

稻田中有机硫气体释放的研究¹⁾

张晋华 乔维川 何任红²⁾ 曹金留²⁾ 席淑琪 杨 震

(南京理工大学环境科学与工程系, 南京, 210094)

摘 要 分析测定了水稻生长期内含硫气体的释放通量. 分析表明, 水稻的生理活动对含硫气体的释放有显著的影响, 水稻主要释放二硫化碳 (CS_2) 和二甲基硫 (DMS) 气体. 而对羰基硫 (COS) 有一定的吸收作用. 水稻田中总硫平均释放强度约为 $50\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$, 施肥对稻田硫的释放有影响.

关键词 稻田, 硫气体, 释放.

美日等发达国家早在八十年代初就对水稻、小麦、玉米等典型农田的硫释放种类、通量和释放规律进行了大量的研究^[1].

本文对南方水稻生长期内含硫气体的释放进行了研究, 测定出水稻田中释放的主要含硫气体为: 氧硫化碳 (COS)、二硫化碳 (CS_2)、二甲基硫 (DMS). 在研究硫释放的同时对试验田的施肥进行了控制, 分析了植物生长和施肥对水稻田硫释放变化的影响.

1 实验部分

1.1 稻田试验

水稻试验田设在江苏省句容农业学校的实验农场内, 地处镇江丘陵区, 土壤为下蜀黄土母质发育的水稻田 ($\text{TOC } 10.13\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, $\text{TN } 1.02\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, $\text{TS } 0.22\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$). 分 4 个不同处理的小区, A 区按 $20\text{gN}\cdot\text{m}^{-2}$ 施用尿素; AK 区按 $225\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ 施用麦秆; C 区按 $20\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ 尿素+ $225\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ 麦秆施肥; CK 区为空白. 在水稻移栽前, 麦秆一次性用于基肥, 而氮肥则按基肥 40%, 追肥 60% 的用量施肥. 1999 年 6 月 20 日施基肥后即移栽水稻, 1999 年 7 月 12 日追施氮肥, 其间进行两次烤田, 分别为 1999 年 7 月 26 日—1999 年 8 月 2 日和 1999 年 8 月 5 日—1999 年 8 月 10 日. 在 1999 年 8 月 31 日以前保持淹水状态, 此后就不再向田中注水. 1999 年 10 月 19 日收获水稻.

1.2 含硫气体的采样

在 1999 年 7 月 9 日—1999 年 10 月 24 日期间对各小区水稻含硫气体的释放强度进行了测定. 测定采用密闭箱法. 采样箱由透明的有机玻璃制成, 高为 100cm, 覆盖面积为 0.25m^2 ($50\text{cm}\times 50\text{cm}$). 箱子的顶部装有一个小风扇, 能够混匀箱内气体. 采样时将箱子罩住水稻并嵌入泥土中使箱子密闭. 气样用 1L 的聚四氟乙烯气袋收集. 罩箱后 4—

2002 年 6 月 7 日收稿.

1) 瑞典国际科学基金 (IFS, C/24092) 和国家自然科学基金 (29677007) 资助项目. 2) 江苏省句容农校.

6h 抽取气样, 一般在 13:00 左右. 根据箱内含硫气体在时间段内的累积释放量计算硫气体的释放通量.

1.3 含硫气体的分析

由于气样中含硫气体的浓度极低, 在分析前需进行浓缩富集, 即将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装有双火焰光度检测器 (FPD) 的气相色谱中 (东西电子 GC-4000A) 分析^[2]. 色谱柱 (2.6mm I.D. $\times$ 2m) 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 $^{\circ}\text{C}$, 检测器 150 $^{\circ}\text{C}$.

2 结果与讨论

2.1 含硫气体释放通量的季节变化

从图 1 可以看出, 在水稻的整个生长期, COS 的释放通量变化明显. 在分蘖期 COS 释放通量逐渐减小, 变化范围在 $200\text{--}400\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$, 进入抽穗期时达到最小值, 当水稻进入成熟期后, COS 的释放通量又明显增大, 并在收获期逐渐趋于稳定. 通过对同一地块空白土壤 (CK) 的同步测定发现: 在水稻的种植期间, 水稻田 COS 的释放量要低于空白土壤 COS 的释放量, 而在水稻种植前和收获后水稻田 COS 的释放通量大于种植期, 这表明水稻田 COS 的释放主要产生于土壤, 而水稻的种植对土壤中释放出的 COS 有吸附作用. 吸附量的大小主要受水稻的生理状态、大气温度、淹水状态、施肥情况等的影响.

水稻在分蘖期 COS 释放通量的逐渐减小及进入抽穗期时达到最小值的原因, 一方面是由于基肥的消耗, 另一方面是由于水稻生命代谢旺盛程度的增加. Brown 等^[3]的研究表明: 植物可以通过叶面吸收代谢 COS 来合成自身的含硫氨基酸, 或通过根系吸收羧基硫的释放前体. 水稻在分蘖和抽穗期生命活动最旺盛, 光合作用强烈, 对合成氨基酸类物质需求量大. 这可能就是在水稻分蘖和抽穗期稻田中 COS 释放最低的原因. 进而说明水稻的生长过程对稻田 COS 的释放有决定性的作用.

在水稻分蘖期随着基肥的消耗 CS_2 的释放速率渐低, 通过两次烤田 (7 月 26 日–8 月 2 日, 8 月 5 日–8 月 10 日) 后刺激了 CS_2 的释放. 当水稻生长进入抽穗期后, CS_2 的释放速率达到峰值, 此后释放速率减小, 进入成熟期后减少到检测线以下. 因此, 影响 CS_2 释放强度的主要因素并不是淹水而是水稻的生理状况, 水稻在抽穗阶段生命代谢活动最旺盛时期其 CS_2 的释放量也最大.

DMS 的释放与 CS_2 的释放速率变化相似, DMS 的释放高峰期也出现在水稻的抽穗期, 说明该气体的释放主要取决于水稻的生理活动.

图 1 表明, 影响水稻田含硫气体释放的主要因素是水稻的生理活动. 在水稻生命活动代谢最旺盛的抽穗期, CS_2 和 DMS 的释放通量出现了峰值, 而 COS 释放降到了最低点.

比较 COS 释放通量变化曲线与大气温度变化曲线, 发现在一定范围内 COS 释放通量的变化与温度变化有较好的对应关系, 这说明在一定程度上温度变化对 COS 释放通量的变化起决定作用^[4], 而总的变化趋势并不与大气温度变化曲线完全一致.

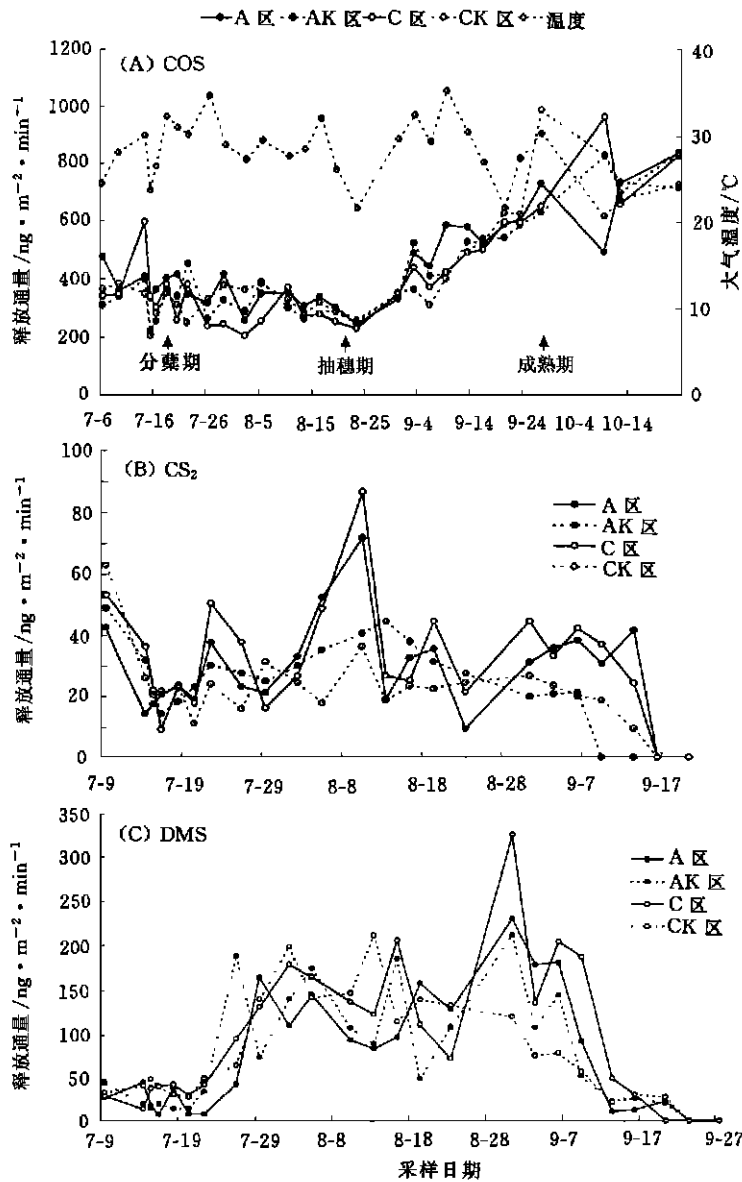


图 1 各水稻小区 COS, CS₂ 和 DMS 释放通量的变化

Fig 1 Variations of emission flux of COS, CS₂ and DMS from various rice plots

6月29日—8月31日的平均气温高于9月1日—10月14日,但COS在后阶段的释放速率却明显高于前阶段的释放速率.这与室内土壤硫释放的研究结果不符,说明温度不是影响稻田硫释放的唯一主要因素.产生这一现象的原因一方面可能是:8月31日前稻田一直保持淹水状态,而此后则停止向稻田注水,也就是说在淹水期COS的释放量显著低于停水期.可能是因为土壤中产生的COS在淹水层中向大气中转移的通道是以气泡的形式进行的^[5],故而COS在淹水期受到水层的阻碍而释放量减少,而在停水

期释放通道阻碍减小释放量增大。这也可从两次（7月26—8月2日，8月5日—8月10日）烤田时COS释放增强得以证实。另一方面，水稻在进入成熟期时其生长代谢活动减弱，故对硫的吸收减小。还有资料表明，在水中存在COS的水解反应^[6]： $\text{COS} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ ，生成的 H_2S 被水中的还原性金属（如Fe）结合了或被 O_2 氧化掉了。

Goldan^[7]等的研究表明，土壤温度对含硫气体的释放有明显影响，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酶活性的提高，使土壤中有有机物质代谢速度加快，含硫气体的释放种类和释放量随之增加^[8]。此外，温度对这三种含硫气体的影响还在于COS比 CS_2 和DMS的沸点低，化学稳定性强，故其释放强度和范围也均比 CS_2 和DMS大。

2.2 不同施肥处理情况对稻田含硫气体释放的影响

图2为不同施肥处理的各小区在水稻生长期各种含硫气体释放量的对比。从图2

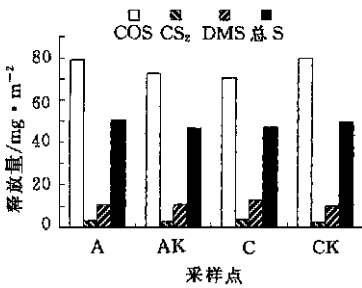


图2 不同小区含硫气体释放量的对比

Fig. 2 Comparison of sulfur gases fluxes from vrious plots

可以看出，COS是稻田中释放的主要含硫气体，CK（空白）和A区（只施尿素）COS的释放量比AK区（只施有机肥）和C区（有机肥+尿素）的高，这表明有机肥的施加能减少COS的释放。有研究资料表明：植物对COS有明显的吸收作用，而肥料的施加能促进生物体的增加^[9]。根据本研究的结果可进一步推断出：植物吸收COS的量与其生物体的量成正比，故而AK区和C区COS释放量的减少大于CK区和A区；另一方面，某些微生物在降解有机物时可吸收

COS作为体内合成氨基酸的硫源，肥料的施加同样能促进土壤中微生物的活性，进而增加对COS的吸收，这也是AK和C区COS的释放量低于CK和A区的原因。

从图2还可以看出：在水稻生长期各区内 CS_2 和DMS释放量的排序一致，为 $\text{C} > \text{A} > \text{AK} > \text{CK}$ 。这说明施肥能增加 CS_2 和DMS的释放，且增加的幅度为：尿素+有机肥>尿素>有机肥>空白。因为尿素和有机肥同时增加了土壤中的碳、氮，促进了植物的生物量和土壤中活性微生物量的增加，进而增加了稻田 CS_2 和DMS的释放。故稻田 CS_2 和DMS的释放量与植物的生物量和土壤中活性微生物的量成正比。

由于COS是稻田中释放的主要含硫气体，故总硫释放量的次序主要决定于COS释放量的次序，但由于 CS_2 和DMS的释放量次序与COS相反，所以总硫释放量的次序并不与COS的完全一致。总硫释放量的次序为： $\text{A} > \text{CK} > \text{C} > \text{AK}$ 。水稻田总硫平均释放强度约为 $50\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

3 结论

（1）稻田土壤主要释放COS；而水稻植株主要吸收COS，释放 CS_2 和DMS。故水稻植株本身有抑制稻田向大气释放总硫量的作用。

(2) 影响稻田 COS, CS₂ 和 DMS 释放的因素很多, 主要因素是水稻的生理生长活动; 次要因素为: 施肥、淹水、温度和光照。

(3) 有机肥和氮肥的配合使用能够增加稻田 CS₂ 和 DMS 的释放, 但对 COS 的释放却有抑制作用。

(4) 稻田各有机硫气体的释放强度不同, 总硫平均释放强度约为 50mg•m⁻²。

参 考 文 献

- [1] Adams D F, Farwell S O, Robinson E et al., Biogenic Sulfur Gases Sources Strengths, *Environ. Sci. Tech.*, 1981, **15** 1493—1498
- [2] 乔维川, 水稻土中挥发性含硫气体的释放. 南京理工大学硕士论文, 1999
- [3] 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.
- [4] Fall R, Albritton D L, Fehsenfeld F C et al., Laboratory Studies of Some Environmental Variables Controlling Sulfur Emissions from Plants, *J. Atmos. Chem.*, 1988, **6** 341—362
- [5] 马毅杰, 陈家坊著. 水稻土物质变化与生态环境. 北京: 科学出版社, 1999, 125
- [6] Elliott S, Lu E, Rowland F S, Hydrogen Sulfides in Oxidic Seawater. in *Biogenic Sulfur in Environment*. Edited by Saltzman E S and Cooper W J, American Chemical Society, ACS Series 393, Washington, D C, USA, 1989, 314—327
- [7] Goldan P D, Kuster W C, Albritton D L 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
- [8] 杨震, 神田健一, 鹤田治雄等, 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
- [9] Keri ichi Kanda, Haruo Tsuruta, Katsuyuki Minami, Emission of Dimethyl Sulfide, Carbonyl Sulfide, and Carbon Disulfide from Paddy Fields. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 1992, **38** (4): 709—716

STUDY OF SULFUR GASES EMISSION FROM PADDY FIELDS

ZHANG Jin-hua QIAO Wei-chuan HE Ren-hong¹⁾ CAO Jin-lü¹⁾
 XI Shu-qi YANG Zhen

(Department of Environmental Science and Technology, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, 210094)

ABSTRACT

The methods of field sampling and analyzing of sulfur gases were established. Emission fluxes of sulfur gases during a cropping period were measured. Carbonyl sulfide (COS), carbon disulfide (CS₂) and dimethyl sulfide (DMS) were emitted mainly from paddy soil. The results showed that of rice plants has significant effects on sulfur emission. Rice plant mainly emitted DMS, CS₂ but absorbed some COS. Application of fertilizer has effect on sulfur emission from paddy soil. The average emission rate of total sulfur from paddy soil is 50 mg•m⁻².

Keywords: paddy fields, sulfur gases, emission fluxes.

1) Jiang Agriculture School of Jiangsu Province.