

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2020.01.001

赵旭, 蔡思源, 邢光熹, 等. 热带亚热带酸性土壤硝化作用与氮淋溶特征. 土壤, 2020, 52(1): 1-9

## 热带亚热带酸性土壤硝化作用与氮淋溶特征<sup>①</sup>

赵旭<sup>1</sup>, 蔡思源<sup>1,2</sup>, 邢光熹<sup>1</sup>, 朱兆良<sup>1</sup>

(1 土壤与农业可持续发展国家重点实验(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008; 2 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 通过室内好气培养和土柱模拟淋洗培养试验, 研究了氨基氮肥加入对热带亚热带 4 种不同性质和利用方式酸性土壤硝化、氮及盐基离子淋溶、土壤及淋出液酸化的影响。4 种土壤分别为采自花岗岩发育的海南林地砖红壤(HR)、玄武岩发育的云南林地砖红壤(YR)、第四纪红黏土发育的江西旱地红壤(RU) 和第四纪下蜀黄土发育的江苏旱地黄棕壤(YU)。结果表明: 4 种土壤硝化作用大小表现为 YU>RU>YR>HR。HR 主要以可溶性有机氮(DON)和  $\text{NH}_4\text{-N}$  形态淋失, YU 土壤的氮淋溶形态以  $\text{NO}_3\text{-N}$  为主, YR 和 RU 土壤的氮淋溶形态  $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$  和 DON 兼而有之。盐基离子总淋失量与  $\text{NO}_3\text{-N}$  淋失量显著正相关, 但各盐基离子淋失由于离子本性和土壤性质差异并不完全一致。 $\text{Ca}^{2+}$  在缓冲外源  $\text{NH}_4\text{-N}$  硝化致酸和平衡  $\text{NO}_3\text{-N}$  淋失所带负电荷过程中起重要作用。在阳离子交换量小、盐基饱和度低的土壤(如 RU 土壤), 外源  $\text{NH}_4\text{-N}$  的硝化和淋失不仅导致盐基离子淋失, 而且引发  $\text{NH}_4\text{-N}$ 、甚至是  $\text{H}^+$  淋失。综上, 热带亚热带地区土壤上外源氮输入的增加可能会在更短的时间内导致氮素向系统外的流失, 引发环境问题。

**关键词:** 酸性土壤; 硝化作用; 氮淋溶; 盐基离子

**中图分类号:** S19 **文献标志码:** A

### Nitrification and Nitrogen Leaching in Tropical and Subtropical Acid Soils

ZHAO Xu<sup>1</sup>, CAI Siyuan<sup>1,2</sup>, XING Guangxi<sup>1</sup>, ZHU Zhaoliang<sup>1</sup>

(1 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** An laboratory aerobic incubation and simulated leaching soil column experiment were conducted to investigate the effects of urea addition on nitrification, nitrogen (N) leaching, base cations leaching and soil/leachate acidification in four tropical and subtropical acid soils including latosols in Hainan (HR, granite, forest land), latosols in Yunnan (YR, basalt, forest land), red soil in Jiangxi (RU, quaternary red earth, upland field) and yellow-brown soil in Jiangsu (YU, quaternary Xiashu loess, upland field). The results showed that nitrifying activities in four soils were in the rank of YU>RU>YR>HR. Dissolved organic N (DON) and ammonium N ( $\text{NH}_4\text{-N}$ ) were the predominant forms of N leaching, while nitrate N ( $\text{NO}_3\text{-N}$ ) dominated N form of YU leachate. In YR and RU, both  $\text{NO}_3\text{-N}$ ,  $\text{NH}_4\text{-N}$  and DON existed in each leachate. A significant positive linear correlation was observed between total base cations and  $\text{NO}_3\text{-N}$  in leachates. Nevertheless, leaching of each base cation varied with ionic innate qualities and soil properties.  $\text{Ca}^{2+}$  played a key role in both buffering  $\text{H}^+$  produced by nitrification and balancing the negative charges of leaching  $\text{NO}_3\text{-N}$ . Nitrification of exogenous  $\text{NH}_4\text{-N}$  in soil with low cation exchange capacity (CEC) and base cations saturation like RU caused not only base cation leaching but also  $\text{NH}_4\text{-N}$  and  $\text{H}^+$  leaching. Overall, urea addition might cause N leaching in a shorter time in tropical and subtropical soils and thus trigger environmental issues.

**Key words:** Acid soil; Nitrification; N leaching; Base cation

化石燃料燃烧排放的氮氧化物( $\text{NO}_x$ )、农田施肥及集约畜牧业发展排放的氨( $\text{NH}_3$ ), 致使大气中含氮化合物激增, 大气氮沉降量显著增加<sup>[1-5]</sup>。尽管氮沉降可作为土壤氮素损失的供给源, 但过多氮沉降对生态系统亦存在负面影响<sup>[2,6-8]</sup>。由于 1 mol

$\text{NH}_4\text{-N}$  在土壤中硝化可产生 2 mol  $\text{H}^+$ , 同时  $\text{NO}_3\text{-N}$  淋失又会进一步导致盐基离子的淋溶, 土壤缓冲能力下降, 因此大气沉降  $\text{NH}_4\text{-N}$  对土壤的酸化影响较  $\text{NO}_3\text{-N}$  更大<sup>[6,9-10]</sup>。

在酸性土壤中, 输入的  $\text{NH}_4\text{-N}$  如果被硝化, 就

①基金项目: 国家自然科学基金重大项目(30390080)资助。

作者简介: 赵旭(1982—), 男, 河南三门峡人, 博士, 研究员, 主要从事土壤氮素迁移转化过程研究。E-mail: zhaoxu@issas.ac.cn

可能导致  $\text{NO}_3\text{-N}$  大量向下迁移淋溶, 污染地下水; 加速土壤酸化, 引起盐基离子淋溶, 导致土壤肥力下降; 甚至导致  $\text{H}^+$  的直接淋溶, 进一步影响地下水体<sup>[11]</sup>。当前, 对中国广大热带和亚热带地区而言, 氨基氮肥的施用和大气沉降  $\text{NH}_4\text{-N}$  是活化氮输入土壤的主要途径<sup>[12]</sup>。关于温带土壤上的硝化和酸化已有不少研究, 但由于气候条件与成土母质等差异, 温带地区的土壤氮素转化特征不同于热带和亚热带地区土壤<sup>[6]</sup>。 $\text{NH}_4\text{-N}$  输入增加后, 热带和亚热带湿润多雨地区酸性土壤的硝化及其可能引发环境后果的研究格外重要。

以往, 对外源  $\text{NH}_4\text{-N}$  输入酸性土壤的研究大多通过短期和相对封闭的实验室培养进行, 其中心议题也都集中在提高的  $\text{NH}_4\text{-N}$  水平对土壤硝化和酸化的影响<sup>[13]</sup>。曾有一些原位研究结果表明, 土壤硝化强度与  $\text{NO}_3\text{-N}$  淋洗存在一定的相关性<sup>[14-15]</sup>。但由于自然环境条件下, 影响土壤硝化作用的环境因子很多, 很难将  $\text{NO}_3\text{-N}$  淋洗的不同归结于土壤硝化作用的差异, 而控制条件下的室内淋溶培养试验是行之有效的方法之一<sup>[16]</sup>, 有利于揭示土壤硝化强度与氮淋溶及土壤酸化的关系。目前, 在长时间的土柱淋洗培养条件下研究外源  $\text{NH}_4\text{-N}$  输入对土壤硝化、 $\text{NO}_3\text{-N}$  和

盐基离子淋溶、土壤及淋出液酸化影响的报道尚不多见<sup>[16]</sup>。

因此, 本研究采集了热带和亚热带的 4 种不同类型酸性、微酸性土壤, 通过 56 d 的好气培养试验和 123 d 的土柱模拟淋溶试验, 研究了外源  $\text{NH}_4\text{-N}$  加入对酸性土壤硝化、盐基离子淋溶、土壤及淋出液酸化的影响, 分析了不同性质热带亚热带酸性土壤对提高的  $\text{NH}_4\text{-N}$  输入水平下其硝化、氮淋溶与水土酸化响应的差异及可能原因, 以期全面评价日益增加的氨基氮肥施用和大气沉降  $\text{NH}_4\text{-N}$  在热带亚热带酸性土壤可能产生的生态环境效应提供基础性资料。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试土壤

试验选取 4 种不同区域的热带亚热带酸性土壤, 即采自花岗岩发育的海南林地砖红壤(HR)、玄武岩发育的云南林地砖红壤(YR)、第四纪红黏土发育的江西旱地红壤(RU) 和第四纪下蜀黄土发育的江苏旱地黄棕壤(YU), 分别采集表层(0~20 cm)土壤, 风干、磨细过 2 mm 筛备用。采样地点基本情况及土壤理化性状等见表 1。

表 1 供试土壤基本信息  
Table 1 Informations of tested soils

供试土壤	土壤类型	采样点	利用方式	pH	全氮 (g/kg)	全碳 (g/kg)	黏粒 (v/v, %)	CEC (cmol/kg)	BS (%)	交换性盐基离子 (cmol/kg)			
										1/2Ca <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	1/2Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>
HR	砖红壤	海南五指山	林地	5.09	0.37	3.9	50.2	5.14	39.3	1.27	0.12	0.29	0.34
YR	砖红壤	云南勐养	林地	4.97	1.18	7.1	36.5	13.4	41.9	2.83	0.78	1.72	0.28
RU	红壤	江西鹰潭	旱地	4.18	0.5	4.0	20.6	11.1	21.1	0.64	0.43	0.14	1.13
YU	黄棕壤	江苏南京	旱地	5.70	1.33	11.6	19.3	14.8	90.9	9.84	0.29	2.95	0.37

注: 土壤 pH 采用风干土通过去离子水浸提后电位法直接测定 (水土比 2.5: 1); CEC 表示阳离子交换量, BS 表示盐基饱和度。

### 1.2 试验设置

相对封闭好气培养试验: 用于土壤硝化能力测定。称取相当于 15 g 烘干土的风干土放入 250 ml 塑料广口瓶, 按 40% 田间持水量(WHC)加水, 置于 30 °C 培养箱中预培养一周。之后, 均匀加入相当于 N 4.5 mg 的尿素溶液(N 含量 300 mg/kg, 处理代号 U; 以不加  $\text{NH}_4\text{-N}$  处理作为对照(CK)), 按 65% WHC 加水后, 用橡皮筋将塑料袋扎上封口, 其上用针打 2~3 孔以满足好气培养条件, 置于 30 °C 培养箱中培养。每周称重一次, 补加失去水分。

土柱模拟淋洗培养试验: 研究外源  $\text{NH}_4\text{-N}$  加入对土壤盐基离子淋溶、土壤及淋出液酸化的影响。试验所用土柱为内径 4.7 cm, 高 60 cm 的白色 PVC 塑

料管。塑料管底部焊接有带多孔挡板的 V 型漏斗并接橡皮管以便收集淋洗液。将一定量的玻璃纤维、石英砂、多孔挡板依次放入压实, 总厚度为 3~4 cm, 以防止土壤淋失和保证淋出液澄清。将各土壤样 690 g(烘干基)与石英砂(2 mm)345 g 按照重量比 2: 1 混匀, 等分成 3 份, 依次装入土柱。每装入一份土样后放入一个直径 0.5 cm 的塑料垫环, 以尽量减少管壁效应的影响。土样填装完毕后, 再于表面放置一层石英砂并铺上滤纸以防止加水淋洗过程中破坏土柱表层土壤。用去离子水按照 65% WHC 调节水分后置于 30 °C 恒温培养箱中培养。各土样均填装 6 个柱子。每个土样均设置不加  $\text{NH}_4\text{-N}$  对照(CK)和加  $\text{NH}_4\text{-N}$  处理(以尿素形式加入, N 含量 300 mg/kg, 处理代号

U)两个处理, 3次重复。

### 1.3 样品采集及测定

土壤基本理化性状: 土壤有机碳用碳氮元素分析仪(德国 Elementar)测定; 土壤阳离子交换量(CEC)和土壤交换性盐基离子通过乙酸铵交换法测定<sup>[17]</sup>; 土壤机械组成用LS230型激光粒度仪(美国 Beckman)测定。

相对封闭好气培养试验: 分别在培养后的 0、7、14、21、28、42、56 d 取样分析  $\text{NH}_4\text{-N}$  和  $\text{NO}_3\text{-N}$ ,  $\text{NH}_4\text{-N}$  含量用靛酚兰比色法测定,  $\text{NO}_3\text{-N}$  用紫外分光光度计(日本岛津)比色测定。

土柱模拟淋洗培养试验: 预培养一周后, 从土柱顶部加入去离子水 150 ml, 平衡 30 min 后通过真空泵底部抽气形成负压, 使淋出液流出, 收集 150 ml 后停止, 所收淋洗液作为培养 0d 样品。之后, 在各土样的其中 3 个柱子上分别加入 10 ml 含有 207 mg N 的尿素溶液, 作为加  $\text{NH}_4\text{-N}$  处理; 剩余 3 个加入 10 ml 去离子水代替, 作为不加  $\text{NH}_4\text{-N}$  对照处理。将所有土柱放入 30 °C 恒温培养箱中培养。培养 3d 后用同样方法淋洗并收集淋洗液。随后每周淋洗一次(除培养 80 d 样品和 95 d 样品分别间隔 10 d 和 15 d 外), 共淋洗 18 次。培养期间每隔 3d 通过称重法补充因表面蒸发损失的水分。每次收集淋洗液后置于 -20 °C 冰箱冷冻保存备测。每次收集淋洗液后直接用  $\Phi 255$  pH/temp/mV meter 测定淋洗液 pH。取部分淋洗液过 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜后测定  $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$  及全氮(TN)浓度。TN 通过碱性过硫酸钾氧化-紫外分光光度计法(日本岛津)测定; 可溶性有机氮(DON)通过 TN 浓度和无机氮浓度( $\text{NH}_4\text{-N} + \text{NO}_3\text{-N}$ )的差值求得。淋洗液中盐基离子( $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ )用 IRIS-advantage 型等离子发射光谱仪器(美国 Thermo Electron)进行

测定。淋洗 18 次后按照高度将土柱平均分为上、中、下 3 层, 分层取土。各层土壤 pH 在加入去离子水 25 ml 后摇床震荡 10 min, 静置后用  $\Phi 255$  pH/temp/mV meter 测定。各层土壤风干过筛后通过凯氏消煮-蒸馏定氮法测定 TN。

### 1.4 数据分析

采用 SPSS 18.0 统计软件对数据进行 Duncan 单因素方差分析, 比较各处理之间的差异显著性( $P < 0.05$ )。绘图采用 Sigmaplot 12.5 软件。文中各形态氮量均以纯 N 量计。

## 2 结果与分析

### 2.1 封闭好气培养条件下各土壤的硝化作用

4 种不同来源土壤在相对封闭好气培养条件下的硝化作用大小存在差异(图 1A)。56 d 培养期间, HR 和 YR 土壤几乎没有发生硝化作用, 始终没有  $\text{NO}_3\text{-N}$  净累积; 而 YU 土壤有明显的硝化作用, 56 d 内  $\text{NO}_3\text{-N}$  含量线性增加, 培养结束时的净硝化量可达 60 mg/kg(以纯 N 量计, 下同)以上; RU 土壤也有微弱的硝化。尿素的加入在不同程度促进了旱地土壤 YU 和 RU 的硝化, 但对林地土壤 HR 和 YR 的硝化并无促进作用。

加入尿素后 4 种土壤中  $\text{NH}_4\text{-N}$  含量变化曲线也明显不同(图 1B)。对于 HR 土壤, 培养过程  $\text{NH}_4\text{-N}$  含量逐渐增加, 直至结束时才达最大; 对于 YR 土壤,  $\text{NH}_4\text{-N}$  含量在培养 28 d 时达到峰值; 而对于 RU 和 YU 土壤,  $\text{NH}_4\text{-N}$  含量分别在培养的 14 d 和 7 d 出现峰值, 之后便随着硝化的进行而逐渐降低。培养过程中  $\text{NH}_4\text{-N}$  含量变化的差异反映了尿素在 4 种土壤上水解能力的强弱。

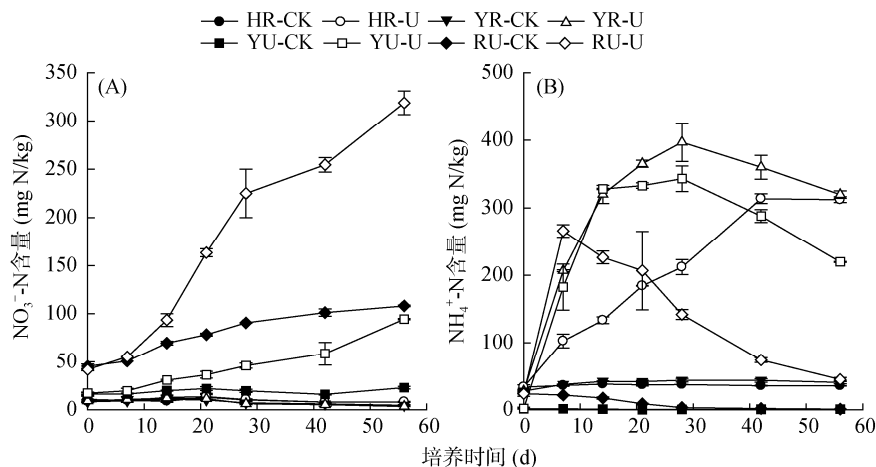


图 1 海南砖红壤(HR)、云南砖红壤(YR)、江西红壤(RU) 和江苏黄棕壤(YU)的硝化作用特征

Fig. 1 Nitrification in HR, YR, RU and YU soils

## 2.2 不同土壤土柱模拟淋洗条件下的氮素淋溶特点

各土壤淋出液在开始淋洗时均具有较高浓度的  $\text{NO}_3^-$ -N, 之后慢慢降低, 这可能是由于干土效应<sup>[18]</sup>影响, 其中以 RU 和 YU 土壤最为明显。YU 土壤培养 0 d 淋出液  $\text{NO}_3^-$ -N 含量高达 100 mg/L 以上, RU-U 处理土壤  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度也达 30 mg/L 以上(图 2A)。

各土壤淋出液  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度变化曲线在土柱培养条件下存在差异(图 2)。HR 土壤淋出液中  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度一直维持在较低水平, 直到培养末期才有微小增加。其他土壤  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度则有明显的波动。除 HR 土壤外, 外源  $\text{NH}_4^+$ -N 的加入促进了土壤硝化,  $\text{NO}_3^-$ -N 淋失量增加。各土壤淋出液的  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度均呈现先增加后降低的趋势, 但  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度出现峰值时间和大小各不相同。其中, YU 土壤淋出液中  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度达到峰值的时间最短(28 d), 峰值也最大(200 mg/L); RU 土壤则分别为 35 d 和 90 mg/L; YR 土壤为 95 d 和 140 mg/L(图 2A)。加  $\text{NH}_4^+$ -N 处理下,  $\text{NO}_3^-$ -N 淋失量从大到小依次为 YU-U (214 mg), YR-U(118 mg)、RU-U(85 mg)和 HR-U(25 mg; 图 2D)。

HR-U、YR-U 及 RU-U 处理  $\text{NH}_4^+$ -N 的淋失相比

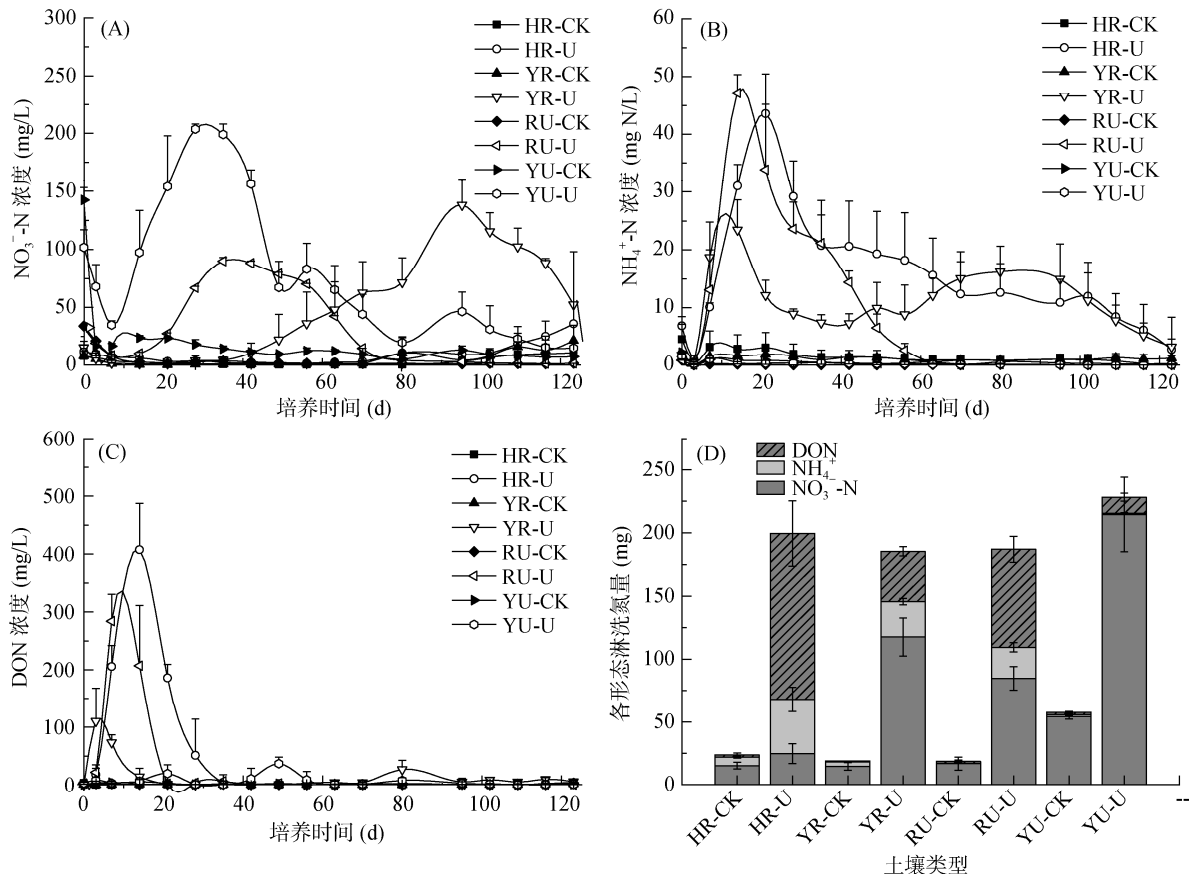


图 2 HR、YR、RU 和 YU 土壤淋出液中  $\text{NO}_3^-$ (A)、 $\text{NH}_4^+$ (B)、DON(C)浓度变化曲线及各形态氮素累积淋失量(D)

Fig. 2 Concentrations of nitrate (A), ammonium (B), dissolved organic nitrogen (DON, C) and total leaching losses of various N forms (D) in leachates of HR, YR, RU and YU soils

表 2 HR、YR、RU 和 YU 土壤净淋失氮量及占加氮量的百分比  
Table 2 Net leaching losses of various N forms from HR, YR, RU and YU soils

土壤类型	淋洗总氮量(mg)				占加入氮量的百分数(%)
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	DON	TN	
HR	9.6 ± 7.8	36.2 ± 9.7	130 ± 26	176 ± 16	85
YR	103 ± 15	24.7 ± 2.6	38.9 ± 3.7	167 ± 16	81
RU	67.9 ± 9.5	24.3 ± 3.6	76.1 ± 10.3	168 ± 3	81
YU	160 ± 30	0 ± 0	10.9 ± 3.2	171 ± 27	83

注：表内数据为 3 个重复的平均值±标准差；加入氮量为每柱 207 mg。

2.3 不同土壤土柱模拟淋洗条件下的盐基离子淋溶

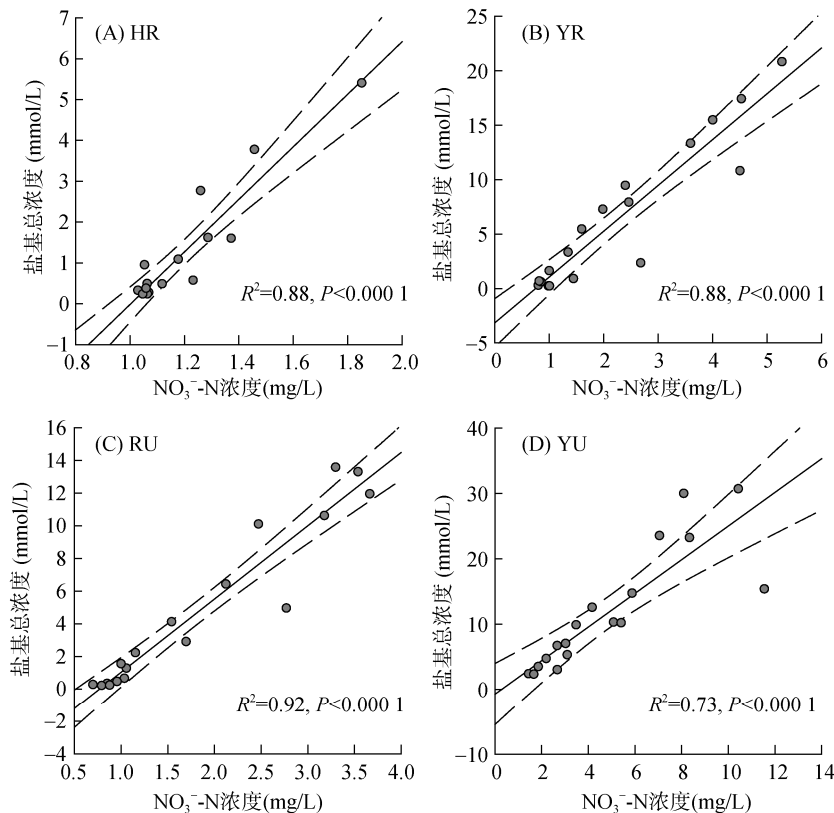
淋洗条件下,土壤中盐基离子常常伴随着 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 一起淋出,从而起到平衡电荷和缓冲酸度的作用。淋出液盐基离子总浓度曲线与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 变化曲线相吻合,两者之间存在显著的线性正相关关系(P<0.01;图 4)。盐基离子总淋溶量大小与土壤盐基饱和度大小(表 1)一致,各土壤表现为 YU>YR>RU>HR。

各盐基离子淋溶量在不同土壤之间存在一定差异(图 5),土壤中交换性盐基离子含量大小在一定程度上可解释淋失量的大小。Ca<sup>2+</sup>是淋溶量最大的盐基离子,除 HR 土壤外,其他土壤中 Ca<sup>2+</sup>淋溶量大小也与土壤交换性 Ca<sup>2+</sup>含量大小相吻合(表 1)。YU 土壤 K<sup>+</sup>淋失量较低。RU 土壤 Mg<sup>2+</sup>淋失量很低,且 RU-U

和 RU-CK 处理并无差异。与上述离子不同,尽管整个培养过程中各土壤均有一定数量的 Na<sup>+</sup>淋溶,但加 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 处理下其淋溶量和对对照相比无明显差异。

2.4 淋洗柱模拟淋洗条件下土壤及淋出液 pH 变化

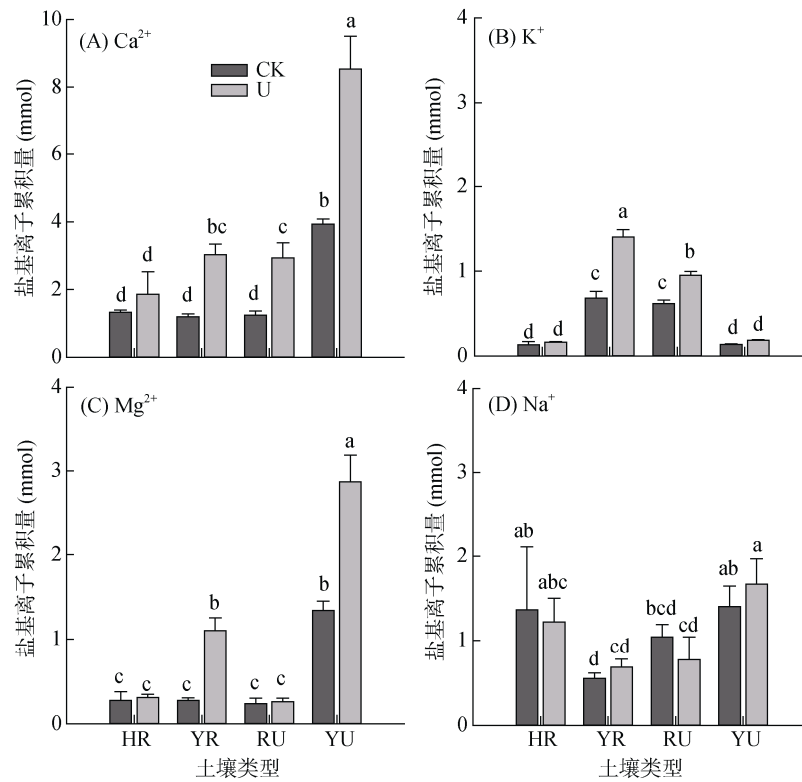
在土柱模拟培养结束后,对土柱上、中、下 3 层 pH 测定结果(图 5A)表明,土柱各层 pH 变化因土壤而异。HR-U 处理各层土壤 pH 要高于 HR-CK,以上和中层最为明显。相反,YR-U 处理的各层土壤 pH 要低于 YR-CK。由于大部分水解的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 被淋溶到底层而硝化,使得加 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 处理的土壤 pH 降幅随土壤深度增加而增大。培养结束时,RU 土壤各层 pH 均在 4.5 左右,低于其他土壤。对于 YU 土壤,YU-U 处理土壤 pH 均低于 YU-CK,以上层最为显著。



(图中实线与虚线部分分别表示拟合曲线与 95%置信区间)

图 3 HR、YR、RU 和 YU 土壤淋出液盐基总浓度与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 浓度的相关分析

Fig. 3 Correlation between concentrations of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N and total base cation in leachates of HR, YR, RU and YU soils



(图中不同小写字母表示处理间差异在  $P < 0.05$  水平显著)

图 4 HR、YR、RU 和 YU 土壤淋出液中各盐基离子淋溶量

Fig. 4 Leaching losses of base cations from HR, YR, RU and YU soils

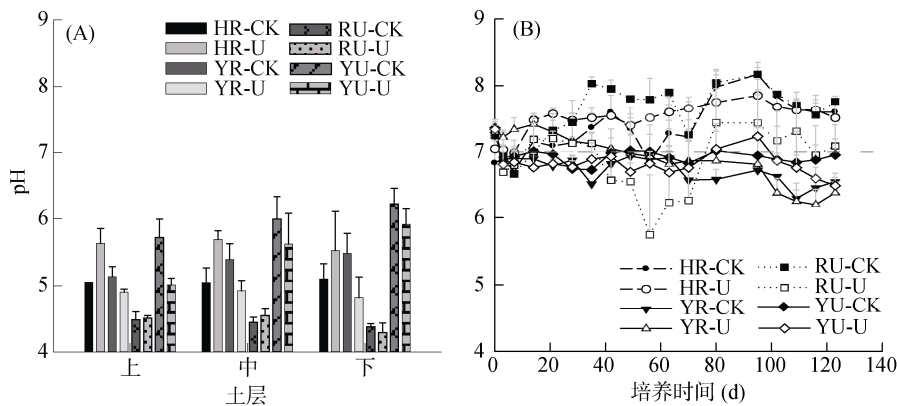


图 5 HR、YR、RU 和 YU 土壤培养结束后各层土壤 pH (A) 和淋出液 pH 变化 (B)

Fig. 5 Changes of pH in three different layers in columns (A) and in leachates (B) of HR, YR, RU and YU soils

土壤淋出液中, HR-CK 和 HR-U 处理土壤 pH 均在 7.0 以上, 并无明显差异, 且随培养时间逐渐升高 (图 5B)。在培养前期, YR-U 处理的 pH 略低于 YR-CK, 之后两者数值相当; 在整个培养过程中, 淋出液 pH 均呈逐渐降低趋势, 从开始时的 7.3 降低到试验结束时的 6.5 左右。RU-CK 处理淋出液 pH 从 7.3 逐渐升高到 8.0; RU-U 处理淋出液 pH 与 RU-CK 相比在前 21 d 无明显差异, 但 21 d 之后突然下降, 显著低于 RU-CK, 尽管在 56 d 后淋出液 pH 又有所增加, 但仍低于 RU-CK 并保持到培养结束。YU-U

处理淋出液 pH 与 YU-CK 相似, 在整个培养过程中有缓慢下降的趋势, 培养结束时为 6.5 左右。

### 3 讨论

土壤的硝化作用强弱是控制  $\text{NO}_3^-$ -N 淋溶的主要因素<sup>[16]</sup>。YU、RU 和 HR 土壤的  $\text{NO}_3^-$ -N 淋溶在淋洗培养试验中均与封闭好气培养试验中土壤硝化作用大小有关。YU 土壤硝化作用强烈, YU-U 处理封闭好气培养 56 d 后的硝化率(硝态氮占矿质氮含量的百分数)可达 88%(图 1A), 而淋洗培养过程中其  $\text{NO}_3^-$ -N

淋溶量可占到加入氮量的 94%(表 2); RU 土壤也有一定的硝化作用, 加  $\text{NH}_4\text{-N}$  封闭好气培养 56 d 后的硝化率为 30%(图 1A), 淋洗培养试验中其  $\text{NO}_3\text{-N}$  淋溶量也占到加入氮量的 40%(表 2); HR 土壤几乎没有发生硝化(图 1A), 因此整个淋洗培养期间其  $\text{NO}_3\text{-N}$  淋溶很少(表 2)。与上述不同, YR 土壤在相对封闭的好气培养试验中并未有明显硝化作用, 尿素加入也未促进其硝化, 但在淋溶培养试验中, YR 土壤发生很强的硝化作用并出现相当数量的  $\text{NO}_3\text{-N}$  淋失(117 mg)。这可能是 56 d 的好气培养不足以恢复其硝化微生物的活性, 而淋洗培养时间较长, 加之底部抽气带入  $\text{O}_2$ , 硝化活性在培养的中后期逐渐增强的缘故。

提高的  $\text{NH}_4\text{-N}$  水平对热带亚热带酸性土壤硝化能力的影响因土壤类型与土地利用方式不同而存在很大差异。对于微酸性黄棕壤(YU),  $\text{NH}_4\text{-N}$  的添加极大地促进了硝化作用(图 1A), 这与 Dancer 等<sup>[19]</sup>发现在微酸性(pH 5.3 ~ 6.6)环境下土壤更倾向于硝化的结果一致。与此相反, 砖红壤 (HR)几乎不发生硝化(图 1A), 可能的原因是土壤中较低的全碳含量与较高的黏粒含量(表 1)导致土壤微生物代谢活性降低<sup>[20]</sup>。尽管土壤酸度被认为是热带和亚热带酸性土壤硝化作用的主要影响因素之一<sup>[13,21]</sup>, 但在好气培养研究中, 加入  $\text{NH}_4\text{-N}$  促进了较低 pH(4.18)旱地土壤(RU)的硝化作用(图 1A), 而并未促进酸性(pH 4.97)林地土壤(YR)的硝化。这可能是由于 RU 土壤长期的耕种改善了微生物群落结构, 在一定程度促进了微生物活性, 从而提升了硝化能力。

盐基离子在本研究中表现出与  $\text{NO}_3\text{-N}$  相同的淋溶趋势, 淋出液中盐基离子浓度与  $\text{NO}_3\text{-N}$  浓度显著正相关(图 4)。不同土壤类型及盐基离子本性差异会影响盐基离子向下迁移淋溶的表现<sup>[22-23]</sup>。根据盐基离子和土壤胶体之间的静电作用大小, 土壤胶体对盐基离子的吸附强度一般为  $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ <sup>[24]</sup>, 但从离子迁移量来看, 所有土壤盐基离子淋溶量均以  $\text{Ca}^{2+}$  最大, 加  $\text{NH}_4\text{-N}$  处理下  $\text{Ca}^{2+}$  淋溶显著增加(图 5), 表明  $\text{Ca}^{2+}$  在缓冲土壤硝化致酸和平衡  $\text{NO}_3\text{-N}$  淋失所携带负电荷方面的重要作用。与此不同, 在所有土壤上加  $\text{NH}_4\text{-N}$  对  $\text{Na}^+$  淋溶量影响很小。这是因为所研究的 4 种土壤均为酸性淋溶土壤, 根据元素迁移的地球化学原理,  $\text{Na}^+$  是最易迁移的元素<sup>[25]</sup>。 $\text{Na}^+$  的强烈淋溶致使土壤本身含量很低(表 1), 所以  $\text{Na}^+$  在上述酸性土壤缓冲  $\text{H}^+$  和平衡  $\text{NO}_3\text{-N}$  淋失所带负电荷中并未起重要作用。Hartikainen<sup>[26]</sup>指出, 土壤中外源  $\text{H}^+$  增

加使二价盐基离子淋溶量大大增加, 而对一价阳离子淋溶的影响要小得多。

土壤酸化的基本原因是土壤中产生  $\text{H}^+$ , 通常土壤中的  $\text{H}^+$  来源于酸沉降、微生物分解有机质和  $\text{NH}_4\text{-N}$  在土壤中的硝化作用等途径<sup>[27-28]</sup>。本研究中外源  $\text{NH}_4\text{-N}$  在土壤的硝化作用是产生  $\text{H}^+$  和加速土壤酸化的最主要途径。一般情况下, 土壤可通过土壤胶体盐基离子的释放(盐基离子与  $\text{H}^+$  交换)来实现缓冲硝化作用产生  $\text{H}^+$  的目的。但大量盐基离子的释放和淋失必然使土壤缓冲性能降低, 造成土壤酸化<sup>[29]</sup>。YU 土壤 CEC 很高, 且富含盐基离子(表 1), 但由于外源  $\text{NH}_4\text{-N}$  的强烈硝化, 大量盐基离子(以  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  为主)随  $\text{NO}_3\text{-N}$  一起淋失, 致使培养结束时土壤 pH 比对照处理降低, 上层土壤 pH 降低更为明显(图 5)。由于硝化作用的进行, YR 土壤的 pH 在培养结束时也比对照有所降低(图 5), 以下层最为明显, 这可能是 YR 土壤硝化作用启动较慢(图 2), 加入的氮绝大多数被淋洗至下层发生硝化作用的缘故。与此相反, 加入的  $\text{NH}_4\text{-N}$  在 HR 土壤几乎不发生硝化, 也不产生  $\text{H}^+$ , 至培养结束时, 其土壤 pH 与对照相比反而有所增加(图 5), 其原因可能是加入尿素水解提高了土壤 pH 的缘故。对于 RU 土壤, 尽管加入的尿素水解为  $\text{NH}_4\text{-N}$  后部分被硝化, 但至培养结束时土壤 pH 与对照相比并无明显差异(图 5), 这可能是由于尿素水解引起土壤 pH 上升抵消了硝化对土壤酸化的影响。

土壤淋出液是否呈酸性主要取决于土壤中是否发生  $\text{H}^+$  的淋溶, 而  $\text{H}^+$  的淋溶与土壤 CEC 和盐基饱和度有很大关系<sup>[30-31]</sup>。如果土壤盐基饱和度高, 缓冲酸的能力强,  $\text{H}^+$  被充分交换, 那么  $\text{H}^+$  的淋溶就很少发生, 土壤淋出液也不会酸化; 反之, 则淋出液酸化。总体来看, YU 土壤 CEC 很高, 盐基离子总量大, 外源  $\text{NH}_4\text{-N}$  加入后, 尽管土壤硝化作用显著提高,  $\text{NO}_3\text{-N}$  淋溶增加, 但盐基离子可充分交换因硝化产生的大量  $\text{H}^+$ , 并且伴随  $\text{NO}_3\text{-N}$  淋溶而淋溶, 整个过程  $\text{H}^+$  都保持在土壤内部, 淋溶很少, 因此至培养结束时土壤酸化而淋出液并不酸化。这一结果与 Watanable 等<sup>[32]</sup>的结果类似, 他们发现阳离子交换反应在热带土壤中占主导地位。对于 RU 土壤, 其 CEC 和盐基离子含量很低, 盐基离子淋溶不足以平衡外源  $\text{NH}_4\text{-N}$  硝化产生的  $\text{NO}_3\text{-N}$  淋溶所携带的负电荷, 最终导致吸附能力较强的  $\text{NH}_4\text{-N}$  甚至是  $\text{H}^+$  淋溶, 因此淋出液 pH 较对照低。YR 土壤 CEC 和盐基饱和度介于上述两者之间, 盐基离子和  $\text{NH}_4\text{-N}$  的淋溶可平衡

外源  $\text{NH}_4\text{-N}$  硝化产生的  $\text{NO}_3\text{-N}$  淋溶所携带的负电荷, 整个过程  $\text{H}^+$  的淋溶很少, 淋出液并不酸化。与上述情况不同, HR 土壤外源  $\text{NH}_4\text{-N}$  硝化很弱,  $\text{H}^+$  产生量很少, 整个过程对淋出液致酸影响微弱。

#### 4 结论

综合来看, 外源  $\text{NH}_4\text{-N}$  加入对热带亚热带酸性土壤  $\text{NO}_3\text{-N}$  及盐基离子淋溶、土壤及淋出液酸化的影响因土壤硝化作用强度而异。对于硝化作用较强、养分丰富的耕地土壤(如 YU), 长期施用氨基氮肥和日益增加的  $\text{NH}_4\text{-N}$  沉降对土壤  $\text{NO}_3\text{-N}$ 、盐基离子淋溶及土壤酸化的影响不容忽视。对于硝化作用很弱、养分贫瘠的酸性土壤(如 HR), 尽管提高的  $\text{NH}_4\text{-N}$  水平不会进一步导致土壤及淋出液酸化, 但过量输入的  $\text{NH}_4\text{-N}$  在土壤会导致  $\text{NH}_4\text{-N}$  直接淋溶, 进而污染水体, 因此也应予以关注。在阳离子交换量小、盐基饱和度低的土壤(如 RU), 外源  $\text{NH}_4\text{-N}$  的硝化和淋失不仅导致盐基离子淋失, 而且引发  $\text{NH}_4\text{-N}$ 、甚至是  $\text{H}^+$  淋失。4 种热带亚热带地区酸性土壤在强热淋溶条件下, 加入氮的淋失率均达到 80% 以上, 在一定程度上反映, 与大多数氮限制的温带森林生态系统相比, 在热带亚热带湿热多雨地区土壤上外源氮输入的增加可能会在更短的时间内导致氮素向系统外的流失, 引发环境问题。

#### 参考文献:

- [1] Bartnicki J, Alcamo J. Calculating nitrogen deposition in Europe[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1989, 47(1/2): 101-123.
- [2] Vitousek P M, Aber J D, Howarth R W, et al. Human alteration of the global nitrogen cycle: Sources and consequences[J]. *Ecological applications*, 1997, 7(3): 737-750.
- [3] Wright R F, Rasmussen L. Introduction to the NITREX and EXMAN projects[J]. *Forest Ecology and Management*, 1998, 101(1/2/3): 1-7.
- [4] Galloway J N, Aber J D, Erisman J W, et al. The nitrogen cascade[J]. *BioScience*, 2003, 53(4): 341-356.
- [5] Berendse F, Van Breemen N, Rydin H, et al. Raised atmospheric  $\text{CO}_2$  levels and increased N deposition cause shifts in plant species composition and production in sphagnum bogs[J]. *Global Change Biology*, 2001, 7(5): 591-598.
- [6] Matson P A, McDowell W H, Townsend A R, et al. The globalization of N deposition: Ecosystem consequences in tropical environments[J]. *Biogeochemistry*, 1999, 46(1/2/3): 67-83.
- [7] Choudhary S, Blaud A, Osborn A M, et al. Nitrogen accumulation and partitioning in a high arctic tundra ecosystem from extreme atmospheric N deposition events[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 554: 303-310.
- [8] 方华军, 程淑兰, 于贵瑞, 等. 森林土壤氧化亚氮排放对大气氮沉降增加的响应研究进展[J]. *土壤学报*, 2015, 52(2): 262-271.
- [9] Bergkvist B, Folkesson L. Soil acidification and element fluxes of a *Fagus-sylvatica* forest as influenced by simulated nitrogen deposition[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 1992, 65(1-2): 111-133.
- [10] Skeffington R A. Accelerated nitrogen inputs - A new problem or a new perspective[J]. *Plant and Soil*, 1990, 128(1): 1-11.
- [11] 王敬, 张金波, 蔡祖聪. 太湖地区稻麦轮作农田改葡萄园对土壤氮转化过程的影响[J]. *土壤学报*, 2016, 53(1): 166-176.
- [12] 曹彦圣, 付子轼, 孙会峰, 等. 施氮水平对水稻氮肥利用率和径流负荷的影响[J]. *土壤*, 2016, 48(5): 868-872.
- [13] 蔡祖聪, 赵维. 土地利用方式对湿润亚热带土壤硝化作用的影响[J]. *土壤学报*, 2009, 46(5): 795-801.
- [14] Christ M J, Peterjohn W T, Cumming J R, et al. Nitrification potentials and landscape, soil and vegetation characteristics in two central Appalachian watersheds differing in  $\text{NO}_3$  export[J]. *Forest Ecology and Management*, 2002, 159(3): 145-158.
- [15] Chen X Y, Mulder J. Indicators for nitrogen status and leaching in subtropical forest ecosystems, South China[J]. *Biogeochemistry*, 2007, 82(2): 165-180.
- [16] Qian C, Cai Z. Leaching of nitrogen from subtropical soils as affected by nitrification potential and base cations[J]. *Plant and Soil*, 2007, 300(1/2): 197-205.
- [17] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
- [18] Lado-Monserrat L, Lull C, Bautista I, et al. Soil moisture increment as a controlling variable of the "birch effect". Interactions with the pre-wetting soil moisture and litter addition[J]. *Plant and Soil*, 2014, 379(1-2): 21-34.
- [19] Dancer W S, Peterson L A, Chesters G. Ammonification and nitrification of N as influenced by soil pH and previous n treatments[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1973, 37(1): 67-69.
- [20] Li L M. Nitrification[M]//Zhu Z L, Wen Q, Freney J R. Nitrogen in soils of China. Netherland: Springer, 1997.
- [21] Faellen J S, Li S W, Xin X P, et al. Autotrophic and heterotrophic nitrification in a highly acidic subtropical pine forest soil[J]. *Pedosphere*, 2016, 26(6): 904-910.
- [22] 姜林, 耿增超, 李珊珊, 等. 祁连山西水林区土壤阳离子交换量及盐基离子的剖面分布[J]. *生态学报*, 2012, 32(11): 3368-3377.
- [23] 庄翔宇, 杨金玲, 张甘霖, 等. 亚热带花岗岩地区土壤矿物风化过程中盐基离子的释放特征[J]. *土壤*, 2016, 48(2): 374-380.



- [24] Robison A L, Scanlon T M, Cosby B J, et al. Roles of sulfate adsorption and base cation supply in controlling the chemical response of streams of Western Virginia to reduced acid deposition[J]. *Biogeochemistry*, 2013, 116(1-3): 119–130.
- [25] Guicharnaud R, Paton G I. An evaluation of acid deposition on cation leaching and weathering rates of an andosol and a cambisol[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2006, 88(1-3): 279–283.
- [26] Hartikainen H. Soil response to acid percolation: Acid-base buffering and cation leaching[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1996, 25(4): 638–645.
- [27] Tian D S, Niu S L. A global analysis of soil acidification caused by nitrogen addition[J]. *Environmental Research Letters*, 2015, 10(2)
- [28] Zhao W, Cai Z C, Xu Z H. Does ammonium-based n addition influence nitrification and acidification in humid subtropical soils of China?[J]. *Plant and Soil*, 2007, 297(1-2): 213–221.
- [29] Zhang Y T, He X H, Liang H, et al. Long-term tobacco plantation induces soil acidification and soil base cation loss[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(6): 5442–5450.
- [30] Xu R K, Coventry D R, Farhoodi A, et al. Soil acidification as influenced by crop rotations, stubble management, and application of nitrogenous fertiliser, Tarlee, South Australia[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 2002, 40(3): 483–496.
- [31] Noble A D, Gillman G P, Ruaysoongnern S. A cation exchange index for assessing degradation of acid soil by further acidification under permanent agriculture in the tropics[J]. *European Journal of Soil Science*, 2000, 51(2): 233–243.
- [32] Watanabe T, Ogawa N, Funakawa S, et al. Relationship between chemical and mineralogical properties and the rapid response to acid load of soils in humid Asia: Japan, Thailand and Indonesia[J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 2008, 54(6): 856–869.