

黔中喀斯特石漠化地区土壤温室气体浓度的时空分布特征

刘芳^{1,2}, 刘丛强^{1*}, 王仕禄¹, 吕迎春³

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002; 2. 百色学院化学与生命科学系, 百色 533000; 3. 中国科学院烟台海岸带可持续发展研究所, 烟台 264003)

摘要: 2006~2007年对喀斯特石漠化地区土壤剖面中CO₂、N₂O和CH₄的浓度分布进行观测。结果表明,土壤剖面中CO₂、N₂O和CH₄浓度分别介于530.2~31512.6、0.27~0.67和0.1~3.5 μL L⁻¹。总体上,自地表向下,CO₂和N₂O浓度逐渐增大,CH₄浓度则为逐渐减小,但在阴冷潮湿的10、11月和1月,15cm以下土层中CO₂和N₂O浓度随着深度的增加逐渐减小,CH₄浓度则明显增加。土壤温度、水分同时影响剖面中CO₂、N₂O和CH₄的时空分布,但影响效应以及作用的土层深度有所不同。相关分析结果表明,土壤中CO₂和N₂O浓度的时空分布显著正相关(r 为0.780~0.894, $p < 0.05 \sim 0.01$),相关关系受环境因子的影响;CO₂和CH₄的时空分布则呈显著负相关关系($r = -0.330$, $p < 0.01$);N₂O和CH₄的空间分布为互逆关系,但只在土壤水分较大月份达到显著水平(r 为-0.829~-0.956, $p < 0.05 \sim 0.01$)。

关键词: 喀斯特; 土壤; 温室气体浓度; 时空变化; 黔中地区

中图分类号: X144 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)11-3136-06

Temporal and Spatial Variations of Greenhouse Gases Concentrations in Soils in Karst Stone Desertification Areas in Central Part of Guizhou Province

LIU Fang^{1,2}, LIU Cong-qiang¹, WANG Shi-lu¹, LÜ Ying-chun³

(1. State Key Laboratory of the Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Department of Chemistry and Life Science, Baise University, Baise 533000, China; 3. Yantai Institute of Coastal Zone Research for Sustainable Development, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China)

Abstract: Concentrations of CO₂, N₂O and CH₄ of soil profile in Karst Stone Desertification Areas were measured monthly from June of 2006 to May of 2007. The results indicated that the concentrations of CO₂, N₂O and CH₄ varied from 530.2 to 31512.6, 0.27 to 0.67 and 0.1 to 3.5 μL L⁻¹. On the whole, with the increase of soil depth, the concentrations of CO₂ and N₂O increased, while CH₄ decreased. However, in the cold and wet October, November and January, the concentrations of CO₂ and N₂O decreased with the depth below 15 cm. In contrast, CH₄ had the inverse trend. Soil temperature and moisture were the main factors which had impacts on the temporal and spatial variations of CO₂, N₂O and CH₄ concentrations in soil profile, but the influence impacts were different. The correlation analysis showed that there was positive correlation between CO₂ and N₂O ($r = 0.780 \sim 0.894$, $p < 0.05 \sim 0.01$), while correlation degree was controlled by environmental factors in different months. CH₄ concentrations in soil had significantly negative correlation with CO₂ concentrations ($r = -0.330$, $p < 0.01$), but correlated with N₂O concentrations just in moisture months ($r = -0.829 \sim -0.956$, $p < 0.05 \sim 0.01$).

Key words: Karst; soil; greenhouse gas concentration; temporal and spatial variation; central part of Guizhou Province

二氧化碳、甲烷和氧化亚氮是大气最主要的3种温室气体,对全球变暖的贡献超过了70%^[1]。土壤是CO₂、N₂O和CH₄重要的生物源和汇,据估计土壤及其土地利用方式的改变等过程对大气中CO₂、N₂O和CH₄的净释放量的贡献率分别为5%~20%、30%和80%~90%^[2]。土壤剖面中气体的时空分布直接影响气体的地-气交换,明确土壤剖面中温室气体的时空变化规律,有助于更好地了解土壤温室气体的库、源汇及其产生机制。目前对不同生态系统土壤剖面中CO₂、N₂O和CH₄的时空变化规律及

其主要影响因素的研究多为单独地研究某一种温室气体,很少考虑相互间的关系。我国南方溶岩区是一个巨大的碳库,对全球温室气体变化的贡献不容忽视。贵州位于华南碳酸盐岩出露的中心部位,碳酸盐岩分布面积有1.3 × 10⁵ km²,其总厚度达8 500 m,是世界碳酸盐岩溶蚀作用强烈的地区之一。因此,本实

收稿日期: 2008-12-25; 修订日期: 2009-06-02

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2006CB403200)

作者简介: 刘芳(1980~),女,博士,主要研究方向为土壤温室气体的地球化学特征, E-mail: liu.fang@mails.gucas.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: liucongqiang@vip.skleg.cn

验以黔中喀斯特石漠化地区为研究对象,分析土壤剖面中 CO₂、N₂O 和 CH₄ 浓度分布特征,初步探讨它们之间的关系,并研究温度、土壤水分对剖面温室气体浓度分布的影响。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

试验地点位于贵州省清镇市王家寨浅碟状峰丛洼地小流域示范区,是典型的喀斯特生态环境条件。该区域属亚热带湿润温和型气候,年均气温 14℃,受季风影响,雨量较为充沛,降水量 1 200 mm。采样点土被不连续,植被覆盖度差,物种较单一,优势物种为花椒 (*Zanthoxylum bungeanum*)、异叶鼠李 (*Rhamnus heterophylla*)、悬钩子蔷薇 (*Rosa rubus*) 和火棘 (*Pyracantha fortuneana*)。出露岩层为石灰岩,出露面积 70% 以上,发育的土壤为棕色的石灰土,土层浅薄,一般 < 30 cm,20cm 土层以下,土壤发育不完全。土壤理化性质见表 1。

表 1 观测点各土层土壤理化性质

Table 1 Soil physical and chemical characteristics of profile soil

采样点	土壤深度 /cm	有机碳 /%	有机氮 /%	容重 /g cm ⁻³	pH	土壤颗粒 / %		
						粘粒	粉粒	砂粒
	0~5	4.416	0.369	1.22	6.33	43.6	41.0	15.4
	5~10	4.542	0.361	1.12	6.42	40.6	30.0	29.4
清镇灌丛	10~15	3.255	0.266	1.04	6.44	42.6	22.0	35.4
	15~20	2.296	0.214	1.16	6.46	11.6	3.0	85.4
	20~25	1.494	0.144	1.31	6.45	45.6	26.0	28.4
	25~30	1.355	0.125	1.30	6.51	46.5	29.0	24.5

1.2 研究方法

2006 年 6 月 ~ 2007 年 5 月,用自制的采样装置^[3]采集土壤剖面的气体样品(图 1)。使用内径为 6 mm T 字型不锈钢管,一端密封,另一端接采样装置。钻入土壤的底端打磨成尖形,便于插入土壤,其上 2 cm 部分均匀分布 2 mm 的通气孔,便于土壤空气流入管道。每次采样按 5 cm 间隔由浅至深逐层采集 5 ~ 30 cm 土层气体,使用 100 mL 注射器采集,用三通连接转存储于事先抽成高真空(1.0 Pa)的 30 mL 玻璃气瓶内。样品带回实验室后使用惠普 6890 气相色谱仪分析,使用自动进样系统,每次进样体积为 1 mL。N₂O 的测定使用 Porapak Q 填充柱分离,电子捕获检测器(ECD)测定。分离柱和检测器的温度分别为 50 和 320℃,载气为 Ar-CH₄(95% : 5%),流速 20 mL min⁻¹。CH₄ 的测定使用 Porapak Q 填充柱分离、火焰原子检测器(FID)分离检测,分离柱和检测器的温度分别为 50 和 250℃,载气为高纯 N₂,流速 20

mL min⁻¹。CO₂ 经 Ni 催化剂高温催化为 CH₄ 后测定,催化温度为 375℃。

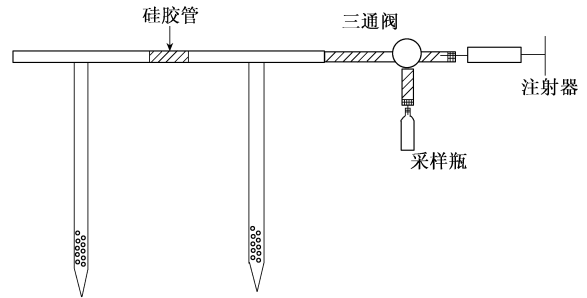


图 1 土壤气体采样装置示意

Fig. 1 Schematic graph of soil gas sampling device

电位法测定土壤 pH(H₂O),水土比为 5 : 1。比重法测定土壤粒径。用 0.1 mol L⁻¹ 的 HCl 溶液浸泡 24 h 去除土壤无机碳氮后,在 PE2400 型元素分析仪上测定土壤有机质、氮含量。每次采集气体样品同时,用温度计同步测定气温和剖面土层温度,用土钻采集剖面 0~5、5~10、10~15、15~20、20~25、25~30 cm 土壤样品,带回实验室用烘干法测定土壤水分。

数据图表使用 Microsoft Office Excel 2003 和 Origin 7.0 绘制,相关性分析统计分析使用 SPSS 11.5。

2 结果与分析

2.1 土壤剖面中 CO₂、N₂O 和 CH₄ 的浓度变化

土壤剖面中 CO₂、N₂O 和 CH₄ 浓度分别介于 530.2~31512.6、0.27~0.67 和 0.1~3.5 μL L⁻¹。总体上,随着土壤深度的增加,CO₂ 和 N₂O 浓度逐渐增大,CH₄ 浓度则为逐渐减小(图 2)。由于采样点土壤浅薄,土壤中 CO₂、N₂O 和 CH₄ 受到大气的影 响,剖面中温室气体浓度由上自下形成梯度^[4]。在降雨历时长、雨量较大的 10、11 月和 1 月,15cm 以下 CO₂ 和 N₂O 浓度随着深度的增加明显减小,而 CH₄ 浓度明显增加。由碳酸盐基岩-H₂O-CO₂ 三相构成的岩溶动力学系统对土壤中的 CO₂ 的含量具有明显的影 响,降雨后基岩对土壤中 CO₂ 的溶蚀消耗作用增强^[5];另一方面,在厌氧条件下,土壤中的产 CH₄ 菌能以 CO₂ 为碳源还原生成 CH₄^[6],使剖面中 CH₄ 浓度增大。降雨对底层土壤 N₂O 的影响则主要表现在促进 N₂O 的溶解^[7],同时形成长期的厌氧环境增加反硝化反应中 N₂O 进一步还原成 N₂ 的几率^[8],导致

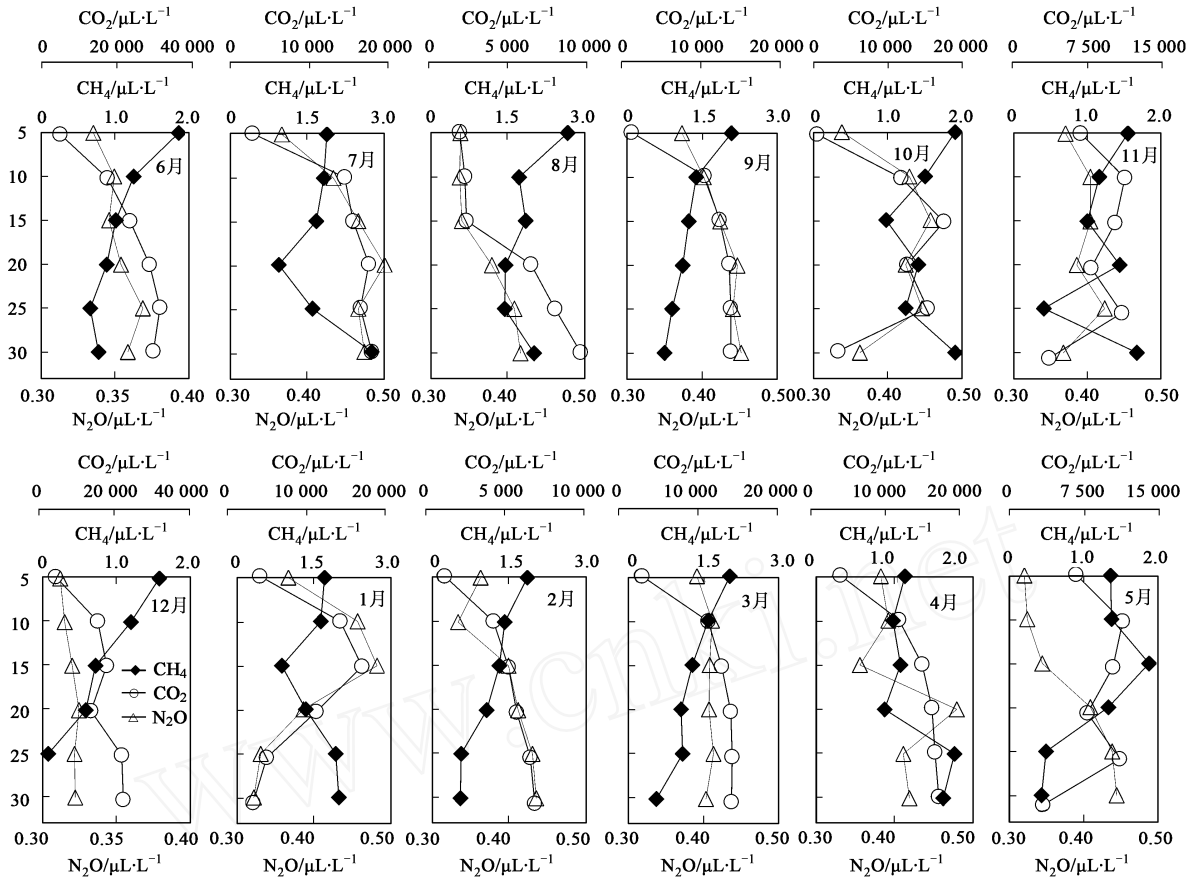


图2 土壤剖面中温室气体浓度随土壤深度的变化

Fig. 2 Variations of greenhouse gases concentrations with the depth in soil profile

底层土壤 N_2O 浓度的降低. 在温度最高的7、8月, 底层中 CH_4 浓度也要高于表层土壤, 这可能是由于上层土壤温度较高, CH_4 氧化菌对 CH_4 的氧化作用增大的结果.

2.2 温度和土壤水分对土壤剖面温室气体浓度的影响

相关分析结果表明, 除了表层土壤 (0~5 cm), 土壤温度与5~30 cm 土层剖面 CO_2 浓度显著相关 (图3), 温度是影响土壤剖面 CO_2 浓度分布的主要影响因素. 随着温度的升高, 根系呼吸和土壤微生物的代谢活动增强, 尤其在高温多雨的6月份, 10 cm 以下土层中的 CO_2 浓度都超过了 $10\,000\ \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ (图2). 表层土壤中 CO_2 由于受到大气的影 响, 对温度和土壤水分的响应均不显著. 全年范围来看, 土壤水分与0~15 cm 土层 N_2O 浓度显著相关 (图4), 水分的增加有利于促进微生物的硝化和反硝化反应^[9]. 土壤温度和水分会只与表层土壤 (0~5 cm) CH_4 浓度显著相关 (图5), 温度的升高和水分的降低有利于提高土壤中 O_2 浓度, 进而促进 CH_4 的氧化^[10]. 虽然

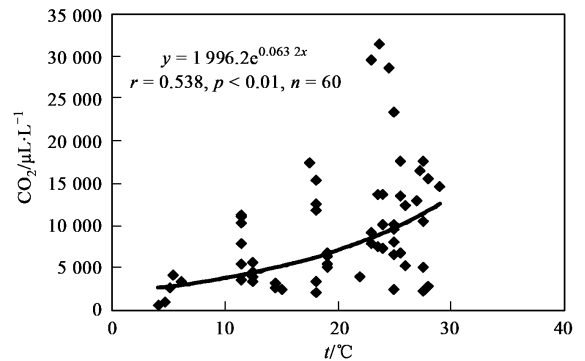


图3 剖面 CO_2 浓度与地温的相关关系

Fig. 3 CO_2 concentrations versus soil temperature

温度和水分对底土层中 N_2O 、 CH_4 浓度全年的时空分布影响不显著, 但在降雨历时长、雨量较大的秋冬季节, 长期的水淹状况会导致底层土壤成为一个 N_2O 的吸收汇, CH_4 的产生源 (图2).

3 讨论

3.1 土壤剖面 CO_2 和 N_2O 浓度分布的耦合关系

Šmek 等^[11] 早期研究发现土壤中 CO_2 和 N_2O 浓

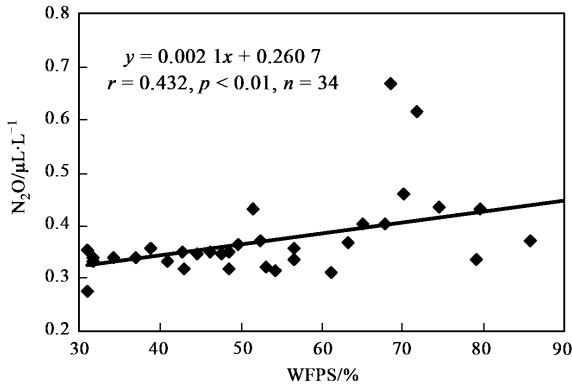


图4 0~15 cm 土层中 N₂O 浓度与土壤水分的相关关系
Fig. 4 N₂O concentrations versus soil water in the soil profile moisture in 0-15 cm

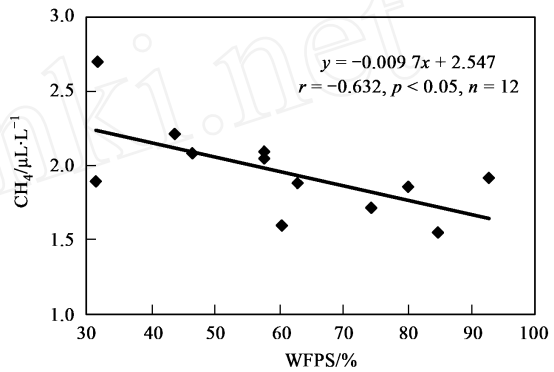
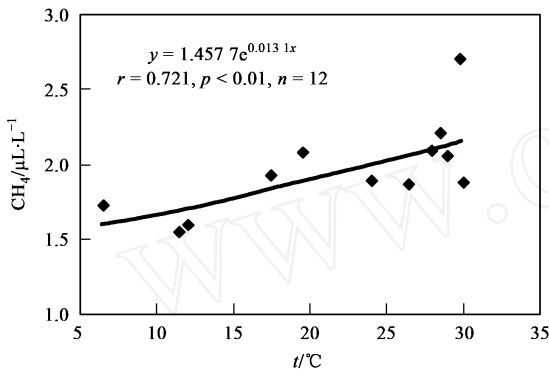


图5 0~5cm 土层中 CH₄ 浓度与土壤温度、水分的相关关系
Fig. 5 CH₄ concentrations versus soil temperature, water moisture in 0-5 cm

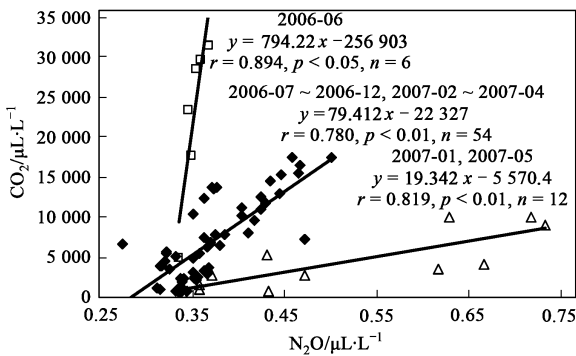


图6 剖面中 CO₂ 浓度和 N₂O 浓度的相关关系
Fig. 6 Relativity between concentration of CO₂ and N₂O in the soil profile

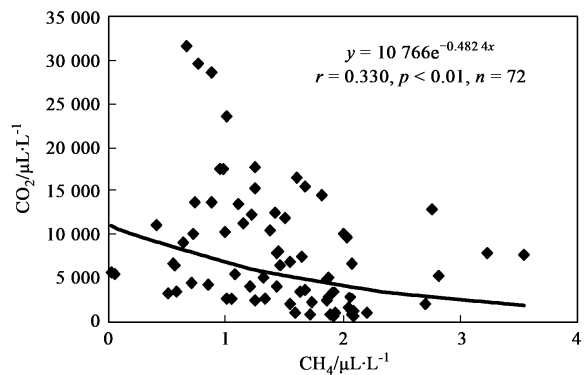


图7 剖面中 CO₂ 浓度和 CH₄ 浓度的相关关系
Fig. 7 Relativity between concentration of CO₂ and CH₄ in soil profile

$r = -0.909, p < 0.05$); 1 月和 5 月, 二者与温度、水分的相关性都不显著; 而在其它月份, 二者则主要受到土壤水分的正向调控 ($\text{CO}_2: r = 0.473, p < 0.01$; $\text{N}_2\text{O}: r = 0.423, p < 0.01$).

3.2 土壤剖面 CO₂ 和 CH₄ 浓度分布的耦合关系

剖面中 CO₂ 和 CH₄ 的浓度分布规律(图 7)呈现

度显著正相关. 本研究中, 土壤中 CO₂ 和 N₂O 浓度分布也呈显著正相关, 但在不同的月份回归出来的耦合关系方程不同(图 6). 土壤中 CO₂ 主要来自于有机质的分解和植物根系的呼吸作用, 二者分布上的一致性反映了 N₂O 可能与这一过程有关. 土壤中有有机质的分解能够为硝化和反硝化细菌活动提供碳源和能量^[12], 土壤呼吸造成的氧胁迫还可以调节土壤中 N₂O 的产生和消耗^[13, 14]; 而土壤中氮的生物化学转化过程也会影响土壤呼吸^[15, 16]. 二者之间的耦合关系还受到环境因子的影响, 在不同的月份耦合关系方程式不同. 6 月份, 剖面中 CO₂ 和 N₂O 受到土壤温度的负向调控 ($\text{CO}_2: r = -0.999, p < 0.01$; $\text{N}_2\text{O}:$

显著负相关关系. 土壤中 CO₂ 和 CH₄ 的产生和消耗涉及碳的生物地球化学反应, 在一定条件下, 二者互为反应基源. 好氧条件下, 土壤对 CH₄ 的氧化主要由 CH₄ 氧化菌完成, 其氧化的最终产物为 CO₂^[17]; 而在厌氧条件下, 土壤中的产 CH₄ 菌又可以利用 H₂ 还原 CO₂ 生成 CH₄^[18]. 从回归出的关系方程来看, 土壤中 CO₂ 和 CH₄ 之间的互逆关系并非 1:1 的线性关

系,这可能是由于土壤呼吸本身也会影响 CH_4 产生和氧化过程^[19].

3.3 土壤剖面 N_2O 和 CH_4 浓度分布的耦合关系

全年土壤中 N_2O 和 CH_4 的浓度分布趋于负相关关系,但只在土壤水分较大的 6、9、10 月和次年的 1 月达到显著水平(图 8),说明土壤水分增加可以增强二者之间的联系. 6 月和 9 月,土壤剖面 $\text{N}_2\text{O}/\text{CH}_4$ 随着土壤深度的增加而增大/减小(图 2),整个剖面中表现为产生 N_2O 和消耗大气 CH_4 ; 而 10 月和 1 月,15 cm 土层以下 $\text{N}_2\text{O}/\text{CH}_4$ 浓度随着深度的增加

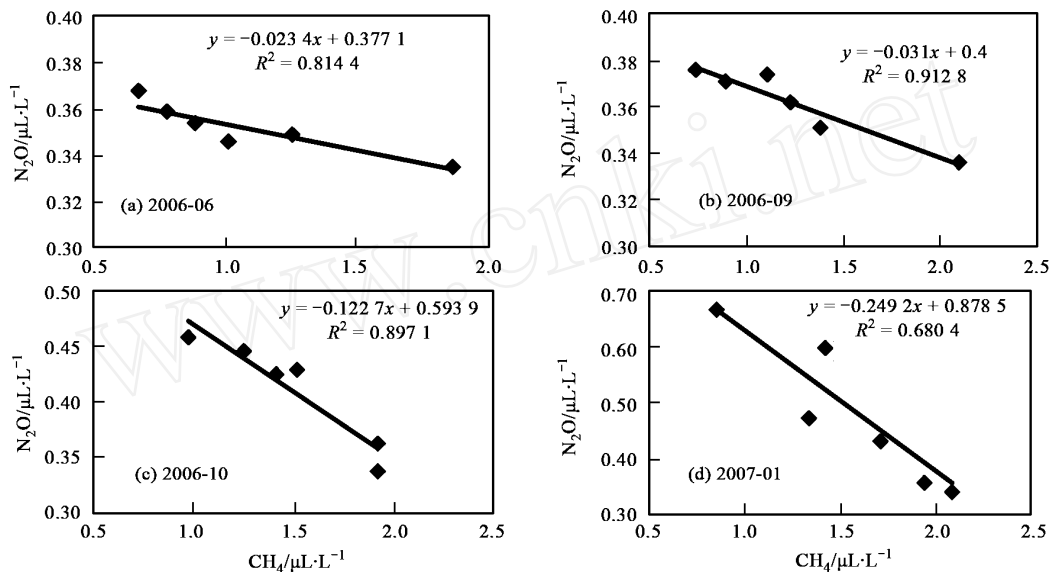


图 8 剖面中 N_2O 浓度和 CH_4 浓度的相关关系

Fig. 8 Relation between concentration of N_2O and CH_4 in soil profile

3.4 气候因子对土壤剖面温室气体浓度的影响

土壤剖面中气体浓度分布特征反映了气体产生、消耗和扩散释放后的综合结果. 土壤温度、水分不仅影响土壤中 CO_2 、 N_2O 和 CH_4 的生成、消耗速率;同时也影响它们在土壤中的迁移和扩散. 对于喀斯特地区,土壤温度、水分同时影响剖面中 CO_2 、 N_2O 和 CH_4 的浓度分布,但影响的效应以及作用的土层深度有所不同:土壤温度是影响土壤剖面 CO_2 浓度分布的主要因素,而气候因子对剖面 N_2O 、 CH_4 浓度分布的调控则主要在浅层和表层土壤. 虽然土壤水分对剖面 CO_2 和底层 N_2O 、 CH_4 浓度分布的影响不显著,但在降雨历时长、雨量较大的秋冬季节,土壤水分的增加会导致底层土壤消耗 CO_2 、 N_2O ,产生 CH_4 . 不仅如此,土壤温度和水分也是影响剖面中 CO_2 、 N_2O 和 CH_4 浓度耦合关系的重要因素,尤其是

逐渐减小/增大(图 2),表现为消耗 N_2O 和产生 CH_4 . 早期学者对土壤 N_2O 和 CH_4 通量的监测结果表明土壤中 N_2O 的产生和 CH_4 的消耗相互关联^[20-22],认为这主要与 NH_4^+ (和/或 NH_3) 对 CH_4 氧化菌氧化 CH_4 的竞争性抑制作用有关^[23,24],随着水分的增大,这种抑制作用增强^[25]. 本研究结果表明,在厌氧条件下,土壤中 N_2O 的消耗和 CH_4 的产生同样相互关联. 可见,随着土壤水分的增加,土壤中 N_2O 产生/消耗和 CH_4 消耗/产生的负相关性加强,但要进一步确定二者相关性的诱因,还需要深入研究.

对土壤 CO_2 和 N_2O 之间的耦合关系,进一步反映了二者在土壤中的产生、消耗和扩散同时受到土壤温度和水分的影响.

4 结论

(1) 总体上, CO_2 和 N_2O 浓度随着土壤深度的增加逐渐增大, CH_4 浓度则为逐渐减小. 但在阴冷潮湿的 10、11 月和 1 月,持续性降雨导致 15 cm 以下 CO_2 和 N_2O 浓度随着深度的增加而明显减小, CH_4 浓度明显增加.

(2) 剖面中 CO_2 与 N_2O 、 CH_4 的时空分布显著正相关, N_2O 和 CH_4 的时空分布的互逆性在水分较大的月份也达到显著水平,表明土壤中碳、氮的生物过程是紧密关联的.

(3) 土壤温度和水分不仅影响剖面中 CO_2 、 N_2O

和 CH₄ 的浓度分布,同时也调控三者间的耦合关系.

参考文献:

- [1] Shrestha B M, Sitaula B K, Singh B R, *et al.* Fluxes of CO₂ and CH₄ in soil profiles of a mountainous watershed of Nepal as influenced by land use, temperature, moisture and substrate addition [J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 2004, **68**: 155-164.
- [2] Inubushi K, Furukawa Y, Hadi A. Seasonal changes of CO₂, CH₄ and N₂O fluxes in relation to land-use change in tropical peatlands located in coastal area of South Kalimantan[J]. *Chemosphere*, 2003, **52**: 603-608.
- [3] 郑乐平. 土壤气体采样装置的研制[J]. *地质地球化学*, 1999, **27**(1):113-114.
- [4] 郑乐平. 黔中岩溶地区草地下土壤 CO₂ 含量的变化特征[J]. *上海环境科学*, 2000, **19**(7):333-335.
- [5] 潘根兴,曹建华,何师意,等. 岩溶土壤系统对空气 CO₂ 的吸收及其对陆地系统碳汇的意义——以桂林、丫吉村岩溶试验场的野外观测和模拟实验为例[J]. *地质前沿*, 2000, **7**(4):580-587.
- [6] 马学慧,刘兴土. 湿地甲烷排放研究简述[J]. *地理科学*, 1995, **15**(2):163-169.
- [7] Huang S, Pant H K, Lu J. Effects of water regimes on nitrous oxide emission from soils[J]. *Ecological Engineering*, 2007, **31**:9-15.
- [8] Smith K A, Thomson P E, Clayton H. Effects of temperature water content and nitrogen fertilization on emissions of nitrous oxide by soils [J]. *Atmospheric Environment*, 1998, **32**: 3301-3309.
- [9] Ball B C, Crichton I, Horgan G W. Dynamics of upward and downward N₂O and CO₂ fluxes in ploughed or non-tilled soils in relation to water-filled pore space, compaction and crop presence[J]. *Soil Tillage Research*, 2008, **101**: 20-30.
- [10] Eñola J M, Kettunen R H, Rintala J A. Responses of methane oxidation to temperature and water content in cover soil of a boreal landfill[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2007, **39**: 1156-1164.
- [11] Šmek M, Elhottov á D, Klimeš F. Emissions of N₂O and CO₂, denitrification measurements and soil properties in red clover and ryegrassstands[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2004, **36**: 9-21.
- [12] Kettunen R, Saarnio S, Martikainen P J, *et al.* Can a mixed stand of N₂-fixing and non-fixing plants restrict N₂O emissions with increasing CO₂ concentration [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2007, **39**: 2538-2546.
- [13] Baggs E M, Richter M, Cadisch G. Denitrification in grass sward is increased under elevated atmospheric CO₂ [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2003, **35**:729-732.
- [14] Azam F, Gill S, Farooq S. Availability of CO₂ as a factor affecting the rate of nitrification in soil [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2005, **37**:2141-2144.
- [15] Kessel C V, Pennock D J, Farrel R E. Seasonal variation in denitrification and nitrous oxide evolution at landscape scale[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1993, **57**: 988-995.
- [16] Liikanen A, Ratilainen E, Saario S, *et al.* Greenhouse gas dynamics in boreal, littoral sediments under raised CO₂ and nitrogen supply [J]. *Freshw Biol*, 2003, **48**:500-11.
- [17] Yavitt B. Methane consumption in decomposing sphagnum-derived peat [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 1990, **22**:441-447.
- [18] Rigler E, Boltensern S Z. Oxidation of ethylene and methane in forest soils-effect of CO₂ and mineral nitrogen[J]. *Geoderma*, 1999, **90**:147-159.
- [19] 宋长春,杨文燕,徐小锋. 沼泽湿地生态系统土壤 CO₂ 和 CH₄ 排放动态及影响因素[J]. *环境科学*, 2004, **25**(7):1-6.
- [20] Mosier A, Schimel D, Valentine D, *et al.* Methane and nitrous oxide fluxes in native, fertilized and cultivated grasslands [J]. *Nature*, 1991, **350**: 330-332.
- [21] 张秀君,徐慧,陈冠雄. 影响森林土壤 N₂O 排放和 CH₄ 吸收的主要因素[J]. *环境科学*, 2002, **23**(5):8-12.
- [22] 肖冬梅,王森,姬兰柱,等. 长白山阔叶红松林土壤氧化亚氮和甲烷的通量研究[J]. *应用生态学报*, 2004, **15**(10):1855-1859.
- [23] Sitaula B K, Bakken L R. Nitrous oxide release from spruce forest soil-relationships with nitrification, methane uptake, temperature, moisture and fertilization [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 1993, **25**:1415-1421.
- [24] Zhang H, He P, Shao L. N₂O emission at municipal solid waste landfill sites: effects of CH₄ emissions and cover soil [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**:2623-2631.
- [25] Boeckx P, Cleemput O V. Methane oxidation in a neutral landfill cover soil: Influence of moisture content, temperature and nitrogen turnover[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1996, **25**: 178-183.