

采用 Picarro G2201-i, 测量 CO₂ 和 CH₄ 同位素土壤通量

简介

为了解土壤气体通量产生的来源和机制,人们常常测量二氧化碳 (CO₂) 和甲烷 (CH₄) 的碳稳定同位素。举例来说, CO₂ 的同位素可用来确定植物根部和微生物产生的 CO₂ 对土壤总 CO₂ 通量的贡献。或者,在光合途径已经从碳三 (C3) 转变为碳四 (C4) 或过程相反的体系中 (图 1a), 可以运用同位素来确定源自每个途径的碳对土壤总呼吸的相对贡献。同样, 甲烷稳定同位素可用来区分土壤气体通量 (图 1b) 的生物来源与地质来源, 还可以用来检验甲烷的产生与氧化机制。本应用文章简要介绍了 Picarro G2201-i 双碳 (CO₂ 和 CH₄) 同位素分析仪的配置和使用, 以便区分瑞典南部过渡农业实验中的 C3 和 C4 呼吸源。



图 1. (a) 在瑞典乌普萨拉市奥尔图纳 (Ultuna) 场地, 将 eosAC 腔室与 Picarro G2201-i 进行耦合 (图片: Muhammad Shahbaz, 圣路易斯大学 (SLU)) (b) 在黄石国家公园雏菊间歇泉附近测量碳同位素 (图片: Moyo Ajayi, 范德堡大学)



系统设置

按照 Eosense 应用文章 AN0003, 使用 eosMX 多路复用器和 eosAC 自动土壤通量腔室快速设置您的 Picarro G2201-i。

样品处理

搭配 A0702 再循环泵的 Picarro G2201-i 的标称流量为 25 标准毫升每分钟 (sccm), 并且经过优化, 能够实施基于再循环的测量。由于流量较低, 因此用户必须考量腔室测量所需的总传输时间和混合时间。下表 1 中显示了将样品输送到分析仪中所需的最短估计时间 (根据管道长度)。

| 管道长度 | 容量 | 传输时间 |
|------|--------|------|
| 10 米 | 79 毫升 | 3 分钟 |
| 20 米 | 158 毫升 | 6 分钟 |
| 30 米 | 238 毫升 | 9 分钟 |

表 1. 将气体输送至 G2201-i 分析仪的标称传输时间, 假设管道内径为 3.175 毫米 (1/8 英寸) 并且采用 Picarro A0702 再循环泵。

由于所需的最短传输时间较长, 因此用户可能希望运行次级泵来加速取样过程。Eosense 建议采用一款专为再循环应用而设计、标称流量小于 1 标准升每分钟 (SLPM, 1000 sccm) 的泵。图 2 显示了系统中次级泵的配置。

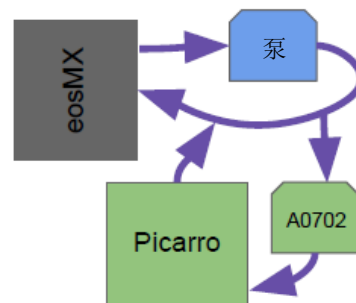


图 2.

子循环系统的示例图, 采用次级泵来加速 eosMX 至 G2201-i 分析仪的流量。系统总流量是 Picarro 泵流量和次级泵流量的总和。

野外场地与系统配置

长期野外实验 ('Ultuna') 位于瑞典乌普萨拉市, 这块场地在制定实验性试验之前已在农业领域 (主要是 C3 作物) 推广运用了至少 300 年。启动实验性试验的目的是研究各种有机改良剂 (无论是否施氮肥) 对土壤肥力的影响。自 1956 年至 1999 年间, 该场地主要种植春大麦、燕麦、油菜、甜菜、芥菜和萝卜等一年生 C3 作物。这些 C3 作物的平均 $\delta^{13}\text{C}$ 特征值为 -28.0‰ 。1999 年的土壤 $\delta^{13}\text{C}$ 特征值约为 -26.6‰ 。2000 年, C3 作物被 C4 青贮玉米所取代, 根 $\delta^{13}\text{C}$ 特征值为 -12.5‰ 。由于土壤有机碳含量较低, 因此该场地的二氧化碳通量率普遍较低 (Shahbaz 等人, 2019 年)。

为监测气体通量和同位素组成, 现场安装了 Picarro G2201-i 以及 12 个与 eosMX 多路复用器相耦合的 eosAC 自动土壤通量气室。每个气室都采用四种肥料 (未施肥、硝酸钙、硫酸铵、氰氨化钙) 中的一种进行处理, 每次施肥处理都进行三次重复的气室测量。使用 30 m 的 PTFE 管将叶室与系统进行耦合, 系统吹扫与气体传输时间大约为 5 - 6 分钟 (并联连接具有大致相同流量的第二台分析仪)。对于该实验, 每个叶室闭合的时长共计 15 分钟, 以便积聚足量的气体。运用 eosAnalyze-AC 软件以及 CO_2 和 CH_4 同位素的 Keeling 图来处理数据, 该软件能够生成线性通量估计值和指数通量估计值。

特征通量与同位素数据

下文图 3 显示了来自单个叶室闭合的两个示例浓度曲线。Picarro G2201-i 分析仪的高精度与数据收集的高时间分辨率意味着, 数据的线性拟合和指数拟合都非常稳健。请注意, 对于 Ultuna 野外场地, 我们观察到了大气中的 CO_2 排放和土壤中的 CH_4 吸收; 该场地具有典型的排水良好的农业土壤。图 4 显示了运用 eosAnalyze-AC 软件来执行 CO_2 Keeling 图分析的示例。

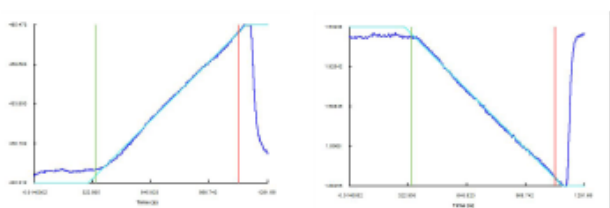


图 3. 摘自 eosAnalyze-AC 软件的 CO_2 排放曲线 (左) 和 CH_4 吸收曲线 (右) 示例,



图 4. CO_2 同位素 Keeling 图显示土壤 CO_2 通量的估计 $\delta^{13}\text{C}$ 同位素值为 -21.8‰ 。

施肥处理的比较

在该分析中, 我们重点关注三个重复试验中的一个, 该次重复囊括了四个单独的施肥处理类型 (未施肥、硝酸钙、硫酸铵、氰氨化钙)。本文所提供的数据取自 2019 年 5 月下旬在播种青贮玉米作物之前 (裸土)。

所测得的 CO_2 通量介于 $49 - 70 \text{ mg CO}_2/\text{m}^2/\text{h}$ 之间, 线性通量估计值平均比指数估计值低约 14% (图 5)。最高通量出现在未施肥的地块中, 而最低通量则出现在硫酸钙处理的地块中。总通量大小与先前的场地测量值相一致 (Shahbaz 等人, 2019 年)。

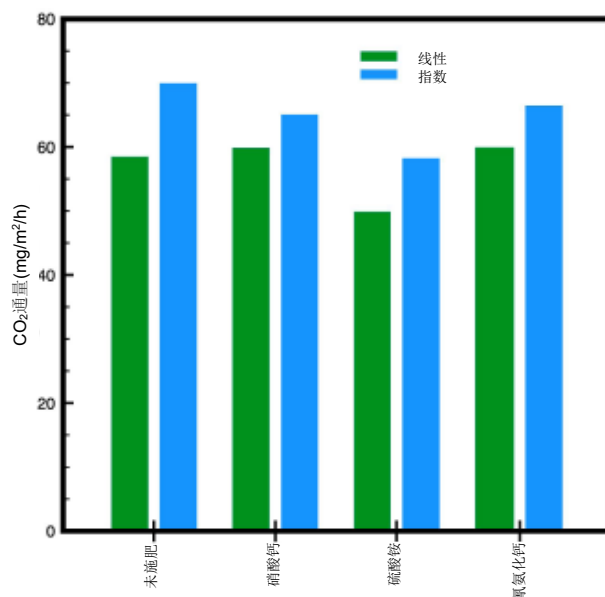


图 5. 在五月下旬的两周内, 针对四种施肥处理, 运用线性拟合和指数拟合计算得出的中值 CO_2 。

所有的场地均显示出一一致的甲烷汇，其在硫酸铵和氰氨化钙施肥处理的地块中最高 (图 6)。Hartmann 等人(2011 年)实施的其它研究表明，施肥会对甲烷氧化产生瞬态效应，而他们得出的结论则是水分产生的影响明显更大。鉴于 Ultuna 场地四个处理地块的土壤质地不同，这也可能是对此处所示结果的诠释。

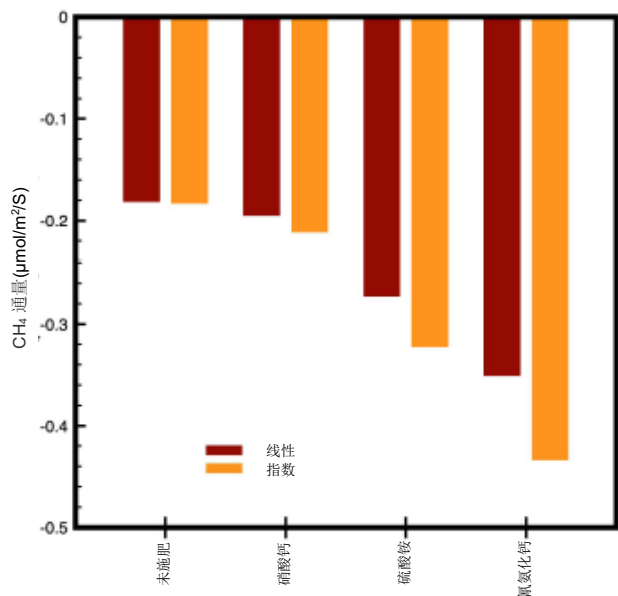


图 6. 采用线性通量模型和指数通量模型，计算得出的每种施肥处理中值 CH₄ 吸收。

所有地块的碳同位素值 ($\delta^{13}\text{C}$) 介于 -22.0‰ 和 -24.1‰ 之间，如表 2 中所示。运用简单线性同位素混合模式，我们估计在五月底的休耕期间 C₃ 总土壤碳呼吸 (以 CO₂ 计) 将介于 67 - 82% 之间，最低值出现在氰氨化钙处理的地块中，而最高值则出现在硫酸铵处理的地块中。由于这一年中没有植被覆盖，因此我们假设正在被呼出的 C₄ 碳代表了玉米有机物质 (根、茎和凋落物)，这些有机物质自过渡到 C₄ 作物已经积累了 20 年。

| 场地 | 土壤通量 $\delta^{13}\text{C}$ | C ₃ -C % |
|------|----------------------------|---------------------|
| 未施肥 | -23.0‰ | 75% |
| 硝酸钙 | -23.0‰ | 75% |
| 硫酸铵 | -24.1‰ | 82% |
| 氰氨化钙 | -22.0‰ | 67% |

表 2. 对于四种施肥处理类型的其中一种，运用 Keeling 图截距估计的 CO₂ 同位素通量值。右栏显示了当 $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_3} = -26.6\text{‰}$ (2000 年土壤估计) 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_4} = -12.5\text{‰}$ (玉米) 时，运用简单线性混合模式计算得出的 C₃ 碳 (C₃-C) 呼吸估计值。

结论

将 Picarro G2201-i、eosMX 多路复用器和 eosAC 自动叶室系统结合使用，我们可以确定施肥处理中 CO₂ 和 CH₄ 通量的差异。我们运用 Keeling 图分析，实时确定了土壤呼吸的 CO₂ 同位素组成。通过对数据运用简单线性混合模式，我们估计出土壤总呼吸中 C₃ 和 C₄ 碳的比例，以及该比例在施肥处理地块之间的变化情况。

这些碳同位素测量值将用来确定 Ultuna 土壤经过施肥处理所产生的老碳 (来自 C₃ 植物) 和新碳 (C₄ 植物) 的呼吸损失，这将有助于研究人员了解如何改善农业土壤的长期肥力。

参考文献

- Shahbaz et al. (2019), Science of the Total Environment, 658, 1539-1548.
Hartmann et al. (2011), Plant & Soil, 342, 265-275.

致谢

感谢 Muhammad Shahbaz 博士和 Gunnar Börjesson 博士亲临现场并与我们分享数据。

