

DOI: 10.11766/trxb201603170065

土壤中羟胺和亚硝态氮非生物过程对 N_2O 排放的贡献*

马 兰^{1, 2} 李晓波^{1, 3} 李博伦^{1, 2} 颜晓元^{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 中国科学院大学, 北京 100049)

(3 中国科学院华南植物园退化生态系统植被恢复与管理重点实验室, 广州 510650)

摘 要 羟胺(NH_2OH)和亚硝态氮(NO_2^-N)均可以通过非生物过程产生 N_2O , 但是同一土壤中其对 N_2O 排放的相对贡献尚不明确。本文采用高压灭菌和室内培养方法, 测定了采自6个不同地点的农业利用土壤在灭菌和非灭菌条件下添加 NH_2OH 或 NO_2^-N 后 N_2O 的排放量, 以研究土壤中 NH_2OH 和 NO_2^-N 非生物过程对 N_2O 排放的相对贡献及其关键因子。结果表明, 供试土壤中, NH_2OH 非生物过程产生的 N_2O 贡献介于6%~73%, NO_2^-N 非生物过程产生 N_2O 占的比例为3%~236%; 在 $pH < 7$ 的衢州茶园、鹰潭旱地、常熟菜地和海伦旱地土壤中, 添加 NO_2^-N 后非生物过程产生 N_2O 比例大于添加 NH_2OH 的处理, 但是在 $pH > 7$ 的常熟果园和封丘旱地土壤中则相反; pH 是影响 NH_2OH 和 NO_2^-N 非生物过程产生 N_2O 的关键因子, 添加 NH_2OH 处理中非生物过程产生 N_2O 占 N_2O 总排放量的比例与土壤 pH 呈正相关($p < 0.05$), 而在添加 NO_2^-N 处理中呈负相关($p < 0.01$)。上述结果说明, NO_2^-N 在偏酸性土壤中可能主要通过非生物过程产生 N_2O , 而在偏碱性土壤中主要通过生物过程; NH_2OH 则与之相反。

关键词 氧化亚氮(N_2O); 羟胺(NH_2OH); 亚硝态氮(NO_2^-N); 非生物-生物过程

中图分类号 S154.1 **文献标识码** A

N_2O 是一种重要的温室气体, 不仅能导致全球变暖, 而且会破坏平流层中的臭氧层^[1-3]。在100年的时间尺度内, N_2O 的相对增温潜势是 CO_2 的300多倍^[4]。2011年大气中 N_2O 浓度已由工业革命前的270 ppb增至324 ppb^[5], 并且以每年0.25%的速度递增^[6]。农业生产是 N_2O 的主要来源之一, 约占人为排放源的60%^[7]。深入了解土壤 N_2O 排放机制, 对于提出合理的农田 N_2O 减排措施具有十分重要的意义。

硝化和反硝化作用在自然和耕作土壤中产生的 N_2O 约占全球 N_2O 排放量的70%^[1], 但是其他产生途径(如化学反硝化)对 N_2O 排放的贡献还尚不明确^[8-9]。 NH_2OH 和 NO_2^-N 作为硝化作用的中间

产物, 其中后者也是反硝化过程的中间产物, 均可以通过化学途径产生 N_2O ^[8]。Venterea^[10]研究发现 NO_2^-N 通过非生物过程产生的 N_2O 占总排放量的31%~75%。但我们前期的研究结果发现^[11]: 潮土中以 NO_2^-N 为底物的化学过程对 N_2O 排放的贡献不足1.1%, 这可能与所选用的土壤理化性质不同有关。 NO_2^-N 在土壤中的稳定性与土壤 pH 密切相关。在 $pH < 5.5$ 的土壤中容易自发分解产生 NO 和 N_2O 等气态化合物^[12], 然而在 pH 较高的碱性土壤中 NO_2^-N 能够大量累积^[13]。早在1980年Bremner等^[14]发现 NH_2OH 可以通过化学分解产生大量 N_2O 。最近研究表明在灭菌农田土壤中添加的 NH_2OH 约有49%转化为 N_2O , 而且 NH_2OH 产生的

* 国家自然科学基金项目(41425005, 41401279)和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)开放基金项目(Y412201422)资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 41425005, 41401279) and the Research Fund of the State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Nanjing Institute of Soil Science, Chinese Academy of Science (No. Y412201422)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: yanxy@issas.ac.cn

作者简介: 马 兰(1988—), 女, 山东临沂人, 博士研究生, 主要研究碳氮循环与全球变化。E-mail: malan@issas.ac.cn

收稿日期: 2016-03-17; 收到修改稿日期: 2016-06-16; 优先数字出版日期(www.cnki.net): 2016-07-04

N_2O 量与土壤pH呈正相关^[15]。根据上述研究结果,可以看出土壤pH对 NH_2OH 和 NO_2^-N 非生物过程产生 N_2O 均有影响,但是这两个过程在同一土壤中对 N_2O 排放的相对贡献及其影响因素研究相对较少。在前人的研究基础上,本文拟探讨以下科学问题:1)同一土壤中 NH_2OH 或 NO_2^-N 非生物过程产生 N_2O 的贡献;2)不同土壤中 NH_2OH 和 NO_2^-N 非生物过程对 N_2O 排放的相对贡献;3) NH_2OH 和 NO_2^-N 非生物过程产生 N_2O 的影响因子。

为此,本文选用我国6种非淹水的代表性农业利用土壤作为研究对象,采用高压灭菌和室内培养方法,研究不同土壤中以 NH_2OH 和 NO_2^-N 为底物的非生物过程对 N_2O 排放的相对贡献及其主控因子,从而为进一步研究土壤 N_2O 排放规律及寻求有效的农田温室气体减排措施提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤采自6个不同地点的农业利用土壤,包括4种农业利用方式(茶园、果园、菜地和农田)。茶园位于浙江省衢州市(29°03'N, 119°17'E),种植年限为50 a,土壤类型为黄壤。果园和菜地位于江苏省常熟市(31°56'N, 120°65'E),果园种植葡萄,年限为12 a;菜地1 a种植5~7茬蔬菜,年限为5 a,改种自稻麦轮作农田,土壤类型均为乌栅土。农田分别

采自中国科学院野外农业生态试验站的黑龙省海伦站(47°47'N, 126°99'E)、河南省封丘站(35°04'N, 114°42'E)和江西省鹰潭站(28°26'N, 117°07'E),土壤类型分别为黑土、潮土和红壤。采样深度为0~20 cm,随机设置5个1 m×1 m样方,以“S”形采样法用土钻在每个样方内采15次,剔除土壤中的石块和动植物残体,将土样混合均匀后压碎过2 mm筛,一部分放在密封的保鲜袋中于4℃保存备用,另一部分在室温下风干,测定土壤理化性质。供试土壤的基本性质见表1。

1.2 试验设计

选用6种不同pH的农业利用土壤,设置6个处理,分别为:1)灭菌+对照(CK,不施氮);2)非灭菌+CK;3)灭菌+ NH_2OH (添加盐酸羟胺);4)非灭菌+ NH_2OH ;5)灭菌+ NO_2^-N (添加亚硝酸钠);6)非灭菌+ NO_2^-N 。每个处理设3次重复。

称取相当于20 g烘干土的鲜土样置于250ml三角瓶中,25℃恒温培养箱中预培养36 h。预培养期间,将灭菌处理的培养瓶放于121℃高压灭菌锅中,灭菌1 h,反复3次。预培养后, NH_2OH 和 NO_2^-N 以2ml溶液的形式加入到土壤中,加氮量为100 mg kg⁻¹干土。然后调节土壤含水量至65%WHC,盖上封口膜(parafilm),扎3个孔,保证通气。继续于25℃恒温培养箱中培养7 d,每隔2~3 d采用差减法补充水分。

分别在培养开始后2 h、1、3、5和7 d采集气

表1 供试土壤基本理化性状

采样点 Sampling site	pH	C/N	全氮 TotalN (%)	全碳 TotalC (%)	钙Ca (mg kg ⁻¹)	镁Mg (mg kg ⁻¹)	铁Fe (mg kg ⁻¹)	锰Mn (mg kg ⁻¹)	黏粒 Clay (%)	粉粒 Silt (%)	砂粒 Sand (%)
衢州茶园 QZ	4.50	10.92	0.15	1.61	36.01	7.91	94.70	9.13	42.20	30.00	27.80
鹰潭旱地 YT	5.11	10.00	0.10	1.03	37.32	6.80	7.79	0.95	33.70	19.30	47.00
常熟菜地 CS1	5.13	9.72	0.27	2.66	539.08	101.48	71.25	9.20	30.50	33.40	36.10
海伦旱地 HL	5.65	13.08	0.19	2.51	218.58	54.19	19.89	5.13	25.60	36.10	38.30
常熟果园 CS2	7.62	9.58	0.24	2.29	849.54	200.32	100.88	21.81	27.60	27.80	44.60
封丘旱地 FQ	7.92	16.72	0.10	1.69	126.00	13.54	2.43	6.57	13.20	11.70	75.10

注:表中QZ、YT、CS1、HL、CS2和FQ分别代表衢州茶园、鹰潭旱地、常熟菜地、海伦旱地、常熟果园和封丘旱地土壤。下同Note: QZ, YT, CS1, HL, CS2 and FQ represents soil samples collected from a tea garden in Quzhou, an upland field in Yingtan, a vegetable garden in Changshu, an upland field in Hailun, an orchard in Changshu and an upland field in Fengqiu, respectively. The same below

体样品。每次采集气样将三角瓶敞口置于室内与大气交换30 min使N₂O浓度与大气浓度平衡，并采集培养瓶上部空气气体样本，作为初始气体浓度，记录采样时间。随后置于25℃恒温培养箱中培养4h后用连有三通阀的10 ml一次性螺口式注射器采集第二针气体。每次抽取气样前用注射器反复抽提瓶内气体3次以混匀气体。

1.3 分析方法

土壤 pH (水土比 2.5 : 1) 采用 pH 计 (Sartorius, PB-10) 测定。土壤全氮、全碳含量采用 CNS 元素分析仪 (Vario MAX) 测定。Ca、Mg、Fe 和 Mn 含量采用电感耦合等离子体发射光谱仪 (Optima 8000) 测定^[16]。土壤质地采用激光粒度仪 (Beckman Coulter) 测定。气体样品 N₂O 浓度采用带电子捕获 (ECD) 检测器的气相色谱 (安捷伦 7890A) 测定。N₂O 由前置柱和分析柱分离，色谱柱为 80/100 目 Porapak Q 填充柱，柱箱和检测器温度分别为 55 和 330℃。

1.4 数据处理

N₂O 排放速率根据密闭 4 h 前后测定的三角瓶内气体 N₂O 浓度差值计算。计算公式如下：

$$F = \frac{dc}{dt} \frac{M}{V_m} V \frac{273}{273 + T} \frac{1}{m} \quad (1)$$

式中， F 为气体的排放速率， $\mu\text{g kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ ； dc/dt 为单位时间内培养瓶内气体浓度增加量， $\mu\text{g L}^{-1} \text{h}^{-1}$ ； V_m 为气体的摩尔体积， 22.4 L mol^{-1} ； M 为 N₂O 中 N 的质量， 28 g mol^{-1} (N₂O-N)； V 为培养瓶中气体的有效空间体积，L； T 为培养时的温度，℃； m 为置于培养瓶中烘干土重，kg。

培养期间 N₂O 累积排放量为前后 2 次采样测定的排放通量平均值与时间间隔乘积的累加^[17]。

N₂O 排放系数 (EF, Emission factor)，计算公式如下：

$$\text{EF} = \frac{(S - S_0)/1000}{N} \times 100\% \quad (2)$$

式中， S 为加氮处理中 N₂O 累积排放量 (7 d)， $\mu\text{g kg}^{-1}$ ； S_0 为不加氮处理中 N₂O 累积排放量 (7 d)， $\mu\text{g kg}^{-1}$ ； N 为相应处理的加氮量，均为 100 mg kg^{-1} 。

通过预培养试验，灭菌后 1 d 土壤 CO₂ 排放速率呈下降趋势，说明土壤微生物活性已被有效抑制。因此，采用灭菌后 1 d 的 N₂O 累积排放量来代表非生物过程 N₂O 排放量，而非灭菌土壤中排放的 N₂O 为非生物-生物过程联合产生的 N₂O 总排放量。灭菌

和非灭菌土壤中添加 NH₂OH 和 NO₂-N 后 N₂O 累积排放量进行比较时，已扣除相应对照组中的 N₂O 排放量。非生物过程产生的 N₂O 相对贡献 R (%)，计算公式如下：

$$R = \frac{S_1}{S_2} \times 100\% \quad (3)$$

式中， S_1 为添加 NH₂OH 或 NO₂-N 的灭菌土壤中 N₂O 累积排放量 (1 d)， $\mu\text{g kg}^{-1}$ ； S_2 为相应施氮处理的非灭菌土壤中 N₂O 累积排放量 (1 d)， $\mu\text{g kg}^{-1}$ 。

不同处理间比较采用 SPSS 16.0 软件进行方差分析 (one-way ANOVA)，采用 LSD 法进行差异显著性检验 ($\alpha = 0.05$)，采用斯皮尔曼等级相关 (双尾) 法对 N₂O 排放量和土壤理化性质进行相关分析。采用 Origin 8.6 绘图。

2 结 果

2.1 不同处理下土壤 N₂O 排放特征

不同土壤中添加 NH₂OH 或 NO₂-N 后 N₂O 排放通量的动态变化如图 1 所示。同一氮肥处理在各土壤中 N₂O 排放动态变化趋势基本一致 (图 1)。不管是在灭菌还是非灭菌土壤中，添加 NH₂OH 或 NO₂-N 后 N₂O 排放通量均迅速增加，然后逐渐下降。添加 NH₂OH 后 2 h 时各土壤中 N₂O 排放通量达到观测期间的峰值，其中在常熟果园土壤中排放速率最大，为 $1585 \mu\text{g kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ ，在鹰潭旱地红壤中最小 ($1031 \mu\text{g kg}^{-1} \text{h}^{-1}$)，添加 NO₂-N 后 2 h 时各土壤中 N₂O 排放通量介于 $6.42 \sim 61.28 \mu\text{g kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ 之间。在培养初期，添加 NH₂OH 后 N₂O 排放通量明显高于添加 NO₂-N 处理 (图 1)。

通过对非灭菌条件下土壤 N₂O 累积排放量进行方差分析 (图 2)，结果表明：1) 添加 NH₂OH 的不同土壤中，鹰潭旱地红壤中 N₂O 累积排放量最高 ($35950 \mu\text{g kg}^{-1}$)，明显高于其他土壤 ($p < 0.05$)，其次是衢州茶园土壤 ($29337 \mu\text{g kg}^{-1}$)；添加 NO₂-N 的不同土壤中，常熟菜地土壤中 N₂O 累积排放量最高 ($2363 \mu\text{g kg}^{-1}$)，远远高于其他土壤 ($p < 0.01$)，封丘旱地潮土最低 ($205.0 \mu\text{g kg}^{-1}$)；2) 在同一土壤中，NH₂OH 处理的 N₂O 累积排放量显著高于 NO₂-N 处理，其中封丘旱地潮土在培养 7 d 后 N₂O 累积排放量约为添加等量 NO₂-N 处理的 74 倍；与对照相比，施用 NO₂-N 均显著增加了各土壤中 N₂O 排放。

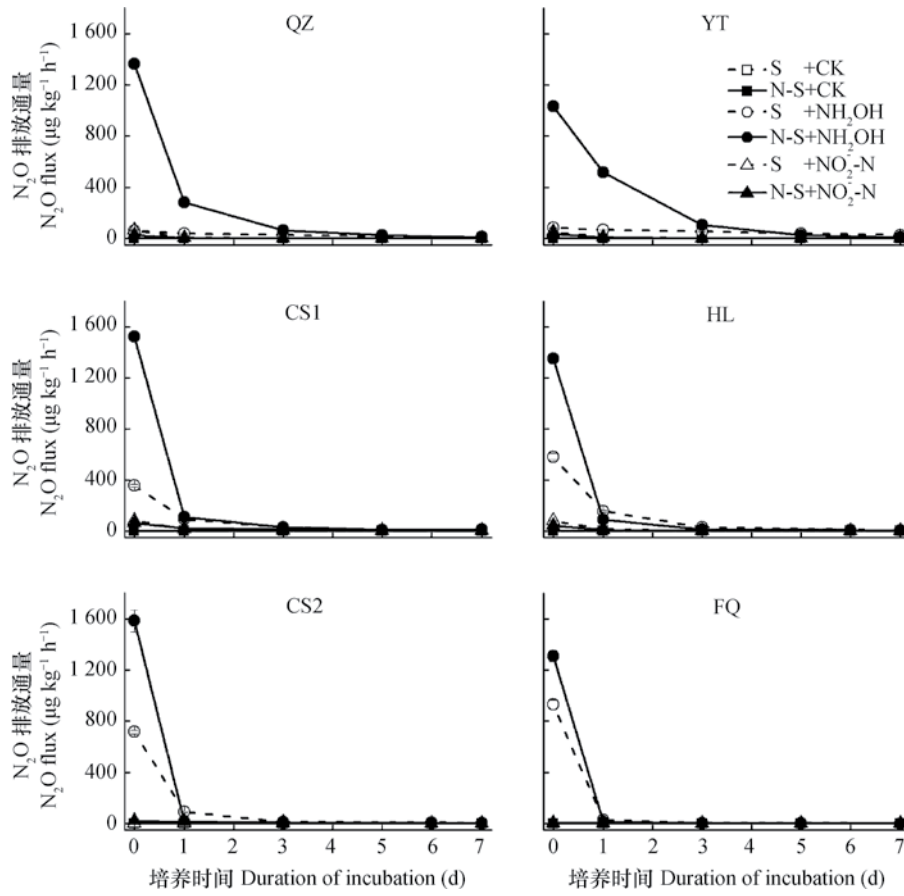
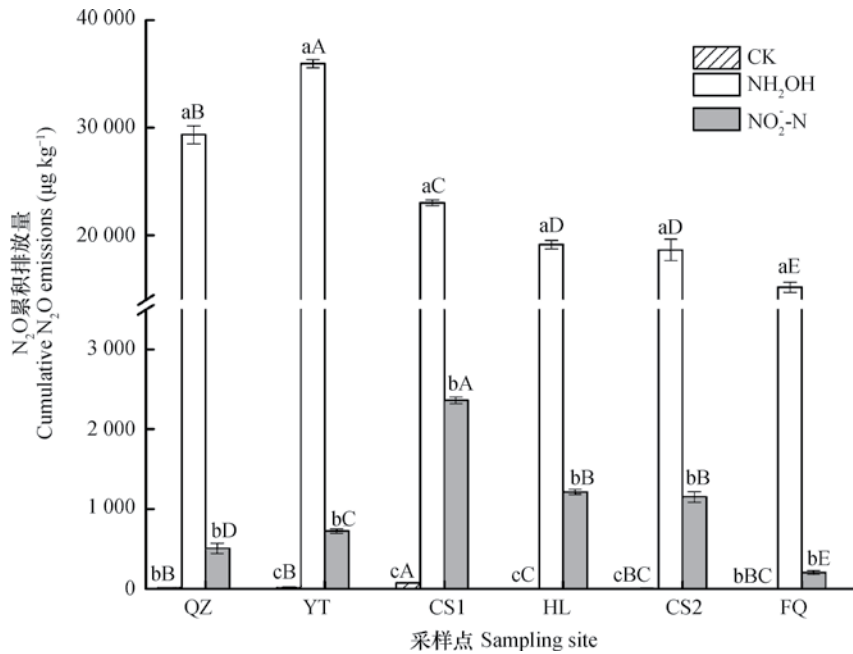


图1 不同处理下不同土壤中N₂O排放速率的变化 (S: 灭菌处理; N-S: 非灭菌处理, 下同)

Fig. 1 N₂O flux from soil relative to treatment and type of the soil (S: Sterilized; N-S: Non-sterilized, the same below)



注: 不同小写字母表示同一土壤不同处理间差异显著 ($p < 0.05$), 不同大写字母表示同一施氮处理不同土壤间差异显著 ($p < 0.05$)。下同 Note: Different lowercase letters mean significant difference between soil samples different in treatment, but the same in sampling site ($p < 0.05$), and different uppercase letters mean significant difference between soil samples different in sampling site, but the same in treatment ($p < 0.05$). The same below

图2 非灭菌条件下添加NH₂OH或NO₂-N后不同土壤中N₂O累积排放量(7 d)的比较

Fig. 2 Comparison between unsterilized soil samples spiked with NH₂OH and NO₂-N in 7-day total N₂O emission

表2 不同处理土壤N₂O排放系数Table 2 Soil N₂O emission coefficient relative to treatment

采样点 Sampling site	N ₂ O排放系数N ₂ O Emission factor (%)					
	灭菌 Sterilized			非灭菌 Non-sterilized		
	CK	NH ₂ OH	NO ₂ ⁻ -N	CK	NH ₂ OH	NO ₂ ⁻ -N
衢州茶园 QZ	—	4.43 ± 0.14b	0.96 ± 0.06A	—	29.33 ± 0.83a	0.50 ± 0.07B
鹰潭旱地 YT	—	8.39 ± 0.07b	0.98 ± 0.06A	—	35.95 ± 0.38a	0.72 ± 0.03B
常熟菜地 CS1	—	9.18 ± 0.36b	1.68 ± 0.02B	—	22.94 ± 0.27a	2.29 ± 0.04A
海伦旱地 HL	—	13.94 ± 0.56b	1.43 ± 0.01A	—	19.14 ± 0.39a	1.21 ± 0.03B
常熟果园 CS2	—	12.36 ± 0.43b	0.19 ± 0.01B	—	18.63 ± 0.99a	1.14 ± 0.07A
封丘旱地 FQ	—	11.70 ± 0.36b	0.02 ± 0.01B	—	15.15 ± 0.48a	0.20 ± 0.02A

注：同一行不同小写字母表示添加NH₂OH的土壤不同处理间差异显著 ($p < 0.05$)，同一行不同大写字母表示添加NO₂⁻-N的土壤不同处理间差异显著 ($p < 0.05$)。Note: Different lowercase letters in the same row mean significant difference between soil samples spiked with NH₂OH but different in treatment ($p < 0.05$), and different uppercase letters in the same row mean significant difference between soil samples spiked with NO₂⁻-N, but different in treatment ($p < 0.05$)

从表2可以看出，在不同土壤中，添加NH₂OH处理的N₂O排放系数均显著高于添加NO₂⁻-N处理。对于同一土壤而言，非灭菌条件下添加NH₂OH后N₂O的排放系数介于18.63%~35.95%之间，是添加NO₂⁻-N处理的10.03倍~76.46倍，其中在鹰潭旱地红壤中添加NH₂OH后N₂O排放系数最高为35.95%，封丘旱地潮土中最低（15.15%）。在非灭菌条件下，常熟菜地土壤中添加NO₂⁻-N后N₂O排放系数最高为2.29%，其次是海伦旱地黑土（1.21%）。

2.2 非生物过程的N₂O排放特征

非生物过程对N₂O排放量的影响因土壤类型和施氮种类而异（图3）。通过对添加NH₂OH和NO₂⁻-N后各土壤在灭菌和非灭菌条件下N₂O排放量和排放系数进行比较，结果表明：（1）添加NH₂OH的不同土壤中，灭菌大幅度减少了N₂O排放量（ $p < 0.05$ ，图3），其中衢州茶园土壤灭菌减少的N₂O排放比例最大，达到94%；（2）在添加NO₂⁻-N的衢州茶园、鹰潭旱地、常熟菜地和海伦旱地土壤中，灭菌处理后N₂O累积排放量明显高于非灭菌土壤，而在封丘旱地和常熟果园土壤中，灭菌显著减少了N₂O累积排放量（ $p < 0.05$ ，图3），但是从N₂O排放系数来看，添加NO₂⁻-N的衢州茶园、鹰潭旱地和海伦旱地土壤灭菌后N₂O排放系数显著高于非灭菌处理，而在常熟菜地、果园和封丘旱地土壤中则相反（表2）。

根据灭菌和非灭菌土壤中N₂O累积排放量

计算各土壤中非生物过程产生的N₂O的相对贡献（图4），结果发现：（1）在不同土壤中，添加NH₂OH后，非生物过程产生的N₂O占N₂O总排放量比例介于6%~73%，其中在封丘旱地土壤中非生物过程产生的N₂O相对贡献最大，约为73%，其次是海伦旱地土壤；添加NO₂⁻-N后非生物过程产生的N₂O比例除了在常熟果园和封丘旱地土壤中小于100%之外，但在其他土壤中灭菌条件下N₂O排放量大于非灭菌条件（ $p < 0.05$ ）；（2）NH₂OH和NO₂⁻-N处理中非生物过程产生N₂O比例也是因土壤而异的，在pH < 7的衢州茶园、鹰潭旱地、常熟菜地和海伦旱地土壤中，添加NO₂⁻-N后非生物过程产生N₂O比例大于添加NH₂OH的处理，但是在pH > 7的常熟果园和封丘旱地土壤中则相反（图4）。

3 讨论

3.1 NH₂OH或NO₂⁻-N添加对土壤N₂O排放的影响

Heil等^[15]报道3种不同生态系统土壤中添加NH₂OH后N₂O排放速率与土壤pH、C/N和Mn含量之间具有很好的相关性（ $p < 0.05$ ）。大量研究^[12, 18]指出NO₂⁻-N的化学反硝化作用也受土壤环境因子（如pH、Fe²⁺、有机质等）的干扰，因此，土壤pH、金属离子浓度以及有机质含量均会影响NH₂OH或NO₂⁻-N的N₂O排放量，导致该试验中添加NH₂OH或NO₂⁻-N后N₂O排放系数因土壤而异（表

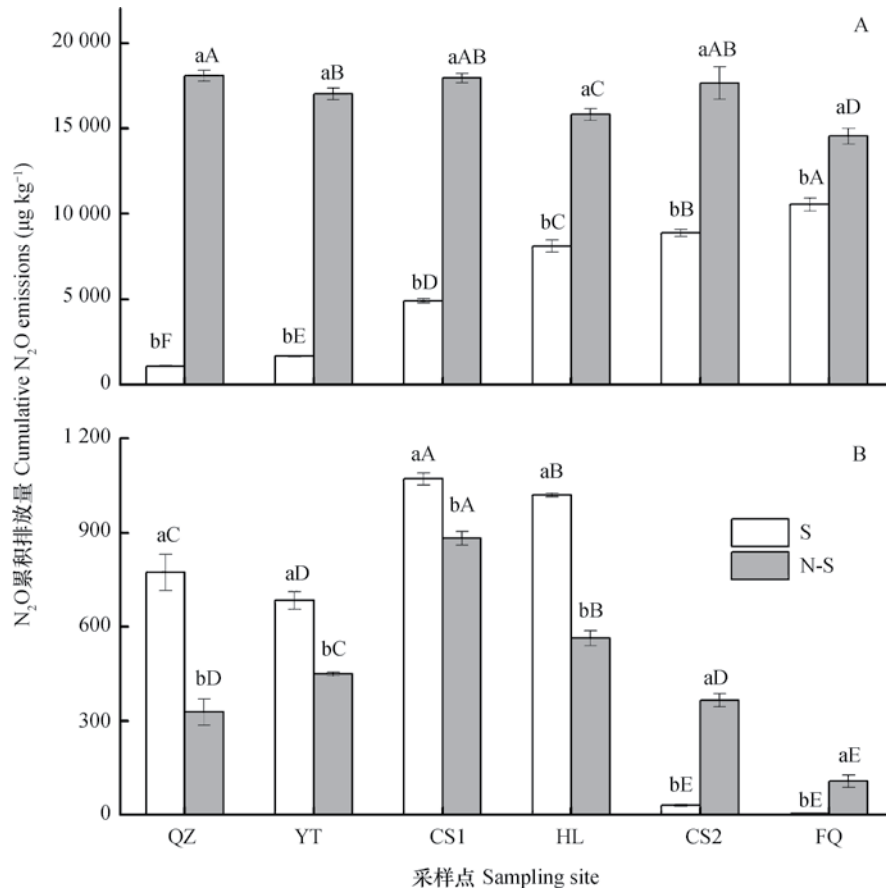


图3 灭菌对不同土壤N₂O累积排放量(1 d)的影响(A, NH₂OH; B, NO₂⁻-N)

Fig. 3 Effects of sterilization on N₂O emissions (1 d) relative to type or sampling site of the soil (A, NH₂OH; B, NO₂⁻-N)

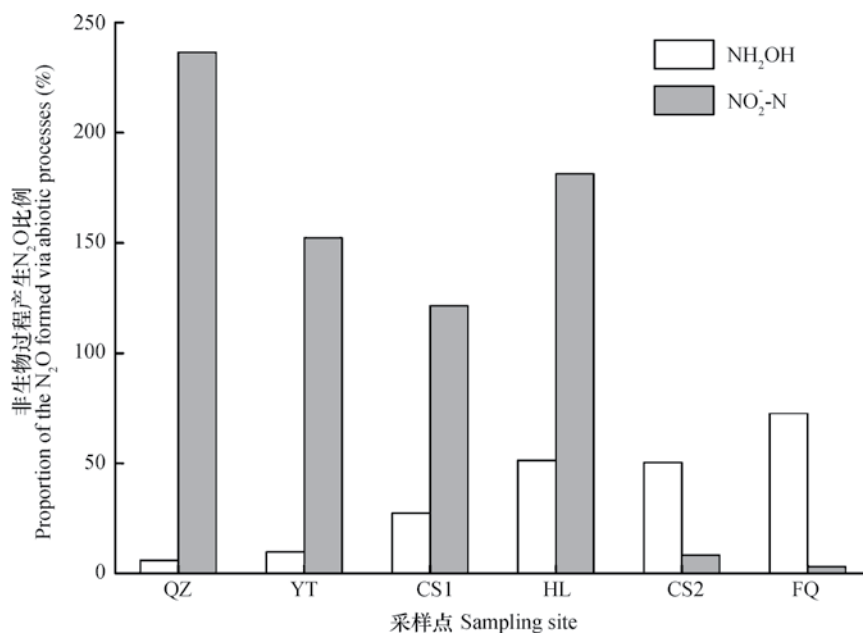


图4 不同土壤中非生物过程产生N₂O占N₂O总排放量的比例

Fig. 4 Contribution, in terms of proportion, of abiotic processes to the total N₂O emission relative to type or sampling site of the soil

2)。同一土壤中添加NH₂OH后N₂O排放系数显著高于NO₂-N处理(表2), 这与前人的研究结果相一致^[14], 其原因可能与NH₂OH和NO₂-N产生N₂O机制不同有关。NH₂OH能够与土壤中的Fe³⁺或Mn⁴⁺迅速进行化学反应产生N₂O^[14, 18-19], 但是NO₂-N除了通过化学反硝化产生N₂O之外, 还有可能在亚硝化氧化细菌作用下进一步氧化为NO₃-N或者通过异养反硝化损失^[8-9]。值得注意的是, 本实验中添加NH₂OH后N₂O排放系数远高于田间实际值, 主要原因在于本实验中直接添加了100 mg kg⁻¹的NH₂OH。Liu等^[20]在挪威云杉森林土壤中测得的NH₂OH浓度在0.3~34.8 μg kg⁻¹之间, 而在农田土壤中尚未检测到NH₂OH^[8, 18]。但是, 与森林和草地土壤相比, 添加NH₂OH的农田土壤N₂O排放量最大, 即使在灭菌处理中也有大量排放^[15], 说明NH₂OH对N₂O排放的贡献在硝化能力强的农田土壤中可能广泛存在, 其机制还有待于深入研究。

3.2 非生物过程对不同土壤N₂O排放的贡献

在不同土壤中, 添加NH₂OH后非生物过程产生N₂O占N₂O总排放量比例均小于100%, 说明NH₂OH通过生物和非生物过程共同作用产生N₂O。除封丘和海伦旱地土壤外, 本研究其他土壤中非

生物过程产生N₂O的比例均小于50%, 可能是因为衢州茶园、鹰潭旱地、常熟菜地和海伦旱地土壤的pH较低(4.50~5.65)。已有研究报道^[15, 21] NH₂OH在酸性条件中比碱性中稳定, 当pH<5.95时容易被质子化(NH₃OH⁺), 不利于N₂O的产生。相关分析结果表明添加NH₂OH后土壤中非生物过程产生的N₂O比例与土壤pH呈正相关($p < 0.05$, 表3), 说明NH₂OH在偏碱性土壤中可能主要通过非生物过程产生N₂O。本研究中封丘潮土非生物过程产生的N₂O相对贡献最大, 占73%, 说明潮土较其他土壤更有利于NH₂OH通过非生物过程产生N₂O, 可能是其pH较高(7.92)导致的。硝化作用是潮土N₂O产生的主要途径^[22-23]。硝化作用强烈, 有利于NH₂OH的产生, 而NH₂OH容易快速化学反应产生N₂O^[18-19], 所以, 潮土中可能有大量的N₂O是由NH₂OH生成的, 该结果能够为硝化抑制剂在农田土壤N₂O减排推广应用方面提供理论依据。目前, 施用硝化抑制剂是一项公认的减少N₂O排放的有效措施^[24], 其作用机理在于其能够抑制氨单加氧酶的活性^[25-26], 即抑制了硝化反应的第一步, 也就避免了NH₂OH及NO₂-N的大量累积, 从而减少了二者通过非生物过程产生的N₂O。

表3 非生物过程产生N₂O比例与土壤理化性质的相关性

Table 3 Correlation of proportion of the N₂O generated via abiotic processes with soil physical and chemical properties

N sources	pH	C/N	全氮 TN	全碳 TC	钙 Ca	镁 Mg	铁 Fe	锰 Mn	黏粒 Clay	粉粒 Silt	砂粒 Sand
NH ₂ OH	0.88*	0.72	0.02	0.38	0.29	0.27	-0.33	0.25	-0.94**	-0.30	0.73
NO ₂ -N	-0.94**	-0.31	-0.08	-0.14	-0.55	-0.51	0.09	-0.49	0.77	0.54	-0.76

注: *和**分别表示相关分析显著水平达 $p < 0.05$ 和 $p < 0.01$ 。Note: *and**denotes significance level at 0.05 and 0.01, respectively, according to the correlation analysis

在衢州茶园、鹰潭旱地、常熟菜地和海伦旱地土壤中, 灭菌处理添加NO₂-N后N₂O排放量显著高于非灭菌处理(图3)。该现象的成因可能有以下两个: 首先, 在非灭菌土壤中, 除了通过非生物过程产生N₂O以外, NO₂-N可能被微生物吸收或通过诸多生物过程(硝化细菌反硝化、异养反硝化以及亚硝化氧化细菌硝化等^[8-9])转化成N₂等其他形态的氮氧化物, 使得N₂O比例偏低。其次, 灭菌土壤中微生物的吸收、利用可能降低, 而且灭菌会对土壤部分理化性质造成一定的影响(比如说

pH降低, 可溶性有机质含量增加等)^[27], 使得N₂O生成的比例增加。尤其是在低pH条件下, 添加NO₂-N处理中非生物过程产生N₂O的比例与土壤pH呈负相关($p < 0.01$, 表3), 而这4种供试土壤的pH范围在4.50~5.65之间, 从而有利于NO₂-N化学反硝化生成N₂O^[10]。此外, pH>7的常熟果园和封丘旱地土壤, 非生物过程产生的N₂O分别仅占N₂O总排放量的8%和3%, 进一步说明在偏酸性土壤中, NO₂-N可能主要通过非生物过程产生N₂O; 而在偏碱性土壤中, 主要通过生物过程。

4 结 论

供试土壤中, NH_2OH 非生物过程产生 N_2O 相对贡献范围是6%~73%, NO_2^- -N非生物过程 N_2O 占的比例为3%~236%; 在 $\text{pH} < 7$ 的衢州茶园、鹰潭旱地、常熟菜地和海伦旱地土壤中, 添加 NO_2^- -N的非生物过程对 N_2O 的相对贡献大于添加 NH_2OH 处理的, 而在 $\text{pH} > 7$ 的常熟果园和封丘旱地土壤中则相反; 添加 NO_2^- -N后土壤中非生物过程产生的 N_2O 比例与土壤 pH 呈正相关 ($p < 0.05$), 而在添加 NH_2OH 处理中呈负相关 ($p < 0.01$), 可见土壤 pH 是影响 NH_2OH 和 NO_2^- -N非生物过程产生 N_2O 的关键因子。根据本实验结果可以预期, 在偏酸性土壤中, NO_2^- -N产生 N_2O 的主要途径为非生物过程, 而 NH_2OH 主要为生物过程; 在偏碱性土壤中则相反。

参 考 文 献

- [1] Butterbach-Bahl K, Baggs EM, Dannenmann M, et al. Nitrous oxide emissions from soils: how well do we understand the processes and their controls? *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological Sciences*, 2013, 368, DOI: 10.1098/rstb.2013.0122
- [2] Kanter D, Mauzerall D L, Ravishankara A, et al. A post-Kyoto partner: Considering the stratospheric ozone regime as a tool to manage nitrous oxide. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2013, 110 (41): 4451—4457
- [3] Ravishankara AR, Daniel JS, Portmann RW. Nitrous oxide (N_2O): The dominant ozone-depleting substance emitted in the 21st century. *Science*, 2009, 326 (5949): 123—125
- [4] UNEP. Drawing down N_2O to protect climate and the ozone layer. A UNEP synthesis report. United Nations Environment Programme (UNEP), Nairobi, Kenya. 2013, [2016-6-9]. <http://www.unep.org/pdf/UNEPN2Oreport.pdf>
- [5] World Meteorological Organization. WMO Greenhouse gas bulletin: The state of greenhouse gases in the atmosphere based on Chinese and global observations through 2011. 2012, [2016-6-9]. http://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/ghg/documents/GHG_Bulletin_No.8_en.pdf
- [6] Wuebbles D J. Nitrous oxide: No laughing matter. *Science*, 2009, 326: 56—57
- [7] Syakila A, Kroeze C. The global nitrous oxide budget revisited. *Greenhouse Gas Measurement and Management*, 2011, 1 (1): 17—26
- [8] Bremner J M. Sources of nitrous oxide in soils. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 1997, 49 (1): 7—16
- [9] Wrage N, Velthof G L, van Beusichem M L. Role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide. *Soil Biology & Biochemistry*, 2001, 33 (12): 1723—1732
- [10] Venterea R T. Nitrite-driven nitrous oxide production under aerobic soil conditions: Kinetics and biochemical controls. *Global Change Biology*, 2007, 13 (8): 1798—1809
- [11] Ma L, Shan J, Yan X. Nitrite behavior accounts for the nitrous oxide peaks following fertilization in a fluvo-aquic soil. *Biology and Fertility of Soils*, 2015, 51 (5): 563—572
- [12] van Cleemput O, Samater A H. Nitrite in soils: Accumulation and role in the formation of gaseous N compounds. *Fertilizer Research*, 1996, 45 (1): 81—89
- [13] 冉炜, 沈其荣, 郑金伟, 等. 土壤硝化作用过程中亚硝态氮的累积研究. *土壤学报*, 2000, 37 (4): 474—481
- Ran W, Shen Q R, Zheng J W, et al. Nitrite accumulation in the process of nitrification in different agricultural soils of China (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2000, 37 (4): 474—481
- [14] Bremner J M, Blackmer A M, Waring S A. Formation of nitrous oxide and dinitrogen by chemical decomposition of hydroxylamine in soils. *Soil Biology & Biochemistry*, 1980, 12 (3): 263—269
- [15] Heil J, Liu S, Vereecken H, et al. Abiotic nitrous oxide production from hydroxylamine in soils and their dependence on soil properties. *Soil Biology & Biochemistry*, 2015, 84: 107—115
- [16] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 2000
- Lu R K. Analytical methods for soil and agro-chemistry (In Chinese). Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000
- [17] 朱同彬, 张金波, 蔡祖聪. 淹水条件下添加有机物料对蔬菜土壤硝态氮及氮素气体排放的影响. *应用生态学报*, 2012, 23 (1): 109—114
- Zhu T B, Zhang J B, Cai Z C. Effects of organic material amendment on vegetable soil nitrate content and nitrogenous gases emission under flooding condition (In Chinese). *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2012, 23 (1): 109—114

- [18] Xia Z B, Cavazos AR, Ostrom N E, et al. The importance of abiotic reactions for nitrous oxide production. *Biogeochemistry*, 2015, 126 (3): 251—267
- [19] Schreiber F, Wunderlin P, Udert K M, et al. Nitric oxide and nitrous oxide turnover in natural and engineered microbial communities: biological pathways, chemical reactions, and novel technologies. *Frontiers in Microbiology*, 2012, 3, DOI: 10.3389/fmicb.2012.00372
- [20] Liu S R, Vereecken H, Bruggemann N. A highly sensitive method for the determination of hydroxylamine in soils. *Geoderma*, 2014, 232: 117—122
- [21] 张蒙蒙, 姬月萍, 刘卫孝, 等. 羟胺稳定化研究进展. *化学推进剂与高分子材料*, 2013, 11 (2): 12—17
Zhang M M, Ji Y P, Liu W X, et al. Research progress in stabilization of hydroxylamine (In Chinese). *Chemical Propellants and Polymeric Materials*, 2013, 11 (2): 12—17
- [22] Cui F, Yan G, Zhou Z, 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. *Soil Biology & Biochemistry*, 2012, 48 (4): 10—19
- [23] Wan Y, Ju X, Ingwersen J, et al. Gross nitrogen transformations and related nitrous oxide emissions in an intensively used calcareous soil. *Soil Science Society of America Journal*, 2009, 73 (1): 102—112
- [24] Akiyama H, Yan X, Yagi K. Evaluation of effectiveness of enhanced-efficiency fertilizers as mitigation options for N_2O and NO emissions from agricultural soils: Meta-analysis. *Global Change Biology*, 2010, 16: 1837—1846
- [25] Cui P, Fan F, Yin C, et al. Urea-and nitrapyrin-affected N_2O emission is coupled mainly with ammonia oxidizing bacteria growth in microcosms of three typical Chinese arable soils. *Soil Biology & Biochemistry*, 2013, 66 (11): 214—221
- [26] Florio A, Clark I M, Hirsch P R, et al. Effects of the nitrification inhibitor 3, 4-dimethylpyrazole phosphate (DMPP) on abundance and activity of ammonia oxidizers in soil. *Biology and Fertility of Soils*, 2014, 50 (5): 795—807
- [27] 张辉. 高温高压间歇灭菌对中国典型土壤性质的影响. *土壤学报*, 2011, 48 (3): 540—548
Zhang H. Influence of autoclaving sterilization on properties of typical soils in China (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2011, 48 (3): 540—548

Contributions of Abiotic Processes Driven by Hydroxylamine and Nitrite to N_2O Emission in Six Different Types of Soils in China

MA Lan^{1, 2} LI Xiaobo^{1, 3} LI Bolun^{1, 2} YAN Xiaoyuan^{1†}

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

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

(3 Key Laboratory of Vegetation Restoration and Management of Degraded Ecosystems, South China Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

Abstract 【Objective】 Nitrous oxide (N_2O) is an important greenhouse gas contributing to global warming and depleting stratospheric ozone. Agricultural soils are the major sources of anthropogenic N_2O emissions. N_2O emitted from natural and cultivated soils is mainly generated through nitrification and denitrification, accounting for about 70% of the global total, but contributions of other processes (such as chemodenitrification) are poorly understood. Hydroxylamine (NH_2OH) and nitrite (NO_2^-N) are two main intermediate products of nitrification, and the latter is also an intermediate product of denitrification, both of which can produce N_2O through abiotic processes. However, relative contributions of these two products to N_2O emission in the same soil remain unclear. 【Method】 To determine contributions of the two products, NH_2OH and NO_2^-N , through abiotic processes in soil to emission of N_2O and to identify related affecting factors, an indoor incubation experiment was designed and carried out, using soil samples collected from

a tea garden in Quzhou, an upland field in Yingtan, a vegetable garden in Changshu, an upland field in Hailun, an orchard in Changshu and an upland field in Fengqiu, representing four types of land use. The soil samples, sterilized (autoclaved three times at 121 °C for 1 h before nitrogen fertilization) and unsterilized, were spiked with NH_2OH or $\text{NO}_2^- \text{-N}$, separately, and incubated. Emissions of N_2O from the soil samples were monitored after 2 hours of incubation. **【Result】** Addition of NH_2OH or $\text{NO}_2^- \text{-N}$ increased N_2O emission from each tested soil, with N_2O flux peaking 2 h after the addition of NH_2OH during the observed period, and the highest peak was observed from the soil samples collected from the orchard in Changshu Orchard ($1\ 585\ \mu\text{g}\ \text{kg}^{-1}\ \text{h}^{-1}$). N_2O emissions from the soils spiked with $\text{NO}_2^- \text{-N}$ varied in the range of $6.42 \sim 61.28\ \mu\text{g}\ \text{kg}^{-1}\ \text{h}^{-1}$ in flux. In unsterilized or natural soil samples spiked with NH_2OH , N_2O emission coefficients varied from 18.63% to 35.95%, which were 10.03 times \sim 76.46 times that in the soil samples spiked with $\text{NO}_2^- \text{-N}$. Effect of sterilization on N_2O emission differed between the soil samples spiked with NH_2OH and their respective ones spiked with $\text{NO}_2^- \text{-N}$. Sterilization significantly reduced N_2O emission in all the soil samples spiked with NH_2OH , especially in the soil samples from the tea garden in Quzhou, with the reduction reaching, up to 94%, while in the soil samples spiked with $\text{NO}_2^- \text{-N}$, the effect of sterilization was observed only in those from Changshu and Fengqiu, but reverse effects were found in those from Quzhou, Yingtan, Changshu and Hailun. In all the soil samples, abiotic processes of NH_2OH contributed 6% \sim 73% to total of N_2O emission, whereas abiotic process of $\text{NO}_2^- \text{-N}$ did 3% \sim 236%. In the soil samples from Quzhou, Yingtan, Changshu and Hailun, all being higher than 7 in pH, abiotic process of $\text{NO}_2^- \text{-N}$ contributed more than abiotic process of NH_2OH did to N_2O emission but in the soil samples from Changshu and Fengqiu, both being higher than 7 in pH too, reverse trends were found, indicating soil pH is a key factor affecting abiotic N_2O production from NH_2OH or $\text{NO}_2^- \text{-N}$. In the soil samples spiked with NH_2OH , the contribution of abiotic process, in terms of proportion, to the total N_2O emission was significantly and positively related to soil pH ($p < 0.05$), while in the soil samples spiked with $\text{NO}_2^- \text{-N}$, it was negatively related ($p < 0.01$). **【Conclusion】** All the above-described findings suggest that the formation of N_2O from $\text{NO}_2^- \text{-N}$ is probably mainly attributed to abiotic processes in acid soils and to biotic processes in alkaline soils, while the formation of N_2O from NH_2OH goes just the opposite.

Key words Nitrous oxide (N_2O) ; Hydroxylamine (NH_2OH) ; Nitrite ($\text{NO}_2^- \text{-N}$) ; Biotic-abiotic process

(责任编辑: 卢 萍)