

刘子锐, 徐星凯, 黄耀, 等. 2009. 温带森林土壤溶液溶解性 N_2O 和 CO_2 含量特征及其影响机制 [J]. 气候与环境研究, 14 (6): 587–595. Liu Zirui, Xu Xing kai, Huang Yao, et al. 2009. Dissolved N_2O and CO_2 concentrations in soil solution under temperate old-growth forest and their associated mechanisms [J]. Climatic and Environmental Research (in Chinese), 14 (6): 587–595.

温带森林土壤溶液溶解性 N_2O 和 CO_2 含量特征及其影响机制

刘子锐^{1,2} 徐星凯² 黄耀² 韩琳^{2,3} 罗献宝^{2,3} 韩士杰⁴

1 南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095

2 中国科学院大气物理研究所大气边界层物理和大气化学国家重点实验室, 北京 100029

3 中国科学院研究生院, 北京 100049

4 中国科学院沈阳应用生态研究所, 沈阳 110016

摘要 利用陶瓷头土壤溶液收集器采集 2006 年 7 月~2007 年 8 月间长白山阔叶红松天然林不同深度 (15 cm 和 60 cm) 土壤溶液, 探讨应用气液萃取平衡—气相色谱法测定森林土壤溶液中溶解性气体 N_2O 和 CO_2 浓度的可行性, 并利用此方法研究林地不同深度土壤溶液中两种气体含量特征及其影响机理。研究结果显示观测期内林地 15 cm 和 60 cm 深度土壤溶液中溶解性 CO_2 浓度的变化范围分别为 $5.26\sim 10.71\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ (C) 和 $3.13\sim 6.16\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ (C), 溶解性 N_2O 浓度的变化范围分别为 $2.44\sim 13.40\ \text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ (N) 和 $3.23\sim 27.98\ \text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ (N)。阔叶红松天然林土壤溶液中溶解性 CO_2 和 N_2O 浓度均呈现出明显的季节性变化。春融后的降水促进了土壤溶液中溶解性 N_2O 产生, 尤其在 60 cm 深度。与 60 cm 深度相比, 林地 15 cm 深度溶液中溶解性 CO_2 浓度的季节性变化更明显, 尤其在植物生长旺季。逐步回归分析显示, 水溶性有机碳含量可以解释林地不同深度溶液中溶解性 CO_2 浓度变化的 29%; 水溶性有机氮含量可以解释林地 60 cm 深度溶解性 N_2O 浓度变化的 34%。因此, 水溶性有机碳和有机氮分别是长白山阔叶红松林土壤溶液溶解性 CO_2 和 N_2O 形成的重要因子。同时研究结果表明本文实验方法对于测定林地不同深度土壤溶液中溶解性 N_2O 和 CO_2 含量均有较好的适用性, 连续三次萃取后所获得的气体浓度可有效反映溶液中的实际气体浓度。

关键词 土壤溶液 二氧化碳 氧化亚氮 萃取平衡 森林土壤 溶解性有机碳氮

文章编号 1006-9585 (2009) 06-0587-09 **中图分类号** X142, S158.3 **文献标识码** A

Dissolved N_2O and CO_2 Concentrations in Soil Solution under Temperate Old-Growth Forest and Their Associated Mechanisms

LIU Zirui^{1,2}, XU Xing kai², HUANG Yao², HAN Lin^{2,3}, LUO Xianbao^{2,3}, and HAN Shijie⁴

1 College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agriculture University, Nanjing 210095

2 State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029

3 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049

4 Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

收稿日期 2008-09-26 收到, 2009-11-16 收到修定稿

资助项目 国家自然科学基金项目 40875085 和 20777071、中国科学院知识创新方向项目 KZCX2-YW-432 和中国科学院“百人计划”项目

作者简介 刘子锐, 男, 1982 年出生, 硕士研究生, 主要从事森林土壤碳氮过程研究。E-mail: lzkrl@yahoo.com.cn

通讯作者 徐星凯, xingkai_xu@yahoo.com.cn

Abstract Soil solutions at 15 cm and 60 cm depths under a Korean pine and broadleaf mixed natural forest stand at Changbai mountain, Northeast China, were sampled using porous ceramic suction cups during the period from July 2006 to August 2007, to study the dynamics of dissolved N_2O and CO_2 concentrations in solution and their key associated driving mechanisms. A combination of multiple phase equilibration procedure and gas chromatography was used for measurement of dissolved N_2O and CO_2 concentrations of solution. During the period of sampling, the concentrations of dissolved CO_2 in soil solution at 15 cm and 60 cm depths ranged from 5.26 to 10.71 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ (C) and from 3.13 to 6.16 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ (C), respectively, and the dissolved N_2O concentrations at both depths ranged from 2.44 to 13.40 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ (N) and from 3.23 to 27.98 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ (N), respectively. The seasonal change in concentrations of dissolved CO_2 and N_2O in soil solution under such forest stand was significant, with differences at both depths (pass 0.05 significance level). The results suggest that rainfall after thawing in late spring can promote the accumulation of dissolved N_2O in forest soil solution at 15 cm and 60 cm depths, particularly at 60 cm depth. Seasonal changes in dissolved CO_2 concentrations of soil solution were more pronounced at 15 cm depth than those at 60 cm depth. Stepwise regression analysis showed that 29% of the variance in dissolved CO_2 concentrations of solution at both depths was accounted for by the concentrations of water soluble organic C, and 34% of the variance in dissolved N_2O concentrations at 60 cm depth by the concentrations of water soluble organic N. Hence, both water soluble organic C and organic N can contribute to the formation of dissolved CO_2 and N_2O in soil solution under such forest stand, respectively. The results also suggest that actual concentrations of both dissolved gases in soil solution could be obtained by the continual three phase equilibration method.

Key words soil solution, carbon dioxide, nitrogen oxide, phase equilibration, forest soil, dissolved organic carbon and organic nitrogen

1 引言

温带森林土壤可排放 N_2O 和 CO_2 , 由于受温度和降水等条件的影响, 其排放量往往表现出季节性变化 (Lu et al., 2008; Mo et al., 2005)。例如在春季解冻后期, 地表 N_2O 排放量通常高于全年其他时期 (Ludwig et al., 2006; 王跃思等, 2002), 这可能与土壤亚表层溶液中溶解性 N_2O 含量特征有关。土壤溶液化学可在一定程度上反映森林土壤质量以及林地在外界干扰条件下的早期响应 (McDowell et al., 2004)。可能是由于方法的局限性, 现仅有少量研究报道土壤溶液中溶解性 N_2O 和 CO_2 的浓度变化范围 [N_2O : 0.5~9984 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ (N); CO_2 : 0.04~53.9 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ (C)] (Heincke et al., 1999; Jacinthe et al., 2001; Sawamoto et al., 2002), 很少研究林地土壤溶液中溶解性 N_2O 和 CO_2 含量特征及影响机制以及与地表气体通量的关联性 (McDowell et al., 2004)。这将不利于深入研究林地 N_2O 和 CO_2 排放的来源及其与土壤溶液化学的关联机制, 尤其是春融和降水对地表气体排放的干扰机理。因此, 基于适

宜的方法系统研究林地土壤溶液中溶解性 N_2O 和 CO_2 含量特征及其影响机制具有重要的意义。为此, 本文利用陶瓷头土壤溶液收集器采集长白山阔叶红松林地不同深度 (15 cm 和 60 cm) 的土壤溶液, 探讨应用气液萃取平衡—气相色谱法测定溶液中溶解性 N_2O 和 CO_2 浓度的可行性, 并利用此方法研究林地不同深度土壤溶液中两种气体含量特征及其影响机理。

2 材料与方法

2.1 温带森林样地概况

本次研究选择长白山森林生态系统定位站 1 号标准样地附近——阔叶红松混交林 (42°24'N, 128°6'E), 海拔 738 m, 年均温度约为 4.1 °C, 年均降雨量约为 855 mm, 属于典型的温带大陆性山地气候。林地优势树种有红松、蒙古栎、水曲柳和椴树等, 平均林龄大于 200 年; 凋落物和 A 层土壤厚度分别约为 3~5 cm 和 10 cm, 土壤为火山灰发育的暗棕色森林土壤, 其基本属性见文献 (Xu et al., 2007)。

2.2 土壤溶液样品采集与保存

在林地选择距离相近、地势平坦的 4 个 3 m×

3 m 的小区。根据林地土壤 A 层厚度和底层矿质土壤的根系状况, 分别在 15 cm 和 60 cm 深度布置土壤溶液采集装置, 研究林地有机层和根系区边缘土壤溶液溶解性 N₂O 和 CO₂ 含量特征及其影响机制。在尽量避免扰动的前提下, 利用直径略大于陶瓷头溶液取样器 (直径 3.1 cm) 的土钻在每个小区钻孔, 分别在 15 cm 和 60 cm 深度各放置陶瓷头溶液取样器 1 个, 同时将土钻取出的部分土壤分层填入取样器的周围并压实。利用便携式的负压仪 (Mityvac, USA) 保持溶液取样器内的压力约为 -70 kPa, 在土壤湿度 (WFPS) 含量大于 70% 的一周或降雨后的 24 h 内收集溶液样品。利用带有密闭三通阀的 100 mL 针筒抽取土壤溶液立即封存, 并准确读取每次采集时样品的总体积。考虑到采样初期取样器安置的影响, 弃掉前两次土壤溶液。从 2006 年 7 月至 2007 年 8 月, 共计不定期采集 8 次样品, 每次约 100 mL 土壤溶液, 样品采集后立即带回实验室于 4 °C 冷藏。分析前先取出样品平衡至室温, 然后取 50 mL 溶液进行气液萃取, 分析其中溶解的 N₂O 和 CO₂, 剩余样品则用于测定溶解性有机碳 (DOC) 和有机氮 (DON)、铵态氮 (NH₄⁺-N) 和硝态氮 (NO₃⁻-N) 含量。

2.3 森林土壤溶液中溶解性气体测定及其浓度计算方法

林地土壤溶液中溶解性气体含量采用气液萃取平衡-气相色谱法测定。在 Sawamoto et al. (2002) 的方法基础上进行适当改进, 构建气液萃取与气相色谱分析的无缝连接。具体的分析步骤如下: 首先用套有三通阀的 100 mL 注射器抽取 50 mL 待测土壤溶液, 向注射器充入 50 mL 高纯氮气后剧烈振荡萃取 5 min, 静置 5 min 后, 通过另外一个三通阀将注射器内的气体直接注入 HP5890 II 气相色谱仪, 进行 N₂O 和 CO₂ 浓度测定; 完成第 1 次萃取后, 排尽针筒顶部气体再次充入 50 mL 高纯氮气进行第 2 次萃取分析, 重复萃取 5 次。

土壤溶液溶解性气体的计算公式推导如下: 假设萃取前土壤溶液中溶解性气体的浓度为 X_0 , 第 1 次气液两相平衡后液相中气体的浓度为 X_1 , 气相中该气体的浓度为 C_1 , 根据亨利定律质量平衡原理, 有如下关系式:

$$C_1 = [H_x / (H_x + 1)] \cdot X_0, \quad (1)$$

第 2 次气液两相萃取后同理可推导出:

$$C_2 = [1 / (H_x + 1)] \cdot C_1, \quad (2)$$

.....

第 n 次气液两相萃取后:

$$C_n = [1 / (H_x + 1)] \cdot C_{n-1}. \quad (3)$$

上述 n 个关系式连乘后可得到:

$$C_n = (X_0 \cdot H_x) / [(H_x + 1)^n].$$

上式等号两边取对数有:

$$\log C_n = -n \cdot \log (H_x + 1) + \log (H_x \cdot X_0),$$

其中, C_n 是第 n 次萃取时气相中待测气体的浓度, 单位为 $\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ (CO₂) 或 $\text{nL} \cdot \text{L}^{-1}$ (N₂O); H_x 是亨利系数 ($H_x = C_{\text{gas}} / C_{\text{aq}}$, 无量纲); X_0 是土壤溶液中溶解性气体浓度, 单位为 $\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ (CO₂) 或 $\text{nL} \cdot \text{L}^{-1}$ (N₂O)。log (C_n) 与 n 建立线性关系, 公式中 $-\log (H_x + 1)$ 是斜率, $\log (H_x \cdot X_0)$ 是截距。因此, 由该公式以及理想气体状态方程可计算出林地土壤溶液中溶解性 CO₂ 和 N₂O 浓度, 单位分别为 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ (C) 和 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ (N)。

根据 Wang et al. (2003) 改装气相色谱仪和设置分析条件, 电子捕获监测器 (ECD) 检测 N₂O, 而 CO₂ 则先在 375 °C 经镍触媒催化, 在 H₂ 作用下还原为 CH₄, 再通过氢焰离子检测器 (FID) 检测。标准气来源国家标准物质中心, CO₂ 和 N₂O 浓度分别为 406 $\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 0.324 $\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$, 平衡气为高纯 N₂。通过向 ECD 中引入小流量 (1~2 mL · min⁻¹) 含有约 10% CO₂ 的 N₂ 缓冲气, 可以大幅提高 ECD 对 N₂O 的响应值和精度。王跃思等 (2008) 的研究结果表明改装后的气相色谱仪可以准确测定高于自由大气 N₂O 浓度 10 倍以上的气体样品。更加详细的气相色谱分析条件与说明请参阅文献 (Wang et al., 2003; 王跃思等, 2008; Zheng et al., 2008)。

2.4 森林土壤溶液中溶解性有机碳和氮形态含量测定

使用岛津 TOC-V_{CSH}/TN 分析仪测定土壤溶液中溶解性有机碳 (DOC) 和总氮 (DN) 含量, 比色法测定溶液中 NH₄⁺-N 和 NO₃⁻-N 含量 (Tan, 1996)。溶解性总有机氮 (DON) 含量为土壤溶液 DN 与 (NH₄⁺-N + NO₃⁻-N) 含量的差值。

2.5 数据分析

基于 SPSS 15.0 软件, 利用多元方差分析比较不同采样时段的 N₂O 和 CO₂ 气体在 15 cm 和 60 cm

深度土层溶液中亨利常数的差异性；利用单因素方差分析研究天然林地不同深度土壤溶液中溶解性成分（DOC、DON、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 及溶解性 N_2O 和 CO_2 ）浓度季节性变化的显著性，并对不同深度土壤溶液中气体浓度的差异性进行显著性检验；利用相关分析研究不同时期天然林地土壤溶液各成分间的相关性，回归/因子分析研究溶液中溶解性 N_2O 和 CO_2 浓度的关联性及其影响因素。

3 结果与讨论

3.1 气液萃取次数对林地溶液中溶解性气体含量测定的影响

以第一次采集的林地不同深度土壤溶液作为研究材料，探讨多次气液萃取平衡—气相色谱法测定溶液中溶解性 N_2O 和 CO_2 浓度的可行性，确

定分析时最少有效萃取次数。实验结果显示，通过 2 次以上萃取所计算的两种气体的亨利系数和气体浓度比较接近（表 1）。

3 次气—液萃取后气相中两种气体浓度的对数值随着萃取次数增加降低的幅度减小且两者不呈线性关系，因此将 3 次萃取作为计算两种气体亨利常数的依据。表 2 显示了不同季节 N_2O 和 CO_2 气体在林地土壤溶液的亨利常数。由表可知，15 cm 和 60 cm 深度溶液 N_2O 气体亨利常数分别为 0.79~1.81 和 0.86~1.96。与标准状态下 N_2O 气体在纯水水中的亨利常数相比，土壤溶液中 N_2O 气体的亨利常数存在显著的季节性变化且不同深度间存在显著差异（表 3）。林地土壤溶液 CO_2 气体的亨利常数同样存在显著的季节性变化但不同深度间差异不明显（15 cm: 0.49~0.99；60 cm: 0.58~1.11）（表 2 和 3）。

表 1 不同萃取次数对溶液中溶解性气体亨利常数和浓度的影响

Table 1 Effect of different equilibration times on measurement of concentrations of dissolved CO_2 and dissolved N_2O in soil solution and their Henry's law constants

土壤深度/cm	萃取次数	CO_2		N_2O	
		亨利常数	浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ (C)	亨利常数	浓度/ $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ (N)
15	1	1.20 *	11.34 (0.54)	1.64 *	3.12 (0.87)
	2	1.08 (0.06)	11.94 (0.74)	1.12 (0.01)	3.67 (1.01)
	3	1.12 (0.05)	11.81 (0.67)	1.12 (0.02)	3.68 (1.02)
	4	1.08 (0.03)	11.87 (0.69)	1.04 (0.04)	3.72 (1.04)
	5	1.01 (0.03)	11.86 (0.70)	0.85 (0.02)	3.75 (1.06)
60	1	1.20 *	7.88 (0.47)	1.64 *	3.72 (0.17)
	2	1.04 (0.01)	8.40 (0.48)	1.16 (0.01)	4.29 (0.20)
	3	0.96 (0.02)	8.66 (0.49)	1.15 (0.02)	4.31 (0.20)
	4	0.94 (0.06)	8.72 (0.46)	1.15 (0.02)	4.31 (0.20)
	5	0.84 (0.03)	8.76 (0.45)	1.14 (0.03)	4.31 (0.20)

注：括号外数据为平均值，括号内数据为标准误差 ($n=4$)；* 代表标准状态（温度 298 K，一个标准大气压）下 N_2O 、 CO_2 气体在纯水中的亨利常数。

表 2 N_2O 和 CO_2 气体在林地 15 cm 和 60 cm 深度土壤溶液中亨利常数的季节性变化

Table 2 Seasonal change in Henry's law constants of N_2O and CO_2 in soil solution at 15 cm and 60 cm depths

土壤溶液采集时间	N_2O 亨利常数		CO_2 亨利常数	
	15 cm	60 cm	15 cm	60 cm
2006-07-24	1.60 (0.44)	1.49 (0.21)	0.49 (0.17)	0.69 (0.10)
2006-08-15	1.27 (0.28)	0.86 (0.19)	0.71 (0.19)	0.58 (0.05)
2006-09-14	1.14 (0.11)	1.15 (0.17)	0.74 (0.07)	0.98 (0.13)
2007-05-25	1.81 (0.09)	1.89 (0.07)	0.99 (0.02)	1.03 (0.04)
2007-05-26	1.79 (0.16)	1.96 (0.15)	0.92 (0.11)	1.06 (0.07)
2007-06-21	0.96 (0.02)	0.97 (0.07)	0.90 (0.02)	1.11 (0.03)
2007-07-13	1.01 (0.03)	1.04 (0.02)	0.93 (0.04)	0.96 (0.02)
2007-08-02	0.79 (0.25)	0.92 (0.27)	0.87 (0.01)	0.90 (0.06)

注：括号外数据为平均值，括号内数据为标准误差 ($n=4$)。

表 3 N_2O 和 CO_2 气体在林地 15 cm 和 60 cm 深度土壤溶液中亨利常数的多元方差分析结果

Table 3 MANOVA results for Henry's law constants of N_2O and CO_2 in soil solution at 15 cm and 60 cm depths

溶解性气体	变异来源	自由度	方差	F 值	P
CO_2	深度	1	0.02	0.14	0.91
	季节	7	1.18	10.7	<0.05
N_2O	深度	1	0.11	4.93	<0.05
	季节	7	0.17	7.57	<0.01

以往学者对森林 (Davidson et al., 1990) 和农田 (Xiong et al., 2006) 土壤溶液中溶解性气体的测定方法多采用 1 次气液萃取平衡, 溶液中气体浓度利用固定的 Bunsen 系数进行校正 (Bunsen 系数 = $1/H_x$) (Davidson et al., 1988), 并未考虑溶液的盐度、离子含量等的季节性变化对 Bunsen 系数的影响。从本实验的结果来看, 通过标准状态下的亨利常数计算的 1 次气液萃取的溶解性 N_2O 和 CO_2 的浓度要低于通过 2 次以上萃取所获得的浓度, 低估了土壤溶液中两种气体的实际浓度。说明仅仅依靠固定的亨利常数和 1 次气液萃取计算土壤溶液中溶解性 N_2O 和 CO_2 的浓度

是不可靠的, 存在很大的变异性。本文通过 3 次连续萃取, 可以计算出土壤溶液溶解性 N_2O 和 CO_2 气体实际的亨利常数 (表 2), 从而可以有效地分析溶液中两种溶解性气体浓度。

3.2 林地不同深度土壤溶液 DOC、DON 和矿质 N 含量特征

图 1 显示在观测期间天然林地不同深度土壤溶液 DOC、DON 和矿质 N 含量的季节性变化。林地 15 cm 和 60 cm 深度溶液中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 DON 含量均低于 $1.0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} (\text{N})$, 但未观测到两深度间的显著差异 (图 1a-c), 这明显不同于林地两种深度溶液中 DOC 含量特征 (图 1d)。排除 2006 年 9 月 14 日, 在观测期间林地 15 cm 深度土壤溶液 DOC 含量 [$8.2 \sim 24.9 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} (\text{C})$] 相对高于 60 cm 溶液 [$5.4 \sim 16.2 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} (\text{C})$], 并呈现明显的季节性变化 (图 1d)。除个别观测时段, 所选择的天然林地 15 cm 和 60 cm 深度土壤溶液 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 含量均低于 $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} (\text{N})$ (图 1b), 显著低于相应溶液 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 DON 含量 (图 1a、c)。值得关注的是

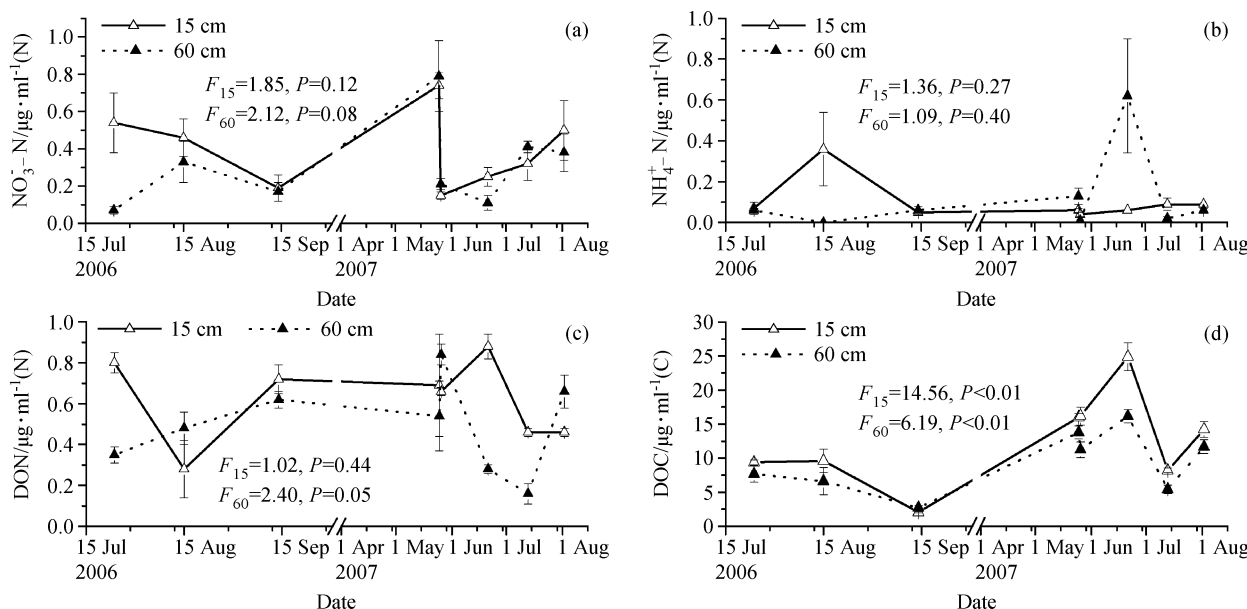


图 1 林地 15 cm 和 60 cm 深度土壤溶液中 (a) $\text{NO}_3^- - \text{N}$, (b) $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, (c) DON 和 (d) DOC 浓度的季节变化。由于个别样品缺失, 图中数据点为 3 或 4 个重复的平均值和标准误差。 F_{15} 和 F_{60} 分别表示 15 cm 和 60 cm 深度溶液各要素浓度季节间差异显著性的统计 F 值。图中断开的日期是 2006 年 10 月 1 日~2007 年 4 月 1 日

Fig. 1 Dynamics of (a) $\text{NO}_3^- - \text{N}$, (b) $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, (c) DON, and (d) DOC concentrations in soil solution at 15 cm and 60 cm depths under the temperate forest stand during the measurement period from July 2006 to August 2007. Bars indicate standard errors of three or four replicates. F_{15} and F_{60} indicate F -values of significance test for properties of soil solution at 15 cm and 60 cm depths among different sampling dates, respectively

在观测期间林地 60 cm 深度土壤溶液 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量仍维持在 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}(\text{N})$ (图 1a), 并且林地 0~20 cm 不同层次土壤 C/N 比值变化在 8~13 之间 (Xu et al., 2007), 这些在一定程度上显示该天然林生态系统可能具有相对较高的氮饱和和状况 (Gundersen et al., 1998), 有关机制值得深入研究。

3.3 林地不同深度溶液中溶解性 N_2O 浓度特征及其影响因素

在实验观测期内, 除 2006 年 8 月 15 日外, 林地 60 cm 深度土壤溶液中溶解性 N_2O 浓度均高于 15 cm 土壤溶液, 且呈现明显的季节变化 (图 2c)。这与 Davidson et al. (1990) 报道的北美阔叶林深层土壤溶液中 N_2O 浓度 [85 cm: $0.54 \sim 8.11 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}(\text{N})$] 高于表层溶液 [25 cm: $0.51 \sim 7.36 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}(\text{N})$] 的结论相一致。春季冻融期后的降水可显著增加林地 60 cm 深度土壤溶液中 N_2O 浓度 [$20.48 \sim 27.98 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}(\text{N})$], 其值约是其它观测时期溶液中气体浓度的 2~4 倍。根据本次实验的观测, 春融期温带森林地表 N_2O 排放的脉冲效应 (肖冬梅等, 2004; Ludwig et al.,

2006) 可能与该时期林地亚表层溶液中溶解性 N_2O 含量高值存在密切的关联。

林地土壤 N_2O 排放主要来自表层土壤硝化作用和亚表层土壤反硝化作用。从图 1a 可见, 在观测期间林地 15 cm 和 60 cm 深度土壤溶液 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量通常比溶液中溶解性 N_2O 浓度大 1~2 个数量级 (图 2c)。相关分析显示, 溶解性 N_2O 浓度分别与 15 cm 和 60 cm 深度土壤溶液中的 DOC、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$, 以及 15 cm 深度的溶液 DON 含量均无显著性相关关系, 但与 60 cm 深度的 DON 含量有显著的相关性 (表 4)。通过逐步回归分析发现, DON 含量可以解释林地 60 cm 深度土壤溶液中溶解性 N_2O 浓度变化的 34% (显著性水平 $P=0.001$) (表 5), 而它与 15 cm 深度溶液中 N_2O 浓度无明显关系。因此, 除反硝化作用影响外, 溶液 DON 矿化可能影响林地亚表层溶液中溶解性 N_2O 形成, 尤其在春融后期降水干扰时。春季解冻有利于表层土壤有机氮的矿化, 被低温杀死的微生物释放碳氮源 (Schmidt et al., 2004), 充足的底物将利于促进水分饱和的土壤反硝化作用。从图 2b 可见, 2007 年 4~5 月有连续

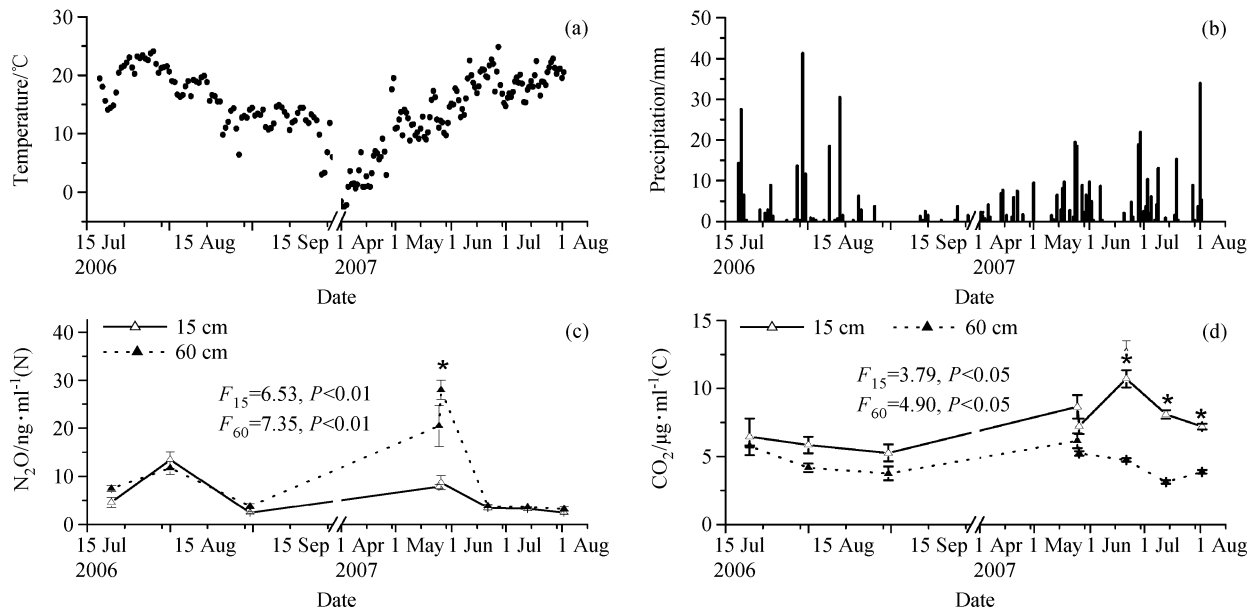


图2 林地 (a) 空气温度, (b) 降雨量以及 15 cm 和 60 cm 深度土壤溶液中溶解性 (c) N_2O 和 (d) CO_2 浓度的季节变化。* 表示每个时间段溶解性气体不同深度间浓度差异的显著性 ($P<0.05$)。其他同图 1

Fig. 2 Dynamics of (a) air temperature, (b) rainfall, (c) dissolved N_2O , and (d) dissolved CO_2 concentrations in soil solution at 15 cm and 60 cm depths under the temperate forest stand from Jul 2006 to Aug 2007. * indicates a significant difference ($P<0.05$) of dissolved gas concentrations in soil solution between 15 cm and 60 cm depths for some sampling dates. The others are the same as Fig. 1

一段弱降雨期 (每次小于 10 mm), 利于表层土壤矿质氮和溶解性有机碳氮的产生并向下层淋溶, 林地亚表层土壤截留的 DON 矿化和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 反硝化作用均可能释放 N_2O ; 此时土壤温度仍维持低温环境 (图 2a), 使得反硝化产物中 $\text{N}_2\text{O}/(\text{N}_2\text{O} + \text{N}_2)$ 比例相对增加 (Holtan-Hartwig et al., 2002)。这些可解释 2007 年 5 月底所观测到的林地土壤溶液中 N_2O 浓度出现峰值, 尤其是 60 cm 深度土壤溶液。

3.4 林地不同深度溶液中溶解性 CO_2 浓度特征及其影响因素

由图 2d 可见, 在实验观测期内林地 15 cm 深度的土壤溶液 CO_2 浓度 [$5.26 \sim 10.71 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ (C)] 要高于 60 cm 深度土壤溶液 [$3.13 \sim 6.16 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ (C)]。本实验观测的结果与 Sawamoto et al. (2003) 报道的农田表层土壤溶液 CO_2 浓度的变化范围 [$15.5 \sim 30.7 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ (C)] 接近。林地 15 cm 和 60 cm 深度土壤溶液 CO_2 浓度均呈现明显的季节性变化 ($F_{15} = 3.79$, $P < 0.05$; $F_{60} = 4.90$, $P < 0.05$)。与 60 cm 深度相比, 15 cm 土层土壤溶液 CO_2 在整个观测期内浓度的变化幅度更明显, 这可能与林地不同深度土壤微生物活

性及其基质状况对环境因素干扰的响应程度不同有关 (Kanerva et al., 2007)。

林地 CO_2 的产生主要来自表层土壤 (Jassal et al., 2005), 其产生量的多少取决于土壤微生物量及其活性以及根系呼吸作用的强弱 (Hanson et al., 2000)。水溶性有机碳 (DOC) 是微生物生长的速效基质, 其含量高低直接影响土壤微生物的活性 (Jandl et al., 1997)。根据本实验的观测, 15 cm 和 60 cm 深度土壤溶液中 DON 、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量与溶液中 CO_2 浓度均无显著相关性; 林地 15 cm 深度的土壤溶液 DOC 含量和 CO_2 浓度的相关性 (相关系数 $r = 0.58$, $P < 0.01$) 相对较高, 60 cm 深度的土壤溶液中两者关联性相对较弱 ($r = 0.42$, $P < 0.05$) (表 4)。更加重要的是林地不同深度土壤溶液 DOC 含量和 CO_2 浓度均在同一个数量级内。逐步回归分析显示, 林地 15 cm 和 60 cm 深度土壤溶液 DOC 含量能解释各自溶液中溶解性 CO_2 浓度变化的 31% 和 15% (表 5)。这些说明林地不同深度溶液中溶解性 CO_2 产生与溶液 DOC 含量存在显著关联性。每年 6~8 月是本实验区植被的生长旺季, 气温、降水和土壤湿度等均利于增强微生物活性; 2007 年春融后

表 4 土壤溶液各成分间的相关性

Table 4 Correlation coefficients between properties of soil solution

土层深度/cm	土壤溶液成分	CO_2	N_2O	DOC	DON	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	$\text{NO}_3^- - \text{N}$
15	CO_2	1.00					
	N_2O	0.05	1.00				
	DOC	0.58**	-0.01	1.00			
	DON	-0.16	-0.01	-0.01	1.00		
	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	-0.20	0.22	-0.14	-0.28	1.00	
	$\text{NO}_3^- - \text{N}$	-0.20	-0.05	0.01	-0.20	0.08	1.00
60	CO_2	1.00					
	N_2O	0.26	1.00				
	DOC	0.42*	0.22	1.00			
	DON	0.08	0.61**	-0.05	1.00		
	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	-0.03	-0.17	0.39*	-0.15	1.00	
	$\text{NO}_3^- - \text{N}$	-0.10	0.02	-0.06	-0.18	-0.01	1.00
15+60	CO_2	1.00					
	N_2O	-0.06	1.00				
	DOC	0.55**	0.05	1.00			
	DON	0.02	0.29*	0.01	1.00		
	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	-0.10	-0.09	0.15	-0.18	1.00	
	$\text{NO}_3^- - \text{N}$	-0.06	-0.03	0.00	-0.16	-0.06	1.00

** $P < 0.01$, * $P < 0.05$ 。

表 5 利用逐步回归分析预测林地土壤溶液中溶解性 N_2O 和 CO_2 含量的回归方程和有关系数
Table 5 Coefficients of linear regressions between dissolved gas concentrations versus properties of soil solutions

土层深度/cm	x	y	回归方程	R^2	P	估计标准误差
15 ($n=26$)	DOC	CO_2	$y = (4.64 \pm 0.93) + (0.22 \pm 0.06)x$	0.31	<0.01	2.30
60 ($n=27$)	DOC	CO_2	$y = (3.68 \pm 0.50) + (0.10 \pm 0.04)x$	0.15	<0.05	1.25
	DON	N_2O	$y = (1.17 \pm 3.15) + (19.87 \pm 5.21)x$	0.34	<0.01	9.26
15+60 ($n=53$)	DOC	CO_2	$y = (3.62 \pm 0.59) + (0.21 \pm 0.05)x$	0.29	<0.01	2.16
	DON	N_2O	$y = (4.82 \pm 2.11) + (6.68 \pm 3.09)x$	0.07	<0.05	8.78

注：回归方程为 $y=a+bx$ ， a 和 b 数值为平均值±标准误差；个别样品缺失没有包括在此分析中； R 为回归确定系数。

期的连续降水（每次小于 10 mm）显著增加了土壤溶液中 DOC 含量（图 1d）。这些现象使得这段时期内林地 15 cm 深度土壤溶液中溶解性 CO_2 浓度较其它观测时期相对增加（图 2d）。同时，也表明降水状况可能显著影响林地土壤溶液中溶解性 CO_2 和 DOC 含量特征，有关机理有待进一步研究证实。

4 结论

本文揭示了连续 3 次气液萃取平衡可以获取不同季节林地土壤溶液 CO_2 和 N_2O 气体实际的亨利常数，从而可有效监测林地溶液两种溶解性气体浓度的时空变化。本研究结果显示长白山阔叶红松天然林 15 cm 和 60 cm 深度土壤溶液中溶解性 CO_2 和 N_2O 气体均呈现出明显的季节性变化。林地 15 cm 深度溶液中溶解性 CO_2 浓度的峰值可出现在夏季植物生长季；而春融后期的降水则促进土壤溶液中溶解性 N_2O 产生，尤其是在 60 cm 深度。影响不同深度土壤溶液中溶解性 CO_2 浓度变化的主要因子是 DOC；除反硝化作用影响外，DON 的矿化可能是林地亚表层溶液中溶解性 N_2O 形成的一个重要因子。上述实验结果提示今后有必要进行多点立体连续观测，从而利于理解不同地区，不同林型下土壤溶液中溶解性气体的形成机制及其调控机理以及与地表气体通量的关联性。

致谢 作者感谢南京农业大学邹建文教授提供建设性意见。

参考文献 (References)

Davidson E A, Firestone M K. 1988. Measurement of nitrous oxide dissolved in soil solution [J]. Soil Science Society of America

Journal, 52: 1201–1203.

Davidson E A, Swank W T. 1990. Nitrous oxide dissolved in soil solution: An insignificant pathway of nitrous oxide loss from a southeastern hardwood forest [J]. Water Resources Research, 26: 1687–1690.

Gundersen P, Emmett B A, Kjonaas O J, et al. 1998. Impact of nitrogen deposition on nitrogen cycling in forests: A synthesis of NITREX data [J]. Forest Ecology and Management, 101: 37–55.

Hanson P J, Edwards N T, Garten C T, et al. 2000. Separating root and soil microbial contributions to soil respiration: A review of methods and observations [J]. Biogeochemistry, 48: 115–146.

Heincke M, Kaupenjohann M. 1999. Effects of soil solution on the dynamics of N_2O emissions: A review [J]. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 55: 133–157.

Holtan-Hartwig L, Dorsch P, Bakken L R. 2002. Low temperature control of soil denitrifying communities: Kinetics of N_2O production and reduction [J]. Soil Biology and Biochemistry, 34: 1797–1806.

Jacinto P A, Groffman P M. 2001. Silicone rubber sampler to measure dissolved gases in saturated soils and waters [J]. Soil Biology and Biochemistry, 33: 907–912.

Jandl R, Sollins P. 1997. Water-extractable soil carbon in relation to the belowground carbon cycle [J]. Biology and Fertility of Soils, 25: 196–201.

Jassal R, Black A, Navak M, et al. 2005. Relationship between soil CO_2 concentrations and forest floor CO_2 effluxes [J]. Agricultural and Forest Meteorology, 130: 176–192.

Kanerva S, Smolander A. 2007. Microbial activities in forest floor layers under silver birch, Norway spruce and Scots pine [J]. Soil Biology and Biochemistry, 39: 1459–1467.

Lu X, Cheng G, Xiao F, et al. 2008. Modeling effects of temperature and precipitation on carbon characteristics and GHGs emissions in Abies fabric forest of subalpine [J]. Journal of Environmental Science, 20: 339–346.

Ludwig B, Teepe R, Gerenyu V L, et al. 2006. CO_2 and N_2O emissions from gleyic soils in the Russian tundra and a German forest during freeze-thaw periods—A microcosm study [J]. Soil

- Biology and Biochemistry, 38: 3516 – 3519.
- McDowell W H, Magill A H, Aitkenhead-Peterson J A, et al. 2004. Effects of chronic nitrogen amendment on dissolved organic matter and inorganic nitrogen in soil solution [J]. Forest Ecology and Management, 196: 29 – 44.
- Mo W, Lee M, Uchida M, et al. 2005. Seasonal and annual variations in soil respiration in a cool-temperate deciduous broad-leaved forest in Japan [J]. Agricultural and Forest Meteorology, 134: 81 – 94.
- Sawamoto T, Kusa K, Hu R G, et al. 2002. Dissolved N_2O , CH_4 , and CO_2 in pipe drainage, seepage, and stream water in a livestock farm in Hokkaido, Japan [J]. Soil Science and Plant Nutrition, 48: 433 – 439.
- Sawamoto T, Kusa K, Hu R G, et al. 2003. Dissolved N_2O , CH_4 , and CO_2 emissions from subsurface-drainage in a structured clay soil cultivated with onion in central Hokkaido, Japan [J]. Soil Science and Plant Nutrition, 49: 31 – 38.
- Schmidt S K, Lipson D A. 2004. Microbial growth under the snow: Implications for nutrient and allelochemical availability in temperate soils [J]. Plant and Soil, 259: 1 – 7.
- Tan K H. 1996. Soil Sampling, Preparation, and Analysis [M]. New York: Marcel Dekker, 408pp.
- 王跃思, 王明星, 胡玉琼, 等. 2002. 半干旱草原温室气体排放/吸收与环境因子的关系研究 [J]. 气候与环境研究, 7: 295 – 310. Wang Yuesi, Wang Mingxing, Hu Yuqiong, et al. 2002. Study on relationship between the variations of greenhouse gases efflux/uptake and the key environmental factors in Mongolia semi-arid grasslands [J]. Climatic and Environmental Research (in Chinese), 7: 295 – 310.
- Wang Y, Wang Y. 2003. Quick measurement of CH_4 , CO_2 and N_2O emissions from a short-plant ecosystem [J]. Advances in Atmospheric Sciences, 20: 842 – 844.
- 王跃思, 王迎红. 2008. 中国陆地和淡水湖泊与大气间碳交换观测 [M]. 北京: 科学出版社, 39 – 50. Wang Yuesi, Wang Yinghong. 2008. Observation of Carbon Exchange on Typical Terrestrial Ecosystems and Freshwater [M] (in Chinese). Beijing: Science Press, 39 – 50.
- 肖冬梅, 王森, 姬兰柱, 等. 2004. 长白山阔叶红松林土壤 N_2O 排放通量的变化特征 [J]. 生态学杂志, 23: 46 – 52. Xiao Dongmei, Wang Miao, Ji Lanzhu, et al. 2004. Variation characteristics of soil N_2O emission flux in broad-leaved Korean pine forest of Changbai Mountain [J]. Chinese Journal of Ecology (in Chinese), 23: 46 – 52.
- Xu X, Han L, Wang Y, et al. 2007. Influence of vegetation types and soil properties on microbial biomass carbon and metabolic quotients in temperate volcanic and tropical forest soils [J]. Soil Science and Plant Nutrition, 53: 430 – 440.
- Xiong Z, Xing G, Zhu Z. 2006. Water dissolved nitrous oxide from paddy agroecosystem in China [J]. Geoderma, 136: 524 – 532.
- Zheng X, Mei B, Wang Y, et al. 2008. Quantification of N_2O fluxes from soil – plant systems may be biased by the applied gas chromatograph methodology [J]. Plant and Soil, 311: 211 – 234.