植物营养与肥料学报 2005,11(1):64-70
Plant Nutrition and Fertilizer Science

农田土壤 N_2O 排放的连续自动测定方法

高志岭[1], 陈新平[1*], 张福锁[1], Martin Kogge[2], Volker Romheld[2]
(1 中国农业大学资源与环境学院,北京 100094; 2 Hohenheim 大学植物营养研究所,斯图加特,德国 70593)

摘要: 本文介绍了农田 N_2O 排放连续自动测定系统的方法原理、系统整体构造和气路配置,并通过对华北平原旱地土壤夏玉米季 N_2O 排放的连续观测,比较了连续自动测定方法与传统手动间歇取样测定方法的差异。结果表明,夏玉米季 N_2O 排放具有明显的日排放规律,且在三叶期和十叶期施肥后存在明显的释放高峰;通过选取 7:20、8:30、9:40、10:50、12:00、13:20、14:30、15:40、16:50 和 18:00 不同采样时间的测定结果,分别模拟了间隔为 3d 和 6d 的排放总量,结果表明,间隔取样的累积排放结果与连续观测结果的差异,与采样当天中具体的采样时间紧密相关,间隔估算结果随着采样时间的延后具有先升高后降低的趋势,与 N_2O 的日排放规律相一致。本研究中,不同时间间隔对估算结果影响不明显。

关键词: N_2O; 夏玉米; 连续自动测定
中图分类号: S652.9　　**文献标识码**: A　　**文章编号**: 1008-505X(2005)01-0064-07

Continuous-automatic method for measuring N_2O emission from agricultural soil

GAO Zhi-Ling[1], CHEN Xin-Ping[1*], ZHANG Fu-Suo[1], Martin Kogge[2], Volker Römheld[2]
(*1 College of Resour. and Envir. Sci., CAU, Beijing 100094, China; 2 Hohenheim Univ., Stuttgart 70593, Germany*)

Abstract: A continuous automatic measurement system was set up to measure N_2O emissions from a summer maize field in Beijing suburb in 2002. This system consisted of 9 static chamber units, a pneumatic unit, a sampling unit, a sample injection unit, a sample splitting unit and a gas chromatograph (GC). The chambers were adjustable in height from 0.25 m for young plants to 2.25 m for fully developed maize plants with a covered soil area being 1.4 by 1.4 m (1.96 m^2). N was top dressed in the three leaf stage (Jul 16, 2002) with a dose of 100 kg/hm^2 N(as ammonium biocarbonate) and in the ten-extended-leaf stage (Aug 14, 2002) with a dose of 200 kg/hm^2 N (as urea), separately. The diurnal, seasonal variation of N_2O flux as well as the influences of sampling time and sampling frequencies on the simulated results of N_2O emission were studied in the paper.

A large seasonal variation of N_2O emission was observed during the summer maize season. There were two emission peaks which took placed 2 weeks after N fertilizer applied in the three leaf stage and the ten-extended leaf stage accounting for 22.8% and 64.8% of the total emission in whole growth season, respectively. The diurnal variation of N_2O showed that the maximum N_2O flux rate occurred at 11:00 - 14:00, and the minimum flux of N_2O occurred at 2:00 - 5:00, which was coinciding to the diurnal variation of soil temperature. The accumulated N_2O emissions based on the different sampling time and sampling frequencies showed that the sampling time strongly affected the calculated N_2O emission because of the diurnal variation of N_2O emission; while sampling frequencies had on influence on simulated results in this study.

Key words: N_2O emission; summer maize; continuous automatic measurement

农业土壤是大气中 N_2O 的来源之一,其排放总量为 4.2×10^6 t/a (N),占 N_2O 排放总量的 23.7%[1]。华北平原是我国主要农业产区之一,根据 Chen[2] 调查结果,在华北平原的北京、山东、河北

收稿日期: 2003-10-29　　**修改稿收到日期**: 2003-12-29
基金项目: 国家自然科学基金重大项目(30390084);北京市自然科学基金重大项目(6010001)资助。
作者简介: 高志岭(1974—),男,河北肥乡县人,博士研究生,从事植物营养学研究。　　*通讯作者

等地，绝大多数农户存在过量施氮现象，因此，华北平原的农业土壤可能会导致大量的 N_2O 排放[3-4]。

农业土壤中，N_2O 排放时间和空间的变异很大[5-6]。因此，要准确估算农业土壤的排放量，就必须延长观测时间和增加观测位点，以消除时间和空间变异。N_2O 田间排放高峰多发生在施肥或灌水之后，通常情况下，间隔取样的时间在 3～7d[3-4]，而且取样时间多集中在 8:00 到 15:00[7-9]。手动间隔取样不仅需要大量的劳动力[10]，并且较低频率的气体样品采集可能会导致一些排放高峰的忽略。检测所有的释放高峰对于估算 N_2O 的田间释放非常重要。因为，一个释放高峰漏测可能会影响 N_2O 整个生长季节排放总量的估算[11]；另外，间隔取样也不能反映 N_2O 排放的日变化规律[12]。因此 IPCC[13] 指出，农业土壤痕量气体释放的研究重点，应放在不同气候条件下原位测定 N_2O 排放，并进一步提高农业土壤 N_2O 年释放量的准确性上。众多的研究者开始致力于 N_2O 田间排放的自动观测研究[14-18]，这些自动观测系统不仅提高了样品分析速度，而且还能够应用在废弃物和动物排泄物等痕量气体释放上[16]。

本研究中，依据华北平原主要粮食作物冬小麦和夏玉米生长发育特点，自行研制了 N_2O 连续自动测定系统，通过该系统测定了华北平原夏玉米季 N_2O 的田间排放，以研究华北平原夏玉米季 N_2O 的田间排放模式，另外，本研究还通过应用一天中不同时间排放量，分别模拟不同采样时间间隔的 N_2O 排放通量，并比较连续测定结果与模拟结果排放量差异。

1　材料与方法

1.1　试验方案

试验设在北京海淀区东北旺乡，北纬 39.5°，东经 116.3°；试验点海拔 60m，地下水位 18～20m。该地区属于典型的温暖带大陆性季风气候区，全年降雨集中在夏季（6～8 月），多年平均降雨量约为 640mm，年际间变化大，年平均气温为 11.5℃。供试土壤为石灰性潮土，肥力较高，0～30cm 土壤 pH 为 8、有效磷（Olsen 法）为 34.4 mg/kg。

夏玉米从 2002 年 6 月 5 日播种，2002 年 10 月 9 日收获。氮肥的用量是基于对农户施肥调查而设立的，施氮总量为 N 300 kg/hm^2。夏玉米生长期间分别在三叶期和十叶期 2 次追肥，三叶期（2002 年 7 月 16 日）追氮肥为 N 100 kg/hm^2，氮肥品种为碳酸氢铵；十叶期（2002 年 8 月 14 日）追氮肥为 N 200 kg/hm^2，氮肥品种为尿素，2 次追肥后都通过喷灌灌水 20mm。

1.2　N_2O 自动连续观测系统

N_2O 观测采用自行研制的 N_2O 自动连续观测系统。观测时间为 2002 年 7 月 3 日到 10 月 9 日。

1.2.1　测定方法原理　农田 N_2O 自动连续观测系统是一项将静态箱法和气相色谱分析方法相结合的全自动测定技术。该系统基本工作原理是：从置于田间的静态密闭箱内，定时地自动抽取空气样品，气体样品经除水干燥后传输到气相色谱，测定其 N_2O 浓度，并根据公式（1）来计算 N_2O 排放通量，即单位时间单位面积上排放的 N_2O 质量：

$$F = 273/(273 + \theta) \times 14 \times 2/22.4 \times 60 \times 10^{-3} h\, dc/dt \quad (1)$$

式（1）中，F 为 N_2O 排放通量[mg/(m^2·h)]，θ 为田间实验室室温（℃），14 为 N 的分子量，2 为 N_2O 分子中的 N 分子数，22.4 为在 101.325kPa、273K 时的 N_2O 摩尔体积（L/mol），h 采样箱高度（cm），c 为 N_2O 气体浓度（ppbv：10^{-9}，体积比），t 为关箱时间（min），dc/dt 为采样箱内 N_2O 气体浓度的变化率（ppbv/min）。

1.2.2　N_2O 自动连续测定系统构造　观测系统电路配置图如图 1 所示。主控计算机的一个串行口（COM2）通过 RS-232 连接在子站 1、子站 2 和子站 3，三个子站的信号转换器的型号均为 6013，分别控制连续自动测定系统中的气控系统、样品分析系统（采样系统和进样系统），三通电磁阀的开关时间均通过主控计算机编程来实现。计算机的另一个串行口（COM3）通过 RS-485 连接在数据采集器（共三个，转换器的型号为 6520），用于定时记录温度、湿度和风速等气象资料。

N_2O 自动连续观测系统是一个复杂的气路、电路和机械系统的有机结合体，如图 2 所示。该自动观测系统共分为三部分，分别是气控系统（1）、样品分析系统（2）、数据采集系统（3）。系统的气流是由一系列三通（3-port/2-way）电磁阀定时开关来实现的，电磁阀的定时开关以及数据的存储均在计算机的控制下自动完成（图 3）。该系统共设计三个底面积为 1.0m×1.0m、高度为 0.5m 有机玻璃采样箱（图 3a），还包括九个底面积为 1.4m×1.4m、高度可分别调节为 0.25、0.5、0.75、1.00、1.25、1.50、1.75、2.00、2.25m 有机玻璃采样箱（图 3b），这两种采样箱盖的自动开关均采用四汽缸驱动（见图 2）。采集箱的密封设计使其渗漏率都保证低于 5%。另外，系统中采用日本生产的 SHIMADZU（GC-14B）进行分析测定

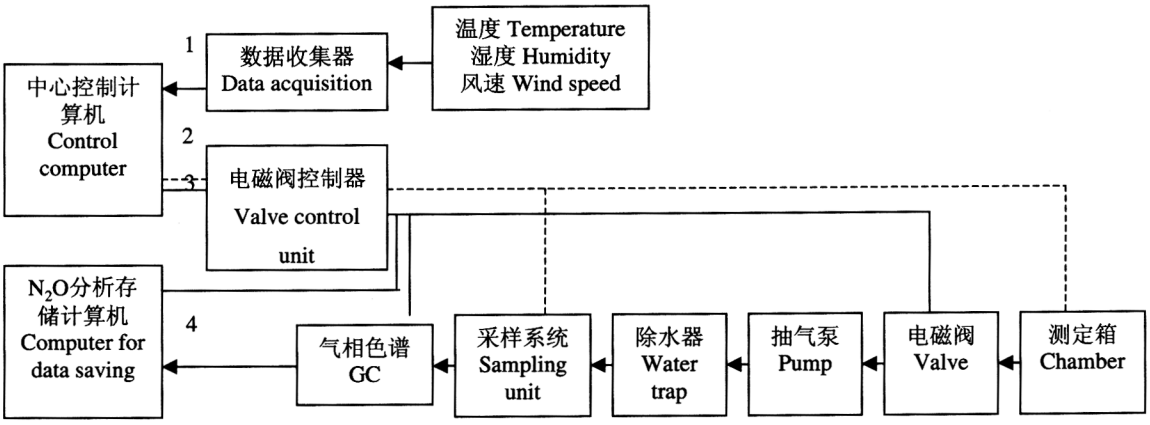

图 1 农田 N_2O 连续自动测定系统框图

Fig.1 Scheme of the N_2O automatic measurement system

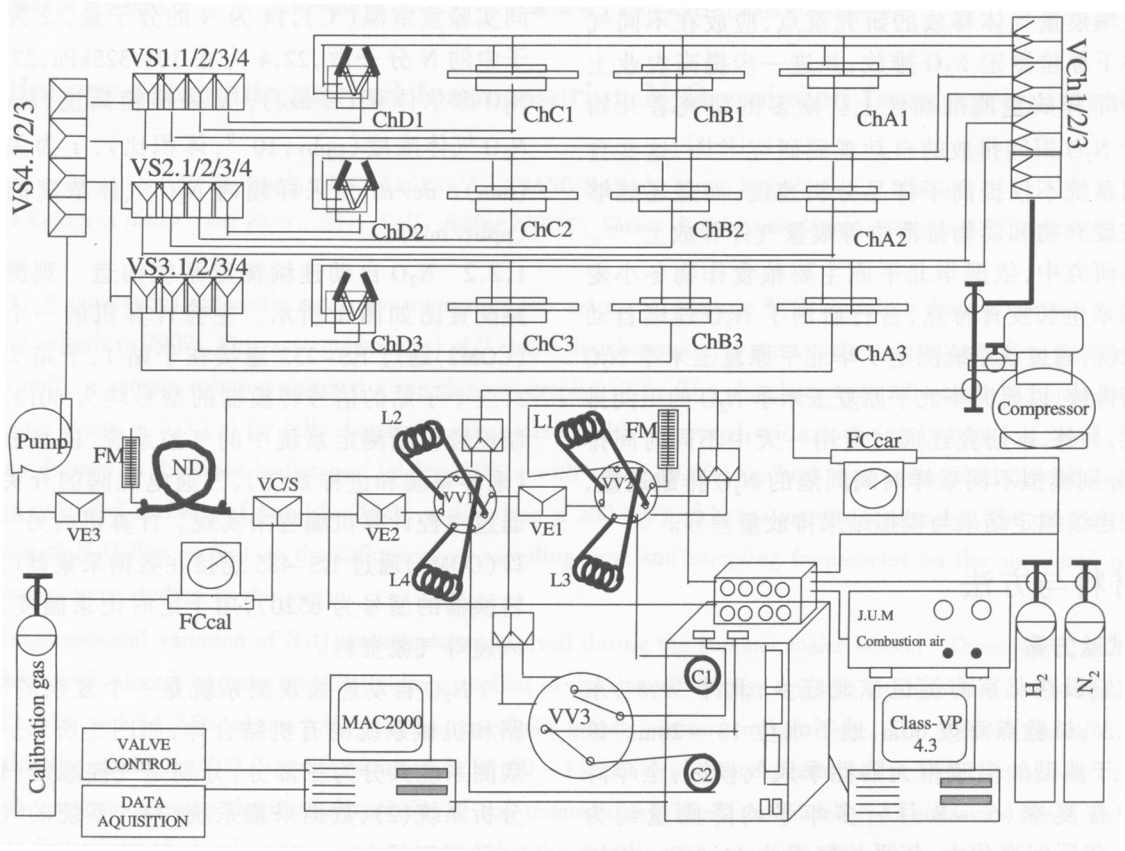

图 2 N_2O 自动连续测定系统气路配置图

Fig.2 Configuration of N_2O automatic measurement system

样品 N_2O 的浓度。

本系统的独特性主要表现在两个方面(图 2)。其一,该系统包括四个样品环(3mL),通过电磁阀(VV1 和 VV2)定时切换,依次将样品环中的气体样品传输到气相色谱中测定,该设计可保证当样品环 1 中的样品完成测定的同时,样品环 2 中的气体已经被收集完备,立即可以传输到气相色谱开始测定,这改变了以往自动测定系统设计中只有待前一个气体样品收集和测定完成之后,才能开始下一个气体样品的收集和测定,该设计特点可增加每天的气体测定数目;其二,该气相色谱中安装有 2 个检测器(FID 和 ECD)和 2 个完全相同的色谱分离柱(C1 和

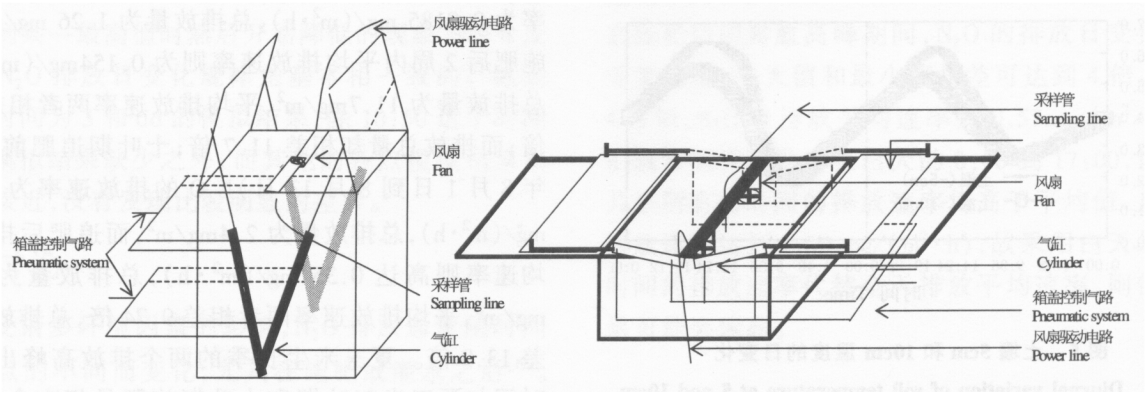

图 3　田间采集箱示意图

Fig.3　Scheme of measurement chamber

C2)，如当气体样品通过色谱柱 1(C1)且色谱柱与 FID 相连时，表明此时正在测定气体样品中的 CH_4，3min 后 CH_4 的测定完成，电磁阀(VV3)切换方向，色谱柱 C1 和 ECD 相连，而开始测定气体样品中的 N_2O，而此时色谱柱 2 和 FID 相连，可以同时测定下一个气体样品中的 CH_4。

该设计通过电磁阀(VV3)定时切换，保证检测器 FID 和 ECD 连续工作，消除以往设计中不能同时测定两种气体的局限。该系统设计使得每 3min 完成一个空气样品的采样和分析及数据存储，测定系统在运行时，每 4 个采样箱为 1 组，依次进行测定，每 60min 完成一组采样箱共 15 个样品的测定，每 2 组采样箱测定间歇的 12min 时间用于测定标准气体中 N_2O 的浓度，这样每 216min 对 12 个观测位点各观测一次 N_2O 排放通量，即每个位点间隔 3.6h 获得四个 N_2O 排放通量数据。

除观测 N_2O 浓度和排放通量之外，系统中设计了 15 个温度探头和 3 个湿度探头以及 3 个风速传感器。系统每 min 记录一次所有探头和传感器的数据，并且存储在计算机上(MAC2000)。

1.3　数据处理

1.3.1　连续测定结果计算　排放总量可由测定期间得到所有的结果进行求和获得，计算公式如下：

$$F_m = \sum_{i=1}(ki \times 3.6h)$$

式中 F_m：测定期间实测排放量；ki：连续测定中第 i 个测定时间间隔(3.6h)平均排放速率。

1.3.2　模拟结果计算　确定模拟取样间隔，分别为 3 和 6d，采样时间分别为 7:20、8:30、9:40、10:50、12:00、13:20、14:30、15:40、16:50 和 18:00。然后选取不同采样时间的测定结果，并将某一时间间隔的始、末排放速率的平均值作为该时期的平均排放速率，其计算公式如下：

$$F_s = \sum_{i=1}[ki \times 72(144)h]$$

式中 F_s：模拟测定期间排放量；ki：模拟排放中第 i 个测定时间间隔内(72 或 144h)的平均排放速率，即该时期的始、末排放速率的平均值。

2　结果分析

2.1　N_2O 排放通量的日变化

图 4 表示的是 2002 年 8 月 16、17 日两天夏玉米生长季 N_2O 排放的日变化。由图 4 可见，N_2O 排放通量的昼夜变化有两个极值，极大值出现在 11:00 到 14:00，最大值可达到 1.00 mg/(m^2·h)，极小值出现在夜里 2:00～5:00，仅为 0.25 mg/(m^2·h)，其差值可达到 4 倍。N_2O 通量随时间的变化而出现的升降波动，与土壤温度的日变化规律(图 5)相符合，这表明土壤温度对 N_2O 排放通量影响很大。

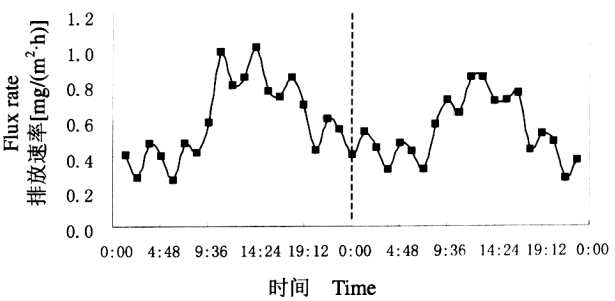

图 4　夏玉米季 N_2O 的日排放规律

Fig.4　Diurnal variation of N_2O emission during summer maize season

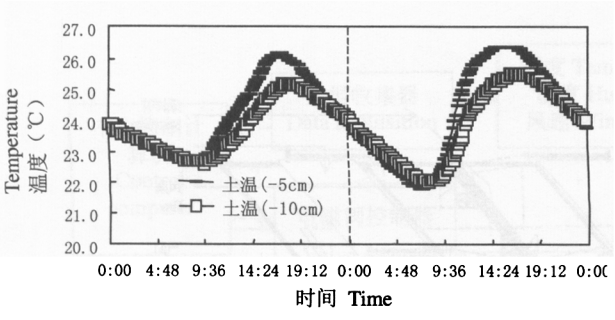

图5 土壤5cm和10cm温度的日变化

Fig.5 Diurnal variation of soil temperature at 5 and 10cm

2.2 夏玉米生育期 N_2O 的排放通量变化

由图6可知，在夏玉米生长期内，存在两个明显的 N_2O 排放高峰。三叶期追肥前，N_2O 平均排放速率为0.0185 mg/(m²·h)，总排放量为1.26 mg/m²，而施肥后2周内平均排放速率则为0.154mg/(m²·h)，总排放量为11.7mg/m²，平均排放速率两者相差8.3倍；而排放总量却相差11.7倍；十叶期追肥前(2002年8月1日到8月13日)N_2O 的排放速率为0.036 mg/(m²·h)，总排放量为2.4mg/m²，而追肥后排放平均速率则高达0.35 mg/(m²·h)，总排放量为33.3 mg/m²，平均排放速率两者相差9.74倍，总排放量相差13.9倍。夏玉米生长季的两个排放高峰出现的时间与夏玉米三叶期和十叶期施肥是相吻合的，且三叶期和十叶期两次追肥后2周内排放总量分别占整个生长季排放总量的22.8%和64.8%，由此可知，捕捉夏玉米季氮肥施用后 N_2O 的排放高峰对估算整个生长季排放至关重要。

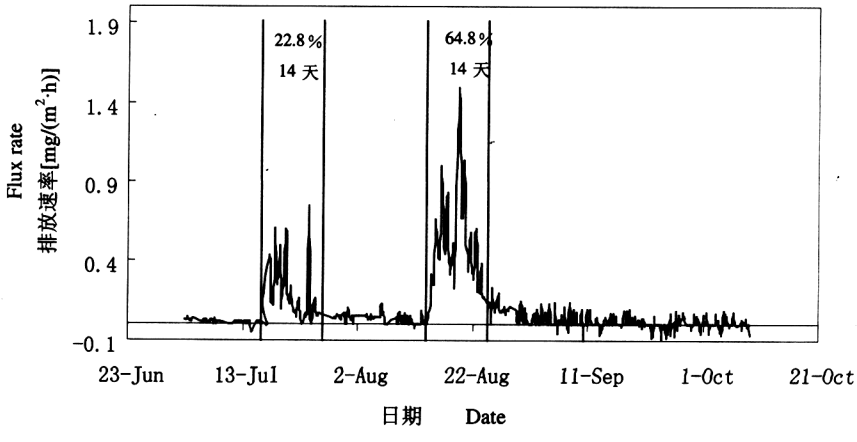

图6 夏玉米季 N_2O 排放

Fig.6 N_2O emission during summer maize season

2.3 间隔取样和连续取样结果对比

比较不同采样时间和不同时间间隔取样对估算整个生长季 N_2O 排放总量的影响。由表1可知，无论间隔时间为3或6d，与连续取样的分析结果相比，间隔取样所获得的估算结果并不确定，或高或低，以取样间隔为3d的估算结果为例，14:30的估算结果比7:20高200 %，而间隔6d的14:30的估算结果比7:20高254%。表明无论采样间隔为3或6d，一天当中的取样时间对估算结果影响非常明显。其中7:20采样估算明显低于连续测定结果，而从8:30开始，随采样时间的推移，估算排放通量开始逐渐增大，且14:30采样的估算结果均达到最高。间隔为3d的14:30采样的估算结果比连续测定结果高出127.6%；而间隔为6d的14:30的估算结果比连续测定高135.6%。之后，估算结果开始逐渐降低，到16:50时，估算结果又开始低于连续测定结果。这

表1 采样时间和间隔时间对结果的影响

Table 1 Effect of sampling time and sampling frequency on simulated results

采样时间 Sampling time	隔3d取一次样 Sampled once every 3 d		隔6d取一次样 Sampled once every 6 d	
	N_2O (mg/m²)	增幅(%) Increase	N_2O (mg/m²)	增幅(%) Increase
7:20	38.91	75.6	34.21	66.5
8:30	57.60	112.0	57.83	112.4
9:40	60.20	117.0	53.59	104.2
10:50	nd	nd	nd	nd
12:00	88.34	171.7	92.55	179.9
13:20	69.38	134.9	80.08	155.7
14:30	117.09	227.6	121.20	235.6
15:40	65.25	126.9	65.71	127.7
16:50	47.01	91.4	51.35	99.8
18:00	43.21	84.0	58.92	85.4
连续取样 Continuous	51.44	100.0	51.44	100.0

nd：无结果 Without data

种随着采样时间的延迟，间隔采样的估算结果逐渐增大到某一最高值时然后开始降低的现象与图 4 反映的 N_2O 排放日变化规律是基本相一致的。纵观间隔时间为 3 和 6d 的模拟结果，除 10:50 这个时间点的模拟结果缺少之外，而其他的各点模拟结果则比较接近，没有发现比较明显的差异。

3　讨论

受诸多环境因素的影响，N_2O 排放通量随时间和地点的不同而变化，尤其在施肥或灌水之后[6]。因而要准确估算全球 N_2O 排放通量，无论通过排放清单或通过模型来估算，其基础是必须获得准确的排放因子，因此 IPCC[13] 指出，提高农业土壤 N_2O 年释放量的准确性，是现在农业土壤痕量气体释放的研究重点，且要求田间观测的时间必须在一年以上。之前，由于测定方法的限制，研究者们不得不采用各种方法将田间测定箱中采集的气体样品带回实验室分析，这不仅浪费了大量的时间，也可能由于长距离的运输导致样品的污染；其次，大量的采样分析劳动量非常大[18]，所以手动取样的时间间隔最低是一天或更长，这就导致 N_2O 实际排放的某些时间变异而被忽略（如 N_2O 的田间排放的日排放规律），而且也可能使 N_2O 的短期排放高峰被忽略，最终导致整个生长季排放量偏低[19]。所以根据以上要求，我们自行研制了 N_2O 连续自动测定系统，以增加采样频率。根据现有的资料，手动采样频率通常在 3～7d，而该连续自动测定系统能够每 3min 完成一个采样过程，每 3.6h 就可获得一个排放通量，以此计算的排放通量应该比手动间隔（3～7d）所获得排放通量更准确。此外，要增加排放测定准确性，还必须增加试验的重复次数或增加测定面积，如果测定面积较小就必须通过增加重复次数以降低空间变异，这显然对自动测定是不利的，所以我们根据 Solie[20] 的研究结果，将测定箱占地面积设为 1.96m^2。

本研究的模拟结果表明，玉米三叶期和十叶期追肥后 2 周内，N_2O 的累积排放量分别占排放总量的 22.8% 和 64.8%，由此可知，3～7d 采样频率的间隔取样的分析结果很可能会漏测某个排放高峰，而导致整个生长季的累积排放量偏低[15]。而且间隔取样的累积排放结果与连续观测结果的差异，还与采样当天中具体的采样时间紧密相关，随着采样时间的延后具有先升高后降低的趋势，这一趋势正好与 N_2O 的日排放规律相一致。此外，根据模拟结果，大部分模拟的时间点所得到的结果均比连续测定结果高，与 Scott[19] 的结果是不符。这可能是由于在施肥后的排放高峰期间，N_2O 的排放日变化规律非常明显，最大值和最小值相差可达到 4 倍。由图 4 可知，N_2O 日排放平均速率为 0.57mg/(m^2·h)，我们通常取样都发生在白天的 8:00 到 17:00，该期间几乎所有的时间的排放速率均高于平均值，且最大排放速率达到 1.00 mg/(m^2·h)，故采用白天的任意时间的排放速率代替全天排放平均速率，则估算结果可能会偏高。

参 考 文 献：

[1] IPCC. Climate change 2001: The Scientific basis. Chap 4. Atmospheric chemistry and greenhouse gases[R]. Cambridge, 2001.

[2] Chen X P. Optimization of the fertilizer management of a winter wheat/summer maize rotation system in the Northern China Plain[D]. Germany, Hohenheim University, 2003.

[3] 宋文质，王少彬，曾江海，等. 华北地区旱田土壤氧化亚氮的排放[J]. 环境科学进展，1997，5(4)：49-55.
Song W, Wang S, Zeng J *et al*. Emission of nitrous oxide from dryland in northern China[J]. Advances in Environmental Science. 1997, 5 (4): 49-55.

[4] 曾江海，王智平，张玉铭，等. 小麦—玉米轮作期土壤排放 N_2O 通量及总量估算[J]. 环境科学，1995，16(1)：32-35，67.
Zeng J H, Wang Z P, Zhang Y M *et al*. Flux of N_2O emission from fields with a wheat and maize rotation system[J]. Environmental Science, 1995, 16 (1): 32-35, 67.

[5] Ambus P, Christensen S. Measurement of N_2O emission from a fertilized grassland: An analysis of spatial variability[J]. J. Geophys. Res., 1994, 99: 16549-16555.

[6] Ball B C, Horgan G W, Clayton H *et al*. Spatial variability of nitrous oxide fluxes and controlling soil and topographic properties[J]. J. Envir. Qual., 1997, 26: 1399-1409.

[7] 徐文彬，刘维屏，刘广深. 温度对旱田 N_2O 排放的影响研究[J]. 土壤学报，2002，39(1)：1-8.
Xu W B, Liu W P, Liu G S. Effect of temperature on N_2O emissions from sub-tropical upland soils[J]. Acta Pedologica Sinica. 2002, 39 (1): 1-8.

[8] Röver M, Heinemeyer O, Munch J C *et al*. Spatial heterogeneity within the plough layer: High variability of N_2O emission rates[J]. Soil Biol. Biochem., 1999. 31: 167-173.

[9] Velthof G L, Jarvis S C, Stein A *et al*. Spatial variability of nitrous oxide fluxes in mown and grazed grasslands on a poorly drained clay soil [J]. Soil Biol Biochem., 1996, 28: 1215-1225.

[10] Clayton H, Arah J R M, Smith K A. Measurement of nitrous oxide emissions from fertilized grassland using closed chambers[J]. J. Geophys. Res., 1994, 99: 16599-16607.

[11] Jacinthe P A, Dick W A. Soil management and nitrous oxide emissions from cultivated fields in southern Ohio[J]. Soil Tillage Research, 1997, 41: 221-235.

[12] Scott A, Ball B C, Crichton I J *et al*. Nitrous oxide emissions from

grassland amended with sewage sludge[J]. Soil Use Manage., 1998, 14: 55.

[13] IPCC. Intergovernmental panel on climate change guidelines for national greenhouse gases inventories[R]. OECD, Paris. Chap, 4. Agriculture: nitrous oxide from agricultural soils and manure management. 1997.

[14] 郑循华,王明星,王跃思,等.温度对农田 N_2O 产生与排放的影响[J].环境科学,1997,18(5):1-5.
Zheng X H, Wang M X, Wang Y S *et al*. Impacts of temperature on N_2O production and emission[J]. Environmental Science, 1997, 18 (5): 1-5.

[15] Heinemeyer O, Kaiser E A. Automated gas injector system for gas chromatography: Atmospheric nitrous oxide analysis[J]. Soil Sci. Soc. Am. J., 1996, 60: 808-811.

[16] Loftfield N, Flessa H, Augustion J *et al*. Automated gas chromatographic system for rapid analysis of the atmospheric trance gases methane, carbon dioxide, and nitrous oxide[J]. J. Geophys. Res., 1997, 26: 560-564.

[17] McCarty G W, Blicher M G. Automated chromatographic system analysis of atmospheric gases in environmental samples[J]. Soil Sci. Soc. Am. J., 1996, 60: 1439-1442.

[18] Parkin T B. Automated analysis of nitrous oxide[J]. Soil. Sci. Soc. Am. J., 1985, 49: 273-276.

[19] Scott A, Crichton I, Ball B C. Long-term monitoring of soil gas fluxes with closed chambers using automated and manual systems[J]. J. Envir. Qual., 1999, 28: 1637-1643.

[20] Solie J B, Raun W R, Whitney R W *et al*. Optical sensor based field element size and sensing strategy for nitrogen application[J]. Transact of ASAE, 1996, 39(6): 1983-1992.