

开放式空气 CO₂ 增高条件下稻田磷化氢气体的释放研究

张蕤^{1,2}, 杨小弟¹, 耿金菊^{2*}, 洪宇宁², 顾雪元², 王晓蓉², 王睿³, 朱建国⁴

(1. 南京师范大学化学与环境科学学院, 南京 210097; 2. 南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210093; 3. 中国科学院大气物理研究所, 北京 100029; 4. 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

摘要: 磷化氢(PH₃)已被证实是大气中普遍存在的痕量气体。采用FACE(free air carbon dioxide enrichment)平台, 研究了不同氮肥水平(常氮 250 kg/hm² 和低氮 125 kg/hm²)下, CO₂ 浓度升高对水稻田磷化氢释放通量的影响。结果表明, 水稻生长旺盛期(分蘖, 拔节)磷化氢通量和浓度高于生长缓慢期, FACE 圈常氮区分蘖期磷化氢释放通量最大, 为(155.2 ± 22.71) ng/(m²·h)。整个水稻生长期磷化氢平均释放通量最大值在FACE 圈常氮区观察到, 为(41.72 ± 7.06) ng/(m²·h), 最小值(-1.485 ± 6.229) ng/(m²·h) 出现在对照圈低氮区。FACE 处理显著促进磷化氢的排放, 不同氮素水平对磷化氢释放影响差异不显著。磷化氢的净通量和浓度与温度均呈显著正相关。对水稻成熟期全天释放通量及浓度测试表明, 光照是影响白天磷化氢浓度的主要因素。

关键词: FACE; 磷化氢; 释放通量; 浓度; 水稻田

中图分类号: X171 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)09-2694-07

Effects of Free-air CO₂ Enrichment on Phosphine Emission from Rice Field

ZHANG Rui^{1,2}, YANG Xiaodi¹, GENG Jin-ju², HONG Yun-ning², GU Xue-yuan², WANG Xiaorong², WANG Rui³, ZHU Jianguo⁴

(1. School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China; 2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 3. Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 4. Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: Phosphine, a trace gas, has been proved to commonly exist in environment. Under free air carbon dioxide enrichment (FACE) condition, the phosphine fluxes were investigated on the function of different nitrogen fertilizer application, NN (normal N, 250 kg/hm²) and LN (low N, 125 kg/hm²). Results showed that phosphine fluxes and concentrations in flourishing stages, both tillering stage and elongation stage, were higher than in slowly growing stages. The highest phosphine flux of (155.2 ± 22.71) ng/(m²·h) was observed in tillering stage in NN zone of the FACE area. The highest average phosphine flux of (41.72 ± 7.06) ng/(m²·h) was observed in NN zone of FACE area, while the lowest average phosphine flux of (-1.485 ± 6.229) ng/(m²·h) could be detected in LN zone of the ambient area. CO₂ enrichment can obviously improve the phosphine emission. The nitrogen fertilizing level doesn't play an important role in phosphine emission. Both net fluxes and concentrations of phosphine had obviously positive correlation with temperature. A one-day phosphine flux and concentration experiment was carried out in ripening stage. The result showed that light was the prominent factor influencing phosphine concentration in daytime.

Key words: free air carbon dioxide enrichment (FACE); phosphine; emission fluxes; concentration; paddy field

传统的生物地球化学循环理论认为磷是一个沉积循环。直到 1988 年, D vai 等^[1] 首次发现污水处理厂高达 50% 的磷损失以气态磷化氢的形式进入大气环境中。此后, 随着研究者在不同环境中纷纷检测出磷化氢^[2], 磷化氢被确认为一种广泛存在于大气中的痕量气体。大面积的具有厌氧生物环境的湿地是大气中磷化氢主要释放源。目前, 对湿地磷化氢释放的研究已涉及湖泊、稻田、盐碱湿地等场所^[3-9]。大面积的稻田人工湿地是环境中磷化氢的重要来源, Han 等^[3] 检测到北方稻田磷化氢平均释放通量为 1.78 ng/(m²·h), 磷化氢排放通量最大值

出现在第 1 次排水期, 磷化氢的排放受稻田土壤水分、土壤温度及水稻生长时期影响, 南方大面积水稻田磷化氢的排放规律如何尚未见相关报道。

由于人类活动的影响, 自工业革命以来, 大气

收稿日期: 2008-10-29; 修订日期: 2009-03-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(2067009, 20875047); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2008CB418003); 江苏省自然科学基金项目(BK2008276); 水处理与水环境修复教育部工程研究中心开放基金项目(WTWER0715); 国际科学基金项目(IFSA/4425-1)

作者简介: 张蕤(1980~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境化学, E-mail: znr1208@163.com

* 通讯联系人, E-mail: jjgerg@nju.edu.cn

CO₂ 浓度正逐步上升, 已由先前的 260 ~ 280 μmol/mol 上升到目前的 370 μmol/mol 左右^[10], 政府间气候变化专门委员会 (IPCC) 估计到 21 世纪末大气 CO₂ 浓度将达到 700 μmol/mol. CO₂ 浓度升高将对大气气候和生态环境带来深刻的影响. 磷化氢是活泼气体, 能消耗羟基自由基, 对温室效应有间接耦合作用, 是潜在的温室气体^[11]. 目前, CO₂ 浓度升高条件下 CH₄ 和 N₂O 等温室气体的源汇过程和人为控制措施已成为研究热点^[12,13], 而有关磷化氢的研究尚未开展起来. 此外, 磷化氢是有毒的气体, 会抑制土壤微生物生长, 损伤植物根系, 干扰植物根区微环境. 鉴于 CO₂ 浓度升高对全球生态环境的影响及磷化氢气体的潜在生态环境效应, 本研究对开放式空气 CO₂ 浓度升高 (FACE) 条件下, 南方水稻田磷化氢的释放规律进行了分析, 研究结果对全面了解 FACE 条件下水稻田磷化氢的释放规律及其环境行为将有一定的贡献.

1 材料与方 法

1.1 实验平台

FACE (free air carbon dioxide enrichment) 实验基地位于江苏省江都市小纪镇马凌良种场 (32°35′5″N, 119°42′0″E). 年均降雨量 918 mm, 年平均温度约 14 ~ 16℃, 年日照时数 > 2 000 h, 无霜期日数 220 d. 土壤类型为砂姜土, 耕作方式为水稻、冬小麦轮作, 属于长江以北地区典型的稻麦轮作生态系统^[14]. 试验地土壤基本理化性质: 有机质含量 18.39 g/kg, 全 N 含量 1.45 g/kg, 全 P 含量 0.63 g/kg, 全 K 含量 14.02 g/kg, pH 7.9, 黏粒 < 0.002 mm 含量 13.6%, 容重 1.16 g/cm³.

平台共有 3 个 Ambient 圈 (自然大气, CO₂ 浓度约 370 μmol/mol) 和 3 个 FACE 圈 (比自然大气中 CO₂ 浓度增加 200 μmol/mol). 各圈之间的间隔 > 90 m, 以减少 CO₂ 释放对其它圈的影响. FACE 圈设计为正八角形, 直径 12.5 m, 通过 FACE 圈周围的管道向 FACE 圈中心喷射纯 CO₂ 气体, 电脑控制 FACE 圈内 CO₂ 的浓度, 使其全生育期 FACE 圈内的平均 CO₂ 浓度保持在 570 μmol/mol, 控制误差为 10%, Ambient 圈没有安装 FACE 管道, 其余环境条件与自然状态完全一致^[15]. 实验平台的合理性已在文献 [15] 里得到论证.

水稻品种为武香粳 14 号, 实验采用裂区设计, CO₂ 浓度处理为主因子, 即一个 Ambient 圈和一个

FACE 圈 (Ambient+ 200 μmol/mol). 土壤氮素水平为副因子, 设置常量氮肥 (250 kg/hm², NN) 和低量氮肥 (125 kg/hm², LN) 2 个氮水平, 无麦秆还田.

水稻田于 2007 年的 6 月 12 日灌水, 6 月 14 日施基肥, 磷肥 (70 kg/hm²)、钾肥 (70 kg/hm²), 占总量的 100%, 氮肥占总量的 40%; 6 月 18 日施氮肥总量的 20%, 7 月 30 日施氮肥总量的 40%. 6 月 15 日移栽水稻, 10 月 20 日收割. 水分管理为 6 月 15 日 ~ 7 月 10 日保持浅水层 (约 5 cm), 7 月 11 日 ~ 8 月 4 日进行多次轻搁田, 8 月 5 日至收割前 7 d 进行间隙灌溉. 适时进行病虫害防治, 水稻生长发育正常.

1.2 样品采集及计算方法

PH₃ 的释放通量实验采用静态箱法. 不锈钢采样箱底座 (横截面积 50 cm × 50 cm) 长期埋于田间, 座壁插入土中约 20 cm, 每侧壁上距离地表 10 cm 以下开有 9 个直径 2 cm 的圆孔, 以利于水分、土壤动物、微生物、养分等侧向交流. 箱座顶端有深、宽均为 3 cm 的密封水槽, 用于采样时与箱体密封. 不锈钢采样箱 (50 cm × 50 cm × 100 cm) 外被覆绝热材料, 温度最高时也能保证观测过程中箱内气温变化低于 3℃^[13]. 用静态箱采样前, 先开启风扇, 将箱内空气混匀. 采样箱放在底座上后立刻用 100 mL 医用注射器采集第一针样品, 每隔 8 min 采集一次样品, 采样时记录箱内气温, 共采集 5 针. PH₃ 释放通量计算方法如下:

$$F = \frac{\Delta Q}{S \cdot \Delta t} = \frac{\rho \cdot V \cdot \Delta c}{S \cdot \Delta t}$$

$$= H \times \frac{273}{273 + T} \times P/P_0 \times \rho \times \Delta c / \Delta t$$

式中, F 为气体的排放通量 ng/(m²·h), Q 为箱内目标气体质量, S 为有效底面积, H 为采样箱内气室高度, T 为采样期间箱内平均气温, P 为采样时的大气压力, P_0 为标准状况的大气压力, ρ 为目标气体的密度, c 为目标气体的浓度, t 为采样时间, $\Delta c / \Delta t$ 为采样期间采样箱内目标气体的浓度变化速率.

采样时间按水稻的生长周期进行, 分别是移栽前、移栽、分蘖、拔节、抽穗、扬花、乳熟及成熟期, 采样时间段为 07:00 ~ 09:00. 采样点选取不相邻的 2 个 FACE 圈和 2 个 Ambient 圈, 采集的气体样品充入事先洗好的 Tedlar 气袋, 快速送回实验室, 用 GG-NPD 分析. 经实验测试, Tedlar 气袋对 PH₃ 没有吸附, 短时间内, 避光保存 PH₃ 浓度几乎没有变化.

1.3 气态磷化氢的测试方法

采用柱前二次冷阱富集和气相色谱-氮磷检测

器(GG-NPD)联用技术分析磷化氢气体.

2次低温冷阱富集 GG-NPD 的装置示意图参见文献[16]. 其富集原理是, 气样进入色谱柱之前, 首先通过干燥剂(吸附在多孔载体上的固体氢氧化钠)去除杂质气体, 余气进入1号冷阱进行第1次富集, 将磷化氢与碳氢化合物、氧气、氮气等沸点更低的气体分离; 富集在1号冷阱柱中的磷化氢气体通过一个六通阀的转换, 经载气氮气吹扫进入2号冷阱柱进一步在线冷却富集, 提高磷化氢的富集量, 增加响应信号值. 冷阱温度由液氮控制并通过温度监测仪显示, 最终富集的气样经载气氮气吹扫进入气相色谱仪检测.

测试仪器为 Agilent 4890D 气相色谱仪, 氮磷检测器(NPD), Cross-linked 5% Ph Me Silicone 色谱柱(25 m × 0.2 mm × 0.33 μm 膜厚, Hewlett Packar), 冷阱是 Al₂O₃/Na₂SO₄ 毛细管柱(80 cm × 0.53 mm, trap1; 20 cm × 0.32 mm, trap2, Hewlett Packar), 吸附在多孔载体上的固体 NaOH 干燥剂(Merck KGaA, 64271

Damstadt, Germany) 对气体样品作预处理, 液氮(南京大学制冷实验室).

1.4 数据处理

采用 Microsoft Excel 和 SPSS 13.0 统计分析软件进行数据分析及差异显著性检验, p < 0.05 表明差异显著.

2 结果与讨论

2.1 PH₃ 释放通量及浓度的季节性变化

分别测试 FACE 圈和 Ambient(对照)圈中低氮区和常氮区水稻不同生长期的大气样品, PH₃ 释放通量和浓度季节变化分别如图1和图2所示. 从中可以看出: 在水稻生长旺盛期(分蘖、拔节), PH₃ 净通量(以数值计, 下同)和稻田上方 PH₃ 的浓度均较高, 而在水稻成熟季, PH₃ 的浓度和通量则较低. 另外, 扬花期稻田上方 PH₃ 浓度也较高但释放通量较低. 除 FACE 圈低氮区外, 不同试验区 PH₃ 的最大释放通量均出现在分蘖期.

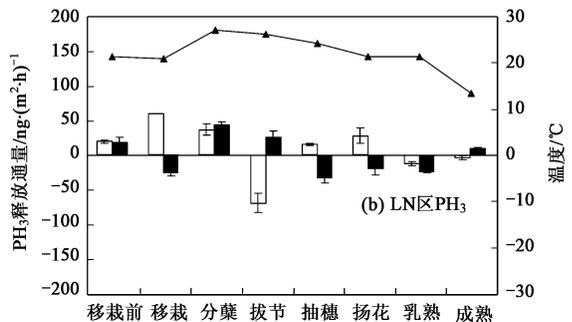
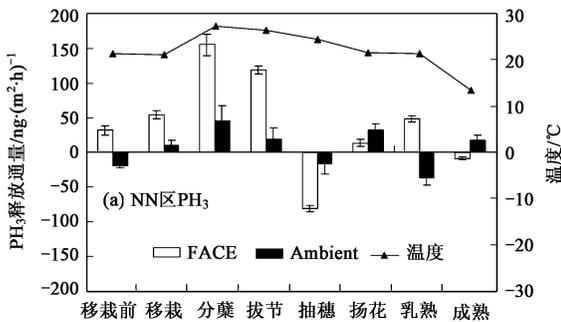


图1 不同生长期 CO₂ 浓度升高对 PH₃ 释放通量的影响

Fig. 1 Effects of elevated atmospheric CO₂ on PH₃ emission fluxes

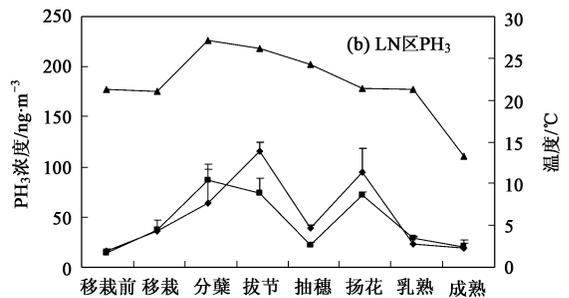
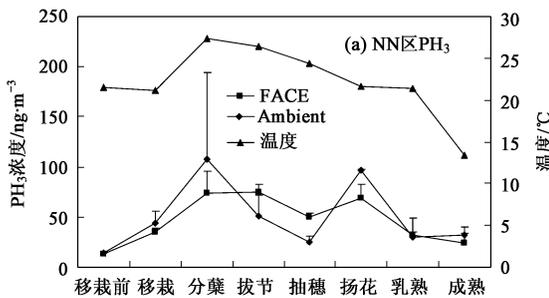


图2 不同生长期 CO₂ 浓度升高稻田上方 PH₃ 浓度的变化

Fig. 2 Seasonal variation of PH₃ ambient levels at elevated atmospheric CO₂ above paddy field

温度升高有利于 PH₃ 从吸附基体上脱附向大气扩散^[3], 统计分析显示, PH₃ 净通量及浓度对温度均呈显著正相关(Pearson correlation 的显著性检验结

果: 释放通量, r = 0.51, p = 0.003, N = 32; 浓度, r = 0.57, p = 0.001, N = 32).

从 Ambient 圈常氮区测试数据来看, 水稻田 PH₃

的通量数据平均值为 $(6.673 \pm 5.159) \text{ ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 是北京水稻田 PH₃ 释放通量的 3 倍多^[3]. 其原因可能是, 江都地处长江中下游地区, 平均气温、地温比北京高, 故释放通量更大.

PH₃ 的净通量和浓度在分蘖和拔节季较高可能与地表温度和水分有关. 地表温度影响微生物的生长和活动, 水分影响 PH₃ 向大气扩散的速度, 进而影响 PH₃ 的产生量^[3]. 从研究数据来看, 分蘖期及拔节期正是气温最高的时候, 此时水稻处于生长旺盛期, 根系呼吸作用强, 有更多的根系分泌物进入土壤, 适宜微生物的生长, 促进 PH₃ 的生成. Eismann^[17] 认为 PH₃ 在水相中的扩散是它进入大气的速控步骤, 即 PH₃ 的迁移是在干地和水淹地之间进行的. 水稻的分蘖、拔节期间, 水稻间歇式烤田, 田中水少, 有利于 PH₃ 克服水相阻力释放到大气中来.

图 2 方差分析结果表明, FACE 圈和 Ambient 圈 (t 检验, 常氮, $p = 0.66$; 低氮, $p = 0.32$), 常氮区和低氮区 (t 检验, FACE, $p = 0.92$; Ambient, $p = 0.66$), PH₃ 浓度均无显著差异.

2.2 CO₂ 浓度升高对稻田 PH₃ 释放的影响

FACE 圈和 Ambient 圈 PH₃ 释放通量和稻田顶空 PH₃ 浓度的均值分别如表 1 和表 2 所示. 从表 1 可以看出, PH₃ 净通量最大值在 FACE 圈常氮区检测到, 最小值则在成熟期观察到. FACE 圈 PH₃ 释放通量均值大于 Ambient 圈, 推测未来 CO₂ 浓度增高将会加速磷化氢从土壤向大气环境中释放; 从表 2 可以看出, 稻田顶空大气中 PH₃ 浓度的极值和均值均没有显著差异.

由图 2 亦可以看出, 常氮条件下, 除扬花期及成熟期外, 其它各个水稻生长期, FACE 圈 PH₃ 释放通量显著大于 Ambient 圈 (t 检验, $p < 0.05$), 低氮条件下, FACE 圈与 Ambient 圈 PH₃ 释放通量差异不显著 (t 检验, $p = 0.52$). Ambient 低氮条件下稻田磷化氢在移栽、抽穗、扬花及乳熟期的释放通量均为负值, 其全季释放通量均值为 $(-1.485 \pm 6.229) \text{ ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$. 负释放通量的普遍存在表明, 土壤中的 PH₃ 不是单纯的释放过程, 而是存在释放与吸收的竞争作用^[3], 曹海峰等^[18] 研究也表明土壤对 PH₃ 有基体吸附作用.

在高 CO₂ 浓度下, 植物的根/总茎比率 (R/TS) 增

表 1 稻田 PH₃ 释放通量数值

Table 1 PH₃ emission fluxes

释放通量	FACE/ $\text{ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$			Ambient/ $\text{ng}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$		
	最大值/生长期	最小值/生长期	平均值 ¹⁾	最大值/生长期	最小值/生长期	平均值 ¹⁾
常氮	155.2 ± 22.7/分蘖	- 8.49/成熟	41.72 ± 7.006	46.15 ± 21.7/分蘖	10.76 ± 6.58/移栽	6.673 ± 5.159
低氮	60.15 ± 0.39/移栽	- 4.63/成熟	8.504 ± 5.653	43.41 ± 4.22/分蘖	9.46/成熟	- 1.485 ± 6.229

1) 为不同圈内 8 个生长期 PH₃ 释放通量总和的平均

表 2 稻田上空 PH₃ 气体浓度

Table 2 Concentration of phosphine above paddy field

浓度	FACE/ ng/m^3			Ambient/ ng/m^3		
	最大值/生长期	最小值/生长期	平均值 ¹⁾	最大值/生长期	最小值/生长期	平均值 ¹⁾
常氮	74.30 ± 12.4/拔节	13.15 ± 2.21/移栽前	46.34 ± 13.84	105.3 ± 125.9/分蘖	13.89 ± 2.03/移栽前	49.66 ± 25.00
低氮	87.14 ± 22.7/分蘖	14.51 ± 1.29/移栽前	46.82 ± 11.55	116.3 ± 12.8/拔节	16.51 ± 1.22/移栽前	53.99 ± 21.17

1) 为不同圈内 8 个生长期稻田上方 PH₃ 浓度总和平均

加, 细根的表面积、根尖数量、根长、根体积均有显著增加, 而细根在养分呼吸、微生物之间的相互作用、含碳物质的分泌及有机物质的分解等方面发挥着重要的作用; 另外, Ball 等^[19] 研究发现, 高 CO₂ 浓度促进沼泽植物的土壤呼吸, 同时根系生物量增加了 83%. 植物根系生长是影响 PH₃ 的释放的重要因素之一, 因此, CO₂ 浓度升高促进 PH₃ 的释放可能是由于: 一方面, 大气 CO₂ 浓度升高, 使更多的同化产物

通过根系进入土壤, 促进更大的根系呼吸, 降低土壤氧化还原电位, 由此会促进土壤中 PH₃ 的形成. 植物在大气 CO₂ 增加时, 为了满足自身营养元素的需求, 要增加土壤中菌根和根表磷酸酶活性, 土壤中磷酸酶的活性得到提高, 有助于促进土壤中有机的活化. 曹海峰等^[18] 实验发现, 有机磷是 PH₃ 的前体物之一, 故 CO₂ 浓度升高可加速土壤中其它形态磷向 PH₃ 的转化. 另一方面, 大气 CO₂ 增加时^[20], 可引

起根系分泌物的增加和组分变化, 改变根际微环境, 影响根际微生物的群落结构, 增加微生物数量, 加速矿质养分的释放. 同时, 根系分泌的有机酸可促进土壤中吸附态 PH_3 的释放.

Eismann 等^[21] 研究表明气态 PH_3 对生物产生 CH_4 有抑制作用. 据报道^[13], 在分蘖期后, FACE 中 CH_4 的排放高于对照, 而 CH_4 在稻田水淹期排放量而在稻田无水时排放量降低, 这一规律与 PH_3 排放相反, 因此, PH_3 的释放对稻田 CH_4 排放会产生一定的影响. 徐仲均等^[22] 研究发现, 水稻田在水淹条件下, CO_2 浓度升高对 N_2O 的排放没有明显影响, 而在稻田排干情况下, 增加 CO_2 浓度会导致 N_2O 的高排放. 本研究表明, FACE 条件下 PH_3 的排放显著高于对照, 排放峰值出现在排干与水淹交替时期, 这一点与 N_2O 相似. N_2O 和 PH_3 有相似的排放规律可能是两者的生成都需要大量的电子供体, 生成环境一致, 因此有一定的同步性. 由于 PH_3 和 CH_4 及 N_2O 产生机制不一样, PH_3 与其它温室气体之间的关系及其相互影响有待进一步研究.

2.3 氮素水平对 PH_3 释放的影响

相同碳水平下, 不同氮水平处理对 PH_3 释放的影响表现为, 在水稻不同生长期 FACE 圈常氮处理较显著的促进了 PH_3 的释放 ($p = 0.071$), Ambient 圈常氮处理对 PH_3 释放没有显著影响 ($p = 0.73$). 从 PH_3 浓度数值来看, 常氮区与低氮区水稻不同生长期其上方 PH_3 浓度变化趋势一致, 没有显著性差异.

氮素水平是植物生长的限制因子. 低氮素水平限制植物生长, 抑制植物呼吸作用, 故土壤含氧量高, 其氧化还原电位偏高, 还原条件差, 同时, 当施入氮肥后, 反硝化作用降低了土壤的氧化还原点, 提供了一个还原环境, 有利于 PH_3 的产生. 因此, Ambient 圈常氮区 PH_3 释放通量均值高于低氮区(表 1), 但其排放没有显著差异. 另外, 土壤脲酶是决定土壤中 N 转化的关键酶, 主要来源于微生物和植物——包括活体分泌和死亡残体分解释放. 研究表明, 在大气 CO_2 增加时, 植物生理活性发生变化、土壤微生物活性增强等^[20], 这都可增加由植物和微生物分泌、二者残体分解释放的土壤脲酶数量, 引起土壤脲酶活性增加. 当氮肥供应不足时, 大气 CO_2 浓度升高对根系生长和土壤微生物量的促进作用受到限制^[23]. 与 Ambient 相比, FACE 条件下, 常氮处理的释放通量均值高于低氮处理, 其原因可能就是

FACE 条件下, 土壤脲酶活性增加, 由于氮-磷协同作用存在, 常氮处理促进 PH_3 的排放.

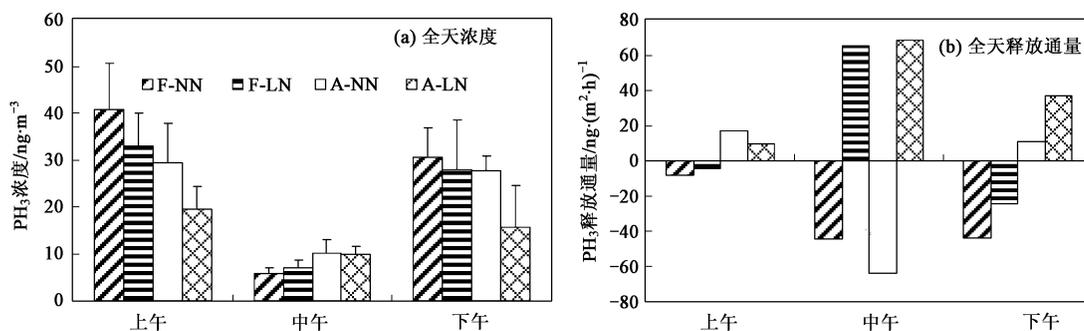
2.4 水稻成熟期 PH_3 释放的日变化

由于测试条件所限, 本研究只在水稻成熟期测试了 PH_3 全天释放通量及相应浓度的变化, 结果如图 3 所示. 从中可以看出, 不论是 FACE 圈还是 Ambient 圈, 常氮还是低氮, 稻田上方 PH_3 浓度, 中午浓度最低, 上午最高; 而 PH_3 的净通量则与此相反: 中午最高, 上午最低. FACE 圈中, 除了中午低氮处理区的 PH_3 是向大气中释放, 其它均为吸收, 而 Ambient 圈除了中午常氮处理区 PH_3 是负释放, 其它以释放为主.

光照、水分、温度 3 个因素对 PH_3 在大气中的浓度起不同的作用^[3], 温度主要影响 PH_3 的产量, 水分影响 PH_3 向大气扩散速度, 而光照使气体发生光化学反应, 使其从大气中消失. 虽然中午的温度最高, 有利于 PH_3 从土壤向大气中扩散, 但由于中午光照最强, 释放到大气中的 PH_3 被快速氧化, 此时, 影响大气中 PH_3 浓度的因素以光照为主. 因此, 稻田上方 PH_3 浓度上午最高、中午最低, 与曹海峰等^[18] 的研究结果一致.

成熟期稻田 PH_3 通量变化可能是由于温度变化引起的. 中午的测试平均温度为 23.4°C , 比上午高出近 10°C , 此温度适合微生物的生长和活动^[24]. 因此, 中午时 PH_3 不论是释放还是吸收变化都最大, 上午最小. 另一方面, 由于成熟期水稻生长缓慢, 根系分泌物减少, 根系与外界的呼吸作用降低, 致使土壤中的微生物和细菌活动减弱, 产生 PH_3 的量少, 排放出来的也少, 因此没有很好的规律.

FACE 条件下, 稻田中 PH_3 以吸收为主, 而 Ambient 以释放为主, 出现不一致的规律, 也与 PH_3 排放量小有关, 温度、湿度、微生物活动等外部环境的变化对其释放或吸收都有较大的影响. 另外, Han 等^[3] 实验表明, 稻田 PH_3 排放主要在夜间至第 2 d 清晨, 中午到下午排放量很低, 这与本研究得出的结论不一致, 可能与采样方法、采样装置、周边环境等有关. 由于条件所限, 本研究只对水稻成熟期 PH_3 白天的释放进行了测试, 而未测试夜间及其它生长期的稻田 PH_3 释放通量的日变化. 成熟期水稻生长缓慢, 其 PH_3 的释放通量日变化不能代表水稻所有生长期, 以后条件允许的情况下, 有必要对水稻其它生长期及夜间 PH_3 的释放情况进行测试.

图3 PH₃ 浓度及释放日变化Fig. 3 Diurnal variation of PH₃ concentration and emission fluxes

3 结论

(1) 在水稻生长旺盛期(分蘖、拔节), PH₃ 净通量和稻田上方 PH₃ 的浓度均较高, 而在水稻成熟季, PH₃ 的浓度和通量则较低。

(2) 整个水稻生长期 PH₃ 释放通量均值最大值为(41.72 ± 7.006) ng/(m²·h), 在 FACE 圈常氮处理区观察到, 最小值(-1.485 ± 6.229) ng/(m²·h) 出现在 Ambient 圈低氮区。

(3) 常氮(250 kg/hm²) 条件下, 除扬花期及成熟期外, FACE 圈 PH₃ 释放通量显著大于 Ambient 圈, 低氮(125 kg/hm²) 条件下, FACE 圈与 Ambient 圈 PH₃ 释放通量差异不显著; 不同氮肥处理对磷化氢的释放没有显著影响。

(4) 水稻田 PH₃ 净释放通量及浓度与温度均呈显著正相关。

(5) 对成熟期稻田白天 PH₃ 浓度的测试表明, 光照是影响稻田上方大气中 PH₃ 浓度的主要因素, PH₃ 浓度中午最低, 上午最高。

致谢: 衷心感谢南京工业大学城建与安全环境学院乔松同学, 南京大学污染控制与资源化研究国家重点实验室冯建 老师等对本研究提供了重要帮助。

参考文献:

- [1] D vai I, Felldy L, Wittner I, *et al.* Detection of phosphine: new aspects of the phosphorus cycle in the hydrosphere [J]. *Nature*, 1988, **333**: 343-345.
- [2] Glindemann D, Edwards M, Liu J A, *et al.* Phosphine in soils, sludges, biogases and atmospheric implications-a review [J]. *Ecol Eng*, 2005, **24**: 457-463.
- [3] Han S H, Zhuang Y H, Liu J A, *et al.* Phosphorus cycling through phosphine in paddy fields [J]. *Sci Total Environ*, 2000, **258**: 195-203.
- [4] Feng Z H, Song X X, Yu Z M. Seasonal and spatial distribution of matrix bound phosphine and its relationship with the environment in the Changjiang River Estuary, China [J]. *Mar Pollut Bull*, 2008, **56**: 1630-1636.
- [5] 耿金菊, 王强, 金相灿, 等. 太湖部分区域沉积物中磷化氢和微生物的分布[J]. *环境科学*, 2006, **27**(1): 105-109.
- [6] Han S H, Wang Z J, Zhuang Y H, *et al.* Phosphine in various matrices[J]. *J Environ Sci*, 2003, **15**: 339-341.
- [7] 朱益新, 丁丽丽, 任洪强, 等. 结合态磷化氢在厌氧微生物产酸过程中的释放行为[J]. *环境科学*, 2005, **26**(4): 139-142.
- [8] D vai I, Delaune R D. Evidence for phosphine production and emission from Louisiana and Florida marsh soils [J]. *Org Geochem*, 1995, **23**: 277-279.
- [9] 母清林, 宋秀贤, 俞志明. 磷化氢在胶州湾沉积物中的分布特征[J]. *环境科学*, 2005, **26**(4): 135-138
- [10] Broecker W S. 全球变暖: 行动还是等待[J]. *科学通报*, 2006, **51**(13): 1489-1499.
- [11] 王晓蓉, 丁丽丽, 牛晓君, 等. 磷化氢在湖泊磷生物地球化学循环中的作用[J]. *环境化学*, 2003, **22**(5): 485-489.
- [12] Inubushi K, Cheng W G, Aonuma S, *et al.* Effects of free-air CO₂ enrichment (FACE) on CH₄ emission from a rice paddy field [J]. *Global Change Biol*, 2003, **9**(10): 1458-1464.
- [13] 徐仲均. 大气 CO₂ 浓度升高对稻-麦轮作农田温室气体排放影响的研究[D]. 北京: 中国科学院大气物理研究所, 2005.
- [14] 任思荣, 朱建国, 李辉信, 等. 大气 CO₂ 浓度升高对稻田土壤中微量元素的影响[J]. *生态环境*, 2007, **16**(3): 982-986.
- [15] 刘钢, 韩勇, 朱建国, 等. 稻麦轮作 FACE 系统平台 I. 系统结构与控制[J]. *应用生态学报*, 2002, **13**(10): 1253-1258.
- [16] 牛晓君, 王彩虹, 耿金菊, 等. 气相色谱-氮磷检测器分析痕量磷化氢[J]. *分析测试学报*, 2004, **23**(3): 70-72.
- [17] Eismann F, Glindemann D, Bergmann A, *et al.* Soils as source and sink of phosphine[J]. *Chemosphere*, 1997, **35**(3): 523-533.
- [18] 曹海峰, 刘季昂, 庄亚辉, 等. 环境中磷化氢的源及厌氧条件下前体物类型的研究[J]. *中国科学(B辑)*, 2000, **30**(1): 63-68.
- [19] Ball A S, Milne E, Drake B G. Elevated atmospheric carbon dioxide concentration increases soil respiration in a mid-successional lowland

- forest [J]. *Soil Biol Biochem*, 2000, **32**: 721-723.
- [20] 陈利军, 武志杰, 黄国宏, 等. 大气 CO₂ 增加对土壤脲酶、磷酸酶活性的影响[J]. *应用生态学报*, 2002, **13**(10): 1356-1357.
- [21] Eismann F, Glinde mann D, Bergmann A, *et al.* Balancing phosphine in manure fermentation [J]. *Environ SciHealth B*, 1997, **32**(6): 955-968.
- [22] 徐仲均, 郑循华, 王思跃, 等. 开放式空气 CO₂ 增高对稻田 CH₄ 和 N₂O 排放的影响[J]. *应用生态学报*, 2002, **13**(10): 1245-1248.
- [23] Li Z, Yagi K, Sakai H, *et al.* Influence of elevated CO₂ and nitrogen nutrition on rice plant growth, soil microbial biomass, dissolved organic carbon and dissolved CH₄[J]. *Plant Soil*, 2004, **258**: 81-90.
- [24] 耿金菊, 王强, 牛晓君, 等. 环境因子对湖泊沉积物磷化氢生成和释放的影响[J]. *环境科学学报*, 2005, **25**(5): 681-685.

第五届国际水协会膜技术大会暨展览会通知

第五届国际水协膜技术大会暨膜技术与设备展览会(IWA Membrane Technology Conference & Exhibition)是2009年度全世界最有影响力的膜产业界的盛事之一,本次大会由清华大学与国际水协联合主办,将于2009年9月1~3日在北京召开。

大会将邀请来自国际水协、联合国教科文组织、耶鲁大学、牛津大学、新南威尔士大学、清华大学、中国科学院、北京大学、天津大学、浙江大学、哈尔滨工业大学、上海交通大学等国内外著名大学和研究机构的专家学者参会,与您分享当前膜领域最新研究动态和成果。

届时,也会有来自各国的膜企业参加展览会,为业内人士提供与国内外顶尖学者和业界著名企业家交流沟通的平台和机会,让您了解到当前最新的膜技术应用案例与成果。

热忱希望您充分利用此次机会踊跃投稿!具体要求请见大会官方网站.期待我们在北京相聚!

会议主要围绕以下几个内容展开:

- (1) 新型膜材料和装置;
- (2) 不同的膜和复合膜的工艺;
- (3) 膜污染机理和控制;
- (4) 饮用水处理;
- (5) 生活污水处理和回用;
- (6) 工业废水处理 and 回用;
- (7) 脱盐工艺;
- (8) 工程案例研究.

会议网站: <http://www.IWA-MTC2009.org>

联系电话: 010-62796518; 010-62780050

联系人: 张硕洁 张凯琴

传真: 010-62771472; 010-62795275

E-mail: iwamtc2009@tsinghua.edu.cn; iwamtc2009@gmail.com