

土壤化学

研究与应用

黄昌勇 谢正苗 徐建民 主编

中国环境科学出版社

• 北 京 •

土壤化学研究与应用

黄昌勇 谢正苗 徐建民 主编

中国环境科学出版社

• 北 京 •

图书在版编目(CIP)数据

土壤化学研究与应用/谢正苗等主编. —北京:中国

环境科学出版社,1997.10

ISBN 7-80135-410-8

I.土… II.谢… III.土壤化学-概论 IV.S153

中国版本图书馆 CIP 数据核字(97)第 22177 号

中国环境科学出版社出版发行

(100036 北京海淀区普惠南里 14 号)

新华书店总店科技发行所发行 浙江农业大学印刷厂印刷

各地新华书店经售

*

1997 年 10 月第 一 版 开本 787×1092 1/16

1997 年 10 月第一次印刷 印张 15

印数 1—1 000 字数 35 千字

ISBN 7-80135-410-9/X·1242

定价: 40.00 元

序

经过一个多世纪的研究,土壤化学已经发展成一门内容广泛的科学,现代土壤化学不仅包含胶体化学和分析化学,而且还发展了土壤矿物化学、生物化学、电化学、配位化学等等。涉及化学领域的许多方面。这是和土壤的特点分不开的。土壤的组成复杂,既有固相、液相、气相,又有无机和有机成分,而且各种成分又以复合状态存在,因此有必要以各种化学手段,应用多种化学理论进行各别的和综合的研究,才有可能剖析土壤中存在的多种多样的化学过程。土壤化学的这些特点,在化学领域中也不多见,从而增加了研究的难度。使许多理论问题至今没有澄清,有待于各方面的综合研究和进一步探索。

土壤化学的应用也日益广泛。已远远超过了作为农业生产基础的范畴。近年来,随着环境问题的日益严重,作为环境生态要素之一的土壤,在环境保护工作中受到高度重视。就环境污染而言,许多污染物是通过土壤进入植物、水和空气的,在一定意义上是污染源,但是另一方面,污染物进入土壤后,通过吸附、降解和其他各种化学反应,降低或抑制了污染物的毒性,在一定程度上起了净化作用。因此,研究污染物进入土壤后的去向,以及土壤和环境之间的相互作用,已经发展成为土壤环境化学或土壤污染化学,是土壤化学应用的重要方面。此外,在农业科学中,生物工程的进展也为土壤化学提出了新课题。许多与农业有关的生物工程,例如为了养分胁迫、逆境胁迫(酸、碱、毒等)和改变某些土壤生物种群而进行的生物工程,都需要土壤化学的密切配合,可惜这方面的工作还很少。大量的研究工作仍然围绕着一些传统的问题。当然,许多传统的土壤化学问题仍然困扰着当前的农业生产,进一步地深入研究是完全必要的。

本书收集了37篇论文,是中国土壤学会土壤化学专业委员会1997年10月在杭州举行的学术讨论会的基础上编写的,内容包括土壤化学的基础研究,土壤化学在农业和环境方面的应用等几个方面,基本上反映了近年来土壤化学的研究成果。希望本书的出版,有助于推动土壤化学研究工作的进一步开展。

袁可能

1997.10.杭州

目 录

我国重金属土壤环境化学研究的若干进展	陈怀满 涂 从 郑春荣(1)
氮肥施用与大气甲烷循环	蔡祖聪(7)
红壤肥力贫瘠机制的探讨	罗家贤 赵其国 蒋梅茵 杨德涌 包梅芬(15)
土壤有机矿质复合体研究的新进展	徐建民 袁可能(20)
施用猪粪堆肥对水田土壤铵离子转换之影响	庄作权 郑宏宽 陈鸿基(26)
我国红壤中氧化铁形态及其特性和功能	马毅杰 陈家坊(33)
土壤中铝的溶液化学及其生物效应研究进展	徐仁和 季国亮(39)
铝的土壤化学及生物化学	张完白 邵可声(50)
砖红壤和黄棕壤对 Cu^{2+} 的吸附特性	徐明岗 张毅飞(55)
富铜植物及其研究意义	唐世荣 黄昌勇 朱祖祥(59)
风干水稻土氮矿化量预报方法研究	吴良欢 陶勤南(65)
土壤中镉的化学平衡	谢正苗 黄昌勇 何振立(71)
磷酸根对针铁矿表面锌吸附及吸附态锌组分的影响	介晓磊 李学垣 刘 凡 徐凤琳 周代华(84)
浙江红壤中稀土元素的分布及有效性研究	杨元根 袁可能 何振立 章明奎(88)
铬在土壤中的反应机理和污染生态效应的研究进展	陈英旭 林 琦 王凤平(93)
环境中氟化物的释放及其生物效应	唐孟成 谢正苗 唐云湖(98)
用电导频散法研究 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Ba^{2+} 离子与土壤的相互作用	李成保 季国亮(105)
盐处理土壤固有锰释放的机理	司友斌 薛继澄 李家金(109)
农药及其微生物降解	叶央芳 赵宇华 李为群(116)
亚热带低丘土壤剖面发育与矿物演变	章明奎 何振立 W. J. Wilson(122)
安徽省长江以北地区土壤水溶性氟含量分布	郑 路(129)
油菜硼砂不同施用量的研究	张泽彦 杨淑云(133)
土壤环境的污染现状及防治对策	吕家珑(137)
不同浓度铵态氮条件下局部供钾对玉米植株生长和氮钾养分在体内分布的影响	朱祝军(141)
土壤有机质提取剂和提取方法的比较及展望	何云峰 袁可能(145)
土壤有机质的酸水解特性	徐建民 袁可能(153)
水稻土中产甲烷细菌数量及其影响因子	赵宇华 陈美慈 阎 航 赵 英(156)
有机膨润土的矿物学特征及其对有机污染物的吸附性能	郭坤梅 马毅杰(160)

污灌区土壤对阴离子洗涤剂的吸附行为·····	杨国栋	石晓枫(165)
土壤污染化学·····	谢正苗 黄昌勇	徐建民(168)
土壤磷素非点源污染研究进展·····		张志剑(200)
有机肥料提高小麦产量,促进生长和养分吸收的研究·····	周 焱	罗安程(207)
重金属在根际环境中的动态变化·····	林 琦 陈怀满	郑春荣(212)
土壤矿物油污染及其生态效应·····	范百群 谢正苗 廖 敏	黄昌勇(219)
海南花岗岩砖红壤柱花草的磷钾肥料效应·····	漆智平	唐树梅(225)
不同环境下有机肥氮素对小麦的营养效应·····	王正银	刘金萍(231)
金属键有机矿质复合体转化的络合化学研究·····	侯惠珍 徐建民	袁可能(236)

我国重金属土壤环境化学研究的若干进展

陈怀满 涂 从 郑春荣

(中国科学院南京土壤研究所 南京 210008)

摘 要

本文简要回顾了我国近年来在重金属的土壤环境容量、形态转化与生态有效性、复合污染与交互作用以及根际环境化学等方面研究的进展情况,并对今后土壤重金属研究工作提出了几个值得注意的方向。

环境问题是人类在创造物质文明的同时所产生的副产物。这一问题随着社会经济的发展 and 人口的增加变得越来越严重,以至出现了举世闻名的“八大公害”事件和当今的“全球变暖”、“臭氧层变薄”,等等。环境问题中大约 80% 是化学物质所致。土壤作为自然环境系统要素(大气、水、土壤、岩石、生物)之一,由于其地位(中心位置)和功能(土壤肥力)的特殊性,使得土壤环境问题更为人们所关注。

因此,运用化学的理论和方法来研究化学污染物质在土壤环境中的来源、含量、迁移转化、归宿与生态环境效应及其调控原理和方法的新型学科—土壤环境化学就应运而生。土壤环境化学是土壤化学、环境科学相结合的产物,也是当今土壤化学发展的前沿。土壤环境化学研究在我国是从污水灌溉开始的。然后进行了土壤环境背景值调查、污染物含量测定,发展到现在土壤环境化学研究的内容已相当丰富,主要包括污染物的时空演变规律、环境化学行为与生态效应、土壤与全球变化、土壤与水质、污染土壤生态修复与重建、元素循环以及污染物行为模式等。其在环境科学中的作用也日益重要和不可缺少。本文仅就我国近年来在重金属土壤环境化学研究的几个方面进展情况作简要介绍。

一、环境容量

我国土壤重金属环境容量的研究大约始于 70 年代中期,由于在环境管理中对污染物仅以浓度控制难以达到保护生态环境的目的,进而提出了“总量控制”的设想。总量控制的科学依据是环境对污染物的容纳能力,因而人们提出了“环境容量”的概念。土壤环境容量是指一定的环境单元,一定时限内遵循环境质量标准,即保证农产品的产量和生物学质量,同时也不使环境污染时,土壤所能容纳污染物的最大负荷量^[1-2]。最近,本文作者从土壤圈物质循环角度把土壤环境容量定义为:在保证土壤圈中物质良性循环的条件下,土壤容纳某一污染物的最大容许量^[3]。我国在“六五”、“七五”期间,曾两度以科技攻关的形式对全国主要类型土壤重金属环境容量进行了系统研究,确立了土壤环境容量研究的内容和方法,提出了我国主要土壤的重金属环境容量值^[1-2]。随着研究工作的深入,人们发现,土壤重金属环境容量在不同土壤间有很大

差异,这主要取决于土壤理化性质^[7]。对有关影响土壤环境容量的因素曾进行过较为系统的研究和评述^[4-6],他们指出,重金属土壤环境容量受土壤性质、指示物、污染历程、环境因素、化合物类型、复合污染等的影响。因此土壤环境容量是一个范围值而非固定值。目前以特定的参考手段、在特定条件下所获得的“容量值”只能称为“表观容量”,在实际应用时,必须对其加以修正,否则有可能造成不良的环境后果。修正后的“表观容量”则可称为“实用容量”^[3,5]。然而,采用什么样的方式进行修正才比较地符合实际情况,却是一个需要深入探讨的问题。

与土壤环境容量密切相关的另一指标是“临界含量”或“临界值”,它是确定环境容量的关键性因素。但是,关于临界含量与环境容量的本质区别尚不明确。青长乐等(1994)^[1]认为,环境容量是数量概念,是土壤中一切促使重金属向非活性方向转化的能力的量度,以土壤中重金属的全量表示;临界含量属强度概念,是土壤某金属是否达到了毒性的一种状态水平,以土壤中金属的活性浓度表示。不同性质的土壤中,只要重金属达到这一水平,就会表现出对生态环境的危害。因此,它具有统一性和指标意义。为了与现有的“临界含量”或“临界值”相区别,而将其称为“毒性临界状态值”^{[1][7]}。与此“状态值”相对应的土壤重金属全量即为容量值。显然,“毒性临界状态值”只因植物种类(中毒敏感性)而不同,但“容量值”将因土壤、时间、环境条件等而异^{[1][7]}。因此,深入开展土壤中重金属的活性形态与有效态重金属提取剂、“有效量”与“全量”的关系及其影响因素研究,必将推动我国土壤环境容量研究的进展。

二、重金属形态转化与生态有效性

土壤重金属对生物、环境的效应因土而异,因时间而异,即使相同数量的重金属进入不同土壤后其效应也有很大差异,因而提出了土壤重金属形态及其转化研究的必要性。重金属的形态同时通常有价态、化合态、结合态和结构态四个方面。重金属在土壤中的形态,取决于它的不同来源及其进入土壤后与土壤组分可能发生各种相互作用。因此,土壤中重金属的形态是十分复杂的。目前,土壤重金属形态研究一般分溶解态和颗粒态两方面,前者主要是研究它的价态和化合态,后者研究它的结合态。

由于土壤溶液研究的困难性,土壤中溶解态重金属的形态研究尚不多。有人曾采用简化的平衡模式法,对添加Cd的盆栽红壤、黄棕壤、黄潮土溶液中Cd的化学形态进行了研究,结果表明,土壤中Cd的主要形态是 Cd^{2+} 、 CdCl^+ 、 CdSO_4^0 ,石灰性土壤中还有 CdHCO_3^+ ,其它形态如 CdNO_3^+ 、 CdOH^+ 、 CdHPO_4^0 等很少,几乎可以忽略不计,其中游离 Cd^{2+} 占绝大部分^[8]。

土壤颗粒态重金属形态已有不少研究。通常采用选择性提取剂将土壤重金属划分为交换态(一般将水溶态也包括在内)、碳酸盐结合态或弱专性吸附态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残留态等。重金属各形态的比例与土壤性质(pH、 CaCO_3 、有机质、粘土矿物等)、污染源、污染历程等有关。例如,铜锌矿尾矿砂污染土壤中Pb、Zn、Cd以残留态为主占60%—90%,废矿水污染土壤则为50%—80%,人工添加污染土壤仅1%—6%^[9]。

土壤重金属各形态是处于动态平衡的,一旦环境条件改变,其形态比例也将随之而变化。土壤淹水使交换态Cd明显下降,下降幅度与土壤氧化铁活化度呈极显著负相关,所下降的部

1) 西南农业大学环保研究室,紫色土中重金属(铜、铅、铬、砷)毒性临界值研究,鉴定材料,1994。

分向紧结合有机态、晶形氧化铁结合态 Cd 转化。土壤落干回旱后,各形态 Cd 基本上恢复到淹水前,但紧结合有机态普遍高于淹水前^[10]。施用稻草、蔗糖以及碳酸钙都使红壤性水稻土中交换态 Cd 向 CuOAc 提取态 Cd 转化(对前两者可能是有机结合态,对后者可能是弱专性吸附态);CaCl₂、NaH₂PO₄ 的加入使交换态 Cd 上升、CuOAc 提取态 Cd 下降^[11]。施用石灰可导致 Cd、Pb、Cu、Zn 的交换态下降,而碳酸盐态上升^[12]。膨润土和碳酸钙的加入使土壤 Hg²⁺ 向残留态转化,而腐殖质则使 Hg²⁺ 迅速向有机态转化^[13]。在形态转化动力学方面,曾采用示踪技术对外源 Ni 在土壤中形态转化动力学特征进行了研究,发现水溶性外源 Ni 进入土壤后在最初 7 天内迅速下降,与此同时,向其它形态转化,至 150 天时尚未达平衡,残留态和铁锰氧化物态 Ni 则随时间而上升。其转化过程可以用 Elovich 方程和双常数速率方程加以描述,方程参数与土壤 pH、CEC、粘粒等呈显著或极显著相关^[14]。

重金属的形态决定了它们在土壤中迁移及植物毒性。陈英旭等(1994)^[15]比较了不同有机结合态 Cr³⁺ 与相同数量无机 Cr³⁺ 对水稻的效应后指出,有机态 Cr³⁺ 的毒性强于无机态 Cr³⁺,不同有机态 Cr³⁺ 对水稻的毒性大小是 EDTA 态>柠檬酸态>富里酸态>胡敏酸态。水稻对有机态 Cr³⁺ 的呼吸及转移能力也较无机态 Cr³⁺ 大。以不溶性盐形式进入土壤的 Cd 向植物地上部分的迁移比污泥 Cd 高 2—3 倍,新进入土壤的 Cd 又比土壤原有 Cd 的迁移率高^[16]。综合运用示踪法、偏剔除法、模拟试验法及统计分析法对土壤 Ni 各形态的植物有效性进行较为系统研究的结果表明,土壤中水溶交换态 Ni 是植物有效态 Ni 的主要形态,碳酸盐态和有机态 Ni 有一定贡献,铁锰氧化物态和残留态 Ni 在氧化条件下对植物几乎无效^[17]。

在形态问题研究中,一个值得探讨的问题是如何用化学或物理化学实际测定方法来验证或否定目前沿用的“化学操作定义”,使得形态的划分更具科学性与可靠性。

三、复合污染和交互作用

自然界中,重金属对土壤的污染很少是单一元素的,往往是多种重金属元素同时存在的复合污染。土壤中重金属复合污染已成为土壤环境化学研究的前沿。

土壤中同时存在两种或两种以上元素时,元素之间又存在着多种形式的相互作用,即交互作用,一般将这种作用分为协同、竞争、加和、屏蔽和独立等作用。本文作者在研究 Pb—Cd 复合时土壤吸附动力学发现,Pb、Cd 共存时,Cd 吸附动力学可很快达吸附平衡,而单 Cd 时,其吸附达平衡的时间则很长。棕壤对 Cd 的吸附因 Pb、Zn 存在而减少,然而,棕壤对 Pb 的吸附量却因 Cd、Zn 存在而增大,但吸附强度减少^[18]。

土壤重金属的存在形式也受复合的影响。Pb、Zn 存在时,土壤 Cd 交换态比例增大^[19]。土壤中 Cu、As 之间一般为颉颃作用。施 Cu 可降低土壤有效态 As^[20,21]。

重金属交互作用的植物效应的情形较为复杂。它不仅与重金属浓度有关,更与其组合有关。有人在研究 Cd—Zn 对水稻的复合污染效应时发现^[22],在不同浓度 Zn 水平时,水稻总生物量(Y)与土壤添加 Cd 的关系为:

Zn=0 时	$Y=328.9-3.67X$	$(r=-0.9457)$
Zn=100 mg/kg 时	$Y=319+3.47X$	$(r=0.9838)$
Zn=200 mg/kg 时	$Y=333-6.25X$	$(r=-0.9215)$

$$Zn=400 \text{ mg/kg 时} \quad Y=322-7.66X \quad (r=-0.9019)$$

显然,Cd-Zn 间交互作用在较低 Zn 浓度时为颞颞,而较高 Zn 浓度时则为协同。罗厚枚(1992)指出,土壤中 Cu、Ni、Pb、Zn 复合时都使水稻减产,而 Ni 在 Cu、Pb、Zn 共存条件下却使大豆产量增加,植株体内重金属浓度除受土壤中该元素的影响外,还受共存的重金属的影响^[23]。土壤中 Zn 的存在,可明显降低植株体内 Cd 的含量^[19]。交互作用在不同植物中的表现是不一致的,Cd-Zn 间交互作用在玉米籽实中为相互抑制作用,而在豆籽实中为协同作用^[24]。即使同一植物生长在同一土壤中,不同生育时期、不同组织器官中重金属交互作用也是不同的,Pb-Cd 交互作用对水稻根 Pb 浓度的效应在幼苗期表现为抑制,而成熟期为促进^[25]。Pb、Zn、As 三元素复合污染时,对水稻分蘖、生长的危害明显加重^[26,27]。

显然,土壤重金属复合污染的效应不同于单一金属的效应,但目前还缺少表征这种复合污染效应的指标,有人提出“锌当量”,它是反映以锌为基准的锌、铅、镍的联合毒性。对于其它重金属,本文作者则引入了“离子冲量”(Ionic Impulsion)来表征重金属复合污染对植物的综合效应,这是一个主要与重金属浓度有关的参数,表达式为: $I=\sum C_i^{1/n}$,其中 C_i 为重金属浓度, n 为元素的氧化数^[28]。在污染情况下,离子冲量是随重金属含量的增加而增加的。土壤离子冲量与作物生长、产量以及元素浓度等指标存在显著的相关性,但是以有效态计算的离子冲量较之全量更灵敏^[29]。最近,余国营等(1995)^[30]沿用物理化学中离子强度概念提出了表征复合污染综合效应的又一指标—相对离子强度,其表达式为: $I=K\sum C_i Z^2$ (其中, C_i —某重金属离子浓度; Z —相应离子的价数)。土壤重金属复合污染效应往往表现出不同的情形,有人将多元素共同污染时的相对生物量与单元素污染时各自相对生物量相比较,从而得出复合污染效应的类型:(1)若多元素共存时的相对生物量相当于各单元素污染时各相对生物量的乘积,则复合效应表现为加成作用;(2)若前者低于后者,则复合效应表现为协同;(3)若前者高于后者,则复合效应表现为屏蔽^[31]。

在复合污染研究中一个值得重视的问题是交互作用机理的研究,而目前有关机理的研究工作在国内外开展得还很少。

四、根际环境化学

根际是指受植物根系活动影响的微区土壤,其物理化学特性明显有别于本体土壤。它是重金属由土壤进入植物体,乃至陆生食物链的首要通道。因此,根际环境化学特征不仅影响重金属在土壤—植物系统中的行为,而且也左右它们的生物地球化学循环性质。王建林和刘芷芋(1990,1991)比较研究了土壤植稻后根际和非根际土壤对 Cu 的吸附解吸特性,结果表明,根际土吸 Cu 量大于非根际土,但吸附态 Cu 中,易解吸性 Cu 量是非根际土大于根际土,而难解吸性 Cu 却是根际土大于非根际土^[32,33]。根际 Cd 吸附—解吸研究结果表明^[34],根际 pH 对 Cd 的吸附解吸有很大影响,随着黄棕壤根际 pH 的提高、红壤根际 pH 的降低,根际对 Cd 的吸附亦相应地增加和减少;吸附 Cd 的解吸则正好相反。根系分泌物可使土壤对重金属的吸附作用增强^[35,36]。红壤小麦根际 Cd、Pb 可提取量高于非根际土,黄棕壤上则相反^[34,36],这与其根际 pH 的不同变化是一致的^[34]。Pb 的存在使非根际 Cd 可提取性增大,从而导致根际与非根际可提取态 Cd 的差异缩小,但 Cd 对 Pb 的可提取性影响不大^[36]。

根际与非根际环境中重金属的形态也有差别。研究表明,黄棕壤小麦根际中氧化锰结合态 Cd 和有机结合态 Cd 增加,交换态 Cd 则减少,无定形和晶形铁结合态 Cd 与非根际相当。然而,红壤小麦根际与非根际 Cd 各形态差异不大,但交换态 Cd 高达 80%^[34]。林琦(1996)报道^[35],红壤水稻根际交换态 Cd 低于非根际,铁锰氧化物态、有机态 Cd 又高于非根际。当 Cd、Pb 共存时,使交换态 Cd 增加,有机态 Cd 降低,而使交换态、铁锰氧化物态 Pb 下降。由此看来,土壤性质、植物种类等对根际重金属化学行为影响很大。

重金属浓度不同,其根际形态的变化也不大一样。当施加 Cd 5 mg/kg 时,红壤水稻根际碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机结合态 Cd 均大于非根际土,但当施工 10 mg/kg 时,根际碳酸盐结合态 Cd 却小于非根际,有机结合态 Cd 远远大于非根际^[36]。

五、结束语

近年来,我国在重金属土壤环境化学研究方面已取得了很大进展,今后除对上述几个方面继续进行研究外,还应加强对以下几方面的研究。

(1)重金属污染对土壤肥力的影响及其表征:土壤肥力是土壤的一个综合指标,它包括土壤物理的、化学的、生物的因素,十分复杂,但土壤养分却是土壤肥力因素中最重要部分,土壤养分含量的多少在很大程度上决定了土壤肥力水平的高低。土壤被重金属污染后,由于重金属和养分共存于一个系统之中,它们之间必然存在着相互作用,从而影响各自的效应。开展这方面研究不仅有助于进一步揭示重金属污染危害的实质,而且有可能寻找防治重金属污染的策略措施。

(2)重金属生物地球化学循环:从系统角度来讲,环境污染是化学物质在某一环境要素中的库存量超过生物耐受水平,或者物质输入远远大于其输出的后果。元素生物地球化学循环研究将从整体环境系统角度考察化学物质的来龙去脉,在各分室中的库存及通量。这可为寻求控制污染的有效途径与适用对策提供科学依据和量化指标。

(3)重金属与有机物质的相互作用及其效应:环境有机物特别是土壤有机质含有丰富的配位体,它们可与重金属离子形成配位化合物,从而改变重金属的环境化学行为与毒性。自然界中,单纯以无机或有机物质存在的情形是很少的。重金属与有机物相互作用及机理如何?其产物的行为与效应如何?等等,都是值得研究的。

(4)重金属污染土壤的修复与生态重建技术:重金属污染不同于其它污染,它具有非降解和难迁移的特性,因此,重金属污染土壤的改良,不仅难度大,而且效果也不佳。如何研究和开展新的治理技术是环境化学工作者最关注的课题。近年来,利用生物技术于环境污染治理为环境保护开辟了一条新途径,该技术是运用分子生物学、分子遗传学、基因工程等新理论、新方法改造某些微生物或植物以增强它们对污染物的分解和累积作用,从而实现对污染环境的治理。

参 考 文 献

1. 夏增禄主编,1988:土壤环境容量及其应用。气象出版社。
2. 夏增禄主编,1992:中国土壤环境容量。地震出版社。
3. 陈怀满等著,1996:土壤—植物系统中的重金属污染。科学出版社,334—344 页。

4. 陈怀满等,1994:影响铅的土壤环境容量的因素。土壤,第26卷,4期,189—195页。
5. 郑春荣等,1995:重金属的土壤负载容量。土壤学进展,第23卷,6期,21—28页。
6. 陈怀满等,1992:关于土壤环境容量研究的商榷。土壤学报,第29卷,2期,219—225页。
7. 涂 从等,1995:紫色土镉对苜蓿的毒性临界状态值研究。农业环境保护,第14卷,6期,270—273页。
8. 熊礼明,1993:土壤溶液中镉的化学形态及化学平衡研究。环境科学学报,第13卷,2期,150—156页。
9. 曾清如等,1994:不同来源重金属在土壤中的形态分布差异。农村生态环境,第10卷,3期,48—51页。
10. 郑绍建等,1995:淹水对污染土壤镉形态转化的影响。环境科学学报,第15卷,2期,142—147页。
11. 熊礼明等,1992:几种物质对水稻吸收镉的影响及机理。土壤,第24卷,4期,197—200页。
12. 王 薪等,1995:改性措施对复合污染土壤重金属行为影响的研究。应用生态学报,第6卷,4期,440—444页。
13. 青长乐等,1995:抑制土壤汞进入陆生食物链。环境科学学报,第15卷,2期,148—155页。
14. Tu C.,1996:Distribution and Transformation of Native and Added Ni Fractions in Purple Soils from Sichuan Province. *Pedosphere*,6(2):183—192.
15. 陈英旭等,1994:有机络合态 Cr 在土壤—植物系统中的污染行为。应用生态学报,第5卷,2期,187—191页。
16. 吴启堂,1993:用同位素稀释法研究土壤—植物系统镉的迁移。核农学报,第7卷,2期,110—116页。
17. 涂 从,1996:土壤镉各形态的生物可利用性研究。环境科学学报(待发表)。
18. 陈怀满等,1994:交互作用对植物生长和元素循环的影响。土壤学进展,第22卷,1期,47—49页。
19. 宋 菲等,1996:土壤中重金属镉铅复合污染的研究。环境科学学报,第16卷,4期,431—436页。
20. 陈树元等,1995:铜、砷在水稻—土壤体系中的迁移及其对水稻影响的研究,农村生态环境,第11卷,3期,15—18页。
21. 吴燕玉等,1994:土壤砷复合污染及其防治研究。农业环境保护,第13卷,3期,109—114页。
22. 周启星等,1994:重金属 Cd-Zn 对水稻的复合污染和生态效应。应用生态学报,第5卷,4期,438—441页。
23. 罗厚枚等,1994:土壤重金属复合污染对作物的影响。环境化学,第13卷,5期,427—432页。
24. 周启星等,1994:作物籽实中 Cd 与 Zn 的交互作用及其机理的研究,农业环境保护,第13卷,4期,148—151页。
25. Zheng C. R. et al,1996:Interaction of Pb and Cd in Soil-Water-Plant System and its Mechanism. I. Pb-Cd Interaction in Red Soil-Plant System. *Pedosphere*,6(1):63—76.
26. 谢正苗等,1994:土壤—水稻体系中铅锌砷含量与水稻分蘖的关系。浙江农业大学学报,第20卷,1期,67—71页。
27. 谢正苗等,1994:铅锌砷复合污染对水稻生长的影响。生态学报,第14卷,2期,215—217页。
28. 郑春荣等,1989:复合污染对水稻生长的影响。土壤,第21卷,1期,10—14页。
29. 郑春荣等,1990:土壤—水稻系统中污染重金属的迁移及其对水稻的影响。环境科学学报,第10卷,2期,145—152页。
30. 余国营等,1995:重金属复合污染对大豆生长的影响及其综合评价研究。应用生态学报,第6卷,4期,433—439页。
31. 徐红宁等,1993:土壤环境中重金属复合污染对小麦的影响。中国环境科学,第13卷,5期,367—371页。
32. 王建林等,1990:重金属在根际中的化学行为 I. 土壤中铜吸附的根际效应。环境科学学报,第11卷,2期,178—186页。
33. 王建林等,1990:重金属在根际中的化学行为 II. 土壤中吸附态铜解吸的根际效应。应用生态学报,第1卷,4期,338—343页。
34. Chen, N. C., et al., 1992:Chemical Behavior of Cadmium in Wheat Rhizosphere. *Pedosphere*,2(4):363—371.
35. 吴启堂,1993:根系分泌物对镉生物有效性的影响。土壤,第25卷,5期,257—259。
36. 林 琦,1996:铅、镉在根际环境中的化学行为及植物效应。中国科学院南京土壤所硕士论文。

氮肥施用与大气甲烷循环

蔡祖聪

(中国科学院南京土壤研究所 南京 210008)

摘 要

本文对氮肥施用影响土壤 CH_4 排放和氧化的最新研究结果作了综述。氮肥的施用导致土壤 CH_4 排放量或对大气 CH_4 氧化量的改变,因而影响大气 CH_4 平衡。这是人类活动对大气 CH_4 平衡产生影响的重要途径之一。由于甲烷氧化菌和硝化细菌在生活习性上及单氧化酶上的相似性,施入土壤的氨态氮肥可能通过与 CH_4 的竞争作用、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 硝化产物 $\text{NO}_2\text{-N}$ 对甲烷氧化菌的毒害作用及改变土壤溶质浓度而减弱甲烷氧化菌对生源 CH_4 或大气 CH_4 的氧化能力,从而增加还原土壤对 CH_4 的排放或减少好气土壤对大气 CH_4 的氧化。但氮肥施用对土壤氧化大气 CH_4 的长期抑制机制还有待进一步深入研究。

如果在 20 年前,氮肥施用与大气甲烷循环可能会被认为是两个风牛马不相关的问题。今天人们已经认识到氮肥的大量施用在为提高农作物产量作出不可替代的贡献的同时,也带来了一系列环境问题。改变土壤作为大气 CH_4 源和汇的强度,从而影响大气 CH_4 平衡是氮肥施用导致的全球环境问题之一。自然湿地和淹水稻田是大气 CH_4 的重要源。根据 IPCC^[33] 的估计,这两类土壤排放的 CH_4 占全球 CH_4 排放总量的 34% 以上。但是好气土壤则是大气 CH_4 的两个主要汇之一。虽然其氧化的 CH_4 仅占全球 CH_4 总汇的 6% 左右^[21],但由于陆地生态系统易受人类活动的影响,对于大气平衡仍起着非常重要的作用。诸多因素,如森林的砍伐^[33],耕作^[3,38,50],灌溉^[12],农药、除草剂的施用^[4,59]等均能改变土壤 CH_4 产生、排放和氧化的能力,氮肥施用是其中最为重要的因素之一。近年来这一领域的研究较多。本文讨论氮肥施用与大气 CH_4 平衡问题以及最新研究进展。

一、氮肥施用与土壤 CH_4 排放

当土壤处于还原条件下时,产甲烷菌利用 CO_2 及乙酸等简单有机酸生成 CH_4 ,然后通过植株、气泡和扩散等方式排放到大气中。用土壤泥浆的研究表明,当 Eh 低于 -150 mV 时,土壤中即有 CH_4 产生^[46]。自然湿地和淹水稻田均有生成和排放 CH_4 的能力。即使是旱作土壤,短期淹水时也可能排放 CH_4 ^[12]。氮肥施用是获取水稻高产不可缺少的手段,因而研究其对稻田 CH_4 排放量的影响尤为重要。

尿素和硫酸铵是施用于水稻田的两种主要氮肥品种。从土壤组分的氧化还原序列可知, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 中的 SO_4^{2-} 作为电子受体,在还原土壤中可能延缓土壤氧化还原电位的下降,因而影响 CH_4 的生成。此外, SO_4^{2-} 的还原产物 S^{2-} 对产甲烷菌有毒害作用,抑制 CH_4 的生成^[32],从而减少稻田 CH_4 排放。但另一方面,稻田中生成的 CH_4 并非全部都排放到大气中。由于水土界

面和根土界面氧化区域的存在,土壤中生成的绝大部分 CH_4 ,在排放到大气之前,已被这两个氧化区域的甲烷氧化菌所氧化。一般认为,还原区生成的 CH_4 的氧化率达 80%—90%^[19,24],一些研究则更高达 95%以上^[5,29],但也有一些研究较低^[25]。土壤中 NH_4^+-N 的存在对 CH_4 的氧化具有抑制作用(抑制机制将在以后讨论)。研究表明在稻田的水层中加入 NH_4^+-N 抑制土水界面对 CH_4 的氧化,增加向大气排放的 CH_4 ^[19]。由此可见, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 施放到土壤后对稻田 CH_4 排放可能有正反两个方面的作用。尿素施入稻田土壤后很快水解成 NH_4^+-N ,而无其它对 CH_4 生成和排放有影响的陪补离子,因此,施入尿素似乎只应对 CH_4 排放有促进作用。

但是田间实际测定结果远比这要复杂得多。Cicerone 和 Shetter^[18]报道,在美国加利福尼亚州稻田施入 100 kg/hm² 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{N}$,显著增加 CH_4 排放,其排放量是不施 N 对照的 5 倍。Lindau^[45]在路易斯安那州稻田的研究结果与此相似,施用 60 和 120 kg N/hm² 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, CH_4 排放量从对照的 60 kg/hm² 季增加到 70 和 90 kg/hm² 季。可是 Schutz 等^[54]对意大利稻田连续 3 年的观察结果表明施用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 稻田的 CH_4 排放量较不施 N 对照减少 5%—60%,减少程度因施用方法不同而异。在我国南京和苏州稻田的测定发现施用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 减少 CH_4 排放^[1,14]。在江苏省农业科学院农场稻田的测定表明,稻田 CH_4 排放量随着 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{N}$ 施用量的增加而减少,当施用量为 100 和 300 kg/hm² 时, CH_4 排放量较不施 N 对照分别减少 40%和 60%^[1]。

施用尿素对稻田 CH_4 排放量的影响同样也有增加^[45]和减少^[1,54]的研究报道。Wang 等^[60]在实验室进行的 45 天培育试验表明,施用尿素 N 的处理,前期生成的 CH_4 大于对照,但后期却小于对照。整个培育期的总生成量与不施 N 的对照相当。他们认为这是培育过程中,施尿素处理土壤有机基质的供应限制了后期土壤产甲烷菌对 CH_4 的生成。蔡祖聪等^[1]在田间观察中也发现有相同的现象。由于水稻根系分泌和根表皮细胞的脱落等供给有机基质,稻田中不应出现有机基质供应不足的问题。因此,蔡祖聪等提出了另一种解释。他们认为施用尿素后稻田前期 CH_4 排放增加可能是 NH_4^+-N 的存在抑制了 CH_4 的氧化,使土壤中 CH_4 浓度较高的结果。高浓度 CH_4 使排放量增加,同时也促进了甲烷氧化菌的生长。已有大量的研究表明,高浓度的 CH_4 促进甲烷氧化菌生长和它们的氧化活性^[4,10,36,39]。由于作物吸收、挥发和反硝化等, NH_4^+-N 对 CH_4 氧化的抑制作用随着土壤中 NH_4^+-N 的消失而消失,而已经生长起来的甲烷氧化菌则需要消耗较多的 CH_4 ,因而使后期的 CH_4 排放量反而低于对照。上述结果至少说明,尿素 N 对稻田 CH_4 排放的影响也不是单一的。

硝态氮在稻田土壤的利用率不高,一般不施用于稻田土壤,对稻田 CH_4 排放的影响研究也不多。Lindau^[45]在田间的研究表明随着 KNO_3 施用量的提高,稻田 CH_4 排放率随之提高。实验室的研究结果与此相反, NO_3^--N 的存在对稻田 CH_4 氧化无显著影响,但作为电子受体延缓土壤 Eh 的下降速率,使 CH_4 的生成量减少,因而排放速率也相应下降^[37]。

氮肥对稻田 CH_4 排放量的影响因氮肥施用方式不同而有很大的差异。Schutz 等^[54]发现深施尿素处理的 CH_4 排放速率较不施 N 肥对照减少 40%,但表施尿素则比对照提高 CH_4 排放速率 19%。盆栽试验表明,叶面喷施 N 肥较表施减少 CH_4 排放量 20%—60%^[40]。

应该指出,稻田 CH_4 排放量具有很大的空间和时间变异性,即使在非常严格的试验条件下,施用 N 肥造成稻田 CH_4 排放量的差异只是平均统计上的显著水平。上述引用的结果大多

数 CH_4 排放量差异只是平均值上的,而非统计意义上的差异。同时氮肥施用对稻田 CH_4 排放量的作用还受到施用方法等的影响。因此,不同研究者在不同的实验条件下获得矛盾的结果也是不足为奇的。这可能是至今尚无全球氮肥施用对稻田 CH_4 排放量影响的定量估计的原因。但在大量充满矛盾的试验结果中,我们仍然可以发现在同一试验中施用尿素态氮的稻田其 CH_4 排放量总是大于施 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 KNO_3 或 NaNO_3 的稻田^[1,5,45]。硫酸盐稻田的 CH_4 排放量一般均较低^[22]也为此提供了依据。由鉴于此,目前普遍接受这样的观点,即选择合适的氮肥品种和施用方式是一种可供选择的、减少稻田 CH_4 排放的措施之一^[49]。

二、氮肥施用和土壤对大气 CH_4 氧化

从 Harriss 等^[28]1982 年第一次报道美国弗吉尼亚州的 Great Dismal 沼泽在干旱季节具有氧化大气 CH_4 的能力后,土壤对大气 CH_4 的氧化能力得到充分的肯定。目前已经证实,对大气 CH_4 的氧化是土壤普遍存在的特性。长期处于高浓度 CH_4 供给下的垃圾填埋场土壤对 CH_4 的氧化速率可达 $45\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ^[62]。虽然中性土壤对大气 CH_4 的氧化能力较大,但即使是 pH 为 3.2 的强酸性土壤对大气 CH_4 也具有氧化能力^[57]。土壤氧化大气 CH_4 的最适温度为 $25\text{--}30^\circ\text{C}$ 之间。但在温度只有 1°C 时仍然观察到对大气 CH_4 的氧化^[56]。事实上,即使是北极圈附近的苔原土壤对大气 CH_4 的氧化能力并不比其它地区的土壤低。表 1 列出了一些土壤对大气 CH_4 氧化速率的测定结果。根据这些结果估计全球陆地生态系统对大气的年氧化量为 $6\text{--}60\text{ Tg CH}_4$ 。

土壤对大气 CH_4 的氧化能力因 CH_4 浓度的提高而提高,所以当大气 CH_4 浓度继续

升高时,土壤可能是一个极为重要的具有负反馈能力的自然体^[55]。但是氮肥的施用可能大大抑制土壤对大气 CH_4 的氧化能力。Steudler 等^[37]根据温带森林系统的研究结果认为,氮肥施用使土壤的 CH_4 氧化能力降低 33%。美国东北部温带森林土壤施用氮肥可能减少土壤对大气 CH_4 氧化能力的 30%—60%^[32]。对巴拿马热带森林土壤与农业土壤的比较研究表明,农业利用使土壤对大气 CH_4 的消耗减少 25%—75%^[38]。Sitaula 等^[36]在排水采集上的研究表明,每年施用 $30\text{ kg N}/\text{hm}^2$ 的 NH_4NO_3 ,土壤对大气 CH_4 的氧化速率降低 38%左右。因此,一些学者认为人类对土壤的利用和氮肥施用减少土壤消耗 CH_4 的能力,即土壤 CH_4 汇的萎缩可能也是大气 CH_4 浓度升高的另一个因素^[5,38,50]。

表 1 土壤生态系统对大气 CH_4 的氧化速率

土壤或生态系统	CH_4 氧化速率 $\text{CH}_4\text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$	文献
山地草甸土	1.2	[58]
美国纽约森林土壤	2—6	[26]
Florida 沼泽干季	0.88—0.70	[27]
德国土壤	0.53	[44]
草地	0.14—1.46	[50]
热带森林	0.14—0.58	
亚热带森林	1.25	
温带森林土	0.24—3.84	
纽约硬木林生态系统	0.25	[63]
Virginia 沼泽	<1—50	[28]
云杉林土壤	0.33	[3]
毛山桦林	0.14	
河岸草地	0.25	
海滨草地	0.03	
废弃农田	0.29	
旱耕土壤	0.08	
近北极森林土壤	0.2—3.5	[2]
温带森林土壤	2.70—0.12	
苔原土壤	0.6—1.2	[41]
红松林土壤	1.88—4.08	[17]
低洼松树林	未施肥 0.36—0.84	[16]
	施肥 0.024—0.16	

氮肥对土壤氧化 CH_4 的抑制作用也因氮肥品种不同而异。对英国洛桑试验站长期试验地土壤的分析表明,从 1852 年开始每年施用 96 和 144 kg/hm^2 的 NH_4^+-N 的土壤,在起始 CH_4 浓度为 10 $\mu\text{l}/\text{L}$ 时,对 CH_4 无氧化能力。即使停止施用 NH_4^+-N 肥 3 年后,土壤仍未恢复对这一起始浓度 CH_4 的氧化能力^[31]。美国 Florida 灌木林沼泽地从 1987 年起每三个月施用一次尿素氮,1991 年测定时发现其对大气 CH_4 的氧化能力显著低于不施尿素的土壤。后者对大气 CH_4 的氧化能力是前者的 5—20 倍^[16]。

对洛桑试验站长期试验土壤的研究还表明,硝态氮施用后对土壤 CH_4 的氧化作用与不施氮肥的对照无显著差异^[31]。Boeckx 等^[11]对垃圾填埋场覆土的研究也表明加入 NH_4^+-N 显著地抑制对 CH_4 的氧化作用,但加入等量的 NO_3^--N 对 CH_4 氧化无抑制作用。然而大多数短期试验结果则表明 NO_3^--N 对土壤氧化 CH_4 也有很强的抑制作用。Adamsen 和 King^[2]在亚北极森林土中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Cl 和 NaNO_3 (1 $\mu\text{mol}/\text{g}$ 土),发现它们对土壤氧化 CH_4 均有显著的抑制作用,且不同形态氮之间并无显著差异。在温带森林土中,这几种氮肥也均对土壤氧化 CH_4 有显著的抑制作用,只是 NO_3^--N 的抑制作用相对较弱。Crill 等^[20]在排水沼泽土加入 KNO_3 发现对 CH_4 氧化的抑制作用甚至大于尿素,后者对土壤氧化 CH_4 仅有微弱的抑制作用。Kightly^[39]等对垃圾填埋场覆土的研究也发现,加入 KNO_3 对 CH_4 氧化有抑制作用。有些研究发现低浓度的 NO_3^--N 对 CH_4 氧化无抑制作用,但高浓度 NO_3^--N (>10 mM) 有抑制作用^[23]。

Hutsch 等^[31]的研究表明长期施用厩肥对土壤氧化 CH_4 无抑制作用,但长期放养羊的牧草地,可能是承接羊尿的原因,其 CH_4 氧化能力低于邻近的林地。Boeckx 等^[11]的短期培养试验发现,施用有机肥对土壤 CH_4 氧化能力的影响与有机肥的 C/N 比有关,低 C/N 比的土豆藤和甜菜渣对 CH_4 氧化有抑制作用,但高 C/N 比的小麦和玉米秸秆对氧化无抑制作用。

值得注意的是,为提高氮肥利用率而伴随施用的各种硝化抑制剂对土壤氧化 CH_4 有强烈的抑制作用^[4,13]。硝化抑制剂在抑制硝化菌对氨硝化的同时,也抑制硝化菌对 CH_4 的氧化^[35]。事实上一些硝化抑制剂如乙炔也经常用于抑制 CH_4 氧化的研究^[61]。

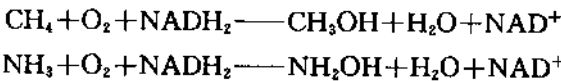
氮肥施用对土壤 CH_4 氧化的抑制作用可以表现为短期效应和长期效应两方面。前者指加入的 N 在土壤溶液中消失之前对 CH_4 氧化的抑制作用;后者则指 N 素在土壤溶液中消失后仍然存在的对 CH_4 氧化的抑制作用。不同品种氮肥对土壤氧化 CH_4 的长期效应和短期效应有所不同。虽然也不例外^[30],各种形态的氮肥,无论是 NH_4^+-N 还是 NO_3^--N 在大多数试验中表明对土壤氧化 CH_4 有短期抑制作用。但似乎只有 NH_4^+-N 肥对土壤 CH_4 氧化具有长期抑制效应, NO_3^--N 则不具备这种长期抑制效应。

三、氮肥施用抑制土壤氧化 CH_4 的机制

在人们认识到大气 CH_4 对全球变暖的贡献和土壤对大气 CH_4 平衡的重要性之前,甲烷氧化菌对氨的硝化或氨氧化菌参与 CH_4 氧化的研究已相当深入。对全球环境问题的关注又促进了对氮肥施用抑制土壤 CH_4 氧化的研究。但是,目前人们对氮肥施用抑制土壤氧化大气 CH_4 机制的认识仍然还未完善。

(一) 竞争机制

甲烷氧化菌和氨氧化菌有许多相似之处。Bedard 和 Knowles^[7]曾对它们的相似性作过总结。甲烷氧化菌能够氧化 NH_4^+-N , 氨氧化菌也能氧化 CH_4 ^[9,34,47,48]。它们还有相同的生活习性, 即通常都生长在氧化还原的交界面上。因此为相互利用基质提供了条件。甲烷氧化菌氧化 CH_4 的第一步和氨氧化菌氧化 NH_3 的第一步:



分别需要由甲烷单氧化酶 (methane monooxygenases, MMO) 和氨单氧化酶 (ammonia monooxygenases) 的催化。 CH_4 可以与氨单氧化酶的反应活性位结合, NH_4^+ 也可以与甲烷单氧化酶的反应活性位结合^[7]。因此, 加入到土壤的 NH_4^+-N 可能与 CH_4 竞争 MMO 的活性位而抑制 CH_4 的氧化。从表 2 甲烷氧化菌和氨氧化菌氧化 CH_4 和 NH_4^+ 的动力学常数可以看出, 当有 CH_4 和氨同时存在时, 氨氧化菌将因利用 NH_4^+ 而减少对 CH_4 的氧化。但是一些学者对于后者是否在土壤氧化大气 CH_4 中起作用持怀疑态度^[42]。虽然在 CH_4 浓度为 12 nM 条件下, 观察到氨氧化菌对 CH_4 的氧化, 但至今仍无直接证据证明氨氧化菌对大气 CH_4 有氧化能力。而且发现, NH_4^+ 、 NO_2^- 和 NO_3^- 浓度高达 0.7 mM 时, 对氨氧化菌氧化 CH_4 仍有促进作用而非抑制作用^[34]。

表 2 甲烷氧化菌和氨氧化菌氧化 CH_4 和 NH_4^+ 的动力学特征^[7]

化合物	甲烷氧化菌		氨氧化菌	
	$V_{\max}$ [mmolC 或 N/Km (μM) 细胞/h]		$V_{\max}$ [mmolC 或 N/Km (μM) 细胞/h]	
CH_4	10—30	1—66	0.065—1960	6.6—2000
NH_4	0.03—1.05	600—87000	24—62	2—2000

(二) 亚硝酸毒害作用

有研究发现, 在低浓度 CH_4 条件下, 加入 NH_4^+-N 对土壤氧化 CH_4 的抑制作用在一些土壤中比竞争模型预期的要大得多^[23]。研究发现, CH_4 浓度低时, 竞争作用不足以完全抑制氨氧化菌和甲烷氧化菌对 NH_4^+ 的氧化, 而在土壤中出现 NO_2^--N 。后者无论是外源加入的或是由氨氧化生成的, 均对甲烷氧化菌氧化 CH_4 有毒害作用。Schnell 和 King^[63]认为 NO_2^--N 对土壤氧化 CH_4 的毒害作用大于 NH_4^+ 的抑制作用。因此认为氨硝化过程中 NO_2^- 的出现并对甲烷氧化菌氧化 CH_4 产生毒害作用是 NH_4^+-N 抑制土壤 CH_4 氧化的又一机制。因为 CH_4 的竞争作用将逐渐减少 NH_4^+ 的氧化。因而 NO_2^--N 的生成也逐渐减少, 所以这一机制的作用可能随着 CH_4 浓度的升高而减弱^[23]。

(三) 溶质效应

一些培养试验结果表明, KCl 、 NaCl 和 KNO_3 、 NaNO_3 对土壤氧化 CH_4 也具有一定的抑制作用^[2,20,39,50]。因此, Kightley 等^[39]认为施入氮肥对土壤溶液溶质浓度的改变可能是导致土壤 CH_4 氧化能力降低的抑制机制之一。通常研究 NH_4^+-N 对土壤氧化 CH_4 的抑制作用时用去离子水作为对照, 可能忽视了离子浓度对 CH_4 氧化的作用^[39]。但是他们加入等浓度的 K_2HPO_4 对土壤氧化 CH_4 却无抑制作用。所以作者也承认, 溶质效应并不是加入盐溶液对土壤氧化 CH_4 产生抑制作用的唯一机制。

另有一些研究者认为, 土壤中加 KCl 、 KNO_3 和 NaNO_3 等对 CH_4 氧化的抑制作用可能与