

三江平原小叶章湿地 H_2S 和 COS 排放动态

李新华^{1,2}, 刘景双¹, 杨继松^{1,2}

(1. 中国科学院东北地理与农业生态研究所, 长春 130012; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 利用静态箱/气相色谱法, 观测了生长季(5~9月)三江平原小叶章沼泽化草甸 H_2S 和 COS 的释放动态, 结果表明, H_2S 、 COS 的排放通量具有季节和日变化规律, 小叶章沼泽化草甸 H_2S 的平均释放通量为 $0.34 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, COS 的平均释放通量为 $-0.29 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$; 在生长季, 小叶章沼泽化草甸表现为 H_2S 的源, COS 的汇. 小叶章的生长过程对 H_2S 、 COS 的排放影响显著, 在小叶章生长旺盛期, H_2S 出现排放峰值, COS 出现吸收高峰, H_2S 和 COS 的释放通量呈负相关.

关键词: 三江平原; 小叶章湿地; H_2S ; COS

中图分类号: X131.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)11-2145-05

Dynamics of H_2S and COS Emission Fluxes from Different *Calamagrostis angustifolia* Wetlands in Sanjiang Plain

LI Xin-hua^{1,2}, LIU Jing-shuang¹, YANG Ji-song^{1,2}

(1. Northeast Institute of Geography and Agricultural Ecology, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130012, China;

2. Graduate School of Chinese Academy Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Using the static chamber and chromatogram method, H_2S and COS emission fluxes from the marsh meadow *Calamagrostis angustifolia* in Sanjiang Plain were measured during growth season(5~9month), the results showed that the seasonal and diurnal variations of H_2S and COS emission fluxes were obvious, the mean H_2S and COS emission fluxes from the marsh meadow *Calamagrostis angustifolia* were $0.34 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ and $-0.29 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ respectively, the *Calamagrostis angustifolia* wetlands were the sources for H_2S and the sinks for COS during the growth time. The emission fluxes of H_2S and COS were affected by the *Calamagrostis angustifolia* growth, and there were H_2S emission peak and COS absorbed peak during the bloom growth time, meanwhile the integrative correlation of H_2S and COS emission fluxes were observed.

Key words: Sanjiang Plain; *Calamagrostis angustifolia* wetlands; hydrogen sulfide; carbonyl sulfide

挥发性含硫气体是自然界硫循环的重要组成部分, 对环境有着较大影响^[1], 酸沉降、温室效应、气溶胶形成等均与此有关^[2]. 从自然界释放的含硫气体是大气中硫气体的主要来源之一, 据估算由自然源释放的含硫气体和人为释放的含硫气体相当^[2], 但是自然源释放含硫气体具有很大的时空变异性, 再加上监测数据的有限性, 给全球硫收支预算带来了很大的不确定性^[3]. 湿地由于其独特的自然条件和生态条件, 其释放的含硫气体一般比内陆高一个或几个数量级, 是重要的自然硫释放源之一^[4]. 湿地释放的含硫气体主要有硫化氢(H_2S)、羰基硫(COS)、二甲基硫(DMS)、二硫化碳(CS_2)、硫醇(MeSH)和二甲基二硫(DMDS)等^[5~8], 其排放速率受温度、潮汐变化、Eh、植被类型等多种因素的影响^[4~8]. 湿地释放的含硫气体主要来自有机物质的分解和硫酸根的异化还原^[2], 由硫酸根异化还原产生的 H_2S 被认为是淡水湿地释放到大气中的主要气态硫化物^[9]. 量化湿地释放的含硫气体能更好地理解湿地在全球硫循环中的作用, 为全球硫收支

预算提供基础数据. 到目前为止, 国内有关自然湿地挥发性含硫气体释放的研究尚未见报道. 三江平原是中国湿地面积最大、类型最齐全的地区之一, 在本区湿地植被中, 沼泽化草甸和沼泽是主要的植被类型, 而沼泽化草甸又以小叶章群系最为普遍, 占湿地面积的 34.45%^[10]. 本实验选择小叶章沼泽化草甸作为研究对象, 开展生长季野外原位观测试图探讨小叶章湿地 H_2S 、 COS 排放特征和排放规律, 以期为进一步研究湿地硫循环提供基础数据.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于黑龙江省建三江管局洪河农场内($\text{E}133^\circ 31'$, $\text{N}47^\circ 35'$), 观测点选择在位于洪河农场内的中国科学院三江平原沼泽湿地生态试验站进

收稿日期: 2005-12-26; 修订日期: 2006-02-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(90211003); 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX3-SW-332)

作者简介: 李新华(1979~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为环境生态与生物地球化学, E-mail: xhli@neigae.ac.cn

行,该地属温带大陆性季风气候,冬季严寒漫长,夏季温暖湿润,年平均气温 1.9°C , $\geq 10^{\circ}\text{C}$ 的年有效积温为 $2\,300^{\circ}\text{C}$ 左右,年降水量为 600mm 左右,年内降水分配不均,60% 以上集中在 6~9 月. 试验场内的地貌类型为三江平原沼泽发育最为普遍的碟形洼地,主要植被类型有小叶章 (*Calamagrostis angustifolia*)、毛果苔草 (*C. lasiocarpa*)、漂筏苔草 (*C. pseudocuraica*) 和乌拉苔草 (*C. meyeriana*) 等.

1.2 气体样品的采集和分析

在三江平原沼泽湿地试验站内选取季节性积水的小叶章沼泽化草甸为观测点,为了探讨植物生长对含硫气体释放的影响,采样点设置为长有植物和割除植物 2 种类型,每个类型设 3 个重复,为了防止割除的植物长出,定期修剪. 观测期为:5~9 月,观测频次为:5~7 月每月观测 1 次,8~9 月每月观测 2 次,每次观测在上午 08:00~09:00 进行,并于 6 月 19 日进行了日变化观测,每 4h 观测 1 次.

气体样品的采集采用密闭箱法^[11],箱子由有机玻璃制成,规格 $30\text{cm} \times 30\text{cm} \times 80\text{cm}$,在每个箱子的内侧顶部装有 1 个小风扇,混匀箱内气体. 为了不干扰采样点的土壤和植被,采样箱放在春季安装好的底座上,并在采样点周围搭建栈桥,防止采样时干扰采样点. 箱子放好后,箱子下缘与底座接触处用水密封,防止漏气,立即采集第 1 个样品,然后每隔 20min 采集 1 个样品,共采集 3 个样品,每个样品采集 1L,采集的样品放在聚四氟乙烯袋里,立即带回实验室分析.

含硫气体样品的分析采用低温浓缩富集、热解吸-气相色谱法测定^[12]. 由于含硫气体的浓度极低,在分析前需进行浓缩富集,即将含硫气体经液氮冷凝浓缩在装有 Chromsorb G 的浓缩管中,首先通过真空泵使 800mL 气体通过浓缩管,含硫气体由于冷凝吸附作用被浓缩在装有 Chromsorb G 的浓缩管中,然后通过控温炉在 130°C 下加热浓缩管 4min,解吸出来的含硫气体通过载气带进装有火焰光度 (FPD) 检测器的气相色谱 (上海天美 7890II 型) 中分析,色谱柱为: GS-GasPro 石英毛细管柱,长 30m,孔径 0.53mm ,膜厚 $1.5\mu\text{m}$; 柱温: 50°C ; 气化室温度: 100°C ; 检测器温度: 220°C ; 载气为高纯氮气,流速: 2.96mL/min ; 空气 A 流速: 70mL/min , 空气 B 流速: 185mL/min ; 氢气流速: 210mL/min . 利用下面的公式计算气体的通量:

$$F = \frac{MpT_0}{V_0p_0T} H \frac{dc}{dt}$$

式中: F 为气体通量 [$\mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$]; M 为气体的摩尔质量,对 H_2S 和 COS 而言, M 分别为 34.08 和 60.07; p_0 、 T_0 和 V_0 分别为理想气体标准状态下的空气压力、气温和摩尔体积 (为 $1\,013.25\text{hPa}$ 、 273.15K 和 $22.41\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$); H 为采样箱高; p 为采样点气压; T 为采样时的绝对温度; dc/dt 为采样时气体浓度随时间变化的回归曲线斜率.

2 结果与讨论

2.1 H_2S 、 COS 排放通量的季节变化

小叶章沼泽化草甸在生长季排放 H_2S 和 COS 的情况如图 1 所示. 在观测期内,小叶章沼泽化草甸排放 H_2S 的范围为: $0.00 \sim 1.18 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$,平均排放强度为: $0.34 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$,其排放模式为单峰式. 在 5~7 月份,排放速率逐渐增大,在 7 月份出现峰值,峰值为 $1.18 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$,这可能与 7 月份气温较高有关,温度高有利于土壤中微生物酶活性提高,从而引起有机质代谢速度加快,含硫气体排放量随之增加^[13,14],8~9 月份,排放通量明显低于 7 月份,可能与温度降低或植物日渐衰老有关. 小叶章沼泽化草甸排放 COS 的范围为: $-2.18 \sim 0.92 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$; 平均排放强度为: $-0.29 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$. 5~7 月份, COS 的排放通量逐渐减小,到 7 月份出现吸收峰,峰值为 $-2.18 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$,这可能与这段时间植物的旺盛生长有关,植物被认为是 COS 最大的汇^[15],植物的生长过程对 COS 具有代谢作用^[16]; 8~9 月份, COS 释放通量先增加后又减少,此段时间,植物处于成熟期和衰老期,其生命活动能力减弱,对 COS 排放影响减小,引起排放速率的增加,但同时温度的降低又引

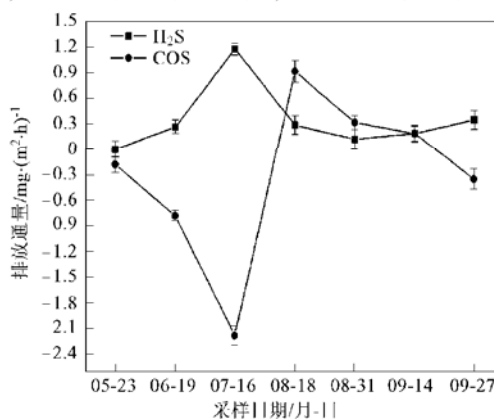


图 1 H_2S 、 COS 季节变化特征

Fig. 1 Seasonal variation of H_2S and COS emission fluxes

起排放速率的减小,因此排放速率呈现波动变化.相关分析表明,COS 与 H_2S 排放量之间具有显著负相关性(见图 1),两者的相关系数为: $r = -0.83$, $p < 0.05$,这表明在小叶章植物体内,COS 与 H_2S 存在转化关系,验证了 COS 在植物体内可被同化水解为 CO_2 和 H_2S 的结论^[16].

2.2 H_2S 、COS 排放日变化规律

06-19~06-20 观测了小叶章沼泽化草甸 H_2S 、COS 排放通量的日变化情况,结果如图 2 所示.由图 2 可知 H_2S 和 COS 的排放模式明显不同. H_2S 的排放为单峰式排放,白天排放量较小,且无明显变化,夜晚排放量增大,在午夜 00:00 出现峰值,全天平均排放量为: $0.25 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$.而 COS 在白天以吸收为主,在中午 12:00 出现吸收峰,峰值分别为: $-1.64 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$,夜晚排放速率增大,在 00:00 出现排放高峰,观测到的最大值分别为: $2.1 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$,全天排放的平均值为: $-0.08 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$.排放模式的不同可能与植物生理活动有关,例如植物的光合作用^[16].

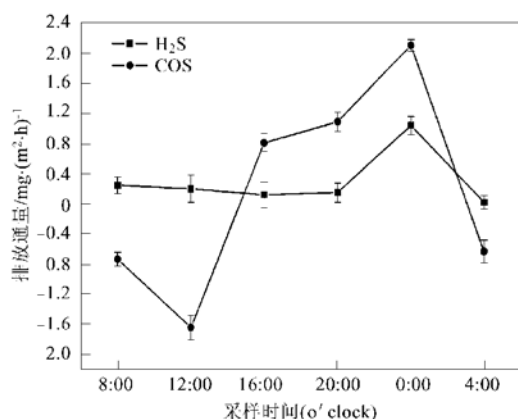


图 2 H_2S 、COS 日变化特征

Fig. 2 Diurnal variation of H_2S and COS emission fluxes

3 影响因素分析

3.1 温度对 H_2S 、COS 排放通量的影响

土壤释放含硫气体主要来自微生物作用下硫酸盐的异化还原和含硫氨基酸的降解,温度过高或过低都会影响微生物的活性,进而影响含硫气体的排放.随着温度的升高,含硫气体排放速率明显增加^[13];Staube 等在德国北部地区土壤排放 DMS 和 COS 年变化和月变化与土壤温度变化关系研究中也证实了这一观点^[17].但也有研究表明,含硫气体的排放与温度相关性不大,影响含硫气体释放因素

的主要是施肥和作物生长过程^[18].在采样期间,观测到的气温 5cm 和 10cm 地温与 H_2S 、COS 排放通量之间的关系如图 3 所示,比较 H_2S 释放通量变化曲线和大气温度、5cm 和 10cm 地温发现,在一定范围内 H_2S 释放通量与温度有很好的对应关系,这说明在一定程度上温度变化对含硫气体释放量的变化起决定作用,但总的变化趋势并不与温度变化曲线完全一致,这说明还有其他因素影响含硫气体的释放量,比如 Eh,已有的研究表明当 Eh 下降到 -100mV 时, H_2S 的释放量开始增加,当 Eh 下降到 -240mV 时, H_2S 的释放量可以增加至总含硫气体的 86.6%^[4],可见在今后的工作中还应开展 Eh 的变化对含硫气体排放影响的研究.对于 COS,在 5~7 月份,随着温度的升高,COS 表现为吸收,这说明温度的升高不能促进 COS 的排放,在 8~9 月份,植物处于成熟期并开始逐渐衰老,对 COS 的释放影响减小,这一阶段 COS 的释放基本上与温度的变化相一致,这一结果进一步证明植物的生理活动可能是影响 COS 释放的主要因素.

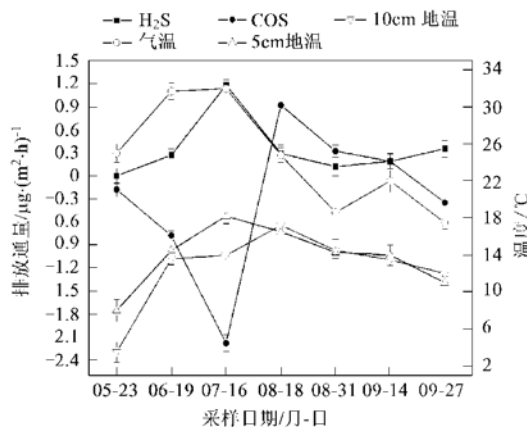


图 3 H_2S 、COS 排放通量和温度的关系

Fig. 3 Relationships of H_2S , COS emission fluxes and temperature

3.2 植物和生物量对 H_2S 、COS 排放通量的影响

已有的研究表明植被类型和生物量是控制湿地硫释放的主要因素^[7],高等植物能否释放或吸收含硫气体取决于植物的生理需求,当植物体内硫过剩时,植物释放含硫气体是一种解毒过程,当植物缺硫时,植物也能吸收大气中的含硫气体^[19~21].在观测期内,小叶章沼泽化草甸割除植物后, H_2S 、COS 的排放通量如图 4 所示,割除植物后,小叶章沼泽化草甸排放 H_2S 的能力降低,这表明小叶章植物能释放一定量的 H_2S .对于 COS,割除植物后,COS 的排放模式与长有植物的观测点基本一致,但吸收峰降

低,这说明小叶章可以吸收 COS,这一结果验证了

植物是大气 COS 的一个重要汇^[15].

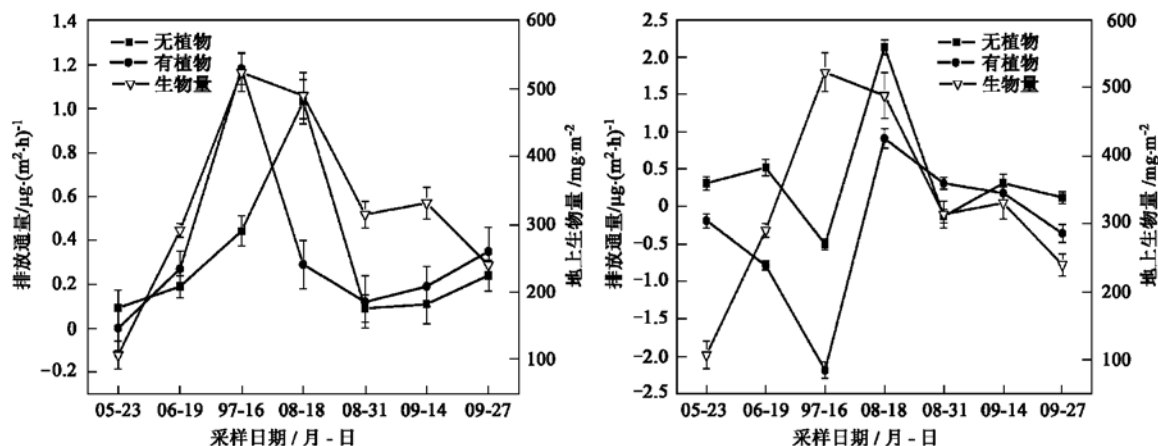


图4 小叶章沼泽化草甸 H_2S 、COS 释放与植物的关系

Fig. 4 Relationships of H_2S 、COS emission fluxes and plants

在观测期间生物量和 H_2S 、COS 释放速率的关系如图 4 所示, 5~8 月份, 是植物的生长期和成熟期, 5~7 月份随着植物生物量的增加, H_2S 的排放量增加, COS 排放减少, 并出现吸收, 在生物量最大值处, 出现了 H_2S 排放高峰和 COS 吸收峰; 8 月份, 植物停止生长, 并开始死亡, 随着营养物质向地下转移, 地上生物量减少, 植物的影响减少, 由此 H_2S 释放量减少, COS 排放速率增加. 8 月底至 9 月, 植物死亡, H_2S 、COS 的排放量与割除植物后的排放量相当, 这进一步说明植物在 H_2S 、COS 释放中起着重要作用. 相关分析表明, 小叶章沼泽化草甸排放 H_2S 和生物量达到了显著相关 ($r = 0.71$, $p < 0.05$), 但 COS 的排放和地上生物量没有达到显著相关水平, 这可能与观测数据有限有关, 也可能还有其他更重要的因素控制 COS 的排放. 可见湿地 H_2S 、COS 的排放受到多种因素的影响, 其机理是十分复杂的, 还有待进一步深入研究探讨.

4 结论

(1) 在生长季(5~9 月)小叶章沼泽化草甸排放 H_2S 和 COS 具有季节变化特征, 小叶章的生长过程对含硫气体的释放影响显著, 在植物生长旺盛期, 出现 H_2S 排放峰值和 COS 吸收峰, H_2S 和 COS 在小叶章植物体内存在转化关系.

(2) H_2S 和 COS 具有日变化规律, H_2S 呈单峰排放, 白天排放量较少, 夜晚排放速率增加, 出现峰值; COS 在白天主要表现为吸收, 夜晚排放, 在午夜 00:00 出现排放高峰.

(3) 小叶章沼泽化草甸 H_2S 、COS 的排放通量范围为: $0.00 \sim 1.18 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 和 $-2.18 \sim 0.92 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, 排放通量平均值为: $0.34 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 和 $-0.29 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, H_2S 在生长季表现为排放, 而 COS 表现为吸收.

参考文献:

- [1] Aneja V P. Natural sulfur emission into the atmosphere[J]. Journal of the Air Waste Management Association, 1990, **40**: 469~476.
- [2] Andreae M O, Jaeschke W A. Exchange of sulphur between biosphere and atmosphere over temperate and tropical regions [A]. In: Howarth R W, Stewart J W B, Ivanou M. (Eds) Sulphur Cycling in the Continents[M]. New York: John Wiley and Sons, 1992: 27~61.
- [3] Yang Z, Kong L, Zhang J, et al. Emission of biogenic sulfur gases from Chinese rice [J]. the Science of the Total Environment, 1998, **224**: 1~8.
- [4] Devai I, Delaune R D. Formation of volatile sulfur compounds in salt marsh sediment as influenced by soil redox condition[J]. Organic Geochemistry, 1995, **23** (4): 283~287.
- [5] Aneja V P, Farwell S O, Robinson E, et al. Emission survey of biogenic sulfur flux from terrestrial surface[J]. Journal of the Air pollution Control Association, 1981, **31**: 256~258.
- [6] Cooper D J, Demello W Z, Cooper W J, et al. Short-term variability in biogenic sulfur emission from a florida *Spartina alterniflora* marsh [J]. Atmospheric Environment, 1987, **21** (1): 7~12.
- [7] Michael C, Morrison M E, Hines. The variability of biogenic sulfur flux from a temperate salt marsh on short time and space scales[J]. Atmospheric Environment, 1990, **24** (7): 1771~1779.

- [8] Delaune R D, Devai I, Lindau C W. Flux of Reduced sulfur gases along a salinity gradient in Louisiana coastal Marshes[J]. Estuarine, coastland shelf science, 2002, **54**: 1003~ 1011.
- [9] Rodhe H, Isaksen I. Global distribution of sulfur compounds in the troposphere estimated in a height/latitude transport models [J]. Journal of Geophysical Research, 1980, **85**: 7401~ 7409.
- [10] 何琰. 中国三江平原[M]. 哈尔滨: 黑龙江科学技术出版社, 2000. 20~ 100.
- [11] Kanda K, Minami K. Measurement of dimethyl sulfide emission from lysimeter paddy field[J]. Ecol. Bull., 1991, **42**: 195~ 198.
- [12] 李新华, 刘景双, 贾益群. 低温吸附、热解吸气相色谱法测定痕量硫化氢[J]. 分析测试学报, 2006, **25**(3): 68~ 69.
- [13] Goldan P D, Kuster W C, Albritton D L, *et al.* The measurement of natural sulfur emissions from soil and vegetation: three site in the eastern united states revisited[J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 1987, **5**: 439~ 467.
- [14] Yang Z, Wang L. Research and prospect: on the research of emission of volatile sulfur gases[J]. Advances in Environmental Science, 1996, (4): 19~ 27.
- [15] Fall R, Albritton D L, Fehsenfeld R C, *et al.* Laboratory studies of some environmental variables controlling sulfur emissions from plants[J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 1988, **6**: 341~ 362.
- [16] Brown K A, Bell J N B. Vegetation the missing sink in the Global cycle of carbonyl sulfide (COS) [J]. Atmospheric Emvoronment, 1986, **20**(3): 537~ 540.
- [17] Staubes R, Georgii H W, Ockelmann G. Flux of COS, DMS and CS₂ from various soils in Germany[J]. Tellus, 1989, **41B**: 305~ 313.
- [18] Kanda K I, Tsuruta H, Minani K. Emission of dimethyl sulfide, carbonyl sulfide and carbon disulfide from paddy fields [J]. Soil Science and Plant Nutrition, 1992, **38**(4): 709~ 716.
- [19] Kessol M J, Mexner F X, Hofomann U. Reduced sulfur compounds exchange between the atmosphere and tropical tree species in southern Cameron[J]. Biogeochemistry, 1993, **23**: 23 ~ 45.
- [20] Rennenberg H. The fate of excess sulfur in higher plants[J]. Annual Review of Plant Physiology, 1984, **35**: 121~ 153.
- [21] Filner P, Rennenberg H, Sekiya J, *et al.* Biosynthesis and emission of hydrogen sulfide by higher plants[A]. In: Kiziol M J, Whatley F R. Eds, Gases Air Pollutants and Plant Metabolism[M], Butterworth: Stonrham M A, 1984. 291~ 312.