

鼎湖山针阔叶混交林土壤 COS 和 CO₂ 通量研究

易志刚^{1,2}, 王新明^{2*}, 张德强³, 盛国英², 傅家谟²

(1. 福建农林大学资源与环境学院 福州 350002; 2. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学
国家重点实验室 广州 510640; 3. 中国科学院华南植物园 广州 510650)

摘要:运用静态箱-预浓缩-气相色谱-质谱法和静态箱-色谱法分别测量了南亚热带鼎湖山针阔叶混交林土壤-大气 COS 和 CO₂ 通量。结果表明,土壤吸收 COS,凋落物保留样地 COS 吸收速率显著高于凋落物去除样地,3月土壤 COS 吸收速率最高。土壤 COS 吸收速率与大气 COS 浓度正相关。土壤 COS 吸收速率与土壤温度、土壤含水量单独未表现出显著相关性,但凋落物保留样地 COS 吸收速率与土壤温度和含水量两者共同呈二次多项式相关。凋落物保留样地 CO₂ 释放速率高于凋落物去除样地。与土壤 COS 吸收速率相反,土壤 CO₂ 释放速率3月最低,7月最高,主要受温度和土壤含水量的影响。土壤 CO₂ 释放速率与土壤温度呈指数相关,与土壤含水量直线相关,多元回归分析表明,土壤 CO₂ 释放受温度和含水量的共同影响。土壤 COS 吸收速率随土壤 CO₂ 释放速率的增加而增加,表明两者可能受某些共同因素的影响。

关键词:鼎湖山;土壤;羰基硫;二氧化碳;通量

中图分类号:S15; X171.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-9250(2009)03-0227-05

羰基硫(COS)是大气对流层中重要的含硫气体,在对流层相对稳定,上升到平流层后可转化为平流层硫酸盐气溶胶(SSA),是 SSA 的重要来源^[1],间接影响地球辐射平衡。此外,SSA 的形成可提供非均相反应表面,从而加快臭氧层的损耗速度^[2]。因此 COS 在全球变化中有重要作用。土壤吸收是 COS 重要的汇^[3-5]。国内有关土壤 COS 通量在农田和草地开展了相关研究^[6-9],森林土壤 COS 通量鲜见报道^[7,10]。

森林土壤 CO₂ 释放是森林碳循环的一个重要过程,作为森林土壤碳库唯一输出途径,在碳平衡估算以及全球温室效应中有重要作用。土壤 CO₂ 的研究较早,涉及农田、草原、森林、湿地、冻土等各类生态系统,但大部分研究集中在中温带草原和森林生态系统。我国有关土壤呼吸的研究较多,研究从温带的草地和森林开始。有关亚热带森林土壤呼吸的研究近年才有相关报道^[11-13]。

本研究选取南亚热带鼎湖山针阔叶混交林为研究对象,分别于2004年7~10月和2005年3月,测

量了土壤 COS 和 CO₂ 通量,并分析其影响因素及两者的关系。

1 研究地概况

鼎湖山位于广东省中西部,23°09'~23°11'N, 112°30'~112°33'E,属南亚热带季风气候区,年均气温、最冷月(1月)和最热月(7月)气温分别为20.9、12.6和28.0,年降水量1927.3mm,4~9月为雨季,降水量为1549.5mm。保护区及针阔叶混交林实验样地具体描述见文献^[10,13]。样地为砂质赤红壤土,pH:3.8,土壤有机碳:25.1g·kg⁻¹,NH₄⁺-N:5.8mg·kg⁻¹,NO₃⁻-N:7.0mg·kg⁻¹,全硫:244.7mg·kg⁻¹,有效硫:52.5mg·kg⁻¹。样地设两种处理,分别为凋落物保留样点(L)和凋落物去除样点(Lr)。

2 研究方法

2.1 采样箱设计和气体样品采集

采样箱为50cm(L)×50cm(W)×50cm

收稿日期:2009-01-02;改回日期:2009-06-06

基金项目:福建省科技计划资助省属高校项目(2008F5013);国家重点基础研究发展计划(973)课题(2002CB410803)

第一作者简介:易志刚(1973-),男,讲师,博士,研究方向为环境生态学。zgyi@fjau.edu.cn

*通讯作者:王新明,研究员,主要从事有机物环境化学研究。E-mail:wangxm@gig.ac.cn

(H)静态暗箱,箱内壁对角安装两个风扇,以充分混匀箱内气体。分别在采样箱罩住土壤后 0、5、10、20、30 min 采集箱内气体样品,样品收集于内壁抛光且硅烷化的 2 L Summa 罐内用于 COS 分析,收集 100 mL 气体于医用注射器内用于 CO₂ 分析。每次样品采集的时间为 10 00~13 00。样品 1 周内分析完成。采样箱设计和样品采集参阅文献^[10,13]。

2.2 气体样品分析

COS 分析由 Entech7100 预浓缩系统和 Agilent 6890/5973N GC-MS 系统完成。抽取 250 ml 气体,经三级液氮冷阱,去除样品中的水和 CO₂,并经 -170 冷聚焦进入 GC-MS 分离检测。GC 条件:HP-1 色谱柱,升温程序:-50 (2 min),5 min⁻¹至 100,然后 10 min⁻¹至 250 (10 min),载气为高纯氮(99.999%),流速 1.2 mL·min⁻¹。采用相对保留时间定性,峰面积-浓度标准曲线外标法定量^[10]。CO₂ 采用 GC(HP-4890D)分离,经镍触媒转化器转化后,用 FID 进行检测,检测器、转化器、分离柱温度分别为 200、375、55,采用标准气体外标法定量^[13]。

箱内 COS 浓度呈指数下降,CO₂ 浓度呈直线增加,根据文献计算 COS 和 CO₂ 通量^[3,10,13]。通量为正值表示释放,负值表示吸收。

2.3 其他辅助测量

通量测量同时用便携式热电偶仪测量箱内温度和 10 cm 土壤温度,用土壤测墒仪测量土壤含水量,每采样点测量 5 次,取平均值。

3 结果与分析

3.1 凋落物对 COS 通量的影响

土壤 COS 通量是一个动态过程,当释放大于吸收时,土壤释放 COS,相反则吸收 COS。土壤 COS 通量存在补偿点(吸收速率与释放速率相等时的大气 COS 浓度),高于补偿点时吸收 COS,低于补偿点则释放 COS。本研究大气中最低 COS 浓度为 401 pptv,远高于已有报道的土壤 COS 补偿点(53 pptv)^[14],故土壤吸收 COS。

凋落物保留样点 COS 吸收速率(-6.43 ± 3.26 pmol·m⁻²·s⁻¹)显著高于凋落物去除样点(-3.11 ± 0.82 pmol·m⁻²·s⁻¹),介于与已有报道森林土壤 COS 吸收速率范围^[15,16]。不同样地 COS 通量差异主要是由于凋落物本身可吸收 COS^[17]。此外,COS 通量还受温度和土壤微生物的影响。凋落

物保留样地由于有凋落物遮挡,土壤温度比去除凋落物样地土壤温度稍低。据观测,本地区温度略高于土壤吸收 COS 的最适宜温度(16~20),温度的降低将有助于土壤 COS 的吸收。此外,凋落物的存在可改变土壤的营养和碳源,土壤中微生物种类、数量和微生物活性均增加^[18-20],从而可能导致参与土壤 COS 吸收的碳酸酐酶(CA 酶)活性的提高,土壤 COS 吸收速率也相应增加。该地区不同森林类型土壤 COS 通量也表明,土壤 COS 吸收速率与土壤微生物数量和微生物生物量之间一致^[7,10]。

3.2 COS 通量季节变化

保留凋落物样点 3 月份 COS 吸收速率为 -11.82 ± 0.27 pmol·m⁻²·s⁻¹,显著高于其他月份,但其他月份间差异不明显(图 1),这主要与大气 COS 浓度相关。本研究表明,土壤 COS 吸收速率与大气 COS 浓度呈正相关(图 2),与已有报道相一致^[8,14,21]。大气 COS 浓度(pmol·L⁻¹)3 月(47.9 ± 0.2)和 10 月(42.5 ± 6.9)显著高于其他月份(7 月:31.2 ± 1.0,8 月:25.1 ± 2.3,9 月:34.3 ± 6.0),主要是受该地区季风气候的影响。夏季来自低纬度海洋的东南季风给该地区带来 COS 含量较低的空气,冬季受大陆西北季风的影响,人为 COS 来源导致该地区冬季空气中 COS 含量较高^[22]。10 月份大气 COS 浓度虽然较高,但并未发现土壤 COS 吸收速率的显著提高,可能土壤 COS 吸收还受其他因素的影响。COS 通量与温度和土壤含水量的相关性研究表明,COS 交换速率与温度或含水量单独因子间不存在相关性,但若将两者综合考虑,保留凋落物样点土壤 COS 吸收速率与两者呈二次多项式相关,其相关方程为: $F = -39.4 + 3.65T - 0.073T^2 -$

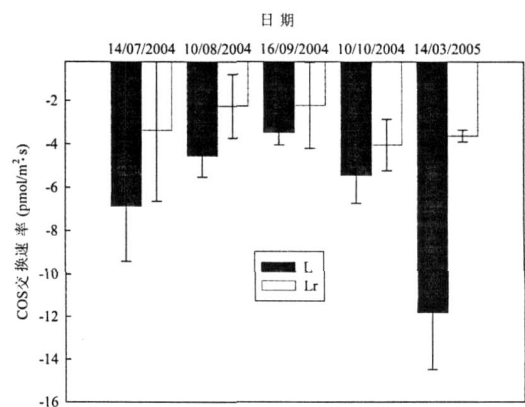


图 1 两种处理土壤 COS 吸收速率季节变化
Fig. 1 Seasonal variation of soil COS uptake rates under two treatments

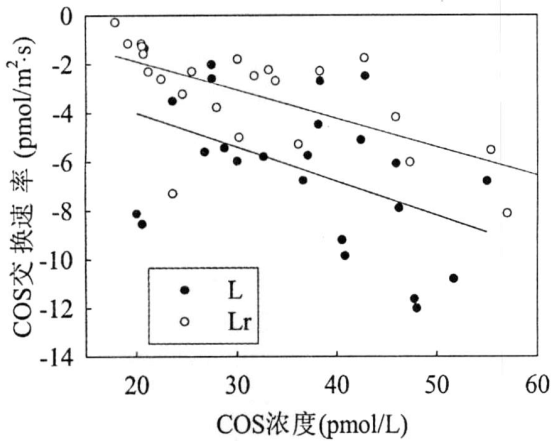


图2 COS 交换速率与 COS 浓度的关系

Fig. 2 Correlation between COS exchange rates and ambient COS concentrations

(The regression equations for L: $Y = -1.21 - 0.14X$ ($R^2 = 0.22, p < 0.05$); Lr: $Y = 0.43 - 0.12X$ ($R^2 = 0.47, p < 0.01$))

$0.68W + 0.009W^2$ ($R^2 = 0.44, p < 0.05$) (F: COS 吸收速率 $\text{pmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; T: 地下 10 cm 温度; W: 土壤含水量 %), 说明 COS 通量可能受两者的共同影响。

3.3 凋落物对 CO₂ 释放的影响

保留凋落物样点土壤 CO₂ 释放速率 ($366 \pm 130 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) 显著高于凋落物去除样点 ($283 \pm 105 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$), 结果与其他研究相一致^[12,13,19]。凋落物本身可分解释放 CO₂, 但凋落物分解释放 CO₂ 的量显著低于凋落物对土壤 CO₂ 释放的贡献量^[11]。主要是由于凋落物除分解释放 CO₂ 外, 还可改变土壤微生物种类、数量和微生物活性, 从而导致微生物呼吸增加, 而微生物呼吸是土壤呼吸的重要组成部分。此外, 凋落物的存在可改变土壤内部结构, 可减缓土壤环境对外界环境变化

的敏感性, 土壤环境条件更适合土壤微生物生存。

3.4 CO₂ 通量季节变化

保留凋落物样点 7、8 月 CO₂ 释放速率显著高于其他月份, 凋落物去除样点 10、3 月 CO₂ 释放速率显著低于其他月份 (图 3), 主要受当地气候的影响。该地区雨季主要集中在 4~9 月, 且雨热同期, 有利于植物生长, 导致根呼吸加快。此外植物生长过程中产生的根系分泌物刺激微生物生长, 从而微生物呼吸加速。在一定范围内, 温度和含水量的增加还可促进微生物生长和活性, 凋落物分解加快^[11], 土壤有机质分解也加速。回归分析表明, 在本研究温度范围内, 土壤 CO₂ 释放速率与土壤温度呈指数正相关, 与土壤含水量直线正相关 (表 1), 与 2003 年该样地得到的结果类似^[13]。用土壤 10 cm 温度和土壤含水量 2 参数进行二次多项式模拟, 发现土壤 CO₂ 释放速率与此 2 参数具有很好的相关性 (表 1), 相关系数高于单因素回归方程, 说明土壤 CO₂ 释放过程受土壤温度和含水量共同影响。

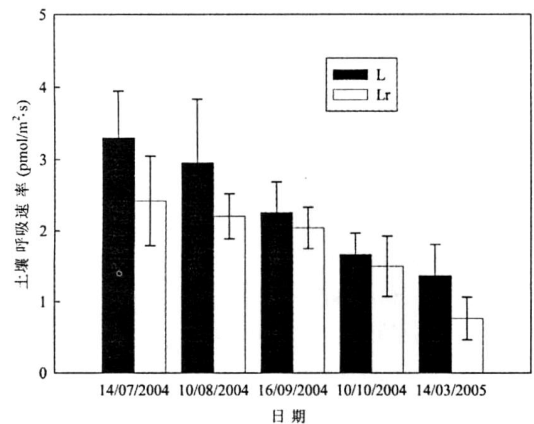


图3 两种处理土壤 CO₂ 释放速率季节变化

Fig. 3 Seasonal variation of soil CO₂ emission rate under two treatments

表 1 土壤 CO₂ 释放速率 ($R, \text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) 与土壤温度和土壤含水量的回归方程

Table 1 Regression equations between soil CO₂ emission rates and temperature and/ or soil water content

温度/含水量	凋落物保留样地	凋落物去除样地
土壤 (T,)	$R = 188.2 + 0.28 e^{0.25T} (R^2 = 0.68) **$	$R = -194.7 + 134.17 e^{0.052T} (R^2 = 0.58) **$
土壤含水量 (W, v/v, %)	$R = -181.1 + 17.73W (R^2 = 0.72) **$	$R = -271.4 + 18.19W (R^2 = 0.83) **$
土壤温度 + 含水量 (T + W)	$R = 1046.4 - 32.70T + 0.89T^2 - 47.26W + 1.04W^2 (R^2 = 0.86) **$	$R = -752.7 + 27.57T - 0.67T^2 + 31.33W - 0.19W^2 (R^2 = 0.84) **$

** 显著性水平 Significance level at $p = 0.01$

3.5 COS 通量与 CO₂ 通量的关系

研究表明, COS 通量与 CO₂ 通量存在一定的相

关性^[10,17,23-25]。植物吸收的 COS 在碳酸酐酶 (CA 酶) 参与下, 被水解为 CO₂ 和 H₂S^[4,20], 同时植物光

合作用也在 CA 酶的参与下进行。在低 CO₂ 浓度条件下,高等植物 COS 与 CO₂ 吸收速率呈直线相关性,意味着这两个过程可能存在相同的途径,如气孔控制^[4,23,24]。

虽然土壤吸收 COS 的机理并不完全清楚,但一般认为其吸收机制可能与植物吸收 COS 类似。土壤微生物合成 CA 酶,在土壤 CA 酶的参与下,COS 分解为 CO₂ 和 H₂S,参与土壤 CO₂ 的释放过程^[25]。土壤 CO₂ 的释放除上述化学氧化过程外,还包括其它化学氧化过程、微生物分解释放和根呼吸,在一定程度上土壤 CO₂ 的释放可反映土壤微生物活性和土壤酶的活性,与土壤 COS 释放之间可能存在一定的关系。本研究发现土壤 COS 吸收速率随土壤 CO₂ 释放速率的增加而增加。Kesselmeier and Hubert(2002)研究凋落物 COS 吸收与 CO₂ 释放的关系时发现,当 CO₂ 释放速率较高时,凋落物不再吸收 COS。这主要是由于在高呼吸速率情况下,高浓度的 CO₂ 与 COS 竞争 CA 酶,从而导致 COS 吸收的竞争抑制现象^[17]。本研究土壤 CO₂ 释放速率

较低(0.45 ~ 4.60 μmol · m⁻² · s⁻¹),并没有发现 COS 吸收受抑制的现象。土壤 COS 吸收与 CO₂ 释放之间关系是否也意味着这两个过程受某些共同因素的控制?有待深入研究。

4 结 论

(1)凋落物的存在可导致土壤微生物数量和活性的增加,并改变土壤性质,故有凋落物土壤 COS 吸收速率和 CO₂ 释放速率均高于无凋落物土壤。

(2)土壤 COS 吸收速率 3 月份最高,主要受大气 COS 浓度的影响。土壤 COS 吸收速率与大气 COS 浓度呈直线正相关,与土壤温度或含水量单独不相关,但有凋落物土壤 COS 吸收与两因素联合相关。土壤 CO₂ 释放速率 7、8 月高于其它月份,主要是由于该季节为雨季,且雨热同期,土壤 CO₂ 释放速率受温度和含水量的共同影响。

(3)土壤 COS 吸收速率随土壤 CO₂ 释放速率增加而增加,说明两者吸收和释放可能受某些共同因素影响,具体有待深入研究。

参 考 文 献

- [1] Hoffmann D J. Increase in the stratospheric background sulfuric acid aerosol mass in the past 10 years [J]. *Science*, 1990, 248: 996 - 1000.
- [2] Engel A and Schmidt U. Vertical profile measurements of carbonyl sulfide in the stratosphere [J]. *Geophysical Research Letter*, 1994, 21: 2219 - 2222.
- [3] De Mello W Z and Hines M E. Application of static and dynamic enclosures for determining dimethyl sulfide and carbonyl sulfide exchange in Sphagnum peatlands: implications for the magnitude and direction of flux [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1994, 99: 14601 - 14607.
- [4] Kesselmeier J and Merk L. Exchange of carbonyl sulfide (COS) between agriculture plants and the atmosphere: studies on the deposition of COS to peas, corn and rapeseed [J]. *Biogeochemistry*, 1993, 23: 47 - 59.
- [5] Kuhn U, Ammann C, Wolf A, *et al.* Carbonyl sulfide exchange on an ecosystem scale: soil represents a dominant sink for atmospheric COS [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, 33: 995 - 1008.
- [6] 牟玉静,周丽,张晓山,等. 羰基硫(COS)在麦田土壤中的地气交换 [J]. *中国科学(B辑)*, 2001, 31(3): 261 - 264.
- [7] 易志刚,王新明,盛国英,等. 珠江三角洲典型生态系统有机含硫气体地气交换通量比较 [J]. *地球与环境*. 2008, 36(4): 307 - 312.
- [8] Geng C and Mu Y. Carbonyl sulfide and dimethyl sulfide exchange between lawn and the atmosphere [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2004, 109, D12302, doi: 10.1029/2003JD004492.
- [9] Yi Z, Wang X, Sheng G, *et al.* Exchange of carbonyl sulfide (OCS) and dimethyl sulfide (DMS) between rice paddy fields and the atmosphere in subtropical China [J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2008, 123: 116 - 124.
- [10] Yi Z, Wang X, Sheng G, *et al.* Soil uptake of carbonyl sulfide in subtropical forests with different successional stages in south China [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2007, 112, D08302, doi:10.1029/2006JD008048.
- [11] 邓琦,刘世忠,刘菊秀,等. 南亚热带森林凋落物对土壤呼吸的贡献及其影响因素 [J]. *地球科学进展*, 2007, 22(9): 976 - 986.
- [12] 易志刚,蚁伟民,周国逸,等. 鼎湖山三种主要植被类型土壤碳释放研究 [J]. *生态学报*, 2003, 23(8): 207 - 212.
- [13] 周存宇,周国逸,王迎红,等. 鼎湖山针阔叶混交林土壤呼吸的研究 [J]. *北京林业大学学报*, 2005, 27(4): 23 - 27.
- [14] Kesselmeier J, Teusch N, Kuhn U. Controlling variables for the uptake of atmospheric carbonyl sulfide by soil [J]

- . Journal of Geophysical Research , 1999 , 104 : 11577 - 11584.
- [15] Simmons J S , Klemetsson L , Hultberg H , *et al.* Consumption of atmospheric carbonyl sulfide by coniferous boreal forest soils [J]. Journal of Geophysical Research , 1999 , 104 : 11569 - 11576.
- [16] Steinbacher M , Bingemer H G , Schmidt U . Measurements of the exchange of carbonyl sulfide (OCS) and carbon disulfide (CS₂) between soil and atmosphere in a spruce forest in central Germany [J]. Atmospheric Environment , 2004 , 38 : 6043 - 6052.
- [17] Kesselmeier J and Hubert A . Exchange of reduced volatile sulfur compounds between leaf litter and the atmosphere [J] . Atmospheric Environment , 2002 , 36 : 4679 - 4686.
- [18] Li Y Q , Xu M , Sun O J , *et al.* Effects of root and litter exclusion on soil CO₂ efflux and microbial biomass in wet tropical forests [J]. Soil Biology and Biochemistry , 2004 , 36 : 2111 - 2114.
- [19] Subke J A , Hahn V , Battipaglia G , *et al.* Feedback interactions between needle litter decomposition and rhizosphere activity [J]. Oecologia , 2004 , 139 : 551 - 559.
- [20] Protoschill- Krebs G , Wilhelm C , Kesselmeier J . Consumption of COS by higher plant carbonic anhydrase (CA) [J] . Atmospheric Environment , 1996 , 30 : 3151 - 3156.
- [21] Kuhn U and Kesselmeier J . Environmental variables controlling the uptake of carbonyl sulfide by lichens [J]. Journal of Geophysical Research , 2000 , 105 : 26783 - 26792.
- [22] Kettle A J , Kuhn U , von Hobe M , *et al.* Global budget of atmospheric carbonyl sulfide: Temporal and spatial variations of the dominant sources and sinks [J]. Journal of Geophysical Research , 2002 , 107 : 4658 , doi : 10. 1029/2002JD002187.
- [23] Kesselmeier J , Meixner F X , Hofmann U , *et al.* Reduced sulfur compound exchange between the atmosphere and tropical tree species in southern Cameroon [J]. Biogeochemistry , 1993 , 23 : 23 - 45.
- [24] Xu X , Bingemer H G , Schmidt U . The flux of carbonyl sulfide and carbon disulfide between the atmosphere and a spruce forest [J]. Atmospheric Chemistry and Physics , 2002 , 2 : 171 - 181.
- [25] Liu J , Mu Y , Geng C , *et al.* Uptake and conversion of carbonyl sulfide in a lawn soil [J]. Atmospheric Environment , 2007 , 41 , 5697 - 5706.

COS and CO₂ Fluxes Between Soil and Atmosphere in a Coniferous and Broad-leaved Mixed Forest in Dinghushan , China

YI Zhi-gang^{1,2} , WANG Xin-ming^{2,*} , ZHANG De-qiang³ , SHENG Guo-ying² , FU Jia-mo²

(1. College of Resources and Environment , Fujian Agriculture and Forestry University , Fuzhou 350002 , China ; 2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry , Guangzhou Institute of Geochemistry , Chinese Academy of Sciences , Guangzhou 510640 , China ; 3. South China Botanical Garden , Chinese Academy of Sciences , Guangzhou 510650 , China)

Abstract : Static chamber-preconcentrator-GC-MS and static chamber-GC techniques were applied respectively to measure COS and CO₂ flux between soil and atmosphere in a coniferous and broad-leaved mixed forest in Dinghushan Biosphere Reserve in Guangdong province , low-subtropics China . The results showed that soil acted as sink for COS , and COS uptake rates at plots with litter were significantly higher than those without litter . The highest rates were found in March . COS uptake rates were influenced mainly by ambient COS concentrations and positive correlations were found between them . COS uptake rates showed no correlation with soil temperature or soil water content alone , but do correlate well with soil temperature and water content together in polynomial forms with an order of 2 at sites with litter . Soil CO₂ emission rates at sites with litter were higher than those at sites without litter . Counter to the COS uptake , the lowest CO₂ emission rates were appeared in March and the highest in July , which might be owned to the influence by temperature and soil water content . Soil CO₂ emission rates increased exponentially with soil temperatures and linearly with soil water contents . Multiple regression showed that soil CO₂ emission were influenced by soil temperature and soil water content simultaneously . Soil COS uptake rates increased with the increase of soil CO₂ emission rates , which implied that soil COS uptake and soil CO₂ emission might be influenced by some same factors .

Key words : Dinghushan , Soil , Carbonyl sulfide (COS) , Carbon dioxide (CO₂) , Flux