 收集的海绵带回实验室, 用 1.0 mol/L 的 KCl 溶液浸提:

海绵放入 500 mL，棕色塑料瓶中后加入 300 mL 的 KCl 溶液，充分震荡 1 h 取 25~40 mL 浸取液，利用流动分析仪（AA3，德国）测定浸提液的铵态氮量

4) 取得的主要结论:

交替滴灌灌水而不施加硝化抑制剂 DMPP 的组合处理 (ADI+NO) 在氨挥发减排方面效果最优

#### 4. 微气象学法试验验证

1) 方法验证单位: 南京信息工程大学应用气象学院

2) 试验时间和地点

测定时间: 2017 年

测定地点: 中国科学院常熟农业生态实验站

测定土壤类型: 湖积物发育而成的潜育型水稻土 (乌栅土)

3) 方法参数

控制区: 半径为 20 m 的圆形区域

迎风采样器位置: 在圆形区域中心处的杆子上距离田面水上方的 0.8 m、1.2 m、1.6 m、2.4 m 和 3.0 m 高度处分别放置迎风采样器

背景选择: 在上风口不施肥区距离地面 1.2 m 处放置迎风采样器以测定背景值

采样时间: 第一次采集迎风采样器时间为 8 月 23 日早晨 7 点, 之后每 24 h 更换一次, 采回的迎风采样器立即带回实验室, 用 60 mL 去离子水提取。

氨吸收液: 草酸-丙酮溶液

氨态氮测定方法: 靛酚蓝比色法

4) 取得的主要结论:

评价稻田穗肥氨排放应以微气象学法监测的冠层上方的排放量为准。

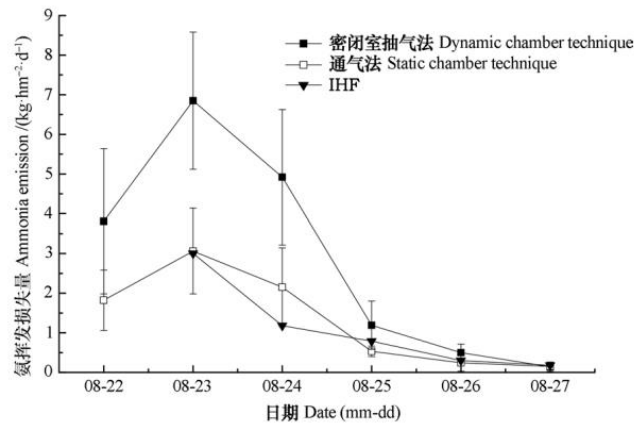


图6 穗肥施用后同步采用微气象学法、密闭室抽气法和通气法监测的氨排放动态变化

Fig. 6 Dynamics of ammonia emission relative to monitoring techniques

#### (四) 国内外相关标准分析

目前，国内外尚未颁布有关氨挥发测定方法的标准。经查询，目前已有的相关标准如下：

GB/T 18204.2-2014《公共场所卫生检验方法 第2部分：化学污染物》规定了溶液中氨的测定方法；

HJ 533-2009《环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法》和 HJ 534-2009《环境空气 氨的测定 次氯酸钠-水杨酸分光光度法》两标准规定了空气中氨的测定方法，空气中的氨排放源有农田土壤氨挥发、大气氨沉降、工业废气氨排放等，这两种方法只能测定已存在于空气中的氨的浓度，不能区分测定的氨是否来自土壤或者其他发生源。因此，不能用于测定土壤氨挥发量；

DB41/T 2199-2021《固定污染源废气 氨排放连续监测技术规范》规定了固定污染源废气排放连续监测系统氨排放和有关废气参数连续监测系统的组成和功能、性能、安装、调试检测等的有关要求。氨排放连续监测系统（NH<sub>3</sub>-CEMS）由氨监测单元和废气参数监测单元、数据采集与处理单元组成，安装和施工要求较高应符合 HJ 75 固定污染源烟气（SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、颗粒物）排放连续监测技术规范，标准规定了安装位置是将采样探杆宜尽量深入至烟道内，采集烟囱内的烟气。这种方法适用于工业烟气中氨浓度和量的监测，将此探杆用于

农田土壤氨挥发监测难以区分土壤挥发源和大气沉降的氨源，此外，该方法所用的监测系统一旦安装后固定不动，而农田土壤氨排放监测装置需满足可移动性。因此，该方法不适用于土壤氨挥发测定。

综上所述，目前尚无针对土壤氨挥发的测定的标准出台，我们的标准文件与以上标准在适用范围和主要内容上有显著差异。

农田氨挥发是氮肥施入农田后的一个重要损失途径，国外氨挥发研究始于19世纪50年代，研究方法由间接法、气室法向微气象学法逐步过渡，现今以微气象学法为主。目前，氨挥发的测定方法可分为间接和直接两类。前者主要指土壤平衡法，由施肥量、植物吸收量、土壤残留量和淋失量来间接估算氨的挥发量(蔡贵信, 1992)，由于测定项目多，并且难以准确测定反硝化造成的氮素损失，因此该法误差较大。直接法包括密闭法(廖先岑, 1983; Kissel et al., 1977; 上官宇先等, 2012; 孙海军等, 2015a)、微气象学法(Demmead, 1983)和欧洲一些国家较为流行的风洞法(Van Der weerden, 1996; Loubet, 1999)。微气象学法和风洞法直接从试区上方的空气采样测定，准确性高，但要求有较大的试区面积。微气象学方法的试验区面积不能小于1 km<sup>2</sup>，且周围地块不能施用氮肥，风洞法要求的试验区面积虽可在1 km<sup>2</sup>以下，但亦不能很小。因此，这两种方法多适用于大型生态区域的气体动态研究(Demmead, 1983; Loubet et al., 1999)。对于多因素对比的田间小区试验，由于从不同小区挥发的氨在试验区上部混合，微气象学方法难以区分其来源。此外，微气象学方法和风洞法还要求高精密度和灵敏度的仪器测定风速、温度及大气中的氨浓度变化，试验费用大，因此在田间小区试验中难以大规模的应用。密闭(气)室法的氨捕获装置结构简单，能直接捕获从土壤表面挥发的氨，常用于小区试验，其缺点是密闭状态下的氨挥发过程不同于自然状态(Sommer et al., 1995)。

密闭气室法的原理是将试供的土壤、肥料和作物等放在密闭容器中，用酸性或碱性物质吸收密闭室内的氨，然后进行定量测定。密闭期间分通气和不通气两种。不通气者，多在密闭容器内，用浸过酸的玻璃棉、滤纸、泡沫塑料或直接用酸吸收由土壤中挥发出的氨；通气者，则是用不含氨的空气流将密闭室空气中的氨带到系统外用酸吸收，该方法在同期田间条件下测出氨挥发较高，并在一定范

围内随通气频率的增加而增大。

受限于野外试验条件，在密闭（气室）法基础上，发展了一种适用于小区试验和多因素对比研究的通气法（王朝辉等，2002b），其氨捕获装置仅由一个聚氯乙烯硬质塑料管和两片浸过磷酸甘油溶液的海绵构成，结构简单，可应用于不具备电力条件的野外试验。浸润每块海绵所需要的磷酸甘油溶液不超过 15 mL，仅相当于海绵通气体积的 3.8%，试验过程中可以保证装置内的土壤表面经海绵与外界环境的空气流通，上层海绵吸收空气中的氨，并防止其进入装置内而被下层海绵吸收，下层海绵用来吸收土壤挥发的氨，吸收在下层海绵的氨可用 1 mol/L 的 KCl 溶液浸提。该方法克服了传统密闭法捕获装置内外不透气的缺点，与微气象法、风洞法相比不需要高精密度的检测仪器，操作简便易行，回收率高，且变异性小。因此，这一方法对于原位测定土壤氨挥发应有较大的应用潜力。但该方法未完全遮盖住采样装置，用于吸收氨挥发的海绵容易受到降雨的污染，从而影响准确性，因此在多雨的季节和地区，该法的应用受到限制。

对于国外应用较多的微气象学法，由于该方法受周围空气环境氨背景值干扰较大，因此仅适合于大面积、均一性较好或机械化程度较高的农田或草地的氨挥发测定。所以该方法无法用于多处理小区试验研究，也不适合我国现行的以分散性种植为主的农田耕作方式的氨挥发研究。我国氨挥发研究虽始于 20 世纪 80 年代，但目前国内还没有一种农田氨挥发测量的标准推荐方法，已有的研究中氨挥发测定方法以及吸收液选择较为随意，不同方法之间仍缺少系统比较。

## （五）与现行法律、法规、标准的协调性

《中华人民共和国大气污染防治法》和《大气污染物综合排放标准》对制造业、能源和交通运输业中氨的排放进行了限定。但对农田生态系统中的氨排放还没有相应的法律、法规或标准出台。该标准的制定将规范我国农田生态系统氨挥发的测定方法，有助于农田生态系统氨挥发的区域估算以及预测模型的应用，将促进国家相应法律、法规的完善。

目前，GB/T 18204.2-2014《公共场所卫生检验方法 第 2 部分：化学污染物》

规定了溶液中氨的测定方法；HJ 533-2009《环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法》和 HJ 534-2009《环境空气 氨的测定 次氯酸钠-水杨酸分光光度法》两标准规定了空气中氨的测定方法，这两种方法主要针对已存在于空气中的氨的浓度测定。而本标准主要是对“农田生态系统”这个氨排放源的排放量进行测定，已颁布的标准无法实现该目的。

## **（六）对标准性质的建议**

建议本标准作为推荐性标准发布。

## **（七）涉及专利的有关说明**

本标准文件所规定的内容为已公开发表，不涉及专利。

## **（八）对标准贯彻的建议**

《土壤氨挥发测定方法》标准适用于我国现行的分散性种植方式为主的农田耕作方式的氨挥发测定，能够适用我国农业环境监测的要求。本标准完成后，将在增强学科交流和数据共享、促进土壤学科发展方面具有重要的意义。本标准发布后，建议标委会联合中国科学院南京土壤研究所、标准化研究机构、检测公司和企业统一组织标准宣传，并提供技术咨询。建议发布后 3 个月实施。

## **（九）其它应予说明的事项**

无其它说明事项。

## **参考文献**

- [1] Cao, Y., Tian, Y., Yin, B. and Zhu, Z., 2013. Assessment of ammonia volatilization from paddy fields under crop management practices aimed to increase grain yield and N efficiency[J]. *Field Crops Research*, 147: 23-31.
- [2] De Ruijter, F.J., Huijsmans, J.F.M. and Rutgers, B., 2010. Ammonia volatilization from crop residues and frozen green manure crops[J]. *Atmospheric Environment*, 44(28): 3362-3368.

- [3] Denmead, D.T., 1983. Micrometeorological method for measuring gaseous losses of nitrogen in the field. In: Freney, J.R., Simpson, J.R.. Gaseous loss of nitrogen from plant-soil systems[M]// Gaseous loss of nitrogen from plant-soil systems. Nijhoff, 133-157.
- [4] Hayashi, K., Nishimura, S. and Yagi, K., 2008. Ammonia volatilization from a paddy field following applications of urea: rice plants are both an absorber and an emitter for atmospheric ammonia[J]. *Science of the Total Environment*, 390(2): 485-494.
- [5] Ju, X.T., Xing, G.X., Chen, X.P., Zhang, S.L., Zhang, L.J., Liu, X.J., Cui, Z.L., Yin, B., Christie, P., Zhu, Z.L. and Zhang, F.S., 2009. Reducing environmental risk by improving N management in intensive Chinese agricultural systems[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(9): 3041-3046.
- [6] Kissel, D.E, Brewer, H.L. and Arkin, G.F., 1977. Design and Test of a Field Sampler for Ammonia Volatilization[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 41(6): 1133-1138.
- [7] Leuning, R., Freney, J.R., Denmead, O.T. and Simpson, J.R., 1985. A sampler for measuring atmospheric ammonia flux[J]. *Atmospheric Environment*. 19(7): 1117-1124.
- [8] Loubet, B, Cellier, P, Flura, D. and Genermont, S., 1999. An Evaluation of the Wind-tunnel Technique for Estimating Ammonia Volatilization from Land: Part 1. Analysis and Improvement of Accuracy[J]. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 72(1): 71-81.
- [9] Ma, B.L., Wu, T.Y., Tremblay, N., Deen, W., McLaughlin, N.B., Morrison, M.J. and Stewart, G., 2010. On-Farm Assessment of the Amount and Timing of Nitrogen Fertilizer on Ammonia Volatilization[J]. *Agronomy Journal*. 102, 134-144.
- [10] Min, J., Zhao, X., Shi, W.M., Xing, G.X. and Zhu, Z.L., 2011. Nitrogen balance and loss in a greenhouse vegetable system in Southeastern China[J]. *Pedosphere*, 21(4), 464-472.
- [11] Shang, Q., Gao, C., Yang, X., Wu, P., Ling, N., Shen, Q. and Guo, S., 2014. Ammonia volatilization in Chinese double rice-cropping systems: a 3-year field measurement in long-term fertilizer experiments[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 50(5): 715-725.
- [12] Sommer S.G., Mikkelsen H. and Mellqvist J., 1995. Evaluation of meteorological techniques for measurements of ammonia loss from pig slurry[J]. *Agricultural and Forest Meteorology*, 74(3-4): 169-179.
- [13] Sun, H., Zhang, H., Powlson, D., Min, J. and Shi, W., 2015. Rice production, nitrous oxide emission and ammonia volatilization as impacted by the nitrification inhibitor 2-chloro-6-(trichloromethyl)-pyridine[J]. *Field Crops Research*, 173: 1-7.
- [14] Van Der Weerden, T.J., Moal, J.F., Martinez, J., Pain, B.F. and Guiziou, F., 1996.



- Evaluation of the Wind-Tunnel Method for Measurement of Ammonia Volatilization from Land[J]. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 64(1): 11-13.
- [15] Xing, G.X. and Zhu, Z.L., 2000. An assessment of N loss from agricultural fields to the environment in China[J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 57(1): 67-73.
- [16] Yang, Y., Zhou, C.J., Li, N., Han, K., Meng, Y., Tian, X.X. and Wang, L.Q., 2015. Effects of conservation tillage practices on ammonia emissions from Loess Plateau rain-fed winter wheat fields[J]. *Atmospheric Environment*, 104: 59-68.
- [17] Zhao, X., Zhou, Y., Wang, S., Xing, G., Shi, W., Xu, R. and Zhu, Z., 2012. Nitrogen balance in a highly fertilized rice-wheat double-cropping system in southern China[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 76(3): 1068-1078.
- [18] 蔡贵信, 1992. 氨挥发. 见: 朱兆良, 文启孝主编. 中国土壤氮素[M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 171-194.
- [19] 蔡贵信, 朱兆良, 1995. 稻田中化肥氮的气态损失[J]. *土壤学报*, 32(增刊): 128-135.
- [20] 邓美华, 尹斌, 张绍林, 朱兆良, 石孝均, 2006. 不同施氮量和施氮方式对稻田氨挥发损失的影响[J]. *土壤*, 38(3): 263-269.
- [21] 龚巍巍, 张宜升, 何凌燕, 栾胜基, 2011. 菜地氨挥发损失及影响因素原位研究[J]. *环境科学*, 32(2): 345-350.
- [22] 贺发云, 尹斌, 金雪霞, 曹兵, 蔡贵信, 2005. 南京两种菜地土壤氨挥发的研究[J]. *土壤学报*, 42(2): 253-259.
- [23] 雷杨莉, 王林权, 薛亮, 李志军, 尚浩博, 2009. 交替灌溉施肥对夏玉米土壤氨挥发的影响[J]. *农业工程学报*, 4: 41-46.
- [24] 廖先苓, 1983. 氮肥气态损失的研究方法[J]. *土壤学进展*, 5: 51-57.
- [25] 李庆奎, 朱兆良, 于天仁, 1998. 中国农业持续发展中的肥料问题[M]. 南昌: 江西出版社, 38-51.
- [26] 罗健航, 赵营, 任发春, 陈晓群, 刘宏斌, 张学军, 2015. 有机无机肥配施对宁夏引黄灌区露地菜田土壤氨挥发的影响[J]. *干旱地区农业研究*, 33(4): 75-81.
- [27] 上官宇先, 师日鹏, 李娜, 韩坤, 李会科, 王林权, 2012. 垄作覆膜条件下田间氨挥发及影响因素[J]. *环境科学*, 33(6): 1987-1993.
- [28] 孙海军, 闵炬, 施卫明, 冯彦房, 李卫正, 初磊, 2015a. 硝化抑制剂施用对水稻产量与氨挥发的影响[J]. *土壤*, 47(6): 1027-1033.
- [29] 孙海军, 闵炬, 施卫明, 李卫正, 2015b. 稻麦轮作体系养殖肥水灌溉对产量, 氨挥发和氧化亚氮排放的影响[J]. *土壤*, 47(3): 503-508.
- [30] 田光明, 蔡祖聪, 曹金留, 李小平, 2001. 镇江丘陵区稻田化肥氮的氨挥发及其影响因素[J]. *土壤学报*, 38(3): 324-332.

- [31] 田玉华, 贺发云, 尹斌, 朱兆良, 2007. 太湖地区氮磷肥施用对稻田氨挥发的影响[J]. 土壤学报, 44(5): 893-900.
- [32] 王朝辉, 刘学军, 巨晓棠, 张福锁, 2002a. 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.
- [33] 王朝辉, 刘学军, 巨晓棠, 张福锁, 2002b. 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, 8(2): 205-209.
- [34] 习斌, 张继宗, 左强, 邹国元, 翟丽梅, 刘宏斌, 2010. 保护地菜田土壤氨挥发损失及影响因素研究[J]. 植物营养与肥料学报, 16(2): 327-333.
- [35] 奚振邦, 施秀珠, 黄伟祥, 姚政, Humphereys, E., Freney, J.R., Simpson, J.R., 1987. 应用微气象学方法测定尿素的氨挥发损失[J]. 上海农业学报, 3(4): 47-56.
- [36] 谢迎新, 张淑利, 赵旭, 熊正琴, 邢光熹, 2008. 长江三角洲地区雨水中  $\text{NH}_4^+\text{-N}/\text{NO}_3^-\text{-N}$  和  $\delta^{15}\text{NH}_4^+$  值的变化[J]. 应用生态学报, 19(9): 2035-2041.
- [37] 朱兆良, Simpson, J.R., 张绍林, 蔡贵信, 陈德立, Freney, J.R., Jackson, A.V., 1989. 石灰性稻田土壤上化肥氮损失的研究[J]. 土壤学报, 26(4): 337-343.
- [38] 朱兆良, 蔡贵信, 徐银华, 张绍林, 1985. 种稻下抓肥的氨挥发及其在抓穷损失中的盆要性的研究[J]. 土壤学报, 22(4): 320-328.
- [39] 张静, 王德建, 2007. 太湖地区鸟栅土稻田氨挥发损失的研究[J]. 中国生态农业学报, 15(6): 84-87.
- [40] 周伟, 田玉华, 曹彦圣, 尹斌, 2011. 两种氨挥发测定方法的比较研究[J]. 土壤学报, 48(5): 1090-1095.