

双氢胺对土壤裂缝产生过程中 N_2O 释放的影响

黄树辉^{1,2}, 曾光辉³, 吕 军²

(1. 温州医学院公共卫生学院环境科学系, 浙江 温州 325035; 2. 浙江大学环境与资源学院, 浙江杭州 310029;
3. 温州农科院, 浙江 温州 325006)

摘要 模拟稻田土壤在加入不同量的 $(NH_4)_2SO_4$ 和双氢胺 (DCD) 抑制剂的溶液后先进行淹水培养, 然后让土壤自然蒸发变干, 直至土壤产生裂缝到裂缝稳定, 最后在裂缝稳定后的复水的连续培养试验。通过模拟对土壤进行复杂的、动态的水分含量变化过程中试验, 探讨双氢胺抑制剂对其 N_2O 释放的影响。每天监测土体释放的 N_2O 通量, 以及渗漏液中溶解的 N_2O 浓度和 pH 值。这些监测结果表明: 在相同的水管理条件下, 土壤中没有氮肥加入, 只有 DCD 加入的 A 处理释放 N_2O 气体最少, 其平均释放通量为 $340.91 \mu g m^{-2} h^{-1}$; 土壤中有高剂量的氮肥和 DCD 加入的 E 处理释放 N_2O 最多, 其平均释放通量为 $9280.23 \mu g m^{-2} h^{-1}$ 。裂缝产生稳定后的复水能减少 N_2O 向空气中的释放。渗漏液中的 N_2O 浓度都是过饱和的。当土壤中肥料 $(NH_4)_2SO_4$ 加入量 (每千克土壤中外加 $N \leq 3g$) 相对较少的情况下, DCD 抑制剂能抑制裂缝产生过程中的 N_2O 释放; 当土壤中肥料 $(NH_4)_2SO_4$ 加入量 (每千克土壤中外加 $N \geq 6g$) 相对较多的情况下, DCD 抑制裂缝产生过程中的 N_2O 释放效果不明显。此外还得出 $(NH_4)_2SO_4$ 和 DCD 的加入量比是 10:1 时, 其抑制 N_2O 排放的效果比 $(NH_4)_2SO_4$ 和 DCD 的加入量比分别是 10:1.5 和 10:2 要好。土体释放的 N_2O 通量和渗漏液中溶解的 N_2O 浓度之间不存在相关性, 土体释放的 N_2O 通量和渗漏液中的 pH 值之间也不存在相关性。但是渗漏液中的 N_2O 浓度和 pH 值之间存在显著的正线性相关关系。

关键词 裂缝; 双氢胺; N_2O 释放; 渗漏液

文章编号: 1000-0933 (2007) 03-1248-06 中图分类号: X511 文献标识码: A

Effects of adding DCD on N_2O emissions in soil cracking

HUANG Shu-Hui^{1,2}, ZENG Guang-Hui³, LÜ Jun²

1 School of Public Health, Wenzhou Medical College, Wenzhou 325035, China

2 College of Nature Resource and Environmental Science, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China

3 Wenzhou Academy of Agriculture Science, Wenzhou 325006, China

Acta Ecologica Sinica 2007 27 (3) 1248 ~ 1253.

Abstract : There is a flush of nitrous oxide (N_2O) emissions during cracking of clay paddy soils. The goal of the study was to control the high N_2O emissions by adding nitrification inhibitor dicyandiamide (DCD) during the development of cracks. The specific objective of this study was to investigate whether DCD could inhabit N_2O emissions during soil cracking and re-irrigation. Soil columns incubation experiments were conducted by adding 5000 ml solution containing different amounts of $(NH_4)_2SO_4$ and DCD to paddy soils. Thereafter, the soil columns were dried at 30 — 32°C in a greenhouse for 10 days. After the 10th day, the columns were re-irrigated with 5000 ml distilled water and left to dry again at 30 — 32°C in the greenhouse.

基金项目: 国家“973”资助项目 (2002CB410807) ; 温州医学院博士科研启动基金资助项目 (QTJ05003)

收稿日期: 2006-01-04 ; 修订日期: 2006-07-08

作者简介: 黄树辉 (1977 ~), 女, 湖南长沙人, 博士, 讲师, 主要从事污水治理、温室气体释放和氮循环研究. E-mail: hshuhui@126.com

Foundation item : The project was financially supported by the National Key Basic Research Support Foundation (NKBRSF) of China (No. 2002CB410807) and Research Foundation of Wenzhou Medical College (No. QTJ05003)

Received date 2006-01-04 ; **Accepted date** 2006-07-08

Biography HUANG Shu-Hui, Ph. D., Assistant professor, mainly engaged in wastewater treatment, nitrogen recycling and greenhouse gases emissions.

E-mail: hshuhui@126.com

The dynamic changes of daily N₂O emissions flux and the concentration of dissolved N₂O and pH of leaching solution showed that the treatment with DCD addition and without nitrogen fertilizers (A treatment) had the lowest N₂O emissions, the mean emissions flux was 340.91 μg m⁻² h⁻¹. However, the treatment with high amount of DCD and nitrogen fertilizers addition (E treatment) had the highest emissions, the mean emissions flux was 9280.23 μg m⁻² h⁻¹. The results showed that after the crack development attained maxima, the re-irrigation inhibited the N₂O emissions. The dissolved N₂O was over-saturated in leaching solution. Moreover, the results indicated that DCD could inhibit the N₂O emissions when low amount of (NH₄)₂SO₄ was added, but DCD could not inhibit N₂O emissions efficiently when high amount of (NH₄)₂SO₄ was added even though the ratio of (NH₄)₂SO₄ and DCD was the same (10:1). The inhibition of N₂O emissions by DCD was more efficient when the ratio of (NH₄)₂SO₄ and DCD was 10:1 than their ratio was 10:1.5 and 10:2. There was no significant correlation between N₂O emissions flux and dissolved N₂O in leaching solution. Similarly, no correlation was obtained between N₂O emissions flux and pH of leaching solution either. While a positive significant (*p* < 0.05) linear correlation existed between dissolved N₂O and pH of leaching solution, in general, the addition of DCD could inhibit N₂O emissions under continuous and dynamic variance of water regimes during the incubation. The most efficient inhibition of the role of DCD as a N₂O emission inhibitor was the added amount of commercial nitrogen fertilizer and the content of ammonium-nitrogen (NH₄-N) in soils. Considering to reduce the N₂O emissions, re-irrigation is one of the ways that can be used to control N₂O emissions after cracks were produced in paddy soils.

Key Words : crack ; DCD ; N₂O emissions ; leaching solution

N₂O 是近年来全球变暖备受关注的温室气体之一,据估计它的全球增温潜势值为 310 (CH₄ 为 21,CO₂ 为 1)^[1-2]。此外,N₂O 在大气中具有较长的滞留时间,并参与大气中许多光化学反应,表现为在平流层中通过 NO_x 把 O₃ 转化为 O₂,形成 NO 和 N₂,破坏臭氧层^[3-4]。研究报告得出,全球 N₂O 浓度值在不断增高,影响到全球气候的变化和由此产生一系列的环境问题。

在粘性水稻土干湿交替过程中,由于物理或生物过程和作用,会使水稻土产生大孔隙,有时甚至出现裂缝^[5]。稻田大孔隙和裂缝的出现,会导致优先水流和溶质优先迁移的发生。溶质的优先迁移会导致作物不能充分吸收这些溶质,溶质大量淋失。而 NO₃⁻,NO₂⁻,NH₄⁺ 等氮溶质进入地下水体可能污染饮用水,且产生一系列的环境问题^[6-7]。裂缝的出现,也会影响土壤中的气体释放。一些研究表明在稻田土壤裂缝产生过程中,N₂O 有一个大的释放高峰^[8]。目前,研究者只是对于裂缝条件下,N₂O 释放高峰的现象进行了一些探讨,但是对于如何减少和抑制 N₂O 排放的报道却很少。

基于 N₂O 的浓度增加,将产生的一系列全球环境问题,故研究在裂缝产生的条件下如何抑制 N₂O 的排放是很有意义的。DCD 是一种高效的硝化抑制剂,但是在裂缝存在的条件下能否高效地抑制 N₂O 排放,目前我们仍旧不清楚。因此,研究 DCD 的加入对裂缝产生过程中 N₂O 释放的影响,对于了解稻田 N₂O 的释放机理和减少温室气体的释放都是很重要的。本试验选取有代表性的水稻土进行淹水,自然变干,产生裂缝,裂缝稳定,复水和自然变干的水分管理,并且加入 DCD 和铵盐 ((NH₄)₂SO₄) 的培养试验,初步研究在裂缝出现的条件下减少 N₂O 排放的方法,旨在为减缓全球气温升高提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤采自嘉兴双桥农场脱潜潜育型水稻土青紫泥,土壤的基本性质如下:土样的 pH 值为 6.89 (H₂O:soil = 2.5:1),有机质为 2.71%,全氮、总磷分别是 2.75g/kg 土和 0.47g/kg 土。土壤质地为砂质黏壤土,黏粒含量为 32.25%。田间最大持水量为 53.43%^[7]。

供试土柱为 PVC 材料,土柱的高度为 95cm,直径 30cm,底部有排水口。

1.2 土壤产生裂缝的 DCD 土柱实验

选取水稻田青紫泥表层 0~30cm 鲜土样,风干磨细,过筛,装入土柱中,在温室中培养,培养期间温度为 30℃。先在土柱底部装入过筛,洗净,烘干的石英砂 10cm 高,然后装土 80cm 高。装完土后浸水 2 周,2 周后在底部排水口排干水。

淹水 2 周后,将土柱洗净,排干水。CK 土柱中只加入 5000ml 水,A、B、C、D 和 E 土柱里分别加入 5g DCD、100g (NH₄)₂SO₄ 和 10g DCD、100g (NH₄)₂SO₄ 和 15g DCD、100g (NH₄)₂SO₄ 和 20g DCD 和 200g (NH₄)₂SO₄ 和 20g DCD 的 5000ml 溶液,每种处理各重复 3 次。

对以上 6 种不同施肥量和不同 DCD 剂量的抑制实验理进行一系列的处理,首先让土壤自然变干,然后直至产生裂缝到裂缝稳定,大约在第 10 天后再给土柱复水约 5000 ml。各处理实验同时开始,加入试剂前 1d 定为培养的第 1 天,整个实验过程为 16d。100g (NH₄)₂SO₄ 加入到土柱中相当于每千克土中含氮 3g。

在培养的第 2 天,土柱表面水深 1cm,第 4 天开始出现裂缝,在第 7 天裂缝已经发展稳定。

1.3 监测指标及方法

用密封法每天收集 N₂O 气体,N₂O 气体监测用 GC-ECD。并在土柱底部排水口收集渗漏液,监测渗漏液的 N₂O 浓度和 pH 值。溶解的 N₂O 浓度也使用 GC-ECD 监测,其原理和计算是依据 Fick 第一定律,其具体的监测方法见文献^[3,8]。

2 结果与分析

2.1 土柱中释放的 N₂O 通量变化

前 16d 的土壤中 N₂O 释放的连续监测结果见图 1 和图 2,图 1 和图 2 表明了 6 种处理的土壤释放 N₂O 通量的动态变化。从图中可以得出 E 处理中的 N₂O 释放通量明显高于其它 5 种处理。从图中可以得出各处理的 N₂O 释放通量高低,E 处理最高,其次 C 和 D 处理,再其次是 CK 和 A 处理,最小的是 A 处理。计算得出 CK、A、B、C、D 和 E 这 6 种处理的土壤向大气中释放的 N₂O 平均通量分别为 610.28,340.91,533.94,1025.95,1088.83 和 9280.23 μg m⁻² h⁻¹。

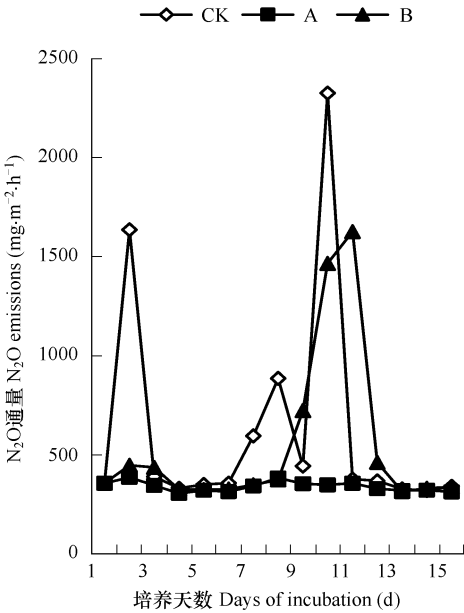


图1 CK、A 和 B 处理土壤释放的 N₂O 通量变化

Fig. 1 The dynamic variation of N₂O emissions flux among CK, A and

B treatment

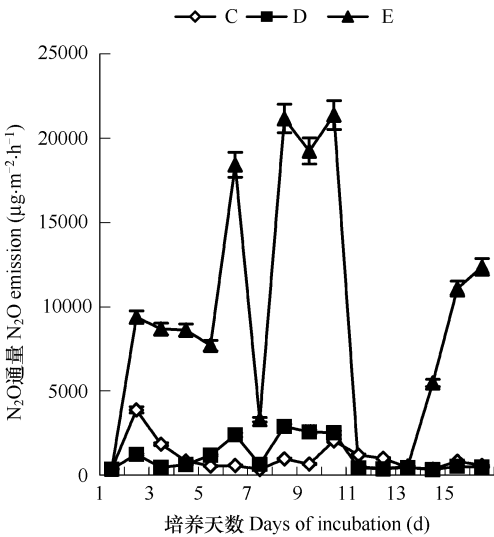


图2 C、D 和 E 处理土壤释放的 N₂O 通量变化

Fig. 2 The dynamic variation of N₂O emissions flux among C, D and E treatment

2.2 影响土壤中 N_2O 释放的主要因素

2.2.1 氮肥和 DCD 抑制剂对 N_2O 释放的影响

A 处理在培养过程中的 N_2O 释放通量基本没有发生变化,且平均通量在释放过程中是各种处理中最低的。A 处理释放的 N_2O 通量与 CK 处理相比最小的原因是:尽管土壤中没有加入外源铵态氮,但是土壤中还是有一定量的氮素存在,这些氮元素通过硝化反硝化反应而产生 N_2O 并释放出来。而 DCD 是可以抑制一部分硝化反应,因而也抑制土壤中硝化作用产生的 N_2O 释放。CK 和 B 处理的 N_2O 释放通量变化规律相似,且排放通量基本差不多,这说明 DCD 抑制了外源氮肥加入当量氮的 N_2O 的释放。因此,与 CK 处理相比,B 处理中 N_2O 的释放也起到了抑制效果。但是尽管 C 和 D 处理的 DCD 抑制剂加入量比 B 处理多,但是在这过程,他们土壤中释放的 N_2O 释放通量却比 B 处理还要大,这说明高比例的 DCD/ $(NH_4)_2SO_4$ 并不能起到较好的抑制作用。过多量 DCD 不但不能完全抑制土壤中的氮硝化,而且由于 DCD 本身是一种高氨态氮含量的化合物,过量的 DCD 的加入参与土壤中氮元素的化学反应。至于 E 处理 N_2O 释放特别高的原因可能有两个:其一是在裂缝产生的过程中特别适合硝化反应发生,而大量的游离铵态离子的加入,也使硝化作用反应物的底物充足,从而导致了硝化作用迅速发生,而 DCD 抑制剂来不及起到抑制作用;其二是在裂缝产生过程中,产生了优先流,DCD 随着优先流已经运移到渗漏液中,导致 DCD 量不足以抑制铵离子的反应,因而导致了大量的 N_2O 释放。

因为 DCD 能完全抑制没有氮肥料加入,且伴随着裂缝产生过程中的土壤的硝化作用,因而能降低该处理土壤的 N_2O 的释放。B 处理加入的 DCD 硝化抑制剂在抑制土壤中的外加氮肥的硝化作用。但随着土壤逐渐变干,土壤中的环境越来越适合氮元素的硝化条件,导致 DCD 抑制剂还不能完全抑制土壤中氮的硝化反应,因而在裂缝产生过程中,仍旧有 N_2O 释放通量高峰的出现。C 和 D 处理的 DCD 抑制剂加入的量比 B 处理多,但是在这过程,他们土壤中释放的 N_2O 释放通量却比 B 处理还要大,这说明 DCD 抑制土壤中的氮硝化有一个比例,过多量 DCD 不但不能完全抑制土壤中的氮硝化,而且由于 DCD 本身是一种高氨态氮含量的化合物,过量的 DCD 加入将参与土壤中氮元素的化学反应。

据此,可以得出,在土壤中肥料 $(NH_4)_2SO_4$ 加入量(每千克土壤中外加 $N \leq 3g$)相对较少的情况下,DCD 抑制剂能抑制裂缝产生过程中的 N_2O 释放。在土壤中肥料 $(NH_4)_2SO_4$ 加入量(每千克土壤中外加 $N \geq 6g$)相对较多的情况下,DCD 抑制裂缝产生过程中的 N_2O 释放效果不明显。

2.2.2 裂缝的产生与含水量对 N_2O 释放的影响

CK、B、C、D 和 E 处理在培育过程中,都有排放高峰的出现。尽管加入的 DCD 硝化抑制剂能够抑制土壤中氮元素的硝化作用。但随着土壤逐渐变干,土壤中的环境越来越适合氮元素的硝化条件,导致 DCD 抑制剂还不能完全抑制土壤中氮的硝化反应,因而在裂缝产生过程中,仍旧有 N_2O 释放通量高峰的出现。

从 E 处理可以得出在培养的第 8~10 天土壤释放的 N_2O 通量达到整个处理的最大值。这是因为在第 8~10 天的时间内,裂缝已经发展达到最大且向平衡稳定发展,根据文献可以知道在裂缝产生过程中,裂缝开始趋向稳定的过程是土壤释放 N_2O 的高峰时期^[4]。第 11 天,由于复水的影响,使土壤中的大孔隙也充满水,而堵塞了 N_2O 向空气中的传递,同时土壤不利于硝化反应的大量发生。因此,在裂缝稳定后的复水,能抑制 N_2O 的释放。复水后,随着土壤水分的减少,土壤充气孔度增加, N_2O 的释放遵循着裂缝产生过程的 N_2O 释放规律,但是释放强度不如第 1 次强。

2.2.3 渗漏液中溶解的 N_2O 对 N_2O 气体释放的影响

前 16d 的渗漏液中 N_2O 浓度变化的连续监测结果见图 3 和图 4,CK、A、B、C 和 D 这 5 种处理的渗漏液中 N_2O 浓度变化在前 4d 波动较大,在这之后其深度基本不变化。而 E 处理的渗漏液中 N_2O 浓度变化在整个培育期都一直在波动变化,从第 4 天起,它的最低值也有 $1000000 \mu g L^{-1}$,且其浓度极显著高于 CK、A、B、C 和 D 5 种处理。计算得出 CK、A、B、C、D 和 E 这 6 种处理的渗漏液中 N_2O 平均浓度分别为 41633.61, 29694.42, 74504.02, 55762.74, 93543.07 $\mu g L^{-1}$ 和 12550063 $\mu g L^{-1}$ 。渗漏液中的 N_2O 浓度都是过饱和的。

过饱和的 N_2O 随时都有可能向大气中逸出。比较图 1 和图 2 ,可以直观得出 ,在裂缝产生过程中 ,渗漏液中 N_2O 的浓度越高 ,其向空气释放的 N_2O 量就越多。这是因为由于渗漏液中的硝态氮浓度在增加 ,导致渗漏液中 N_2O 的浓度也增加 ,而其中尤以 E 处理的最高。

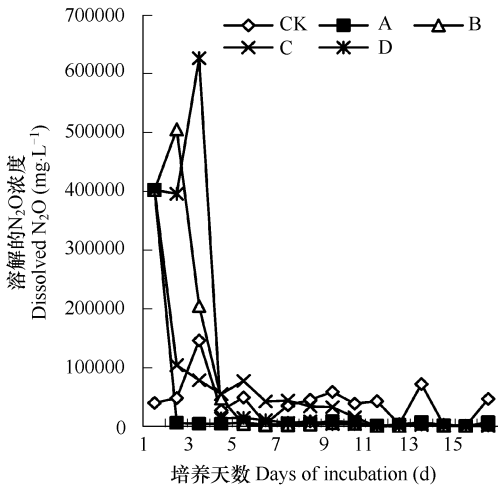


图3 CK、A、B、C和D 5种处理的渗漏液中 N_2O 变化

Fig. 3 Dynamic evolution of N_2O in leaching solution among CK , A , B , C and D treatment

2.2.4 渗漏液中 pH 对 N_2O 释放的影响

前 16 天的渗漏液中 pH 值变化的连续监测结果见图 5 ,计算得出 CK、A、B、C、D 和 E 这 6 种处理的渗漏液中平均 pH 分别为 6.69、5.93、5.63、6.00、5.65 和 6.53。从图 3 可以看出 ,CK 和 E 处理的 pH 值最高 ,其演变规律相似 ,而 CK 的 pH 值相对 E 处理又较高一点。B 和 D 处理的 pH 的值较低 ,且其演变规律相似。A 和 C 的处理的 pH 值中等 ,它们的 pH 波动变化 ,尤其以 C 处理较为明显。一般来说 ,硝化反应时 ,较高的 pH 促进 NO_2^- 积累和硝酸根异化还原成 NH_4^+ ,导致 N_2O 量的增加。在反硝化过程中 ,随着 pH 的增加 , N_2O 释放通量也减少 [4]。

用 SPSS 软件统计分析得出土体释放的 N_2O 通量、渗漏液中的 N_2O 浓度与 pH 三者之间的线性相关性见表 1。从表 1 可以看出 ,土体释放的 N_2O 通量和渗漏液中的 N_2O 浓度之间不存在相关性 ,土体释放的 N_2O 通量和渗漏液中的 pH 值之间也不存在相关性。但是渗漏液中的 N_2O 浓度和 pH 值之间均存在正的相关性 ,这 6 种处理的相关性都是显著的 ,因此可得渗漏液中的 pH 值能够指示渗漏液中的 N_2O 浓度。由于土壤中的 N_2O 释放是伴随着裂缝的产生 ,因此土柱中的土壤的孔隙率不稳定 ,导致了土壤产生和传送 N_2O 的不均匀性 ,还有由于渗漏液中的 N_2O 浓度是过饱和的 ,使得土壤释放的 N_2O 通量与渗漏液中的 N_2O 浓度之间没有表现出明显的相关性。

3 结论

通过模拟稻田土壤在淹水后加入不同量的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 DCD 抑制剂的溶液 ,让土壤自然蒸发变干 ,直至

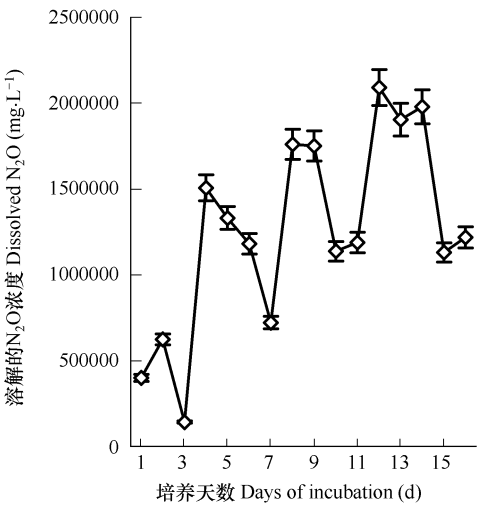


图4 E 处理的渗漏液中 N_2O 变化

Fig. 4 Dynamic evolution of N_2O with E treatment in leaching solution

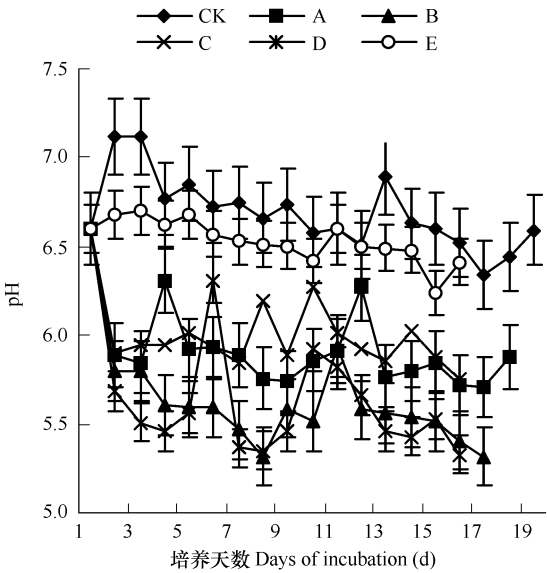


图5 渗漏液中的 pH 变化

Fig. 5 Dynamic evolution of pH in leaching solution

土壤产生裂缝,裂缝稳定,再复水,最后土壤又自然变干的连续培养试验,可获得土体释放的 N₂O 通量和渗漏液中的 N₂O 浓度。试验结果表明,土壤中肥料 (NH₄)₂SO₄ 加入量 (每千克土壤中外加 N≤3g) 相对较少的情况下,DCD 抑制剂能抑制裂缝产生过程中的 N₂O 释放。在土壤中肥料 (NH₄)₂SO₄ 加入量 (每千克土壤中外加 N≥6g) 相对较多的情况下,DCD 抑制裂缝产生过程中的 N₂O 释放效果不明显。裂缝产生稳定后的复水能减少 N₂O 向空气中的释放。渗漏液中的 N₂O 浓度和 pH 值之间存在显著的正线性相关。

表1 土体释放的 N₂O 通量、渗漏液中的 N₂O 浓度与 pH 之间的线性相关性分析
Table 1 The relative analysis among N₂O flux , dissolved N₂O and pH in leaching solution

各处理 Treatment	土体释放的 N ₂ O 通量和渗漏液中 N ₂ O 浓度的相关系数 Relative coefficient between N ₂ O emissions and dissolved N ₂ O of leaching solution	土体释放的 N ₂ O 通量和 pH 的相关系数 Relative coefficient between N ₂ O emissions and pH of leaching solution	渗漏液中 N ₂ O 浓度和 pH 的相关系数 Relative coefficient between dissolved N ₂ O and pH of leaching solution
CK	0.0333	0.1189	0.6618 *
A	0.1986	-0.1009	0.7189 *
B	-0.1459	0.1260	0.6877 *
C	-0.0041	-0.0265	0.7409 *
D	-0.2200	0.0924	0.6890 *
E	0.0677	-0.24021	0.7303 *

* *p* < 0.05

Reference :

[1] IPCC. Climate changes 1995 — the science of climate change. contribution of group I to second assessment report of the intergovernmental panel to climate change. 1995 :15.

[2] Delgada J A , Mosier A R. Mitigation alternativest decrease nitrous oxide emissions and urea-nitrogen loss and their effect on methane flux. J. Environ. Qual. ,1999 ,28 (6) :1105 — 1111.

[3] Huang S H , Lu J , Tian G M. Effects of cracks and some key factors on emissions of nitrous oxide in paddy fields. Journal of Environmental Science , 2005 ,17 (1) 37 — 41.

[4] Stevens R J , Laughin R J , Malone J P. soil pH affects the processes reducing nitrate to nitrous oxide and dinitrogen. Soil Biol. Biochem. ,1998 , 30 (8/9) :1119 — 1126.

[5] Jia L Q , Qu Z Q , Jin H Y , *et al.* Macropores and preferential flow and their effects on pollutant migration in soils. Acta Pedologica Sinica ,1999 , 36 (3) 341 — 347.

[6] Thomas Appel. Non-biomass soil organic N-the substrate for N mineralization flushes following soil drying rewetting and for organic N reduced CaCl₂-extractable upon soil drying. Soil Biol. Biochem ,1998 ,30 :1445 — 1456.

[7] Thomas G E , Philips R E. Consequences of water movement in macropores. J. Environ. Qual. , 1979 ,8 (2) :149 — 152.

[8] Huang S H , Lu J , Zeng G H. The influences of generation of paddy soil cracks on N₂O emissions. China Environmental Science 2004 ,24 (4) :410 — 413.

参考文献 :

[5] 贾良清,区自清. 大孔隙和优先水流及其对污染物在土壤中迁移行为的影响. 土壤学报, 1999 ,36 (3) 341 ~ 347.

[8] 黄树辉,吕军,曾光辉. 水稻土裂缝的生成对 N₂O 释放的影响. 中国环境科学 2004 ,24 (4) :410 ~ 413.