

南方红壤丘岗区稻田土壤有机酸含量与甲烷排放率*

王卫东 谢小立

上官行健 王明星

(中国科学院长沙农业现代化研究所, 长沙 410125) (中国科学院大气物理研究所, 北京 100029)

摘要 分别采用分光光度法和微机控制气相色谱法同时测定稻田土壤有机酸含量和甲烷排放率, 以了解二者之间的关系。结果表明, 在不同施肥实验小区, 土壤有机酸含量随时间变化趋势一致, 而甲烷排放率随时间变化趋势则不尽一致。各小区土壤有机酸含量与甲烷排放率的相关性为全有机肥小区>常规肥小区>全化肥小区>沼渣肥小区。在不同灌水实验小区, 土壤有机酸含量与时间变化呈一致趋势, 甲烷排放率随时间变化, 除定常湿润小区外, 也呈一致性趋势。各小区土壤有机酸含量与甲烷排放率的相关性为深灌小区>间歇灌水小区>常规灌水小区>定常湿润小区。同时用分光光度法和顶空气相色谱法分别测定了土壤剖面不同深度的有机酸含量和甲烷产生率, 结果表明, 稻田土壤有机酸含量与甲烷产生率的垂直分布一致。

关键词 有机酸, 甲烷排放率, 甲烷产生率, 稻田土壤, 南方红壤。

稻田甲烷是稻田土壤中有机的生化反应产物。在淹水厌氧的生态环境条件下, 有机物质被各类细菌发酵、分解, 先后形成低碳有机酸(如乙酸)、氢和二氧化碳, 然后在产甲烷菌的作用下转化成甲烷^[1]。稻田甲烷排放是稻田土壤中甲烷的产生、再氧化及向大气传输等过程共同作用的结果^[2-4]。稻田土壤中的有机酸(特别是乙酸)与甲烷的产生有关这一事实, 早已被科学家们所认识^[5-8], 但它们的相关性如何, 至今尚未见报道。笔者于 1992 年晚稻生长期, 通过测定稻田土壤中的有机酸、甲烷产生率和排放率, 研究了它们之间的关系。

1 实验材料和方法

1.1 实验地基本情况及供试水稻品种

实验在中国科学院长沙农业现代化研究所桃源实验站宝洞峪实验场(丘岗区红壤)进行, 实验地基本情况及土壤基本特性见参考文献[9], 水稻品种为当地普遍采用的威优 64。

1.2 田间实验

实验共设施肥处理小区和灌水处理小区各 4 个。施肥处理分别为全有机肥(施肥量为施鲜稻草 15 t/hm²、猪粪 7.5 t/hm²)、全化肥(尿素 300 kg/hm²、过磷酸钙 750 kg/hm²、氯化钾 270

kg/hm²)、常规肥(鲜稻草 7.5 t/hm²、猪粪 3.75 t/hm²、尿素 150 kg/hm²、过磷酸钙 375 kg/hm²、氯化钾 135 kg/hm²)和沼渣肥(施沼渣 30 t/hm²), 使 4 块不同施肥田中 N、P、K 的总投入量相等, 常规灌水。4 种水处理分别为定常湿润(稻田中无灌溉水但维持土壤定常湿润)、间歇灌水(每 3 d 灌 3 cm 深水 1 次)、常规灌水(长期保持 3 cm 深水)和深水灌溉(长期保持 10 cm 深水)。以上 4 种水处理田都采用常规施肥。

1.3 测定方法

有机酸的测定采用分光光度法^[9], 甲烷排放率和产生率的测定分别采用微机控制气相色谱法(静态箱法)^[10]和顶空气相色谱法^[11]。

2 结果和讨论

2.1 有机酸含量与甲烷排放率随时间的变化

图 1 和图 2 所示分别为不同施肥和不同灌水条件下有机酸含量与甲烷排放率随时间的变化。图 1、图 2 表明, 无论是在不同施肥实验小区还是在不同灌水实验小区, 有机酸含量随时间的变化趋势一致, 即越接近水稻收割期, 有

* “大气边界层物理和大气化学”国家重点实验室资助项目

收稿日期: 1995-03-15

机酸含量越低。这可能是因为稻田土壤中易矿化的有机质逐渐被消耗,水稻根系分泌逐渐减弱(水稻根分泌的有机酸主要是乙酸^[12]),并且晚稻后期气温较低,有机物质分解较慢的缘故。甲烷排放率随时间的变化趋势基本一致,在施肥处理条件下,除施全化肥小区外,总的趋势也随时间逐渐降低。施全化肥小区的甲烷排放率最低,但随时间的变化略呈增高趋势。而在灌水处理条件下,除定常湿润小区外,甲烷排放率随时间的变化呈较好的一致性。在定常湿润小区,由于土壤较干、含水量少,而使得透气性好(即厌氧条件差),因而导致有机酸含量及

甲烷排放率均较其它处理小区低。

2.2 在不同施肥条件下有机酸含量与甲烷排放率的相关性

在不同施肥处理小区中,以施全有机肥小区土壤有机酸含量与甲烷排放率的相关性最佳(相关系数 r 达0.981,图3,A)。施常规肥小区土壤有机酸含量与甲烷排放率的相关性也是较好的(相关系数 r 亦达0.855,图3,B)。造成常规肥小区这一结果,可能是由于施用稻草和猪粪,使化肥量相对较少,未达到抑制产甲烷的程度。而其中施用稻草的作用是很重要的,因为在厌氧条件下能转化为甲烷的有机酸主要是

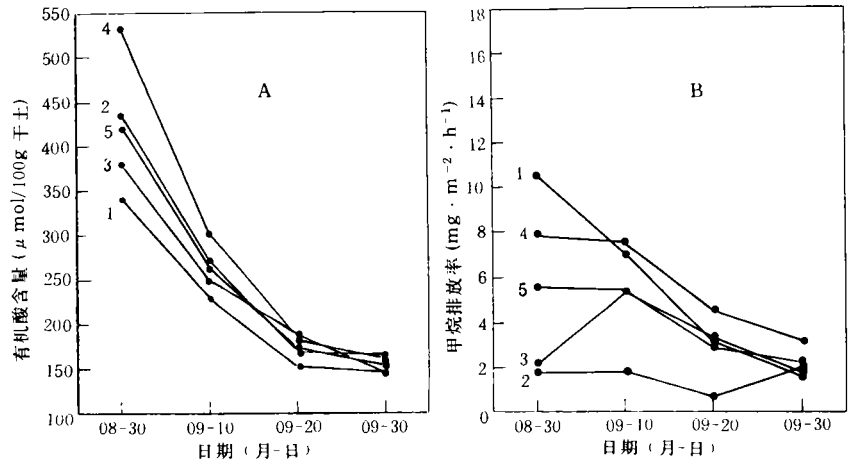


图 1 在不同施肥条件下有机酸含量(A)、甲烷排放率(B)随时间的变化
1. 全有机肥 2. 全化肥 3. 沼渣肥 4. 常规肥 5. 平均值

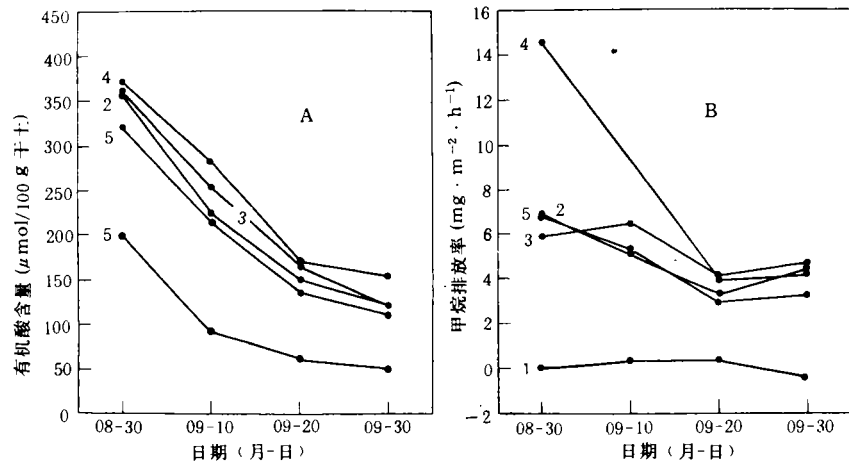


图 2 在不同灌水条件下有机酸含量(A)、甲烷排放率(B)随时间的变化
1. 定常湿润 2. 间歇灌水 3. 常规灌水 4. 深水灌溉 5. 平均值

乙酸^[5-8]，而在土壤有机酸总量中有 86% 以上是乙酸，其次才是丁酸和丙酸^[13]。另据有关报道^[14]，稻草在未加土培养的分解过程中，从第 5 d 至第 15 d 产生的挥发性有机酸主要是乙酸 (60%)，其次是丙酸 (6%—19%)，其它有机酸较少；到 30 d 以后，就只有乙酸 (96%) 和丙酸 (4%) 了。而稻草在加土培养的分解过程中，到 30 d 以后则主要是乙酸 (高达 75%—85%)、丁酸 (10%—100%) 和丙酸 (5%—12%)。在本施肥实验中，施全有机肥小区，所施稻草和猪粪的量为施常规肥小区的 2 倍，而未施化肥，因此，根本不存在化肥对甲烷产生的抑制的可能性，从而使土壤有机酸含量与甲烷排放率的相关性更好。虽然从图 1 看来，其土壤有机酸含量最低，但由于其含有大量的有机物供甲烷营养菌作为碳源和能源所利用，大大减少了对所产生的甲烷的利用 (消耗)，即大大降低了甲烷的氧化，因而有很高的甲烷排放率。从不同施肥小

区土壤有机酸含量来看，施全化肥小区土壤有机酸含量并不低，而甲烷排放率却是最低的 (图 1)，有机酸含量与甲烷排放率的相关性也很差 (相关系数 r 仅 0.353，图 3，C)。此结果从一定程度上说明化肥有抑制甲烷产生的作用，但尚需进一步研究证实。施沼渣肥小区稻田土壤有机酸含量与甲烷排放率的相关性极差 (相关系数 r 仅 0.0213，图 3，D)，这有 2 种可能，一是由于沼渣已在沼气池中通过一段时间的发酵，易矿化的有机质大部分被消耗，测量误差也可能是其中原因之一，因为从图 3D 看，如果去掉第一个点，从其余的几个点的结果来看，其相关性是相当之好的，这还有待于进一步研究确认。综观整个施肥小区土壤有机酸含量与甲烷排放率的关系，其总体相关性还是很好的 (图 4，A)。

2.3 在不同灌水条件下有机酸含量与甲烷排放率的相关性

各不同灌水实验小区的施肥措施相同，均

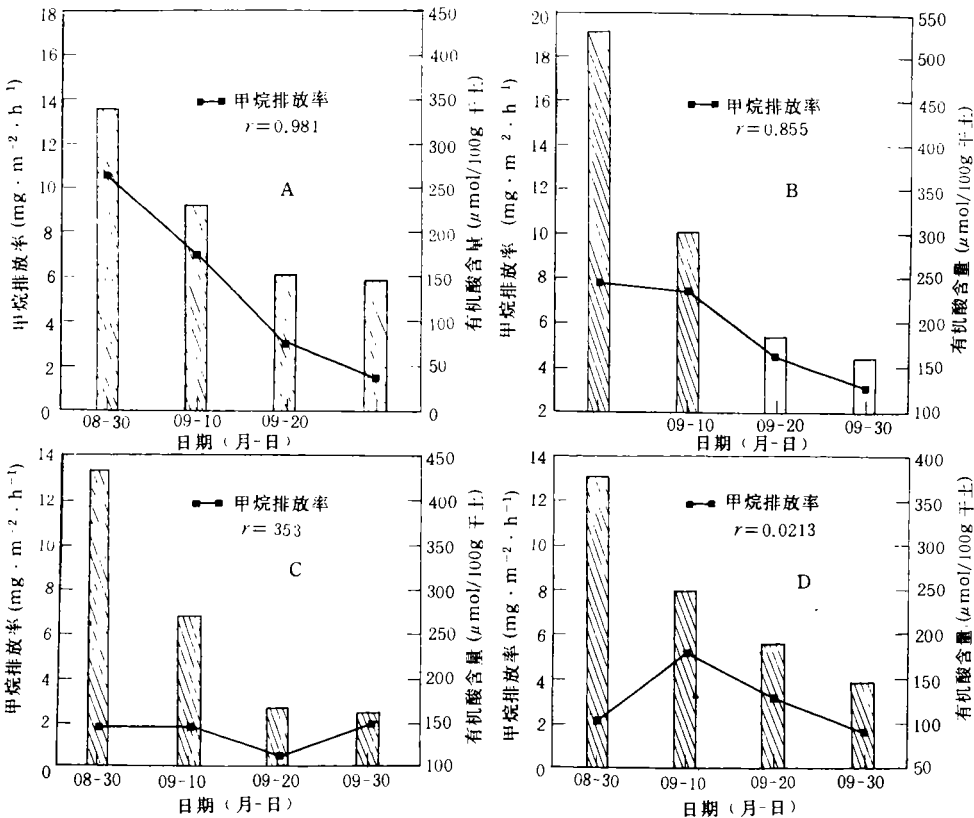


图 3 施肥小区稻田土壤有机酸含量与甲烷排放率
A. 全有机肥 B. 常规肥 C. 全化肥 D. 沼渣肥

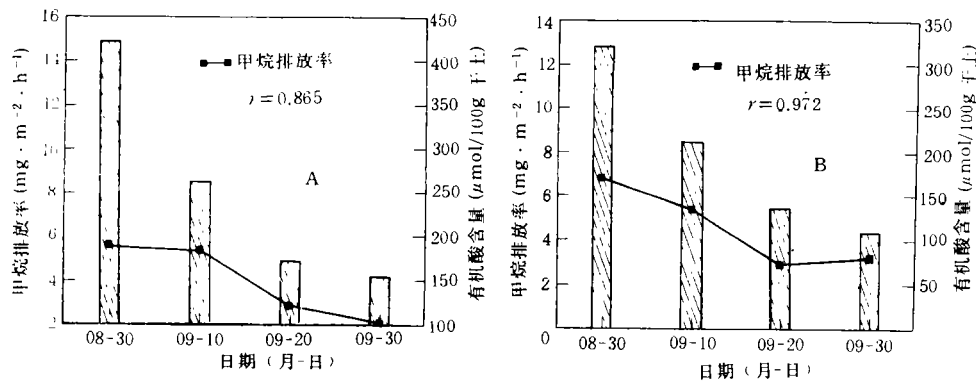


图 4 稻田土壤有机酸含量平均值与甲烷排放率平均值
A. 施肥小区 B. 灌水小区

为常规施肥。在定常湿润小区，由于土壤湿度小，透气性强，土壤有机物质向有机酸的分解受明显影响，并且有机酸和甲烷的氧化率高。因此，有机酸含量和甲烷排放率均为最低的(图 2)，到后期甚至出现甲烷排放率负值，即稻田土壤吸收大气中的甲烷(土壤吸收大气甲烷的临界浓度一般在 $0.02-0.5\text{ cm}^3\cdot\text{m}^{-3}$ 之间，远远低于大气中现有的甲烷浓度 $1.75\text{ cm}^3\cdot\text{m}^{-3}$)，有机酸含量与甲烷排放率之间也无相关性(相关系数 r 为 0.00526 ，图 5，A)。其它灌水小区，由于灌水而保证了较好的厌氧环境，因此在有机酸含量与甲烷排放率之间都有较好的相关性(图 5，B—D)。而其中又以深灌小区和间歇灌水小区相关性最好(相关系数 r 分别达 0.993 和 0.910 ，图 5，B，C)。常规灌水小区土壤有机酸含量与甲烷排放率的相关性虽然较好(相关系数 r 为 0.714 图 5，D)，但较深灌小区和间歇灌水小区差得多，这是否是实验误差等原因所致，从目前结果看来还难以解释。但从整个灌水实验小区平均结果看，有机酸含量与甲烷排放率之间的相关性是很好的(相关系数 r 达 0.972 ，图 4，B)，优于施肥小区。

2.4 有机酸含量与甲烷产生率的关系

测定稻田灌水状态下不同深度土壤中的有机酸含量和甲烷产生率，结果表明，稻田土壤有机酸含量和甲烷产生率均随着土壤深度的加深而降低(图 6，A)。这是因为实验稻田土壤耕

作层较浅(0—20 cm)，翻耕前有机肥均施于表面，翻耕后有机物质大都集中在耕作浅层而使得此浅层土壤中有丰富的有机养分以分解产生有机酸及供产甲烷菌等微生物活动。越往下层，土壤越坚硬干固，湿润度显著降低，有机物明显减少，因此有机酸含量和甲烷产生率逐渐降低。然而在灌水状态维持较差的田中，如定常湿润小区，上层含水量少，由于透气性好，厌氧条件差，因此在上层土壤中有机酸含量和甲烷产生率显著降低，有机酸含量和甲烷产生率高的区域分布于 10—20 cm 的土壤层，结果见图 6，B。这充分说明了稻田土壤有机酸含量与甲烷产生率垂直分布的一致性。

3 问题和建议

从本研究初步结果看，稻田土壤有机酸含量与甲烷排放率的相关性在不同施肥和不同灌水条件下都是很好的(相关系数 r 分别为 0.865 和 0.972 ，见图 4)。但由于测定延续时间和测定数据都很有限，因此使一些表面现象难以得到科学的、合理的解释。特别是要以数学模式来进行定量的描述，还需进行更长时间、更深入细致的观测研究，在取得大量实验数据的基础上来建立数学模型。另外，由于本研究采用分光光度法测定的是有机酸总量，虽然在稻田土壤有机酸总量中 86% 以上是乙酸^[13]、能转化为甲烷的有机酸主要是乙酸^[5-8]以及水稻根分泌

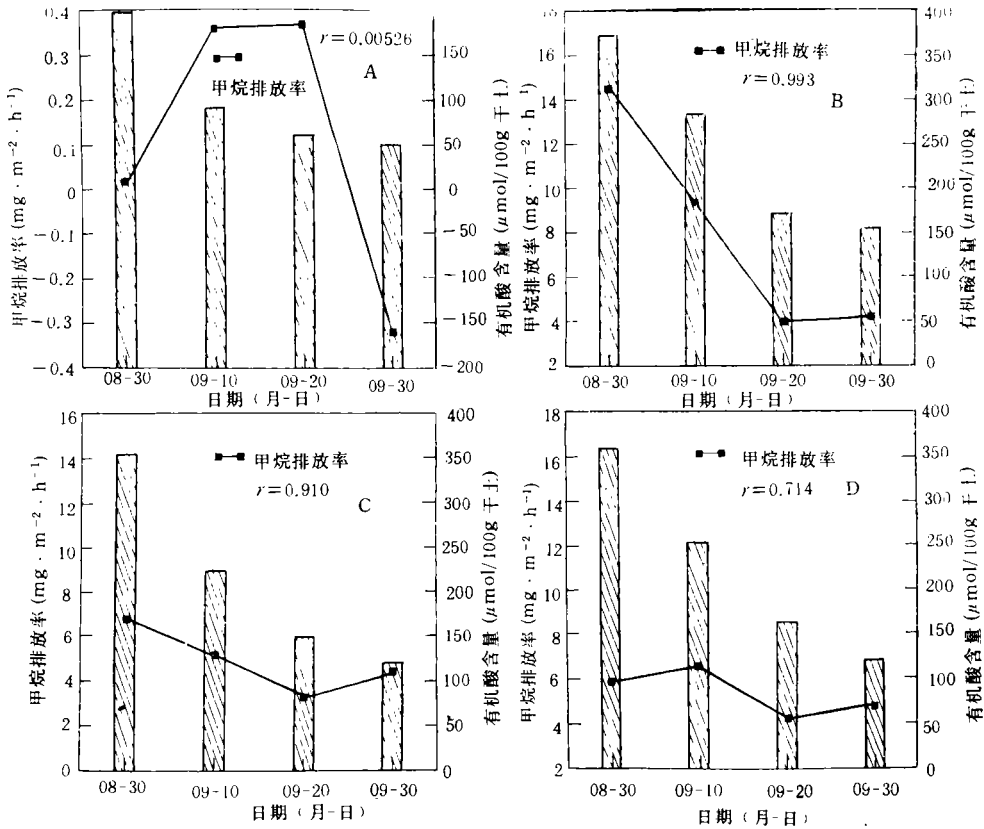


图 5 灌水小区稻田土壤有机酸含量与甲烷排放率

A. 定常湿润 B. 深水灌溉 C. 间歇灌水 D. 常规灌水

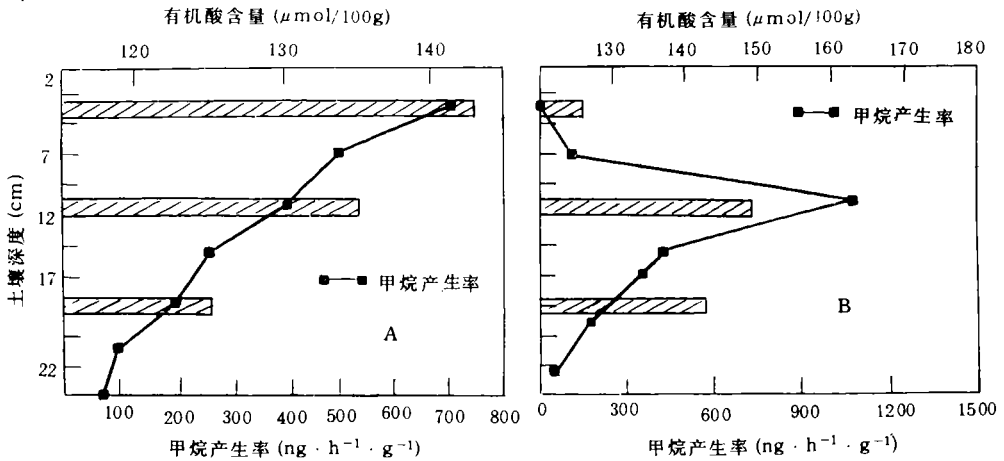


图 6 稻田土壤有机酸含量与甲烷产生率的垂直分布

A. 灌水状态 B. 表面无水状态

的有机酸主要也是乙酸^[12]，但要以定量的概念来描述及模式化，必须测定单种有机酸含量(因为在不同的水稻生长期各种有机酸的比例是不一样的^[14])，以便将各种有机酸的动态变化和甲烷排放率联系起来研究，这样才能得出更科学、更符合客观规律的结论。(下转第 25 页)

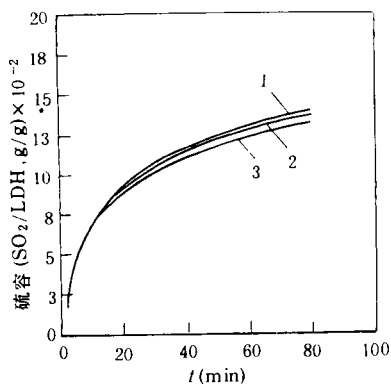


图 8 再生后的 ZnAl SDH 反应速率的变化

1. 初次反应 2. 一次再生 3. 二次再生

3 结论

(1) SDH 材料作为烟气中 SO_2 气体的脱除剂, 具有反应速率高, 硫容大等特点。

(2) SDH 材料与 SO_2 气体的反应存在最佳温度。NiAl 的最佳温度为 700°C , ZnAl 和 ZnMgAl 的最佳温度为 750°C 。

(3) SDH 对 SO_2 反应的选择性随着温度升高而增大, 当温度高于 700°C 时, 选择性急剧上升, CO_2 不发生吸附。

(4) 经过再生后的各种 SDH 材料仍具有较高的反应速率和硫容。SDH 可用于反复循环使用的 SO_2 脱除剂。

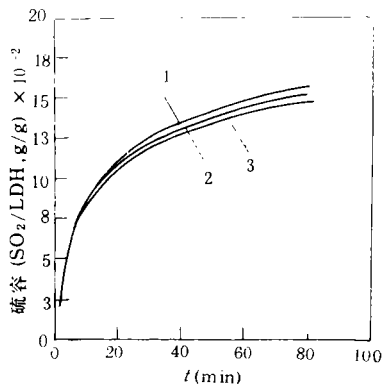


图 9 再生后的 ZnMgAl SDH 反应速率的变化

1. 初次反应 2. 一次再生 3. 二次再生

参考文献

- 1 Lee D C et al. . AICHE J. 1981, 27(3): 472-480
- 2 Lerendis Y A, Zhu Wenqi, Wise D L. AICHE J. 1993, 39(5): 761-773
- 3 Pinnavia T J. US Patent 5114896, 5114691, 5116587.
- 4 Yang R T, Baksh MSA. AICHE J. 1991, 37(5): 679-686
- 5 Bhatia S K. AICHE J. 1985, 31(4): 642-648
- 6 吴海宝. 浙江农业大学学报. 1988, 14(4): 395
- 7 王卫东, 谢小立, 上官行健. 热带亚热带土壤科学. 1993, 2(3): 162
- 8 王卫东, 谢小立, 上官行健, 王明星. 热带亚热带土壤科学. 1994, 3(1): 27
- 9 王卫东, 谢小立, 上官行健, 陈德章, 王明星. 热带亚热带土壤科学. 1994, 3(4): 238
- 10 吴辉, 郑师章. 生态学杂志. 1992, 11(6): 42
- 11 刘修才, 莫淑勋. 土壤学报. 1985, 22(3): 290
- 12 丁昌璞, Ceccanti B, Maria De Nobili R, Tarsitano R. 土壤. 1991, 23(1): 19
- 13 陈美慈, 闵航, 钱泽澍. 土壤学报. 1993, 30(4): 432
- 14 上官行健, 王明星. 中国农业气象. 1993, 14(4): 48
- 15 Holzapfel-Pschorn A, Conrad R and Seiler W. FEMS Microbiol. Ecol. . 1985, 31: 343
- 16 Schütz H, Seiler W and Conrad R. Biogeochemistry. 1989, 7: 33
- 17 王明星. 大气化学. 北京: 气象出版社, 1991: 92-103
- 18 Koyama T. J. Geophys. Res. . 1963, 68(13): 3971
- 19 Minami K 著, 夏明忠译. 国外农业环境保护. 1991, 31: 42

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

Joint Production Technology for Resource-Transfer of Paper-Making Black Liquor.

Sun Lianchao and Mu Huanzhen et al. (EIA Unit, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(4), 1995, pp. 1-2
The black liquor resource-transfer technology is an original conception. Through recovering resources to treat pollution, it transforms the utilization of straw from single cellulose paper making into comprehensive use of cellulose, lignin, glycans and other resources. At the same time, black liquor pollution is thoroughly treated without second pollution, the components of black liquor are separated and many kinds of raw materials produced. It provides a vast prospect for further development and has remarkable environmental, social and economic benefits.

Key words: joint production technology, paper making black liquor, recovering resources.

Inhibition of Sulphates and Chlorides to Anaerobic Digestion.

Wang Jusi et al. (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(4), 1995, pp. 3-7

The effects of sulphates (SO_4^{2-}) and Chlorides (Cl^-) concentration on the anaerobic digestion process in a batch digestion reactor were studied. The experimental results indicate that the digestion system would be normally running when the concentration of daily addition was less than 144 mg/L for SO_4^{2-} and 3195 mg/L for Cl^- and the permissible accumulated amount in the digestion system was 300 mg/L for SO_4^{2-} and 20000 mg/L for Cl^- , respectively. No inhibition effect on the anaerobic system occurred when the loading of SO_4^{2-} and Cl^- to activated sludge (dry weight) was less than 5.55 g/kg (SO_4^{2-} /VS) and 58.6 g/kg (Cl^- /VS), respectively.

Key words: sulphates, chlorides, anaerobic digestion, inhibition effects.

Relationship between Organic Acid Content in Paddy Soil and Release of Methane from It in the Red Earth Hilly Areas in South China.

Wang Weidong et al. (Changsha Institute of Agricultural Modernization, Chinese Academy of Sciences, changsha 410125); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(4), 1995, pp. 8-12

Organic acid content (OAC) in paddy soil and re-

lease of methane (ROM) from it in the red earth hilly areas in South China were determined with spectrophotometry and microcomputer controlled gas chromatography, respectively. Four fertilization plots were found to have a consistent temporal trend of variation in OAC but not in ROM, and to have a correlativity between OAC and ROM as follows: the plot applied fully with organic manure ($r=0.981$) > the plot fertilized in a normal way ($r=0.855$) > the plot applied fully with chemical fertilizers ($r=0.353$) > the plot applied with a biogas residue ($r=0.0213$). Four water management plots were found to have a consistent temporal trend of variation in both OAC and ROM, except for the plot of constant moisture, and to have a correlativity between OAC and ROM as follows: 10 cm deep water covered plot ($r=0.993$) > frequently drained plot ($r=0.910$) > 3 cm deep normal water covered plot ($r=0.714$) > constant moisture plot ($r=0.00526$). OAC has the same vertical distribution in soil depth as that of ROM.

Key words: organic acid content, release of methane, paddy field, greenhouse gas.

Characterization of the Adsorption of Sulfates onto Different Types of Soil.

Kuang Qijun et al. (Institute of Hydrobiology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430072); *Chin. J. Environ. Sci.*, 1995, **16**(4), pp. 13-15

The characteristics of sulfates adsorption onto the representative types of soil in the three provinces of Jiangxi, Hubei and Hunan were studied in order to further understand the effects of acid deposition on aquatic ecosystems in China, and the capacity of ecosystems in typical areas to buffer an acid deposition and their values of critical loading. The results show that the red soil, particularly from Jiangxi Province, has the strongest capacity of adsorbing sulfates with a maximum adsorption capacity of 11.52 mg/g, and others in an order of decreasing maximum adsorption capacity are yellow soil of 11.14 mg/g, brown-red soil of 8.83 mg/g, yellow-brown soil of 6.86 mg/g, yellow-red soil of 6.53 mg/g, and red-lime soil of 3.55 mg/g which is only 30% of that for red soil and the weakest one. It is expected that Jiangxi Province where red soil is dominately distributed would be one of the areas which are most sensi-