

土壤 NO_x 气体释放研究进展

王 兵¹ 李心清^{1*} 程红光¹ 程建中¹ 周志红^{1,2} 邢 英^{1,2},
房 彬^{1,2} 张立科^{1,2}

(1.中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2.中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘 要 营养元素的迁移转化是生态学及环境科学研究领域的一个重要课题, 土壤微生物活动产生的 NO_x 气体作为大气中 NO_x 的重要排放源之一, 日益受到人们的关注。NO_x 在大气中具有很强的化学活性, 通过参与大气中光化学反应而影响到其它温室气体的浓度, 且在对流层 O₃ 和 OH 自由基的光化学反应中起着决定性作用, 同时也是酸沉降中 HNO₃ 的生成源, 在平流层 NO_x 是消耗臭氧层的痕量气体之一。本文综合分析了土壤 NO_x 产生及排放机理, 影响土壤 NO_x 排放的主要因素, 土壤 NO_x 气体排放通量的测定及其模型估算方法。并在此基础上, 提出今后应把土壤微生物系统以及土壤硝化、反硝化作用机理作为以后的研究重点, 运用同位素技术和各种模型手段进行较大范围的时空尺度上的连续观测研究。

关 键 词 土壤; 营养元素; 生物地球化学; NO_x

中图分类号: X142; S154.3 文献标识码: A 文章编号: 0564-3945(2011)06-1522-08

营养元素的迁移转化及流失一直是生态学及环境科学研究领域一个重要课题, 氮作为一种重要的营养元素, 不仅对植物的生长起着关键作用, 而且也是植物从土壤吸收最多的元素^[1]。氮的循环和动态平衡过程直接影响土壤生产力水平, 并直接关系到生态系统的连续与稳定。对营养元素生物地球化学循环的研究不但能阐明生态系统物质循环机制, 而且能指导生产实践, 调节和改善各种限制性因素, 加速营养元素循环的周转速度, 以达到最大限度地提高生态系统的生产力。早期的研究多集中在地下水、河水及河口区硝酸盐的污染研究。最近二十年来, 通过野外观测和实验室模拟实验研究发现, 土壤微生物活动所产生的含氮气体(NO_x、N₂O 和 NH₃)是大气中氮氧化物气体重要排放源之一, 对含氮气体化合物的研究已逐渐成为环境学家和生态学家研究的热点问题。自 1978 年 Galbally^[2]首先对土壤释放的 NO 气体进行野外观测研究以来, 国内外众多学者对土壤释放 NO_x 气体进行了大量的研究工作。主要进展如下: 应用不同的模型及测试方法对全球土壤释放的 NO_x 气体通量进行了估算, 初步确立了土壤 NO_x 气体释放机理及其影响因素。目前关于土壤释放 NO_x 气体方面的研究大部分集中在对 NO 气体的研究, 而对 NO₂ 和 NO_x 气体的研究较少, 特别是有关土壤 NO_x 释放通量时空变化特征方面的相关报道目前极为有限。NO_x 作为硝化和反硝化

作用过程中的中间产物和副产物, 其产生机理还不是很清楚^[3]。对土壤 NO_x 气体排放通量的相关研究报道不多, 已有研究多集中在农业施肥土壤温室气体及 NO_x 排放通量的研究^[4-6], 而对于其他非农业土壤相关研究报道较少^[7-12]。

氮氧化物常以 NO_x 表示, 主要包括 NO 和 NO₂, NO_x 并不直接吸收红外线辐射而产生温室效应, 但在大气中 NO_x 具有很强的化学活性^[13], 通过参与大气中的化学反应而影响到其它温室气体的浓度, 在对流层 O₃ 和 OH 自由基(OH)的光化学反应过程中起着决定性的作用^[14], 是酸沉降中 HNO₃ 的生成源, 在平流层 NO_x 是消耗臭氧层的痕量气体之一。大气中 NO_x 的自然源主要包括闪电、土壤微生物作用、大气氨氧化、同温层的注入以及海洋的光解过程^[15], 而人为源则主要包括化石燃料的燃烧以及生物质燃烧, 这部分来源主要集中在工业较发达及人口较密集地区, 天然的生物释放相对于上述地区而言其释放量相对较小。研究表明, 人为源的输入(主要是化石燃料的燃烧)占同温层中 NO_x 气体总量的 50%以上^[16], 而土壤释放的 NO_x 占 10%~40%^[17]。Hahn 和 Crutzen^[18]研究发现土壤释放的 NO_x 占全球 NO_x 气体总释放量的 29%。据估算, 以 N 计算, 全球土壤 NO 释放通量大约在 4~21 Tg a⁻¹^[7], Yan 等^[19]通过统计模型估算全球土壤 NO_x 释放通量为 4.97 Tg a⁻¹。近年来, 随着研究的不断深入, 人们发现在偏远地区

收稿日期 2010-08-05, 修订日期 2010-08-30

基金项目 中国科学院院地合作项目、国家自然科学基金项目(40721002, 40872212)、贵州省农业攻关计划项目(黔科合 NY 字[2011]3079 号)、贵州省科学技术基金项目(2011GZ94199)资助

作者简介 王 兵(1982-)男, 贵州安顺人, 博士, 助理研究员, 主要从事土壤环境地球化学研究。E-mail wangbing@vip.gyig.ac.cn

*通讯作者

以及人类活动较少的地区,土壤释放的 NO_x 气体对于该地区对流层大气化学组成以及酸雨的贡献起到非常重要的作用^[14]。

鉴于 NO_x 气体的排放对全球气候变化的贡献及其在生物地球化学循环过程中的重要作用。本文综述了土壤 NO_x 气体排放通量研究的进展情况,主要包括:土壤 NO_x 气体产生及排放机理;影响土壤 NO_x 排放的主要因素;土壤 NO_x 排放通量的测定及模型估算方法,并在此基础上,对今后的研究方向进行了展望。

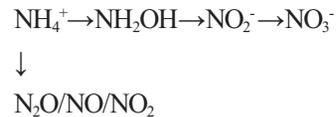
1 土壤 NO_x 产生机理

土壤 NO_x 气体的释放主要取决于两个生物作用过程:硝化作用(NH₄⁺ 氧化为 NO₂⁻ 和 NO₃⁻)和反硝化作用(NO₂⁻ 和 NO₃⁻ 厌氧反应生成 NO、N₂O 和 N₂)^[5,7,11,16,20,21]。这两个过程都是在土壤微生物作用下进行的。NO_x 主要是这两个过程的中间产物或副产物。有研究指出,尽管硝化、反硝化作用都会产生 NO_x 气体,但反硝化作用所产生的 NO 占的比例较小,土壤 NO 气体的产生主要源于土壤微生物的硝化作用^[21-23],且硝化、反硝化速率及 NO_x 气体的释放速率在时空上均不相同。由于硝化、反硝化过程中 NO_x 的产生机理目前还不是很清楚,因此评估硝化、反硝化作用对土壤 NO 气体释放的贡献问题非常困难^[24]。研究表明,在 NH₄⁺ 被氧化成 NO₃⁻ 时,即中间产物 NO₂⁻ 减少过程中伴随着 NO 的释放^[21]。目前大多数的研究者认为土壤排放的 NO_x 气体中主要是 NO,但是也有部分研究表明土壤排放比较可观的 NO₂^[25],造成这种现象的原因可能是土壤释放的 NO 气体在释放到大气之前与上层土壤的 O₃ 发生氧化反应所致^[26]。

1.1 硝化作用

硝化作用是由土壤微生物(细菌、真菌和放线菌)在好气条件下将铵盐氧化成硝酸或亚硝酸,或由土壤微生物作用导致的氧化态氮增多的过程,自养和异养微生物均可参与此过程。在这一过程中,土壤微生物通过铵氧化过程而获得能量,这些微生物通过 CO₂ 而获得碳源,而不是通过消耗土壤中的有机化合物而获得碳源。因此,当许多微生物的生长和活性受到碳的限制时,硝化细菌很可能受到铵有效性的限制,铵态氮同时也受到一系列因素的影响,包括土壤有机质分解过程中氮的释放速率、植被或者微生物对氮的消耗、土壤颗粒对铵态氮的吸附以及一系列控制土壤透气性的因素(温度、含水量、施肥类型及速率等)。对于硝化作用,至今仍未发现有一类菌能直接把铵转化为硝酸盐,而是必须通过两类菌的共同作用才能完成。

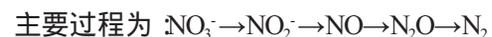
因此硝化作用一般包括两个阶段:第一阶段是在亚硝化细菌的作用下,铵被氧化成亚硝酸;第二阶段是在硝化细菌的作用下,将亚硝酸氧化为硝酸。土壤硝化作用受诸多因素的影响,主要包括 NH₄⁺ 浓度、pH 值、温度、土壤通气状况、土壤含水量及土壤类型等。在硝化过程中释放部分 NO,其过程反应如下:



影响硝化作用的其中一个重要因素是 pH 值,硝化作用一般在 pH = 5 ~ 9 范围内几乎都能进行。但以中性和微酸性反应最好。其中硝化细菌对 pH 的要求较高,一般在过酸或过碱的条件下明显减弱,而亚硝化细菌对 pH 值的敏感性较弱。除此之外,氧气对于铵离子的氧化也起到非常关键的作用,所以通常在低氧的环境下硝化速率都非常低,氧气的有效性主要受土壤含水量、好氧微生物的活性以及土壤质地等因素的影响,在干旱和半干旱地区,土壤具有良好的通气性,因此硝化作用所产生的 NO 气体比反硝化作用产生的 NO 更重要。目前,对于土壤硝化作用过程中 NO 的产生机理还不是很清楚。有研究表明^[27],NO 气体作为中间产物产生于 NH₂OH 向 NO₂⁻ 转换过程中,但有部分研究发现 NO 气体产生于 NO₂⁻ 减少的过程中^[28],在好氧的土壤环境中,大部分 NO 气体主要是以硝化作用所产生的副产物释放到大气中。

1.2 反硝化作用

反硝化作用是在厌氧条件下,由嫌性好氧的异养微生物利用同一个呼吸电子传递系统,以(NO₃⁻, NO₂⁻, NO_x, N₂O)作为最终电子受体,将其逐步还原成 N₂ 的硝酸盐异化过程。这一过程通常导致土壤有效氮的损失,并伴随着 N₂O 和 NO_x 气体的释放,而作为中间产物的 NO 被认为是大气中 NO 的主要来源。反硝化细菌在有氧条件下,进行有氧呼吸,以氧为最终电子受体,一般不发生反硝化作用。但在缺氧条件下,则以 NO₃⁻ 为最终电子受体,并将 NO₃⁻ 还原为 NO₂⁻,最终还原为 N₂。



反硝化作用要求的通气条件和硝化作用相反,一般在嫌气条件下进行。参与反硝化作用过程的微生物主要是反硝化细菌。作用的强度主要取决于土壤中的氧浓度和土壤 pH。所有的反硝化细菌都是嫌气性细菌,反硝化作用只有在土壤中的氧浓度较低时才能进行。因此,若要避免土壤中氮的损失,就应保证良好的排水条件,并增加土壤的通透性^[29]。研究表明,NO 气体

的产生或消耗不仅取决于总的反硝化速率,而且还受其它一些因素的影响,如 NO 气体在最终产物 N₂O 和 N₂ 中所占比例等因素的影响^[30]。

根据目前的研究状况,人们很难将硝化作用和反硝化作用所释放的 NO 气体进行区分。研究表明,仅有很小一部分氮通过反硝化作用被氧化成 NO,在通气状况比较好的土壤中,大约有 1%~4%的 NH₄⁺ 被氧化以 NO 的形式释放出来^[31]。而进一步的研究表明,NO 的释放可以达到 0.1%~10%左右^[32]。因此,为了更好地评估硝化和反硝化作用对于土壤 NO 气体的贡献,同位素技术已被越来越多的研究者运用到该领域中^[13,33-36]。

2 土壤 NO_x 排放的影响因素

土壤 NO_x 的产生受诸多环境气象因素及土壤理化性质参数的影响,包括土壤氮的有效性、土壤温度、土壤含水量、土壤 pH 值、土壤质地、植被类型以及土地利用方式等。其中土壤氮的有效性、土壤温度、土壤含水量是三个主要的控制因素^[11,26]。部分因素通过直接或间接方式控制土壤微生物的活性而影响土壤 NO_x 的释放,还有一些因素通过改变土壤的理化性质以及土壤环境中气体的扩散方式而影响 NO_x 的土气交换量。

2.1 土壤氮的有效性

土壤有效氮是指植物能够吸收利用的氮,包括土壤中矿质态氮和较简单的有机态氮,主要来自于土壤有机氮的矿化。大量野外和实验室模拟实验研究表明,无论是硝化还是反硝化作用,土壤中有效态氮的水平都是控制 NO_x 气体释放的主要限制性因素,土壤中 NH₄⁺ 和 NO₃⁻ 含量与土壤释放的 NO 和 N₂O 气体通量之间有很强的相关性。土壤中氮的有效性对土壤 NO 释放率的影响较大,这主要是由于土壤中的 NH₄⁺ 和 NO₃⁻ 为土壤中的硝化和反硝化细菌提供了很好的底物^[30]。土壤中氮肥的输入可以增加氮的有效性,从而促进 NO 气体的产生。Li 等^[11]通过对我国南方典型菜地施肥作用后所产生的 NO 气体研究发现,NO 气体与 NH₄⁺ 具有显著正相关关系,而与 NO₃⁻ 相关性较差,表明 NO 气体主要来源于土壤微生物的硝化作用过程;而 Williams 等对北美三个不同的陆地生态系统土壤释放的 NO_x 气体通量进行研究发现,不同 NO₃⁻ 浓度的土壤,其释放的 NO_x 气体通量水平差别较大,NO₃⁻ 浓度水平与释放的 NO_x 气体通量基本呈线性关系^[37,38]。

2.2 土壤温度

土壤温度是影响土壤 NO_x 释放的主要因素之一,通过影响微生物反应速率和土壤气体扩散速率而影

响 NO_x 气体的释放。在一定范围内环境温度升高可加速土壤中有机质的分解速率和提高微生物的活性,从而增加土壤中 NO_x 浓度,温度对 NO_x 释放量的影响通过多种途径起作用。研究表明,土壤 NO 的释放与土壤温度在 15~35 °C 之间成指数关系^[39],而当土壤温度高于 35 °C 时,NO_x 气体释放通量呈下降趋势,这主要是由于土壤作为一个复杂的体系,其微生物作用过程受到很多因素的影响,当温度上升到一定的高度时,土壤微生物在较低湿度或者在较恶劣的环境条件下,其活性将达到一个最大值之后逐渐降低^[37],另有研究发现土壤温度与 NO_x 释放量之间存在明显的正相关关系^[21]。此外,在干旱半干旱地区,当土壤较干旱时,土壤温度与 NO_x 气体释放之间无显著相关性或相关性较低^[30],而当土壤湿度达到 2%~3% 时,其 NO 气体的释放却表现得非常显著,因此,这进一步加剧了土壤温度与 NO_x 气体之间关系的不确定性。据研究发现,15~35 °C 为硝化作用微生物活动的适宜温度,而反硝化微生物所要求的适宜温度为 5~75 °C^[40]。同时有研究表明,干旱季节土壤温度较低,植物生长较慢,凋落物减少,植物运输到土壤的分泌物减少,不利于微生物生长;湿润季节,植物生长旺盛,植物向地下输送的有机物较多,这些条件有利于微生物的生长代谢^[41]。尽管温度对微生物的活动有着直接的影响,但有研究表明,温度对硝化作用的影响并没有铵态氮和氧气重要,且硝化作用的影响也主要是通过影响土壤湿度、分解速率以及铵态氮的供给量来影响硝化作用。

此外,由于目前温度测量方法的不同,有可能导致不同研究方法之间缺乏一个统一的定论。如有些研究通过热电偶温度计直接测定箱内表土以下不同深度的温度,而更多的研究则在箱外测量表土以下不同深度的温度。还有些研究者采用水银温度计对不同的土壤深度温度进行测量,不同的方法和测量方式将直接影响到最终的测量结果。

2.3 土壤湿度

土壤湿度是决定土壤 NO 释放速率一个重要因素。大量研究表明,NO_x 的释放和土壤湿度之间存在负相关关系。在适度的湿度条件下,土壤释放的 NO_x 气体通量较大,当土壤湿度在 5%~40% 之间时,土壤释放的 NO 气体随着湿度的增加而增加,然而在额外补充水分的情况下,当土壤孔隙水达到饱和后,NO_x 气体的释放又将受到抑制。而在饱和与较干燥的条件下,土壤释放 NO 气体较少,造成这种现象的可能原因是土壤中的 N 在相同的条件下同时进行矿化作用和硝化作用。一般情况下,适宜于进行硝化作用的水分为

30% ~ 70%的土壤孔隙存水空间,但当存水孔隙超过60%时,由于土壤通气性降低,反硝化作用开始增强,NO 气体在水中的扩散速率低于在空气中的扩散速率,因此土壤空隙水对于 NO 气体向大气的扩散作用起到了阻碍作用。土壤水分不仅影响生物体的有效水分含量,也影响土壤通气状况、可溶物质的数量和 pH 值等,土壤含水量通过影响氧气向土壤中的扩散速率,进而影响微生物的活性。在一定的水分含量范围内,NO_x 释放量与水分含量呈极显著相关关系。研究表明,当土壤温度大于 20 °C 时,土壤 NO 气体释放量与土壤湿度之间也有正相关关系^[42]。通过土壤微生物研究表明,土壤湿度增加可以显著增加土壤呼吸作用以及碳、氮的矿化速率,从而增加 NO_x 气体的释放量^[21]。因此,在干燥条件下,土壤通气状况良好,可以促进硝化作用的进行,而在厌氧条件下主要进行的是反硝化作用。研究表明,土壤在适宜的湿度条件下释放出较高的 NO_x 气体,而在较干燥或者较潮湿的条件下,其释放通量较低^[43]。土壤湿度与 NO 气体之间的相关性及其复杂,有待进一步研究。

2.4 土壤 pH 值

影响硝化作用的一个重要因素是 pH 值,硝化作用一般在 pH = 5 ~ 9 范围内几乎都能进行,但以中性和微酸性反应最好。其中硝化细菌对 pH 的要求较高,一般在过酸或过碱的条件下明显减弱,而亚硝化细菌对 pH 值的敏感性较弱。土壤 pH 对 NO_x 净排放的影响十分复杂,一般认为反硝化菌最适宜的 pH 值为 6 ~ 8,活动范围在 3.5 ~ 11.2 之间。Remde 和 Conrad^[44]通过模拟实验研究了土壤 pH 值对 NO 气体产生的主要机理,发现在碱性土壤(pH = 7.8)时,硝化细菌对 NO 气体的产生起主要控制作用,而在酸性土壤(pH = 4.7)时,反硝化作用则起到主要的控制作用。Yamulki 等^[45]对不同的酸度条件下(pH = 3.9、5.9 和 7.6),草原土壤与大气间 N₂O、NO 和 NO₂ 三种气体释放通量进行了一年的监测研究发现,随着酸度的增加,N₂O 的释放通量降低,而 NO 释放通量与 pH 之间关系不大,最大值出现在 pH 为 5.9 的点位上。

2.5 土壤质地

土壤质地也是控制土壤 NO_x 排放的因素之一。研究表明,较粗糙的砂质土壤释放的 NO 气体释放通量大于细质颗粒土壤的释放量,尤其是在黏土中,其释放通量更小。这可能是由于砂质土壤较细质的黏土相比,其透气性相对较好,从而增加了土壤中 NO 的扩散速率,促使土壤中的 NO 气体在被土壤吸附或参与其他反应之前而扩散到大气中。Bakwin 等^[46]和 Skiba 等^[47]

分别对巴西亚马逊雨林和英国的农业土壤释放 NO 的研究表明,砂质土壤比粘质土壤释放的 NO_x 通量要高。而雨水事件可以显著降低土壤 NO_x 的释放量,而对于接近饱和的粘质土壤,其对 NO_x 的释放量基本没什么影响。

2.6 植被类型

植被通过直接和间接两种方式影响土壤 NO_x 气体排放。植被可以通过以下几种方式间接影响土壤 NO_x 气体的释放:① 与土壤微生物竞争土壤铵态氮和硝酸盐,从而限制土壤的硝化和反硝化作用;② 改变表土的微气候环境(由冠层的覆盖和土壤水分蒸发蒸腾损失总量引起);③ 改变土壤湿度、土壤物理性质和 pH 值;④ 通过向土壤系统中输入碳氮化合物而增强微生物的物理和化学学习性。研究发现,土壤表面有无植被覆盖的情况下,土壤上空的 NO_x 释放是不同的,因为植物冠层能阻止土壤产生的气相 NO_x 与大气进行交换,与没有植被覆盖的情况并不相同。不同的植被类型其土壤微生物的数量变化较大,而微生物数量的变化又可以直接影响到土壤硝化反硝化作用的速率。魏媛等^[48]对退化喀斯特植被恢复过程中土壤微生物活性的研究发现,随退化喀斯特植被的恢复,土壤细菌、真菌、放线菌三大微生物数量及微生物总数均呈上升趋势,不同植被群落类型中土壤微生物数量从大到小依次为:乔木群落阶段 > 灌木群落阶段 > 草本群落阶段 > 裸地阶段,且 4 个植被类型中细菌均为优势的类群,其在微生物总数中分别占 95.95%、93.49%、92.32%和 92.48%。

2.7 土地利用方式

土地利用方式的改变通过改变土壤温度、湿度、pH 值、植被类型等而影响到 NO_x 气体的释放。研究表明,耕作、烧荒、退化、灌溉和施肥方式等措施的改变可以影响土壤 NO_x 气体释放^[16,21]。土地利用方式改变后,土壤向大气释放的气体组成也将随之变化。土地利用方式改变地面的光学特性、粗糙度和水文循环特征等,从而影响地面与大气之间辐射、热量、动量和水交换,进而影响土壤温、湿度^[49]。森林砍伐和放牧及农业管理等土地利用方式的改变都会对 NO 的地气交换产生重要的影响。研究表明,农田和放牧草原释放 NO_x 通量最大,其次为灌丛,而森林尤其是热带雨林所释放的 NO_x 通量最小^[19]。Neff 等^[50]通过对亚热带雨林在撂荒与烧荒之后进行观测研究发现,土壤释放的 NO_x 气体在烧荒后能达到持续 1 ~ 3 d 的高值。

2.8 土壤微生物作用

土壤微生物是土壤分解系统的基本组成部分,在

生物地球化学循环中有极其重要的作用,同时也是表征土壤植被恢复过程中土壤质量的重要特征之一。土壤微生物是土壤生态系统中养分在源和汇之间流动的巨大动力,在植物凋落物的降解、养分循环与平衡、土壤理化性质的改善中起着重要作用。土壤 NO_x 的排放与土壤微生物与土壤有机物质的转化密切相关,一切影响土壤微生物活动的因素(如温度、pH、湿度等)均会对土壤释放的 NO_x 气体释放通量产生影响。

3 土壤 NO_x 排放通量的测定及其估算方法

3.1 测定方法

与土壤释放的其它温室气体(如 N_2O 、 CO_2 和 CH_4)研究相比,对 NO_x 气体开展的研究相对较少。目前测定土壤释放的痕量气体通量主要有两种方法,即箱体法和微气象学法。其中,箱体法又分为静态箱法和动态箱法。

3.1.1 静态箱法 该方法的原理是利用封闭的箱体将所测区域罩起来,利用箱体内气体浓度随时间变化曲线的斜率来确定所测单位面积土壤释放的气体通量。该方法的主要优点为野外操作简单,应用范围较广,费用相对较低,室内外均可运用,其缺点主要为手动采样,样品需带回实验室进行测试分析,因此样品在采集、运输、保存过程中可能会受到污染。目前温室气体的测定多采用此方法。

3.1.2 动态箱法 动态箱测量 NO_x 气体的释放通量,其原理就是利用比较稳定的气流连续不断地吹扫箱内被测样品,通过测定入口及出口处被测气体的浓度差,根据公式计算被测箱体所罩面积的气体交换通量^[51,52]。

1978年 Hill 等人率先用这种方法测定了纽约长岛一盐沼地里生物硫的释放量^[53]。近年来,该方法也被用来测定农业和非农业土壤中氨的释放通量以及不同类型的农业土壤中 NO_x 气体释放量。该方法主要有以下优点:①箱内条件和周围的环境条件基本一致;②消除了目标气体在箱体内的累积效应;③箱体体积较小、轻便、便于携带;④成本较低,并且实验要求不高。其主要的缺点:①箱体所测面积较小,外推到较大尺度时存在误差;②气体流经箱体时可能会改变气相和箱体内部的压力梯度。

目前使用比较广泛的是利用环境空气或者不含所测气体的零空气进行吹扫,但在使用稳定气流对箱体进行吹扫过程中,需对气流进行严格控制,使其保持稳定;另一方面,用环境空气进行吹扫时,如果流量控制不当,会导致进口与出口处所测气体浓度较接

近,造成在通量计算过程中难度加大,所以这对气体浓度的测定精度提出了更高的要求。随着现代分析技术的提高和测定方法的不断改进,箱体法已被越来越多的研究者采用并进行了改进。因其应用比较简单、使用灵活、消除了一些影响因素,已成为测定土壤释放 NO_x 气体应用比较广泛的一种方法。

3.1.3 微气象学法 微气象学法是指通过测量近地面气流状况和 NO_x 气体的浓度变化推导地表气体排放通量的方法。在风速不大、地势平坦、下垫面均匀的条件下,可认为测量点附近的物质垂直输送通量不随高度变化而变化,因而在一定高度上测定气体输送通量能够代表近地表气体排放通量。按照测量参数的不同,微气象学法可分为四大类:涡度相关法、通量剃度法、Bowen 比法和质量平衡法。微气象学法的主要特点是克服了箱法的局限性,但是它对地表均匀性、大气状态以及传感器的灵敏度及响应速度要求非常高,因此对于很多的观测点来说,很难满足上述要求。随着微气象学法的不断普及,越来越多的研究者也开始采用该方法对土壤释放的 NO 气体通量进行测试,如 Rummel 等^[54]利用涡度相关法对亚马逊雨林 NO 排放通量进行了分析研究。Li 等^[43]通过比较动态箱技术与涡度相关法测量 NO 气体释放通量研究发现,二者释放通量随时间波动上较一致,且具有很好的相关性。

3.2 通量估算

介于 NO_x 气体对于区域大气环境起着非常重要的作用,因此有必要对土壤释放的 NO_x 气体通量进行精确估算。据估算,全球 NO_x 气体总量(以 N 计)约 50 Tg a^{-1} ,但由于土壤受物理、化学及生物因素波动的影响,其释放的 NO_x 气体通量目前尚不是很清楚。估算的方法主要包括通量估算、基本过程的模拟估算以及经验模型的估算,但是三种方法的估算结果差异较大^[9]。最近三十年来,国内外发展了一系列的生物地球化学模型来模拟土壤气体的释放过程,目前主要常用的估算模型有 DAYCENT、CASABiosphere、HIP、DNDC 和 CERES-EGC 模型^[55,56]。DNDC 模型主要应用于农业生态系统土壤碳、氮生物地球化学的数值模拟。由于受诸多方面因素的限制,所以对于 NO_x 的模型估算存在很多的问题^[57]。

目前对于土壤释放 NO_x 的通量估算主要基于短期内个别点位上的观测研究,然而,要想准确评估 NO_x 的交换通量,需要进行较大跨度的时间和空间尺度上的连续观测^[30]。掌握 NO_x 的释放通量和各控制因素之间的相互关系对于发展比较完善的模型来准确评估释放通量的时空波动起着非常重要的作用^[21]。当前,尽管

通过模型的建立可以较为准确地估算土壤 NO_x 气体地释放通量,但是很多模型的应用都是建立在理想条件下完成的,并未考虑到土壤生态系统环境天然波动性及土壤的理化性质,且很多模型仅适用于个别案例中。要想解决这些问题,就需要在不同的时空尺度范围内,对 NO_x 气体的产生、消耗及迁移转化过程进行综合考虑。

4 结语

土壤微生物系统是一个非常复杂的系统,作为土壤生态系统的重要组成部分,其在土壤有机物质分解和养分释放、能量转移等生物地球化学循环中起着重要作用。目前人们对该系统的一系列过程及反应机理还不是很清楚。因此,在应用模型模拟土壤微生物活动过程中释放 NO_x 气体时并不能完全考虑到微生物活动的影响。在目前的研究中,较多地考虑植被指标以及土壤理化性质变化,而对于土壤微生物活性研究的报道较少。对于土壤释放 NO_x 的通量估算存在很多不确定性因素,需要进行长期的野外在线连续观测。

根据目前的研究状况,很难将硝化作用和反硝化作用所释放的 NO 气体进行区分,从而造成我国及全球 NO_x 的估算带来很多的不确定性。因此有必要开展更多的野外研究及实验室模拟实验,包括对不同植被类型、气候条件以及土地利用方式条件下,土壤释放 NO_x 气体通量的长期连续观测研究。同位素示踪技术的应用将在以后的研究中得到越来越广泛的应用。

已有的研究大都集中在农田土壤 NO_x 释放的研究,且主要集中在释放通量上的研究,很少对其排放机理和影响因素进行过系统研究,而这些排放机理和影响因素的研究对于空气质量模型在时空尺度上的准确估算起着非常重要的作用。

参考文献:

- [1] NAESHOLMT, EKBLADA, NORDINA, et al. Boreal forest plants take up organic nitrogen[J]. *Nature*, 1998, 392(6679): 914 - 916.
- [2] GALBALLY.I.E, ROY.C.R. Loss of fixed nitrogen from soils by nitric oxide exhalation[J]. *Nature*, 1978, 275(5682): 734 - 735.
- [3] SLEMR.F, SEILER.W. Field study of environmental variables controlling the NO emissions from soil and the NO compensation point [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1991, 96(D7): 13017 - 13031.
- [4] 董玉红, 欧阳竹, 李 鹏, 等. 长期定位施肥对农田土壤温室气体排放的影响[J]. *土壤通报*, 2007, 38(1): 97 - 100.
- [5] 李海波, 韩晓增, 王 风. 长期施肥条件下土壤碳氮循环过程研究进展[J]. *土壤通报*, 2007, 38(2): 384 - 388.
- [6] FANG.S.X, MU.Y.J. NO_x fluxes from several typical agricultural fields during summer- autumn in the Yangtze Delta, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43(16): 2665 - 2671.
- [7] FANG.S.X, MU.Y.J. Air/surface exchange of nitric oxide between two typical vegetable lands and the atmosphere in the Yangtze Delta, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(33): 6329 - 6337.
- [8] ROELLE.P.A, ANEJA.V.P, GAY.B, et al. Biogenic nitric oxide emissions from cropland soils [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35(1): 115 - 124.
- [9] BOUWMAN.A.F. Direct emission of nitrous oxide from agricultural soils[J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 1996, 46(1): 53 - 70.
- [10] MOSIER.A.R. Exchange of gaseous nitrogen compounds between agricultural systems and the atmosphere [J]. *Plant and Soil*, 2001, 228(1): 17 - 27.
- [11] LI. D.J, WANG.. X.M. Nitric oxide emission from a typical vegetable field in the Pearl River Delta, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(40): 9498 - 9505.
- [12] MEI, B., X. ZHENG, B. XIE, et al. Nitric oxide emissions from conventional vegetable fields in southeastern China [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43(17): 2762 - 2769.
- [13] RUSSOW.R, SPOTT.O and STANGE.C.F. Evaluation of nitrate and ammonium as sources of NO and N₂O emissions from black earth soils (Haplic Chernozem) based on ¹⁵N field experiments[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2008, 40(2): 380 - 391.
- [14] YIENGER.J.J, LEVY.H. Empirical model of global soil- biogenic NO_x emissions[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1995, 100(D6): 11447 - 11464.
- [15] WILLIAMS.E.J, HUTCHINSON.G.L and FEHSENFELD.F.C. NO_x and N₂O emissions from soil[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1992, 6(4): 351 - 388.
- [16] R.DELMAS, D.SERCA and C.JAMBERT. Global inventory of NO_x sources[J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 1997, 48(1): 51 - 60.
- [17] DAVIDSON.E.A, KINGERLEE.W. A global inventory of nitric oxide emissions from soils[J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 1997, 48(1): 37 - 50.
- [18] HAHN.J, CRUTZEN.P.J. The role of fixed nitrogen in atmospheric photochemistry [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B*, 1982, 296(1082): 521 - 541.
- [19] YAN.X, OHARA.T and AKIMOTO.H. Statistical modeling of global soil NO_x emission [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2005, 19(GB3019);doi: 10.1029/2004GB002276.
- [20] FANG.S.X, MU.Y.J. NO_x fluxes from three kinds of agricultural lands in the Yangtze Delta, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(22): 4766 - 4772.
- [21] HALL.S.J, MATSON.P.A and ROTH.P.M. NO_x Emissions from Soil: Implications for Air Quality Modeling in Agricultural Regions[J]. *Annual Review of Energy and the Environment*, 1996, 21 (1): 311 - 346.
- [22] LEE.D.S, KOHLER.I, GROBLER.E, et al. Estimations of global NO_x emissions and their uncertainties[J]. *Atmospheric Environment*, 1997, 31(12): 1735 - 1749.
- [23] PARTON.W.J, HOLLAND.E.A, DELGROSSO.S.J, et al. Generalized model for NO_x and N₂O emissions from soils[J]. *Journal of Geophysical Research- Atmospheres*, 2001, 106(D15): 17403 - 17419.
- [24] REMDE.A, LUDWIG.J, MEIXNER.F.X, et al. A study to explain the

- emission of nitric oxide from a marsh soil [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1993, 17(3): 249 - 275.
- [25] SLEMR, F.W.SEILER. Field measurements of NO and NO₂ emissions from fertilized and unfertilized soils [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1984, 2(1): 1 - 24.
- [26] STOHL.A, WILLIAMS.E, WOTAWA.G, et al. A European inventory of soil nitric oxide emissions and the effect of these emissions on the photochemical formation of ozone[J]. *Atmospheric Environment*, 1996, 30(22): 3741 - 3755.
- [27] HOOPER.A.B, TERRY.K.R. Hydroxylamine oxidoreductase of nitrosomonas. production of nitric oxide from hydroxylamine [J]. *Biochim Biophys Acta*, 1979, 571(1): 12 - 20.
- [28] REMDE.A, CONRAD.R. Production of nitric oxide in *Nitrosomonas europaea* by reduction of nitrite [J]. *Archives of Microbiology*, 1990, 154(2): 187 - 191.
- [29] 刘杏认, 董云社, 齐玉春. 土壤 N₂O 排放研究进展[J]. *地理科学进展*, 2005, 24(006): 50 - 58.
- [30] LUDWIG.J, MEIXNER.F.X, VOGEL.B, et al. Soil-air exchange of nitric oxide: An overview of processes, environmental factors, and modeling studies[J]. *Biogeochemistry*, 2001, 52(3): 225 - 257.
- [31] JOHANSSON.C, GALBALLY.I.E. Production of nitric oxide in loam under aerobic and anaerobic conditions[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1984, 47(6): 1284.
- [32] DAVIDSON.E.A, MATSON.P.A, VITOUSEK.P.M, et al. Processes Regulating Soil Emissions of NO and N₂O in a Seasonally Dry Tropical Forest[J]. *Ecology*, 1993, 74(1): 130 - 139.
- [33] LI. D.J, WANG.. X.M. Nitrogen isotopic signature of soil-released nitric oxide (NO) after fertilizer application [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(19): 4747 - 4754.
- [34] MURPHY.D.V., BHOGAL.A., SHEPHERD.M, et al. Comparison of 15N labelling methods to measure gross nitrogen mineralisation [J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 1999, 31(14): 2015 - 2024.
- [35] HAUCK. R.D, J.M BREMNER. Use of tracers for soil and fertilizer nitrogen research[J]. *Advances in Agronomy*, 1976, 28: 219 - 266.
- [36] RUSSOW, R., C.F. STANGE and H.U. NEUE. Role of nitrite and nitric oxide in the processes of nitrification and denitrification in soil: Results from N-15 tracer experiments [J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2009, 41(4): 785 - 795.
- [37] WILLIAMS.E.J, FEHSENFELD.F.C. Measurement of soil nitrogen oxide emissions at three North American ecosystems [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1991, 96(D1): 1033 - 1042.
- [38] LEICK, B.C. ENGELS. Effects of various nitrogen fertilisers on nitrous oxide emissions from arable soils [C]. in *Plant nutrition-Food security and sustainability of agro-ecosystems*. 2001, Netherlands: Springer Netherlands.
- [39] ANEJA.V.P, ROBARGE.W.P and HOLBROOK.B.D. Measurements of nitric oxide flux from an upper coastal plain, North Carolina agricultural soil [J]. *Atmospheric Environment*, 1995, 29 (21): 3037 - 3042.
- [40] 谢军飞, 李玉娥. 农田土壤温室气体排放机理与影响因素研究进展[J]. *中国农业气象*, 2002, 23(004): 47 - 52.
- [41] 王 晖, 莫江明, 鲁显楷, 等. 南亚热带森林土壤微生物量碳对氮沉降的响应[J]. *生态学报*, 2008, 28(2): 470 - 478.
- [42] ZHENG. X.H, HUANG. Y., WANG. Y.S. , et al. Effects of soil temperature on nitric oxide emission from a typical Chinese rice-wheat rotation during the non-waterlogged period [J]. *Global Change Biology*, 2003, 9(4): 601 - 611.
- [43] LI.Y, ANEJA.V.P, ARYA.S.P, et al. Nitric oxide emission from intensively managed agricultural soil in North Carolina [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1999, 104(D21): 26115 - 26124.
- [44] REMDE.A. CONRAD.R. Role of nitrification and denitrification for NO metabolism in soil[J]. *Biogeochemistry*, 1991, 12(3): 189 - 205.
- [45] YAMULKI, S., R.M. HARRISON, K.W.T. GOULDING, et al. N₂O, NO and NO₂ fluxes from a grassland: Effect of soil pH[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 1997, 29(8): 1199 - 1208.
- [46] BAKWIN.P, WOFSY.S and FAN.S.M. Emission of nitric oxide(NO) from tropical forest soils and exchange of NO between the forest canopy and atmospheric boundary layers [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1990, 95(16): 16755 - 16764.
- [47] SKIBA.U, HARGREAVES.K.J, FOWLER.D, et al. Fluxes of nitric and nitrous oxides from agricultural soils in a cool temperate climate [J]. *Atmospheric Environment*, 1992, 26(14): 2477 - 2488.
- [48] 魏 媛, 喻理飞, 张金池. 退化喀斯特植被恢复过程中土壤微生物活性研究——以贵州花江地区为例 [J]. *中国岩溶*, 2008, 27(01): 63 - 67.
- [49] 曹明奎, 李克让. 陆地生态系统与气候相互作用的研究进展[J]. *地球科学进展*, 2000, 15(004): 446 - 452.
- [50] NEFF, J.C., M. KELLER, E.A. HOLLAND, et al. Fluxes of nitric oxide from soils following the clearing and burning of a secondary tropical rain forest [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1995, 100(25): 913 - 25.
- [51] ANEJA, V.P., J. BLUNDEN, C.S. CLAIBORN, et al. Dynamic chamber system to measure gaseous compounds emissions and atmospheric-biospheric interactions [J]. *Environmental Simulation Chambers: Application to Atmospheric Chemical Processes*, 2006, 62 (1568-1238): 97 - 109.
- [52] VINEY.P.ANEJA, JESSICA.BLUNDEN, CANDIS.S.CLAIBORN, et al. Dynamic atmospheric chamber systems: applications to trace gas emissions from soil and plant uptake[J]. *Global Environmental Issues*, 2006. 6(2/3): 253 - 269.
- [53] HILL.F.B, ANEJA.V.P and FELDER.R.M. A technique for measurement of biogenic sulfur emission fluxes [J]. *Journal of Environmental Science and Health*, 1978, 13(3): 199 - 225.
- [54] RUMMEL.U, AMMANN.C, GUT.A, et al. Eddy covariance measurements of nitric oxide flux within an Amazonian rain forest[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2002, 107(D20): doi:10.1029/2001JD000520.
- [55] ROLLAND.M.N, GABRIELLE.B, LAVILLE.P, et al. Modeling of nitric oxide emissions from temperate agricultural soils[J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 2008, 80(1): 75 - 93.
- [56] 巴特尔·巴克, 彭镇华, 张旭东, 等. 生物地球化学循环模型 DNDC 及其应用[J]. *土壤通报*, 2007, 38(6):1208- 1212.
- [57] MATSON.P. NOx emission from soils and its consequences for the atmosphere and biosphere: critical gaps and research directions for the future[J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 1997, 48(1): 1 - 6.

Advance in the Study of NO_x Emission Fluxes in Soil

WANG Bing¹, LEE Xin-qing^{1*}, CHENG Hong-guang¹, CHENG Jian-zhong¹,
ZHOU Zhi-hong^{1,2}, XING Ying^{1,2}, FANG Bin^{1,2}, ZHANG Li-ke^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, CAS, Guiyang 550002, China;

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract :The transport and transformation of nutrient elements have long been an interesting subject in the field of environmental science and ecology. As microbial activity is an important source of atmospheric NO_x, a series of researches have been developed on it. Although NO_x does not contribute to the greenhouse effect directly, being a highly reactive trace gas, nitric oxide (NO) plays an important role in tropospheric photochemistry. It can react with other trace gas and influence the concentration of other greenhouse gas in troposphere, as well as the production and consumption of atmospheric oxidants such as ozone(O₃) and hydroxyl radical(OH), and the photochemical formation of nitric acid (HNO₃), which is the fastest growing component of acidic deposition. Soil is a major source of atmospheric NO_x, and the biogeochemistry of NO_x has arrested people's attention because of the characteristics of its production, consumption and transportation and so forth. The paper reviews the new developing trends and the up-to-date advances of studies on NO_x emission fluxes in soil, including the characteristics of production and emission, influencing factors and spatial and temporal variation and estimations of global NO_x emissions and their uncertainties.

Key words Soil; Nutrient elements; Biogeochemistry; NO_x