

尿素和 KNO_3 对水稻土无机氮转化 过程和产物的影响*

II. N_2O 生成过程

蔡祖聪

(中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

摘要 采用 ^{15}N 技术标记尿素和 KNO_3 , 研究了淹水条件下黄泥土和红壤性水稻土生成 N_2O 的主要过程。结果表明, 黄泥土反硝化过程产物以 N_2 为主, N_2O 的生成量可以略而不计。加入 KNO_3 促进 NO_3^- 异化还原成铵过程, 从而增加 N_2O 生成速率。红壤性水稻土主要通过反硝化或好气反硝化过程生成 N_2O , 随着土壤 pH 的提高或 NO_3^- 浓度升高, N_2O 生成速率增大。无论是黄泥土还是红壤性水稻土, 有相当一部分样本的 N_2O 的 ^{15}N 丰度在 NO_2^- 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 的 ^{15}N 丰度范围外, 由此推论, 氮转化生成 N_2O 的过程应在微生物细胞内进行。

关键词 N_2O 生成过程, NO_3^- 浓度, 反应位置, pH

中图分类号 S156

稻田土壤成对硝化和反硝化过程不仅导致氮素损失, 由此而生成的 N_2O 还是大气主要温室气体之一, 且破坏臭氧层^[1]。过去一般认为, 由于稻田土壤具有较强的还原性, 反硝化过程生成的主要产物是 N_2 , 排放到大气中的 N_2O 量可以忽略不计^[2]。现有的田间观察结果表明, 稻田土壤也可以排放不可忽略的 N_2O 量^[3]。

从文献[4]的讨论可知, 水稻土存在成对硝化和反硝化过程, 可能还存在硝酸盐异化还原成铵(DNRA)和好气反硝化过程。大量的文献报道已经证明, 硝化、反硝化、DNRA 和好气反硝化过程都可以生成 N_2O , 但只有反硝化和好气反硝化过程生成 N_2 。在强还原条件下, 反硝化过程只生成少量的 N_2O ; DNRA 过程生成 NH_4^+ , 并有短时间的 NO_2^- 积累^[5]。由于反应的复杂性和产物的相似性, 截然区分水稻土生成 N_2O 的过程或定量给出各过程的相对贡献是非常困难的。但是, 采用 ^{15}N 标记方法, 系统地分析无机氮和气态氮各组分, 有助于理解不同条件下 N_2O 产生过程及相对重要性, 从而为采取适当的措施减少稻田 N_2O 的排放提供科学依据。本文利用文献[4]的实验结果, 讨论水稻土中控制 N_2O 排放的主要过程和施用尿素和 KNO_3 对 N_2O 排放的影响。

1 材料与方 法

本文的实验结果来自于文献[4]介绍的实验。因为同位素质谱仪只能测定 ^{15}N 标记的 N_2O , 观测不施任何氮肥的水稻土在培育过程中的 N_2O 排放, 必须采用气相色谱仪测定。因此, 对气体样本的 N_2O 浓度不仅用同位素质谱仪(Isotope ratio mass spectrometry, IRMS), 还用气相色谱仪进行了测定。在文献[4]介绍的气体样本采集的同时, 用气密封注射器采集 5 ml 气体, 转移到体积为 12 ml, 已用氦气清洗, 并充满氦气(大气气压)的气体瓶中, 使瓶内保持正压。然后用全自动进样系统在气相色谱仪 Varian 3800 上测定 N_2O 浓度。本文 N_2O 生成速率是指 N_2O 总生成速率, 采用气相色谱测定的结果; 讨论 $^{15}\text{N}_2\text{O}/(^{15}\text{N}_2\text{O} + ^{15}\text{N}_2)$ 摩尔分数时, 则用同位素质谱仪测定的结果。

* 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

2 实验结果

本实验中, 采集气体前后进行了两次摇动, 因此, 测定的 N₂O 和 N₂ 量并非排放量, 而是生成量, 将其计算成单位时间的生成量时, 本文称为 N₂O 的生成速率。

2.1 土壤 N₂O 生成速率

在加入 KNO₃ 前, 供试样本已经进行了 7 d 的淹水培养, 土壤中的无机氮转化已经达到稳定状态。当在其它处理中加入 KNO₃ 时, 对照中加入了 5 ml 的蒸馏水。在以后的 73 h 内, 对照土壤的 NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 浓度均未发生有规律的变化(表 1、表 2)。虽然黄泥土的 NO₂⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 浓度均远高于红壤性水稻土, 且 NO₂⁻ 有随时间进一步升高的趋势, 但气相色谱仪分析未检测到黄泥土样本中有 N₂O 的生成, 而红壤性水稻土的个别样本有 N₂O 生成(表 2)。虽然同位素质谱和气相色谱测定 N₂O 采用完全不同的原理, 但它们测定的结果几乎完全吻合(图 1)。因此, 可以认为, 对照土壤经过 7 d 淹水预培养后, 基本上未再生成 N₂O。

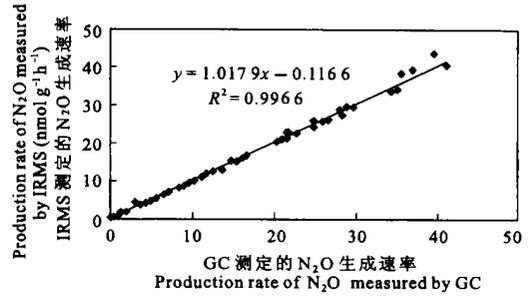


图 1 同位素质谱仪和气相色谱仪测定 N₂O 排放速率比较
Fig. 1 Comparison in N₂O formation rate by IRMS and gas chromatograph

表 1 黄泥土 NO₂⁻、NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 的浓度变化和 N₂O 生成速率及其 ¹⁵N 丰度

Table 1 Changes in the concentrations of NO₂⁻, NO₃⁻, and NH₄⁺, and formation rate of N₂O and their ¹⁵N abundance in Hydragric paddy soil

处理 Treatment	培养时间 Incubation time (h)	浓度 Concentration			¹⁵ N 丰度 ¹⁵ N abundance (atm%)			N ₂ O		
		NO ₂ ⁻ (nmol g ⁻¹)	NO ₃ ⁻ (μmol g ⁻¹)	NH ₄ ⁺ (μmol g ⁻¹)	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	生成速率 ¹⁾ Formation rate (nmol g ⁻¹ h ⁻¹)	¹⁵ N 丰度 Abundance (atm%)	¹⁵ N ₂ O 摩尔分数 ²⁾ Molar ratio
A1	7	13.1	0.15	20.1	2.35	2.13	39.3	0.04	—	0
	25	11.9	0.14	20.3	1.63	1.09	38.6	0.18	—	0
	73	68.2	0.19	19.8	14.2	9.34	38.3	0.21	—	0
A2	7	159	1.70	20.3	2.82	2.73	39.8	4.92	5.37	0.02
	25	159	0.81	20.6	5.30	4.40	39.1	12.95	9.18	0.14
	73	80.3	0.26	19.6	20.1	13.4	38.0	1.61	36.76	0.03
B1	7	91.9	1.60	4.29	22.6	51.5	1.41	6.29	58.24	0.06
	25	68.5	0.76	4.72	21.4	42.5	2.10	7.92	54.46	0.08
	73	14.0	0.18	4.14	4.13	5.00	2.42	0.47	31.23	0.01
B2	7	157	1.70	20.6	34.1	50.5	0.38	3.69	57.44	0.04
	25	175	0.78	20.5	30.5	41.6	0.64	8.27	47.03	0.09
	73	56.0	0.21	20.2	5.11	4.26	0.82	0.39	14.58	0.01
CK	7	3.9	0.15	4.28				0.00		
	25	3.4	0.15	4.54				0.00		
	73	9.5	0.16	4.25				0.00		

1) 气相色谱测定结果, 为总 N₂O 生成速率; 2) ¹⁵N₂O / (¹⁵N₂O + ¹⁵N₂)

加入 KNO₃ 后土壤 NH₄⁺ 含量未再随时间增加, 故可以认为, 经过 6 d 的预培育, 尿素基本上已全部水解(表 1、表 2)。A1 处理黄泥土气体样本用同位素质谱仪, 未能检测到 N₂O 的生成, 但气相色谱仪检测出少量的 N₂O, 且生成速率表现出随时间而增加的明显趋势(表 1)。红壤性水稻土 A1 处理的 N₂O 可以用同位素质谱仪和气相色谱仪检测到, 其生成速率随时间而增加的趋势较黄泥土更为明显(表 2)。统计分析表明, 红壤性水稻土 N₂O 生成速率随培养时间的变化与 NO₂⁻ 浓度变化呈极其显著的线性正相

关($r = 0.9959, p < 0.001$), 而与 NH_4^+ 浓度呈极显著的负相关($r = -0.9125, p < 0.001$)。

表2 红壤性水稻土 NO_2^- 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 的浓度变化和 N_2O 生成速率及其 ^{15}N 丰度

Table 2 Changes in the concentrations of NO_2^- , NO_3^- , and NH_4^+ , and formation rate of N_2O and their ^{15}N abundance in Gleyic paddy soil

处理 Treatment	培养时间 Incubation time (h)	浓度 Concentration			^{15}N 丰度 ^{15}N abundance (atm%)			N_2O		$^{15}\text{N}_2\text{O}$ 摩尔分数 ²⁾ Molar ratio
		NO_2^- (nmol g^{-1})	NO_3^- ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	NH_4^+ ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	NO_2^-	NO_3^-	NH_4^+	生成速率 ¹⁾ Formation rate ($\text{nmol g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	^{15}N 丰度 Abundance (atm%)	
A1	7	2.3	0.022	19.9	6.23	—	51.19	0.00	40.5	0.02
	25	5.2	0.017	20.1	19.1	—	49.97	0.92	50.7	0.07
	73	34.5	0.011	19.2	31.2	—	47.79	9.27	50.5	0.20
A2	7	31.7	2.01	20.7	4.57	1.46	50.93	36.96	3.75	0.47
	25	25.4	1.43	20.4	12.2	3.25	49.97	28.25	8.08	0.53
	73	58.0	0.797	20.5	28.1	15.8	47.21	22.64	25.4	0.49
B1	7	3.5	2.07	1.18	16.8	58.9	0.35	22.56	59.3	0.83
	25	2.8	1.82	1.23	17.0	58.2	0.65	15.85	59.1	0.71
	73	3.0	1.29	1.27	13.3	55.8	0.70	11.84	56.9	0.59
B2	7	23.5	1.94	21.1	37.4	57.7	0.12	37.41	56.3	0.62
	25	25.6	1.33	20.6	29.4	54.8	0.15	28.65	50.9	0.47
	73	57.1	0.715	20.4	16.3	39.0	0.14	23.06	29.9	0.41
CK	7	0.6	0.014	1.14				0.12		
	25	0.4	0.012	1.29				0.00		
	73	0.8	0.021	1.24				0.03		

1) 气相色谱测定结果, 为总 N_2O 生成速率; 2) $^{15}\text{N}_2\text{O} / (^{15}\text{N}_2\text{O} + ^{15}\text{N}_2)$

A2 和 B2 处理加入了等量的尿素和 KNO_3 , 且在同样的时间内加入, 前者尿素进行了 ^{15}N 标记, 后者 KNO_3 进行了 ^{15}N 标记。所以, 这二个处理的 N_2O 生成速率在理论上应该相等。红壤性水稻土 A2 和 B2 处理实际测定的 N_2O 生成速率确无显著差异 ($p = 0.705$, 表 2), 但黄泥土中 A2 处理的 N_2O 生成速率显著大于 B2 处理 ($p < 0.01$, 表 1)。这应该是样本之间的不均一性造成的差异。把 A2 和 B2 作为整体分析, 黄泥土中 N_2O 生成速率与 NO_2^- 呈极显著正相关 ($r = 0.6468, p < 0.01$), 与 NO_3^- 无显著相关性 ($r = 0.2370, p > 0.05$)。与此完全相反, 在红壤性水稻土中, N_2O 生成速率与 NO_3^- 呈极显著的正相关 ($r = 0.8892, p < 0.01$), 而与 NO_2^- 呈负相关 ($r = -0.6654, p < 0.01$)。

加入 KNO_3 显著地增加了 N_2O 的生成速率(表 1、表 2)。红壤性水稻土的 N_2O 生成速率远大于黄泥土, 而且随时间的变化规律不同。无论存在尿素与否, 黄泥土 N_2O 生成速率均表现为先增加后下降的规律; 红壤性水稻土则无例外地呈随时间而下降的规律。在加入 KNO_3 前, 加入尿素对黄泥土和红壤性水稻土 N_2O 生成速率的影响也不完全相同。尿素处理显著地增加红壤性水稻土 N_2O 的生成速率 ($p < 0.01$), 加入 KNO_3 后的 73 h 中, B1 和 B2 处理的平均 N_2O 生成速率分别为 16.7 和 $29.7 \text{ nmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 。考虑到黄泥土 A2 和 B2 的 N_2O 生成速率有显著差异, 故 B1 的 N_2O 生成速率分别与 A2 和 B2 的 N_2O 生成速率进行了比较。结果表明, N_2O 的平均生成速率在 B1 与 A2 或 B2 之间, 且都无显著差异, B1 平均为 $4.89 \text{ nmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$, A2 和 B2 的总平均为 $5.31 \text{ nmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 。但都存在培养时间和处理的显著交互作用 ($p < 0.05$)。从表 1 结果可以看出, 尿素的存在 (A2 和 B2) 改变了黄泥土 N_2O 生成速率的时间变化规律, 培养 7 h 的 N_2O 生成速率较小, 而 25 h 的峰值较大。

单加 KNO_3 的处理 (B1), N_2O 生成速率与无机氮组分的关系与同时加尿素的处理 (A2 和 B2) 相同, 黄泥土中 N_2O 生成速率与 NO_2^- 含量变化的密切程度高于 NO_3^- , 相关系数 r 分别为 0.7091 和 0.6924 (p 均小于 0.05); 红壤性水稻土 N_2O 生成速率与 NO_3^- 浓度变化的密切程度则高于 NO_2^- , 相关系数 r 分别为 0.8836 ($p < 0.01$) 和 0.6263 ($p > 0.05$)。

2.2 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 摩尔分数

生成的 N_2O 和 N_2 气体中, N_2O 所占的比例, 即摩尔分数 $\text{N}_2\text{O}/(\text{N}_2\text{O} + \text{N}_2)$ 对向大气排放 N_2O 具有重要的影响。由于同位素质谱测定的 N_2 总量并不可靠, 故在文中用 ^{15}N 标记气态氮, 即 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 和 $^{15}\text{N}_2$ 计算 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 的摩尔分数。黄泥土生成的 ^{15}N 标记气态氮几乎都为 $^{15}\text{N}_2$, 除 A2 培养 25 h, $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 摩尔分数达 0.14 外, 其余均小于 0.10 (表 1)。红壤性水稻土生成的 ^{15}N 标记气态氮中, 除 A1 处理外, $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 摩尔分数在 0.20~0.83 之间 (表 2)。

除 A1 无 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 生成外, 黄泥土其它各处理之间 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 的摩尔分数无显著差异, 但同一处理, 不同时间生成的 ^{15}N 标记气态氮中 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 的摩尔分数变化较大, 而且均表现为随培养时间从小到大再到小的过程 (表 1)。在红壤性水稻土中, 除 A1 处理 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 摩尔分数随培养时间增加外, 其它均随培养时间延长而下降。只加 KNO_3 处理 (B1) 的 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 摩尔分数最大, 加入尿素 (A2 和 B2) 减小 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 的摩尔分数, 单加尿素处理 (A1) 的最小。

黄泥土 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 摩尔分数或者与各种无机氮组分都无相关性 (A2, B1), 或者只与 NO_2^- 呈极显著正相关 (B2, $r = 0.8056$, $p < 0.01$)。红壤性水稻土 A2 处理中, $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 摩尔分数与无机氮各组分无显著相关性, A1 处理中, 与 NO_2^- 含量变化呈最密切的正相关性 ($r = 0.9593$, $p < 0.01$)。B 处理中, B1 和 B2 的 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 摩尔数均分别与 NO_2^- 和 NO_3^- 呈极显著的正相关, B1 处理的相关系数分别为 0.9286 和 0.9799; B2 处理分别为 0.9659 和 0.9450。

2.3 土壤无机氮和 N_2O 的 ^{15}N 丰度变化

表 1 和表 2 给出了土壤无机氮和 N_2O 气态的 ^{15}N 丰度。黄泥土 A1 处理因检测不到 N_2O 生成, 所以也无其 ^{15}N 丰度的结果。红壤性水稻土 A1 处理有 N_2O 的生成, 其 ^{15}N 丰度从培养 7 h 的小于 NH_4^+ 的 ^{15}N 丰度到培养 73 h 的大于 NH_4^+ 的 ^{15}N 丰度, 但在数值上都较接近。加入自然丰度的 KNO_3 (A2 处理), 二种土壤 N_2O 的丰度都大幅度下降。 N_2O 气体的 ^{15}N 丰度及无机氮 NO_2^- 和 NO_3^- 的 ^{15}N 丰度均随时间而逐渐增加。 N_2O 的 ^{15}N 丰度小于 NH_4^+ 的 ^{15}N 丰度, 但大于 NO_2^- 和 NO_3^- 的 ^{15}N 丰度。在红壤性水稻土, 73 h 测定的 N_2O 的 ^{15}N 丰度与 NO_2^- 的 ^{15}N 丰度非常接近。

在 B 处理中, 黄泥土 NO_2^- 、 NO_3^- 、 N_2O 的 ^{15}N 丰度都随着培养时间而下降, 但是 NO_2^- 和 NO_3^- 的 ^{15}N 丰度下降速率显然大于 N_2O 的 ^{15}N 丰度下降速率。培养 73 h 测定的 N_2O 其 ^{15}N 丰度大于任何一种无机氮的 ^{15}N 丰度。B 处理的红壤性水稻土, 其结果与黄泥土相似, 但无机氮和生成的 N_2O 中 ^{15}N 丰度的下降速率要小得多, 培养 73 h 后, NO_2^- 和 NO_3^- 的浓度仍然较高, 也未出现其转化产物 N_2O 的 ^{15}N 丰度大于 NO_2^- 和 NO_3^- 的现象。

从上述结果可知, 在多数情况下, N_2O 的 ^{15}N 丰度介于 NO_2^- 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 的 ^{15}N 丰度之间, 但是黄泥土的 B1 和 B2 和红壤性水稻土的 A1 中观察到其生成的 N_2O 的 ^{15}N 丰度大于任何一种无机氮 NO_2^- 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 的 ^{15}N 丰度的现象。

3 讨论

3.1 生成 N_2O 的主要过程

从文献 [4] 的讨论结果可知, 在黄泥土中, NO_3^- 转化过程至少包括反硝化过程和 DNRA 过程, 这两个过程均能生成 N_2O , 但后者不产生 N_2 。黄泥土 A1 处理说明, 成对硝化和反硝化过程生成的主要是 N_2 , N_2O 的生成速率在同位素质谱仪检测极限以下。一般认为, NO_3^- 还原成 NO_2^- 是反硝化过程的控制反应, 反硝化过程不导致 NO_2^- 的积累。如果 N_2O 的生成主要通过反硝化过程, 则 N_2O 生成速率应受 NO_3^- 浓度而不是 NO_2^- 浓度的控制。实验结果显示, 加入 KNO_3 的各处理, N_2O 生成速率与 NO_2^- 浓度呈显著正相关 ($r = 0.6468$) 而与 NO_3^- 浓度无显著相关性 ($r = 0.2370$)。由此说明, 加入 KNO_3 的黄泥土中反硝化不是生成 N_2O 的主要过程。

加 KNO_3 的各处理, $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 的摩尔分数与 $^{15}\text{NO}_3^-$ 异化还原成 $^{15}\text{NH}_4^+$ 的比值 (B1 平均为 7.8%, B2 平均为 12.9%) [4] 非常接近 (表 1)。DNRA 过程将 NO_2^- 转化成 NH_4^+ 的意义之一是解除 NO_2^- 的毒性 [6], 所以

进行 DNRA 过程的土壤中常可观察到 NO_2^- 的短期积累^[5]。黄泥土加 KNO_3 的处理, NO_2^- 浓度均远高于红壤性水稻土(表 1 和表 2)。 N_2O 生成速率与 NO_2^- 浓度呈显著正相关而与 NO_3^- 浓度无显著相关性的结果说明加 KNO_3 的黄泥土中, N_2O 主要通过 DNRA 过程生成。

红壤性水稻土, A1 处理中 N_2O 生成速率与 NO_2^- 含量变化呈极显著正相关($r = 0.9959$), 而与 NO_3^- 呈一定负相关($r = -0.6846, p < 0.05$) 进一步印证好气反硝化过程可能是由 NH_4^+ 产生 N_2O 和 N_2 的主要过程。好气反硝过程将 NH_4^+ 氧化成 NO_2^- , 后者不再进一步氧化成 NO_3^- , 而是进入反硝化程序, 还原生成 N_2O 和 N_2 ^[7]。所以, NO_2^- 浓度应是控制 N_2O 生成速率的主要因素, 与统计分析结果一致。这一过程中, $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 摩尔分数与 NO_2^- 浓度呈极显著正相关($r = 0.9593, p < 0.01$)。这一结果说明, 与厌气反硝化过程中 NO_3^- 浓度提高有利于 N_2O 生成^[8] 相同, 好气反硝化过程中, NO_2^- 浓度提高, 反应有利于生成 N_2O 。红壤性水稻土加入 KNO_3 的各处理, 可能也有一定的 NO_3^- 异化还原成 NH_4^+ , 即 DNRA 过程的存在, 但从上文的讨论中可知, DNRA 过程在红壤性水稻土中即使存在也很弱^[4], 所以 DNRA 产生 N_2O 基本可以忽略不计。好气反硝化过程即使未因加入 KNO_3 而受到抑制, 相对于加入的 KNO_3 而言, 其对 N_2O 和 N_2 生成速率的贡献必然很有限。 N_2O 生成速率与 NO_3^- 浓度显著正相关性, 而与 NO_2^- 的相关系数较小(B1 处理) 或为负相关(A2 和 B2 处理) 说明红壤性水稻土加入 KNO_3 的处理(A2, B1 和 B2), N_2O 的生成主要通过厌气反硝化过程。

3.2 pH 和 NO_3^- 浓度对 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 摩尔分数的影响

已有实验结果表明, 提高 NO_3^- 浓度, 可增加 N_2O 的排放和 N_2O 的摩尔分数; 提高土壤 pH, 可增加 N_2O 排放, 但降低 N_2O 的摩尔分数^[8]。从红壤性水稻土所获得的结果与此相吻合。在同一处理中, $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 的摩尔分数随 NO_3^- 或/和 NO_2^- 浓度的下降而下降。在 B 处理中, 加入尿素提高 pH 达 1.3 单位以上, $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 的摩尔分数显著降低。在 A 处理中, 加入 KNO_3 , 不仅降低土壤 pH 0.22 个单位, 而且增加了 NO_3^- 浓度, 因此, $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 的摩尔分数大幅度提高(表 2)。

但是, 这种现象没有在黄泥土中发生。黄泥土的 pH 较红壤性水稻土高, 但 N_2O 的生成速率则远小于红壤性水稻土。B 处理中, 加入尿素, 至少使黄泥土 pH 提高 0.6 个单位, 但并未显著改变 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ 的摩尔分数。已如上述, 黄泥土和红壤性水稻土 NO_3^- 的还原虽然都以反硝化过程占绝对优势, 但在这两种土壤中, 反硝化产物显然不同。黄泥土中, 反硝化产物几乎都为 N_2 ; 而在红壤性水稻土中, 同时生成大量的 N_2O 。加入 NO_3^- 增加黄泥土 N_2O 生成速率, 可能是高浓度的 NO_3^- 还原导致 NO_2^- 积累(表 1), 从而促进了 DNRA 过程的结果; 而在红壤性水稻土中则可能改变反硝化作用的产物组成。由此可见, pH 和加入 NO_3^- 对 N_2O 生成速率和 N_2O 摩尔分数的影响因土壤类型而异, 不能一概而论。

3.3 生成 N_2O 的反应位置

虽然有关硝化和反硝化途径的研究日益深入, 但是作者尚未见到过氮的转化过程是在细胞内还是细胞外进行的报道。本文结果提供了有意义的线索。

如果 N_2O 分别由硝化和反硝化过程产生, 根据 NO_3^- 、 NH_4^+ 和 N_2O 的 ^{15}N 丰度可以计算硝化过程和反硝过程对 N_2O 的相对贡献^[9]。计算结果的可靠性取决于体系内硝态氮和铵态氮的浓度及它们的 ^{15}N 丰度分布的均一性。实验结果表明, 大多数样本 N_2O 的 ^{15}N 丰度测定结果落在三种无机氮 ^{15}N 丰度之间(表 1 和表 2)。但也不乏 N_2O 的 ^{15}N 丰度超过任何一种无机氮组分的结果, 如黄泥土的 B1 和 B2 处理, 红壤性水稻土的 A1 处理中。此外, N_2O 的 ^{15}N 丰度变化滞后 NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ 的 ^{15}N 丰度变化。这些现象都说明体系内无机氮浓度及它们的 ^{15}N 丰度分布不均一。 2 mol L^{-1} 的 KCl 溶液不能提取细胞内的无机氮。用 KCl 提取土壤所测定的 NO_2^- 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 仅代表土壤无机介质中的部分, 而不能提取细胞内的 NO_2^- 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 。在淹水条件下, NO_2^- 、 NO_3^- 的还原很快, 细胞内外 NO_2^- 、 NO_3^- 浓度和它们的 ^{15}N 丰度不能迅速平衡。如果无机氮转化生成 N_2O 和 N_2 在细胞外进行, 其 ^{15}N 丰度应落在 KCl 提取测定的 NO_2^- 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 的 ^{15}N 丰度范围内; 如果转化在细胞内进行, 由于 KCl 提取测定反映的是细胞外的 NO_2^- 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 浓度和它们的 ^{15}N 丰度, 与细胞内的浓度和 ^{15}N 丰度并不一致, 就可能解释上述现象。如红壤

性水稻土 A1 处理, 由于开始进行气体采集之前, 土壤已经进行了 7 d 的淹水培养, ^{15}N 标记尿素加入也已经 6 d, 这时, 细胞内的 NH_4^+ 的 ^{15}N 丰度与土壤无机介质中的 ^{15}N 丰度已基本相等。如果好气反硝化整个过程都在细胞内完成, 则细胞内 NH_4^+ 氧化生成的 NO_2^- 丰度也应该接近于 NH_4^+ 的 ^{15}N 丰度, 由此产生的 NO_2^- 在细胞内随后反硝化生成 N_2O 和 N_2 , 它们的 ^{15}N 丰度无疑也接近于 NH_4^+ , 而且二者基本相等, 测定结果平均值分别为 47.2% 和 46.9%, 无显著差异 ($p = 0.91$)。细胞内生成的 ^{15}N 高丰度的 NO_2^- 其中一部分释放到土壤无机介质中, 使无机介质中 NO_2^- 的 ^{15}N 丰度随培养时间而不断提高(表 2)。

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. IPCC Intergovernmental Panel on Climate Change. The Supplementary Report to IPCC Scientific Assessment. Houghton J T, Callander B A, Varney S K. eds. Cambridge: Cambridge University Press, 1992
2. Granli T, Bockman O C. Nitrous oxide from agriculture. *Norwegian J. Agri. Sci.*, 1994(supp.): 128
3. Cai Z C, Xing G X, Yan X Y, *et al.* Methane and nitrous oxide emissions from rice paddy fields as affected by nitrogen fertilizers and water management. *Plant and Soil*, 1997, 196(1): 7~ 14
4. 蔡祖聪. 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. *土壤学报*, 2003, 40(2): 239~ 245
5. 蔡祖聪. 氮形态转化途径研究的新进展——厌氧氨氧化及其应用前景. *应用生态学报*, 2001, 12(5): 795~ 798
6. Yordy D M, Ruoff K L. Dissimilatory nitrate reduction to ammonia. In: Delwiche C C. ed. *Denitrification, Nitrification and Atmospheric Nitrous Oxide*. John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 1981. 171~ 190
7. Wrage N, Velthof G L, van Beusjchem M L, *et al.* Role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide. *Soil Biol. Biochem.* 2001, 33: 1723~ 1732
8. Stevens R J, Laughlin R J. Measurement of nitrous oxide and dinitrogen emissions from agricultural soils. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 1998, 52: 131~ 139
9. Stevens R J, Laughlin R J, Bums L C, *et al.* Measuring the contributions of nitrification and denitrification to the flux of nitrous oxide from soil. *Soil Biology and Biochem.*, 1997, 29(2): 139~ 151

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

II. PROCESSES FOR N_2O PRODUCTION

Cai Zr cong

(*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 of N_2O production in Hydric paddy soil and Gleyic paddy soil, collected from Wuxi and Yingtan, respectively, were investigated under flooding conditions at 25 °C. In the Hydric paddy soil, N_2 was a predominated product of denitrification process. Addition of KNO_3 stimulated DNRA process and hence N_2O production. In the Gleyic paddy soil, N_2O was produced from denitrification and aerobic denitrification processes with its production rate increasing with soil pH and nitrate concentration. It was observed in some treatments of both the soils that the ^{15}N abundance of N_2O was larger than those of all the inorganic nitrogen, NH_4^+ , NO_3^- , and NO_2^- , implying that the processes for N_2O production would take place inside cells of microbes.

Key words Processes, N_2O production, Nitrate, Location of reaction, pH