

冬季淹水稻田 CH₄ 排放通量及其 δ¹³C 的时间变化特征*

张晓艳^{1,2} 张广斌^{1,2} 纪洋^{1,2} 马静¹ 徐华^{1†} 蔡祖聪¹

(1 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008)

(2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要 通过田间试验研究了持续淹水稻田冬季休闲期和长期 CH₄ 排放通量及其稳定性碳同位素组成的时间变化。结果表明: CH₄ 排在冬季休闲期从4月份呈逐渐上升趋势, 至6月份出现排放峰, 为 CH₄ 6.4 mg m⁻² h⁻¹; 水稻移栽后则迅速增加, 于7月和8月出现两个排放峰, 分别为 CH₄ 23.1 mg m⁻² h⁻¹ 和 CH₄ 29.8 mg m⁻² h⁻¹, 此后急剧下降, 末期稻田排水落干期间出现一个排放峰。冬季休闲期 CH₄ 排放总量为 CH₄ 3.3 g m⁻², 占全年排放总量的 8.9%。稻田排放的 δ¹³CH₄ 在冬季休闲期后期逐渐从 -51‰ 上升至 -44‰, 然后下降至 -56‰。水稻移栽后, δ¹³C 值从 -62‰ 迅速降至 -68‰, 然后慢慢上升至 -60‰, 并在较长一段时间内保持不变, 后期再次富集¹³C。末期排水落干对排放 δ¹³CH₄ 影响显著。排放 δ¹³CH₄ 在水稻生长期较冬季休闲期低得多, 原因在于冬季休闲期的 CH₄ 氧化率很高(60%~90%), 而水稻生长期的 CH₄ 氧化率相对较低(10%~80%)。全观测期内, CH₄ 排放通量的季节变化均与土壤温度显著正相关($p < 0.01$), 与土壤 Eh 显著负相关($p < 0.01$), 与 δ¹³CH₄ 呈显著负相关($p < 0.05$)。

关键词 CH₄ 排放通量; CH₄ 氧化率; 稻田; 稳定性碳同位素组成; 时间变化

中图分类号 X511 **文献标识码** A

CH₄ 是仅次于 CO₂ 的最重要的温室气体, 稻田是大气 CH₄ 的重要排放源, 根据 IPCC 第四次报告^[1], 2000 年全球稻田 CH₄ 排放量约为 31~112 Tg, 属于 CH₄ 的一个较大的人为源。我国是水稻生产大国, 种植面积约占世界种植总面积的 20%^[2], 产量约占世界水稻总产量的 30%^[3]。因此, 我国水稻田 CH₄ 排放的研究备受国内外关注。稳定性碳同位素方法作为一种有效的研究手段, 早已被广泛应用到稻田 CH₄ 研究中^[4-6]。稻田所排放 CH₄ 的稳定性碳同位素组成对研究不同来源 CH₄ 的相对贡献率有重要作用, 同时也有助于辨识未知的 CH₄ 排放源^[4,7-8]。通过研究 CH₄ 排放通量及其碳同位素组成, 可为甲烷产生、氧化和传输的微环境机理研究提供重要参数。

非水稻生长期(冬季)土壤水分是控制稻田水稻生长期 CH₄ 排放量的关键因素, 且已有研究表明, 在相同的气候条件下, 冬季淹水稻田 CH₄ 的排放量远高于冬季排水的稻田^[9-11]。然而目前国内外关于冬季持续淹水稻田所排放的 CH₄ 碳同位素组

成的研究报道较少^[5]。为此, 我们观测了 2008 年非水稻生长期至 2009 年水稻生长期持续淹水稻田 CH₄ 的排放通量和相应的稳定性碳同位素组成, 以探讨冬季淹水稻田全年的 CH₄ 排放规律及 δ¹³CH₄ 的时间变化特征。

1 材料与方法

1.1 试验地点

试验小区位于江苏省句容市白兔镇(31°58'N, 119°18'E)。该地位于环太湖地区典型稻麦轮作区, 属于北亚热带季风气候。年平均气温约为 15℃, 年平均降水量约为 1 020 mm。供试土壤为发育于下蜀黄土的爽水性水稻土, 土壤(0~15 cm 土层)有机碳含量为 9.6 g kg⁻¹, 全氮含量为 1.0 g kg⁻¹, 土壤有机碳的同位素组成为 -27.38‰。

1.2 试验设计

2008 年 11 月 2 日水稻收割后, 稻田冬季休闲,

* 国家自然科学基金项目(40921061, 41071169)、中国科学院战略性先导科技专项(XDA05020200)资助

† 通讯作者, E-mail: hxu@issas.ac.cn

作者简介: 张晓艳(1986—), 女, 山东临沂人, 博士研究生, 主要从事农田温室气体排放规律及其机理研究。E-mail: zhangxy@issas.ac.cn

收稿日期: 2011-06-08; 收到修改稿日期: 2011-08-29

于 11 月 18 日开始淹水,直至 2009 年 10 月 15 日,期间保持至少 2 cm 深的水层。水稻移栽前,按当地耕种习惯翻地耙田。水稻品种为华粳 3 号,于 5 月 16 日育苗,6 月 22 日移栽,11 月 3 日收割。稻田施用尿素为 N 300 kg hm⁻²,按基肥:分蘖肥:穗肥为 2:1:1 施用,磷钾肥分别为 450 kg hm⁻² 的过磷酸钙和 225 kg hm⁻² 的氯化钾,作为基肥一次性施入。基肥、分蘖肥和穗肥分别于 6 月 22 日、7 月 8 日和 8 月 22 日施用。稻田 10 月 16 日排水落干直至收获。

1.3 样品采集与测定

田间 CH₄ 气样用静态箱采集。采样时间为上午 8:00~12:00,采样时将静态箱罩在事先埋入田间的约 15 cm 深的塑料底座上。为观测 CH₄ 排放通量的季节变化,冬季休闲期每隔 7~10 d 采样 1 次,水稻生长期每隔 4~7 d 采样 1 次。静态箱密封后用两通针将气体导入 18 ml 预先抽真空的玻璃瓶中,每隔 15 min 采样 1 次,共采 4 次。为测定排放的 CH₄ 的稳定性碳同位素组成,观测到 CH₄ 排放后每隔 10~15 d 采样 1 次。静态箱密封后用小抽气泵将气体导入 0.5 L 的气袋中,每隔 1~2 h 采集 1 次,共采 2 次。采样结束后,移走采样箱。此外,稻田末期排水落干期间,每隔 1~2 d 采样 1 次,并同时测定 CH₄ 排放通量及其稳定性碳同位素组成。采集气样的同时,用数字温度计 (Model 2455, Yokogawa, Japan) 记录箱温及 10 cm 深处土温。样品 CH₄ 浓度用带有氢离子火焰检测器的气相色谱 (岛津 GC-12A) 分析。CH₄ 稳定性碳同位素组成用带有全自动预气相色谱 (GC) 浓缩接口 (PreCon) 的 Thermo Finnigan MAT-253 同位素质谱仪^[12], PreCon 接口是一种全自动预 GC 浓缩接口,由样品瓶、化学阱、冷阱、燃烧反应器、六通阀共五个部分组成。气相色谱仪器使用的是 Trace GC, GC 参数: 25℃ 等温,样品压力: 210 × 105 Pa, 恒流方式。质谱仪器主机为热电-菲尼根 (Thermo Finnigan) 公司生产的 MAT-253 质谱计,配备有一个由 6 个法拉第杯组成的多离子接收系统。参比气体为高纯钢瓶 CO₂ 气体,经用有证标准物 GBW 04407 炭黑标定,其 δ¹³C_{PDB} 值为 -23.73‰ (PDB 系南卡罗莱纳州白垩系皮狄组美洲拟箭石), δ¹⁸O_{S_{MOW}} 值为 -28.89‰。

采集气样的同时采集土壤溶液,用根际土壤溶液取样器 (Rhizon soil moisture sampler, 简称 Rhizon SMS) 采集,间隔 15~30 d 采样一次。Rhizon SMS 主要由一支长 10 cm、直径 2.5 mm 的多孔聚酯管和一支长 1 m、直径 2.7 mm 的 PVC 管组成。事先将

多孔聚酯管埋入各小区中约 10 cm 深度处。每次取样时用 18 ml 真空瓶采取 10 ml 左右样品。同时用注射器取 10 ml 土壤表层水,注入 18 ml 真空瓶。之后将样品瓶内充入合适量的纯 N₂, 使之维持在 1 atm。震荡、取气,备测 CH₄ 浓度及碳同位素组成。

1.4 CH₄ 排放通量

根据 CH₄ 浓度与时间的关系曲线计算排放通量 F (CH₄ mg m⁻² h⁻¹), 用公式表示为:

$$F = dc/dt \times 0.714 \times h \times 273/T \quad (1)$$

式中, h (m) 为静态采样箱顶部至水面的高度; dc/dt (μl L⁻¹ h⁻¹) 为单位时间内密闭箱内 CH₄ 浓度的变化; T (K) 为采样时密闭箱内温度。

1.5 CH₄ 的稳定性碳同位素组成

排放的 CH₄ 的稳定性碳同位素组成 δ (‰) 用以下公式计算:

$$\delta_{\text{排放}} = [(C_{\text{结束}} \times \delta_{\text{结束}}) - (C_{\text{开始}} \times \delta_{\text{开始}})] / (C_{\text{结束}} - C_{\text{开始}}) \quad (2)$$

式中, C_{开始} 和 C_{结束} 分别为密闭箱开始和结束后所采气样的 CH₄ 浓度 (μl L⁻¹), δ_{开始} 和 δ_{结束} 分别为对应样品的稳定性碳同位素组成 δ¹³CH₄ 值。

1.6 CH₄ 氧化率 (f_{ox})

CH₄ 氧化率 (f_{ox}) 的计算公式被定义为^[4,6]:

$$f_{\text{ox}} = (\delta^{13}\text{CH}_{4(\text{氧化前})} - \delta^{13}\text{CH}_{4(\text{氧化后})}) / [(1 / \alpha_{\text{ox}} - 1) \times (\delta^{13}\text{CH}_{4(\text{氧化后})} + 1000)] \quad (3)$$

式中, δ¹³CH_{4(氧化前)} 为经历氧化前的 δ¹³CH₄ 值; δ¹³CH_{4(氧化后)} 为经历氧化后的 δ¹³CH₄ 值。α_{ox} 为 CH₄ 氧化过程的同位素分馏系数。

1.7 数据处理与分析

数据处理与分析均采用 Microsoft Excel 2003 software for windows 和 SPSS15.0 software for windows (SPSS Inc., Chicago) 完成。线性回归系数 R² ≥ 0.9 的分析结果才予以保留,反之,则舍去。

2 结果与分析

2.1 CH₄ 排放通量

CH₄ 排放通量随时间变化呈现一定规律 (图 1a), 冬季休闲期间大部分时间内几乎观测不到 CH₄ 排放, 4 月份开始呈逐渐上升趋势, 6 月份出现排放峰, 为 CH₄ 6.4 mg m⁻² h⁻¹。水稻移栽后, CH₄ 排放通量迅速增加, 分别于 7 月和 8 月出现两个排放峰, 为 CH₄ 23.1 mg m⁻² h⁻¹ 和 CH₄ 29.8 mg m⁻² h⁻¹, 随后急剧下降。末期收割前稻田排水落干, 出现一个短

暂而明显的排放峰,这可能是由于土壤中的闭蓄态 CH_4 在排水落干后得到释放。冬季休闲期和水稻生长期 CH_4 平均排放量分别为 CH_4 $0.65 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 和 CH_4 $11.0 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 。冬季休闲期 CH_4 排放总量为 CH_4 3.3 g m^{-2} , 仅占全年排放量的 8.9%。稻田 CH_4 排放量 92% 以上发生在 5 月至 9 月。

全年内土温变化呈现明显的季节变化趋势,冬季休闲期和水稻生长期平均土温分别为 13.2°C 和 24.4°C (图 1b)。 CH_4 排放通量随土温的上升而显著增加,统计分析显示,在冬季休闲期和水稻生长期两者均显著正相关 ($r = 0.635$ 与 0.732 , $p < 0.01$)。从图 1c 可以看到,土壤 Eh 在淹水初期处于较高状态,此后逐渐下降,整个水稻生长期大部分时间均处于有利于 CH_4 产生的水平。全年内, CH_4 排放通量与土壤 Eh 呈显著负相关 ($r = -0.589$, $p < 0.01$)。

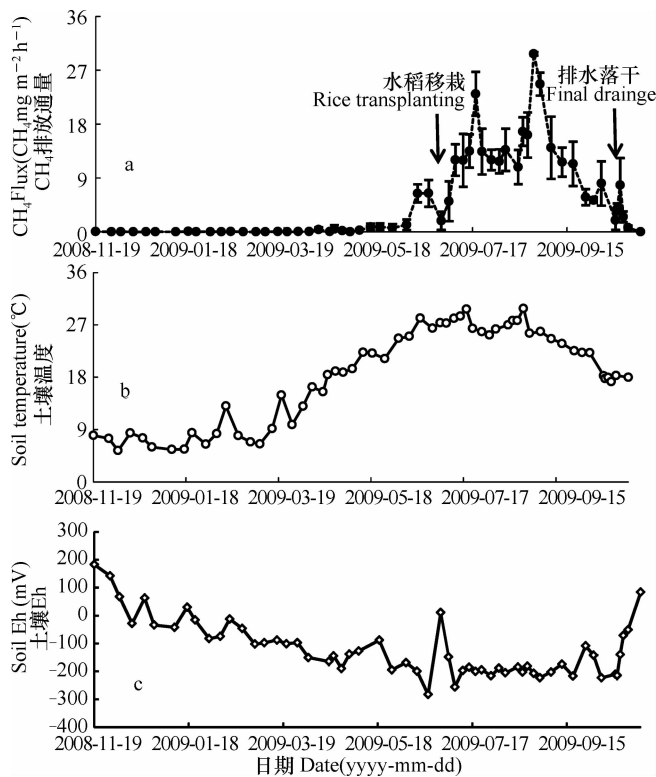


图 1 CH_4 排放通量(a)、土壤温度(b)与土壤 Eh(c)的时间变化

Fig. 1 Temporal variation of CH_4 flux (a), soil temperature (b) and soil Eh (c)

2.2 CH_4 稳定性碳同位素组成 ($\delta^{13}\text{CH}_4$)

稻田所排放的 CH_4 的稳定性碳同位素组成 ($\delta^{13}\text{CH}_4$) 随时间变化而呈现一定变化趋势 (图 2b)。2009 年 4 月开始观测,冬季休闲期后期 $\delta^{13}\text{CH}_4$ 值逐

渐从 -51‰ 上升至 -44‰ , 然后下降,直至 -56‰ 。水稻移栽后,稻田排放的 CH_4 相对亏损 ^{13}C , $\delta^{13}\text{C}$ 值很快从 -62‰ 降至 -68‰ , 然后慢慢上升至 -60‰ , 此后又稍有下降,并在较长一段时间内保持不变,水稻生长后期 ^{13}C 再次富集,排水落干对 $\delta^{13}\text{CH}_4$ 产生重要影响, $\delta^{13}\text{C}$ 值在排水落干后一天由 -59‰ 猛然升至 -51‰ , 两天后则迅速降至 -62‰ , 之后再次上升至 -48‰ 。总之,冬季休闲期 $\delta^{13}\text{CH}_4$ 值平均为 -50‰ , 显著高于水稻生长期的平均值 -61‰ ($p < 0.05$)。统计分析显示,全年内 CH_4 排放通量与 $\delta^{13}\text{CH}_4$ 呈显著负相关 ($r = -0.875$, $p < 0.05$)。

2.3 土壤表层水及土壤溶液中的碳同位素组成 ($\delta^{13}\text{CH}_4$)

全观测期内土壤溶液中 $\delta^{13}\text{CH}_4$ 值变化不大 (图 2a), 冬季休闲期前期一直维持在 -65‰ 左右, 后期有上升趋势, 达到 -60‰ , 之后再次回落至 -66‰ 。水稻移栽后, $\delta^{13}\text{CH}_4$ 值上升至 -55‰ , 7、8 月份基本保持不变, 9 月份开始下降, 最后下降至 -68‰ 。

而观测期内土壤表层水中 $\delta^{13}\text{CH}_4$ 值则表现出不同状况 (图 2a)。冬季休闲期土壤表层水中 $\delta^{13}\text{CH}_4$ 值从 -35‰ 下降至 -45‰ , 之后较长一段时间内均处于小幅波动状态, 后期发生一次大的升降, 从 -33‰ 至 -45‰ 。进入水稻生长期后, $\delta^{13}\text{C}$ 值从 -50‰ 缓慢上升至 -40‰ 。同一时期土壤表层水中的 $\delta^{13}\text{C}$ 值明显高于土壤溶液中的对应值, 即土壤表层水中的 CH_4 较土壤溶液中的更为富集 ^{13}C 。

计算 CH_4 氧化率时, α_{ox} 通常取 $1.013 \sim 1.049$ [13]。本试验中 $\delta^{13}\text{CH}_4$ (氧化前) 在冬季休闲期及水稻生长期均以土壤溶液中的 $\delta^{13}\text{CH}_4$ 值为基准, 而 $\delta^{13}\text{CH}_4$ (氧化后) 在冬季休闲期以土壤表层水中的 $\delta^{13}\text{CH}_4$ 为准, 在水稻生长期则以 $\delta^{13}\text{CH}_4$ (氧化后) = $\delta^{13}\text{CH}_4$ (排放) - $\varepsilon_{\text{传输}}$ (-12.2‰) 来计算 [6]。这是由于冬季休闲期, 土壤产生的 CH_4 主要通过冒气泡和扩散的方式排放出来, 而淹水稻田在水稻生长期 80% 以上的 CH_4 通过水稻植株排放 [14-15], 通过液相扩散和冒气泡过程中所传输的 CH_4 没有产生碳同位素的分馏 [16-17], 而通过水稻植株向大气传输 CH_4 的过程则会发生碳同位素分馏作用 [6, 18-19]。 α_{ox} 受温度影响显著变化, Chanton 等 [20] 研究发现 α_{ox} 在 24°C 和 12°C 时分别为 $1.030 \sim 1.033$ 和 $1.034 \sim 1.038$, 而 Coleman 等 [21] 的研究结果为 α_{ox} 在 26°C 时为 1.025 , 这已经被后来的野外试验研究所应用 [6, 19]。结合土壤温度的变化 (图 1b) 冬季休闲期我们取 $\alpha_{\text{ox}} =$

1.038, 水稻生长期则取 $\alpha_{ox} = 1.025$ 。结果表明, CH₄ 氧化率在冬季休闲期及水稻生长后期均处于较高的状态,但在 7、8 月份却表现为较低。冬季休闲期和水稻生长期 CH₄ 氧化率 (f_{ox}) 值分别为 60%~90% 与 10%~80% (图 2b)。

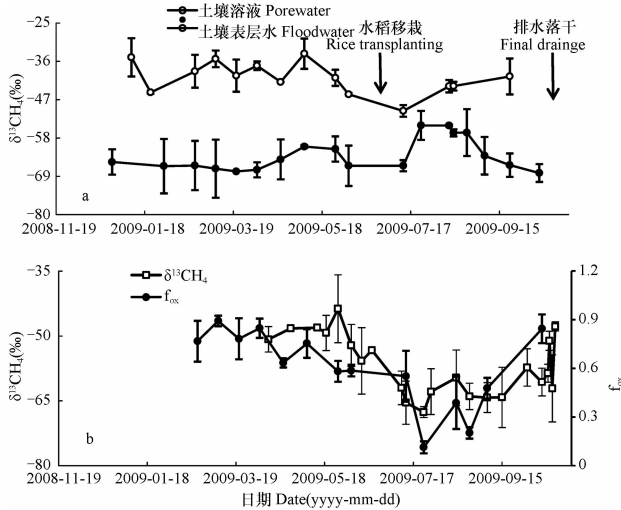


图 2 土壤溶液、土壤表层水 CH₄ 的碳同位素组成 (a) 和稻田排放的 CH₄ 碳同位素组成及 CH₄ 氧化率 f_{ox} 的时间变化 (b)

Fig. 2 Temporal variation of $\delta^{13}\text{CH}_4$ in soil pore-water (a), soil floodwater (a), emitted CH₄ (b) and fraction of CH₄ oxidized (f_{ox}) (b)

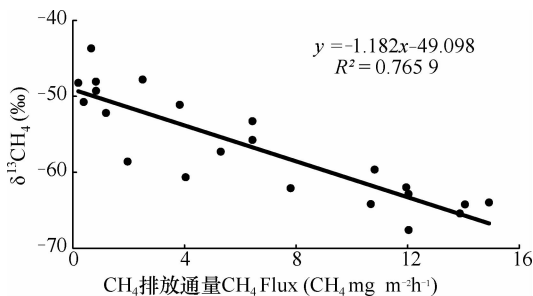


图 3 CH₄ 排放通量与其碳同位素组成的相关关系
Fig. 3 Relationship between CH₄ flux and its $\delta^{13}\text{CH}_4$ in temporal variation

3 讨论

尽管稻田土壤整体以淹水还原条件为主,但在根土及土水界面也存在氧化区域,导致土壤中产生的 CH₄ 在排放至大气前有相当一部分被土壤中的甲烷氧化菌所氧化,水稻土能氧化自身产生的 CH₄ 这一特性对调节稻田土壤 CH₄ 排放具有重要的意义。稻田土壤中,CH₄ 氧化主要发生在根际周围及土水界面^[22-23]。因此,土壤溶液中的 CH₄ 在扩散到

土壤表层水中时可能部分已被氧化。未被氧化的部分主要通过液相扩散、冒气泡和植株传输三种方式向大气排放^[24-25]。而稻田土壤中,产甲烷菌优先利用轻碳基质、甲烷氧化菌优先氧化¹²CH₄、¹²CH₄ 能更快地被传输,即稻田甲烷产生、氧化和传输的三个过程均存在同位素分馏^[6],且同位素分馏系数受多种因素的影响,使得 CH₄ 的碳同位素组成不断变化,CH₄ 排放过程中由于氧化的影响使土壤溶液中 δ¹³CH₄ 较植株体内 δ¹³CH₄ 值偏高^[18-19],而由于 CH₄ 在传输过程的影响,植株中 δ¹³CH₄ 值较通过植株排放出的 δ¹³CH₄ 所占比重大值偏高^[25]。目前已有大量研究结果表明,不同稻田排放的 CH₄ 碳同位素组成各不相同(表 1)。

本试验观测了持续淹水稻田全年内的 CH₄ 氧化率 f_{ox} 和 CH₄ 排放通量及其碳同位素组成 δ¹³C 的时间变化。冬季休闲期,CH₄ 氧化率高达 60%~90% (图 2b),因此整个冬季休闲期 CH₄ 排放通量很低(图 1a)。而水稻生长期的 7、8 月份 CH₄ 氧化率较低(图 2b),与此同时,稻田表现出较高的 CH₄ 排放通量(图 1a)。Jia 等^[36] 的研究表明 CH₄ 排放通量与根际 CH₄ 氧化率成反比,这与我们的研究结果相一致。δ¹³CH₄ 值主要是由 CH₄ 产生、氧化和传输过程中的同位素特征和分馏效应产生的结果。CH₄ 氧化作用会使剩余 CH₄ 富集¹³C;而 CH₄ 传输的结果又使得排放的 CH₄ 富集¹²C^[37]。气泡和扩散在水气界面的传输中几乎无分馏,但水稻植株通过通气组织传输会产生较大的同位素分馏效应^[25]。

稻田排放的 δ¹³CH₄ 值在水稻生长期显著低于冬季休闲期(图 2b),这与前人在中国^[30] 和肯尼亚^[7] 的研究结果相一致。冬季休闲期持续淹水,CH₄ 的产生主要是基于有机物质的降解为其提供了底物,土温在大部分时间内均处于较低状态(图 1b),可能使得产 CH₄ 途径受阻。此外,CH₄ 向大气传输主要依靠冒泡和液相扩散的方式,传输效率较低,CH₄ 氧化率又很高,大部分 CH₄ 在土壤表层水中已被再氧化,由于氧化带来的同位素分馏效应显著,而因传输产生的同位素分馏对 δ¹³CH₄ 影响较小,故排放的 CH₄ 表现出较高的 δ¹³C 值。水稻生长季,由于 δ¹³CH₄ 受 CH₄ 产生、氧化的影响而发生显著变化,δ¹³CH₄ 值的变化与 CH₄ 排放通量的变化并不吻合(图 1a,图 2b),水稻生长前期,水稻植株排放 CH₄ 的能力相对较弱,CH₄ 排放主要是通过冒泡和液相扩散的传输方式。随着土温逐渐升高,水稻

表 1 稻田 CH₄ 排放的 δ¹³C 值Table 1 Overview of available carbon isotopic composition of CH₄ from rice fields

采样地点 Location	δ ¹³ C (‰)	参考文献 Reference	采样地点 Location	δ ¹³ C (‰)	参考文献 Reference
美国加利福尼亚 California, USA	-68 to -66	Stevens et al., 1988 [4]	美国德克萨斯 Texas	-63 to -46	Bilek et al., 1999 [20]
肯尼亚 Kenya	-63 to -57	Tyler et al., 1988 [7]	意大利 Italy	-69 to -64	Dan et al., 2001 [31]
意大利 Italy	-68 to -63	Bergamaschi, 1990 [26]	意大利 Italy	-68 to -60	Krüger et al., 2001 [32]
日本 Japan	-72 to -56	Tyler et al., 1994 [27]	意大利 Italy	-67 to -47	Marik et al., 2002 [33]
中国苏州 Suzhou, China	-71 to -52	Bergamaschi, 1997 [28]	意大利 Italy	-74 to -58	Krüger and Frenzel, 2003 [34]
美国路易斯安那 Louisiana, USA	-66 to -51	Chanton et al., 1997 [19]	德国 Germany	-68 to -61	Conrad and Melanie, 2005 [17]
日本 Japan	-70 to -37	Chidthaisong and Watanabe, 1997 [29]	印度 India	-60 to -46	Rao et al., 2008 [35]
中国贵州 Guizhou, China	-65 to -54	Li et al., 1997 [30]	中国句容 Jurong, China	-56 to -44 ¹⁾	本文 This work
美国德克萨斯 Texas, USA	-58 to -53	Tyler et al., 1997 [6]	中国句容 Jurong, China	-68 to -48	本文 This work

1) 休闲季

根系及植株通气组织逐渐发达, CH₄ 排放通量显著增加(图 1a), 且 CH₄ 氧化率有所下降(图 2b), 因此, 排放的 CH₄ 持续的损失¹³C(图 2b); 进入水稻生长中期后, 成熟的水稻植株成为 CH₄ 向大气传输的主要途径, 而水稻植株在传输 CH₄ 时优先传输¹²CH₄ [25], 因此导致排放的 δ¹³CH₄ 处于较低水平(图 2b); 水稻生长末期, 水稻植株老化后, CH₄ 向大气传输的途径又主要依靠冒泡和液相扩散, 而此时土温和 CH₄ 排放通量均在下降(图 1a, 图 1b), 使得 CH₄ 氧化能力升高(图 2b), 因而排放的 CH₄ 又表现为富集¹³C(图 2b)。排水落干对 δ¹³CH₄ 产生重大影响, δ¹³CH₄ 出现很大的波动, 排水落干后一天急剧上升(图 2b), 这主要是由于 CH₄ 氧化的影响, 一般情况下稻田排水落干后会导致 δ¹³CH₄ 值升高 [27-28, 33, 35, 38], 这可能是由于根际周围的甲烷氧化菌活性有很大提高。两天后, δ¹³CH₄ 值急剧下降(图 2b), 这可能是由于大量的土壤闭蓄态 CH₄ 在还未被氧化时就迅速释放出来(图 1), 此后由于 CH₄ 的氧化作用稻田排放的 CH₄ 又表现为相对富集¹³C(图 2b)。

与表 1 中所列出的研究结果相比, 持续淹水稻田在冬季休闲期排放的 δ¹³CH₄ 值较前人在水稻生长长期的研究结果高, 这极有可能是由于 CH₄ 的氧化作用, 冬季休闲期 CH₄ 氧化率较高(图 2b)使得排

放的 CH₄ 富集¹³C。本研究中 δ¹³CH₄ 的季节变化规律与已有研究结论相一致 [28, 33, 35], 均表现为初期相对富集, 中期减弱, 后期再次富集。全观测期内, CH₄ 排放通量均与土壤温度显著正相关 ($p < 0.01$), 与土壤 Eh 显著负相关 ($p < 0.01$), 与 δ¹³CH₄ 呈显著负相关 ($p < 0.05$), 即土壤温度越高土壤 Eh 越低, CH₄ 排放速率越大, 排放的 δ¹³CH₄ 值越小。

4 结 论

持续淹水稻田 CH₄ 排放及其 δ¹³C 值存在显著的季节变化。冬季休闲期间 CH₄ 排放 4 月份开始呈逐渐上升趋势, 6 月份出现排放峰, 为 CH₄ 6.4 mg m⁻² h⁻¹。水稻移栽后, CH₄ 排放通量迅速增加, 分别于 7 月和 8 月出现两个排放峰, 为 CH₄ 23.1 mg m⁻² h⁻¹ 和 CH₄ 29.8 mg m⁻² h⁻¹, 随后急剧下降。末期收割前稻田排水落干, 出现一个短暂而明显的排放峰。冬季休闲期 CH₄ 排放总量为 CH₄ 3.3 g m⁻², 仅占全年排放量的 8.9%, 稻田 CH₄ 排放量 92% 以上发生在 5 月至 9 月。δ¹³CH₄ 在冬季休闲期后期逐渐从 -51‰ 上升至 -44‰, 然后下降直至 -56‰。水稻移栽后, δ¹³C 值很快从 -62‰ 降至 -68‰, 然后慢慢上升至 -60‰, 此后较长一段时间内保持不变, 水稻生长后期¹³C 再次富集, 排水落干对 δ¹³CH₄ 产生重要影响

并使之连续波动。总之, δ¹³CH₄ 在水稻生长期为 -68‰ ~ -48‰, 与在肯尼亚及中国贵州的研究结果相一致, 但是却较冬季休闲期 (-56‰ ~ -44‰) 要低得多。CH₄ 氧化率在冬季休闲期和水稻生长期分别为 60% ~ 90% 与 10% ~ 80%。在冬季休闲期和水稻生长期, CH₄ 排放通量的季节变化均与土壤温度显著正相关 ($p < 0.01$), 与土壤 Eh 显著负相关 ($p < 0.01$), 与 δ¹³CH₄ 呈显著负相关 ($p < 0.05$)。

参考文献

- [1] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) 2007. Climate change 2007: The physical science basis//Solomon S, et al. Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing, and couplings between changes in the climate system and biogeochemistry. Cambridge, United Kingdom and New York, USA: Cambridge University Press, 2007
- [2] International Rice Research Institute (IRRI). Rice state database, Los Baños, Philippines. [2011 - 05 - 20]. <http://www.irri.org/science/ricestat/index.asp>
- [3] Frohling S, Qiu J J, Boles S, et al. Combining remote sensing and ground census data to develop new maps of the distribution of rice agriculture in China. *Global Biogeochemical Cycles*, 2002, 16: 1 091 - 1 101
- [4] Stevens C M, Engelkemeir A. Stable carbon isotopic composition of methane from some natural and anthropogenic sources. *J Geophys Res*, 1988, 93: 725—733
- [5] 李金华, 曹景蓉, 洪业汤, 等. 贵州水稻田甲烷释放通量及碳同位素组成研究. *地球化学*, 1995, 24 (增刊): 98—104. Li J H, Cao J R, Hong Y T, et al. Emission flux and carbon isotopic compositions of methane from paddy fields in Guizhou (In Chinese). *Geochemica*, 1995, 24 (Suppl): 98—104
- [6] Tyler S C, Bilek R S, Sass R L, et al. Methane oxidation and pathways of production in a Texas paddy field deduced from measurements of flux, δ¹³C, and δD of CH₄. *Global Biogeochem Cycles*, 1997, 11: 323—348
- [7] Tyler S C, Zimmerman P R, Cumberbatch C, et al. Measurements and interpretation of δ¹³C of methane from termites, rice paddies, and wetlands in Kenya. *Global Biogeochem Cycles*, 1988, 2: 341—355
- [8] Miller J B. The carbon isotopic composition of atmospheric methane and its constraints on the global methane budget//Flangan L B. Stable isotopes and biosphere-atmosphere interactions: Processes and biological controls. California: Elsevier Academic Press, 2004: 288—306
- [9] 蔡祖聪, 徐华, 卢维盛, 等. 冬季水分管理方式对稻田 CH₄ 排放量的影响. *应用生态学报*, 1998, 9(2): 171—175. Cai Z C, Xu H, Lu W S, et al. Influence of management in winter crop season on CH₄ emission during rice growing (In Chinese). *Chinese Journal of Applied Ecology*, 1998, 9(2): 171—175
- [10] 徐华, 蔡祖聪, 李小平, 等. 冬作季节土壤水分状况对稻田 CH₄ 排放的影响. *农村生态环境*, 1999, 15(4): 20—23. Xu H, Cai Z C, Li X P, et al. Effect of soil water regime in winter cropping on CH₄ fluxes from rice field (In Chinese). *Rural Eco-Environment*, 1999, 15(4): 20—23
- [11] Kang G D, Cai Z C, Feng X Z. Importance of water regime during the non-rice growing period in winter in regional variation of CH₄ emissions from rice fields during following rice growing period in China. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 2002, 64: 95—100
- [12] 曹亚澄, 孙国庆, 韩勇, 等. 大气浓度下 N₂O、CH₄ 和 CO₂ 中氮、碳和氧稳定同位素比值的质谱测定. *土壤学报*, 2008, 45(2): 249—258. Cao Y C, Sun G Q, Han Y, et al. Determination of N, C and O stable isotope ratios in N₂O, CH₄ and CO₂ at natural abundance levels by mass spectrometer (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2008, 45(2): 249—258
- [13] 张广斌, 马静, 徐华, 等. 稳定性碳同位素方法在稻田甲烷研究中的应用. *土壤学报*, 2009, 46(5): 907—916. Zhang G B, Ma J, Xu H, et al. Literature review on estimation of methane emission from paddy fields in China (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2009, 46(5): 907—916
- [14] Hosono T. Studies on methane flux from rice paddies and the mechanism of methane emission through rice plants. *Bulletin of the National Institute of Agro-Environmental Sciences*, 2000, 18: 33—80
- [15] Yan X, Shi S, Du L, et al. Pathways of N₂O emission from rice paddy soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 2000, 32: 437—440
- [16] Conrad R, Klose M. Effect of potassium phosphate fertilization on production and emission of methane and its ¹³C-stable isotope composition in rice microcosms. *Soil Biology and Biochemistry*, 2005, 37(11): 2 099—2 108
- [17] Krüger M, Eller G, Conrad R, et al. Seasonal variation in pathways of CH₄ production and in CH₄ oxidation in rice fields determined by stable carbon isotopes and specific inhibitors. *Global Change Biology*, 2002, 8(3): 265—280
- [18] Chanton J P, Whiting G J, Balir N E, et al. Methane emission from rice: Stable isotopes, diurnal variations, and CO₂ exchange. *Global Biogeochem Cycles*, 1997, 11: 15—27
- [19] Bilek R S, Tyler S C, Sass R L, et al. Differences in CH₄ oxidation and pathways of production between rice cultivars deduced from measurements of CH₄ flux and δ¹³C of CH₄ and CO₂. *Global Biogeochem Cycles*, 1999, 13(4): 1 029—1 044
- [20] Chanton J P, Liptay K. Seasonal variation in methane oxidation in a landfill cover soil as determined by an in situ stable isotope technique. *Global Biogeochem Cycles*, 2000, 14: 51—60
- [21] Coleman D D, Risatti J B, Schoell M. Fractionation of carbon and hydrogen isotopes by methane-oxidizing bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1981, 45: 1 033—1 037
- [22] Conrad R, Rothfuss F. Methane oxidation in the soil surface layer of a flooded rice field and the effect of ammonium. *Biol Fertil Soils*, 1991, 12: 28—32
- [23] Denier van der Gon H A C, Neue H U. Oxidation of methane in the rhizosphere of rice plants. *Biol Fertil Soils*, 1996, 22: 359—366
- [24] Schütz H, Schroder P, Rennenberg H. Role of plants in regula-

- ting the methane flux to the atmosphere//Mooney H, Holland E, Sharkey T. Trace gas emissions from plants. Academic Press, 1991: 29—64
- [25] Chanton J P. The effect of gas transport on the isotope signature of methane in wetlands. *Org Geochem*, 2005, 36: 753—768
- [26] Bergamaschi P. Isotopenuntersuchungen an Methan aus Mülldeponien, Stümpfen und Reisfeldern, Diplomarbeit, Inst. für Umweltpophysik. Heidelberg, Germany: University of Heidelberg, 1990
- [27] Tyler S C, Brailsford G W, Yagi K, et al. Seasonal variations in methane flux and $\delta^{13}\text{C}$ values for rice paddies in Japan and their implications. *Global Biogeochem Cycles*, 1994, 8: 1—12
- [28] Bergamaschi P. Seasonal variation of stable hydrogen and carbon isotope ratios in methane from a Chinese rice paddy. *J Geophys Res*, 1997, 102: 25 383—25 393
- [29] Chidthaisong A, Watanabe I. Changes in concentration and $\delta^{13}\text{C}$ values of soil-trapped CH_4 and CO_2 in flooded rice soil. *Biol Fertil Soils*, 1997, 24: 70—75
- [30] Li J H, Cao J R, Hong Y T, et al. Emission flux and carbon isotopic composition of methane from rice paddies in Guizhou Province. *Chinese J Geochem*, 1997, 16(3): 283—288
- [31] Dan J G, Krüger M, Frenzel P, et al. Effect of a late season urea fertilization on methane emission from a rice field in Italy. *Agric Ecosyst Environ*, 2001, 83: 191—199
- [32] Krüger M, Frenzel P, Conrad R. Microbial processes influencing methane emission from rice fields. *Global Change Biology*, 2001, 7: 49—63
- [33] Marik T, Fischer H, Conen F, et al. Seasonal variations in stable carbon and hydrogen isotope ratios in methane from rice fields. *Global Biogeochem Cycles*, 2002, 16(4): 1 094, doi: 10.1029/2001GB001428
- [34] Krüger M, Frenzel P. Effects of N-fertilization on CH_4 oxidation and production, and consequences for CH_4 emissions from microcosms and rice fields. *Global Change Biology*, 2003, 9: 773—784
- [35] Rao D K, Bhattacharya S K, Jani R A. Seasonal variations of carbon isotopic 531 composition of methane from Indian paddy fields. *Global Biogeochem Cycles*, 2008, 22, GB1004, 532 doi: 10.1029/2006GB002917
- [36] Jia Z J, Cai Z C, Xu H, et al. Effects of rice cultivars on methane fluxes in a paddy soil. *Nutr Cycl Agroecosyst*, 2002, 64: 87—94
- [37] Happell J, Chanton J P, Showers W. The influence of methane oxidation on the stable isotopic composition of methane emitted from Florida Swamp forests. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58: 4 377—4 388
- [38] Han G H, Yoshikoshi H, Nagai H, et al. Late growing season CH_4 budget in a rice paddy determined using stable carbon isotope, emission flux and soil storage measurements. *Org Geochem*, 2005, 36: 789—801

TEMPORAL VARIATION OF CH_4 FLUX AND ITS $\delta^{13}\text{C}$ FROM WINTER FLOODED RICE FIELD

Zhang Xiaoyan^{1,2} Zhang Guangbin^{1,2} Ji Yang^{1,2} Ma Jing¹ Xu Hua^{1†} Cai Zucong¹

(1 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

(2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract Investigations were carried out of CH_4 emission and its $\delta^{13}\text{C}$ values from a rice field under continuous flooding throughout the fallow and following rice seasons. Results show that in the fallow season CH_4 flux rose from April and reached a peak value, about $6.4 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, in June. After rice transplanting, CH_4 flux increased quickly at the beginning of the rice season and two peaks occurred in July and August, reaching 23.1 and $29.8 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, respectively, which was followed by a rapid decrease. Then another peak appeared during the final drainage before rice harvest. The total CH_4 emission in the fallow season amounted to 3.3 g m^{-2} , accounting for 8.9% of the annual total emission. On the other hand, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4(\text{emitted})}$ increased gradually from -51‰ to -44‰ , and then dropped back to -56‰ in the late fallow season. After rice transplanting, $\delta^{13}\text{C}$ value decreased from -62‰ to -68‰ firstly and then increased swiftly to -60‰ , which afterwards remained unchanged for a relatively long time. Late in the season, emitted CH_4 became ^{13}C enriched again. The impact of the final drainage on $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4(\text{emitted})}$ was remarkable. The $\delta^{13}\text{C}$ value of emitted CH_4 was heavier in the fallow season than in the rice season, because the fraction of CH_4 oxidized was higher in the fallow season ($60\% \sim 90\%$) than during the following rice season ($10\% \sim 80\%$). Within the whole observation period, the temporal variation of CH_4 flux was positively related to soil temperature ($p < 0.01$), but negatively related to soil Eh ($p < 0.01$) and to $\delta^{13}\text{C}$ value ($p < 0.05$) as well.

Key words CH_4 flux; Fraction of CH_4 oxidized; Rice field; Isotopic composition; Temporal variation