

文章编号: 1008-0244(2001)-01-63-05

土壤氮素及其环境效应

陈刚才 甘露 王仕禄 万国江

(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, 贵阳 550002)

摘要 本文概述了土壤中含氮化合物的排放源、通量及其对环境的主要影响, 并就这些氮素污染物与土壤理化因子和氮肥施用量之间的关系进行了简要的分析。

关键词 土壤氮素 氮素污染物 环境效应

中图分类号: S153. 6+1, X144

文献标识码: A

氮素是陆地和海洋生产力的一种限制元素。将大气中惰性的氮气转化成活性的氮素是调控地球光合作用的主要过程。人类活动, 例如农业活动和燃烧排放以及人口增长, 在过去几十年里对全球氮素的循环产生了严重的影响。今天, 人类将氮气转化成更有活性的氮素的过程已相当于大自然的固氮作用, 这种全球性的“施肥实验”正在引起广泛的环境问题, 从对大气化学的影响, 到对人类健康、淡水系统的酸化以及海洋的富营养化等方面的影响。人类活动对氮素全球循环的扰动已成为学者研究的热点^[1~4]。施入土壤中的肥料氮, 除 20%~75% 被作物吸收^[5] 和部分以矿质氮残留在土壤中外, 一部分以气态逸向大气, 一部分经径流和淋溶损失进入水体。氮素的气态损失和淋溶损失严重影响生态环境, 威胁着人类的身体健康。如人们食用了富含硝态氮的食物后, 硝态氮在人体内被还原成亚硝态氮而迅速进入血液, 并将血红蛋白中的二价铁氧化成三价铁, 从而形成无法转运氧的高铁血红蛋白, 导致出现高铁血红蛋白症。同时, 亚硝态氮可与各种胺类化合物反应, 生成亚硝基胺和次生胺, 二者又是致癌物^[6]。反硝化作用产生的 N₂O 不仅是一种重要的温室气体^[7], 而且还会破坏臭氧层, 增加达到地表的紫外线。因此, 加强土壤氮素形态转化、循环和损失规律的研究, 对正确评价氮素的生态环境效应具有重要的意义。

1 土壤氮素损失及其环境效应

1.1 土壤 NO_x 释放及其环境效应

NO_x 是 NO 和 NO₂ 的统称。在同温层中二者的化学性质十分活跃, 参与了重要的大气反应。如当 NO 浓度大于 1×10⁻⁸ ml/L 时, 会氧化 CH₄ 和 CO 而生成 O₃ 和 OH⁻, 生成的 OH⁻ 虽然在对流层的净化上具有重要的作用^[8], 但生成的 N₂O 进入同温层后, 会破坏臭氧层。大气中 NO_x 混合不均匀, 在对流层中仅能存活 5 天左右, 因此其大气储存量只是年产生量的几十分之一。大气中 NO_x 主要来自燃烧过程, 其中约 1/3 来自生物体燃料中的氮, 约 2/3 来自化石燃料中的氮^[7]。来自闪电和土壤中的 NO_x 与生物体燃料释放量基本相当。Bouwman^[9] 估计, 全球 NO_x 释放量要比 N₂O 大得多。根据对土壤中 NO_x 流出量的测定, NO_x 的散发量估计为 1 kgN/ (hm²·a)。

土壤中 NO_x 的产生过程包括细菌的硝化作用(氧化 NH₄⁺)和反硝化作用(NO₃⁻ 和 NO₂⁻ 的还原)。此外, 化学反硝化和其它细菌的代谢作用也会产生微量的 NO_x。土壤中硝化速率主要受 NH₄⁺ 有效性的影响, 而反硝化速率则主要受温度、降雨、土壤质地、土壤碳的有效性和土壤 pH 值的影响^[10]。肥料施用量、施用时间、施肥深度和耕作制度也影响土壤中 NO_x 的释放速率和通量^[11]。目前对于土壤中生成的 NO_x 研究远不及 N₂O 深入, 它的释放量估计值主要根据试验结果。土壤中 NO_x 的释放速率和年通量差异很大, Shephered 等^[12] 研究了美国中部土壤 NO_x 的释

收稿日期: 2000-06-19; 修回日期: 2000-07-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(49503050, 49903007)

第一作者简介 陈刚才(1966—) 男 博士研究生 从事环境地球化学研究

放,结果表明 NO_x 释放损失的氮素相当于土壤施氮量的 11%。Veldkamp^[11] 等的结果则为施氮量的 0.02%~5.7%。Davidson 和 Kinglerlee^[13] 报道温带土壤中 NO_x 的释放通量相当于 $3.6\text{kg} \cdot \text{N} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$; Davidson 等^[14] 对美国东南部土壤的研究结果为 $8.8\text{kg} \cdot \text{N} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$; S. Vaclav^[15] 估计在全球范围内 NO_x 释放损失的氮素为 $1 \sim 6\text{Tga}^{-1}$ 。由于土壤中 NO_x 产生机理还未弄清,目前尚不能比较准确地估计全球土壤中 NO_x 的产生量。

1.2 土壤中 N_2O 释放及其环境效应

N_2O 是大气温室气体之一,近十年来对它的排放源、理化性质及环境效应已进行了很多的研究。虽然 N_2O 在对流层中惰性较大,但其存留时间要比 NH_3 长得多(约 100 年~200 年),因此其带来的环境影响比 NH_3 严重。大气中 N_2O —N 含量比来自海洋和陆地的年产量大得多^[16]。大气中 N_2O 的浓度一直在增长,已由工业革命前的 $2.88 \times 10^{-4} \text{ml/L}$ 上升到现在的 $3.1 \times 10^{-4} \text{ml/L}$,并且仍以每年 0.25%~0.30% 的速度在增长^[17]。在过去的 100 年间,它对温室效应的贡献约为 5%~10%。大气中 N_2O 的浓度增长虽不及 CO_2 ,但它潜在的增温作用约为 CO_2 的 200 倍^[8]。 N_2O 主要来源是陆地土壤,其次是海洋和含氮有机物的燃烧,矿物燃料燃烧也能产生一部分 N_2O ^[16]。Byrnes^[8] 认为有 90% 的 N_2O 可能来自陆地硝化和反硝化过程。每年大气中 N_2O 的增加量与地表的释放量不相等,主要原因在于同温层中有相当一部分的 N_2O 经光化学反应被消耗,生成 O_2 、 N_2 和 NO ^[16]。

土壤 N_2O 的生成过程包括生物作用过程和非生物作用过程,生物作用过程是最主要的生成来源^[18,19]。生物作用过程包括反硝化细菌的反硝化作用、亚硝酸菌的反硝化作用、自养菌的硝化作用、异养菌的硝化作用等过程,其中反硝化菌的反硝化作用过程是最主要的生成过程。生物硝化过程中 N_2O 的产生,既有生物化学过程,也有化学过程。反应机理十分复杂,迄今有许多问题还不清楚。由于硝化作用受土壤氧气、温度、湿度、pH 值、有机质和作物的种植情况、施肥等因素的影响,所以世界各地 N_2O 的释放量差异很大。一般情况下土壤中 N_2O 释放损失的氮约为施氮量的 0.5%~2%^[18],热带草原土壤中 N_2O 释放损失的氮约占土壤总氮的 6.8%^[11]。此外,施用有

机氮肥的土壤比不施有机氮肥的土壤 N_2O 释放损失的氮要高得多^[20]。

硝化过程中释放的 N_2O 与可硝化态氮成正比^[12]。硝化过程中,土壤空隙不是完全被水所填充,因此,产生的 N_2O 比嫌气条件下反硝化产生的 N_2O 更容易逸出土壤,而后者因向大气扩散受阻,进一步还原为 N_2 ,或者溶解于水而被淋溶到土壤的底层。在一定范围内,土壤 N_2O 的逸出量与土壤有机质和温度成正相关^[9]。磷肥的使用或酸性土壤中使用碳酸钙,都会增加好气条件下 N_2O 的逸出量^[21]。也有人认为,对于好气土壤,当其偏酸性时,有利于 N_2O 的化学反硝化。一般认为,生物反硝化中 N_2O 的比例随 pH 值下降而提高,pH 值小于 6.0 时 N_2 的产生会受到抑制,只能产生 N_2O ^[22]。

生物反硝化在嫌气条件或局部还原条件下都可以发生,其影响因子主要有土壤湿度、温度、pH 值、 NO_3^- 含量、有机质含量和作物根系等。生物反硝化过程是一个还原过程,因此有人认为在结构良好的土壤中,生物反硝化作用可以忽略不计是不正确的。实际上,在旱地土壤中有许多微环境,即使在土壤较为干旱时,这些微环境仍然被水填充,处于厌氧环境,当 NO_3^- 扩散进入这些区域时,仍可被还原而脱氮,在灌水或降雨后,这些土壤的厌氧环境增加,生物反硝化会进一步增强^[23]。总之,农田土壤 N_2O 的排放是多种途径和多种因素综合作用的结果。但可以肯定的是,随着施氮量和生物固氮量的增加, N_2O 排放量将进一步增多。

1.3 土壤 NH_3 挥发及其环境效应

氨(NH_3)可以吸收光能,但对大气变暖作用不大,因为大部分氨通过干湿表面吸附或溶解在雨水中会很快从大气中消失,返回距氨挥发相对较近的地表。氨在大气环境中存留 6 天左右返回地表,其中会有一小部分被氧化成不同的含氮气体,目前有关这一反应过程的机理还不清楚。如果逸失氨的 10% 和 OH^- 反应生成 NO_x ,则由此形成的 NO_x 占进入大气中 NO_x 总量的 10%,因此氨气对大气变暖的间接效果远大于直接效果。由于氨气在大气中存留时间短,大气中氨气储量大约为年挥发量的 1.9%。进入大气中的 NH_3 来源较多,其中动物排泄物产生的 NH_3 居首,每年相当于 $2.9 \times 10^7 \text{tN}$;含氮有机物燃烧所产生的

NH_3 每年达 $7 \times 10^6 \text{ tN}$; 土壤和植物系统中产生的 NH_3 数量目前还不太肯定, 估计为 $1.8 \times 10^7 \text{ tN}$ ^[8]。

迄今, 有关土壤氮挥发机理, 挥发损失程度, 影响氮挥发的土壤因子和环境因素以及室内外测定方法, 已经做了大量的研究工作。影响氮挥发的因子主要有土壤酸度、阳离子交换量、湿度、风速、氮肥使用时期、施肥深度、氮肥种类等^[24]。但是, 迄今还不可能从全球范围内对氮挥发损失作出比较可靠的估测。Hargrove^[25]报道施用尿素的土壤中 NH_3 挥发损失占施氮量的 46%, 施用有机肥的则高达 80%。不同估计之间的差异主要与土壤、肥料种类、施肥方式、植被和测定方法等有关。

1.4 土壤氮素淋溶损失及其环境效应

淋溶损失是土壤氮素损失的基本途径之一。尽管 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 也能被淋失, 但一般情况下, 土壤氮素的淋溶损失主要以 NO_3^- 的形式进行, NO_3^- 是地下水的重要污染物。土壤氮素的淋溶损失受氮肥种类、施用量、土壤厚度和渗透性、温度、降雨量和地表覆盖度等因素的影响^[26]。在湿润和半湿润地区, NO_3^- 通常在心土层中累积, 进而逐渐淋失到地下水。在降水少又无灌溉条件的地区, 残留 NO_3^- 通常在根区, 被下一季作物吸收。Prunty 和 Greenland^[27]的研究表明, 在干旱和半干旱土壤中氮素的淋溶损失可以忽略不计, 而在多雨的温带土壤中氮素的淋溶损失为 $20 \sim 30 \text{ kg} \cdot \text{N} \cdot \text{ha}^{-1}$, 在欧洲和美国中部的某些地区甚至高达 $50 \text{ kg} \cdot \text{N} \cdot \text{ha}^{-1}$ 。农业土壤中 NO_3^- 淋失的影响已引起重视, 氮素淋失严重污染地表水和地下水, 一些地区的地下水因 NO_3^- 含量高而不能使用。

1.5 土壤氮素径流损失及其环境效应

NO_3^- 除向土壤深层淋失外, 土壤侵蚀和径流

也是引起氮素损失的重要途径。Jenkinson^[16]报道, 每年从陆地到海洋中净迁移的氮约为 $4.6 \times 10^7 \text{ tN}$, 其中一半通过河流, 一半通过大气对流层。由于各地的土壤侵蚀强度不一样, 土壤侵蚀造成的氮素损失也不一样。在侵蚀强度最大的中国黄土高原, 每公顷损失的氮素高达 200 公吨^[28]。从全国平均值来看, 中国为 $30 \text{ t} \cdot \text{ha}^{-1}$ ^[29], 印度为 $13 \text{ t} \cdot \text{ha}^{-1}$ ^[30], 美国为 $15 \text{ t} \cdot \text{ha}^{-1}$ ^[31], 其中 60% 为水蚀。尽管不同学者估计值间存在较大的差异, 但可以肯定的是通过土壤侵蚀和径流方式损失的氮素大部分为有机态氮。损失的氮绝大部分将沉积于海洋、湖泊、河流, 一小部分又会进入农业生产系统。氮素从土壤中侵蚀会导致水域发生富营养化, 导致许多不良后果, 其中包括藻类和水生植物的加速繁殖, 底层水中 O_2 的耗净以及水清澈度的降低。但迄今为止, 富营养化过程中氮的作用还很难确切地定量评价。

2 结 语

根据联合国粮农组织的估计, 到 2025 年世界人口将达到 76~94 亿^[32]。为了解决这么多人的吃饭问题, 必将大力增加粮食生产, 这样氮肥施用量必将大幅度增加。氮肥引起的环境问题也必将越来越严重, 在农业生产系统中, 每年形成的有机氮与分解量大致平衡, 因此, 在土壤—植物—动物系统中, 相当长的一段时间内都不会有肥料氮的净积累, 使用的氮肥最终将以 NH_3 、 N_2O 、 NO_x 、 N_2 或淋溶的 NO_3^- 形式损失掉。因此加强土壤氮素形态转化和损失规律的研究, 对于分析和预测土壤氮素带来的环境影响、提高肥料氮的利用率和降低农业生产的成本有着重要的科学意义和实用价值。

参 考 文 献

- [1] Smil V., Cycles of Life, Sci. Am. Libr., New York, 1997a.
- [2] Galloway et al., Nitrogen fixation: Anthropogenic enhancement environmental response. Global Biogeochem. Cycles, 1995, 9: 235~252.
- [3] Jordan T. E. and Weller D. E., Human contributions to terrestrial nitrogen flux, Bioscience, 1996, 46: 655~664.
- [4] Vitousek et al., Human alteration of the global nitrogen cycle: Sources and consequences. Ecol. Appl., 1997, 7: 737~750.
- [5] 朱兆良, 我国土壤供氮和化肥氮的去向研究进展. 土壤, 1985, 17(1): 1~9.

- [6] National Research Council, Nitrates: An environmental assessment. Nalt. Acad. Sci. Washington, D. C., 1978.
- [7] Ramanathan V., The greenhouse theory of climate change. *Science*, 1988, 240: 293 ~ 299.
- [8] Byrnes B. H., Environmental effects of N fertilizer use. An review. *Fertilizer Research*, 1990, 26: 209 ~ 215.
- [9] Bouwman A. F., The role of soils and land use in the greenhouse effect. Background paper of the international conference "Soil and the Greenhouse Effect". Washington, The Netherlands, Int. Soil Ref. and Into. Cnt. 1989, August 14 ~ 18.
- [10] Bouwman A. F., Fung I. et al., Global analysis of the potential for production in natural soils. *Global Biogeochem. Cycles*, 1993, 7: 557 ~ 597.
- [11] Veldkamp E., Keller M., and Nunez M., Effects of pasture management on N_2O and NO emissions from soils in the humid tropics of Costa Rica. *Global Biogeochem. Cycles*, 1998, 12: 71 ~ 79.
- [12] Shepherd M. F., Barzetti S. and Hastie D. R., The production of atmospheric NO_x and N_2O from a fertilized agricultural soil. *Atmos. Environ.*, 25 part A, 1991, 1961 ~ 1969.
- [13] Davidson E. A. and Kinglerlee W., A global inventory of nitric oxide emissions from soils, *Nutrient Cycling Agroecos.*, 1998, 48: 37 ~ 50.
- [14] Davidson E. A., Potter C. S., Schlesinger P. and Klooster S. A., Model estimates of regional nitric oxide emissions from soils of the southeastern United States. *Ecol. Appl.*, 1998, 8: 748 ~ 759.
- [15] Vadav S., Nitrogen in crop production: An account of global flows, *Global Biogeochem. Cycles*, 1999, 13: 647 ~ 662.
- [16] Jenkinson D. S., An introduction to the global nitrogen cycle. *Soil Use & Management*, 1990, 6: 56 ~ 61.
- [17] Seiler W., Other greenhouse gases and aerosols, nitrous oxides. In B. Bolin, B. R. Doos, J. Jager, and R. A. Warrick (ed.), The greenhouse effect, climate change and ecosystems. Wiley and Sons. New York, SCOPE, 1986, 29: 170 ~ 174.
- [18] Harrison R. M., Yamulki S., Goulding K. W. T. et al., Effect of fertilizer application on NO and N_2O fluxes from agricultural fields. *J. Geophys. Res.*, 1995, 100: 25923 ~ 25931.
- [19] Potter C. S., Matson P. A., Vitousek P. M. et al., Process modeling of controls on nitrogen trace gas emission from soils worldwide. *J. Geophys. Res.*, 1996, 101(D1): 1361 ~ 1377.
- [20] Li C., Frolking S. E., Harriss R. C. and Terry R. E., Modeling nitrous oxide emissions from agriculture: A Florida case study, *Chemosphere*, 1994, 28: 1401 ~ 1415.
- [21] Minami K., Fukushi S., Effects of phosphates and calcium carbonate application on emission of N_2O from soils under aerobic conditions. *Soil Sci. Plant. Nutr.*, 1983, 29: 517 ~ 524.
- [22] 翁酥颖, 环境微生物学. 北京: 科学出版社, 1985, 47 ~ 53.
- [23] Murakamj T., Owa N., Kumazawa K., Rosswall T., Dinitrogen and nitrous oxide produced by denitrification and nitrification in soil with and without barley plants. *Soil Sci. Plant. Nutr.*, 1987, 33: 35 ~ 42.
- [24] Bouwman A. F., Lee D. S., Asman W. A. H. et al., A global high-resolution emission inventory for ammonia. *Global Biogeochem. Cycles*, 1997, 11: 561 ~ 587.
- [25] Hargrove W. L., Soil, environmental and management factors influencing ammonia volatilization under field conditions in Ammonia Volatilization from Urea Fertilizer, edited by B. R. Bock and D. E. Kissel, National Fertilizer Development Center, Muscle Shoals Ala., 1988, 17 ~ 36.
- [26] Hill M. (Ed.), Nitrites in food and Water, Ellis Horwood, Chichester, England, 1991.
- [27] Punty, L., Greenland R., Nitrite leaching using two potato-corn N-fertilizer plans on sandy soil, *Agric. Ecosyst. Environ.*, 1997, 65: 1 ~ 13.
- [28] Hamilton H. and Luck S., Nitrogen transfers in a rapidly eroding agroecosystem: Loss Plateau, China. *J. Environ. Qual.*, 1993, 22: 133 ~ 140.
- [29] Zhu Z., Nitrogen balance and cycling in agroecosystems of China. In Nitrogen in soils of China, edited by Z. Zhu, Q. Wen, and J. R. Freney. Kluwer Acad., Norwell, Mass., 1997, 323 ~ 338.
- [30] Singh G., Babu R., Narain P. et al., Abroad Soil erosion rates in India, *J. Soil Water Conserv.*, 1992, 47: 97 ~ 99.
- [31] Lee, L. K., The dynamics of declining soil erosion rates, *J. Soil Water Conserv.*, 1990, 45: 622 ~ 624.
- [32] Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), FAO Fertilizer. Yearbook, FAO, ROME, Italy, 1988, 38.

SOIL NITROGEN AND ITS ENVIRONMENTAL EFFECTS

Chen Gangcai Gan Lu Wang Shilu Wan Guojiang

(State Key Lab. of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy
of Sciences, Guiyang 50002)

Abstract

This paper reviews the sources and fluxes of N-containing compounds in soils and their major environmental effects. Meanwhile, the relationships among nitrogen pollutants, soil physical-chemical factors and nitrogen utilization are also discussed.

Key words: soil nitrogen; nitrogen pollutant; environmental effect