

# 全球生物地球化学循环研究的进展

庄亚辉

(中国科学院生态环境研究中心,北京2871信箱,100085)

**摘要** 简要介绍了全球元素生物地球化学循环研究的新进展。首先说明几十年来生物地球化学循环研究重点的转变,其次分析了当前研究的特点,这就是多层次地(时空及生态系统)进行实验和数学模拟并外推至全球,比经典的循环研究要细致得多。经典研究往往只是将定位点上的结果简单地外推到区域甚至全球。最后有选择地阐述了生物地球化学循环各领域(源、汇、转化过程、测量方法、模式等)内的发展趋势与热点,其中主要有农业生态系统含碳、氮痕量气体的源、遗漏的碳汇、碳、氮、硫、磷间的耦合作用、同位素丰度比及指示物的应用和氧化亚氮和甲烷释放模式。

**关键词** 生物地球化学循环 释放源 汇 传输及转化过程 痕量气体测定 过程模拟

**CLC P593, Q14, P69**

全球生物地球化学循环是研究元素的各种化合物在生物圈、水圈、大气圈、岩石土壤圈各储库之间的迁移和转化。除了各种物理、化学、生物过程与通道的研究外,还包括其源、汇、通量、储库及模式研究<sup>[1]</sup>。在50年代以前,经典的元素循环是以自然界的生物地球化学过程为对象的<sup>[2~3]</sup>,二次世界大战结束后,大量的核试验引起人们对人工核素的全球沉降和迁移过程的关注。60~70年代工农业的发展带来了化肥、农药、洗涤剂和重金属的全球性污染。在国际科联环境科学问题委员会(SCOPE/ICSU)的倡导下,开展了全球碳、氮、硫、磷和重金属的生物地球化学循环的研究<sup>[4~6]</sup>。80年代以来,国际地圈生物圈计划(IGBP)以及其它许多的国际全球科研计划针对人类活动引起的系列全球变化,例如温室效应、臭氧层破坏、海平面升高、森林锐减、土地退化等进行研究。这些问题均与元素循环有关,因此给碳、氮、硫、磷生物地球化学循环的研究带来了新的推动力和新的研究内容,使元素循环研究进入一个新的阶段<sup>[7]</sup>。1987年,美国地球物理学会为此专门出版了 *Global Biogeochemical Cycles* 学术刊物,刊登此方面的新成就。

由于篇幅限制,本文只讨论碳、氮、硫、磷四个元素的一些新进展,分别介绍生物释放源、汇、转化传输机理、实验方法及模式的前缘内容、热点与趋势。但这并不意味着其它元素不重要。例如,人们已认识到卤素元素生物地球化学的循环对全球变化的影响,氧循环(也就是水

收稿日期:1996-07-08 修改稿收到日期:1996-11-30

作者简介:庄亚辉,男,1930年生,研究员,环境化学博士生导师,国际科联环境问题委员会中国委员会委员,从事氮、硫氧化物的活化与转化以及碳、氮、硫痕量气体释放源的研究。

本研究受美国国家科学基金会1995~1997年项目、国家自然科学基金委员会化学部课题、国家自然科学基金委员会跨学部项目、中国科学院环境科学委员会及资源环境局重大科技项目基金资助。

循环)的重要性更是毋庸置疑的。

## 1 当前生物地球化学循环研究的特点

**1.1 多层次的时空布局<sup>[8]</sup>** 在研究生物圈及大气间的交换时,不论实验测定还是数学模拟均有空间尺度不匹配的问题。因此要针对不同空间尺度作多层次的布置:实验通常分单叶片过程测定、单枝叉测定、地面采样箱、铁塔涡流相关(微气象法)、系留气球、高空气球、航测和卫星遥测。模拟时也相应由微宇宙、样方推广至区域乃至全球。在过程动态研究中,时间尺度可由昼夜、季节、年延伸至世纪乃至地质年代。

**1.2 多生态类型的研究<sup>[9~10]</sup>** 与80年代以前的循环研究相比,当前全球元素循环分为寒带、中纬度、热带、海洋及极地五个区域来进行研究,同一区内不同生态系统的元素循环在实验站点上进行,而不同生态系统间的过渡则在设置的过渡样带来进行。

**1.3 气候变化的反馈<sup>[11]</sup>** 国际生物圈和地圈计划中,元素循环研究不仅研究人为活动造成的通量变化,而且研究气候变化对元素循环的反馈。

## 2 碳、氮、硫、磷的生物释放源

**2.1 多彩的碳生物源<sup>[11~12]</sup>** 近年来有不少生物释放源的报道。除了生物质燃烧外,树木与作物释放的非甲烷烃、水田释放的甲烷以及各类土壤呼吸释放的二氧化碳等,都是重要的源。由于东亚和南亚水稻很多,专门设题研究水田释放源。随着亚洲人生活水平的提高,奶牛与肉牛数量会大增,反刍牲畜释放源的研究也会成为专题。

陆地生态系统净生产力的变化以及土地利用的变化这两个不确定因素控制着碳源的大小。甲烷的增长的起因和增长速率的变化均不清楚,其山地土壤的生物汇也不清楚。这些都是需要研究的。

**2.2 氮的生物释放源中含氮化合物的系统分析** 当前氮循环研究中已不局限于常规氮的形态分析,而是系统分析各种有机氮化合物(伯、仲、叔胺、亚硝酸酯等),这样才有可能对各类含氮有机物的反应速率常数和热力学参数进行测定和计算机模拟。

**2.3 硫排放源的重点<sup>[9]</sup>** 硫的排放源现在仍是一个热点。近年来海洋生物源强方面有不少的工作,其结果较可靠。海洋生物源的贡献约占一半,研究较少的反倒是陆地生态系统的源,包括植物与土壤,一些树叶释放硫化氢,玉米、小麦及苜蓿释放二甲基硫醚。植物还是羰基硫的汇。全球硫源强的不确定性主要是表现在把少数点上的结果外推至全球。

## 3 碳、氮、硫、磷生物地球化学循环的汇

**3.1 遗漏的碳汇<sup>[13~14]</sup>** 海洋无疑是大的碳汇,但汇的强度不清楚。大气二氧化碳和甲烷浓度的增加引起人们对温室效应的关注,但人们对全球碳循环的认识还很肤浅。根据现在了解的二氧化碳源汇进行估计,连收支平衡都做不到。源比汇大 $120 \times 10^8 \sim 180 \times 10^8 \text{ t C/a}$ ,这也就是所谓“遗漏的碳汇”(the missing carbon sink)。有可能确有未知的碳汇,也有可能还有更大的未知源,或仅是源汇通量测算不准造成的。

**3.2 黑炭提供的信息<sup>[15]</sup>** 生物质燃烧不仅是含碳气体释放源,它还是重要的碳汇。P. Crutzen等指出任何燃烧过程总有一部分生物质经干馏变为黑炭。黑炭属元素碳或石墨碳,不被微生物降解,甚至在340℃纯氧中也稳定。许多人在计算燃烧释放的含碳气体时,常忘了它也是个汇。沉积物中黑炭提供不同年代生物质燃烧的信息。

**3.3 鲜为人知的硫、氮汇<sup>[5]</sup>** 除了众所周知的干湿沉降外,还有一类鲜为人知的沉降过程,即云雾小水滴经碰撞被森林等植被所截留。

## 4 元素循环中一些主要过程的研究<sup>[7]</sup>

**4.1 碳、氮、硫、磷循环的耦合作用** 尽管甲烷、一氧化碳及其它含碳气体释放量在增加,令人吃惊的是羟基OH的浓度也在递增,并未被耗尽。这说明碳、氮、硫的循环间存在耦合作用,即一氧化氮释放通量的增加促使羟基增加。也正是这种元素循环间的耦合,使人们认识到早期采用的简单化的气体“辐射增量”(radiative forcing)和气体寿命不是常数,而是随时间变化的,也随其它气体浓度变化而变动,因此不宜用于决策。

**4.2 氮的化学反应与过程的前沿研究领域** 氮的化学反应与过程的前沿研究领域有:(1)氮与其它元素间的耦合作用,氮和碳、硫、磷等元素在生态系统循环过程中有耦合作用,因为这些元素均是组成生物体的重要元素。但由于土壤中有机质N与S一般未经鉴别,也不确定,因此它们的降解途径很少为人认识。这样就不容易模式化。又如水域富营养化,不仅氮与磷的循环耦合,有些碳的化合物能抑制水华的繁殖,改变氮的循环途径。(2)氮化合物在地下水和深层海底沉积物中的反应过程,需要长期观察和研究。

**4.3 硫的转化传输过程** 硫的生物地球化学循环研究一直比较活跃,这是由于酸沉降、温室效应乃至臭氧层耗损均与硫的污染有直接或间接的关系。其前沿研究领域有:(1)含硫有机物对大气氧化容量的影响。有机硫在大气中的氧化主要是通过羟基自由基氧化为二氧化硫,再经均相氧化、多相氧化及催化、氧化形成硫酸盐。硫与羟基的反应是消耗羟基的,因此是全球大气氧化容量研究所关注的。(2)硫与其它元素循环间的耦合作用,以往的工作常孤立地研究硫本身的环境化学过程,但实际上各元素的环境化学过程是相互影响的。自然和人为释放的气态硫化物,被氧化成硫酸盐气溶胶。其氧化速率与大气中OH自由基、氮氧化物乃至烃类浓度均有关。换言之,硫的环境化学过程与碳、氮、过渡金属间有耦合作用。又如湖沼中硫酸盐和有机质共存时,硫还原菌获得充足的营养物而活跃,导致H<sub>2</sub>S和DMS(二甲基硫醚)的释放加剧。海水中OCS的形成机理更不清楚,估计生物体只提供硫有机物,而是靠光解或OH转化为OCS。(3)多相反应研究是薄弱环节。以往,人们对臭氧层破坏机理的认识主要来自均相(气相)反应的研究结果,只是到近几年才考虑冰微晶的贡献。至于OCS在平流层转化成硫酸盐气溶胶对臭氧的定量影响才刚开始研究。实验室测定这种多相反应速率常数也是很难的。甚至OCS在各种界面上的吸附过程均很少报道。这是臭氧层损耗研究中的热点,也是难点<sup>[16]</sup>。

**4.4 磷的循环<sup>[6~7]</sup>** 因为磷的气态化合物PH<sub>3</sub>在空气中不稳定,所以磷经过大气圈的循环通量不大<sup>[17~18]</sup>。但一般人们还沿用循环这一词,主要指的是从土壤通过径流进入河湖海洋,其中部分颗粒磷沉入海底。鉴于磷常是生物生长的限制因素,它的迁移量和库存量会直接影响碳、氮、硫的循环。因此磷与其它元素的耦合作用不可忽视<sup>[7]</sup>。

**4.5 城市生态系统元素循环的过程研究<sup>(19)</sup>** 城市生态系统的元素循环,是近年来尝试在元素循环中加以考虑的。按照 A. Wolman 的定义,城市生态系统的“代谢过程”系指城市生态系统中物质输入和输出的总流通率,也就是在城市人口(非农村人口)居住地内各种可更新与不可更新的资源的消费率以及废弃物的产生率(包括气态、液态和固态)。在元素循环中,城市生态系统的代谢指的是输入城市的含碳、氮、硫、磷的原料、燃料、食物流通率以及人畜和工业消费后输出的含碳、氮、硫、磷的气体、污水、垃圾、废渣、排泄物等,还包括输往农村的含碳、氮、硫、磷的化肥农药。

## 5 元素循环研究的实验手段

**5.1 同位素丰度比** 两个样品中碳、氮、硫、氧、氢稳定同位素丰度比的差值往往可测定得比绝对值更准,因此可用来判别大气痕量气体来源。这里只举硫的例子,如硫同位素丰度比  $\delta^{34}\text{S}$  的定义是  $\delta^{34}\text{S} = \frac{[^{34}\text{S}/^{32}\text{S}]_{\text{sample}}}{[^{34}\text{S}/^{32}\text{S}]_{\text{standard}}} - 1 \times 10^3$ 。它可用于追踪大气中硫的来源,例如,微生物还原的硫化物的  $\delta^{34}\text{S}$  是个颇大的负值,而盐沼地的孔隙水中溶解的硫化物的  $\delta^{34}\text{S}$  比硫酸根低 30%~40%<sup>(20)</sup>。 $\delta^{34}\text{S}$  可用于估计硫生物源的通量。我国洪业汤利用此技术研究长江与黄河流域的硫循环,发现这两个流域硫的远距离传输有差异。

**5.2 手性分析(chirality analysis)** 这虽然还不是当前的热点,但随着具有不对称碳的人工合成难降解化学品进入环境增多,这个问题将受人关注。因为人工合成物是外消旋的,其对应体在环境中的生物化学代谢降解速率是不同的。这样就可区分人工与天然源。

**5.3 有趣的指示化合物<sup>(9~10)</sup>** “全球大气实验”(GAGE)连续十几年测定大气中甲基氯仿(即三氯乙烷)。这种化学品没有天然源,而其工业排放量是可以统计很准的。因此根据它在大气中的平均寿命,可推算出全球羟基平均浓度。大气颗粒物中甲基磺酸来自海洋释放的二甲硫醚。因此可以根据它的含量推测海洋生物源对大气中硫的贡献有多少。南极冰芯中挟带的大气硫酸盐颗粒物中甲磺酸提供古代大气中硫的变迁信息。冰期时硫的生物源强远大于冰期间的源强。

## 6 模式的进展

如前所述,模式是在多层次上进行的。在 IGBP 计划中,全球变化的模式(GAIM)首先集中在碳循环上。尽管美国大气海洋署、宇航局、能源部、大学均投入力量,在全球模型中包括了海气交换的十二厢式、厢式及露头扩散模型、陆地植被与大气间交换的模型以及生物响应模式。但由于对许多过程缺乏了解,特别是交换通量不确定性太大,全球模式很难模拟得准确,更不用提预测了<sup>(13~14, 21~22)</sup>。因此,必须首先搞好各子模型。

**6.1 由微宇宙向田块放大模拟** 如上所述,当务之急是做好过程模拟。陆地生态系统的非均匀性,使得海洋生物地球化学常用的等值线法不太能发挥作用。较有效的处理办法是选择一些影响过程速率并随时空变化的参数,然后用这些代表性变量去模拟气体通量,目前农田土壤释放的氧化亚氮,已有较好的模式 DNDC 和 Century 模型<sup>(23~24)</sup>。水田释放甲烷的模型也正在出现<sup>(25)</sup>,其中主要作者不乏华人。

**6.2 由区域向全球外推放大** 目前大多数全球陆地生态系统排放量的估算,均是简单地将田间通量乘以面积(包括 Crutzen 等人的工作)。现在比较先进的模式有 OBM 模型<sup>(26)</sup>(Esser, 1990)、Century 模型<sup>(27)</sup>(Schimel, 1994)和 TEM 模型<sup>(28)</sup>(McGuire, 1992)。它们均是专为扩大到区域和全球范围而设计的生物地球化学循环模型。其中生态系统过程,例如 NPP 和凋落物分解,是和宏观因子如气象、土壤类型、土地利用类型、大气动力学变量等联系起来的<sup>(29)</sup>。

**6.3 硫的模式研究** 模拟有机硫组成变化的新办法是采用微生物的生物量等新概念。模拟气候变暖后的硫循环,尤其是模拟大气圈输入的增量,以及植被释放的硫化物。

### 参 考 文 献

- 1 Butcher S S, Charlson R J, Orians G H, et al. *Global biogeochemical cycles*. London: Academic Press. 1992
- 2 Berthelin J. ed. *Diversity of environmental biogeochemistry*. Amsterdam: Elsevier. 1991
- 3 Ittekkot V, Kempe S, Michaelis W, A Spitz. eds. *Facets of modern biogeochemistry*. Berlin: Springer-Verlag. 1990
- 4 Moldan B, Cerny J. eds. *SCOPE 51. Biogeochemistry of small catchments: a tool for environmental research*. Chichester: Wiley. 1994
- 5 Howarth R W, Stewart J W B, Ivanov M V. eds. *SCOPE 48. Sulphur cycling on the continents: wetlands, terrestrial ecosystems, and associated water bodies*. Chichester: Wiley. 1992
- 6 Tiessen H. ed. *SCOPE 54. Phosphorus in the global environment: transfers, cycles and management*. Chichester: Wiley. 1995
- 7 Wollast R. ed. *Interactions of C, N, P and S biogeochemical cycles and global change*. Berlin: Springer. 1993
- 8 Matson P A, Harris R C. eds. *Biogenic trace gases: measuring emissions from soil and water*. Oxford: Blackwell. 1995
- 9 Prinn R G, Cunnold D, Simmonds P, et al. Global average concentration and trend for hydroxyl radicals deduced from ALE/GAGE trichloroethane (methyl chloroform) data for 1978~1990. *J Geophys Res*. 1992. 97: 2445~2461
- 10 Prinn R G. The interacting atmosphere: global atmospheric-biospheric chemistry. *AMBIO*. 1994. 23(1): 50~61
- 11 IGBP. The international geosphere-biosphere programme: a study of global change. *The initial core projects. Report 12*. Stockholm: IGBP. 1990
- 12 Andreaea M O. Biomass burning in the global environment: first results from the IGAC/BIBEX field campaign STARE/TRACE-A/SAFRI-92. In: Prinn R G. ed. *Global atmospheric-biospheric chemistry: the first IGAC scientific conference, Israel*. 1993. New York: Plenum Publishers. 1994
- 13 Moore III B. Global carbon cycle. In: *Encyclopedia of environmental biology*. New York: Academic Press. 1995. 215~223
- 14 Moore III B, Braswell Jr B H. Planetary metabolism: understanding the carbon cycle. *AMBIO*. 1994. 23(1): 4~12
- 15 Kuhlbusch T A J, Crutzen P J. Toward a global estimate of black carbon in residues of vegetable fires representing a sink of atmospheric carbon dioxide and a source of oxygen. *Global Biogeochem Cycles*. 1995. 9(4): 491~501
- 16 WMO. *Scientific assessment of ozone depletion: 1991 WMO global ozone research and monitoring project-Report No. 25*. Geneva: WMO. 1992. Section 3~4
- 17 Glindemann D, Bergmann A. Phosphine in the lower terrestrial troposphere. *Naturwissenschaften*. 1996. 83: 131~133
- 18 Glindemann D, Stottmeister U, Bergmann A. Free phosphine from the anaerobic biosphere. *Environ Sci & Pollut Res*. 1996. 3(1): 17~19
- 19 庄亚辉, 李长生, 高拯民主编. 城市生态系统元素循环. 见: 复合生态系统元素循环: 海河流域案例研究. 北京: 中

国环境科学出版社, 1995

- 20 Peterson B J, Howarth R W. Sulfur, carbon, and nitrogen isotopes used to trace organic matter flow in the salt-marsh estuaries of Sapelo Island, Georgia. In: H R Krouse, V A Grinenko, eds. *Stable isotopes in the assessment of natural and anthropogenic sulfur in the environment*. Chichester: Wiley, 1991. 64
- 21 Friedlingstein P, Fung I, Holland E, et al. On the contribution of carbon dioxide fertilization to the missing biospheric sink. *Global Biogeochem Cycles*. 1995. 9(4): 541~556
- 22 Hudson R J M, Gherini S A, Goldstein R A. Modeling the global carbon cycle: Nitrogen fertilization of the terrestrial biosphere and the 'missing' carbon dioxide sink. *Global Biogeochem Cycles*. 1994. 8(3): 307~333
- 23 Li C S, Frolking S, Harris R. Modeling carbon biogeochemistry in agricultural soils. *Global Biogeochem Cycles*. 1994. 8(3): 237~254
- 24 Parton W J, Mosier A R, Schimel D S. Dynamics of C, N, P, and S in grassland soils: a model. *Biogeochemistry*. 1988. 5: 109~131
- 25 Cao M K, Dent J B, Heal O W. Modeling methane emissions from rice paddies. *Global Biogeochem Cycles*. 1995. 9(2): 183~195
- 26 Esser G. Modelling global terrestrial sources and sinks of carbon dioxide with special reference in soil organic matter. In: Bouwman A F, ed. *Soils and the greenhouse effects*. New York: Wiley, 1990. 247~262
- 27 Schimel D S, Braswell B H, Holland E A, et al. Climatic edaphic and biotic controls over carbon and turnover of carbon in soils. *Global Biogeochem Cycles*. 1994. 8(3): 279~293
- 28 McGuire A D, Melillo J M, Joyce L A, et al. Interactions between carbon and nitrogen dynamics in estimating net primary production for potential vegetation in North America. *Global Biogeochem Cycles*. 1992. 6(2): 101~124
- 29 Melillo J M, McGuire A D, Kicklighter D W, et al. Global climate change and terrestrial net primary production. *Nature*. 1993. 363: 234~240

## ADVANCES IN GLOBAL BIOGEOCHEMICAL CYCLING STUDIES

Zhuang Yahui

(Research Center for Eco-environmental Sciences, Chinese Academy  
of Sciences, P.O. Box 2871, Beijing, 100085)

**Abstract** The recent advances in global biogeochemical cycling studies are overviewed. Since the priorities of biogeochemical cycling research have been changed, the challenging features of current global cycle studies are described as a hierarchic system of eco-climatic regions and measurement and modeling, starting from microcosm and site plots, and extrapolating to regional and global scales. The trends in emission source and sink identification, process and dynamics study, measuring techniques and modeling are presented. The hot spots delineated in this review are: emission sources of trace gases from agricultural ecosystems, the missing carbon sink, the coupling of carbon, nitrogen, sulfur, and phosphorus, the application of isotopic abundance ratio and other tracer techniques, modeling of nitrous oxide and methane formation processes.

**Key words** biogeochemical cycle, emission sources, sinks, transport and transformation processes, measurement techniques of trace gases, process simulation

(责任编辑 王小龙)