

pH 变化对中性土壤硝化过程 N_2O 释放的影响

王小治, 孙 伟, 王子波, 封 克

(扬州大学环境科学与工程学院, 江苏 扬州 225009)

摘 要:通过人为调节获得 pH5.82、pH6.95 和 pH7.55 的 3 种 pH 土壤,采用室内培养方法,研究了 pH 变化对土壤硝化过程 N_2O 产生以及双氰胺(DCD)对硝化过程抑制作用的影响。结果表明,在好气培养 2 d 内,土壤硝化速率与 pH 呈正相关关系;在 12 d 的培养期间,土壤 N_2O 释放总量随 pH 增大而增大,最大 N_2O 释放量占施氮量的 0.363%;pH 变化影响土壤硝化作用的强弱以及硝化过程中 N_2O/N_2 的比例;pH 变化对 DCD 的抑制作用影响显著,DCD 对 N_2O 释放总量的抑制率为 34.4%~72.2%,当 pH5.82 时抑制作用最强。

关键词: N_2O ; pH; 硝化作用; DCD

中图分类号:X131.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2009)08-1748-05

Effect of pH on N_2O Emission from Nitrification in Neutral Soil

WANG Xiao-zhi, SUN Wei, WANG Zi-bo, FENG Ke

(College of Environmental Science and Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225009, China)

Abstract: Three soil samples with pH5.82, pH 6.95 and pH7.55 were obtained through incubation after adding NaOH or H_2SO_4 to a neutral soil. The impacts of changed soil pH on N_2O emission from nitrification process, and inhibition effects of dicyandiamide (DCD) on nitrification during the aerated incubation were studied. The results showed that during the first 2 d incubation, soil nitrification abilities had a positive relationship with soil pH. Soil with higher pH had more N_2O emission during 12 d incubation. The ratio of the maximum amount of nitrogen loss by N_2O emission to amount of nitrogen applied was 0.363% which occurred in soil with pH7.55. The change of soil pH affected not only the nitrification activities, but the ratio of N_2O to N_2 during the nitrification process as well. In addition, soil pH change significantly affected the inhibition of DCD to nitrification processes. The inhibition rates of DCD to the amount of N_2O emission from soil samples with different pH were within the range of 34.4%~72.2%, and the maximum inhibition rate appeared in soil with pH5.82.

Keywords: N_2O ; pH; nitrification; DCD

N_2O 是一种温室气体,其增温效应是 CO_2 的 200 倍, CH_4 的 4 倍,对全球温度的升高产生较大影响^[1]; N_2O 还会破坏臭氧层^[2],对农作物生长和人类的健康构成威胁。据报道,农田土壤和热带土壤是全球最主要的 N_2O 释放源,其贡献率达 70%~90%^[3]。已有研究表明,人类的农业活动是产生 N_2O 的主要来源^[4],而且大部分 N_2O 是在土壤中产生和释放出来的^[5]。

硝化作用和反硝化作用是土壤中氮素转化的两个重要过程,而土壤 pH 是影响硝化作用和反硝化作用的重要因素之一。目前,土壤 pH 变化对硝化过程中产生 N_2O 的机理,如对自养硝化、异养硝化和纯化

学过程产生 N_2O 的影响还缺少研究。由于土壤 pH 对 N_2O 净排放的影响复杂,不同研究者在不同土壤上的研究结果不尽一致,主要原因在于采用具有不同 pH 的土壤进行比较试验时其原先微生物区系间存在较大差异。本试验以人为调节土壤 pH 的方法研究土壤 pH 变化对土壤硝化过程产生 N_2O 的影响,同时研究常用硝化抑制剂双氰胺(DCD)在不同 pH 条件下对土壤硝化过程及 N_2O 释放的影响。鉴于在红壤上的研究结果已另文发表,本文主要对中性土壤的研究结果进行分析讨论。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

土样取自中国科学院南京土壤研究所江都 FACE 实验站(32°35'N, 119°42'E),其基本物理性质

收稿日期:2008-12-24

基金项目:国家自然科学基金项目(40501035);江苏省“青蓝工程”资助
作者简介:王小治(1975—),男,江苏新沂人,博士,副教授,主要从事土壤元素循环与环境效应研究。E-mail: xzwang@yzu.edu.cn

为:砂粒(2~0.02 mm)57.8%,粉粒(0.02~0.002 mm)28.5%,粘粒(<0.002 mm)13.7%,容重 $1.16 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,土壤类型为下位砂姜土。土壤其他基本性质详见表1。

表1 土壤基本性状

Table 1 The properties of soil

全 N/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	速效 N/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	速效 P/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	速效 K/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	有机质/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	pH (H_2O)	饱和含 水量/%
1.45	112.50	28.78	105.00	18.39	7.23	77.66

1.2 不同 pH 系列土壤的制备

土样风干后,研磨,过 20 目筛。在试验土样中加入不同量的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} 1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液,并用去离子水将所有土壤样品水分含量均调至饱和持水量的 50%。28 °C 恒温培养,其间间隙搅动并测定 pH 值,10 d 后 pH 基本稳定,12 d 后 pH 稳定,经风干获得不同 pH 系列(pH5.82、pH6.95、pH7.55)的土壤样品。

1.3 试验设计和培养

取上述 pH 系列土壤样品设置 3 个处理,分别为:空白,不加外源 N(CK);按 $100 \text{ mg NH}_4^+-\text{N} \cdot \text{kg}^{-1}$ 加入硫酸铵溶液处理(用 N 表示);按 $100 \text{ mg NH}_4^+-\text{N} \cdot \text{kg}^{-1}$ 加入硫酸铵溶液,再按 $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 加入双氰胺(DCD)抑制剂处理(用 D 表示)。每处理均设 21 个重复。瓶中土壤水分控制在饱和含水量的 65%,28 °C 恒温培养,不定期称重以检查水分损失,如需要即补充水分。培养过程中共取样 7 次(分别培养 6 h、12 h、1 d、2 d、4 d、8 d 和 12 d),测定时每处理取 3 个重复。

培养过程参照 Birgit H 等^[6]的方法,具体如下:三角瓶保鲜膜封口,用直径为 1 mm 的针头在膜上打 6 个小孔,保证瓶内外气体自由流通,将三角瓶 28 °C 恒温培养,取样时去膜,塞上硅胶塞,用 704 胶封口,抽取 20 mL 气体,注入 18.5 mL 真空瓶内,再往三角瓶加入 20 mL 已知 N_2O 浓度的空气,将三角瓶在 28 °C 恒温培养 30 min,再一次取出抽气,注入真空瓶(通过两次瓶中 N_2O 浓度差计算其排放速率),供测定 N_2O 。土壤用于测定 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 NO_2^- 等。

1.4 测定方法

N_2O 的测定系统采用由中国科学院大气物理研究所^[7]改装的 Agilent 4890D 气相色谱。柱温 55 °C,转化器温度 375 °C, N_2O 用电子捕获检测器检测,检测温度为 330 °C,载气为 N_2 。 N_2O 标准气体由国家标准物质研究中心提供。铵态氮、硝态氮、亚硝态氮分别用靛酚兰比色法、紫外分光光度法及重氮化耦合比色法^[8]进

行测定。

2 结果分析

2.1 pH 变化对土壤 NH_4^+-N 浓度的影响

如图 1 所示,在 288 h(即 12 d)的培养期间,CK 处理 NH_4^+-N 含量变化较小,N 处理和 D 处理 NH_4^+-N 含量明显降低。pH5.82 土壤,N 处理在前 4 d 里 NH_4^+-N 含量变化不大,一直稳定在 $80 \sim 85 \text{ mg N} \cdot \text{kg}^{-1}$,但培养到 8 d 后, NH_4^+-N 含量快速下降,至 12 d 时,N 处理中 NH_4^+-N 含量仅为施氮量的 21%(图 1a)。pH6.95 土壤,N 处理和 D 处理在培养初期 NH_4^+-N 浓度即呈较快下降趋势,到 8 d 时已降至与对照非常接近的水平(图 1b)。pH7.55 土壤,在前 2 d 里,N 处理和 D 处理土壤中 NH_4^+-N 含量快速下降,硝化速率大于其他两个 pH 处理,此后的培养时间里,硝化速率有所降低,至 4 d 时,N 处理土壤 NH_4^+-N 浓度接近对照,而 D 处理在 4 d 后土壤 NH_4^+-N 浓度稳定在 $20 \text{ mg N} \cdot \text{kg}^{-1}$ 左右(图 1c)。

从图 1 还可看出,到 12 d 培养结束时,N 处理在

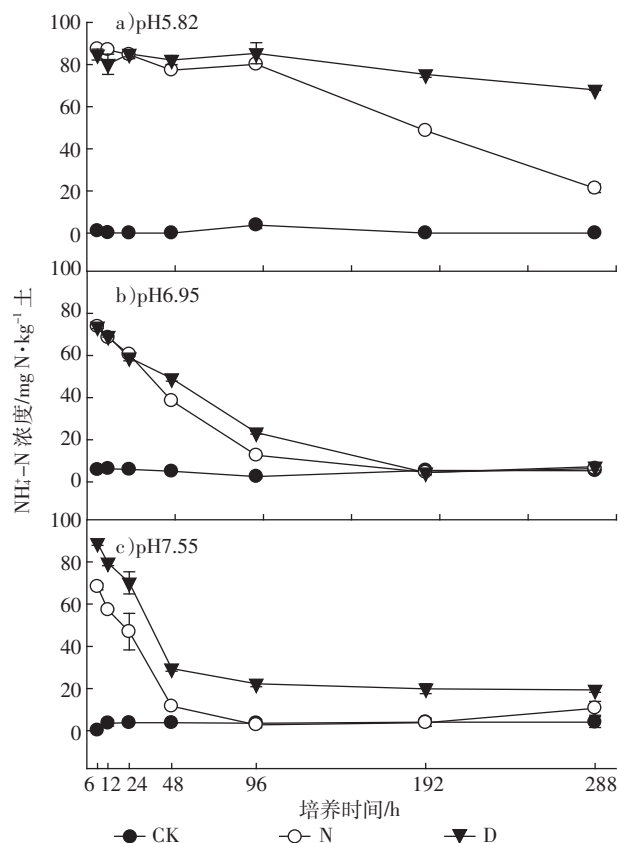


图1 不同 pH 土壤在培养过程中 NH_4^+-N 浓度的变化
Figure 1 NH_4^+-N concentration in soil with different pH during the incubation

pH5.82、pH6.95 和 pH7.55 土壤中 NH_4^+-N 浓度比开始培养时分别降低了 78.8、99.0 和 93.4 $mg\ N \cdot kg^{-1}$, 而 D 处理分别降低了 32.1、98.1 和 84.8 $mg\ N \cdot kg^{-1}$, 即硝化抑制剂 DCD 在一定程度上降低了土壤硝化速率, 在 pH5.82 时尤其明显。

2.2 pH 变化对土壤 $NO_3^- - N$ 浓度的影响

如图 2 所示, 在 12 d 的培养期间里, 各 pH 条件下 CK 处理土壤 $NO_3^- - N$ 含量相对稳定, 结合土壤 NH_4^+-N 变化可知, 在培养过程中未发生明显的反硝化过程。N 和 D 处理土壤 $NO_3^- - N$ 含量在培养过程中不断提高, 到 12 d 时, N 处理土壤 $NO_3^- - N$ 含量在 pH5.82、pH6.95 和 pH7.55 的 3 种土壤中分别比培养前增加了 61.7、75.4 和 72.0 $mg\ N \cdot kg^{-1}$, 而 D 处理分别增加了 20.4、73.4 和 59.9 $mg\ N \cdot kg^{-1}$ 。这也表明 DCD 抑制了土壤 $NO_3^- - N$ 的形成, 且在 pH5.82 时尤其明显。

2.3 pH 变化对土壤中 $NO_2^- - N$ 变化的影响

pH 变化对土壤 $NO_2^- - N$ 含量的影响如图 3 所示。pH5.82 土壤各处理在培养过程中均未检出 $NO_2^- - N$, pH6.95 和 pH7.55 土壤的 N 和 D 处理在培养第 1 d

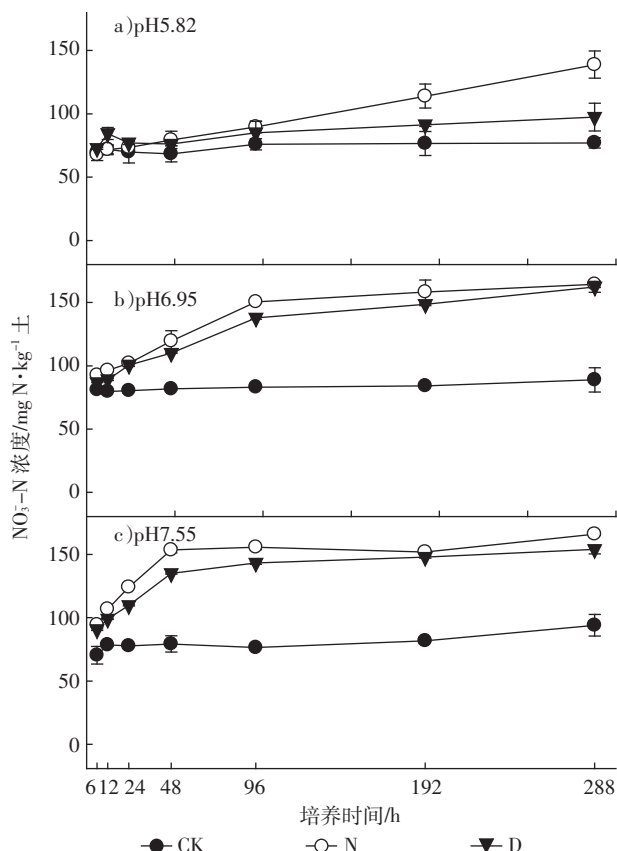


图 2 pH 变化对土壤中 $NO_3^- - N$ 变化的影响

Figure 2 $NO_3^- - N$ concentration in soil with different pH during the incubation

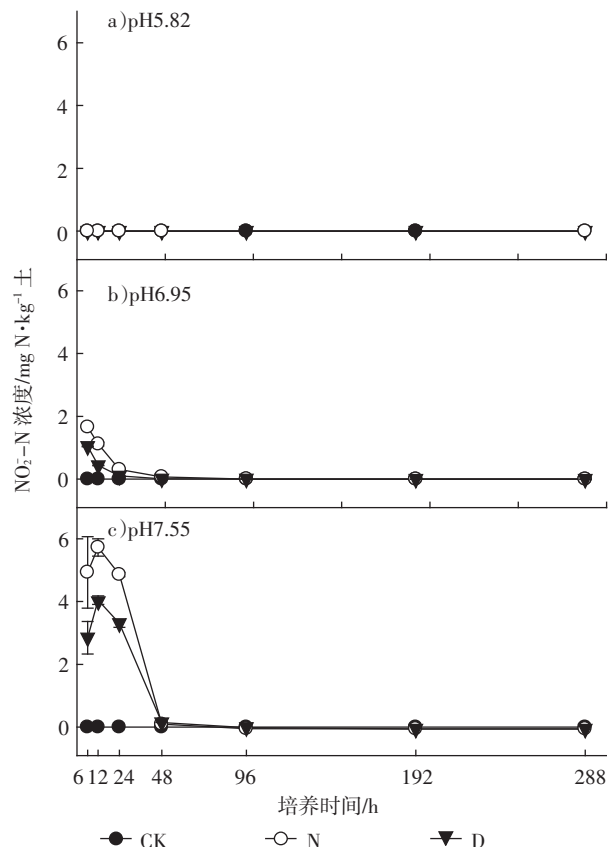


图 3 pH 变化对土壤中 $NO_2^- - N$ 变化的影响

Figure 3 $NO_2^- - N$ concentration in soil with different pH during the incubation

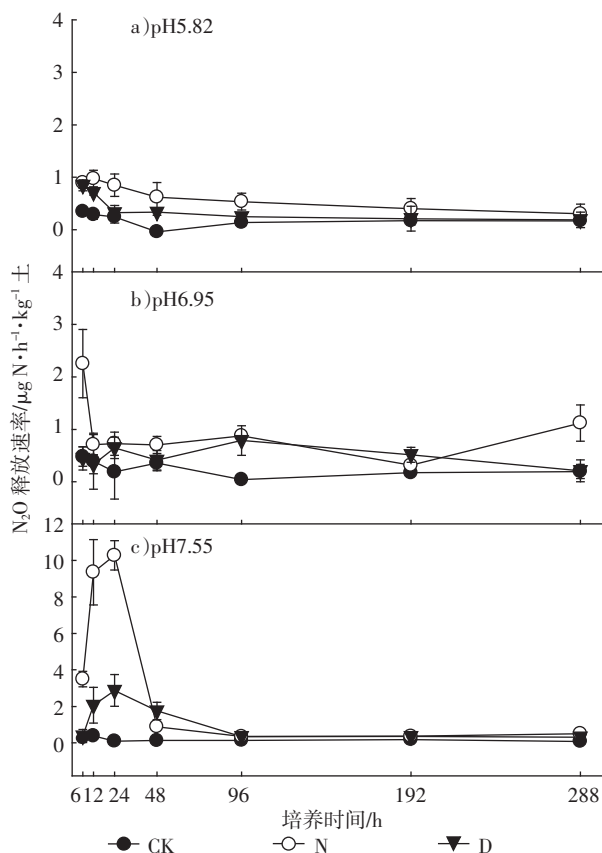
的前 3 次取样中土壤 $NO_2^- - N$ 存在较大差异, 而在培养 2 d 后均接近为 0 $mg\ N \cdot kg^{-1}$ 。pH5.82、pH6.95 和 pH7.55 土壤 N 处理的 $NO_2^- - N$ 最大浓度分别为 0、1.7 和 5.7 $mg\ N \cdot kg^{-1}$, 表明 pH 越大越有利于硝化作用使 NH_4^+-N 向 $NO_2^- - N$ 转化。pH6.95 和 pH7.55 土壤 D 处理的 $NO_2^- - N$ 含量显著低于 N 处理, 说明 DCD 抑制了土壤中 NH_4^+-N 向 $NO_2^- - N$ 的转化。

2.4 pH 变化对土壤硝化作用 N_2O 释放速率的影响

3 种 pH 土壤 N_2O 释放速率随着时间的变化如图 4 所示。CK 处理在各 pH 土壤中 N_2O 释放速率一直较低; N 处理在 pH5.82 和 pH6.95 土壤中 N_2O 释放速率随培养时间的延长而下降, 到 8 d 时接近对照水平, 在 pH7.55 土壤中 N_2O 释放速率变化规律与另外两个 pH 土壤不同, 培养开始后 N_2O 释放速率呈增加趋势, 在 24 h 时达最高, 之后开始快速下降, 至 4 d 时已接近对照水平。D 处理在 3 种 pH 土壤中 N_2O 释放速率均明显小于 N 处理, 且在 pH7.55 时最为显著。

2.5 pH 变化对土壤硝化作用 N_2O 释放量的影响

以某一时间段的开始和结束时土壤 N_2O 释放速

图 4 pH 变化对土壤硝化作用释放 N_2O 的影响Figure 4 N_2O emission from soil with different pH during the incubation

率的平均值估算该段时间内土壤 N_2O 的释放情况,可计算出 3 种 pH 土壤在 12 d 的好气培养过程中 N_2O 释放总量及其占施氮量的比例,结果列于表 2。在 3 种 pH 土壤中 CK 处理的 N_2O 释放总量较为接近,为 $38.3 \sim 52.0 \mu\text{g N} \cdot \text{kg}^{-1} \text{土}$; N 和 D 处理的 N_2O 释放量均表现出随 pH 升高而增大的趋势, N 处理在 pH7.55

表 2 好气培养过程不同处理土壤 N_2O 释放总量Table 2 The amount of N_2O emission from Soil with different pH during the aerated incubation

不同 pH 土壤	处理	N_2O 排放总量/ $\mu\text{g N} \cdot \text{kg}^{-1} \text{土}$	占施氮量比例/%	抑制率/%
pH5.82	CK	38.3		
	N	144.1	0.106	
	D	67.7	0.029	72.2
pH6.95	CK	52.0		
	N	205.6	0.154	
	D	152.7	0.101	34.4
pH7.55	CK	43.6		
	N	406.5	0.363	
	D	209.8	0.166	54.2

土壤中 N_2O 总释放量为 $406.5 \mu\text{g N} \cdot \text{kg}^{-1} \text{土}$, 占施氮量的 0.363%, 显著高于 pH5.82 和 pH6.95 土壤; 加入抑制剂 DCD 减少了土壤 N_2O 的释放, 在 pH5.82、pH6.95 和 pH7.55 土壤中的抑制率分别为 72.2%、34.4% 和 54.2%。

3 讨论

pH 是影响土壤硝化作用的一个重要指标, 主要是通过影响硝化细菌的活性影响硝化作用, 硝化过程中自养硝化细菌在中性或微碱性条件下生长代谢最旺盛^[9]。较低的 pH 可抑制硝化作用的发生^[2,10]。一般认为, 硝化作用最适 pH 为 6.6~8.0 或更高一些。Byrnes^[11]的研究表明, 当土壤 pH 从 4.7 增高到 6.5 时, 硝化速率增加 3~5 倍。李良谟等^[1]研究结果也表明, 土壤硝化率与土壤 pH 呈极显著正相关($r=0.941$), pH 为 5.6 的土壤硝化率很低, 在 pH5.6~8.0 范围内硝化率随土壤 pH 的升高而增大。杨云等^[12]通过室外盆栽试验研究施尿素条件下影响冬季菜地 N_2O 排放的主要土壤因素, 结果表明, 不同土壤 N_2O 排放具有显著差异, 但 N_2O 排放量与土壤 pH 值呈弱线性相关。

为避免因土壤原有微生物区系的差异影响不同土壤 pH 对 N_2O 排放影响的评价, 本研究采用人为调节 pH 的方法研究 pH 变化对土壤硝化过程的影响。从土壤无机氮含量的变化可以看出(图 1 和图 2), 对一中性土壤进行调节后获得的 3 种 pH 土壤在 28 °C 培养过程中, 在培养前 2 d 土壤的硝化速率与 pH 呈明显的正相关关系; 而在培养后期低 pH 土壤仍发生较强的硝化过程, 在 12 d 的培养结束时, pH5.82 的土壤 NH_4^+-N 含量下降最少, pH6.95 土壤 NH_4^+-N 含量下降最大, NO_3^--N 的增加量也对应的表现出同样的趋势, 表明 pH6.95 土壤的硝化作用最强, pH7.55 土壤次之, pH5.82 最小。从 N_2O 释放速率和释放量来看(图 4, 表 2), 土壤 N_2O 最大释放速率和 N_2O 释放总量均随着 pH 升高而升高。在 3 种 pH 土壤中, pH5.82 土壤的硝化作用和 N_2O 释放总量均最小, pH6.95 土壤的硝化作用强于 pH7.55 土壤, 但释放量却小于 pH7.55 土壤, 说明 pH 的变化不仅改变土壤硝化作用的强弱, 同时可能对硝化过程中 N_2O/N_2 的比例产生很大影响。

硝化抑制剂的使用效果和影响因素已有较多的研究^[13], DCD 是应用较为广泛的硝化抑制剂, 其通过干扰氨氧化细菌(AOB)对底物的利用而抑制硝化作用^[14], 可降低硝化过程中 N_2O 的排放。Xu^[15]的研究表

明,DCD的施用可使小麦拔节期以前的土壤 N_2O 排放减少59.8%,使总的 N_2O 排放量降低22.3%。Bremner和Blackmer^[16]在室内进行的培养试验结果表明,硝化抑制剂nitrapyrin和DCD可减少施尿素和硫酸铵土壤 N_2O 排放45%~64%。Delgado和Mosier^[17]也报道DCD和尿素一起施用于大麦地,21 d后 N_2O 的排放量降低了71%~82%。田仲和等^[18]研究表明,DCD不仅能延缓 NH_4^+-N 转化为 NO_3^--N 的速率,还可能降低 NH_4^+-N 的挥发损失。本研究结果表明,硝化抑制剂DCD的使用在一定程度上延缓了 NH_4^+-N 向 NO_3^--N 的转化,特别是在pH5.82的土壤中,经过12 d培养,D处理中 NH_4^+-N 转化量仅为N处理的40.7%,同时在降低土壤 N_2O 的释放方面有明显作用:对pH5.82土壤 N_2O 释放的抑制率最大,对pH7.55的抑制率次之,对pH6.95的抑制率最低。

4 结论

通过人为调节土壤pH获得pH5.82、pH6.95和pH7.55的3种土壤,在好气培养2 d时间里,土壤硝化速率与pH呈正相关关系,而培养后期低pH土壤仍发生较强的硝化过程;在12 d的培养期间,土壤 N_2O 释放总量随pH增大而增大,其中最大的 N_2O 释放量占施氮量的0.363%;pH变化不仅影响土壤硝化作用的强弱,同时影响硝化过程中 $\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2$ 的比例;DCD抑制了土壤硝化作用强度,对 N_2O 释放总量的抑制率为34.4%~72.2%,pH变化对DCD的抑制作用影响显著,pH5.82时抑制作用最强。

参考文献:

- [1] 李良漠,潘映华,周秀如,等.太湖地区主要类型土壤的硝化作用及其影响因素[J].土壤,1987,19(6):289-293.
LI Liang-mo, PAN Ying-hua, ZHOU Xiu-ru, et al. The factors effect nitrification of main type soil in Tai Lake[J]. Soils, 1987, 19(6):289-293.
- [2] 丁洪,王跃思,项虹艳,等.福建省几种主要红壤性水稻土的硝化与反硝化活性[J].农业环境科学学报,2003,22(6):715-719.
DING Hong, WANG Yue-si, XIANG Hong-yan, et al. Nitrification and denitrification potential in different types of paddy soils in Fujian Province[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2003, 22(6):715-719.
- [3] Keeney D R. A literature review[J]. Soil Sci, 1980, 26:159-171.
- [4] Duxbury J M. The significance of agricultural source of greenhouse gases[J]. Fertilizer Research, 1994, 38:151-163.
- [5] Banin A. Global budget of N_2O :The role of soils and their change[J]. Soil Total Environment, 1986, 55:27-283.
- [6] Birgit W Huetsch, Wang Xiaozhi, Ke Feng, et al. Nitrous oxide emission as affected by changes in soil water content and nitrogen fertilization[J]. Plant Nutr Soil Sci, 1999, 162:607-613.
- [7] Zheng X H, Wang M X, Wang Y S, et al. Impacts of soil moisture on nitrous oxide emission from croplands:a case study on the rice-based on agro-ecosystem in Southeast China[J]. Chemosphere-Global Change Science, 1999, 2(2):207-224.
- [8] 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.
LU Ru-kun. The chemistry analysis method of soil agriculture[M]. Beijing:Chinese Agricultural Science Technology Press, 2000.
- [9] 张玉铭,胡春胜,董文旭,等.农田土壤 N_2O 生成与排放影响因素及 N_2O 总量估算的研究[J].中国生态农业学报,2004,12(3):119-123.
ZHANG Yu-ming, HU Chun-sheng, DONG Wen-xu, et al. The influencing factors of production and emission of N_2O from agricultural soil and estimation of total N_2O emission[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2004, 12(3):119-123.
- [10] Haynes R J. Mineral nitrogen in the plant soil system[M]. New York: Academic Press, 1986:127-165.
- [11] Byrnes B H. Environmental effects of N fertilizer use——an overview[J]. Fertilizer Research, 1990, 26:209-215.
- [12] 杨云,黄耀,姜纪.土壤理化特性对冬季菜地 N_2O 排放的影响[J].农村生态环境,2005,21(2):7-12.
YANG Yun, HUANG Yao, JIANG Ji. Influence of soil properties oil N_2O emission from vegetable soils in winter[J]. Rural Eco-Environment, 2005, 21(2):7-12.
- [13] 孙志梅,武志杰,陈利军,等.硝化抑制剂的施用效果、影响因素及其评价[J].应用生态学报,2008,19(7):1611-1618.
SUN Zhi-mei, WU Zhi-jie, CHEN Li-jun, et al. Application effect, affecting factors, and evaluation of nitrification inhibitor:a review[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2008, 19(7):1611-1618.
- [14] Zacherl B, Amberger A.Effect of the nitrification inhibitors dicyandiamide, nitrapyrin and thiourea on Nitrosomonas europaea[J]. Fertilizer Research, 1990, 22:37-44.
- [15] Xu X K, Zhou L K, van Cleemput O, et al. Fate of urea-15N in a soil-wheat system as influenced by urease inhibitor hydroquinone and nitrification inhibitor dicyandiamide[J]. Plant and Soil, 2000, 220:261-270.
- [16] Bremner J M, Blackmer A M. Nitrous oxide emission from soils during nitrification of fertilizer nitrogen[J]. Science, 1978, 199:295-296.
- [17] Delgado J A, Mosier A R. Mitigational alternatives to decrease nitrous oxides emissions and urea nitrogen loss and their effect on methane flux[J]. J Environ Qual, 1996, 25:1105-1111.
- [18] 田仲和,林天杰,朱丹培,等.青紫泥土壤使用长效碳酸氢铵效果研究[J].土壤肥料,1998(6):21-23.
TIAN Zhong-he, LIN Tian-jie, ZHU Dan-pei, et al. Effect of using modified ammonium bicarbonate on purplish clayey soil[J]. Soils and Fertilizers, 1998(6):21-23.