

水稻土中甲硫氨酸分解释放挥发性含硫气体的影响因素

张晋华¹, 周志翰², 聂亚峰¹, 张建发¹, 席淑琪¹, 杨震¹ (1. 南京理工大学环境科学与工程系, 南京 210094, E-mail: yangz@mail.njust.edu.cn; 2. 青岛市北区环保局, 青岛 266012)

摘要: 为了探讨水稻土中含硫气体产生和释放的途径, 在室内培养条件下, 测定了南京水稻土中含硫气体的释放. 从该淹水土壤中测出 3 种含硫气体: 羰基硫(COS)、二甲基硫(DMS)和少量硫化氢(H₂S)气体. 当土壤中加入甲硫氨酸后, DMS 气体的释放量有了明显增加, 此外还有大量甲硫醇(CH₃SH)和二甲基二硫(DMDS)气体测出. 而 COS 在好氧条件(普通大气淹水)下的释放量明显增加, 在厌氧条件(充氮淹水)下的释放量变化不明显; 只有 H₂S 的释放量几乎没变. 这些结果表明, 甲硫氨酸的分解可能是 COS、DMS、CH₃SH 和 DMDS 的产生源之一, 且释放含硫气体的种类明显不同于胱氨酸和半胱氨酸. 在好氧(普通大气)条件下, DMDS 和 CH₃SH 的释放量低于厌氧情况(充氮气)下的释放量, DMS 则高于厌氧条件下的释放量. 这表明, 水稻土中甲硫氨酸分解产生 DMDS 和 CH₃SH 需较强的还原条件, 产生这 2 种气体的微生物需要严格的厌氧条件. 产生 DMS 的微生物则比前者需要高一些的含氧量. 土壤 pH 值和含水量及光照对甲硫氨酸分解释放含硫气体均有影响. 各含硫气体在持水率 50%、普通大气、光照条件下的释放量明显高于无光照条件下的释放量.

关键词: 挥发性含硫气体; 甲硫氨酸; 水稻土; 释放; 硫循环; 大气环境

中图分类号: X511 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2000)06-05-0037

Influence Factors of Volatile Sulfur Gases Produced from the Decomposition of Methionine in Paddy Soil

Zhang Jinhua¹, Zhou Zhihan², Nie Yafeng¹, Zhang Jianfa¹, Xi Shuqi¹, Yang Zhen¹ (1. Department of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China E-mail: yangz@mail.njust.edu.cn; 2. Northwards Environmental Protection Bureau, Qingdao City, 266012)

Abstract: In order to investigate the source of sulfur gases production and emission in paddy soil, the sulfur-containing amino acid was added into the incubated Chinese paddy soil, and the emission of sulfur gases was determined. Three sulfur gases were detected from waterlogged soil: hydrogen sulfide(H₂S), carbonyl sulfide(COS) and dimethyl sulfide(DMS). When methionine was added, detected concentrations of DMS increased obviously, dimethyl disulfide(DMDS) and methyl mercaptan(CH₃SH) were also detected under aerobic condition, COS emission also increased obviously. While the concentration of H₂S did not changed obviously. These results showed that the decomposition of methionine may be the one of sources of emission of COS, DMS, DMDS and CH₃SH. Under ambient atmosphere, the emissions of DMDS and CH₃SH were lower than under anaerobic condition(nitrogen atmosphere), that of DMS was higher than under anaerobic condition. It was showed that the production of DMDS and CH₃SH from the decomposition of methionine in paddy soil need strong reduction situation, the microorganisms that produced these gases from methionine need strict anaerobic condition. Under illumination condition, the emission amount of most sulfur speciation was higher than under no illumination. The suitable water/soil ratio of most microorganisms producing sulfur gases was 50%. Microorganisms producing sulfur gases need a special pH of soil.

Keywords: sulfur gases; methionine; paddy soil; emission; sulfur cycle; atmospheric environment

基金项目: 国家自然科学基金项目(29677007)和瑞典国际科学基金资助项目(IFS, 批准号: H/2409-1)
作者简介: 张晋华(1965~), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为环境化学.
收稿日期: 1999-12-09

自然界释放的生物性含硫气体在大气中可形成云凝结核,影响辐射平衡并导致酸雨^[1,2].

目前,估计每年人为含硫气体的释放 S 量为 $80 \pm 20 Tg^{[3]}$. 由于自然界含硫气体的释放量估计与大气硫总量接近,估计约占大气硫释放总量的 37%^[4]. 因此,为了了解自然生态系统硫循环和精确计算生物性含硫气体在全球硫总量中的比例,有必要对自然生态系统中生物性含硫气体进行测定.

陆地生态系统释放进入大气中的含硫气体占自然界释放的硫总量的相当大一部分,它们对全球硫循环和气候变化有重要影响. 普遍认为这些含硫气体产生于土壤中微生物作用下硫酸盐的分解和含硫氨基酸的降解及其它陆地生态系统^[5,6]. 然而,不是土壤中所有的硫都被转化成了挥发性含硫气体,土壤中的总硫含量和含硫气体的释放量之间没有简单的对应关系^[7]. 土壤中的含硫物质可分成^[8]: ①含有 C-S 键的有机硫化物,主要是含硫氨基酸; ②含有 C-O-S 键的有机硫化物,如硫酸二乙酯 $(C_2H_5)_2SO_4$ 就是该类化合物中的典型代表; ③无机硫,主要以硫酸盐和硫化物的形式存在.

在本研究中,将甲硫氨酸添加到室内培养的水稻土中,测量添加前后含硫气体的释放情况,从而探讨水稻土中含硫气体产生和释放途径.

1 实验材料与方法

1.1 水稻土的采集与培养

培养所用的水稻土采自南京孝陵卫江苏省农科院院内实验田中. 采集表层淹水土(0~10cm). 所取土样的农田为已连续 9 年施用化学肥和有机牲畜肥的黄棕壤. 化学肥和有机肥的施用量为 N 每年每公顷 80kg. 土壤总碳和总氮含量用 C、N 自动分析仪(Yanaginoto Co., MT-500, Japan)测定. 有机碳含量用重铬酸钾容量法-外加热法测定. 总硫含量用 Sansum 和 Robinson 提出的干化后比浊法测定. 土壤的主要性质见表 1.

把土样通风晾干,拣去石块、根茎等杂物,

倒入研钵研细后,过 2mm 筛子,进行培养试验. 将 20g 土样和甲硫氨酸加入 150ml 培养瓶中,加入 30ml 蒸馏水,使土壤淹没摇匀后盖上硅橡胶塞子,放入培养箱,在好氧(普通大气, 21% O_2 和 78% N_2)或厌氧(瓶中充满 N_2)条件下, 35℃ 恒温,全天光照培养 2 周. 每天 2 次分别于上午 9:00 和下午 3:00 用抗压气体注射器(PSCO, Inc., USA)对瓶中含硫气体进行采样,采样前不晃动瓶子,以避免瓶中 H_2S 气体溶解在水中. 分析 2 周时间中各含硫气体的产生释放情况.

表 1 土壤性质/%

土壤类型	TC	OC	TN	TS	pH
水稻土 (母质为下蜀黄土)	2.41	1.85	0.16	0.15	7.49

1.2 含硫气体的气相色谱分析

用带双火焰光度检测器(FPD)的 GC-4000A 型气相色谱(北京东西电子技术研究所)分析培养后产生的含硫气体. 使用玻璃色谱柱(2.6mm I.D. $\times$ 3m),填充材料为 25% β 氧化丙腈(ODPN)涂抹到 60~80 目硅藻土载体 Chromosorb-W(经酸洗和硅烷化预处理)上. 分析时,柱温 50℃ 保持 3.5min 后以 30℃/min 的速度升至 80℃ 并保持 8min,汽化温度 140℃,检测温度 150℃,每次分析过程约 12min. 在此条件下 H_2S 、COS、 CS_2 、 CH_3SH 、DMS 容易被分离开.

用标准气体发生器(S-tec. Co., SGGU-621, Japan)将合格的标准 H_2S 气体(南京分析仪器厂生产)混合稀释. 其他标准气体用渗透管发生. 实验中所用的发生 COS、 CH_3SH 和 DMS 的合格渗透管及 CS_2 扩散管为 Gastec, Co., Ltd. 生产. 渗透装置(Gastec Co., P-1)的操作温度是 35℃.

分析方法的准确度是用 10 份相同的标准样品确定的,已知的准确度(以标准偏差百分率表示): $H_2S \pm 6\%$, $COS \pm 3\%$, $CS_2 \pm 3\%$, $CH_3SH \pm 4\%$, $DMS \pm 3\%$. 当分析从同一土壤采来的相同土样时,该分析方法总的准确度高

于±10% ($n=10$). 每种含硫气体的准确度是: H_2S 104%, COS 103%, CH_3SH 97%, CS_2 101%, DMS 103%. FPD 的检测限分别是 3ng H_2S , 6ng COS , 4ng CH_3SH , 4ng CS_2 和 6ng DMS .

2 实验结果和讨论

2.1 甲硫氨酸对含硫气体释放的影响

(1) 甲硫氨酸添加量的影响 当土壤中不加硫源培养时只检测到 COS 、 DMS 和少量 H_2S 气体的释放. 当土壤中加入甲硫氨酸培养

3~4d 后, 土壤开始呈微灰色, 以后颜色不再加深. 在此情况下, DMS 气体的释放量明显增加, 且有大量的 DMDS 和 CH_3SH 气体释放, 而 COS 在普通大气条件下的释放量明显增加, 在充 N_2 条件下的释放量变化不明显. 只有 H_2S 的释放量几乎没变. 随着土壤中甲硫氨酸添加量的增加, 无论是在普通大气还是在氮气氛围条件下, CH_3SH 、 DMS 和 DMDS 的释放量都有明显增加(见表 2). 这说明水稻土中甲硫氨酸的分解能产生并释放 COS 、 CH_3SH 、 DMS 和 DMDS 气体.

表 2 加入不同量甲硫氨酸时含硫气体的最高累积释放量¹⁾/ng·g⁻¹

添加量/mg	培养条件	COS	H ₂ S	DMDS	CH ₃ SH	DMS
0	N ₂ 淹水	311(2)	19(1)	0	0	57(2)
0	普通大气淹水	147(6)	22(1)	0	0	44(2)
1.5	N ₂ 淹水	262(4)	8.3(2)	560(2)	564(2)	239(2)
1.5	普通大气淹水	288(6)	15.7(2)	295(2)	104(2)	300(2)
3	N ₂ 淹水	340(5)	23(1)	707(1)	843(2)	355(2)
3	普通大气淹水	313(6)	9(1)	422(1)	123(2)	329(2)
5	N ₂ 淹水	218(4)	16.9(3)	1845(2)	819(1)	291(2)
5	普通大气淹水	329(5)	24.2(2)	2100(1)	200(2)	732(3)

1) 括号内代表检测到该形态气体最高累积浓度时的天数, 以下同.

(2) 培养时间的影响 各种含硫气体释放量随培养时间而变化. 在普通大气和厌氧条件下, 各种含硫气体释放量的峰值出现的时间和衰减时间均不相同. DMS 、 DMDS 、 CH_3SH 峰值出现得早, 约为 1~2d; COS 的峰值出现得晚, 约为 5d 左右. 这说明产生含硫气体的微生物各不相同, 对环境条件和底物的适应性各异, 它们的活性各异. CH_3SH 衰减得快, 3~4d 左右即消失; DMDS 、 DMS 衰减得慢, 约需 4~5d 左右消失; COS 衰减得最慢, 一周后仍有 70% 存在. 各种含硫气体衰减的快慢主要与不同含硫气体的化学稳定性以及培养瓶空气中 $\text{OH}^\cdot$ 自由基含量的多少有关.

(3) 大气条件的影响 在甲硫氨酸添加量相同的情况下, 在充 N_2 条件下, CH_3SH 、 DMDS 气体的释放量明显高于普通大气条件下的释放量; DMS 气体的释放量略低于普通大气条件下

的释放量. 这说明影响甲硫氨酸分解释放 CH_3SH 、 DMDS 气体的微生物在厌氧条件下生长代谢旺盛于微氧条件; 而释放 DMS 气体的微生物在微氧条件下生长代谢旺盛于厌氧条件.

2.2 土壤含水量对甲硫氨酸分解释放含硫气体的影响

在 8 个培养瓶中分别装入 20g 水稻土和 3mg 甲硫氨酸, 混匀后加入于培养瓶中, 将 5、10、15、30ml 蒸馏水各 2 份分别加入上述 8 个培养瓶中. 4 种持水率分别代表土壤的 4 种持水状态: 半干土(持水率 25%)、半湿土(土壤未被水饱和, 持水率 50%)、刚达到饱和状态但未淹水(持水率 75%)、淹水(持水率 150%). 其中一组 4 种持水量的土壤在普通大气条件下培养, 另一组在充氮条件下培养(含氧量 1%). 检测到的含硫气体释放结果见表 3.

表 3 土壤中不同含水量时甲硫氨酸分解释放含硫气体最高累积释放量/ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$

土壤持水率/%	培养条件	COS	DMS	CH_3SH	DMDS
25	N_2	120(7)	60(2)	150(1)	432(1)
25	普通大气	110(7)	120(2)	100(2)	100(1)
50	N_2	1420(7)	828(3)	1295(2)	2345(1)
50	普通大气	954(7)	942(5)	749(3)	3000(1)
75	N_2	1084(7)	561(2)	855(1)	743(1)
75	普通大气	1229(7)	561(2)	881(1)	980(1)
150	N_2	340(5)	355(2)	843(2)	707(1)
150	普通大气	322(7)	532(3)	740(2)	422(1)

从表 3 可以看出, 土壤含水量对甲硫氨酸分解释放量影响较大. 各含硫气体基本在 50% 含水量左右释放量达到最高. 当含水量升高或降低时, 含硫气体释放量下降. 这可能有 2 个原因: ① 当土壤含水率过低时, 微生物生长繁殖的湿度条件达不到, 其代谢活动明显减慢, 甚至许多微生物处于休眠期或死亡, 此时含硫气体的释放量会减少; ② 当土壤含水率过高时, 土壤中原来能吸附许多 O_2 的孔隙为水取代, 土壤微生物只能利用水中溶解的 O_2 量, 而此时土壤中溶解的 O_2 量肯定低于土壤原来孔隙中吸附的 O_2 量, 即随着土壤含水率的增加, 微生物的环境愈趋于严格厌氧条件, 说明含硫气体的释放量在过分严格的厌氧条件下会降低, 产生大多含硫气体的微生物的比较适宜的含水率为 50%. 这一情况和自然培养(不添加甲硫氨酸或其他含硫物质)的结果相似*.

产生各含硫气体的微生物的最适宜的培养条件如下: COS、 CH_3SH 为持水率 50% 充 N_2 , DMS、DMDS 为持水率 50% 普通大气. 由此可以推断, COS、 CH_3SH 气体中可能为厌氧微生物所产生; DMS、DMDS 气体可能为微需氧或兼性厌氧微生物所产生.

2.3 土壤 pH 值的改变对甲硫氨酸分解产生含硫气体的影响

称取 20g 土壤 3mg 甲硫氨酸各 4 份, 分别加入 4 个培养瓶中, 再加入 30ml 蒸馏水, 搅拌均匀后测定 pH 值, 自然土样的 pH 值为 7.33,

其余 3 份分别用 1mol HCl 和 KOH 溶液调节其 pH 值, 盖上瓶塞, 在光照 35℃ 条件下恒温培养, 每天 2 次分别测定 pH 值和含硫气体浓度.

表 4 不同 pH 条件下甲硫氨酸分解产生含硫气体的最高累积释放量/ $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$

pH	COS	DMS	DMDS	CH_3SH
3.5	768(7)	190(6)	1561(1)	679(5)
5.5	654(7)	478(3)	1581(2)	762(1)
7.5	322(7)	329(2)	422(1)	123(2)
8.5	289(7)	484(2)	253(1)	225(1)

由表 4 可看出, 土壤 pH 值对含硫气体释放量有很大的影响, 分解甲硫氨酸释放含硫气体的各种微生物适宜的 pH 值各不相同. 本研究测出了释放含硫气体的各种微生物适宜的 pH 值范围和可生存 pH 值范围(见表 5).

表 5 分解甲硫氨酸释放各含硫气体微生物的最适 pH 值范围和可产生范围

含硫气体	COS	DMS	DMDS	CH_3SH
最佳 pH 范围	3.5~ 6.9	7.35~ 8.5	3.5~ 6.9	3.5~ 6.9
可产生含硫气体的 pH 范围	3.5~ 8.5	3.5~ 8.5	3.5~ 8.5	3.5~ 8.5

2.4 光照条件的改变对甲硫氨酸分解释放含硫气体的影响

在持水率 150% 充 N_2 和持水率 50% 普通

* 王雷. 土壤中挥发性含硫气体释放的测定与机理研究. 南京理工大学硕士论文, 1997, 33~ 37.

大气情况下分别在有光照和无光照条件下加入甲硫氨酸 3mg, 将水稻土进行培养试验.

从表 6 可以看出, 光照条件的改变对含硫气体的释放量有较大影响. 不论土壤持水率为 150% 还是 50%, COS 的释放量在无光照条件下都比在光照条件下明显减少, 但并不是没有气体放出, 说明产生 COS 气体的微生物可能为光能和化能兼性营养型; 而 DMS、DMDS、CH₃SH 气体在持水率 150%、充 N₂、无光照条

件下的释放量都明显高于光照条件下的释放量; 但 DMS、DMDS、CH₃SH 气体在持水率 50%、普通大气、无光照条件下的释放量又明显低于光照条件下的释放量; 这说明产生 DMS、DMDS、CH₃SH 的微生物在严格厌氧条件下化能营养型可能占优势; 而在普通大气条件下光能营养型可能占优势. 这与以往研究在野外测定中测出的昼多夜少的含硫气体的释放规律有相符之处^[9].

表 6 不同光照条件下甲硫氨酸分解释放含硫气体的最高累积释放量/ng·g⁻¹

大气条件	土壤持水率/%	光照条件	COS	DMS	DMDS	CH ₃ SH
充 N ₂	150	无光照	124(5)	816(4)	1624(1)	718(2)
充 N ₂	150	光照	313(6)	329(2)	422(1)	123(2)
普通大气	50	无光照	14(3)	32(2)	680(1)	0
普通大气	50	光照	851(6)	942(6)	3000(1)	749(3)

3 结论

(1) 水稻土中甲硫氨酸的分解可能是几种含硫气体 COS、DMS、DMDS 和 CH₃SH 释放的来源之一.

(2) 在好氧条件下(普通大气), 上述几种含硫气体的分解释放量普遍高于厌氧(充 N₂)条件下的释放量.

(3) 土壤中含水量对甲硫氨酸分解释放含硫气体有影响. 释放含硫气体的大多数微生物适宜的含水率为 50%.

(4) 释放各种含硫气体的微生物对土壤的 pH 值有一定要求.

(5) 各含硫气体在持水率 50%、普通大气、光照条件下的释放量明显高于无光照条件下的释放量.

参考文献:

1 Andreae M O, Crutzen P J. Atmospheric Aerosols: Biogeochemical Sources and Role in Atmospheric Chemistry. Science, 1997, **276**: 1052~ 1058.

2 Charlson R J, Lovelock J E, Andreae M O, warren S G.

Oceanic, phytoplankton, Atmospheric sulfur, cloud albedo and climate. Nature, 1987, **326**: 655~ 661.

3 Spiro P A, Jacob D J, Logan J A. Global inventory of sulfur emissions with 10× 10 resolution. J. Geophys. Res., 1992, **97**: 6023~ 6036.

4 Andreae M O, Jaeschke W A, In: Howarth R W et al. Sulphur Cycling on the Continents, SCOPE, John & Sons, Ltd., 1992, 27~ 61.

5 Minami K, Kanda K, Tsuruta H. Emission of biogenic sulfur gases from rice paddies in Japan. in: R. S. Orem-land, Biogeochemistry and Global Change, Chapman & Hall, New York, USA, 1993, 405~ 411.

6 Yang Z, Kanda K, Tsuruta H, Minami K. Measurement of biogenic sulfur gases emission from some Chinese and Japanese soils. Atmos. Environ., 1996, **30**(13): 2399~ 2405.

7 Yang Z, Kong L, Wang S M. The Emission of Biogenic sulfur Gases from Incubated Chinese Paddy Soil and Its Relationship with Carbon Dioxide. Toxicological and Environmental Chemistry, 1997, **64**: 33~ 43.

8 朱祖祥. 土壤学(上). 北京: 农业出版社, 1983. 219~ 220.

9 Kanda K, Tsuruta H, Minami K. Emission of dimethyl sulfide, carbonyl sulfide and carbon disulfide from paddy fields, Soil Sci Plant Nutr., 1992, **58**: 709~ 716.