

小麦田中有机硫气体的释放

聂亚峰, 张晋华, 席淑琪, 杨震(南京理工大学环境科学与工程系, 南京 210094)

摘要:采用密闭箱法对不同施肥条件下小麦田中羰基硫(COS)、二硫化碳(CS₂)和二甲基硫(DMS)的释放情况进行了监测.结果表明,小麦生长过程对COS、CS₂和DMS释放影响显著,小麦对COS有明显吸收作用,DMS和CS₂是麦田中释放的主要含硫气体.COS和CS₂释放速率昼夜变化明显.仅施用有机肥的麦田,硫释放总量高于其它田块.不同施肥条件的田块,硫释放总量范围在-1.40~0.79 mg·m⁻²之间.

关键词:麦田;含硫气体;释放

中图分类号:X171 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2001)04-04-0025

Emissions of Biogenic Sulfur Gases from Wheat Fields

Nie Yafeng, Zhang Jinhua, Xi Shuqi, Yang Zhen(Department of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Emission rates of carbonyl sulfide (COS), carbon disulfide (CS₂) and dimethyl sulfide (DMS) to the atmosphere from wheat fields treated with different fertilizers were measured by using the closed chamber method. The results showed that the emission rate of COS, CS₂ and DMS was affected by wheat growth and COS was absorbed by the plants. DMS and CS₂ were the predominant sulfur gases emitted from these fields. The diurnal variations of emission rates of COS and CS₂ were obvious. The sulfur flux in the plot treated with organic fertilizer was higher than that in the other plots. The sulfur fluxes from different plots were in the range of -1.40 to 0.79 mg·m⁻².

Key words: wheat field; sulfur gases; emission.

自然界硫循环关系到气候变化和酸沉降过程.人们日益关注人为硫释放对自然界硫循环的影响.美国学者测量了植物-土壤系统中硫化氢(H₂S)、二甲基硫(DMS)、羰基硫(COS)、二硫化碳(CS₂)和甲硫醇(CH₃SH)的释放情况.结果表明,植物生长增加了DMS的释放而降低了COS的释放量^[1].Kanda等^[2,3]对水稻、小麦和玉米的生长过程检测表明,含硫气体的释放量与温度相关性不大.控制农田系统中含硫气体释放的主要因素为施用肥料和作物生长.

国内对农田系统中含硫气体释放的研究还鲜见报道.本工作研究了南方冬小麦生长过程中含硫气体的释放,分析了施用肥料对含硫气体释放通量季节性变化的影响.由于H₂S和CH₃SH气体还原性较强,在旱地系统中释放较少且释放后极易氧化,因此对含硫气体的检测

仅限于COS、CS₂和DMS.

1 实验材料和方法

1.1 研究对象

小麦试验田为江苏省农科院内的稻-麦轮作田,土壤为黄棕壤(TOC 7.8g·kg⁻¹, TN 0.25g·kg⁻¹, TS 0.18g·kg⁻¹).麦田共分4个小区,小区面积20m²(4m×5m),各小区基肥施加量为:A. 秸秆 4500kg·hm⁻²; B. 秸秆 4500kg·hm⁻² + 有机肥 7500kg·hm⁻²; C. 有机肥 15000kg·hm⁻²; D. 复合肥 N 225kg·hm⁻² + P₂O₅ 180kg·hm⁻² + K₂O 165kg·hm⁻².其中

基金项目:国家自然科学基金资助项目(29677007)

作者简介:聂亚峰(1977~),男,硕士研究生,主要从事大气痕量气体研究.现在解放军防化指挥工程学院履约技术部(北京1048信箱,102205).

收稿日期:2000-10-13

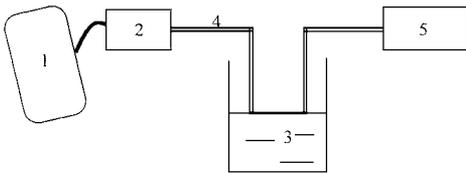
有机肥为兔粪,1999-11-08 施基肥,1999-11-14 播种,2000-03-15 对各小区施追肥,追肥施加量为尿素 $75 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$,2000-06-01 小麦收割。

1.2 采样过程

含硫气体释放的测量工作在 1999-12-03 ~ 2000-06-06 进行,采用密闭箱法。箱子由有机玻璃制成,规格 $50 \text{ cm} \times 50 \text{ cm} \times 100 \text{ cm}$ 。在每个箱子的顶部装有一个小风扇,可以混匀箱内气体。采样时,将箱子罩住麦地,用气泵将箱内气体抽入 1 L 的聚四氟乙烯气袋中。当箱子放好后,立即采第 1 个样,间隔 4 h 后采第 2 个样。每个小区放 1 个采样箱,每次采样时采 1 个平行样,一般每周采样 1 到 2 次,采样时间为 9:00 至 15:00。根据箱内含硫气体浓度变化值,即可计算出硫释放速率。

1.3 含硫气体分析方法

由于空气中 COS、DMS 和 CS_2 的浓度极低,在分析前,需对其浓缩富集,具体浓缩过程见图 1。其中干燥器为冰盐浴,浓缩系统的通路均为聚四氟乙烯材料,含硫气体经液氮冷凝浓缩在装有 Chromsorb W 的浓缩管中,然后再用沸水浴加热浓缩管,将解吸出的含硫气体吹入



1. 采样袋 2. 干燥器 3. 液氮冷阱 4. 浓缩管 5. 真空泵

图 1 含硫气体冷凝富集过程示意图

Fig. 1 Cryogenic trapping process of sulfur gases

装有火焰光度检测器(FPD)的气相色谱中(东西电子 GC-4000A)分析。填充柱($2.6 \text{ mm} \times 2 \text{ m}$)的载体为 60 ~ 80 目的 Chromsorb W(AW DMCS 处理),涂布 25% 的 β β' -氧二丙腈(ODPN)固定液。柱温 $50 \text{ }^\circ\text{C}$,检测器 $150 \text{ }^\circ\text{C}$,载气为高纯 N_2 ,流速 $30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$,进样后 3 min, COS、DMS 和 CS_2 可以被完全分离。COS 标准气体(966×10^6)由北京氦普北分气体工业有限公司提供,用高纯 N_2 稀释到不同浓度, CS_2 和

DMS 标准气体采用纯液体汽化后用高纯 N_2 稀释。

2 结果与讨论

2.1 含硫气体释放速率的季节变化

图 2A 为各小区 COS 释放速率的季节变化,可以看出在小麦整个生长期内,COS 释放速率变化较大。在小麦生长前期(拔节前) COS 释放速率呈锯齿形波动,变化范围 $10 \text{ ng} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{min})^{-1} \sim 30 \text{ ng} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{min})^{-1}$ 。而在小麦的拔节期和抽穗、灌浆期,则出现了 2 个明显的 COS 吸收过程,峰值达到 $120 \text{ ng} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{min})^{-1}$,此阶段是小麦生命活动最旺盛的时期,光合作用强烈,对营养物质的需求也最大。Brown 等^[4]研究表明,农作物在生长过程中对 COS 具有代谢作用,COS 可被同化水解为 CO_2 和 H_2S 。其中一部分 H_2S 被植物用来合成含硫氨基酸,而另一部分则被氧化为 SO_4^{2-} 或直接从叶面挥发,植物可以通过叶面代谢 COS 从而平衡自身硫量。在小麦的生长后期(成熟期)和收割后,植株对 COS 释放影响减小,COS 释放速率又出现增长,说明小麦的生长过程对 COS 释放具有决定作用。

图 2B 为各小区 CS_2 的释放情况。 CS_2 的释放仅在 B、C、D 3 块小区有检出,而且检出的时间仅限于 03-30 ~ 05-30。 CS_2 的释放速率变化范围在 $0 \sim 70 \text{ ng} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{min})^{-1}$,其释放速率最大值出现在小麦的抽穗、灌浆期。

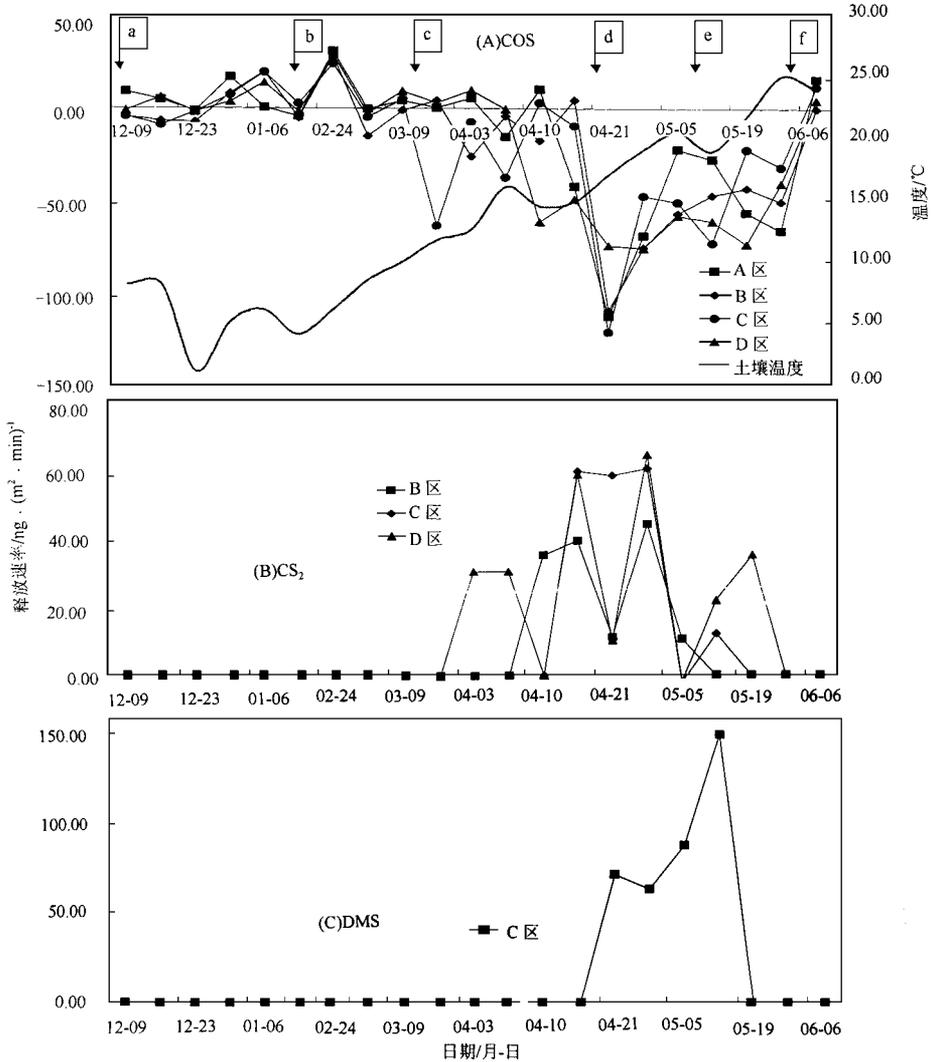
DMS 的释放仅在 C 小区有检出(见图 2C),而且检出的时间较短,其释放速率最大值也出现在小麦的抽穗和灌浆期,达 $150 \text{ ng} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{min})^{-1}$ 。在小麦成熟后期和收割后,DMS 的释放降至检测限以下。

图 2 表明小麦的生命活动对麦田硫释放影响很大。在小麦拔节以前,即小麦生长较缓慢时, CS_2 和 DMS 的释放均没有检出,COS 释放速率在 0 值附近波动。在此阶段仅能检出 COS 是因为 COS 在空气中十分稳定,其寿命可以达到 1 年以上^[4],因此空气中该气体的背景浓度较高。在小麦拔节以后,其生理活动达到最旺盛

时期,麦田对 COS 产生了明显的吸收作用,而 CS₂ 和 DMS 的释放速率达到峰值.另外,温度可能也是重要的影响因素,在 3 月中旬以后,10cm 土壤温度均在 10℃ 以上. Goldan 等^[1]研究表明,土壤温度对含硫气体释放有明显影响,

随着温度的升高,含硫气体的释放速率随之增加.因为温度的升高有利于土壤中微生物的酶活性提高,使土壤中有有机物质代谢速度加快,含硫气体释放种类和释放量随之增加^[5].

2.2 含硫气体释放速率的日变化



a. 分蘖期 b. 返青期 c. 拔节期 d. 抽穗期 e. 灌浆期 f. 成熟期
图 2 各小区 COS、CS₂ 和 DMS 释放速率季节变化

Fig.2 Seasonal variations of emission rates of COS, CS₂ and DMS from various plots

在小麦生长后期 05-12,对 C 田的释放情况进行 24h 监测,每隔 4h 测定一次.检测到的含硫气体有 COS 和 CS₂.图 3 表明,2 种气体的释放速率日变化具有一定规律.白天,COS 和 CS₂ 的释放速率减小,甚至达到负值,而夜晚,释放速率

则明显增大,出现峰值.从气温昼夜变化曲线可以看出,含硫气体释放速率与温度无正相关性,这可能是因为小麦生理活动的昼夜变化对麦田硫释放的影响要强于温度的影响.白天小麦的光合作用较强,对硫元素需求大,而夜晚则主要进

行呼吸作用,因此 COS 和 CS₂ 的释放速率表现出了明显昼夜变化. Kanda 等^[2]对水稻田的 24h 连续监测表明, COS 的释放速率在夜晚达到最大,而 CS₂ 释放速率昼夜变化不明显. 经过计算表明, COS 和 CS₂ 的日平均释放速率约等于 15:00 左右的硫气体释放速率.

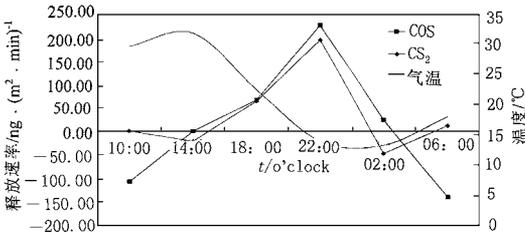


图 3 C 区含硫气体释放速率的昼夜变化

Fig. 3 Diurnal variations of emission rates of sulfur gases from C plot

2.3 施肥情况对含硫气体释放的影响

图 4 为各小区小麦生长期内含硫气体释放量对比图. A 田 COS 吸收量最小, C 田最大. 所有田块 COS 释放量均为负值, 范围 $-2.64 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \sim -3.65 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$. B、C 田和 D 田的 CS₂ 释放量相差不多, 从 1.25 到 $1.90 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$. C 田 DMS 释放量为 $2.31 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$. 不同施肥条件的田块, 释放的含硫气体种类和数量均不同. 施有机肥或化肥的田块, 释放的含硫气体种类多, 这可能与施肥调节了土壤的 C/N 有关. 因为土壤 C/N 能够影响土壤微生物营养平衡, 进而影响它们的种类和数量^[6]. 同时, 施加有机肥和氮肥的田块, 土壤中氮素含量提高, 这对小麦的生长十分有利. Kanda 等^[3]的研究也表明, 施加氮肥的麦田含硫气体释放量明显高于不施氮肥的田块.

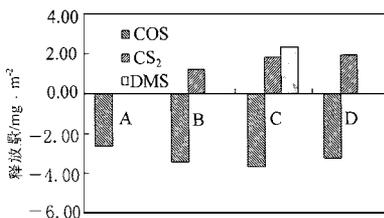


图 4 各小区含硫气体释放量对比

Fig. 4 Comparison of sulfur gases fluxes from various plots

小麦田 COS 的吸收量与其产量有关. 表 1

和图 4 表明, 麦田产量越高, COS 吸收量也越大, 但 CS₂ 的释放量并不随麦田产量的增高而增大. 各小区硫释放总量与产量之间无明显相关性. C 田产量最高, 但它的硫释放总量却高于其它田块, 说明仅施用大量有机肥会增加麦田 CS₂ 和 DMS 释放, 引起麦田总硫释放增加.

表 1 各实验小区小麦产量与硫释放总量的关系

Table 1 Relationship between yield of wheat and sulfur fluxes from various plots				
试验田	A 区	B 区	C 区	D 区
产量/ $\text{kg} \cdot \text{h m}^{-2}$	4688	4860	5490	4690
硫释放总量/ $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$	-1.40	-0.74	0.79	-0.12

3 结论

(1) 小麦的生长过程对 COS、CS₂ 和 DMS 释放影响显著, 在小麦的拔节和抽穗期, 出现了 2 次对 COS 较强的吸收过程. CS₂ 和 DMS 的释放速率峰值也出现在小麦拔节后.

(2) COS 和 CS₂ 释放速率的昼夜变化呈现了明显的规律性, 夜晚含硫气体的释放速率要高于白天.

(3) 施肥种类和数量对麦田含硫气体释放有明显影响. 仅施有机肥的田块总硫释放量高于其它田块. 麦田对 COS 的吸收量与其产量有关.

(4) DMS 和 CS₂ 是麦田释放的主要含硫气体.

参考文献:

- Goldan P D et al. The measurement of natural sulfur emissions from soils and vegetation: Three sites in the eastern United States revisited. *J. Atmos. Chem.*, 1987, 5: 439 ~ 467.
- Kanda K, Tsuruta H, Minami K. Emission of dimethyl sulfide, carbonyl sulfide, and carbon disulfide from paddy fields. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 1992, 38(4): 709 ~ 716.
- Kanda K, Tsuruta H, Minami K. Emissions of Biogenic sulfur gases from maize and wheat fields. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 1995, 41(1): 1 ~ 8.
- Brown K A, Bell J N B. Vegetation the missing sink in the global cycle of carbonyl sulphide (COS). *Atmos. Environ.*, 1986, 20(3): 537 ~ 540.
- 杨震等. 土壤中发生的挥发性有机硫气体的研究. *环境科学学报*, 1997, 17(1): 14 ~ 19.
- 乔维川等. 土壤理化条件变化对含硫气体释放的影响. *环境科学*, 2000, 21(1): 78 ~ 80.