

李明, 梁旺国, 郑循华, 等. 2009. 晋南地区典型盐碱地棉田的 NO 排放特征 [J]. 气候与环境研究, 14 (3): 318-328. Li Ming, Liang Wangguo, Zheng Xunhua, et al. 2009. Characteristics of NO emission from typical saline soil of southern Shanxi cotton land [J]. Climatic and Environmental Research (in Chinese), 14 (3): 318-328.

晋南地区典型盐碱地棉田的 NO 排放特征

李明^{1,2} 梁旺国^{1,2} 郑循华² 杨治平³
郑普山³ 陈玉成¹ 陈德立⁴

1 西南大学资源环境学院, 重庆 400715

2 中国科学院大气物理研究所大气边界层物理和大气化学国家重点实验室, 北京 100029

3 山西省农业科学研究院土壤肥料研究所, 太原 030031

4 墨尔本大学土地与环境学院, 澳大利亚维多利亚 3010

摘要 NO 是一种主要的大气污染物, 施肥农田是大气 NO 的第二大排放源, 农田 NO 减排有利于减轻空气污染。但农田 NO 减排措施的制定需要以排放特征和清单研究为基础。本研究采用静态箱自动采样-化学发光在线实时测定方法, 对晋南地区典型灌溉盐碱地棉田 (实验期间以纯氮计的氮肥施用量为 $66.3 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$) 的 NO 排放进行了全天候周年连续观测。结果表明: 对于该棉田的 NO 排放测定, 提高观测频率比增加空间重复 (增加采样箱) 更重要; 年度 NO 排放表现出春夏高、秋冬低的季节变化特点; 晴天普遍发生着与温度同步的日间极大值单峰型日变化, 且大多数情况下的 NO 日排放极大值比 5 cm 深度的土壤温度极大值提前大约 3 h; NO-N 背景排放率约为 $0.64 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$, 肥料氮的年 NO-N 直接排放系数为 $0.32\% \pm 0.09\%$ 。这些结果揭示了盐碱地棉田 NO 排放的一些重要特征, 并为编制农田 NO 排放清单提供了排放系数实测数据。

关键词 NO 排放 日变化 温度 盐碱地 棉田

文章编号 1006-9585 (2009) 03-0318-11 **中图分类号** X51 **文献标识码** A

Characteristics of NO Emission from Typical Saline Soil of Southern Shanxi Cotton Land

LI Ming^{1,2}, LIANG Wangguo^{1,2}, ZHENG Xunhua², YANG Zhiping³,
ZHENG Pushan³, CHEN Yucheng¹, and CHEN Deli⁴

1 College of Resource and Environment, Southwest University, Chongqing 400715

2 State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029

3 Institute of Soil and Fertilizer, Shanxi Academy of Agricultural Sciences, Taiyuan 030031

4 School of Land and Environment, Melbourne University, Victoria 3010, Australia

Abstract NO is a primary air pollutant and fertilized farmland is globally the second largest source of atmospheric

收稿日期 2008-04-02 收到, 2009-03-18 收到修定稿

资助项目 中国科学院知识创新工程重要方向项目 KZCX2-YW-204、国家自然科学基金资助项目 40711130636、40425010 以及中国—澳大利亚合作项目 ACIAR (LWR/2003/039)

作者简介 李明, 男, 1983 年出生, 硕士研究生, 主要从事大气环境研究。E-mail: limingswau@21cn.com

通讯作者 郑循华, E-mail: xunhua.zheng@post.iap.ac.cn

NO. Development of mitigation strategies to relieve air pollution requires understanding the characteristics and quantifying the amounts of NO emissions from cultivated saline soils. The authors carried out year-round continuous measurements of NO fluxes from the typical saline soil cultivated with cotton in southern Shanxi and applied with a pure nitrogen fertilizer at $66.3 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$. An automated system based on static chamber technique and online chemiluminescent analysis was employed for the measurements. The results showed that increasing measurement intervals to better capture diurnal variability was more essential than increasing spatial replicates of observations, in terms of annual emission quantification. The NO emission showed an obvious pattern of seasonal variation, with intensive fluxes appearing in spring and early summer, especially after nitrogen fertilization, and marginal emissions occurring in the remaining period of the year. The diurnal variation pattern with single-peak commonly appeared under clear weathers. The maximum diurnal fluxes of the day-peak pattern mostly appeared about 3 h earlier than that of soil (5 cm) temperature. The background NO-N emission was estimated at about $0.64 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$. Meanwhile, the annual direct NO emission factor of applied nitrogen fertilizers was quantified as $0.32\% \pm 0.09\%$. While this study revealed some important characteristics of NO emission from saline soils cultivated with cotton, it also provided emission factors for compiling inventories of NO emissions from croplands.

Key words NO emission, diurnal variation, temperature, saline soil, cotton field

1 引言

NO 是一种重要的大气化学活性气体, 其在大气中浓度升高有可能通过产生近地面 O_3 而影响全球温室效应, 或影响酸雨和光化学烟雾的形成等, 因而人为活动的 NO 排放受到广泛关注 (William et al., 1992; Aneja et al., 1995; Eh-halt et al., 2001)。

土壤是大气 NO 的重要排放源之一, 特别是施氮肥的农田土壤 (Delmas et al., 1997)。近 10 多年来, 美国、日本、欧洲等国家和地区先后开展了一些农业土壤 NO 排放的观测研究 (Yamulki et al., 1995; Roelle et al., 2001; Cheng et al., 2004)。我国近年来也对长江和珠江三角洲地区的蔬菜地和稻-麦轮作农田以及华北地区的冬小麦-夏玉米轮作农田开展过 NO 排放的原位观测研究 (Zheng et al., 2003a; Liu et al., 2004; Fang et al., 2006; Li et al., 2007; 周再兴等, 2007), 但除周再兴等 (2007) 对华东稻-麦轮作农田的观测持续了 14 个月外, 其他研究的测定一般持续时间较短, 如仅为期 3~4 个月的蔬菜生长季 (Fang et al., 2006) 或其他农田类型的更短周期 (Liu et al., 2004)。显然, 这些研究尚不足以反映我国各种农田类型全年尺度的 NO 排放特征, 因而有待开展更广泛深入的原位研究。据不完全统计,

世界上约有 $9.5 \times 10^8 \text{ hm}^{-2}$ 盐碱地, 其中约 1/10 分布在中国 (Zhang et al., 2006)。截止到 2002 年, 世界棉花的播种面积已达 $3.122 \times 10^7 \text{ hm}^{-2}$, 其中中国为 $(0.53 \sim 0.57) \times 10^7 \text{ hm}^{-2}$ (ICAC, 2002)。但关于棉田的 NO 排放, 迄今仅报道过在美国开展过 1 次阶段性的观测研究 (Aneja et al., 1996), 而对于种植棉花的盐碱地农田, 尚未见到 NO 排放观测研究的报道。

本研究将以晋南地区种植棉花的典型灌溉盐碱地农田为例, 采用基于静态透明箱采样-化学发光法分析 NO_x 的自动观测系统, 开展周年原位连续观测 (Zheng et al., 2003a), 以探讨盐碱地棉田的 NO 排放特征。

2 材料与方法

2.1 田间试验处理

试验点位于山西省永济市董村农场 ($34^\circ 56' \text{N}$, $110^\circ 43' \text{E}$)。该农场地处山西省最南端, 海拔 349 m, 1997~2007 年的平均降水量为 623.7 mm, 约 80% 的年降水集中在夏秋两季, 日照 2 350 h, 年平均气温 13.1°C , 无霜期 220 d, 属于黄河流域棉区, 棉花生长期为 4~10 月, 一年一熟。供试土壤为潮褐土, 是华北地区一种典型的土壤类型。耕作层 (深度 0~20 cm) 的土壤有机碳含量为 $9.6 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 全氮含量为 $1.09 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, pH 值为 8.5, 容重为

1.23 g · cm⁻³, 总孔隙度为 54%, 质地为粉砂质粘土, 粘粒 ($d < 0.002$ mm)、粉粒 (d 为 0.02 ~ 0.002 mm) 和砂粒 (d 为 2 ~ 0.02 mm) 的含量分别为 37.4%、46.0% 和 16.6%。

该地区的主要农作物为棉花、玉米和冬小麦。为了减少重茬效应对作物产量的负面影响, 通常在一片地上每连作 5~8 年棉花, 就实行 3 年左右单季小麦或冬小麦-夏玉米轮作, 如此循环往复。本研究采用的试验地自 2004 年以来一直种植棉花, 品种为鲁棉研 28。本研究的 NO 排放观测期为 2007 年 11 月 15 日~2008 年 11 月 14 日, 采用当地具有代表性的田间耕作与管理方式。2007 年 11 月 9 日, 前茬棉花灭茬翻耕 (深度 20 cm), 即棉花根、茎、叶全部压翻还田。13 日安装 NO 自动观测系统, 15 日开始观测, 翌年 4 月 14 日播种并覆地膜 (保墒、增温), 7 月 1 日条状埋施 (深度约 5 cm) 肥料 (尿素、磷酸二氢铵和硫酸钾的混合物, 以纯氮、纯磷和纯钾计的施肥量分别为 66.3、7.5 和 6.2 kg · hm⁻²)。当地在常年施肥量较高的情况下, 有的年份播种前不施基肥, 如本观测期的情形。7 月 11 日和 8 月 2 日喷灌, 灌溉量分别为 88.5 和 95.7 mm。分别在 8 月 23 日、9 月 17 日、10 月 3 日和 10 月 26 日采摘棉花, 11 月 5 日灭茬, 6 日翻耕, 棉花秸秆全部还田。为便于灭茬和翻耕等田间机械化操作, NO 自动观测系统于 10 月 31 日停止运行, 11 月 7 日恢复观测。为了避免罩箱效应引起的自动观测箱内外土壤湿度显著差异 (Yao et al., 2009), 每次降水或灌溉后都根据测定雨、雪量或灌溉量向箱内补水。

2.2 观测方法

本研究基于静态透明箱采样-化学发光法氮氧化物分析自动系统 (Zheng et al., 2003a) 进行 NO 排放通量的周年连续观测。采样箱底面积为 0.81 m², 箱高在 0.5~1.5 m 随植物高度而调节, 其框架和底座由不锈钢材料制成, 箱壁为 2 mm 厚的聚碳酸酯 (Polycarbonate) 材料。箱盖自动开闭由汽缸驱动 (0.8 MPa)。位于箱体与底座之间的橡胶条可确保罩箱时箱体的气密性, 非罩箱期, 箱体底部和箱盖开启, 可使箱内微环境与大田保持一致。

自动观测系统的 4 个采样箱随机分布在大约 1 000 m² 的区域内。自动系统直接通过外径 1/8

英寸的聚四氟乙烯管线从采样箱内抽取空气样品, 输送到距离采样箱约 40 m 的临时实验室内, 经冷阱除水后传输至化学发光法 NO-NO₂-NO_x 分析仪 (型号: 42C, 美国热电子公司出品) 分析 NO 浓度。系统的中心控制计算机实时记录并存储 NO 浓度和对应的采样时刻。自动系统每 1 h 对棉田的 1 个采样箱实施观测, 每 4 h 对棉田的全部 4 个采样箱完成 1 次 NO 排放通量观测, 如此循环往复。因而, 每个采样箱每天可以实施 6 次 NO 排放通量观测。每个采样箱的 1 次 NO 排放通量观测需要密闭采样箱 38 min, 其余时间箱盖和箱底各 3 个侧面均敞开。在采样箱密闭期间, 每 9.5 min 自动系统观测 1 次箱内气室的 NO 浓度, 共观测 5 个 NO 浓度值。同时, 直接通过安装在箱内的温度传感器 (北京昆仑海岸公司出品) 记录箱内气温。当箱高为 0.5、1.0 和 1.5 m 时, 在 1 次通量观测期间从采样箱内抽取的样品气量约占箱内气体体积的 2.3%、1.2% 和 0.7%, 所造成的箱内外气压差可能给测定通量值造成一定误差, 但尚很难对误差的大小进行定量评估。50 m 处的自动气象站 (上海长望气象科技有限公司出品) 同步观测的大气压, 被认为可以代表箱内采样时的气压。用 Valente et al. (1995) 提供的动力学方程式对 NO 浓度 (c) 随箱密闭时间 (t) 的变化进行拟合, 进而求出刚刚密闭采样箱时 NO 的浓度变化率 (即 $dc/dt|_{t=0}$), 然后结合采样箱密闭期间的箱内气温和外界气压观测值, 由 Zheng et al. (2003a) 提供的公式计算 NO 净排放通量。根据每天 6 次的通量观测, 由式 (1) 估算每个采样箱观测位置的 NO 年排放总量 (E):

$$E = K \sum_{i=2}^{n+1} [X_{i-1} + \Delta t(X_{i-1} + X_i)/2], \quad (1)$$

式中, K 为单位换算系数, n 为总排放通量观测次数, X_i 为第 i 次排放通量观测值, Δt 为相邻两次观测的间隔时间, 这里取为 3 h。观测棉花地的年 NO 排放量由 4 个连续观测位置的年总量的平均值来估计。

在观测 NO 交换通量的同时, 也对采样箱内的土壤 (深度 5 cm) 温度和箱外土壤 (深度 0~6 cm) 湿度进行了观测。土壤温度测定采用自动观测系统上的温度传感器 (北京昆仑海岸公司出品) 自动记录。土壤湿度测定采用基于频域反射

(FDR) 原理的 ML2x 手持式土壤湿度传感器 (英国 Delta 公司出品), 测定频率为每天 1 次。该方法所测得的数值为观测土壤的体积含水量, 用式 (2) 转化为含水孔隙率 (R_{WFPS}):

$$R_{WFPS} = \frac{V}{1 - S_{BD}/2.65} \times 100\%, \quad (2)$$

式中, V 为用湿度传感器所测得的观测土壤的体积含水量; S_{BD} 为土壤容重, 这里取 $1.23 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。土壤湿度的有效测定始于 2008 年 6 月 1 日。之前因为自动观测系统中的土壤湿度传感器出现技术故障而未能获取有效的观测数据。小时降水量和小时气温平均数据直接采自于上述自动气象站。在生长季末, 还测定了箱内棉花的地上干物质产量。

2.3 统计分析方法

方差分析及非线性回归拟合均采用 Windows 版本的 SYSTAT 5.0 (美国 SPSS 公司) 统计软件来完成, 回归分析的统计显著性水平由 F 检验给出。

3 结果

3.1 环境因子

图 1 和 2 分别显示了观测期间棉田的日降水

量、土壤含水孔隙率 (深度 0~6 cm)、日平均通量和日平均土壤 (深度 5 cm) 温度随时间的变化。观测期间的年总降水量为 358.1 mm, 比当地的多年平均降水量少约 74%, 表明试验期间的气候比常年偏旱。根据图 1 给出的观测数据, 2008 年 6 月 1 日~11 月 14 日, 观测棉田的土壤含水孔隙率变化于 17%~62% 之间, 平均为 38%。观测期的日平均土壤温度介于 -1.0°C (1 月)~ 31.3°C (7 月) 之间, 年平均值为 15.6°C 。

3.2 NO 通量数据的有效性

一般地, 静态箱法测定 NO 排放通量的检测下限取决于浓度测定误差、密闭箱子的时间长度和采样箱高度。当前二者一定时, 检测下限值与箱高成正比。本研究中, 自动系统观测箱内 NO 浓度的误差为 $0.7 \times 10^{-9} \text{ L} \cdot \text{L}^{-1}$ (自动系统中的采样管线直接对放置在田间采样箱附近已知 NO 浓度的空气源进行采样和分析)。整个观测期间, 根据棉花株高的不同采用不同高度的采样箱, 其中 2007 年 11 月 15 日~2008 年 6 月 18 日和 2008 年 11 月 1~14 日箱体高度为 0.5 m, 2008 年 6 月 19 日~8 月 3 日及 10 月 8~31 日箱体高度为 1.0 m, 8 月 4 日~10 月 7 日箱体高度为 1.5 m。对密闭采样时间 38.0 min 和以上浓度测定误差而言, 在当地年平均气温和气压条件下, 3 个采样箱高

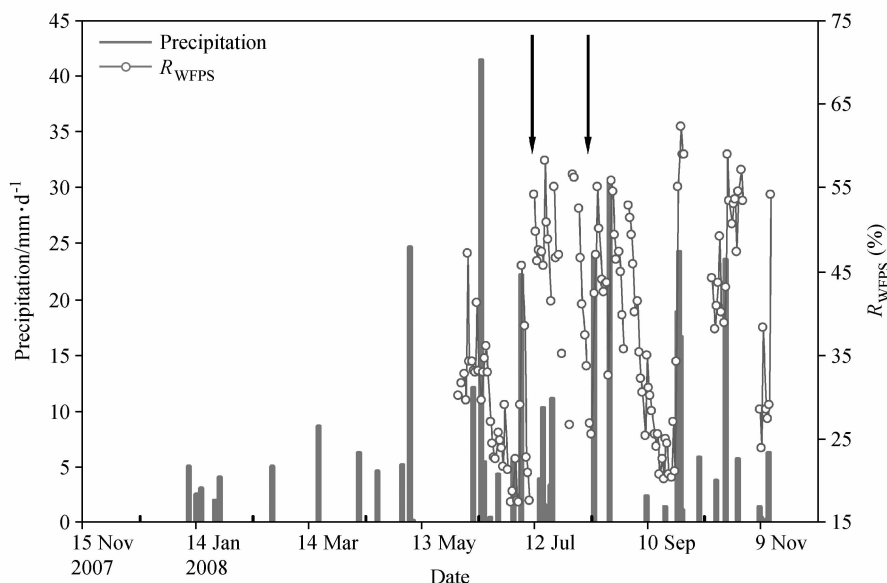


图 1 日降水量、土壤湿度 (R_{WFPS}) 和灌溉。箭头分别指示 2008 年 7 月 11 日和 8 月 2 日的喷灌, 灌水量各为 88.5 和 95.7 mm

Fig. 1 Daily precipitation, soil moisture and irrigation (R_{WFPS}). Arrows indicate the respective sprinkle irrigations of 88.5 and 95.7 mm on 11 Jul and 2 Aug 2008

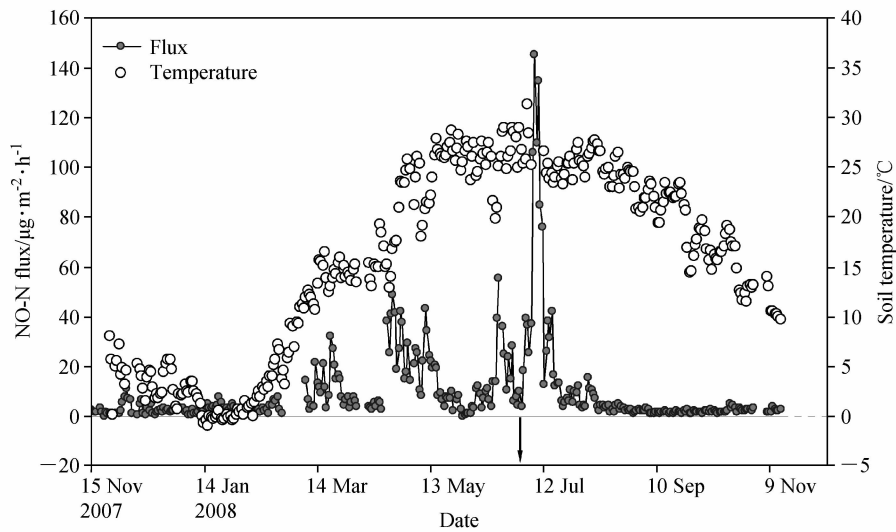


图2 棉田 NO 日平均交换通量和土壤 (5 cm) 温度 (2007 年 11 月 15 日~2008 年 11 月 14 日, 箭头指示施肥日期)

Fig. 2 Diurnal mean of No fluxes and soil (5 cm) temperature (15 Nov 2007—14 Nov 2008, arrow indicates the date of N fertilization)

度所对应的 NO 排放通量 (以 NO-N 计, 即以 NO 中 N 的质量为计量标准, 下同) 检测下限为 0.6、1.2 和 1.8 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ (2 倍信噪比)。对于 0.5、1.0 和 1.5 m 的箱高, 各自的 NO 排放通量观测值分别有 85%、88% 和 43% 高于上述检测下限, 整个试验期高于检测下限的通量观测值占 77%。本研究将两类通量观测值视为无效数据: 一类是绝对值大于上述检测下限的极少数负值, 这是考虑到湿度相对较低的旱地土壤 (如 3.1 节所述) 不存在明确的大气 NO 吸收机制; 另一类是 NO 浓度观测值对闭箱时间的非线性拟合 (Valente et al., 1995) 未达到统计显著性水平的通量值。也就是说, 只要 NO 浓度观测值对闭箱时间的回归拟合能达到统计显著水平, 那么, 无论该回归关系所决定的通量是正值, 还是绝对值低于上述检测下限的负值, 都被视为有效数据。因为考虑到人为剔除低值数据可能导致对 NO 排放的高估, 且低值通量对年排放总量的贡献不大。按此判定标准, 整个观测期测定的 6 884 个通量值中, 有效数据占 88.7%, 这些有效数据全部参与进一步的数据分析。以每个采样箱 4 h 观测 1 次通量计, 全年应获得 8 784 个通量值。但由于无效数据剔除、停电及偶尔发生仪器故障等原因导致数据缺失, 从而全年只获得 6 107 个有效通量值, 有效数据率为 70%。对于缺失数据, 视情况而用正负检测限之间的一个随机数或前后最近两

次观测结果的平均值予以插补, 但这些插补数据只参与年排放总量的估算。

3.3 NO 排放的空间变异性

考察各个观测日期 4 个采样箱位置的日平均 NO 排放通量, 结果显示, 整个观测期内, 全部采样箱覆盖区域的棉田 NO 排放通量空间变异系数 (CV) 为 11%~66%, 平均 30%, 与 Yamulki et al. (1995) 在英国农田观测到的 NO 排放通量空间变异系数 (17%~47%) 基本一致。

3.4 NO 排放的日变化特征

整个试验期棉田 NO 排放呈现两种日变化形式, 一种是普遍发生在阴雨天的随机型 (即无明显排放峰), 另一种是普遍发生在晴天的日间极大值单峰型。图 3 给出了棉田不同阶段 (裸地休闲期、现蕾期、花铃期和吐絮期) 各连续 3 个晴天的 NO 通量日变化。对整个试验期的全部晴天观测数据进行统计分析的结果显示, 90% 以上的晴天日排放单峰都出现在 11~15 时。对于日间极大值型和随机型日变化的情形, 一日内的 NO 排放通量 CV 值分别为 21%~201% (平均 91%) 和 9%~85% (平均 46%)。两种形式的 NO 通量日变化程度 (以 CV 值衡量) 都显著 (显著性水平 $P < 0.01$, 样本数 $n = 361$ 和 111) 大于同日内 NO 排放通量的空间变异程度 (见 3.3 节)。这说明, 对于 NO 排放测定, 提高观测频率比增加空间重复 (增加采样箱) 更重要。

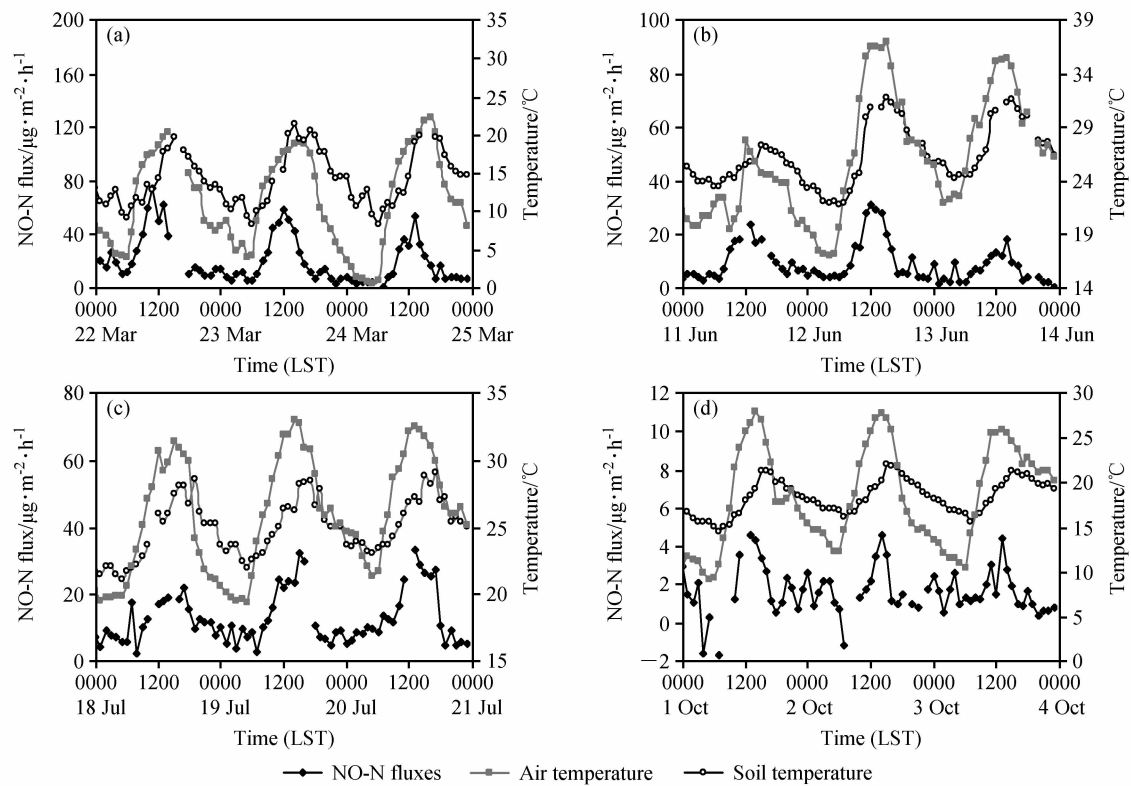


图3 晴天条件下的NO排放和气温及土壤温度(深度5 cm)的日变化:(a)裸地休闲期(3月22~24日);(b)棉花现蕾期(6月11~13日);(c)花铃期(7月18~20日);(d)吐絮期(10月1~3日)

Fig. 3 Diurnal variations of NO emission, air temperature and soil (5 cm) temperature under clear weather: (a) fallow period with bare soil (22–24 Mar); (b) cotton squaring period (11–13 Jun); (c) flowering and boll-setting period (18–20 Jul); (d) boll opening stage (1–3 Oct)

从图3和图4可见,对于本研究的盐碱地棉田而言,土壤温度变化是决定NO通量日变化的主导因素。在阴雨天或实施灌溉的日期,土壤温度变化幅度相对较小,但土壤湿度变化可能对NO排放影响较大,因而,NO通量在一日内的分布无明显的规律性格局。无论在哪个阶段,晴天条件下一日内的NO通量都呈现出与土壤温度类似的日间极大值单峰型变化。有些情况下,NO通量日变化与采样箱内5 cm深度的土壤温度变化同步,但在绝大多数情况下,NO通量日间极大值出现的时间要比土壤温度极大值明显提前大约3 h(图3)。如图4所示,在连续几个晴天内,NO通量与比其晚3 h测定的土壤温度呈显著指数正相关($P<0.01$, $n=72$),后者可以解释13%~58%的NO通量日变化(表1)。

3.5 NO 排放的季节变化特征

本研究观测棉田的NO年排放总量为0.85 ±

0.05 kg·hm⁻²。从图2可见,全年的棉田NO排放具有明显的季节变化特征。从上一季棉花秸秆耕翻还田(2007年11月初)到翌年3月初,以及8月中旬(追肥后1个月左右)到当季棉花收割后秸秆耕翻还田为止(以下简称秋冬季),NO通量一

表1 晴天条件下气温和土壤温度对棉田NO排放通量的影响

Table 1 Effect of air and soil temperature upon NO-N emission from cotton fields under clear weather

日期	方程	相位差/h	R ²	P
3月22~24日	$F = 1.65 e^{0.153 T_s}$	3	0.47	<0.01
	$F = 5.08 e^{0.095 T_a}$	1	0.54	<0.01
6月11~13日	$F = 0.17 e^{0.144 T_s}$	3	0.36	<0.01
	$F = 1.39 e^{0.064 T_a}$	1	0.28	<0.01
7月18~20日	$F = 0.06 e^{0.209 T_s}$	3	0.58	<0.01
	$F = 0.81 e^{0.102 T_a}$	0	0.51	<0.01
10月1~3日	$F = 0.21 e^{0.108 T_s}$	3	0.13	<0.01
	$F = 0.69 e^{0.043 T_a}$	0	0.16	<0.01

注: T_a 为气温,单位:℃; T_s 为土壤(深度5 cm)温度,单位:℃; F 为NO排放通量,单位:μg·m⁻²·h⁻¹

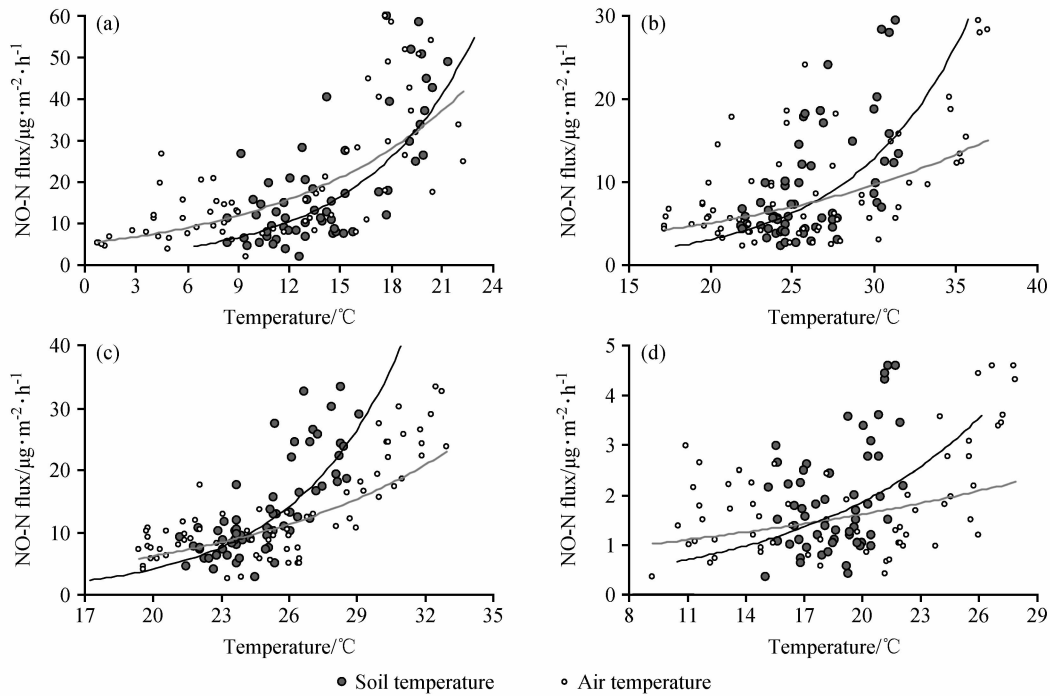


图4 晴天条件下 NO 通量与气温(灰线)和土壤(深度 5 cm)温度(黑线)的关系。通量和温度数据以及(a)~(d)的意义均同图3, 回归方程见表1

Fig. 4 Relationships of diurnal NO fluxes upon air (gray regression curves) and soil (5 cm) temperature (black regression curves) under clear weather. The flux and temperature data were presented in Fig. 3, where the definitions of (a) — (d) are also given. Regression functions are referred to Table 1

直很低(日平均通量变化范围为 $0.1 \sim 10.8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 平均 $2.6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$), 该7个月间的排放总量仅占全年的16%。全年的NO排放有84%发生在3月初到8月上旬(以下简称春夏季), 此阶段的日平均NO排放通量(变化范围为 $0.2 \sim 144.9 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 平均 $17.8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) 接近秋冬季的7倍($P < 0.01$, $n = 364$)。

适宜的温度和湿度以及氮肥施用的共同作用是导致春夏季NO高排放的主要因素。观测期间的唯一1次施氮肥(7月1日)引起了大约1周的NO强烈排放, 其日平均通量为未施肥期间排放峰值的2~3倍($P < 0.01$, $n = 5$), 仅持续6d的强烈排放通量就贡献了全年排放总量的12%~24%。在整个观测期内, 当施肥引起的强烈排放不计在内时, 大于 $1.8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ (即本研究采用的最大箱高1.5 m条件下的通量检测下限值)的日平均NO排放通量与日平均土壤(深度5 cm)温度呈显著指数正相关($R^2 = 0.19$, $P < 0.01$, $n = 263$) (图5)。这表明, 明显($P < 0.01$, $n =$

364) 比秋冬季高的土壤温度(日均温度变化范围: 春夏季为 $11 \sim 31^\circ\text{C}$, 平均 22°C ; 秋冬季为 $-1 \sim 27^\circ\text{C}$, 平均 10°C) 也是引起春夏季NO高排放的重要原因之一(图5)。在8月中旬之前的春夏阶段, 除施肥引起的强排放外, 降雨事件也引起较强的NO排放, 只是强排放发生的时间往往比降雨滞后1~3 d。如3月19日、5月6日和6月13日的较强降雨(日降雨量分别为8.6、24.6和41.4 mm)首先导致1~3 d内的日平均土壤温度大幅下降(分别降低了4.1、8.1和7.6 $^\circ\text{C}$)和土壤湿度上升(如6月13日降雨后, 土壤(深度0~6 cm)湿度从30%提高到了36% R_{WFPS}), NO日平均排放通量也随之下降了8~17 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 而后则随着土壤温度回升和土壤湿度显著下降(如6月16~20日的情形), NO排放也急剧上升, 并形成了明显的排放峰, 且日平均通量峰值大小($33 \sim 56 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)与对应的降雨量呈显著线性正相关($P < 0.05$, $n = 4$)。在8月中旬之后的夏季阶段, 尽管土壤温度比较

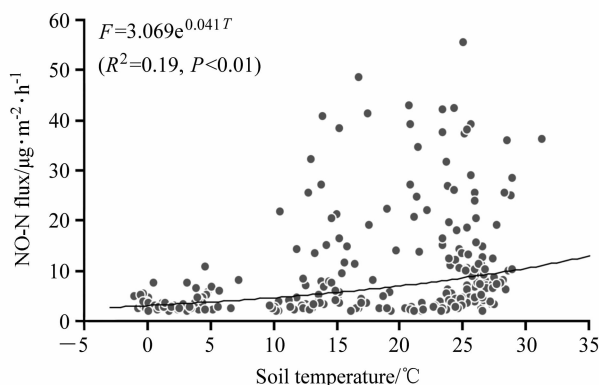


图5 全年内土壤(深度5 cm)温度 T 对日平均 NO 排放通量 $F > 1.8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ (N) 棉田的影响(施肥引起的强排放数据不参与该统计分析)

Fig. 5 Effect of soil (5 cm) temperature (T) on daily mean NO fluxes [$F > 1.8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ (N)] emission year-roundly measured in cotton fields (intensive fluxes stimulated by nitrogen fertilization were excluded from this analysis)

适宜,也常有较强降雨形成较适宜 NO 产生的土壤湿度条件(图 1 和 2),但却不再发生明显的 NO 排放,这主要是由于棉花的旺盛生长使土壤中的矿质氮比较缺乏,不利于微生物过程产生 NO (Zheng et al., 2003b)。

4 讨论

4.1 NO 排放系数

和其他类型农田一样,棉田的 NO 排放也由两部分构成,一部分为当年施用氮肥直接引起的排放(以下简称直接排放),另一部分为除当年施用氮肥外的其他氮源(包括大气沉降氮、上年残留土壤的肥料氮、灌溉水含氮、土壤自身生物固氮等)引起的排放(以下简称背景排放)。参考政府间气候变化专门委员会的国家温室气体排放清单编制指南中关于农田 N_2O 排放清单的估计方法(IPCC, 2006),区域棉田 NO 年排放总量(E_T , 单位: kg)可用式(3)来估计:

$$E_T = E_{FD} \times N_A + E_{FB} \times A, \quad (3)$$

式中, E_{FD} 是当年施用氮肥的 NO 排放的损失率,即基于单位氮肥用量的年直接排放系数(单位: $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$), A 为区域棉田面积(单位: hm^2), N_A 是面积 A 上当年的施氮肥总量(单位: kg), E_{FB} 是基于单位面积的 NO 年背景排放系数(单位:

$\text{kg} \cdot \text{hm}^{-2}$)。显然, E_{FD} 和 E_{FB} 是用来估计区域 NO 排放量的关键参数,和 N_2O 的农田直接排放系数及背景排放系数类似,也可因农田管理方式、气候和土壤条件等而异(Gu et al., 2007)。对于特定区域的棉田,可以通过测定当年施氮肥和不施氮肥对照田的 NO 排放来估计两种情况下的年排放总量(即 E_F 和 E_0 , 二者的单位为 $\text{kg} \cdot \text{hm}^{-2}$),进而根据式(4)求算直接排放系数的值:

$$E_{FD} = (E_F - E_0)/N, \quad (4)$$

式中, N 为单位面积上当年的氮肥用量(单位: $\text{kg} \cdot \text{hm}^{-2}$)。

本研究只设置了棉田施氮肥处理,但未设置棉田无氮肥对照处理,因而,以上根据通量测定结果估计的年排放总量($0.85 \pm 0.05 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$)即为 E_F 值,对于 E_{FB} 的值,只能根据施氮肥处理的通量测定结果进行粗略估计。如图 2 所示,棉田唯一 1 次施肥引起的高 NO 排放仅持续了大约 3 周(7 月 1~22 日),之后的一次喷灌(8 月 2 日,喷灌方式和灌水量与 7 月 11 日实施的第 1 次灌溉基本一致)也导致了明显的 NO 排放。基于此,我们根据施肥影响前后以及第 2 次喷灌影响下的 NO 排放通量观测值估计了施肥影响期间的背景排放,进而估算出全年棉田背景排放总量为 $0.64 \pm 0.04 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 。然后根据年氮肥用量($66.3 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$)由式(3)估算出研究棉田的年 NO 直接排放系数为 $0.32\% \pm 0.09\%$ 。

基于文献(Akiyama et al., 2000, 2002; Cheng et al., 2002; Hou et al., 2003; Fang et al., 2006, 2007; Stehfest et al., 2006, Mei et al., 2009)调研和对 <http://www.mnp.nl/en/publications/2006> 提供数据的分析,对于迄今为止的施氮肥农田(包括蔬菜地和其他类型农田)NO 直接排放系数估计值,共收集了 74 个报道数据。这些数据的统计结果显示,非蔬菜地农田的 39 个 E_{FD} 报道值为 $0.01\% \sim 3.21\%$, 平均 $0.48\% \pm 0.81\%$; 蔬菜地的 E_{FD} 值为 $0.02\% \sim 3.60\%$, 平均 $0.71\% \pm 0.96\%$ 。本研究估计的棉田 E_{FD} 值在非蔬菜地农田的范围内,但略低于平均值。土壤高 pH 值条件($\text{pH}=8.5$)可能是导致本研究中棉田 E_{FD} 值相对偏低的原因之一,这是由于中性或偏碱性土壤排放的 NO 主要来源于微生物硝化作用(William et al., 1992),但盐碱地土壤 pH 值过高

却可直接抑制硝化微生物活性 (Ormeci et al., 1999), 也可通过促进氨挥发而降低硝化反应底物的浓度 (Das et al., 2008), 从而在较大程度上抑制硝化微生物产生 NO 的过程 (Kesik et al., 2006)。尽管如此, 在本研究中棉田夏季混施尿素和磷酸二氢铵, 土壤中可能形成高 NH_4^+ 浓度的微域, 微域内发生的硝化作用又可能使局部土壤 pH 值降低到适宜微生物硝化作用的范围 (Venterea et al., 2000), 从而促进微生物硝化过程中的 NO 产生与排放 (William et al., 1992), 但随着硝态氮被耗尽, pH 值又会很快恢复到自然水平, 使微生物硝化作用被抑制 (Ormeci et al., 1999; Kesik et al., 2006)。从图 2 可见, 尽管棉田土壤的 pH 值极高, 在长时间未施氮肥的情况下, 一旦土壤温、湿度等条件适宜, 同样可观测到明显的 NO 排放, 这与 Ormeci et al. (1999) 培养高 pH 值土壤时也观测到了明显 NO 排放的结果一致。Ormeci et al. (1999) 认为高 pH 值条件下土壤释放的 NO 来源于含氮物质化学分解过程, 而非微生物过程。

4.2 NO 排放的日变化

以往采用与本研究类似的方法, 在华东冬小麦田观测到 NO 排放普遍存在 3 种日变化形式, 即不规则型、日间极大值单峰型和夜间极大值单峰型 (Zheng et al., 2003b)。对于在本研究的盐碱地棉田, 没有观测到明显的夜间极大值型日变化, 随机型和日间极大值型日变化却普遍存在。在没有灌溉、耕作等临时性田间活动扰动的情况下, NO 排放表现为哪一种形式, 完全取决于天气状况。过去的研究认为, 夜间极大值型或日间极小值型日变化主要是由于日间旺盛的植物生长对土壤铵态氮的强烈吸收所致, 并且发现, 在小麦生物量比正常生物量低 70% 的情况下, 即使处于冬小麦旺盛生长的阶段, 也只能观测到日间极大值型和随机型日变化 (Zheng et al., 2003b)。本研究中, 棉花的平均最大累积地上生物量为 $0.61 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$, 比华东冬小麦田的最大地上生物量低大约 40%, 这可能使旺盛生长阶段的棉花对土壤铵态氮的吸收不如冬小麦强; 另外, 表层土壤中棉花的根系分布远不如小麦密集, 这可能使土壤存在棉花根系吸收氮素相对较弱的区域, 以上两种原因可能导致了在棉花旺盛生长期没有观

测到明显的日间极小值型日变化。

本研究观测到的日间 NO 排放极大值出现在 11~15 时 (北京时间, 下同) (图 3), 与华东冬小麦田的观测结果相同 (Zheng et al., 2003b)。对于后者, NO 排放通量日变化与 2 cm 深度土壤温度变化同步, 并且二者呈显著指数正相关 (Zheng et al., 2003b)。本研究中, 当日间发生极大值型日变化时, NO 排放的变化轨迹有时与 5 cm 深度土壤温度同步, 而在大多数情况下, 其相位要比 5 cm 深度土壤温度提前大约 3 h, 但和气温相比, 多数情况下较同步, 或其相位仅提前 1 h 左右 (图 3, 图 4, 表 1)。

与温度同周期 (24 h) 的 NO 排放日间极大值单峰型日变化, 是由土壤微生物活性随温度变化决定的, 可从二者的关系服从 Arrhenius 方程 (描述温度驱动酶触化学反应速率的方程) 得到证明 (表 1)。但二者变化轨迹的相位差, 可能是以下 3 种原因所致:

(1) 观测到的 NO 可能较多地产生于更表层土壤中的微生物过程。麦田中 NO 排放与 2 cm 深度土壤温度及本研究中 NO 排放与气温相位差不明显的观测结果 (Zheng et al., 2003b), 或许可在一定程度上支持这一解释, 但目前仍缺乏可进一步证实这一解释的机理试验研究。

(2) 晴天条件下, 通常夜间温度较低, 土壤表面往往在清晨凝结较多露水, 使土壤表面水分含量增加, 导致土壤中生成的 NO 不易扩散到大气而在土壤中积累, 上午温度快速上升, 露水随之蒸发, 不仅其中溶解的 NO 被释放出来, 土壤颗粒表面的水膜消失或最表层土壤空隙含水量的下降都会促进土壤累积的 NO 向大气中扩散。另外, 土壤气体扩散速率常数的大小不仅受土壤水分含量的控制, 同时也受温度控制, 随着土壤温度上升, 扩散系数增大, 使土壤中累积的 NO 很快扩散释放。但土壤温度变化通常比气温滞后 (如图 3), 土壤微生物对温度变化的响应一般也会有所滞后, 使土壤微生物活性增加所激发的 NO 产生可能发生在下午或更晚, 而这时表层土壤温度下降和气温下降在土壤表面产生的露水又阻碍了新产生的 NO 的释放过程。因此, NO 日排放极大值出现的时间大多数情况下比 5 cm 深度的土壤温度提前。

(3) 采样箱密闭期间气室内发生的光化学反应可能使强光照阶段(中午稍后阶段)的 NO 排放通量观测值比农田的实际排放值偏低。通常空气中都有一定含量的 O_3 存在,且当有充足反应前体物时,光化学反应将使其含量随紫外线辐射强度增强而增加,因而一天中太阳辐射最强时段(通常 12~15 时)的空气 O_3 含量最高, O_3 将 NO 转化为 NO_2 的速率也可能最快(王明星, 1999)。因此,采用静态箱法观测的 NO 排放通量,可能会因为该方法无法进行 O_3 氧化 NO 的矫正而使观测结果偏低,而在一日内最高气温时段的负偏差可能更大,甚至导致观测的 NO 通量日变化与温度不同步。这也正是静态箱法测定 NO 排放的局限性所在。但这种局限性到底会对 NO 通量观测结果产生多大影响,或静态箱法观测 NO 通量与温度日变化不同步现象是否是这种局限性所致,迄今仍无相关研究报道。为此,在今后的研究中必须进行静态箱法和动态箱法(Butterbach-Bahl et al., 1997)或其他观测方法的同步比较。

5 结论

晋南地区盐碱地棉花田的年背景 NO 排放总量约为 $0.64 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$,施用氮肥的年 NO 直接排放系数约为 0.32%。与全球现有非蔬菜地农田的 NO 直接排放系数相比,后者虽然落在其变化范围之内,但却比其平均值偏低,这可能与该棉田土壤的 pH 值高有关。该棉田的 NO 排放表现出春夏高、秋冬低的季节变化特点,并在晴天普遍发生日间极大值单峰型日变化,而在其他天气状况下则表现为随机型日变化格局。大多数情况下该棉田的 NO 日排放极大值出现时间比对应的 5 cm 深度的土壤温度极大值出现时间早 3 h,二者不同步的原因尚不明确,有待开展深入研究。

致 谢 中国科学院大气物理研究所刘春岩、王凯、王迎红、刘广仁、韩圣慧等和山西大学王霆宇、郝炳文对本研究提供了技术支持和帮助,谨此致谢!

参考文献 (References)

Akiyama H, Tsuruta H, Watanabe T. 2000. N_2O and NO emis-

- sions from soils after the application of different chemical fertilizers [J]. *Chemosphere-Global Change Sci.*, 2: 313–320.
- Akiyama H, Tsuruta H. 2002. Effect of chemical fertilizer form on N_2O , NO and NO_2 fluxes from Andisol field [J]. *Nutrient Cycling Agroecosystem*, 63: 219–230.
- Aneja V P, Robarge W P, Holbrook B D. 1995. Measurements of nitric oxide flux from an upper coastal plain, North Carolina agricultural soil [J]. *Atmos. Environ.*, 29 (21): 3037–3042.
- Aneja V P, Robarge W P, Sullivan L J, et al. 1996. Seasonal variations of nitric oxide flux from agricultural soils in the Southern United States [J]. *Tellus*, 48B: 626–640.
- Butterbach-Bahl K, Gasche R, Breuer L, et al. 1997. Fluxes of NO and N_2O from temperate forest soils: Impact of forest type, N deposition and of liming on the NO and N_2O emissions [J]. *Nutrient Cycling Agroecosystem*, 48: 79–90.
- Cheng Weiguo, Nakajima Y, Sudo S, et al. 2002. N_2O and NO emissions from a field of Chinese cabbage as influenced by band application of urea or controlled-release urea fertilizers [J]. *Nutrient Cycling Agroecosystem*, 63: 231–238.
- Cheng Weiguo, Tsuruta H, Chen Guanxiong, et al. 2004. N_2O and NO production in various Chinese agricultural soils by nitrification [J]. *Soil Biology Biochemistry*, 36: 953–963.
- Das P, Kim K H, Sa J H, et al. 2008. Emissions of ammonia and nitric oxide from an agricultural site following application of different synthetic fertilizers and manures [J]. *Geosci. J.*, 12 (2): 177–190.
- Delmas R, Serca D, Jambert C. 1997. Global inventory of NO_x sources [J]. *Nutrient Cycling Agroecosystem*, 48: 51–60.
- Ehhalt D, Prather M, Dentener F, et al. 2001. Atmospheric chemistry and greenhouse gases [R]. In: *Climate Change 2001: The Scientific Basis*. Houghton J T, et al, Eds. http://www.grida.no/climate/ipcc_tar/.
- Fang Shuangxi, Mu Yujing. 2006. Air/surface exchange of nitric oxide between two typical vegetable lands and the atmosphere in the Yangtze Delta, China [J]. *Atmos. Environ.*, 40: 6329–6337.
- Fang Shuangxi, Mu Yujing. 2007. NO_x fluxes from three kinds of agricultural lands in the Yangtze Delta, China [J]. *Atmos. Environ.*, 41: 4766–4772.
- Gu Jiangxin, Zheng Xunhua, Wang Yuesi, et al. 2007. Regulatory effects of soil properties on background N_2O emissions from agricultural soils in China [J]. *Plant Soil*, 295: 53–65.
- Hou A X, Tsuruta H. 2003. Nitrous oxide and nitric oxide fluxes from an upland field in Japan: Effect of urea type, placement, and crop residues [J]. *Nutrient Cycling Agroecosystem*, 65: 191–200.
- ICAC. 2002. Cotton: World Statistics [R], Bulletin of the International Cotton Advisory Committee, 30–35.
- IPCC. 2006. IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories [R], Intergovernmental Panel on Climate Change, 4 (5).

- <http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/index.html>.
- Kesik M, Blagodatsky S, Papen H, et al. 2006. Effect of pH, temperature and substrate on N_2O , NO and CO_2 production by *Alcaligenes faecalis* p [J]. J. Appl. Microbiol., 101: 655 - 667.
- Li Dejun, Wang Xinming. 2007. Nitric oxide emission from a typical vegetable field in the Pearl River Delta, China [J]. Atmos. Environ., 41: 9498 - 9505.
- Liu Xuejun, Walsh M, Ju Xiaotang, et al. 2004. NO and N_2O fluxes from agricultural soils in Beijing area [J]. Progress in Natural Science, 14 (6): 489 - 494.
- Mei Baoling, Zheng Xunhua, Xie Baohua, et al. 2009. Nitric oxide emissions from conventional vegetable fields in southeastern China [J]. Atmos. Environ., 43: 2762 - 2769.
- Ormecci B, Sanin S L, Peirce J J. 1999. Laboratory study of NO flux from agricultural soil; Effects of soil moisture, pH, and temperature [J]. J. Geophys. Res., 104 (D1): 1621 - 1629.
- Roelle P A, Aneja V P, Gay B, et al. 2001. Biogenic nitric oxide emissions from cropland soils [J]. Atmos. Environ., 35: 115 - 124.
- Stehfest E, Bouwman L. 2006. N_2O and NO emission from agriculture fields and soils under natural vegetation: Summarizing available measurement data and modeling of global annual emissions [J]. Nutrient Cycling Agroecosystem, 74: 207 - 228.
- Valente R J, Thornton F C, Williams E J. 1995. Field comparison of static and flow-through chamber techniques for measurement of soil NO emission [J]. J. Geophys. Res., 100 (D10): 21147 - 21152.
- Venterea R, Rolston D. 2000. Mechanisms and kinetics of nitric and nitrous oxide production during nitrification in agricultural soil [J]. Global Change Biol., 6: 303 - 316.
- 王明星. 1999. 大气化学 (第二版) [M]. 北京: 气象出版社, 134 - 144.
- Wang Mingxing. 1999. Atmospheric Chemistry (2nd ed.) [M] (in Chinese). Beijing: China Meteorological Press, 134 - 144.
- William E J, Hutchinson G L, Fehsenfeld F C. 1992. NO_x and N_2O emissions from soil [J]. Global Biogeochemistry Cycles, 6 (4): 351 - 388.
- Yamulki S, Goulding K W T, Webster C P, et al. 1995. Studies on NO and N_2O fluxes from a wheat field [J]. Atmos. Environ., 29 (14): 1627 - 1635.
- Yao Zhisheng, Zheng Xunhua, Xie Baohua, et al. 2009. Comparison of manual and automated chambers for field measurements of N_2O , CH_4 , CO_2 fluxes from a cultivated land [J]. Atmos. Environ., 43: 1888 - 1896.
- Zhang Xinxin, Tatsuo T, Liu Shenkui. 2006. Identification of a mitochondrial ATP synthase small subunit gene (RMtATP6) expressed in response to salts and osmotic stresses in rice (*Oryza sativa* L.) [J]. J. Exp. Bot., 57 (1): 193 - 200.
- Zheng Xunhua, Huang Yao, Wang Yuesi, et al. 2003a. Seasonal characteristics of nitric oxide emissions from typical Chinese rice-wheat rotation during the non-waterlogged period [J]. Global Change Biol., 9: 219 - 227.
- Zheng Xunhua, Huang Yao, Wang Yuesi, et al. 2003b. Effects of soil temperature on nitric oxide emission from a typical Chinese rice-wheat rotation during the non-waterlogged period [J]. Global Change Biol., 9: 601 - 611.
- 周再兴, 郑循华, 王明星, 等. 2007. 华东稻麦轮作农田 CH_4 、 N_2O 和 NO 排放特征 [J]. 气候与环境研究, 12 (6): 751 - 760.
- Zhou Zaixing, Zheng Xunhua, Wang Mingxing, et al. 2007. CH_4 , N_2O and NO emissions from a rice-wheat rotation cropping field in east China [J]. Climatic and Environmental Research (in Chinese), 12 (6): 751 - 760.