

不同水分条件下土壤 N₂O 排放的动力学方程模拟

唐坤¹, 郑艺欣¹, 赵成政¹, 段淑方¹, 高明霞^{2,4}, 冯浩^{2,3,4}, 孙本华⁴

(1.西北农林科技大学 资源环境学院/农业农村部西北旱地农业绿色低碳重点实验室,

陕西 杨凌 712100; 2.西北农林科技大学 水利与建筑工程学院, 陕西 杨凌 712100; 3.西北农林科技大学 水土保持研究所, 陕西 杨凌 712100; 4.西北农林科技大学 中国旱区节水农业研究院, 陕西 杨凌 712100)

摘要: [目的] 水分对土壤 N₂O 排放有重要影响。运用混合动力学方程模拟不同水分条件下土壤 N₂O 累积排放的过程, 分析土壤水分对 N₂O 产生途径的影响及其变化规律, 为通过改善土壤管理降低 N₂O 气体排放提供理论和实践指导。 [方法] 通过室内培养试验, 研究了不同水分条件[40% WHC, 60% WHC, 80% WHC, 100% WHC 和淹水处理, WHC(田间持水量)]下土壤 N₂O 排放特征、硝铵态氮含量和氧气消耗动态变化。 [结果] ① N₂O 排放速率 24 h 时达到最大, 淹水处理[3.46 μg/(kg·h)] 是其他处理的 54.5~178.9 倍。 ② 土壤 N₂O 累积排放量均随着培养时间的延长而增加, 淹水处理的快速上升阶段为前 48 h, 而其他处理为前 96 h。 培养结束时的土壤 N₂O 累积排放量, 淹水处理(44.6 μg/kg) 分别是 40% WHC, 60% WHC, 80% WHC 和 100% WHC 的 67.1, 29.2, 20.8, 10.4 倍。 ③ 除淹水条件下, 伪二级动力学方程的决定系数(R²) 为 0.878 以外, 其余均在 0.92 以上。 培养初期 24 h 时, 反硝化过程的 N₂O 排放所占比例 9.3%~13.2%, 硝化过程为 86.8%~90.7%; 培养结束 480 h 时, 反硝化过程的 N₂O 排放所占比例为 37.8%~47.5%, 硝化过程为 52.5%~62.2%。 [结论] 土壤水分含量越高 N₂O 的排放量越大, 并且在 24 h 出现排放速率脉冲。 淹水条件下 N₂O 主要由反硝化过程产生, 而 40% WHC~100% WHC 条件下主要由硝化过程产生。 混合动力学方程可以很好地模拟培养过程中土壤 N₂O 的累积排放过程, 并且可以用来区分反硝化和硝化过程的 N₂O 排放量和所占比例。 这为研究土壤 N₂O 产生和排放途径提供了一种新的思路和方法, 结果还有待通过田间试验以及同位素示踪方法等进一步验证。

关键词: N₂O 排放; 土壤水分; 动力学方程; 硝化作用; 反硝化作用

文献标识码: A

文章编号: 1000-288X(2023)06-0106-09

中图分类号: X511, X16

文献参数: 唐坤, 郑艺欣, 赵成政, 等. 不同水分条件下土壤 N₂O 排放的动力学方程模拟[J]. 水土保持通报, 2023, 43(6): 106-114. DOI: 10.13961/j.cnki.stbctb.2023.06.014; Tang Kun, Zheng Yixin, Zhao Chengzheng, et al. Simulation of soil N₂O emissions under different soil moisture conditions by using mixed dynamic equation [J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2023, 43(6): 106-114.

Simulation of Soil N₂O Emissions Under Different Soil Moisture Conditions by Using Mixed Dynamic Equation

Tang Kun¹, Zheng Yixin¹, Zhao Chengzheng¹, Duan Shufang¹, Gao Mingxia^{2,4}, Feng Hao^{2,3,4}, Sun Benhua⁴

(1. College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University/Key

Laboratory of Green and Low Carbon Agriculture on Dryland in Northwest China, Ministry of

Agriculture and Rural Affairs, Yangling, Shaanxi 712100, China; 2. College of Water Resources and

Architectural Engineering, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China; 3. Institute of

Soil and Water Conservation, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China; 4. Institute of

Water-Saving Agriculture in Arid Areas of China, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: [Objective] Soil moisture has an important impact on N₂O emissions. This study attempted to simulate the cumulative process of soil N₂O emission under different soil moisture conditions by using a mixed dynamic equation, and to analyze the influence of soil water on N₂O production pathway and its

收稿日期: 2023-03-14

修回日期: 2023-05-16

资助项目: 国家重点研发计划项目“黄土高原旱作适水改土与产能提升技术模式及应用”(2021YFD1900700); 高等学校学科创新引智计划项目(B12007)

第一作者: 唐坤(1996—), 男(汉族), 陕西省汉中市人, 硕士研究生, 研究方向为农田土壤温室气体排放。Email: 929755639@qq.com。

通信作者: 孙本华(1972—), 男(汉族), 江苏省淮安市人, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事土壤化学和土壤生态方面的研究。Email: sunbenhua@nwfu.edu.cn。

variation rule in order to provide theoretical and practical guidance for reducing N₂O gas emissions through improving soil management. [Methods] Soil N₂O emission characteristics, the dynamics of ammonium and nitrate nitrogen content, and oxygen consumption were studied under different soil moisture conditions [40% water-holding capacity (WHC), 60% WHC, 80% WHC, 100% WHC, and flooded]. [Results] ① The N₂O emission rates reached maximum values at 24 h. Emissions from the flooded treatment [3.46 μg/(kg·h)] were 54.5—178.9 times greater than from the other treatments. ② The cumulative emission of soil N₂O increased with increasing incubation time, and the rapid rise stage occurred in the first 48 h for the flooded treatment. The rapid rise stage occurred in the first 96 h for other treatments. The cumulative N₂O emissions for soil under the flooded treatment (44.6 μg/kg) were 67.1, 29.2, 20.8, and 10.4 times greater than under 40% WHC, 60% WHC, 80% WHC and 100% WHC, respectively, at the end of incubation. ③ Except for the coefficient of determination (R^2) of 0.878 for the pseudo-second-order dynamic equation under the flooded treatment, all coefficients of determination were greater than 0.920 for all dynamic equations under all soil moisture treatments. The denitrification process accounted for 9.3%~13.2% of the N₂O emissions, and the nitrification process accounted for 86.8%~90.7% of the N₂O emissions at the initial 24 h of incubation. At the end of incubation (480 h), the denitrification process accounted for 37.8%~47.5% of the N₂O emissions, and the nitrification process accounted for 52.5%~62.2% of the N₂O emissions. [Conclusion] The higher the soil moisture content, the greater the emission of N₂O, and an emission rate pulse appeared at 24 h. N₂O was mainly generated by denitrification under flooded conditions. N₂O was mainly generated by nitrification under the 40%~100% WHC conditions. The mixed dynamic equation was able to well simulate the cumulative emission process of soil N₂O during the incubation experiment, and can be used to distinguish the amount and proportion of N₂O emissions occurring by denitrification and nitrification processes. These results provide a new idea and method for studying the pathways of soil N₂O production and emission. The results need to be further verified by field experiments and isotope tracing methods etc.

Keywords: N₂O emission; soil moisture; dynamic equation; nitrification; denitrification

N₂O 是一种潜在的温室气体和消耗臭氧层的气体,其全球排放量在近几十年中从工业化前的约 11 Tg/a 增加到 17 Tg/a^[1]。土壤是 N₂O 最重要的来源,占世界 N₂O 总排放量的 90%;其中 60% (3.5 Tg/a) 来自农业土壤^[2-3]。自工业革命以来,农业用地面积不断扩大,大气 N₂O 浓度增加了 20%^[4]。农田土壤产生 N₂O 的生物学过程包括硝化作用、反硝化作用、硝化细菌的反硝化作用、硝酸异化还原成铵以及真菌反硝化作用等^[5],其中,微生物的硝化作用和反硝化作用是农田土壤 N₂O 气体产生的主要途径。土壤 N₂O 排放受土壤水分的影响,许多研究表明,土壤含水量增加促进 N₂O 排放^[6-8]。反硝化细菌对水分变化更敏感,当土壤变湿时,反硝化细菌迅速增加,淹水可显著抑制土壤硝化作用^[9]。有研究表明,土壤 N₂O 排放速率在培养第 2~4 d 出现排放高峰,前期排放以反硝化作用为主,之后以硝化作用为主^[7-8]。由水分引起的 O₂ 浓度的变化也是土壤 N₂O 排放的重要影响因素^[10-12]。化学反应动力学是研究化学反应速度、机理及各种因素(浓度、温度等)对反

应速度影响的科学,依据反应级数分为零级、一级和二级反应等。目前,化学反应动力学方程被广泛应用于模拟土壤对离子的吸附/解吸过程^[13-14]、发酵过程中的气体排放^[15]、土壤有机氮的矿化^[16]和解释土壤有机氮分解机理等^[17]。近年来,越来越多的研究表明,结合动力学方程的双库模型可以更好地模拟土壤碳氮矿化过程。Bonde 等^[18]利用结合一级反应动力学方程的双库模型更好地描述了土壤可矿化氮的累积曲线。Heumann 等^[19]利用结合一级动力学方程的双库指数模型模拟了氮累积矿化曲线,并将可矿化氮来源区分为易矿化库和缓慢可矿化库。牛金臻^[20]运用双库指数模型较好地模拟土壤有机碳矿化过程中的 CO₂ 释放,可将 CO₂ 来源区分为活性碳库和惰性碳库来源。土壤主要通过硝化作用和反硝化作用两个过程产生 N₂O,但目前鲜有利用动力学方程结合双库模型来模拟和描述土壤 N₂O 排放的研究。本研究通过室内培养试验,探讨不同水分条件下土壤环境因素变化驱动的壤土 N₂O 排放的快速短期响应,并利用动力学方程结合双库模型来描述 N₂O 累积排

放过程,以期更进一步了解水分对 N_2O 产生途径的影响及变化规律,为将来通过改善土壤管理而降低 N_2O 气体排放提供理论和实践指导依据。

1 材料与方法

1.1 土壤来源

供试土壤取自中国陕西杨凌农业高新技术产业示范区($34^{\circ}17'N, 108^{\circ}00'E$)的“国家黄土肥力和肥料效益监测基地”。气候类型为暖温带大陆性季风气候,年平均气温为 $12.9^{\circ}C$,年平均降水量为 $550\sim 600\text{ mm}$,主要集中在 7—9 月,蒸发量为 993 mm ,无霜期 $184\sim 216\text{ d}$ 。土壤类型为壤土(土垫早耕人为土),黄土母质。2022 年 3 月 5 日采集农田 0—20 cm 土层的新鲜土壤,棋盘式布点,共采集 36 个点,采集的土壤样品装入塑封袋并且置于冰盒中运回实验室,剔除石块和动植物残体等杂质,过 2 mm 筛后保存在 $4^{\circ}C$ 冰箱中用于培养试验。供试土壤的基本性质为:pH 值(8.24)、土壤有机碳(16.33 g/kg)、全氮(1.95 g/kg)、硝态氮(4.50 mg/kg)和铵态氮(2.10 mg/kg)。

1.2 试验设计

目前,利用培养试验开展土壤水分对 N_2O 排放影响的研究很多,所采用的土壤含水量水平大多在 $30\%\sim 100\%$ 土壤饱和持水量(WHC)范围^[7,10,21]。考虑到关中地区也常发生极端降雨事件,土壤偶尔也会处于短时淹水条件下,故本研究共设置 5 个水分处理,分别为持水量的 40% ($40\%\text{ WHC}$)、持水量的 60% ($60\%\text{ WHC}$)、持水量的 80% ($80\%\text{ WHC}$)、持水量的 100% ($100\%\text{ WHC}$)和淹水状态(超过土层 3 mm);每个处理 6 个重复。试验于 2022 年 3 月 10 日开始培养,至 2022 年 3 月 31 日培养结束,共连续监测 21 d。

采用容积为 500 cm^3 密封的培养瓶在 $25^{\circ}C$ 的恒温培养箱中进行培养。每个处理有 6 个培养瓶,其中 3 个培养瓶用于气体排放动态监测,另外 3 个培养瓶用于土壤硝态氮和铵态氮动态监测。每个培养瓶中称取相当于 100 g 烘干土的土壤,预培养 24 h 后测初始气体排放速率,随后分别加水调节至设定的土壤含水量条件,开始培养试验。

1.3 氧化亚氮气体与氧气的采集

气体排放动态监测:培养前期,加密进行顶空气体采集(分别在培养 0, 1, 12, 24, 36, 48, 72, 96, 120, 144, 168, 192, 240 h 进行气体采集,后每隔 48 h 采集 1 次),待 N_2O 排放速率趋于平稳后结束培养,共监测 480 h。采集 N_2O 时,使用 20 ml 注射器来回推动

注射器 5~6 次。采集的气体样品于 24 h 内通过气相色谱仪(Agilent Technologies 7890B)测定 N_2O 浓度; O_2 浓度使用便携式氧气仪(ApogeeMO-200)测定。

1.4 土壤性质的测定

(1) 土壤基本理化性质的测定。参照土壤农化分析^[22],土壤 pH 值测定采用电极法(水:土 = 1:1);土壤有机碳采用重铬酸钾容量法;全氮采用硫酸消煮—凯氏定氮法;土壤 NO_3^- -N 采用 KCl 浸提—流动注射分析仪(AutoAnalyzer3-AA3)测定。

(2) 土壤样品采集和测定。分别在培养前和结束后采集土壤样品,将土样过 2 mm 筛后,测定土壤含水量、铵态氮、硝态氮。

(3) 土壤硝态氮和铵态氮动态监测。分别在培养前和培养后的第 24, 48, 96, 144, 336, 480 h 采集 13 g 土壤样品,于 1 周内测定其硝态氮和铵态氮的含量。

1.5 数据计算和处理

(1) N_2O 气体排放速率的计算公式为:

$$F = \frac{M \times V}{V_m} \times \frac{c_{i+1} - c_i}{t_{i+1} - t_i} \times \frac{1}{m} \times \frac{273}{273 + T} \quad (1)$$

式中: F 为 N_2O [$\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{h})$]; M 为 N_2O 中 N 的摩尔质量(g/mol); V 为培养瓶的顶空体积(L); V_m 为气体的摩尔体积(22.4 L/mol); c_i 为第 i 次 N_2O 的浓度($\mu\text{L/L}$); t_i 为第 i 次的采样时间(h); m 为干土重(g); T 为培养箱内平均气温($^{\circ}C$)。

(2) O_2 消耗速率的计算公式为:

$$F = \frac{M \times V}{V_m} \times \frac{c_{i+1} - c_i}{t_{i+1} - t_i} \times \frac{273}{273 + T} \quad (2)$$

式中: F 为氧气的消耗速率(mmol/d); V 为培养瓶的顶空体积(L); M 为 N_2O 中 N 的摩尔质量(g/mol); V_m 为气体的摩尔体积(22.4 L/mol); c_i 为第 i 次 O_2 (%) 的浓度; t_i 为第 i 次的采样时间(h); T 为培养箱内平均气温($^{\circ}C$)。

(3) 累积排放量/消耗量的计算公式为:

$$\text{CCE} = F_1 t_1 + \sum_{i=1}^n \frac{F_{i+1} + F_i}{2} \Delta t_i \quad (3)$$

式中:CCE 为 N_2O 的累积排放量($\mu\text{g}/\text{kg}$)或者氧气的累积消耗量(mmol); F_1 为第 1 次测定时的 N_2O 或者 O_2 排放速率; t_1 指从开始培养到第一次测定的间隔时间; F_i 是第 i 次测定时的 N_2O 或者 O_2 排放速率; Δt_i 表示第 $i+1$ 次测量到第 i 次测量的间隔时间。

(4) N_2O 累积排放动力学方程。 N_2O 累积排放动力学方程是伪一级和伪二级动力学模型以及双库

指数模型^[18,20]的变形运用。将伪一级、伪二级动力学方程和双库模型结合,组合成新的混合动力学方程。

伪一级动力学方程为:

$$q_t = q_1 \times [1 - e^{(-k_1 \times t)}] \quad (4)$$

式中: q_t 为经过 t (h) 时间后土壤 N₂O 累积排放量,伪一级动力学方程中; q_1 为 N₂O 排放势 ($\mu\text{g}/\text{kg}$); k_1 为 N₂O 排放速率 (h^{-1})。

伪二级动力学方程为:

$$q_t = t / (t/q_2 + 1/k_2 \times q_2^2) \quad (5)$$

式中: q_2 分别为 N₂O 排放势 ($\mu\text{g}/\text{kg}$); k_2 为 N₂O 排放速率 [$\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{h})$]。

混合动力学方程为:

$$q_t = q_3 \times [1 - e^{(-k_3 \times t)}] + t / (t/q_4 + 1/k_4 \times q_4^2) \quad (6)$$

式中: q_3, q_4 分别为反硝化作用和硝化作用排放势 ($\mu\text{g}/\text{kg}$); k_3, k_4 分别为反硝化作用排放速率 (h^{-1}) 和硝化作用排放速率 [$\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{h})$]。

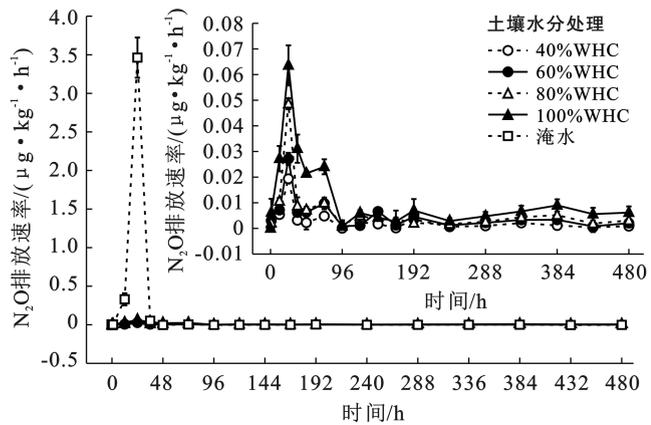
1.6 统计分析

采用 Excel 2019 进行平均值及标准差计算, SPSS 26 进行单因素方差分析和 LSD 多重比较, Origin 2021 进行绘图。

2 结果与分析

2.1 水分对 N₂O 排放速率的影响

所有水分处理的 N₂O 排放速率均表现为前期波动较大,后期趋于稳定(图 1)。其中,淹水情况下在 24 h 时出现排放峰,48 h 后趋于稳定,排放脉冲持续时间 48 h。其余水分处理,分别在 24 和 72 h 出现排放峰(第一次峰值显著高于第二次峰值),96 h 时后趋于稳定,排放脉冲持续时间 96 h。所有处理 96 h 后的排放速率差异不显著。所有处理培养 24 h 的 N₂O 排放峰值差异显著,且随着土壤含水量升高而提高(图 1)。N₂O 排放速率峰值,淹水处理与其他处理差异显著,淹水处理 [$3.46 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{h})$] 是其他处理的 54.5~178.9 倍。其他处理间也差异显著,但 100% WHC [$0.0636 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{h})$] 仅分别为 40% WHC [$0.0194 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{h})$], 60% WHC [$0.0271 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{h})$], 80% WHC [$0.0486 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{h})$] 的 1.3, 2.3 和 3.3 倍。培养 72 h 的 N₂O 排放峰值,不同水分条件下同样差异显著,且随着土壤含水量升高而提高(图 1)。N₂O 排放速率峰值,100% WHC 处理 [$0.024 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{h})$] 分别是 40% WHC [$0.0048 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{h})$], 60% WHC [$0.0097 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{h})$], 80% WHC [$0.01 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{h})$] 的 5.0, 2.5 和 2.4 倍。



注:WHC 为土壤田间持水量。下同。

图 1 不同土壤含水量下 N₂O 排放速率的动态变化
Fig.1 Change of N₂O emission rate with time under different soil moisture

2.2 水分对 N₂O 累积排放量的影响

2.2.1 不同水分条件下 N₂O 累积排放量的动态变化 整个培养期间,所有水分处理的土壤 N₂O 累积排放量均随着培养时间的延长而增加(图 2)。淹水处理在 0~48 h 的 N₂O 累积排放量为快速上升期,48 h 后趋于稳定;而其他处理 0~96 h 急剧上升,96 h 后趋于稳定。培养结束时,淹水处理 ($44.6 \mu\text{g}/\text{kg}$) 的土壤 N₂O 累积排放量分别是 40% WHC ($0.70 \mu\text{g}/\text{kg}$), 60% WHC ($1.50 \mu\text{g}/\text{kg}$), 80% WHC ($2.20 \mu\text{g}/\text{kg}$), 100% WHC ($4.30 \mu\text{g}/\text{kg}$) 的 67.1, 29.2, 20.8 和 10.4 倍。

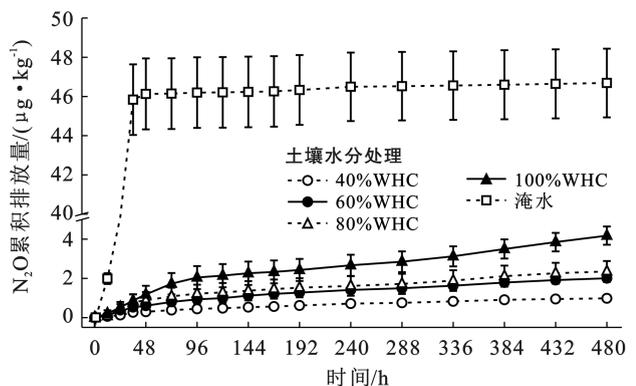


图 2 不同土壤含水量下 N₂O 累积排放量的动态变化
Fig.2 Change of N₂O cumulative emission with time under different soil moisture

2.2.2 N₂O 累积排放量的动力学方程模拟 除淹水条件下,伪二级动力学方程的决定系数(R^2)为 0.878 以外,其余均在 0.92 以上,说明伪一级动力学方程、伪二级动力学方程和混合动力学方程均可以较好地模拟不同水分下土壤 N₂O 的累积排放过程(表 1)。相比较而言,混合动力学方程的决定系数更高,对于

累积排放过程的模拟更好。伪一级动力学方程中 N_2O 气体排放势 q_1 随着土壤水分的增加逐渐升高, 其中淹水条件下的 q_1 ($47.27 \mu\text{g}/\text{kg}$) 显著高于其他水分处理 ($0.86 \sim 6.08 \mu\text{g}/\text{kg}$), 是其他处理的 7.8 ~ 55.0 倍。淹水条件下的 N_2O 气体排放速率 k_1 (0.038 h) 显著高于其他水分处理 ($0.006 \sim 0.007/\text{h}$), 是其他处理的 5.4 ~ 6.3 倍。伪二级动力学方程中, N_2O 气体排放势 q_2 随着土壤水分的增加逐渐升高, 其中淹水条件下的 q_2 ($51.59 \mu\text{g}/\text{kg}$) 显著高于其他水分处理 ($1.13 \sim 9.46 \mu\text{g}/\text{kg}$), 是其他处理的 5.5 ~ 45.7 倍。 N_2O 气体排放速率 k_2 , 淹水条件下 [$0.01 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{h})$] 与 60% WHC [$0.02 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{h})$], 80% WHC [$0.02 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{h})$] 和 100% WHC [$0.01 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{h})$] 无显著差异, 但均显著低于 40% WHC

[$0.06 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{h})$]。混合动力学方程中, N_2O 气体排放势 q_3 和排放速率 k_3 与伪一级动力学方程中的变化趋势基本一致。随着土壤水分的提高 q_3 逐渐升高, 其中淹水条件和 100% WHC 处理下的 q_3 ($43.80 \mu\text{g}/\text{kg}$) 显著高于其他水分处理 ($5.60 \sim 28.80 \mu\text{g}/\text{kg}$)。淹水条件下的 k_3 ($0.038/\text{h}$) 显著高于其他水分处理 ($0.000 1 \sim 0.000 3/\text{h}$), 是其他处理的 126.7 ~ 380 倍。 N_2O 气体排放势 q_4 , 淹水条件 ($0.000 09 \mu\text{g}/\text{kg}$) 低于其他水分处理 ($0.6 \sim 2.2 \mu\text{g}/\text{kg}$); 其他水分处理中, 随水分含量提高 q_4 逐渐提高。 N_2O 气体排放速率 k_4 , 60% WHC [$0.009 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{h})$], 80% WHC [$0.019 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{h})$] 和 100% WHC [$0.014 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{h})$] 无显著差异, 但均低于 40% WHC [$0.025 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{h})$], 并且均大于淹水条件 [$0.008 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{h})$]。

表 1 不同土壤水分处理条件下 N_2O 气体累积排放量的动力学方程

Table 1 Dynamic equations of cumulative N_2O emissions under different soil moisture treatments

方程名称	方程形式	参数	土壤水分处理				
			40% WHC	60% WHC	80% WHC	100% WHC	淹水
伪一级	$q_t = q_1 \times [1 - e^{(-k_1 \times t)}]$	q_1	0.86 ^c	2.10 ^{bc}	2.34 ^{bc}	6.08 ^b	47.27 ^a
		k_1	0.007 ^b	0.007 ^b	0.007 ^b	0.006 ^b	0.038 ^a
		R^2	0.977	0.981	0.964	0.970	0.922
伪二级	$q_t = t / (t/q_2 + 1/k \times q_2^2)$	q_2	1.13 ^c	2.78 ^{bc}	3.11 ^{bc}	9.46 ^b	51.59 ^a
		k_2	0.006 ^a	0.002 ^b	0.002 ^b	0.001 ^b	0.001 ^b
		R^2	0.986	0.990	0.976	0.978	0.878
混合方程	$q_t = q_3 \times [1 - e^{(-k_3 \times t)}] + t / (t/q_4 + 1/k_4 \times q_4^2)$	q_3	5.6 ^c	6.2 ^c	10.4 ^c	28.8 ^b	43.8 ^a
		q_4	0.6 ^{ab}	1.6 ^{ab}	1.4 ^{ab}	2.2 ^a	0.000 09 ^b
		k_3	0.000 2 ^{bc}	0.000 3 ^b	0.000 2 ^{bc}	0.000 1 ^c	0.038 ^a
		k_4	0.025 ^a	0.009 ^{ab}	0.019 ^{ab}	0.014 ^{ab}	0.008 ^b
		R^2	0.992	0.995	0.985	0.984	0.924

注: 决定系数 (R^2) 显著水平临界值: $R_{0.05}^2 = 0.219 3$, $R_{0.01}^2 = 0.344 8$, $R_{0.001}^2 = 0.501 8$, $n = 18$ 。伪一级动力学方程中, q_1 为 N_2O 排放势 ($\mu\text{g}/\text{kg}$); k_1 为 N_2O 排放速率 (h); q_2 分别为 N_2O 排放势 ($\mu\text{g}/\text{kg}$); k_2 为 N_2O 排放速率 [$\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{h})$]; q_3, q_4 分别为反硝化作用和硝化作用 N_2O 排放势 ($\mu\text{g}/\text{kg}$); k_3, k_4 分别为反硝化作用的 N_2O 排放速率 (h) 和硝化作用的 N_2O 排放速率 [$\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{h})$]。同行不同小写字母表示不同水分处理之间达 5% 显著水平。下同。

2.3 水分对氧气消耗量的影响

所有处理的 O_2 消耗量均随着培养的时间的延长而增加, 但不同处理的 O_2 消耗量存在显著差异。不同土壤含水量下 O_2 累积消耗量的动态变化见图 3。培养结束时的 O_2 累积消耗量, 淹水处理 (1.32 mmol) 最低, 显著低于其他水分处理; 其他水分处理中, 随着水分含量的提高 O_2 累积消耗量逐渐提高, 其中, 40% WHC (1.92 mmol) 显著低于 60% WHC (2.46 mmol), 显著低于 80% WHC (2.86 mmol) 和 100% WHC (2.98 mmol)。线性方程拟合的结果表明, 其拟合斜率表现为: 100% WHC > 80% WHC > 60% WHC > 40% WHC > 淹水。

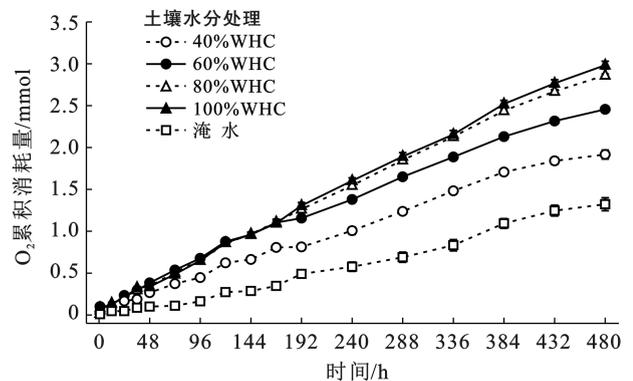


图 3 不同土壤含水量下 O_2 累积消耗量的动态变化

Fig.3 Change of cumulative O_2 consumption with time under different soil moisture

2.4 水分对土壤无机氮的影响

由图4可以看出,土壤硝态氮含量,淹水处理在0~48 h迅速降低,后趋于稳定;其他水分处理(40% WHC, 60% WHC, 80% WHC, 100% WHC)随着培养时间的延长逐渐升高。培养结束时,淹水处理(2.48 mg/kg)最低,显著低于其他水分处理;其他水分处理中,100% WHC (15.28 mg/kg) 最高,60% WHC (12.03 mg/kg) 和 80% WHC (12.33 mg/kg) 居中,

40% WHC(8.23 mg/kg)最低,随着土壤含水量提高土壤硝态氮含量增加。

随培养时间的延长,所有处理土壤铵态氮含量均逐渐升高。除淹水处理外,其余处理在24 h都出现了铵态氮的累积峰。培养结束时,淹水处理(3.32 mg/kg)和40% WHC(3.34 mg/kg)最低,60% WHC(3.96 mg/kg)居中,100% WHC(5.40 mg/kg)和80% WHC(5.10 mg/kg)最高。

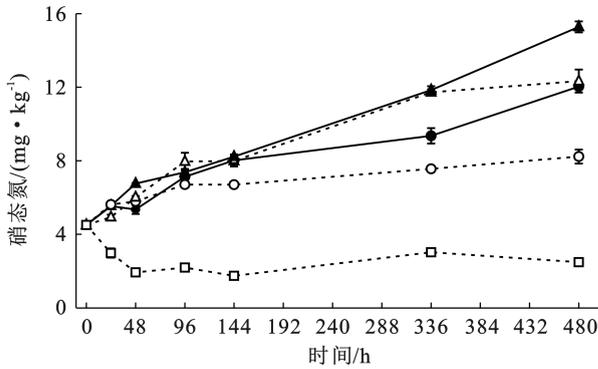
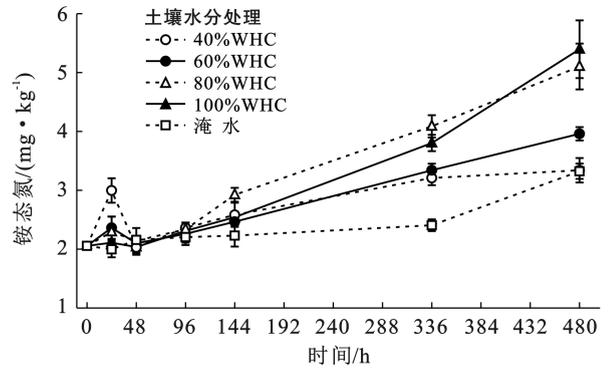


图4 不同土壤含水量下土壤硝态氮和铵态氮的动态变化

Fig.4 Changes of soil nitrate nitrogen and ammonium nitrogen with time under different soil moisture



3 讨论

很多研究^[23-25]表明,土壤水分含量对 N₂O 气体排放具有非常大的影响,随着土壤水分含量的提高,土壤 N₂O 排放量显著增加。Liu 等^[26]利用室内培养试验结果表明,WFPS(充水空隙饱和度)从50%或60%提高至70%,土壤 N₂O 排放量增加了49.8%~72.1%。本研究同样表明土壤水分含量越高 N₂O 排放量越大,并且淹水处理的 N₂O 累积排放量显著高于其他处理(图2)。有研究^[27]表明,降雨导致的 N₂O 大量排放可以占到全年排放量的73%^[4]。关中地区位于陕西中部,年降雨量500~800 mm,主要集中在6—9月(约占全年的60%),多为短时暴雨。近60 a来,关中地区极端降雨频率和强度均呈增加趋势^[28]。降雨导致的土壤水分剧烈变化对于旱地土壤 N₂O 排放的影响值得进一步关注。

硝化作用和反硝化作用是土壤产生 N₂O 的两个主要过程,硝化作用主要在好氧条件下发生,而反硝化作用需要在厌氧条件下进行^[29]。有研究^[11]指出,在不同水分处理下,初期(第0—5 d)会出现 N₂O 排放速率的峰值,并且含水量越高其排放速率越大。本研究中,所有处理的 N₂O 排放速率均在培养24 h达到峰值。土壤硝态氮和铵态氮分别是反硝化和硝化

作用的底物,对于淹水处理来说,土壤硝态氮含量在前48 h内快速下降(图4),表明反硝化作用的快速发生。对于其他4个处理来说,在培养开始的48 h内,土壤硝态氮并没有下降,反而略有提高,可能是因为这4个处理水分含量相对较低,土壤孔隙并未被水分完全充满,部分区域还处于好氧状况,土壤中好氧微生物的矿化和硝化作用相对较强,生成的硝态氮足以抵消甚至超过反硝化作用的消耗,淹水处理的 O₂ 累积消耗量显著低于其他处理(图3)足以证明这点。当土壤含水量从40% WHC 提高到100% WHC 时,土壤硝态氮含量和 O₂ 累积消耗量也随之升高,主要是因为土壤微生物均有其适宜的水分含量范围,40% WHC 处理的含水量过低,不利于土壤微生物的生存和繁殖,随着含水量提高,土壤微生物的活性逐渐提高,其矿化和硝化作用也逐渐增强,故 O₂ 累积消耗量也越来越大,土壤硝态氮和铵态氮含量与 O₂ 消耗量呈显著正相关(表2)也表明这点。本研究中,除淹水处理外,40% WHC, 60% WHC, 80% WHC, 100% WHC 处理在72 h均出现了一个较低的 N₂O 排放速率峰(图1),可能是随着培养时间延长,通过土壤硝化作用产生的 N₂O 排放开始逐渐增加。除淹水处理外,其他4个处理硝态氮呈现逐渐升高的趋势(图4)证明了硝化作用的持续发生。

表 2 N₂O 累积排放量与无机氮变化量及动力学方程参数的相关性Table 2 Correlation between cumulative N₂O emissions, changes of inorganic N and parameters of dynamic equations

指标	N ₂ O 累积排放量	O ₂ 累积消耗量	NO ₃ ⁻ -N	NH ₄ ⁺ -N	q ₁	q ₂	q ₃	q ₄	k ₁	k ₂	k ₃	k ₄
N ₂ O 累积排放量	1											
O ₂ 累积消耗量	-0.765**	1										
NO ₃ ⁻ -N	-0.824**	0.956**	1									
NH ₄ ⁺ -N	-0.412	0.821**	0.728**	1								
q ₁	0.996**	-0.748**	-0.800**	-0.364	1							
q ₂	0.984**	-0.719**	-0.763**	-0.306	0.996**	1						
q ₃	0.845**	-0.427	-0.458	0.014	0.871**	0.895**	1					
q ₄	-0.458	0.657**	0.668**	0.385	-0.483	-0.493	0.243	1				
k ₁	0.970**	-0.769**	-0.828**	-0.510	0.950**	0.924**	0.770**	-0.333	1			
k ₂	-0.389	-0.148	-0.012	-0.464	-0.411	-0.436	-0.531*	-0.038	-0.251	1		
k ₃	0.996**	-0.798**	-0.858**	-0.455	0.989**	0.974**	0.815**	-0.500	0.969**	-0.363	1	
k ₄	-0.389	-0.082	-0.124	-0.060	-0.354	-0.326	-0.312	-0.415	-0.458	0.382	-0.365	1

注: * 表示显著水平为 0.05; ** 表示显著水平为 0.01。

本研究利用不同类型的动力学方程模拟了不同水分下土壤 N₂O 的累积排放过程。结果表明,无论是哪种动力学方程,模拟方程的决定系数均在 0.878~0.995 之间(表 1),表明这些动力学方程均可以较好地模拟不同水分下土壤 N₂O 的累积排放量。淹水条件下,伪一级动力学方程模拟效果略优于伪二级动力学方程;但其他水分处理,伪二级动力学方程的模拟效果略优于伪一级动力学方程;对于混合动力学方程来说,不管是淹水条件还是其他水分条件,其模拟效果均优于伪一级和伪二级动力学方程(表 1)。很多研究^[7,30-31]表明,土壤中 N₂O 气体排放主要来源于硝化过程和反硝化过程,且这两个过程可同时起作用。本研究中,随着土壤水分含量提高,q₃ 逐渐从 5.6 μg/kg(40% WHC)提高至 28.8 μg/kg(100% WHC),当进入淹水条件下达到 43.8 μg/kg(表 1);淹水条件下的 k₃(0.038/h)显著高于其他未淹水处理(表 1),相关分析结果,k₃ 与 O₂ 消耗量和硝态氮含量的变化值极显著负相关(表 2),说明 O₂ 消耗量越小和硝态氮含量下降越多其产生 N₂O 速率越高,这符合目前对土壤反硝化过程的认知,随着土壤水分含量升高,土壤的还原状况逐渐增强,土壤的反硝化作用不断提高,不同水分条件下 O₂ 累积消耗量的差异(图 3)也可以证明这点。随着土壤水分含量提高,q₄ 逐渐从 0.6 μg/kg(40% WHC)提高至 2.2 μg/kg(100% WHC),而淹水条件下仅为 0.000 09 μg/kg(表 1),相关分析进一步表明,q₄ 与 O₂ 消耗量、硝态氮和铵态氮含量的变化值极显著正相关(表 2),说明随着 O₂ 消耗量的增加,土壤硝化作用增强,通过矿化作用形成的铵态氮和硝态氮含量也会提高,这与目前对土壤

硝化过程的认识相一致,不同水分条件下 O₂ 累积消耗量的差异(图 3)以及土壤硝态氮含量的变化(图 4)也证明这点。利用混合动力学方程分别计算了 24 h 和 480 h 时反硝化和硝化过程 N₂O 排放量和比例,不管是反硝化过程还是硝化过程,随着培养时间的延长,N₂O 的产生和排放量均在不断增加(图 5)。淹水条件下主要是通过反硝化过程产生和排放 N₂O,硝化过程所占比例微乎其微,Zhu 等^[32]通过 36 h 的培养试验发现,50% WHC 条件下,O₂ 浓度为 0 时,N₂O 全部由反硝化过程产生,本研究淹水条件下的结果与其一致。本研究中,土壤处于未淹水条件(40 WHC~100% WHC)下,24 h 反硝化过程的 N₂O 所占比例 9.3%~13.2%,硝化过程的 N₂O 所占比例为 86.8%~90.7%。Kool 等^[33]通过 28 h 培养试验发现,50% WFPS~90% WFPS 水分条件下,反硝化过程的 N₂O 所占比例在 7.9%~20.0%,硝化过程的 N₂O 所占比例在 80.0%~92.1%。本研究未淹水条件下的结果也与其基本一致。480 h 培养完成时,反硝化过程的 N₂O 所占比例为 37.8%~47.5%,硝化过程的 N₂O 所占比例为 52.5%~62.2%;整个培养过程中,反硝化过程的 N₂O 所占比例在不断升高。综上所述,对于伪一级和伪二级动力学方程来说,其反映的是 N₂O 总排放量,无法有效区分硝化过程和反硝化过程的 N₂O 排放。混合动力学方程将双库模型和动力学方程相结合,用一级动力学方程来反映反硝化过程的 N₂O 排放,用二级动力学方程来反映硝化过程的 N₂O 排放,可以有效区分硝化过程和反硝化过程的 N₂O 排放并更好地模拟土壤 N₂O 的排放过程,这为研究土壤 N₂O 产生和排放途径提供了一种新的思路

和方法。本研究采用室内培养方法结合动力学方程模拟方法研究了土壤中硝化过程和反硝化过程对 N₂O 产生和排放的贡献,其结果还有待进一步通过同

位素示踪或者其他方法验证,此外对于田间 N₂O 排放是否能够采用此混合动力学方程方法,后续也需开展原位田间试验加以验证。

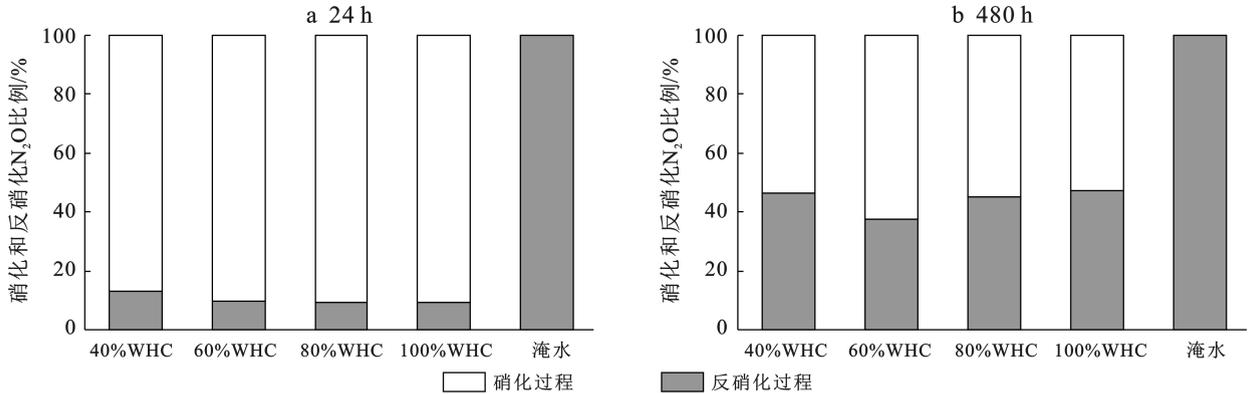


图5 24 h (a)和480 h时(b)反硝化和硝化过程的 N₂O 排放量和比例

Fig.5 N₂O emission and proportion by denitrification and nitrification process at 24 h (a), 480 h (b)

4 结论

所有处理的土壤 N₂O 累积排放量均随着培养时间的延长而增加。土壤水分含量越高 N₂O 排放量越大,并且淹水处理的 N₂O 累积排放量显著高于其他处理。所有处理的 N₂O 排放速率均在培养 24 h 达到峰值。用混合动力学方程较好模拟培养过程中土壤 N₂O 的累积排放量,并且可以区分反硝化和硝化过程的 N₂O 所占比例,淹水条件下 N₂O 主要由反硝化过程产生,而 40%WHC~100%WHC 条件下主要由硝化过程产生。

[参 考 文 献]

[1] Müller R. The impact of the rise in atmospheric nitrous oxide on stratospheric ozone [J]. *Ambio*, 2021, 50(1): 35-39.

[2] Kroeze C, Mosier A, Bouwman L. Closing the global N₂O budget: a retrospective analysis 1500—1994 [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1999, 13(1): 1-8.

[3] Goldberg S D, Gebauer G. Drought turns a Central European Norway spruce forest soil from an N₂O source to a transient N₂O sink [J]. *Global Change Biology*, 2009, 15(4): 850-860.

[4] Cui Feng, Yan Guangxuan, Zhou Zaixing, et al. Annual emissions of nitrous oxide and nitric oxide from a wheat-maize cropping system on a silt loam calcareous soil in the North China Plain [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2012, 48: 10-19.

[5] 曹文超, 宋贺, 王娅静, 等. 农田土壤 N₂O 排放的关键过程及影响因素[J]. *植物营养与肥料学报*, 2019, 25(10): 1781-1798.

[6] Bracken C J, Lanigan G J, Richards K G, et al. Sward composition and soil moisture conditions affect nitrous oxide emissions and soil nitrogen dynamics following urea-nitrogen application [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 722: 137780.

[7] 郑欠, 丁军军, 李玉中, 等. 土壤含水量对硝化和反硝化过程 N₂O 排放及同位素特征值的影响[J]. *中国农业科学*, 2017, 50(24): 4747-4758.

[8] 唐瑞杰, 胡煜杰, 赵彩悦, 等. 不同水分条件下土地利用方式对我国热带地区土壤硝化过程及 NO 和 N₂O 排放的影响[J]. *环境科学*, 2022, 43(11): 5159-5168.

[9] Szukics U, Abell G C J, Hodl V, et al. Nitrifiers and denitrifiers respond rapidly to changed moisture and increasing temperature in a pristine forest soil [J]. *Fems Microbiology Ecology*, 2010, 72(3): 395-406.

[10] 李平, 魏玮, 郎漫. 不同水分对半干旱地区砂壤土温室气体排放的短期影响[J]. *农业环境科学学报*, 2021, 40(5): 1124-1132.

[11] Wu Di, Cárdenas L M, Calvet S, et al. The effect of nitrification inhibitor on N₂O, NO and N₂ emissions under different soil moisture levels in a permanent grassland soil [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2017, 113: 153-160.

[12] Zhou Junyu, Gu Baojing, Schlesinger W H, et al. Significant accumulation of nitrate in Chinese semi-humid croplands [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 25088.

[13] Havlin L J, Westfall G D. Potassium release kinetics and plant response in calcareous soils [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1985, 49(2): 366-370.

[14] 薛泉宏, 尉庆丰, 高彦, 等. 陕西省几种代表性土壤 NH₄⁺ 吸附、解吸动力学特征研究[J]. *土壤学报*, 1996, 33(2): 129-137.

- [15] 乔玮, 毕少杰, 尹冬敏, 等. 鸡粪中高温厌氧甲烷发酵产气潜能与动力学特性[J]. 中国环境科学, 2018, 38(1): 234-243.
- [16] Li Huilin, Han Yong, Cai Zucong. Nitrogen mineralization in paddy soils of the Taihu Region of China under anaerobic conditions: Dynamics and model fitting [J]. *Geoderma*, 2003, 115(3/4): 161-175.
- [17] Benbi D K, Richter J. A critical review of some approaches to modelling nitrogen mineralization [J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2002, 35(3): 168-183.
- [18] Bonde T A, Rosswall T. Seasonal variation of potentially mineralizable nitrogen in four cropping systems [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1987, 51(6): 1508-1514.
- [19] Heumann S, Böttcher J, Springob G. N mineralization parameters of sandy arable soils [J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2002, 165(4): 441-450.
- [20] 牛金璨, 张丽娜, 张亚美, 等. 钾钠离子添加对土壤团聚体和有机碳矿化的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2022, 28(5): 786-797.
- [21] 苏王娟, 李勇, 石辉, 等. 温度和水分对长沙市丘陵马尾松林红壤 N₂O 排放的影响: 一个室内培养试验[J]. 林业科学, 2013, 49(3): 152-158.
- [22] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 3 版. 北京: 中国农业出版社, 2000.
- [23] 王连峰, 蔡祖聪. 水分和温度对旱地红壤硝化活力和反硝化活力的影响[J]. 土壤, 2004, 36(5): 543-546, 560.
- [24] Highton M P, Bakken L R, Dörsch P, et al. Soil N₂O emission potential falls along a denitrification phenotype gradient linked to differences in microbiome, rainfall and carbon availability [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2020, 150: 108004.
- [25] Bonetti G, Limpert K E, Brodersen K E, et al. The combined effect of short-term hydrological and N-fertilization manipulation of wetlands on CO₂, CH₄, and N₂O emissions [J]. *Environmental Pollution*, 2022, 294: 118637.
- [26] Liu Yu, Cong Rihuan, Liao Shipeng, et al. Rapid soil rewetting promotes limited N₂O emissions and suppresses NH₃ volatilization under urea addition [J]. *Environmental Research*, 2022, 212: 113402.
- [27] 刘俊民, 郭瑞. 关中平原降水特征分析[J]. 人民黄河, 2008, 30(5): 22-24.
- [28] 蔡新玲, 叶殿秀, 孙娴, 等. 1961—2011 年陕西省汛期短时降水变化特征[J]. 高原气象, 2014, 33(6): 1618-1626.
- [29] Lang Man, Cai Zucong, Mary B, et al. Land-use type and temperature affect gross nitrogen transformation rates in Chinese and Canadian soils [J]. *Plant and Soil*, 2010, 334: 377-389.
- [30] 夏品华, 喻理飞, 曹海鹏, 等. 贵州草海人工湿地系统硝化—反硝化作用研究[J]. 生态环境学报, 2015, 24(12): 2045-2049.
- [31] Stevens R J, Laughlin R J, Burns L C, et al. Measuring the contributions of nitrification and denitrification to the flux of nitrous oxide from soil [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 1997, 29(2): 139-151.
- [32] Zhu Xia, Burger M, Doane T A, et al. Ammonia oxidation pathways and nitrifier denitrification are significant sources of N₂O and NO under low oxygen availability [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2013, 110(16): 6328-6333.
- [33] Kool D M, Dolfin J, Wrage N, et al. Nitrifier denitrification as a distinct and significant source of nitrous oxide from soil [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2011, 43(1): 174-178.

(上接第 105 页)

- [20] 肖国举, 罗成科, 张峰举, 等. 燃煤电厂脱硫石膏改良碱化土壤的施用量[J]. 环境科学研究, 2010, 23(6): 762-767.
- [21] 程镜润, 陈小华, 刘振鸿, 等. 脱硫石膏改良滨海盐碱土的脱盐过程与效果试验研究[J]. 中国环境科学, 2014, 34(6): 1505-1513.
- [22] 李丹萍. 不同镁肥在土壤中的迁移淋洗及其生物有效性研究[D]. 重庆: 西南大学, 2018.
- [23] 李占君, 张厚良, 郭兴, 等. 不同改良措施对松嫩平原重度盐碱地土壤结构与元素组成、杨树叶片光合及生长状况影响差异研究[J]. 植物研究, 2019, 39(5): 733-739.
- [24] 刘丛强, 吴佳红, 于文辉. 氢氧化铁胶体/水界面作用与地表水中稀土元素的分异: pH 控制机理的试验研究[J]. 中国科学(D 辑), 2001, 31(10): 873-880.
- [25] 姚同宇. 粉煤灰基土壤调理剂改良锡盟退化草原应用研究[D]. 辽宁 阜新: 辽宁工程技术大学, 2021.