

文章编号:1672-9250(2004)3-4-0021-06

土壤氮素生物地球化学循环的研究现状与进展

周志华^{1,2}, 肖化云¹, 刘丛强¹

(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 100039)

摘要:氮素的生物地球化学循环不仅影响土壤生产力,还会引起全球环境变化,其过程主要包括氮素矿化、固氮、氮素硝化和反硝化、铵离子的吸附和释放。文章全面综述了氮素生物地球化学过程研究的现状与进展及其可能存在的问题。

关键词:土壤;氮素;生物地球化学循环

中图分类号:X142 **文献标识码:**A

氮是植物生长所必需的营养元素,是土壤生产力的重要限制性因素。土壤中氮循环的不平衡将影响到其他重要的生物地球化学循环,乃至全球环境变化。在过去的几百年中,人类活动向全球陆地氮循环中输入了双倍的氮量^[1],已经引起了全球氮超载及一系列的环境问题。所以,现今在环境生物地球化学循环研究方面,土壤氮元素循环受到高度关注。SCOPE(国际科联环境问题科学委员会)1998—2001年的科学计划中就强调了“氮的循环和转化”^[2],IGBP的全球变化与陆地生态系统、海陆相互作用等核心项目中也把氮的生物地球化学循环作为主要的内容。由此可见,全球和区域氮负荷增加已成为关键性的科学问题^[3],相应的研究是将陆地生态系统作为整体,对土壤环境中氮元素分布、形态、循环过程的规律、动力学机制、影响因素等进行系统研究,为认识全球氮循环的具体环节及其环境问题提供科学的依据。

1 土壤中氮元素的分布及形态

地球中98%的氮素存在于原生岩中,能参与循环的氮素含量极微。除各占全球总氮质量0.01%的溶于海水中的N₂和生物圈中的氮是全球氮循环的重要组成部分外,占总氮质量1.9%的气态氮是

供应所有生命需要的重要氮源。

土壤中氮素含量分布与土壤所处的温度带有关。在全国自然生态系统范围内,不同土壤的同一深度相对比,高寒区的全氮值比大部分温带地区的要高,并且整体趋势是由表层向下层氮素的含量逐渐减少(如表1)。

表1 不同温度带土壤全氮的剖面分布

Table 1. Biogeochemical distribution of total N in representative soils

剖面深度/cm	温带地区土壤全氮 含量/g·kg ⁻¹	高寒区土壤全氮 含量/g·kg ⁻¹
0~10	0.29~20.9	4.19
10~20	0.70~8.22	3.92
20~50	0.14~4.01	1.73
50~70	0.056~1.21	0.63
70~110	0.052~0.734	1.81

注:数据来自文献[4]和文献[5]。

与自然系统不同的是,我国农业土壤的氮含量通常在0.05%~0.5%的范围内,除少数土类外(如东北黑土及南方的某些黄壤),一般氮含量都在0.2%以下,多数土壤的氮含量在0.1%以下^[6]。

土壤中的氮素主要以有机态存在^[6],通常占全氮量的95%以上,所以有机氮的含量多少将直接影响土壤全氮的含量及供氮能力。相对而言,土壤中的无机态氮含量很少,在有机质含量较高的表土中,只占全氮量的1%~2%,最多的也不会超过5%~

收稿日期:2004-06-02;修回日期:2004-10-16

基金项目:中国科学院知识创新工程项目(KZCX2-105)

第一作者简介:周志华(1979—),女,硕士研究生,从事环境地球化学研究。

8%，而且随生物吸收利用、气候条件及农业技术措施等发生较大的变化。植物对氮的吸收有选择性，在农田生态系统中，植物吸收无机态的氮素这一观点已经存在150多年，这也就是为什么农田一定要施入氮肥补充氮量的主要原因；但是，最近的研究表明在缺乏营养元素的陆地生态系统中，有些植物群落可以直接吸收有机态的氮^[1,7]。

2 土壤氮素循环的研究现状

土壤氮素循环是高度动态的，并且有着复杂的转移方式和途径^[8]。其循环一般认为开始于有机氮化物经矿化作用转变成可被植物吸收利用的 NH_4^+ （同时释放出 NO 、 N_2O 等氮氧化物）；土壤矿化产生的 NH_4^+ 以及外源输入的 NH_4^+ ，在被植物根系吸附的同时也会通过硝化作用转变成 NO_3^- ，在不同土壤理化条件下被植物吸收利用；伴随硝化过程的还有反硝化作用，它使土壤中的氮素还原成气态回归大气。由此可以看出，在土壤中氮主要以四种形态存在：有机氮、氨氮、硝态氮（硝酸盐和亚硝酸盐）、气态氮^[9]。其转化过程为有机氮的矿化、固氮、硝化与反硝化、铵离子吸附释放等（如图1）。

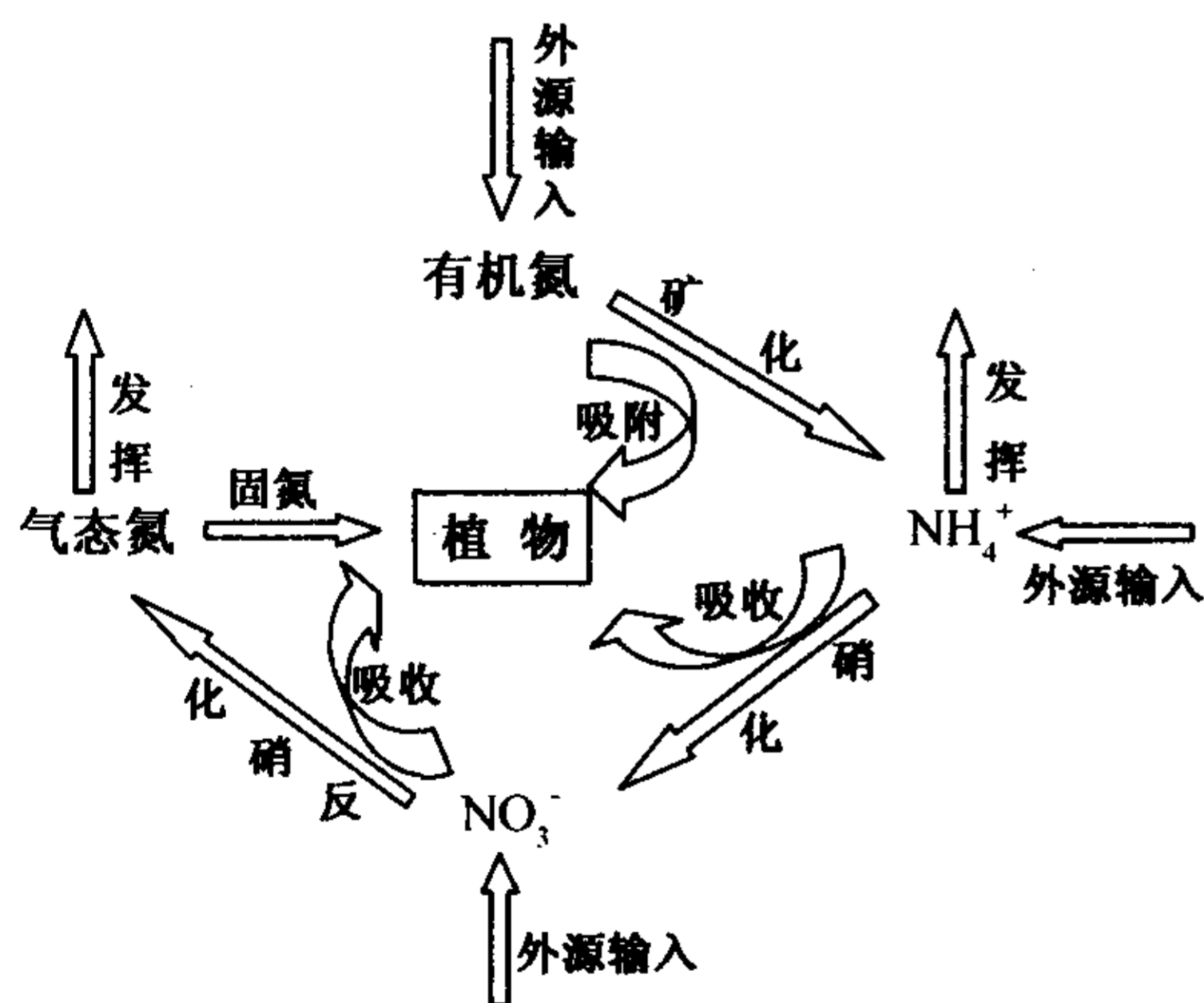


图1 土壤中氮素循环转化简图

Fig. 1. Simple principle of nitrogen cycle in soils.

在陆地生态系统中，氮循环并不是独立存在的，而是受很多因素的影响，例如土壤质地、酸碱度、径流、微生物、降尘飘尘、化肥、人畜粪尿等^[10]，下文将对各个氮循环环节分别详述。

2.1 氮素矿化

植物吸收利用的氮素大部分来自于土壤有机物所矿化的氮^[11]，因此氮素矿化研究对揭示生态系统功能、生物地球化学循环过程的本质具有重要意义。

氮素矿化是指土壤有机质碎屑中的氮素，在土壤和微生物的作用下，由难以被植物吸收利用的有机态转化为可被植物直接吸收利用的无机态的过程。因为氮矿化速率决定了土壤中用于植物生长的氮量，所以目前对有机氮矿化速率的生态模型定量研究较为盛行，且均以 Stanford^[12]等提出的土壤氮素矿化速率公式为基础。其计算公式为

$$dN/dt = f(N, E, t) \quad (1)$$

式中 dN/dt 为氮素矿化速率， N 为土壤有机氮含量； E 为环境因素的函数（如湿度、水分、 pH 、 C/N 比等）； t 为时间。

土壤矿化函数显示多种因素对氮素矿化有着决定性的影响作用。影响因素主要包括土壤的温度、水分、 pH 、质地、有机质、植物种类、土壤微生物等^[13]。同时，这些影响因素之间往往会相互制约、相互影响，共同作用于氮的矿化过程，所以对这些影响因素的研究认识就成了解开氮矿化过程神秘面纱的关键所在。

土壤温度、湿度是影响总氮矿化的最重要的环境因子，对矿化速率有强烈的控制作用。Nadelboffer 等^[14]通过室内培养发现：氮矿化率对 $3\sim 9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内的温度敏感，在 $9\sim 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 间则受多个因子的影响。Ineson 等^[15]模拟全球气候变暖对土壤氮动态的影响，结论是升温不仅增加了氮矿化，并且增加了矿质氮的植物吸收；Powers^[16]对比不同海拔间的变化来研究温度的影响，结论是在有氧环境中发现氮矿化率在中海拔最高，随海拔升高、温度降低而降低，随海拔降低土壤变干而降低。Stanford 等^[14,17]在研究氮矿化与水分的关系时，发现当水分在 $-1.5\sim -0.03\text{ Mpa}$ 之间变化时，氮矿化率会随其增加而升高，一旦超过这个值，氮矿化率会迅速下降。

土壤质地是通过影响微生物的生物量和活动对氮矿化产生作用的。一般来说，砂土的氮矿化率高于壤土和粘土。土壤质地与有机质细胞壁物质的矿化率及其干燥效应的大小联系起来，共同决定不同土壤中同一形态的氮素分解、矿化的差异。 pH 值则是这个共同效应的辅助工作者， pH 值的升高增加了有机质的可溶性，为微生物生长提供了大量富 C 、 N 基质，促进了 C 、 N 矿化。

植物种类通过不同的凋落物质量和养分利用效率对氮素矿化造成影响，而木质素与氮素的比率能很好的预测氮素矿化作用^[18,19]。据 Fyles 等^[14,20]对

不同有机质类型土壤的氮矿化研究表明:当木质素与氮素比率高时,氮矿化将受限在较低的水平,只有木质素与氮素比率降低至一个较低值时,氮矿化才会迅速增加。

微生物对氮素矿化的贡献是各种影响因素中研究最为全面的,从微生物的种类、结构、功能到生物量通量都与氮的矿化密切相关,且关系复杂。

因此上述的分析决定了要定量研究氮素的矿化不仅要考虑生物与非生物等多种复杂的影响因素,同时,不能忽略各因子的影响可能发生的交互作用,以及随不同条件的变化各因子的影响强度的差异,这都需要做进一步系统性的研究工作。土壤中氮素矿化的研究对理解桔梗还田的必要性具有重要的现实意义。

2.2 土壤中氮的固定

氮的固定包括土壤中粘土矿物的晶格固定和生物固氮两种机制^[13],是土壤氮素无效化的过程,但有利于土壤微生物的活动和氮元素的暂时贮存。其中,生物固氮量占很大比例,全球至少达 2×10^{10} kg/a^[21]。虽然尚不能满足农业生产的需要,但因其不仅固氮量大,可大大提高土壤肥力,不污染环境,所以成为氮素固定研究的重点,其复杂的机理也成为目前的研究热门。微生物是生物固氮的主体要素,因此准确测定微生物氮是评价土壤生物固氮的基础。另外,豆科植物的作用也不容小觑,例如,未稼接的豆类植物年均固氮率在正常条件下是 31~107 kg/ha,即使在干旱条件下也有 4~37 kg/ha^[22]。

目前稳定同位素技术作为最有效的研究手段在氮素固定方面得到广泛应用,主要分三类:(1)¹⁵N₂还原法。用于植物及土壤系统内的研究,因其所需实验条件复杂,故限定在室内应用,但却是测定生物固定 N₂ 的最令人满意的方法。(2)¹⁵N 天然丰度法。利用采集的种子在无氮基质中生长的幼苗进行测定,对固氮植物固氮量的确定既可以在室内也可在室外应用。(3)¹⁵N 库稀释法。与天然丰度法相比较,准确性要高些,在生物固定方面同样可以在室内外应用。另外,有时乙炔还原法也用于测定生物固氮量,但是为验证固氮酶将乙炔还原为乙烯的物质的量大致为固定氮的 1/3~1/4,一般还是用¹⁵N₂还原法来确定这个系数^[23]。这也充分验证¹⁵N₂还原法是目前此领域最有效的研究方

法。

在自然土壤系统中,土壤生物固氮是土壤氮源的重要途径之一。现代农业为追求高产值向土壤中施用了大量的工业氮肥,使土壤中的氮呈现过饱和状态,破坏了原有氮的生物地球化学平衡。因此,准确了解土壤中的生物固氮量,建立土壤中氮的施用模式,是目前急待解决的关键性问题之一。

2.3 硝化与反硝化作用

硝化过程是在好氧条件下氨氮氧化为硝酸盐的过程,其反应过程为 $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_2\text{OH} \rightarrow [\text{NOH}] \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ 。硝化反应速率在不同的土层和不同的环境条件下变化很大,在低 pH 土壤中硝化反应较快,这对于确立土壤临界氮负荷至关重要。反硝化过程是在嫌气条件下,土壤中的硝态氮、亚硝态氮还原成游离的 N₂ 或 N₂O、NO 等气体而逸入大气的过程,反应过程为 $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$ 。

反硝化过程主要是生物化学过程和化学过程,影响各过程的因素主要有土壤质地、水分、pH、温度、有机质含量、有机肥的施用量、土壤中空气分压、硝酸盐、铵浓度以及可被利用的有机碳等。

在自然界氮素循环过程中,硝化-反硝化作用这种生物化学过程的产物(例如 NO₂⁻、NO₃⁻、和 N₂O 等氮氧化物),既是土壤中氮素损失的主要途径之一,又污染水-土体系和破坏大气层。以 N₂O 为例,它是一种温室气体,在大气中的寿命为 150 a,现今知道的唯一清除机理是平流层光解,但是它在大气中的含量却以 0.25%/a 的速率增长^[24],对环境的影响非常大。

关于硝化-反硝化过程中氮素损失的测定方法,一直是研究的关键问题。由于硝化-反硝化损失的作用机理和影响因素很复杂,原位测定技术也不完善,因此这方面的研究进展不大^[25]。一般来讲,可分为间接法和直接法,常用的有¹⁵N 平衡差值法、乙炔抑制法和¹⁵N 示踪-气体直接法。国内较为理想的方法是最后一种,其假定条件是:气样¹⁵N 丰度远小于源丰度。通用的¹⁵N 损失量计算公式为:

$$^{15}\text{N}_{\text{损失}} = (^{15}\text{N}_{\text{气样}} - 0.366\%) \times 0.975 \times V$$

式中,0.366%为大气中 N₂ 的¹⁵N 自然丰度;0.975 是指标准状态下 1 mL 空气中含有 0.975 mg N; V 为密闭于培养装置中的空气(1 个

大气压)所占的总容积(mL)。

但所得的硝化-反硝化气体¹⁵N量仍低于表观硝化-反硝化损失量,因此,以目前的测定方法对硝化-反硝化造成的损失量尚不能进行准确定量评价。

尽管早在1886年盖伊昂等(Gayen & Oupetit)首先认定反硝化作用是生物学过程,迄今已有110年历史,但由于反硝化在土壤氮素循环中的重要作用,所以其仍然是当今国内外氮素研究领域的热点之一^[25]。但是现有研究中开始侧重硝化过程中发生的反硝化作用,因为其机理远比生物反硝化复杂,需进一步探讨。硝化-反硝化作用的研究对防止土壤氮过饱和具有十分重要的理论意义和实际意义。

2.4 铵离子的吸附和释放

铵态氮以阳离子形式存在,能被带负电荷的土壤胶粒所吸附而形成吸附态,不致随水流失,也容易嵌入硅层晶穴形成固定态铵,因而暂时失去了对植物的有效性。Rodrigues^[13]的研究表明土壤中有14%~17%的氮以固定态铵形式存在,各类土壤在0~20 cm土层和0~100 cm土层中固定态铵的储量变异较小,分别为220~560 kg/ha和1 000~2 440 kg/ha(以N计)^[5]。在我国一些主要土壤表土的固定态铵含量最低为 12×10^{-6} ,最高为 404×10^{-6} ,占全氮的1%~41%^[26,27],且随土层增加,比例增大。

影响铵离子固定的因素主要有矿物组成、土壤水分、钾含量、铁离子、有机物等。矿物组成是主要的影响因素,其他的因素都或多或少的与之相关,其固定铵的能力则因为矿物内部发生最大同晶替代位置不同而有区别,实验证明2:1型粘土矿物固定铵效果最好。在不考虑矿物组成的条件下,土壤由湿变干时对阳离子的固定更强。钾对铵固定的影响是因为他们具有相似的性质,Walsh等^[26]发现,铵的矿物固定随着交换钾的上升而减少。不同的是铁对铵固定的作用是在 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} 时,可使被吸附的阳离子增加。但是当土壤中有大量的有机质时,由于有机物在粘粒表面的吸附,降低了土壤对铵的固定量。

铵离子的释放是通过氨的挥发返回大气,这也是氮损失的主要途径之一。氨挥发受多种因素的影响,例如:氨的挥发作用可通过 NH_4^+ 被土壤胶体吸附或溶解在土壤溶液中而减弱,挥发过程除随着温度的增高而加速外,地面上空气的流动也会影响氨

的挥发;土壤pH值大于7时,氮以 NH_3 的形式损失加剧,相反,土壤酸性时氨损失减小;另外,土壤特性、气候条件等也可以影响氨的挥发,譬如土壤水分、矿物组成、钾离子、铁离子等对氨挥发的影响原理与其对铵固定的影响类似。但是氨挥发过程非常复杂,研究者采用了许多方法,目前比较有效的是,德国研制出的新装置风洞(Windtunnel)^[13],该装置通过模拟田间微气象条件能准确测定土壤 NH_3 的挥发通量,并能进行不同处理的比较,其优点是不需很大的试验面积,克服了传统的微气象方法的局限性。

氨的固定使一部分氮素不能立刻被作物利用,有不利影响,但由于有效性远高于生物固持氮,在保肥(降低溶液中铵浓度,防止氨挥发)、稳肥方面有重要意义,所以土壤固定铵的能力、含量分布、动态及生物有效性的研究工作都应得到足够的重视。由于在估算铵离子的释放时有许多不确定因素,因此目前铵释放的野外测定技术的关键是建立更为理想的释放模式。

3 结 语

土壤氮循环是一个集生物作用、物理化学作用为一体的综合性复杂的具有重要科学意义的研究对象。其中的四个转化过程具有各自的机理、影响因素及定量测量方法,但是均能对产物质量及环境效应等方面有一定影响,例如:在缺氧条件下可以发生反硝化作用产生 NO_2 ,甚至 N_2O 和 N_2 ,反硝化作用促进N的损失,以及增加潜在的环境问题。当综合考虑四个转化过程为一系统时,得出的才是具有全面性、综合性的结论。然而,国内外对于土壤氮素转化的研究多集中在单个过程,忽视氮素转化各过程的相互影响,土壤氮素是一个相互联系,相互作用的多途径的统一体,需要采用综合的系统分析方法进行研究。

稳定氮同位素可以有效的示踪氮的来源、运移及其效应,因此,用稳定氮同位素系统研究土壤元素的循环模式与机理是最有效的工具。在研究环境因素对整个系统的影响时,目前应用的同位素示踪仍着重于单因素,很少有综合应用于多因素交互作用中的研究。

同时,定量化研究氮素的各种转化和去向的机理模型建立均较早,实际应用的经验模型的假定、限制条件多,应用范围小,也缺乏综合研究土壤-植物

系统养分循环的基本动态过程。因此,加强对土壤-植物系统中氮素行为的模拟研究,建立完善的氮素模型,有效地利用同位素示踪,对于指导农作物生

产、评价和预测土壤氮素渗漏污染潜力都具有重要的意义。

参 考 文 献

- [1] van Breemen N. Natural organic tendency[J]. *Nature*, 2002, 415:381-382
- [2] Munn T, Whyte A, Timmerman P. Emerging environmental issues: a global perspective of SCOPE[J]. *Ambio*, 1999, 28: 464-471
- [3] Moffat A S. Global nitrogen overload problem grows critical[J]. *Science*, 1998, 279: 988-989
- [4] 程励励,文启孝,林心雄. 内蒙古自治区土壤中有机碳、全氮和固定态铵的贮量[J]. *土壤*, 1994, 5: 248-252
- [5] 张金霞,曹广民. 高寒草甸生态系统氮素循环[J]. *生态学报*, 1999, 19(4):509-512
- [6] 浙江农业大学土壤教研室编. *土壤学*[M]. 1984
- [7] Nasholm T, Ekblad A, Nordin A, et al. Boreal forest plants take up organic nitrogen[J]. *Nature*, 1998, 392: 914-916
- [8] 吕耀. 农业生态系统中氮素造成的非点源污染[J]. *农业环境保护*, 1998, 17(1): 35-39
- [9] 阮晓红,王超,朱亮. 氮在饱和土壤层中迁移转化特征研究[J]. *河海大学学报*, 1996, 24(2):51-55
- [10] 刘全友,孙建中,等. 海河流域土壤中氮的库存量与流通量研究[J]. *生态学报*, 1994, 14(3): 243-248
- [11] 穆兴民,樊小林. 土壤氮素矿化的生态模型研究[J]. *应用生态学报*, 1999, 10(1): 114-118
- [12] Stanford G, Smith. Nitrogen mineralization potentials soil[J]. *Soil Sci. Am. Proc.*, 1972, 36: 465-472
- [13] 廖晓勇,张杨珠,刘学军,等. 农田生态系统中土壤氮素行为的研究现状与展望[J]. *西南农业学报*, 2001, 14(3): 94-98
- [14] 李贵才,韩兴国,黄建辉,等. 森林生态系统土壤氮矿化影响因素研究进展[J]. *生态学报*, 2001, 21(7):1 187-1 195
- [15] Ineson P, Benham D G, Poskitt J, et al. Effects of climate change on nitrogen dynamics in upland soils. 2. A soil warming study[J]. *Global Change Biology*, 1998, 4:153-161
- [16] Powers R F. Nitrogen mineralization along a latitudinal gradient: interactions of temperature, moisture and substrate quality[J]. *For. El. Manage*, 1990, 30(1): 19-29
- [17] Stanford G, Epstein. Nitrogen mineralization water relations in soils[J]. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 1974, 38(1): 103-107
- [18] 苏波,韩兴国,渠春梅. 森林土壤氮素可利用性的影响因素研究综述[J]. *生态学杂志*, 2002, 21(2): 40-46
- [19] Scott N A, Binkley D. Foliage litter quality and annual net N mineralization: comparison across North American forest sites[J]. *Oecologia*, 1997, 111: 151-159
- [20] Fyles J W, Fyles I H, Feller M C. Comparison of nitrogen mineralization in forest floor materials using aerobic and anaerobic incubation and bioassay techniques[J]. *Can. J. Soil Sci.*, 1990, 70: 73-81
- [21] Falkowski P G. Evolution of the nitrogen cycle and its influence on the biological sequestration of CO₂ in the ocean[J]. *Nature*, 1997, 387: 272-275
- [22] Carranca C, de Varennes A, Rolston D. Biological nitrogen fixation by fababean, pea and chickpea, under field conditions, estimated by the ¹⁵N isotope dilution technique[J]. *European Journal of Agronomy*, 1999, 10: 49-56
- [23] 李育中,祝廷成,李建东,等. 同位素¹⁵N在草地氮循环中的应用[J]. *中国草地*. 1996, (3): 61-65
- [24] Kim K R, Craig H. Nitrogen-15 and oxygen-18 characteristics of nitrous oxide: A global perspective[J]. *Science*, 1993, 262: 1 855-1 857
- [25] 李振高,俞慎. 土壤硝化-反硝化作用研究进展[J]. *土壤*, 1997, (6): 281-286
- [26] 封克. 土壤矿物固定态铵的研究[J]. *土壤学进展*, 1991, 19(1): 8-14
- [27] 晏维金,章申,王嘉慧. 长江流域氮的生物地球化学循环及其对输送无机氮的影响[J]. *地理学报*, 2001, 56(5): 505-514

RESEARCH STATUS OF AND ADVANCES IN BIOGEOCHEMICAL CYCLING NITROGEN IN SOILS

ZHOU Zhi-hua^{1,2}, XIAO Hua-yun¹, LIU Cong-qiang¹

- (1. The State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;
2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract

Nitrogen biogeochemical cycling not only affects soil productivity, but also will cause global environment changes. Its main process includes nitrogen mineralization, nitrogen fixation, nitrification and denitrification, adsorption and release of ammonium. This text summarizes the current status of and advances in nitrogen biogeochemical cycling and the possible problems.

Key words: soil; nitrogen; biogeochemical cycling