

尿素和 KNO_3 对水稻土无机氮转化过程和产物的影响*

I. 无机氮转化过程

蔡祖聪

(中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

摘 要 用 ^{15}N 分别标记尿素和 KNO_3 , 研究了淹水条件下, 黄泥土和红壤性水稻土的无机氮转化过程及尿素和 KNO_3 对氮素转化过程的影响。结果表明, 淹水条件下, 土壤中存在 $^{15}\text{NH}_4^+$ 的成对硝化和反硝化过程。红壤性水稻土 $^{15}\text{NH}_4^+$ 硝化只检测到 $^{15}\text{NO}_2^-$, 但有反硝化产物 $^{15}\text{N}_2$ 生成, 因此, 很可能存在着好气反硝化过程。 $^{15}\text{NO}_3^-$ 浓度的下降符合一级反应方程, 黄泥土的速率常数几乎是红壤性水稻土的 10 倍。反硝化过程和 DNRA 过程共同参与 $^{15}\text{NO}_3^-$ 的还原。加入尿素提高土壤 pH, 增加黄泥土 DNRA 过程对反硝化过程的基质竞争能力, 但反硝化过程仍占绝对优势。加入尿素或 KNO_3 改变土壤 pH 是导致对无机氮转化影响有所不同的主要原因, 浓度的作用较为次要。

关键词 水稻土, 硝化, 反硝化, DNRA, 好气反硝化

中图分类号 S156

化肥氮在稻田的利用率一般低于旱地土壤。平均而言, 旱地土壤氮肥利用率为 40% ~ 60%, 但稻田土壤仅为 20% ~ 40%^[1]。反硝化是稻田土壤主要的氮素损失途径^[2]。施入稻田的氮肥几乎均为铵态氮肥或产生铵态氮的氮肥(如尿素)。在水土界面或水稻根际等氧化微区, 铵态氮在硝化微生物作用下, 硝化而成为 NO_3^- ; 硝化生成的 NO_3^- 通过扩散等过程进入到厌氧区域时, 发生反硝化作用, 生成 N_2 、 N_2O 和其它氮氧化物气体逸出土壤, 进入大气圈。因此, 硝化过程是稻田土壤发生氮素反硝化损失的前提, 通常将这一相继进行的硝化和反硝化过程称为成对硝化和反硝化过程(Coupled nitrification and denitrification)。土壤科学者已经对成对硝化和反硝化过程在水稻土中发生的微域及影响因素进行了大量的研究^[2-4], 实验结果证明了根际和水土界面土壤对硝化作用的贡献^[5-9]。通过 NH_4^+ 和 NO_3^- 在土壤中扩散速率的计算, Reddy 和 Patrick^[2]认为 NH_4^+ 扩散和硝化速率是成对硝化反硝化强度的控制过程。但是, 水稻土中实际发生的无机氮素转化过程远较成对硝化和反硝化复杂。已经发现, 水稻土还普遍存在着硝态氮的异化还原成铵过程(DNRA)^[10], 甚至还可能存在铵态氮的好气反硝化(Aerobic denitrification)生成气态氮的过程^[6, 11]。

在我国绝大部分稻田冬季处于排水好气状态, 如果冬季好气休闲, 淹水移栽水稻前土壤中可能积累起相当数量的硝态氮。尿素是水稻土中最常用的含氮肥料, 常作为基肥施用。因此, 在水稻移栽前后, 硝态氮和尿素(或水解生成的铵态氮)共存应是一种普遍的现象。但是, 未见它们对无机氮转化过程及其产物影响的研究报道。本文研究尿素水解后的铵态氮和硝态氮共存条件对无机氮转化过程的影响。

1 材料和方法

1.1 供试土壤

供试土壤分别采取江苏无锡和江西鹰潭水稻土。采自无锡的水稻土为黄泥土, 采自江西鹰潭的为

* 国家重点基础研究发展规划项目(G1999011805)

收稿日期: 2002-04-25; 收到修改稿日期: 2002-06-27

第四纪红土发育的红壤性水稻土。供试土壤的有关性质见表1。土样采集后,风干、磨细过2 mm筛备用。

表1 供试土壤的部分性质
Table 1 Selected soil properties of the studied paddy soils

土壤类型	土壤 pH	有机碳	全氮	粘粒 Clay
Soil types	Soil pH	Organic carbon (mg g ⁻¹)	Total N (mg g ⁻¹)	(mg g ⁻¹)
黄泥土	5.84	27.9	2.7	24.5
红壤性水稻土	5.02	25.0	2.2	23.6

1.2 处理

为研究NH₄⁺和NO₃⁻存在对无机氮转化及其产物N₂O和N₂的影响,进行了二组试验。A组: NH₄⁺-N标记, NO₃⁻-N用自然丰度; B组: NH₄⁺-N用自然丰度, NO₃⁻-N标记。标记NH₄⁺-N和NO₃⁻-N的原子百分超均为60%。NH₄⁺通过在土壤中加入尿素水解产生。NH₄⁺-N加入量为18.57 μmol g⁻¹土, NO₃⁻-N加入量为2.14 μmol g⁻¹土。

(1) 50 g备用土样(烘干基重)置于520 ml培养瓶中,加50 ml蒸馏水,25℃恒温培养1天后,加入¹⁵N标记尿素溶液5 ml(使N浓度达到设计要求),继续培养6天,使尿素完全水解。再加入5 ml蒸馏水(A1)或5 ml N为自然丰度的KNO₃溶液(含有设计要求的N, A2)。分别于KNO₃加入后5~7 h, 23~25 h, 71~73 h采集气体样品。气体采集后(即在KNO₃加入7 h, 25 h和73 h后)立即加入3 mol L⁻¹ KCl溶液(KCl最终浓度为2 mol L⁻¹)提取NH₄⁺、NO₃⁻和NO₂⁻。每一处理,每次采样时取3个瓶子,作为3次重复。

(2) 除尿素-N为自然丰度, KNO₃-N为标记N外,其余同A处理,分别将仅加入NO₃⁻-N的称为B1,同时加入NH₄⁺和NO₃⁻-N的称为B2。

为进行比较,同时设置了不加任何氮的对照。在对照中只加入等氮溶液体积的蒸馏水,与处理A、B一起培育。

1.3 气体采集

气体采集前,用手准确摇动2 min,用带有硅橡胶软垫的盖子盖紧瓶子,静置1 h 58 min后,再次用手摇动2 min,用气密封注射器采集12 ml气体于经过氦气清洗的真空瓶中,用于测定N₂O、N₂和它们的¹⁵N丰度。

1.4 测定方法

N₂、N₂O和它们的¹⁵N、KCl提取的NH₄⁺、NO₂⁻和NO₃⁻浓度测定方法见文献[12]。NH₄⁺、NO₃⁻、NO₂⁻中的¹⁵N测定采用Stevens和Laughlin^[13]和Laughlin等^[14]介绍的方法。

1.5 ¹⁵N转化产物量计算

为评估¹⁵NH₄⁺或¹⁵NO₃⁻转化产物的回收率,在本实验中,时间t₁和t₂测定的¹⁵NH₄⁺或¹⁵NO₃⁻转化产物总量(Δ¹⁵N)计算如下:

$$\Delta^{15}\text{N} = (f_1 + f_2) / 2 \times (t_2 - t_1) \times 2 + (C_2 - C_1)$$

式中, f₁和f₂为t₁和t₂时间测定的¹⁵N₂O和¹⁵N₂合计生成速率, C₁和C₂是¹⁵NO₃⁻和¹⁵NO₂⁻(A处理)或¹⁵NH₄⁺和¹⁵NO₂⁻(B处理)在t₁和t₂时间测定的合计浓度。在此,未考虑其它氮氧化物气体。

2 实验结果

2.1 土壤pH变化

本试验的土壤pH是在相同处理的备用样本中测定的。尿素和KNO₃的加入改变了土壤的pH。由于尿素水解,土壤pH提高,但再加入KNO₃降低土壤pH(图1)。从加KNO₃至培育结束的时间段内,不加尿素和KNO₃,黄泥土的平均pH为6.05,单加尿素的达到6.68,同时加KNO₃则为6.58。加入尿素和KNO₃对红壤性水稻土pH的影响大于对黄泥土的影响:单加尿素的土壤pH较不加氮的对照增加了

1. 33 个单位(不加的土壤 pH5.04), 同时加入 KNO_3 的 pH 低于单加尿素土壤 0.22 个单位(6.15)。在红壤性水稻土中, 加 KNO_3 土壤 pH 随着培育时间的延长而逐渐接近于单加尿素的处理(图 1b)。

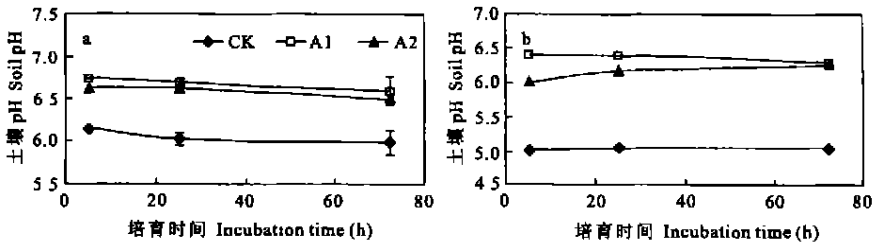


图 1 加入尿素和 KNO_3 对黄泥土(a)和红壤性水稻土(b) pH 的影响

Fig. 1 Change in soil pH with incubation time after addition of urea to Hydragric paddy soil (a) and Gleyic paddy soil (b)

2.2 $^{15}\text{NH}_4^+$ 的硝化和反硝化作用

无论是黄泥土还是红壤性水稻土, 加入 KNO_3 后的 73 h 中, $^{15}\text{NH}_4^+$ 都有不同程度的减少。在实验条件下, $^{15}\text{NH}_4^+$ 的减少只有二条途径: 微生物同化和氧化成 $^{15}\text{NO}_3^-$ 和 $^{15}\text{NO}_2^-$, 进而反硝化生成 $^{15}\text{N}_2$ 和 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 。后者即为成对硝化和反硝化过程。由于检测到了 $^{15}\text{NO}_3^-$ 、 $^{15}\text{NO}_2^-$ 、 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 和/或 $^{15}\text{N}_2$ (表 2), 因此, 可以肯定在加 ^{15}N 标记尿素的培育土壤中进行着 NH_4^+ 硝化过程和其产物的反硝化过程。

表 2 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 、 $^{15}\text{N}_2$ 排放通量, $^{15}\text{NO}_3^-$ 、 $^{15}\text{NH}_4^+$ 和 $^{15}\text{NO}_2^-$ 随培育时间的变化及平衡计算(A 处理)

Table 2 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ and $^{15}\text{N}_2$ emission rates and changes in $^{15}\text{NO}_3^-$, $^{15}\text{NH}_4^+$ and $^{15}\text{NO}_2^-$ concentrations with incubation time in Treatment A

处理 Treatment	培育时间 Incubation time (h)	$^{15}\text{N}_2\text{O}$ ($\text{nmol g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	$^{15}\text{N}_2$ ($\text{nmol g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	$^{15}\text{NO}_3^-$ (nmol g^{-1})	$^{15}\text{NH}_4^+$ (nmol g^{-1})	$^{15}\text{NO}_2^-$ (nmol g^{-1})	$\Delta^{15}\text{N}$ (nmol g^{-1})
黄泥土							
A1	7	0.00	22.2	3.30	7.91	0.311	
	25	0.00	9.07	1.58	7.83	0.195	561
	73	0.00	18.5	17.9	7.57	9.80	1348
A2	7	0.24	9.73	46.3	8.08	4.45	
	25	1.22	7.01	38.8	8.04	8.10	324
	73	0.51	19.5	34.9	7.43	16.3	1358
红壤性水稻土							
A1	7	0.14	5.39	0.00	10.2	0.14	
	25	0.61	7.74	0.00	10.0	1.00	251
	73	4.57	18.1	0.00	9.19	10.7	1500
A2	7	1.34	1.56	29.4	10.6	1.44	
	25	2.22	2.01	46.5	10.2	3.11	147
	73	5.69	6.01	126	9.67	16.4	857

在只加标记尿素的处理中(处理 A1), $^{15}\text{NH}_4^+$ 的硝化和反硝化产物因土而异(表 2)。黄泥土中, 同时检测到 $^{15}\text{NO}_3^-$ 和 $^{15}\text{NO}_2^-$, 但红壤性水稻土中, 未检测到 $^{15}\text{NO}_3^-$ 。因此, 在红壤性水稻土中似乎只进行 $^{15}\text{NH}_4^+$ 的亚硝化, $^{15}\text{NO}_2^-$ 未进一步氧化成 $^{15}\text{NO}_3^-$ 。但红壤性水稻土中, 测定到反硝化产物 $^{15}\text{N}_2$ 和 $^{15}\text{N}_2\text{O}$, 而黄泥土中仅有 $^{15}\text{N}_2$ 的产生。在加标记尿素的处理中, 再加入未标记的 KNO_3 (A2), 显著地改变了 $^{15}\text{NH}_4^+$ 硝化和反硝化产物的组成。在红壤性水稻土也检测到了 $^{15}\text{NO}_3^-$, 而且二种土壤的 $^{15}\text{NO}_3^-$ 和 $^{15}\text{NO}_2^-$ 浓度均显著高于未加 KNO_3 的处理(A1), 在黄泥土中出现 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 。统计分析表明, 加入 KNO_3 抑制红壤性水稻土 $^{15}\text{NH}_4^+$ 的转化速率, $\Delta^{15}\text{N}$ 显著下降($p < 0.001$), 对黄泥土 $^{15}\text{NH}_4^+$ 的转化速率影响不显著。

虽然 $^{15}\text{NH}_4^+$ 浓度在黄泥土中显著低于红壤性水稻土(表 2), 但从硝化和反硝化产物生成总量判断,

只加尿素的处理,二种土壤之间无显著差异。说明二种土壤的 $^{15}\text{NH}_4^+$ 对硝化反硝化速率基本相同。但是,加入 KNO_3 后,红壤性水稻土的 $^{15}\text{NH}_4^+$ 对硝化和反硝化速率明显小于黄泥土。

2.3 在B组试验中 $^{15}\text{NO}_3^-$ 浓度变化

在B组试验中, $^{15}\text{NO}_3^-$ 浓度随培育时间而降低(表3),且符合一级反应方程。红壤性水稻土 $^{15}\text{NO}_3^-$ 浓度降低速率常数远小于黄泥土(表4)。因而,培育结束时,红壤性水稻土残留的 $^{15}\text{NO}_3^-$ 浓度远高于黄泥土(表3)。加入尿素,对黄泥土 $^{15}\text{NO}_3^-$ 浓度下降速率无影响,B1和B2处理的反应速率常数分别为 $0.067 \pm 0.003 \text{ h}^{-1}$ 和 $0.068 \pm 0.003 \text{ h}^{-1}$;但红壤性水稻土的速率常数从不加尿素处理(B1)的 $0.008 \pm 0.000 \text{ h}^{-1}$ 增加到加尿素处理(B2)的 $0.021 \pm 0.001 \text{ h}^{-1}$ 。

表3 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 、 $^{15}\text{N}_2$ 排放通量, $^{15}\text{NO}_3^-$ 、 $^{15}\text{NH}_4^+$ 和 $^{15}\text{NO}_2^-$ 随培育时间的变化及平衡计算(B试验)

Table 3 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ and $^{15}\text{N}_2$ emission rates and changes in $^{15}\text{NO}_3^-$, $^{15}\text{NH}_4^+$ and $^{15}\text{NO}_2^-$ concentration with incubation time in Treatment B

处理 Treatment	培育时间 Incubation time(h)	$^{15}\text{N}_2\text{O}$ ($\text{nmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	$^{15}\text{N}_2$ ($\text{nmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	$^{15}\text{NO}_3^-$ (nmol g^{-1})	$^{15}\text{NH}_4^+$ (nmol g^{-1})	$^{15}\text{NO}_2^-$ (nmol g^{-1})	$\Delta^{15}\text{N}$ (nmol g^{-1})
黄泥土							
B1	7	3.66	61.2	823	61	20.5	498
	25	4.06	45.0	325	99	14.1	1880
	73	0.11	12.3	9.3	100	0.6	2527
B2	7	2.40	56.9	857	79	53.7	521
	25	3.77	38.3	323	130	53.7	2091
	73	0.09	9.92	9.9	166	2.66	2945
红壤性水稻土							
B1	7	13.8	2.91	1221	4.14	0.59	204
	25	9.42	3.84	1060	8.10	0.48	532
	73	6.71	4.71	718	8.89	0.41	1173
B2	7	22.8	13.9	1117	26.1	8.11	345
	25	15.1	17.2	727	31.1	7.53	1230
	73	7.0	9.9	279	29.3	9.28	2347

表4 一级反应方程($y = C_0 e^{-kt}$)对 $^{15}\text{NO}_3^-$ 反硝化作用的拟合结果

Table 4 Simulation of the changes in $^{15}\text{NO}_3^-$ concentration with incubation time by the first-order reaction ($y = C_0 e^{-kt}$) and its regressive parameters

土壤 Soil	处理 Treatment	C_0 ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	k (h^{-1})	R^2	p
黄泥土	B1	1.419	0.067 ± 0.003	0.9963	< 0.01
	B2	1.410	0.068 ± 0.003	0.9953	< 0.01
红壤性水稻土	B1	1.290	0.008 ± 0.000	0.9999	< 0.01
	B2	1.273	0.021 ± 0.001	0.9987	< 0.01

表3结果说明,黄泥土加入尿素对反硝化产物 $^{15}\text{N}_2$ 和 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 生成的影响与 $^{15}\text{NO}_3^-$ 浓度下降速率影响不相一致,加入尿素处理显著地抑制了黄泥土 $^{15}\text{NO}_3^-$ 反硝化生成 $^{15}\text{N}_2$ 和 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 的总量($p < 0.01$)。而红壤性水稻土中,加入尿素显著地促进了 $^{15}\text{NO}_3^-$ 反硝化生成 $^{15}\text{N}_2$ 和 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 的总量($p < 0.01$)。

3 讨论

从上述结果可以看出,水稻土氮素的转化及其产物是极其复杂的,因土壤性质和无机氮浓度等而变化。加入 KNO_3 影响标记 $^{15}\text{NH}_4^+$ 氧化速率或生成的最终产物;尿素的加入也影响 $^{15}\text{NO}_3^-$ 的反硝化(还原)过程和产物。以下,对一些主要现象进行分析、讨论。

3.1 ^{15}N 平衡

^{15}N 转化产物量变化 ($\Delta^{15}\text{N}$) 与 $^{15}\text{NH}_4^+$ 或 $^{15}\text{NO}_3^-$ 浓度变化比较发现, 二者在趋势上一致 (表 2 和表 3), 但在数值上不一致。除红壤性水稻土 A2 处理培育时间 7~25 h 内, $\Delta^{15}\text{N}$ 小于 $^{15}\text{NH}_4^+$ 减少量以外, 其他 $\Delta^{15}\text{N}$ 均远大于 $^{15}\text{NH}_4^+$ (或 $^{15}\text{NO}_3^-$) 减少量, 在 B 处理甚至超过加入的 $^{15}\text{NO}_3^-$ 总量。分析其原因可能有: 测定方法可能带来的误差; 采样前第一次摇动 (见材料与方法) 可能不能完全驱除闭蓄的 $^{15}\text{N}_2$ 和 $^{15}\text{N}_2\text{O}$, 如在后一次摇动中得以释放, 使 $^{15}\text{N}_2$ 和 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 的测定结果偏高; 在摇动过程中, 土壤与空气接触的机会增加, 由此可能增加 $^{15}\text{NH}_4^+$ 的硝化和随后的反硝化速率。摇动后密闭培养 2 h 测定的 $^{15}\text{N}_2$ 和 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 生成量可能大于其它静止时间的生成量, 故用这一时间段测定的 $^{15}\text{N}_2$ 和 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 生成量估计二次测定时间间隔内的总生成量时结果偏高。

虽然用本实验不能做到 ^{15}N 总量平衡, 但由于计算获得的 $\Delta^{15}\text{N}$ 与 $^{15}\text{NH}_4^+$ (A 处理) 或 $^{15}\text{NO}_3^-$ (B 处理) 浓度变化趋势一致, 因此, 实验结果应不影响定性讨论。

3.2 红壤性水稻土中好气反硝化过程的可能性

好气反硝化是指在有氧气存在的条件下进行的反硝作用^[11], 与成对硝化和反硝化作用的区别之一是: 前者在同一体系中完成铵的硝化和反硝化过程, 后者则在好气体系和厌气体系中分别完成硝化和反硝过程。但是, 这二个过程的产物并无明显差异, 它们都生成 N_2O 和 N_2 ^[15]。由于几乎不能完全排除土壤中好气区域和厌气区域的同时存在, 所以很难获得土壤中是否存在好气反硝化过程的直接证据。好气反硝化的一个显著特点是铵氧化过程只进行到亚硝酸阶段, 然后亚硝酸还原成 NO , N_2O 和 N_2 ^[15], 已被用于厌气发酵后污泥的脱氮^[16]。在单加标记尿素的红壤性水稻土中, $^{15}\text{NH}_4^+$ 的氧化产物中未检测到 $^{15}\text{NO}_3^-$, 但检测到了反硝化产物 $^{15}\text{N}_2$ 。由此说明, $^{15}\text{NH}_4^+$ 的氧化在进行到亚硝酸阶段时停止, 而未继续进行亚硝酸的硝化作用。 $^{15}\text{N}_2$ 应来之于 $^{15}\text{NO}_2^-$ 的直接反硝化, 而不是来之于 $^{15}\text{NO}_3^-$ 的反硝化。这一过程与好气反硝化过程非常相似。低氧气浓度有利于好气反硝化过程的进行^[11], 也是与淹水条件相一致的。因此, 在只加入尿素的红壤性水稻土中很可能存在好气反硝化过程。

3.3 尿素对 $^{15}\text{NO}_3^-$ 硝化 (还原) 过程的影响

对水稻土硝态氮异化还原成铵 (DNRA) 过程进行定量研究尚有很大的困难。从表 3 结果可以看出, 加入 $^{15}\text{NO}_3^-$ 后, 在二种土壤中都测到了 $^{15}\text{NH}_4^+$ 。本试验不能排除 $^{15}\text{NO}_3^-$ 首先被生物同化, 然后再矿化生成 $^{15}\text{NH}_4^+$ 的可能。但加入非标记的尿素使 $^{15}\text{NO}_3^-$ 还原成 $^{15}\text{NH}_4^+$ 的量显著增加这一事实则可证明 DNRA 过程的存在。因为如果 $^{15}\text{NO}_3^-$ 生物同化后再矿化成 $^{15}\text{NH}_4^+$, 那么由于非标记尿素加入在先, 当加入 $^{15}\text{NO}_3^-$ 时, 土壤中富含无机氮, 对 $^{15}\text{NO}_3^-$ 的同化应该减少, 而不是增加^[17], 即 B2 处理的 $^{15}\text{NH}_4^+$ 浓度应低于 B1, 但实际相反。

B 处理中, 生成的 $^{15}\text{NH}_4^+$ 浓度表明, 黄泥土 DNRA 过程的强度要大于红壤性水稻土。从表 3 结果可以算出, 加入 $^{15}\text{NO}_3^-$ 后 73 h, 在黄泥土中测得的 $^{15}\text{NH}_4^+$ 占总 $^{15}\text{NO}_3^-$ 加入量的 7.8%, 在红壤性水稻土中仅占 0.69%。这与 DNRA 易在 pH 较高的土壤中进行是一致的^[18]。加入尿素使土壤 pH 提高。从图 1 结果可以推测, 单独加 KNO_3 处理的土壤 pH 应略低于或等于不加任何氮的对照。由此可见, 加入尿素的处理, 黄泥土 B2 的 pH 至少比单加 KNO_3 处理 B1 的 pH 高 0.6 个单位, 红壤性水稻土至少高 1.3 个单位。相应地, 培育 73 h, 黄泥土 $^{15}\text{NH}_4^+$ 生成量达到 $^{15}\text{NO}_3^-$ 加入量的 12.9%, 在红壤性水稻土中达到 2.3%。由此可以得出, 加入 NO_3^- 后, 其浓度下降至少涉及二种转化过程: 反硝化过程和 DNRA 过程, 但反硝化过程占绝对优势。

从拟合结果可以看出, 黄泥土的 $^{15}\text{NO}_3^-$ 浓度下降速率常数几乎是红壤性水稻土速率常数的 10 倍 (表 4)。当培育结束时, 黄泥土中 NO_3^- 浓度已经接近于不加任何氮的对照, 而红壤性水稻土中还明显高于对照 (结果未给出)。加入尿素提高土壤 pH 并未进一步提高黄泥土 $^{15}\text{NO}_3^-$ 浓度的下降速率, 但 DNRA 作用产物 $^{15}\text{NH}_4^+$ 增加。说明黄泥土中, $^{15}\text{NO}_3^-$ 供应, 即 NO_3^- 扩散进入厌气区域的量, 是反硝化和 DNRA 作用的限制因素。提高 pH 有利于 DNRA 过程的进行^[18], 但 pH 5~7 的范围内, 对反硝化作用的影响不大^[19]。所以, 加入尿素提高土壤 pH 增加了 DNRA 过程对反硝化过程的基质 (NO_3^-) 竞争作用。因

受到基质供应的限制, DNRA 作用相对加强的同时, 反硝化作用强度削弱。因此, DNRA 产物 $^{15}\text{NH}_4^+$ 浓度提高而反硝化产物 $^{15}\text{N}_2$ 生成量减少(表 3), $^{15}\text{NO}_3^-$ 浓度下降速率不变(表 4)。

对于红壤性水稻土, 加入尿素, 提高土壤 pH 不仅促进了 DNRA 过程, 增加了 DNRA 产物 $^{15}\text{NH}_4^+$, 而且也提高了 $^{15}\text{NO}_3^-$ 反硝化产物 $^{15}\text{N}_2$ 的生成和 $^{15}\text{NO}_3^-$ 浓度的下降速率, 速率常数 k 提高了 2.5 倍(表 4)。由此可以看出, 反硝化和 DNRA 能力, 而不是 $^{15}\text{NO}_3^-$ 浓度, 控制着红壤性水稻土 $^{15}\text{NO}_3^-$ 的反硝化和 DNRA 作用, 加入尿素提高了土壤 pH 的同时可能也提高了 DNRA 作用和反硝化作用, 因而, $^{15}\text{NO}_3^-$ 浓度下降速率显著提高, DNRA 产物和反硝化产物 $^{15}\text{N}_2$ 同时增加(表 3)。

3.4 KNO_3 对 $^{15}\text{NH}_4^+$ 氧化的影响

加入 KNO_3 对黄泥土 $^{15}\text{NH}_4^+$ 浓度的降低无显著影响($p > 0.05$), 但 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 和 $^{15}\text{N}_2$ 生成总量显著减少, $^{15}\text{NO}_3^-$ 和 $^{15}\text{NO}_2^-$ 浓度相应升高。从上述加入尿素对标记 $^{15}\text{NO}_3^-$ 反硝化和 DNRA 作用的影响可以看出, $^{15}\text{NO}_3^-$ 的供应是其浓度下降速率的限制因素。加入 KNO_3 后, $^{15}\text{NH}_4^+$ 硝化生成的 $^{15}\text{NO}_3^-$ 占硝态氮总量的比例下降, 因受到加入的 NO_3^- 的竞争, 单位时间内 $^{15}\text{NO}_3^-$ 进入厌气区域的量减少, 因而 $^{15}\text{NH}_4^+$ 硝化和反硝化产物 $^{15}\text{N}_2$ 显著减少, 滞留在好气区域的 $^{15}\text{NO}_3^-$ 和 $^{15}\text{NO}_2^-$ 增加(表 2)。由此可见, 黄泥土 NO_3^- 向厌气区域的扩散是成对硝化和反硝化氮损失的主要限制过程。这与报道的 NH_4^+ 的扩散和硝化作用是成对硝化和反硝化作用的控制因素不同^[2]。培育方法不同可能是导致结果不同的主要原因。在本实验中, 培育所用的 50 g 土样, 仅形成 1 cm 左右的土层, 水土界面与土体的比值远大于田间实际情况, 采集气体样本时摇动土壤更增加了土壤与大气接触的机会。这些都有利于形成好气区域, 而不利于发展厌气区域, 所以, 在本试验中硝化作用较强, 反硝化作用较弱。但这种现象可能不存在于田间条件下, 因为在田间条件下, 当土壤处于淹水状态时, 土体主要为厌气区域。

在红壤性水稻土中, 加入 KNO_3 , 降低土壤 pH 较黄泥土明显, 也降低了 $^{15}\text{NH}_4^+$ 浓度的下降速率, $^{15}\text{NO}_3^-$ 和 $^{15}\text{NO}_2^-$ 大量积累(表 2)。由于供试红壤性水稻土的反硝化和 DNRA 过程较弱, 加入 KNO_3 , 土壤中 NO_3^- 大量积累, 可能抑制 $^{15}\text{NH}_4^+$ 的硝化。加入 KNO_3 降低土壤 pH 也可能抑制硝化过程。

综上所述, 加入尿素或 KNO_3 改变水稻土无机氮的转化过程或强度。尿素水解提高土壤 pH, 加入 KNO_3 降低土壤 pH 是改变无机氮转化过程和产物的最主要原因, 无机氮浓度对氮转化过程和产物可能也产生影响, 但作用似较小。由于加入等量的尿素或 KNO_3 对供试红壤性水稻土的 pH 影响大于供试黄泥土, 所以, 对红壤性水稻土无机氮的转化过程和产物影响也较大。

致 谢 英国 Belfast 女王大学农业环境系 RJ Laughlin 帮助进行了样本分析, 特此致谢。

参考文献

1. Vlek P L G, Byrens B H. The efficacy and loss of fertilizer N in lowland rice. *Fert. Res.*, 1986, 9: 131~ 147
2. Reddy K R, Patrick W H Jr. Denitrification losses in flooded rice fields. *Fert. Res.*, 1986, 9: 99~ 116
3. Patrick W H Jr, Reddy K R. Nitrification-denitrification reactions in flooded soils and water bottoms: dependence on oxygen supply and ammonium diffusion. *J. Environ. Qual.*, 1976, 5: 469~ 472
4. Van Lujien F, Boers PCM, Lijklema L. Comparison of denitrification rates in lake sediments obtained by the N_2 flux method, the ^{15}N isotope pairing technique and the mass balance approach. *Water Res.*, 1996, 30: 893~ 900
5. Jensen K, Sloth N P, Risgaard-petersen N, *et al.* Estimation of nitrification and denitrification from microprofiles of oxygen and nitrate in model sediment systems. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1994, 60: 2 094~ 2 100
6. Nishio T. Estimating nitrogen transformation rates in surface aerobic soil of a paddy field. *Soil Biol. Biochem.*, 1994, 26: 1 273~ 1 280
7. Adhya T K, Patnaik P, Rao V R, *et al.* Nitrification of ammonium in different components of a flooded rice soil system. *Biol. Fert. Soils*, 1996, 23: 321~ 326
8. Arth I, Frenzel P, Conrad R. Denitrification coupled to nitrification in the rhizosphere of rice. *Soil Biol. Biochem.*, 1998, 30: 509~ 515

9. Arth I, Frenzel P. Nitrification and denitrification in the rhizosphere of rice: the detection of processes by a new multi channel electrode. *Biol. Fert. Soil*, 2000, 31: 427~ 435
10. Cole J A, Brown C M. Nitrite reduction to ammonia by ferment circuit in the biological nitrogen cycle. *FEMS Microbio. Lett*, 1980, 7: 65~ 72
11. Lloyd D. Aerobic denitrification in soils and sediments from fallacies to facts. *Trends in Ecol. Evol.*, 1993, 8: 352~ 356
12. Cai Z C, Laughlin R J, Stevens R J. Nitrous oxide and dinitrogen emissions from soil under different water regimes and straw amendment. *Chemosphere*, 2001, 42: 113~ 121
13. Stevens R J, Laughlin R J. Determining nitrogen-15 in nitrite or nitrate by producing nitrous oxide. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1994, 58: 1 108~ 1 116
14. Laughlin R J, Stevens R J, Zhuo S. Determining nitrogen-15 in ammonium by producing nitrous oxide. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1997, 61: 462~ 465
15. Wrage N, Velthof G L, van Beusjhem M L, *et al.* Role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide. *Soil Biol. Biochem.*, 2001, 33: 1 723~ 1 732
16. Gupta A B, Gupta S K. Simultaneous carbon and nitrogen removal from high strength domestic wastewater in an aerobic RBC biofilm. *Water Res.*, 2001, 35: 1 714~ 1 722
17. Dalsgaard T, Revsbech N P. Regulating factors of denitrification in trickling filter biofilms as measured with the oxygen nitrous oxide microsensor. *FEMS Microbiol. Ecol.*, 1992, 101: 151~ 164
18. Stevens R J, Laughlin R J, Malone J P. Soil pH affects the processes reducing nitrate to nitrous oxide and dinitrogen. *Soil Biol. Biochem.*, 1998, 30: 1 119~ 1 126
19. Stevens R J, Laughlin R J. Measurement of nitrous oxide and dinitrogen emissions from agricultural soils. *Nutri. Cycling in Agroecosystems*, 1998, 52: 131~ 139

EFFECTS OF UREA AND KNO_3 ON PROCESSES AND PRODUCTS OF INORGANIC NITROGEN TRANSFORMATION IN PADDY SOILS

I. PROCESSES OF INORGANIC NITROGEN

Cai Zcong

(*Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China*)

Summary

By using ^{15}N techniques, effects of urea and KNO_3 on processes and products of inorganic nitrogen transformation in Hydric paddy soil and Gleyic paddy soil, collected from Wuxi and Yingtan, respectively, were investigated under flooding conditions at 25°C . The results showed that coupled nitrification and denitrification of $^{15}\text{NH}_4^+$ occurred in both paddy soils. Oxidation of $^{15}\text{NH}_4^+$ in the Gleyic paddy soil amended with ^{15}N -labeled urea alone was terminated at the product of $^{15}\text{NO}_2^-$, but denitrification product $^{15}\text{N}_2$ was observed, implying a high possibility of aerobic denitrification. The decrease in $^{15}\text{NO}_3^-$ concentration in both soils, followed the first-order reaction. The reaction constant of the Hydric paddy soil was about 10-fold that of the Gleyic paddy soil. Addition of urea raised soil pH and stimulated DNRA process in the Hydric paddy soil, and both denitrification and DNRA processes in the Gleyic paddy soils. However, denitrification was a dominant process in $^{15}\text{NO}_3^-$ transformation. The differences in the effects of urea and KNO_3 on the processes and products of inorganic nitrogen transformation in paddy soils would primarily result from their different effects on soil pH and secondarily from concentration effect.

Key words Paddy soil, Nitrification, Denitrification, DNRA, Aerobic denitrification