外源氮输入对生长季黄河口碱蓬湿地 土壤无机硫形态变化特征的影响

陈冰冰 1,2,3 ,孙志高 1,2,3 ,孙文广 4 ,王华 1,2,3 ,俞琳莺 1,2,3

(1. 福建师范大学,湿润亚热带生态地理过程教育部重点实验室,福州 350007;

2. 福建师范大学地理研究所,福州 350007; 3. 福建师范大学,福建省亚热带资源与环境重点实验室,福州 350007; 4. 路易斯安那州立大学植物、环境与土壤科学系,巴吞鲁日 70803)

摘要:选择黄河口北部滨岸高潮滩的碱蓬湿地为研究对象,基于野外原位氮输入模拟试验,探讨了不同氮输入梯度下(对照处理(N0)、低氮处理(N1)、中氮处理(N2)、高氮处理(N3))湿地土壤无机硫赋存形态在生长季的变化差异。结果表明:不同氮处理下各形态无机硫含量均表现为水溶性硫(H_2O-S)>吸附性硫(Adsorbed-S)>盐酸溶解性硫(H_2O-S)>盐酸挥发性硫(H_2O-S),且总无机硫(H_2O-S),由总无机硫(H_2O-S),由总无机硫(H_2O-S),由这无机硫(H_2O-S),由这无机硫(H_2O-S),由之一个。 由这种影响在生长季的某些时期达到了显著水平(H_2O-S)。相对于N0,N1和N2处理下, H_2O-S 2。全量分别增加了 6.12%和7.07%,而在N3处理下降低了0.98%;Adsorbed-S含量在N1处理下增加了11.73%,但在N2和N3处理下分别降低了23.53%和13.77%;HCl-Soluble-S和HCl-Volatile-S在N1、N2和N3处理下均呈降低趋势,降幅分别为5.21%,19.63%,59.59%和0.28%,16.10%,6.44%。尽管不同氮输入处理下土壤养分条件、水盐及酸碱状况均是影响无机硫赋存的关键因素,但pH和EC对其动态变化的影响尤为明显。研究发现,外源氮输入可能通过改变植物生长节律和土壤酸碱状况来影响植物对不同形态无机硫的吸收与利用,进而间接改变了土壤中不同形态无机硫含量及TIS赋存量。

关键词:无机硫形态;总无机硫;氮输入;碱蓬湿地;黄河口

中图分类号:S153.6 文i

文献标识码:A

文章编号:1009-2242(2018)05-0277-10

DOI: 10. 13870/j. cnki. stbcxb. 2018. 05. 044

Effects of Exogenous Nitrogen Enrichment on Variations of Inorganic Sulfur Fractions in Soils of Suaeda salsa Marsh in the Yellow River Estuary During the Growing Season

CHEN Bingbing^{1,2,3}, SUN Zhigao^{1,2,3}, SUN Wenguang⁴, WANG Hua^{1,2,3}, YU Linying^{1,2,3}

- (1. Key Laboratory of Humid Subtropical Eco-geographical Process (Fujian Normal University), Ministry of Education, Fuzhou 350007; 2. Institute of Geography, Fujian Normal University, Fuzhou 350007;
- 3. Fujian Provincial Key Laboratory for Subtropical Resources and Environment, Fujian Normal University,

Fuzhou 350007; 4. School of Plant, Environment and Soil Science, Louisiana State University, Baton Rouge 70803)

Abstract: The Suaeda salsa marsh in high tidal flat of the northern Yellow River estuary were selected as study object, and the variations of inorganic sulfur fractions during the growing season were investigated by conducting an in situ experiment of nitrogen (N) import which included four treatments (N0, no N input; N1, low N input; N2, middle N input; and N3, high N input). Results showed that the inorganic sulfur contents in soils under different treatments generally followed the order of $H_2O-S>Adsorbed-S>HCl-Soluble-S>HCl-Soluble-S>HCl-Volatile-S, and the total inorganic sulfur (TIS) contents accounted for 34.52%~39.58% of the total sulfur (TS) in the four treatments. The contents of <math>H_2O-S$, Adsorbed-S, HCl-Soluble-S and HCl-Volatile-S in wetland soil was changed by exogenous N enrichment in varying degrees, and the effects reached significant levels in some periods of the growing season (P<0.05). Compared with N0, the contents

收稿日期:2018-05-17

资助项目:国家自然科学基金项目(41371104);福建省公益类科研院所重点项目(2016R1032-1);福建省闽江学者奖励计划项目;福建师范大学地理科学学院研究生科研创新基金项目

第一作者:陈冰冰(1993—),女,硕士研究生,主要从事河口湿地生物地球化学研究。E-mail:bingbingchen93@163.com

通信作者:孙志高(1979—),男,研究员,博士生导师,主要从事湿地生态与生物地球化学循环研究。E-mail:zhigaosun@163.com

of H₂O-S increased by 6. 12% and 7. 07% under N1 and N2 treatments, respectively, and decreased by 0. 98% under N3 treatment. The content of Adsorbed-S increased by 11. 73% under N1 treatment, but decreased by 23. 53% and 13. 77% respectively under N2 and N3 treatments. The contents of HCl-Soluble-S and HCl-Volatile-S showed a decreasing trend under N1, N2 and N3 treatments, and the decline were 5. 21%, 19. 63%, 59. 59% and 0. 28%, 16. 10%, 6. 44% respectively. Soil nutrient condition, water salinity, and acid-alkali conditions under different N enrichment treatments were the key factors that affected the amount of TIS, but the effects of pH and EC on the dynamics of different inorganic sulfur fractions were especially obvious. This study found that the exogenous N enrichment could affect the absorption and utilization of inorganic sulfur fractions by altering the growth rhythm of plants and the acid-base status of soils, which consequently changed the contents of inorganic sulfur fractions and the stock of TIS in marsh soils.

Keywords: inorganic sulfur fractions; total inorganic sulfur; nitrogen enrichment; *Suaeda salsa* marsh; Yellow River estuary

硫是地壳中最丰富的元素之一,对环境条件的变化极为敏感,并在全球生源元素生物地球化学循环中扮演着重要角色[1]。硫是植物生长必需的中量矿质营养元素,土壤无机硫是植物吸收硫养分的重要来源,占植物硫吸收总量的55%以上[2]。河口湿地是海岸带地区响应全球变化和人类活动较为敏感的生态系统之一。受河口水动力和海洋潮汐的双重影响,河口湿地硫的生物地球化学循环过程极为复杂,特别是河口湿地氧化一还原环境交替频繁,导致沉积物一水体系中不同赋存形态的硫频繁地从一种形态转变为另一种形态[3]。

目前,国外关于湿地土壤中酸可挥发性硫化物、盐酸溶解性硫、黄铁矿硫和元素硫等的分离提取方法^[4-5]以及其分布与转化特征^[6-8]已进行了较多研究,且研究对象已涉及淡水湿地^[7,9]、盐沼^[4-6]和人工湿地^[10]等。与之相比,国内对湿地土壤硫形态的研究相对较少,且现有研究多集中于对淡水湿地^[11-12]、滨海湿地(河口湿地和盐沼)^[13-14]和水稻田^[15-16]的探讨上,而关于滨海湿地的研究主要涉及闽江口^[13]和长江口^[14],但对其他区域滨海湿地的相关研究还不多见,特别是关于氮负荷增强条件下滨海湿地土壤不同形态无机硫分布及其变化特征的研究还鲜有报道。

黄河口湿地是渤海与黄河河口相互作用形成的中国暖温带最广阔、最完整和最年轻的湿地生态系统,承接着上游带来的大量含氮物质。近年来,黄河口的营养盐入海通量已达 $(1.41\sim4.22)\times10^4$ t,并始终保持在较高水平 $[^{17}]$ 。另外,该区的氮湿沉降量已从 1980 年的 $1\sim2$ g/ $(m^2 \cdot a)$ 增至当前的 $3\sim4.5$ g/ $(m^2 \cdot a)$ $^{[18]}$,接近其氮沉降临界负荷(4.0 g/ $(m^2 \cdot a)$) $^{[19]}$ 。已有研究 $[^{20]}$ 表明,氮与硫在湿地中存在着复杂的耦合关系,外源氮输入增加不但可改变土壤硫转化过程(特别是硫矿化过程),促进含硫气体(如 H_2 S、COS等)的释放,而且还可影响硫驱动下的自养

硝态氮还原菌参与的自养反硝化作用,导致 N₂O 和 N₂ 释放量的显著增加[1] 和含硫气体释放规律的改 变。碱蓬(Suaeda salsa)作为黄河口潮间带分布最 为广泛的先锋盐生植被,是黄河三角洲丹顶鹤、白鹭、 鹆形目鸟类等的主要栖息地,同时还具有维持湿地系 统正常演替和调节气候等多重生态功能。目前,尽管 许多学者已在黄河口碱蓬湿地硫分布特征[21]、硫累 积与残体释放[22-23]、含硫气体释放[24]以及硫生物循 环评估[25]等方面开展了许多工作,但这些研究多是 基于野外原位采样来实施,而关于野外外源氮输入条 件下碱蓬湿地土壤无机硫赋存形态及其变化特征的 相关研究还鲜有报道。鉴于此,本研究以黄河口北部 滨岸高潮滩的典型碱蓬湿地为研究对象,基于野外原 位氮输入模拟试验,研究了不同氮输入梯度下湿地土 壤无机硫赋存形态的分布特征及其主控因素。研究 结果有助于揭示黄河口湿地硫生物地球化学循环对 外源氮输入的响应机理,并可为该区湿地的生态保育 提供重要科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于山东黄河三角洲国家级自然保护区 $(37^{\circ}40'-38^{\circ}10' \text{ N},118^{\circ}41'-119^{\circ}16' \text{ E})$,保护区于 1992 年经国家林业局批准建立,是中国最大的河口三角洲自然保护区,主要保护新生湿地生态系统和珍稀濒危鸟类。保护区总面积为 15.3 万 hm^2 ,其中缓冲区 1.3 万 hm^2 ,试验区 8.2 万 hm^2 。该区属暖温带季风气候区,具有明显的大陆性季风气候特点,四季分明,雨热同期,冷热干湿界限明显,年降水量 551.6 mm,年均温 12.1 ℃,无霜期 196 d, $\geqslant 10$ ℃有效积温 4300 ℃,年蒸发量 1928.2 mm。该区土壤类型主要为隐域性潮土和盐土,主要植被类型为芦苇($Phragmites\ australis$)、碱蓬($S.\ salsa$)、柽柳($Tamatix\ chinensis$)、白茅($Imperata\ cylindrica$) 及罗布麻(A-

pocynum venetum)等。

1.2 试验设计

1.2.1 野外原位模拟试验 2014年4-11月,选择 今黄河人海口北部滨岸高潮滩的碱蓬湿地为研究对 象,参照欧洲 NITREX 项目以及靳英华等[26] 在长白 山地区类似研究的设计,开展外源氮野外原位输入模 拟试验。在典型碱蓬湿地试验区内布设相关装置通 过人工喷氮方式模拟外源氮输入。试验设4个处理, 即 N0(对照处理,无额外氦输入,其值为当前碱蓬湿 地实际氮输入量。结合该区现有资料,考虑陆源氮输 人 $(2.5\sim3.5 \text{ g/(m}^2 \cdot \text{a}))$ 和氮沉降 $(3\sim4.5 \text{ g/(m}^2 \cdot \text{g}))$ a))的综合影响,将值确定为 6.0 g/(m² · a))、N1(低 氮处理:1.5 N0(9.0 g/(m² · a)),模拟湿地未来较低 的外源氮增加量)、N2(中氮处理: 2.0 N0(12.0 g/ (m² · a)),模拟湿地未来较高的外源氮增加量)和 N3(高氮处理:3.0 N0(18.0 g/(m² · a)),模拟湿地 未来更高的外源氮增加量),每个处理随机设置3个 重复小区(5 m×10 m),小区间间隔 10 m。试验于植 物生长季进行,自4月下旬开始,每隔20~30天以 CO(NH₂)₂ 水溶液的形式对不同样地进行外源氮输 入的模拟,共进行8次。按照4种处理在不同阶段的 氮输入要求,将 CO(NH₂)₂ 溶解在 20 L 水中,通过 预布设装置均匀喷洒入各样地,对照样地喷洒等量的 水以减少因外加水造成对湿地生态过程的影响。

1.2.2 样品的采集与测定 在上述不同样地内逐月 采集3个表层土壤样品(0-10 cm,95%以上的碱蓬 根系分布在此深度)。将采集的新鲜土样及时带回实 验室后自然风干,去除杂物研磨过100目筛后装袋待 测。地上生物量采用样方收获法,在不同氮处理样地 内按植物生长特点每隔 20~30 天左右采样 1 次;地 下生物量采用挖掘法,并在地上生物量测定样方内进 行测定。所有植物样品经处理后置于80℃烘干箱中 烘干至恒重后称量。土壤的 pH 和电导率(EC)分别 采用 HACH-sensION3 和 ECTestr11+原位测定,全 氮(TN)和全硫(TS)含量采用 Vario EL 型元素分析 仪测定;土壤有机质含量采用高温外热重铬酸钾容 量法测定,再根据有机质与有机碳之间的转换系数 (0.58)换算有机碳(SOC)含量[27];土壤含水量采用 高精度水分测量仪(AZS-2)测定;土壤不同形态无 机硫含量参照 Krairapanond 等的提取方法[4],具体 提取步骤:(1)水溶性硫 (H_2O-S) ,称 5 g 风干土样 于离心管中,加水 20 mL 振荡 30 min,离心 5 min,将 上清液过滤后定容至 50 mL 容量瓶中,待测;(2)吸 附性硫(Adsorbed-S),将倾去离心液的样品加入 25 mL 0.025 mol/L NaH₂PO₄,振荡 30 min,离心后过 滤,取 10 mL 定容,待测;(3)盐酸溶解性硫(HClSoluble—S)及盐酸挥发性硫(HCl—Volatile—S),用 14 mL 水将上一步样品洗入 J—N 蒸馏瓶中,加入 2 滴辛烷,向气体补集管中加入 25 mL 0.05 mol/L NaOH 溶液,通氮气 5 min,加入 1 mL 7.2 mol/L HCl 溶液,加热至沸腾后微沸 30 min,将样品洗入 50 mL 容量瓶中,加入少量 NaOH 溶液进行脱色处理,将溶液 pH 调至中性,去除土壤中的铁铝沉淀后定容过滤,待测。补集管中加入 2 mL 30% H_2O_2 ,加热微沸 30 min,加入少量 HCl 溶液分解过量 Na_2CO_3 ,定容至 50 mL,待测。在待测液中分别加入 1 g BaCl₂ 于电磁搅拌器上搅拌 1 min,在 5~30 min 内用紫外分光光度计在波长 440 nm 处比浊。总无机硫(TIS)含量为 H_2O —S、Adsorbed—S、HCl—Soluble—S、HCl—Volatile—S含量之和[11]。

1.3 指标计算

土壤 TIS 储量计算公式为:

$$L_S = d_v \times S \times h_i / 100$$

式中: L_s 为土壤 TIS 储量(g/m^2); d_v 为层土壤容重(g/cm^3),S 为土壤 TIS 含量(mg/kg); h_i 为土层深度(cm)。

1.4 数据处理与分析

运用 Origin 8.0 软件对数据进行作图和计算,采用 SPSS 23.0 软件对不同氮输入处理下土壤中各形态无机硫含量进行单因素方差分析(显著性水平设定为 α =0.05),对不同氮输入处理下影响土壤各形态无机硫含量的环境因子进行主成分分析,对不同氮输入处理下土壤各形态无机硫含量与环境因子进行Pearson 相关性分析和逐步线性回归分析(逐步引入一剔除法)。

2 结果与分析

2.1 不同形态无机硫含量变化

2.1.1 H_2O-S H_2O-S 是指存在于土壤溶液中的无机态硫,主要以 SO_4^{2-} 的形式存在,是最易被植物吸收利用的无机硫形态。由图 1 可知,不同氮输入处理下土壤中的 H_2O-S 含量均高于其他 3 种形态的无机硫。就生长季而言,4 种氮处理下土壤中的 H_2O-S 含量均不存在显著差异(P>0.05);但就某一时期而言,除 6—7 月不同氮处理下土壤中的 H_2O-S 含量不存在显著差异外(P>0.05),其他时期的差异均达到显著水平(P<0.05)。整体而言,不同氮处理下土壤中的 H_2O-S 含量在不同时期均呈不同程度的波动变化特征。5—7 月,N1 和 N3 处理下土壤中的 H_2O-S 含量均呈先降低后升高变化,而在 N0 和 N2 处理下均呈下降趋势;8—10 月,不同氮处理下土壤中 H_2O-S 含量的变化模式较为相近,均呈先降低后

升高的变化;但在 10-11 月,除 N2 处理下的 H_2O-S 含量呈上升趋势外,其他处理下的 H_2O-S 含量均呈不同程度的降低变化;在 11 月,N2 处理下的 H_2O-S 含量明显高于其他 3 种氮处理(P<0.05)。就平均状况而言,不同氮处理下土壤中的 H_2O-S 含量在生长季表现为 N2>N1>N0>N3,相对于 N0 处理,N1 和 N2 处理下的 H_2O-S 含量分别增加了 6.12% 和 7.07%,而在 N3 处理下则降低了 0.98%。

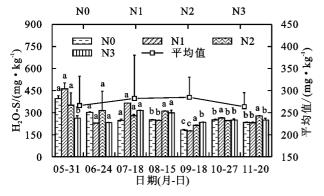


图 1 生长季不同氮处理下湿地土壤 H₂O-S 含量变化

2.1.2 Adsorbed—S Adsorbed—S 是以阴离子交 换吸收和配位吸附方式而保留在土壤胶体表面的无 机态硫(主要为 SO_4^{2-}),是不易被淋溶流失的重要无 机硫形式,其有效性仅次于 H₂O-S,具有较强的稳 定性。由图 2 可知,不同氮输入处理下土壤中的 Adsorbed-S含量在生长季均无显著差异(P>0.05); 但就某一时期而言,除5月和7月外,其他时期土壤 中的 Adsorbed - S 含量在不同氮处理间均存在显著 差异(P<0.05)。具体而言,5-6月,N0和N1处理 下土壤中的 Adsorbed-S 含量均呈上升趋势,而在 N2 和 N3 处理下则呈大幅降低变化;7─9 月,尽管不 同氮处理下土壤中的 Adsorbed—S 含量呈不同变化特 征,但其均在此间取得最低值;10—11 月,N1 和 N2 处理 下的 Adsorbed—S 含量均呈明显上升趋势,而在 No 和 N3 处理下均呈明显降低变化。就平均状况而言,不同 氮处理下土壤中的 Adsorbed-S含量在生长季表现为 N1>N0>N3>N2,相对于 N0 处理,N1 处理下的 Adsorbed-S含量增加了 11.73%,而在 N2 和 N3 处理下 分别降低了 23.53%和 13.77%。

2.1.3 HCl-Soluble-S HCl-Soluble-S主要是和碳酸钙、碳酸镁等结合在一起生成沉淀的无机态硫,易溶于酸性溶液,有效性仅次于 H_2O-S 和 Adsorbed-S。就生长季而言,4 种氮输入处理下土壤中的 HCl-Soluble-S含量均不存在显著差异(P>0.05);但就某一时期而言,除8—10月 N3处理下的 HCl-Soluble-S含量与其他3种氮处理均存在显著性异外(P<0.05),其他时期不同氮处理之间的差异均不显著(P>0.05)(图 3)。整体而言,除

N3 处理下土壤中的 HCl—Soluble—S含量在生长季的变化较为平缓外,其他氮处理下土壤中的 HCl—Soluble—S含量均呈现 5—6 月骤然下降并于 7 月下旬后趋于平缓的变化特征。就平均状况而言,不同氮处理下土壤中的 HCl—Soluble—S含量在生长季表现为 N0>N1>N2>N3,相对于 N0 处理,N1、N2和 N3 处理下的 HCl—Soluble—S含量分别降低了5.21%,19.63%,59.59%。另外,除 N3 处理下土壤中 HCl—Soluble—S含量的季节变化属中等变异外(10%<CV<100%),其在 N0、N1和 N2 处理下均属于强变异性(CV>100%)且以 N1 处理下的变异最为明显(表 1)。

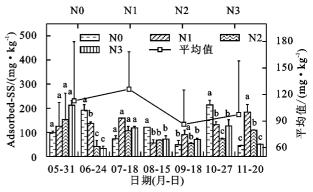


图 2 生长季不同氮处理下湿地土壤 Adsorbed-S 含量变化

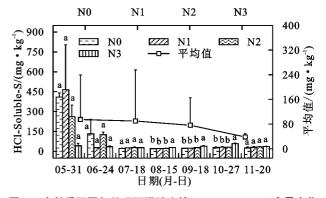


图 3 生长季不同氮处理下湿地土壤 HCl-Soluble-S含量变化 2.1.4 HCl-Volatile—S HCl-Volatile—S 主要 是在厌氧环境中 SO_4^{2-} 被硫酸盐异化还原细菌还原 成无机态而形成,是含量最低的无机硫组分。就生长 季而言,不同氮处理下土壤中的 HCl-Volatile—S 含量均不存在显著差异(P>0.05);但就某一时期而言,除了 5,7,10 月不同氮处理下土壤中的 HCl-Volatile—S含量不存在显著差异外(P>0.05),其他时期的差异均达到显著水平(P<0.05)(图 4)。总体而言,5—6 月,N0 和 N1 处理下土壤中的 HCl-Volatile—S含量均呈增加趋势,而在 N2 和 N3 处理下均呈降低趋势;7—8 月,不同氮处理下土壤中的 HCl-Volatile—S含量均呈下降趋势,且其值在此间均取得最低值;而在 9—11 月,不同氮处理下的 HCl-Volatile—S含量均呈先降低后增加变化。就平均状

况而言,不同氮处理下土壤中的 HCl-Volatile-S 含量在生长季表现为 N0>N1>N3>N2,相对于 N0 处理,N1、N2 和 N3 处理下的 HCl-Volatile-S 含量分别降低了 0.28%,16.10%,6.44%。

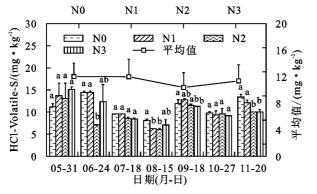
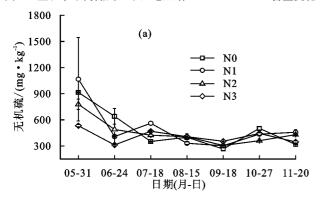


图 4 生长季不同氮处理下湿地土壤 HCI-Volatile-S 含量变化



2.2 TIS 含量及储量分布

由图 5 可知,不同氮处理下土壤 TIS 含量在生长季的变化均不存在显著差异(P>0.05),其除在 5—6 月呈明显降低趋势外,在其他月份均呈较小波动变化。由表 1 可知,N0、N1、N2、N3 处理下土壤 TIS 在生长季的平均含量分别为(484.82 ± 227.31),(509 ± 259.97),(456.7 ± 153.22),(409.48 ± 77.85) mg/kg,占相应处理下 TS 含量的 37.48%,39.58%,34.59%,31.52%。不同氮处理下土壤 TIS 储量的变化模式与其含量的变化模式相似,其在生长季的平均储量整体表现为 N1(69.17 ± 35.30)g/m² > N0(65.84 ± 30.87)g/m² > N2(62.02 ± 20.81)g/m² > N3(55.61 ± 10.57)g/m²。相较于 N0处理,N1 处理下的 TIS 储量增加了 5.06%,而在 N2和 N3 处理下分别降低了 5.81%和 15.54%。

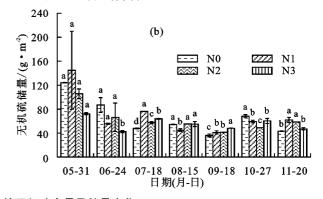


图 5 生长季不同氮处理下土壤无机硫含量及储量变化 生长季不同氮处理下土壤各形态无机硫平均含量及其占比

处理	指标	无机硫形态						
		TS	H_2O-S	Adsorbed-S I	HCl-Soluble-S	HCl-Volatile-	S TIS	
N0	无机硫含量/(mg·kg ⁻¹)	1293.42 ± 302.26	266.01±66.9	112.81±66.99	94.78±144.87	11.22 \pm 2.23	484.82 ± 227.31	
	CV/%		25.15	59.39	152.84	19.89	46.88	
	百分比/%		54.87a	23.27a	19.55a	2.31a	37. 48b	
N1	无机硫含量/(mg·kg ⁻¹)	1286.97 ± 207.41	282.28 ± 98.1	126.05 ± 42.36	89.84 ± 165.81	11.19 \pm 2.91	509 ± 259.97	
	CV/%		34.75	33.61	184.55	25.99	51.04	
	百分比/%		55.42a	24.75a	17.64a	2.20a	39. 58b	
N2	无机硫含量/(mg·kg ⁻¹)	1320.14 ± 254.68	284.81 ± 45.96	86.26 ± 38.74	76.18 \pm 89.46	9.41 \pm 2.45	456.7 ± 153.22	
	CV/%		16.14	44.91	117.44	26.05	33.55	
	百分比/%		62.37a	18.89a	16.68a	2.06a	34. 59b	
N3	无机硫含量/(mg·kg ⁻¹)	1299.15 ± 156.85	263.41 ± 31.99	97.28 ± 60.77	38.30 \pm 10.25	10.50 \pm 2.68	409.48 ± 77.85	
	CV/%		12.14	62.47	26.76	25.51	19.01	
	百分比/%		64.33a	23.76a	9.35a	2.56a	34. 52b	

注:a 为各无机硫形态占总无机硫的百分比;b 为总无机硫占全硫的百分比;无机硫含量为平均值土标准误差。

3 讨论

3.1 氮输入对土壤总无机硫的影响

本研究中,不同氮处理下土壤 TIS 含量占 TS 含量的比例介于 34.52%~39.58%,明显高于黄土母质发育的土壤^[28]。原因可能是本研究区的土壤主要为黄河携带大量泥沙(大多来源于黄土高原)在河海

相互作用下冲积而成的滨海盐土,盐类矿物含量较多,加之海水中含有丰富的硫酸盐及 Ca、Mg 等离子,而 Ca、Mg 等离子与硫酸盐在土壤中会形成共沉淀,从而导致土壤中的 TIS含量较高。本研究表明,随着氮输入量的增加,TIS、H2O-S和 Adsorbed-S含量的变化趋势较为一致,均呈先增加后降低变化,

即 N1 处理最高, N2 处理次之, N3 处理最低。与之不同, HCl-Soluble-S含量则随着氮输入量的增加呈一直降低变化。由于本研究区的碱蓬湿地主要受氮养分条件限制^[29], 故低氮输入处理可对土壤有机硫矿化起到一定的激发作用^[30], 但随着氮输入量的增加和输氮时间的延长, 其对于有机硫矿化的激发作用也在减弱, 甚至起到抑制作用^[31], 其结果导致了TIS、H₂O-S和 Adsorbed-S含量的降低。另外,导致土壤中 HCl-Soluble-S含量随氮输入量增加呈一直降低变化的原因还可能与本研究组前期研究得出的氮硫养分供给在氮负荷增强条件下不同步且植物对硫养分需求增强的结论有关^[32]。由于 N2 和

N3 处理下的生物量均大幅增加(图 6),此时土壤中的 H_2O-S 和 Adsorbed—S可能不足以满足植物生长对硫养分的需求,而作为有效性仅次于 H_2O-S 和 Adsorbed—S 的 HCl-Soluble-S 可能也被植物大量吸收,由此导致这 3 种形态无机硫含量以及 TIS含量在氮负荷增强条件下均降低。相比之下,不同氮处理下土壤中 HCl-Volatile-S含量占 TIS含量的比例均最低,且其值随氮输入的增加整体变化不大。原因可能在于,本研究样地均位于高潮滩,地表无积水且土壤水分含量不高(13.75%~40.13%),不存在长期的厌氧环境,故 SO_4^{2-} 异化还原过程进行缓慢,HCl-Volatile-S含量不高。

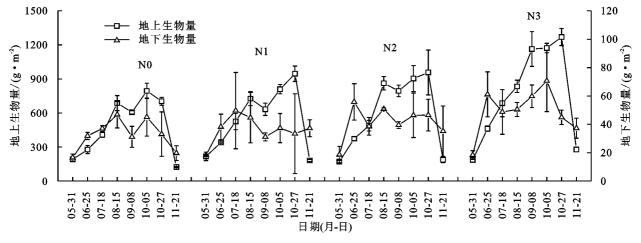


图 6 不同氮处理下碱蓬地上和地下生物量季节动态

为了明确影响不同氮输入处理下 TIS 含量动态变 化的关键因素,采用主成分分析对影响其赋存量的相关 因子进行筛选(表 2)。结果表明,N0 处理下的土壤养分 条件(TS、TP和TN)和水盐状况是影响TIS含量动态 变化的关键因子(累计贡献率达84.65%),而土壤酸碱 状况(pH、EC)对其变化也具有重要影响(累计贡献 率为 15.35%); N1 处理下, 影响 TIS 含量动态变化 的关键因子为土壤养分条件(TN、TP)(累计贡献率 为 79.68%)和水分含量(累计贡献率为 20.32%); N2 处理下,土壤酸碱状况(pH、EC)与养分条件 (TP)是影响 TIS 含量动态变化的关键因子,其累计 贡献率达 91.21%; N3 处理下,影响 TIS 含量动态变 化的关键因子除了土壤酸碱状况(pH、EC)和水分含 量外(累计贡献率为81.19%),还包括土壤养分条件 (TP)(累计贡献率为 18.81%)。整体而言,尽管影 响不同氮处理下土壤 TIS 赋存量的关键因素大多为 土壤养分条件、水盐及酸碱状况,但随着氮输入量的 增加,影响 TIS 赋存量的养分类型发生了较大改变, 即由 N、P、S 逐步转变为 P。前述可知,本研究区的 碱蓬湿地主要受氮养分条件限制[29],但随着氮输入

量的增加,湿地氮养分限制状况得以缓解,其不再是主要的限制性养分,而此间磷养分的限制程度可能凸显出来。可能正是这种养分限制类型的转变,导致不同氮处理下碱蓬植被的生理与生态过程发生改变,进而可能间接影响到土壤中 TIS 赋存量的动态变化。

3.2 氮输入处理下土壤理化性质对无机硫形态的影响

HCl-Volatile—S在 N2 和 N3 处理下呈显著正相关 (P<0.05)。前述可知,氮负荷增强条件下土壤 pH 呈升高趋势,而 EC 呈降低趋势,说明土壤溶液中可交换态的 盐基离子降低,而主要和碳酸钙、碳酸镁等结合在一起生成共沉淀的 HCl-Soluble—S 含量也随之降低,故其与 pH 呈负相关,与 EC 呈正相关。另外,土壤 EC 的降低亦说明盐分对硫酸盐异化还原菌的抑制能力降低,异化还原菌的活性增强 [33],这在一定程度上促进了挥发性硫化物的产生,加之土壤的含水量较低 (13.75%~40.13%),通气状况较好 (>20 μ m 的粒径占 92%以上),使得存留在土壤中的 HCl-Volatile—S 含量降低。相比之下,不同氮处理下土壤的 Adsorbed—S 含量与 pH 均呈负相关,且二者的相关

性在 N2 处理下达到极显著水平(P<0.01),另外,其与 EC 均呈正相关(N0 处理除外),且二者的相关性在 N1 处理下达到极显著水平(P<0.01)。本研究中,随着氮输入量的增加,pH 整体呈升高趋势(图7),而这在一定程度上导致了土壤中 Adsorbed—S含量的降低(图 2)。这一结果与刘贺永等[34] 对氮沉降影响下草原土壤硫组分与 pH 之间关系的研究结论一致。除 pH 和 EC 与不同形态无机硫存在密切关系外,其他因子亦可能与个别处理下某一形态无机硫存在显著相关关系,如 Adsorbed—S 在 N2 处理下与 TS 呈显著正相关(P<0.05),在 N3 处理下与 TN 和含水量呈显著负相关(P<0.05);HCl—Soluble—S 在 N3 处理下与 SOC 呈显著正相关(P<0.05)。

表 2 特征值及主成分矩阵

处理	成分 -	特征值			在接回フ	主成分载荷		
		特征值	贡献率/%	累计贡献率/%	环境因子	Z1	Z2	Z3
N0	1	3.034	43.344	43.344	$pH(x_1)$	-0.488	-0.154	0.859
	2	2.892	41.308	84.652	$EC(x_2)$	-0.140	0.929	-0.344
	3	1.074	15.348	100.000	$TS(x_3)$	0.976	-0.203	0.074
	4	1.720E-16	2.458E-15	100.000	$TN(x_4)$	0.084	-0.173	0.981
	5	5.281E-17	7.545E-16	100.000	$TP(x_5)$	0.085	0.990	-0.109
	6	1.119E-17	1.598E-16	100.000	$SOC(x_6)$	-0.751	0.645	0.141
	7	-5.171E-16	-7.387E-15	100.000	含水量(x7)	0.888	0.337	-0.313
	1	3.770	53.855	53.855	$pH(x_1)$	0.501	0.771	-0.393
	2	1.808	25.822	79.678	$EC(x_2)$	-0.863	-0.505	-0.014
	3	1.423	20.322	100.000	$TS(x_3)$	-0.861	0.354	0.366
N1	4	2.784E-16	3.977E-15	100.000	$TN(x_4)$	0.938	0.296	0.180
	5	2.802E-17	4.003E-16	100.000	$TP(x_5)$	-0.004	0.999	0.040
	6	-5.004E-17	-7.149E-16	100.000	$SOC(x_6)$	0.681	-0.011	-0.732
	7	-1.454E-16	-2.078E-15	100.000	含水量(x7)	0.112	-0.093	0.989
	1	4.236	60.509	60.509	$pH(x_1)$	0.979	-0.121	
	2	2.149	30.702	91.211	$EC(x_2)$	-0.235	0.846	
	3	0.615	8.789	100.000	$TS(x_3)$	-0.944	-0.331	
N2	4	1.719E-16	2.456E-15	100.000	$TN(x_4)$	0.749	-0.617	
	5	-8.404E-17	-1.201E-15	100.000	$TP(x_5)$	0.272	0.932	
	6	-1.569E-16	-2.241E-15	100.000	$SOC(x_6)$	0.616	-0.688	
	7	-4.656E-16	-6.652E-15	100.000	含水量(x7)	-0.911	0.268	
	1	3.592	51.319	51.319	$pH(x_1)$	0.990	-0.140	0.020
N3	2	2.091	29.871	81.191	$EC(x_2)$	-0.917	0.356	0.179
	3	1.317	18.809	100.000	$TS(x_3)$	0.620	0.422	-0.661
	4	1.968E-16	2.811E-15	100.000	$TN(x_4)$	-0.989	0.047	-0.143
	5	6.854E-17	9.792E-16	100.000	$TP(x_5)$	0.161	0.313	0.936
	6	-7.548E-17	-1.078E-15	100.000	$SOC(x_6)$	0.254	-0.940	-0.230
	7	-2.192E-16	-3.132E-15	100.000	含水量(x7)	-0.094	0.996	0.007

为了进一步明确不同氮处理下不同环境因子对 各形态无机硫含量的影响,将相关因子与不同形态无 机硫含量进行逐步线性回归分析(表 4)。结果表明, N0 处理下, TN 对 HCl-Volatile-S含量变化的解

释贡献可达 98.5% (P=0.007); N1 处理下, EC 对 Adsorbed—S 含量变化的解释贡献率达 94.4% (P=0.019), TS 对 HCl—Volatile—S 含量变化的解释贡献率为 96.2% (P=0.019); N2 处理下, TN 对 Adsorbed—S 含量变化的解释贡献率为 96.2% (P=0.019), pH 对 HCl—Soluble—S 含量变化的解释贡献率为 92.9% (P=0.036); N3 处理下, TS 对 H₂O—S 含量变化的解释贡献

8.3 8.2 (a) 8.1 8.0 7.9 편 _{7.8} N₀ 7.7 N17.6 N2 7.5 7.4 05-31 06-24 07-18 08-15 09-18 10-27 11-20 日期(月-日)

率为 91.0% (P=0.046),SOC 对Adsorbed—S含量变化的解释贡献率为 99.3% (P=0.003)。这与上述相关分析的部分结果以及前述影响 TIS 动态变化的主成分分析相关结论一致。此外,对于不同氮处理下的其他无机硫形态而言,逐步线性回归分析中无任何因子进入方程,说明其在相应氮处理下的变化受环境因子的影响可能比较复杂。

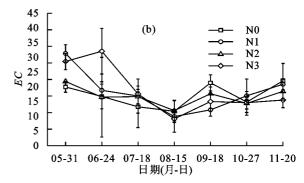


图 7 生长季不同氮处理下土壤 pH 和 EC 变化 表 3 不同氮处理下无机硫与环境因子之间相关关系

表5 个间域及每下光机顺力补充四寸之间们人人示								
 无机硫形态	处理 -	相关性						
	处理 -	рН	EC	SOC	TS	TN	TP	含水量
	N0	-0.477	-0.491	0.370	-0.030	-0.422	-0.387	0.133
H_2O-S	N1	-0.344	0.199	-0.104	-0.423	0.689	-0.417	-0.577
1120 3	N2	-0.385	-0.120	-0.279	0.119	0.117	-0.608	0.397
	N3	0.245	-0.904**	-0.252	0.175	-0.237	-0.427	-0.146
	N0	-0.202	-0.477	-0.389	0.408	-0.451	-0.213	-0.434
Adsorbed—S	N1	-0.596	0.951**	-0.407	-0.353	-0.072	-0.578	-0.211
Adsorbed—S	N2	-0.949**	0.772	-0.329	0.785*	0.559	-0.397	-0.847
	N3	-0.376	0.209	0.086	0.239	-0.821*	-O.196	-0.979*
	N0	-0.923**	0.029	0.508	-0.042	-0.537	-0.106	0.542
HCl-Soluble-S	N1	-0.490	0.851*	0.114	0.089	0.346	-0.206	-0.562
HCI—Soluble—S	N2	-0.905*	0.744	-0.313	0.620	-0.143	-0.211	0.543
	N3	-0.110	0.026	0.796*	-0.166	-0.080	-0.144	-0.877
	N0	-0.835*	0.744	0.377	0.038	-0.515	0.212	0.562
HCL WILL C	N1	-0.430	0.573	-0.495	0.518	-0.449	0.010	0.474
HCl-Volatile-S	N2	-0.723	0.911*	-0.184	0.150	0.084	0.293	-0.287
	N3	-0.768*	0.822*	-0.284	0.125	-0.435	0.332	0.460

表 4 不同氮处理下无机硫与环境因子逐步线性回归分析

	处理	无机硫形态	回归方程	R^2	P
	N0	$HCl\!-\!Volatile\!-\!S$	$y = 23.139 - 0.039x_4$	0.985	0.007
N	N1	$Adsorbed\!-\!S$	$y = -77.702 + 10.157x_2$	0.944	0.019
	INI	$HCl\!-\!Volatile\!-\!S$	$y = -25.189 + 0.026x_3$	0.962	0.019
N2	NI2	$Adsorbed\!-\!S$	$y=12.611+0.098x_4$	0.962	0.019
	11/2	HCl-Soluble-S	$y = 3728.384 - 465.366x_1$	0.929	0.036
	N3	H_2O-S	$y=15.641+0.188x_3$	0.910	0.046
	149	Adsorbed - S	$y = -16.152 + 0.006x_7$	0.993	0.003

3.3 植物生长节律与硫养分利用状况对土壤无机硫 形态的影响

本研究表明,随着氮输入量的增加,土壤中不同形态无机硫含量在植物不同生长时期均呈现出不同的变化特征,而这种变化可能与植物生长节律以及地上与地下之间的养分供给关系密切相关。已有研究表明,无机硫作为可被植物吸收利用的主要硫库,其赋存量与植物的吸收与利用密切相关[35]。

本研究中,不同氮处理下各形态无机硫含量在生

长初期均相对较高,这主要与该时期植物的地上和地 下生物量均较低(图 6)以及其所需硫养分也相对较 少[32]有关。正是由于此间植物对硫养分的需求量不 大才使得不同氮处理下土壤中各形态无机硫含量均 相对较高。随着植物生长加快,特别是在生长旺期, 不同氮处理下的植物对硫养分的需求量均随之增 加[32]。为了满足生长旺期植物对硫养分的需求,不 同氮处理下的植被必须在生长高峰来临前从土壤中 吸收充足的硫养分以供给植物生长发育的需要[32], 而这是导致土壤中 H2O-S、Adsorbed-S 和 HCl-Soluble-S含量(特别是 HCl-Soluble-S)在生长 旺期前(7月中旬)均迅速降低的重要原因。由于土 壤的 pH 整体随氮输入量的增加而升高(图 7),故其 在一定程度上可导致 Adsorbed-S 含量的降低。正 是如此,土壤中的 H₂O-S 和 Adsorbed-S 含量可 能已不足以满足植物生长对硫养分的需求,而有效性 仅次于 H₂O-S 和 Adsorbed-S 的 HCl-Soluble-S亦可能被植物大量吸收利用,由此使得不同氮处理 下土壤中的 HCl-Soluble-S含量在生长旺期前均 呈骤然降低趋势。在生长旺期,植物对硫养分的需求 持续增加,这直接导致了不同氮处理下土壤中的 H₂O-S、Adsorbed-S 和 HCl-Soluble-S 含量在 此间一直处于较低水平。在成熟期和生长末期,植物 不再需要大量的硫养分来维持生长,故不同氮处理下 土壤中的 H₂O-S 和 Adsorbed-S 含量在此间均呈 不同程度的增加变化,而 HCl-Soluble-S含量在此 间变化不大。原因可能在于,HCl-Soluble-S主要 是与碳酸钙、碳酸镁等结合在一起生成共沉淀的无机 硫形态,具有较强的稳定性,其有效性也较 H₂O-S 和 Adsorbed - S 差,加之此间植物对硫养分需求的 降低,导致其在土壤中的含量趋于稳定。相比之下, 土壤中的 HCl-Volatile-S含量在此间(特别是生 长末期)整体随氮输入量的增加而降低。原因可能在 于,经过一个生长季的输氮处理,土壤中的氮含量在 N1、N2 和 N3 处理下整体高于 N0 处理,而高氮处理 在一定程度上可促进挥发性硫化物的产生,加之此间 降水少,土壤含水量较低(13.75%~15.76%),通气 状况较好,故可在一定程度上导致存留在土壤中的 HCl-Volatile-S含量也较低。

4 结论

(1)尽管外源氮输入对生长季湿地土壤不同形态 无机硫含量的变化不存在显著影响(P>0.05),但就 某些时期而言,其影响达到了显著水平(P<0.05)。 不同氮处理下各形态无机硫含量均表现为 $H_2O-S>$ Adsorbed—S>HCl—Soluble—S>HCl—Volatile—S,且 TIS 占 TS 的比例介于 34.52%~39.58%。

- (2) 外源氮输入不同程度地改变了土壤中的 H_2O-S 、Adsorbed -S、HCl -S Soluble -S 和 HCl -V Volatile -S 含量。相对于 N0,N1 和 N2 处理下 H_2O-S 含量分别增加了 6.12% 和 7.07%,而在 N3 处理下降低了 0.98%;Adsorbed -S 含量在 N1 处理下增加了 11.73%,但在 N2 和 N3 处理下分别降低了 23.53% 和 13.77%;HCl -S Soluble -S 和 HCl -V Volatile -S 在 N1、N2 和 N3 处理下均呈降低变化,降幅分别为 5.21%, 19.63%,59.59% 和 0.28%,16.10%,6.44%。
- (3)尽管不同氮处理下土壤养分条件、水盐及酸碱状况均是影响土壤 TIS 赋存的关键因素,但 pH 和 EC 对不同形态无机硫含量动态变化的影响尤为明显;随着氮输入量的增加,影响土壤 TIS 赋存的养分状况可能逐步由 N 限制向 P 限制转变。
- (4)外源氮输入可能通过改变植物生长节律和土壤酸碱状况来影响植物对不同形态无机硫的吸收与利用,进而间接改变了土壤中不同形态无机硫含量及TIS 赋存量。

参考文献:

- [1] Wu S B, Kuschk P, Wiessner A, et al. Sulphur transformations in constructed wetlands for wastewater treatment: A review [J]. Ecological Engineering, 2013, 52; 278-289.
- [2] Lefroy R L, Anderson G, Blair G. Methods for the measurement of sulphur in plants and soil [J]. Plant and Soil, 1994, 164; 243-250.
- [3] 幸颖,刘常宏,安树青.海岸盐沼湿地土壤硫循环中的微生物及其作用[J].生态学杂志,2007,26(4):577-581.
- [4] Krairapanond N, De Laune R. D, Patrick W H. Seasonal distribution of sulfur fractions in louisiana salt marsh soils [J]. Estuaries, 1991, 14(1): 17-28.
- [5] Zopfi J, Böttcher M E, Bo B J. Biogeochemistry of sulfur and iron in Thioploca -colonized surface sediments in the upwelling area off central chile [J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2008, 72(3): 827-843.
- [6] Attri K, Kerkar S, Lokabharathi P A. Ambient iron concentration regulates the sulfate reducing activity in the mangrove swamps of Diwar, Goa, India [J]. Estuarine Coastal & Shelf Science, 2011, 95(1): 156-164.
- [7] Akerblom S; Bishop K, Bjorn E, et al. Significant interaction effects from sulfate deposition and climate on; sulfur concentrations constitute major controls on methylmercury; production in peatlands [J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2013, 102(2): 1-11.
- [8] Viana I G, Valiela I, Martinetto P, et al. Isotopic stud-

- ies in Pacific Panama mangrove estuaries reveal lack of effect of watershed deforestation on food webs [J]. Marine Environmental Research, 2015, 103; 95-102.
- [9] Me V D W, Roelofs J G, Lamers L P. Multi-level effects of sulphur-iron interactions in freshwater wetlands in the Netherlands [J]. Science of the Total Environment, 2008, 406(3): 426-9.
- [10] Wu S, Jeschke C, Dong R, et al. Sulfur transformations in pilot-scale constructed wetland treating high sulfate-containing contaminated groundwater: A stable isotope assessment [J]. Water Research, 2011, 45 (20): 6688-6698.
- [11] 郝庆菊,王起超,王跃思.三江平原典型湿地土壤中硫的分布特征[J].土壤通报,2004,35(3):331-335.
- [12] 田涛,张代钧,李玉莲,等.重庆园博园龙景湖水体中无机硫分布特征及有机质的影响[J].安全与环境学报,2016,16(1):304-308.
- [14] 曹爱丽. 长江口滨海沉积物中无机硫的形态特征及其环境意义[D]. 上海:复旦大学,2010.
- [15] 杨劲峰,韩晓日,唐亮,等.长期不同施肥对土壤无机硫组分的影响[J].土壤通报,2008,39(4):808-811.
- [16] 杜光辉,饶伟,李鑫,等.水稻根际与非根际土壤硫素赋存形态转化及其迁移规律[J].环境科学,2016,37(7):2779-2790.
- [17] Sun Z G, Sun W G, Tong C, et al. China's coastal wetlands: Conservation history, implementation efforts, existing issues and strategies for future improvement [J]. Environment International, 2015, 79: 25-41.
- [18] 遆超普,颜晓元.基于氮排放数据的中国大陆大气氮素湿沉降量估算[J].农业环境科学学报,2010,29(8): 1606-1611.
- [19] 段雷,郝吉明,谢绍东,等. 用稳态法确定中国土壤的硫沉降和氮沉降临界负荷[J]. 环境科学,2002,23(2):7-12.
- [20] Kanda K, Tsuruta H, Minami K. Emission of dimethyl sulfide, carbonyl sulfide, and carbon bisulfide from paddy fields [J]. Soil Science and Plant Nutrition, 1992, 38(4): 709-716.
- [21] 孙万龙,孙志高,林光辉,等.黄河口滨岸潮滩不同生境下翅碱蓬硫元素的季节变化[J].植物生态学报,2011,35(3):303-310.

- [22] 郝庆菊,王起超,王其存,等.三江平原典型湿地及其开垦后土壤中总硫变化的初步研究[J].应用生态学报,2003,14(12);2191-2194.
- [23] 李新华. 三江平原小叶章湿地系统硫的形态分布和转 化过程研究[D]. 长春:中国科学院东北地理与农业生 态研究所,2007.
- [24] 李新华,刘景双,王金达,等. 陆地生态系统含硫气体释放研究进展[J]. 生态环境学报,2005,14(1);117-120.
- [25] Sun Z G, Mou X J, Song H L, et al. Sulfur biological cycle of the different *Suaeda salsa* marshes in the intertidal zone of the Yellow River estuary, China [J]. Ecological Engineering, 2013, 53(2): 153-164.
- [26] 靳英华,许嘉巍,宗盛伟,等. 氮沉降对长白山苔原植被影响的试验研究[J]. 地理科学,2014,34(12):1526-1532.
- [27] 鲁如坤. 土壤农化分析方法[M]. 北京:中国农业科学技术出版社,2000.
- [28] 徐成凯,胡正义,章钢娅,等. 石灰性土壤中硫形态组分及其影响因素[J]. 植物营养与肥料学报,2001,7(4): 416-423.
- [29] Sun Z G, Mou X J, Sun J K, et al. Nitrogen biological cycle characteristics of Seepweed (*Suaeda salsa*) wetland in intertidal zone of Huanghe (Yellow) River estuary [J]. Chinese Geographical Science, 2012, 22 (1): 15-28.
- [30] Ghani A, Mclaren R G, Swift R S. Sulphur mineralisation and transformations in soils as influenced by additions of carbon, nitrogen and sulphur [J]. Soil Biology and Biochemistry, 1992, 24(4): 331-341.
- [31] Kirchmann H, Pichlmayer F, Gerzabek M H. Sulfur balances and sulfur-34 abundance in a long-term fertilizer experiment [J]. Soil Science Society of America Journal, 1996, 60(1): 174-178.
- [32] 陈冰冰,孙志高,孙文广,等.外源氮输入对黄河口新生湿地植物—土壤系统硫分布特征的影响[J].生态学报,2018,38(16):5698-5708.
- [33] 李新华,郭洪海,杨丽萍,等. 黄河三角洲翅碱篷湿地硫化氢和羰基硫排放动态研究[J]. 环境科学,2014,35(2):786-791.
- [34] 刘贺永. 模拟氮沉降对温带半干旱草原土壤磷硫组分的影响[D]. 沈阳: 沈阳大学, 2016.
- [35] Zhang J, Chi F, Zhou B, et al. Sulfur bioavailability of black soil in northeast China [J]. Soil & Plant Science, 2014, 63(2): 172-179.