

亚热带农业小流域水系溶存甲烷浓度和扩散通量研究

张羽^{1,2}, 李悦², 秦晓波¹, 孔范龙², 郝敏², 李玉娥¹

(¹ 中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所/农业部农业环境重点实验室, 北京 100081; ² 青岛大学环境科学与工程学院, 山东青岛 266000)

摘要:【目的】研究亚热带丘陵地区农业小流域水系溶存甲烷(CH_4)浓度分布特征及其扩散传输特性。【方法】在一年周期内(2014年4月13日至2015年4月12日),利用扩散模型法对湘江下游脱甲小流域4级河流溶存 CH_4 浓度及扩散通量的时空变异及其影响因素进行研究。【结果】脱甲小流域水系溶存 CH_4 浓度年均值为 $(0.61 \pm 0.43) \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,变化范围为 $0.03\text{—}2.23 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;扩散通量在一年内的变化为 $1.71\text{—}290.08 (63.36 \pm 50.76) \mu\text{gC} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,表现为大气 CH_4 的净源。河流溶存 CH_4 浓度和通量的时空分布均呈现出显著的差异:时空变化规律具有一致性,其中季节变化特征均为春高($(0.74 \pm 0.41) \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $(93.58 \pm 65.24) \mu\text{gC} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$),冬低($(0.53 \pm 0.38) \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $(50.79 \pm 33.03) \mu\text{gC} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$);空间分布呈现自上游到下游波动增加的趋势。影响脱甲小流域河流溶存 CH_4 浓度和扩散通量的环境因子中,溶解氧(DO: $3.49\text{—}12.79 (7.90 \pm 1.78) \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)与河流溶存 CH_4 浓度($r=-0.39$, $P<0.001$)和扩散通量($r=-0.36$, $P<0.001$)均呈显著负相关,溶解性有机碳(DOC: $0.92\text{—}7.38 (2.99 \pm 1.25) \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)与河流溶存 CH_4 浓度($r=0.50$, $P<0.001$)和扩散通量($r=0.44$, $P<0.001$)均呈显著正相关,两者是影响河流溶存 CH_4 浓度和扩散通量的主导因子;另外,水体铵态氮($\text{NH}_4^+\text{-N}$: $0.02\text{—}4.37 (1.26 \pm 1.03) \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、硝态氮($\text{NO}_3^-\text{-N}$: $0.24\text{—}2.66 (1.43 \pm 0.55) \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、盐度(以电导率EC表示: $50.36\text{—}248.43 (138.37 \pm 47.54) \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)与河流溶存 CH_4 浓度和扩散通量均呈显著正相关;河流水体pH($5.89\text{—}8.54 (6.82 \pm 0.31)$)与 CH_4 浓度呈正相关($r=0.20$, $P<0.05$),与通量之间无显著关联。【结论】脱甲小流域内,农业面源污染、畜牧养殖以及居民生活废水和污水的排入造成的河流水体中DOC、氮含量的增加以及DO的降低,均能加剧河流中溶存 CH_4 气体的产生和排放,使其成为大气 CH_4 的一个重要潜在排放源。

关键词: 亚热带小流域; 水系; 甲烷; 浓度; 扩散通量; 影响因素

Dissolved Methane Concentration and Diffusion Flux in Agricultural Watershed of Subtropics

ZHANG Yu^{1,2}, LI Yue², QIN Xiao-bo¹, KONG Fan-long², XI Min², LI Yu-e¹

(¹Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences/Key Laboratory of Agricultural Environment, Ministry of Agriculture, Beijing 100081; ²Institute of Environmental Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao 266000, Shandong)

Abstract: 【Objective】The objective of this study is to investigate the regulation of dissolved CH_4 and flux diffused from river water and its influencing factors. 【Method】A one year period of (from April 2014 to April 2015) monitoring was conducted in Tuojia watershed of Xiangjiang river, which is located in the red soil hilly area of subtropical China. The double-layer-diffusion model was used to measure the diffusion of CH_4 flux from river water and the influencing factors of water were monitored by a portable multi-parameter meter. Four reaches river of Tuojia watershed with 3 streams (up stream, middle stream and down stream) each were employed in this study. 【Result】The results indicated that the annual dissolved CH_4 concentration and diffusion flux of

收稿日期: 2016-02-02; 接受日期: 2016-08-26

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(41475129)、国家“973”计划专项(2012CB417106)

联系方式: 张羽, E-mail: zhangyusdlq@163.com. 通信作者李悦, E-mail: qdenv@126.com. 通信作者秦晓波, E-mail: qinxiaobo@caas.cn

CH₄ from Tuojia river varied widely from 0.03 to 2.23(0.61±0.43) μmol·L⁻¹ and from 1.71 to 290.08(63.36±50.76) μgC·m⁻²·h⁻¹, respectively. Tuojia river expressed as the net source of atmospheric CH₄. There was a significant spatial and temporal difference both in the CH₄ concentration and flux between the 4 reaches. Generally speaking, the CH₄ flux from down stream were greater than the up stream, and the same as the CH₄ concentration ($S_4 > S_3 > S_2 > S_1$). And the temporal variation of CH₄ concentration and flux between the 4 reaches was also significant. Spring period (from April 2014 to Jun 2014) showed the highest CH₄ concentration (0.74±0.41 μmol·L⁻¹) and the highest flux (93.58±65.24 μgC·m⁻²·h⁻¹), and winter period (from Dec 2014 to April 2015) showed the smallest CH₄ concentration (0.53±0.38 μmol·L⁻¹) and the smallest flux (50.79±33.03 μgC·m⁻²·h⁻¹). By correlation analysis, it was found that, on the one hand, the water dissolved oxygen(DO: 3.49-12.79 (7.90±1.78) mg·L⁻¹) appeared a significant negative correlation with CH₄ concentration($r=-0.39$, $P < 0.001$) and CH₄ flux($r=-0.36$, $P < 0.001$), while the dissolved organic carbon (DOC: 0.92-7.38 (2.99±1.25) mg·L⁻¹) showed a positive correlation with CH₄ concentration($r=0.50$, $P < 0.001$) and CH₄ flux($r=0.44$, $P < 0.001$), all of them were the dominant factors that influence the CH₄ concentration and CH₄ flux of Tuojia River, on the other hand, dissolved inorganic N (NH₄⁺-N: 0.02-4.37 (1.26±1.03) mg·L⁻¹, NO₃⁻-N: 0.24-2.66 (1.43±0.55) mg·L⁻¹) concentration, salinity(represented by electrical conductivity EC: 50.36-248.43 (138.37±47.54) μS·cm⁻¹) appeared a positive correlation with CH₄ concentration and CH₄ flux. Additionally, water pH value (5.89-8.54(6.82±0.31)) showed a positive relationship with stream CH₄ concentration ($r=0.20$, $P < 0.05$), but not a significant correlation with CH₄ flux. The dissolved CH₄ in river water was produced from river sediment by methanogenesis, and then diffused from water to atmosphere. 【Conclusion】 The results of this study indicate that waste and sewage produced by agricultural non-point source pollution, livestock breeding and human activities are the main reasons that leading to the increase of river pollution loading and the decrease of water DO, which give raises to more stream CH₄ transportation, made river as an important potential CH₄ source.

Key words: subtropical watershed; water system; methane; concentration; diffusion flux; impact factors

0 引言

【研究意义】甲烷(CH₄)是大气中仅次于二氧化碳(CO₂)的温室气体,其在百年时间尺度上对全球变暖的增温潜势是CO₂的28倍^[1],对温室效应的贡献达到20%左右。根据政府间气候变化专门委员会(IPCC)^[1]的报道,自工业革命以来,大气中CH₄等温室气体(GHG)的浓度不断上升,到2011年,大气中CH₄的浓度达1 803 μg·L⁻¹并且每年以大约1.1%的速度增长,显示其源汇的不平衡。温室气体未来的变化、趋势对于预测未来气候变化及其对社会经济的影响至关重要^[2]。因此,大气中CH₄释放源的识别备受科学家的关注^[3]。【前人研究进展】研究表明^[4],大约50%的大气CH₄是由水生生态系统贡献的。来自全球474个淡水生态系统和近期大量关于全球水区域的估算指出,同平均每年释放0.65 Pg C当量的CO₂相比,淡水系统每年至少释放103 Tg的甲烷,抵消了陆地碳汇估算值的25%^[5]。内陆水系(湖泊、水库、溪流和河流)是陆地甲烷重要的持续释放源,近年来,大量污染物通过地表径流、点源排入和其他方式进入河流,使河流系统成为一个巨大的碳汇。目前的研究认为河流CH₄主要来自沉积物而不是水体本身^[6],在水体沉积物的厌氧条件下,沉积物中的有机碳在产甲烷菌作用下分解生成CH₄,然后分别通过沉积物-水界

面、水-大气界面进入大气中^[7]。河流水体溶存CH₄浓度取决于CH₄产生、氧化和排放之间的平衡,通常与DO呈负相关,与水温与DOC成正相关。河流水体CH₄扩散通量则通常与水体溶存气体饱和度、水面风速以及水流速度呈正相关^[8]。已有研究报道^[9-12],由于有机物的降解作用,很多河流中的CH₄处于过饱和状态,相对的,富碳河流也向大气中贡献更多的CH₄^[13-15]。河流中CH₄的产生和氧化过程是微生物过程,受多个生物、化学和物理因素的控制,且一些环境因素存在明显的季节变异性^[15-18]。鉴于此,研究较长时间尺度(1年或几年)上CH₄循环对环境因素变化的反应十分必要。目前,关于河流溶存CH₄浓度和扩散通量的研究还较少,河流系统中的甲烷负荷仍然不清楚^[3]。国内外学者对淡水系统溶存CH₄浓度和扩散通量的研究空间上多集中在湖泊、入海河口和大型河流的个别点位,时间上则多集中在水体溶存甲烷浓度及扩散通量的日变化或某一季节的变化特征,缺乏在长时间尺度上对独立流域河流进行较为系统的研究。【本研究切入点】脱甲河为湘江的二级支流,具有独立的汇水系统,各等级河流有明显的差异,周围有大量稻田分布,为典型的亚热带农业小流域。本文选取脱甲小流域水系为研究对象,对其CH₄浓度和扩散通量特性进行研究,【拟解决的关键问题】通过长期观测分析河流CH₄扩散通量时空变化特征,统计分

析环境因子与河流 CH_4 扩散通量, 探讨河流水体中 CH_4 的产生机制。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

脱甲小流域位于湖南省长沙县金井镇境内, 地处长沙、平江、浏阳、汨罗四县(市)的交界处, 流域面积 52.12 km^2 , 地理坐标为 $27^\circ 55' - 28^\circ 40' \text{N}$, $112^\circ 56' - 113^\circ 36' \text{E}$, 海拔为 $56.0 - 434.8 \text{ m}$, 为典型的红壤丘陵地貌。区内年平均气温 17.2°C , 年平均降水量 $1200 - 1400 \text{ mm}$, 属中亚热带湿润季风气候。土地利用类型主要有稻田、茶园、果园、菜地和林地等 5 种。其中耕地(含茶园)以稻田、茶园和林地为主, 分别占 61.1% 、 4.5% 和 33.0% 。除河流上游源头区域土地利用类型以林地为主, 人类活动较少之外, 河流沿途周围农业活动密布, 河流渠道化严重, 受农业面源污染明显。流域山溪性源头溪流特征以及人类活动影响的污染负荷效应均较为显著。

1.2 样点布置

基于对脱甲小流域的实地考察, 根据流域水系分级特征, 采用 Strahler Class 河流分级方法^[19], 选择了 4 级河段作为研究对象: S_1 为金井伏岭一级河段, S_2 为金井伏岭和飞跃之间二级河段, S_3 为脱甲河飞跃段三级河段, S_4 为脱甲河下游四级河段。其分级思路为: 最小不分支的河流属于第 1 级, 当级别相同的河流交汇时, 河网分级将升高, 因此两条 1 级河流相交会创建一条 2 级河流, 两条 2 级河流相交会创建一条 3 级河流, 以此类推。分别在其上游(起始点附近)、中游和下游(与下一级河流交汇点)设定 1 个观测点, 总共设置了 12 个采样点。每个采样点样品采集的位置为河流的中部位置, 为保证观测精度, 每个观测点进行 3 次重复取样。流域地理位置、水文特征及观测点详见图 1。

1.3 样品采集及检测

1.3.1 河水溶存 CH_4 扩散通量 利用扩散模型法观测河水溶存 CH_4 扩散通量。2014 年 4 月 13 日至 2015 年 4 月 12 日一年周期内, 于流域各级河段上中下游共 12 个观测点采集水样, 重复 3 次, 频率为每周 1 次, 样品的采集工作在上午 8:00—10:00 时间内完成。采样时, 先用水桶在样点位置河流中部 0—20 cm 深度范围内取水, 然后用顶空 60 mL 医用注射器从水桶中的混合水体中抽取 30 mL 水样。水样在 3 h 内带回实验室, 抽取 30 mL 高纯氮气(纯度 > 99.999%) 注入水样注

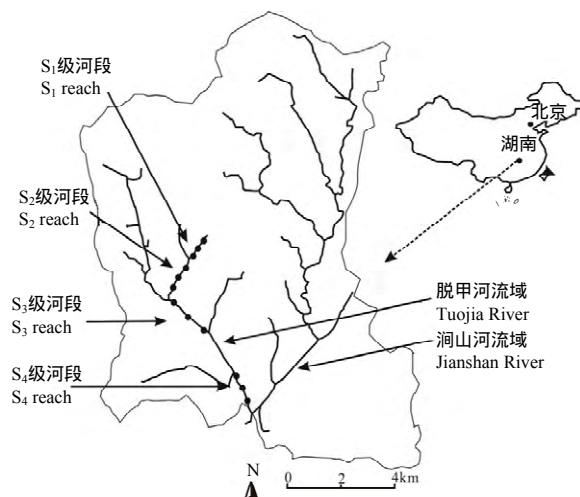


图 1 研究区域的位置及采样点分布

Fig. 1 Location of the watershed and the distribution of sampling stations

射器, 使其中水样上方形成气室; 在室温下将注射器剧烈震荡 5 min, 使溶解的 CH_4 气体析出进入注射器上端; 静置 10 min, 使气液两相达到平衡; 最后将注射器上端的气体推入 12 mL 真空瓶, 利用气相色谱(Agilent 7890A, 美国)分析温室气体浓度 C_0 。

根据上一步提取的溶存 CH_4 的浓度 C_0 , 计算水样中 CH_4 原始浓度 C_{obs} , 计算公式如下^[20]:

$$C_{obs} = C_0 \times (\beta RT / 22.4 + V_0 / V_l) \quad (1)$$

式中, C_{obs} 为平衡前水样的原始甲烷浓度 ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); C_0 为平衡后测定甲烷的气相浓度 ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); V_0 为平衡器气室的气体体积 (30 mL); V_l 为平衡室气室的水样体积 (30 mL); R 为理想气体状态常数 ($0.082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); T 为平衡过程实际水温 (K); β 为 CH_4 的 Bunsen 溶解系数 ($\text{L} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$), 通过公式 (2) 计算:

$$\beta = 22.4 \times 10^{16} K_H \times P_g \quad (2)$$

式中, K_H 表示平衡温度条件下 CH_4 的 Henry 常数 ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$); P_g 为 CH_4 纯气压力, 即 1 atm。

然后, 根据 Henry 定律利用公式 (3) 和 (4) 计算当前大气气体分压与实际水温条件下纯水达到平衡时水体中甲烷浓度 C_{eq} :

$$C_{eq} = K_H \times P_A \quad (3)$$

$$K_H = K_H^0 \times e^{K_T(1/T - 1/T^0)} \quad (4)$$

式中, C_{eq} 为当前大气的气体分压与实际水温条件下的纯水达到平衡时水体中甲烷的浓度; P_A 为甲烷气体的

大气分压,约为 2×10^{-6} atm; K_H 为采样时水温条件下的 Henry 常数 ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$),其值由公式 (4) 根据实际水温计算确定。 $T_\theta=298$ K, T 为实际水温绝对温度 (K); K_H^θ 为 298 K 和 1 atm 条件下的 Henry 常数,甲烷为 $1\ 308\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$; K_T 为表征 Henry 常数随温度变化的参数,甲烷取值为 2 675。

在获得水样中甲烷原始浓度和平衡浓度后,分别根据公式 (5) 和 (6) 计算水气界面甲烷饱和度及释放通量。

$$R_r = C_{\text{obs}}/C_{\text{eq}} \times 100\% \quad (5)$$

$$F_s = c \times k_w \times (C_{\text{obs}} - C_{\text{eq}}) \quad (6)$$

式中, R_r 为水体甲烷饱和度 (%); F_s 为水气界面甲烷释放通量 ($\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$); c 为量纲转换系数; k_w 为甲烷气体交换速率 ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$),可根据测定的风速由经验公式计算得到(表 1,表中 U_{10} 为水体上方 10 m 高度的风速 ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)),3 种基于风速的计算模型分别来自 Wanninkhof (1992, W92)、Liss and Merlivat (1986, LM86) 和 Raymond and Cole (2001, RC01)。释放通量 F_s 的数值为基于 3 种模型 k_w 值的计算结果的平均值。公式中甲烷的 S_c 数值由公式 (7) 利用水温 (T ,) 数据计算。

$$S_c = 2301.1 - 151.1 \times T + 4.7364 \times T^2 - 0.0059431 \times T^3 \quad (7)$$

式中, S_c 为水的动力粘度与甲烷气体分子扩散速率之比, T 为 0—30 范围内温度。

表 1 水-气界面气体扩散速率计算过程^[16]

Table 1 Computational process of diffusion rate at air-water interfaces

类别 Type	公式 Formula	风速 Wind $U_{10}(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$
LM86	$K_w = 0.17 \times U_{10} (S_c/600)^{-2/3}$	$0 < U_{10} \leq 3.6$
	$K_w = (2.85 \times U_{10} - 9.65) (S_c/600)^{-1/2}$	$3.6 < U_{10} \leq 13$
	$K_w = (5.9 \times U_{10} - 49.3) (S_c/600)^{-1/2}$	$U_{10} > 13$
W 92	$K_w = 0.31 \times U_{10}^2 (S_c/660)^{-1/2}$	短期风速 Short term wind speed
	$K_w = 0.39 \times U_{10}^2 (S_c/660)^{-1/2}$	长期风速 Long term wind speed
RC01	$K_w = 1.91 \exp(0.35 U_{10}) (S_c/600)^{-1/2}$	任意风速 Arbitrary wind speed

1.3.2 河流水体环境因子监测 研究周期内,用 ORION STAR A329pH/ISE/Conductivity/RDO/DO 便携式多参数测量仪(Thermo Scientific 公司,新加坡)对流域各级河段上中下游总共 12 个观测点进行现场水质检测,测量参数包括水温、溶解氧、pH、电导率、氧化还原电位。重复 3 次,频率为一周一次。另外,在每次气体取样的同时,于每个观测点采集

表层水体(0—20 cm)水样,冷藏(1—4)或冷冻保存(-20)。冷藏保存的水样,直接用流动注射仪(FIA-500 star,福斯公司)测定铵态氮和硝态氮的质量浓度;用有机碳分析仪(TOC-vwp,岛津公司)测定 DOC;冷冻保存的样品一个月集中测定一次,测定前先在冰箱冷藏室(4)条件下放置 24 h 进行解冻。

1.4 统计分析

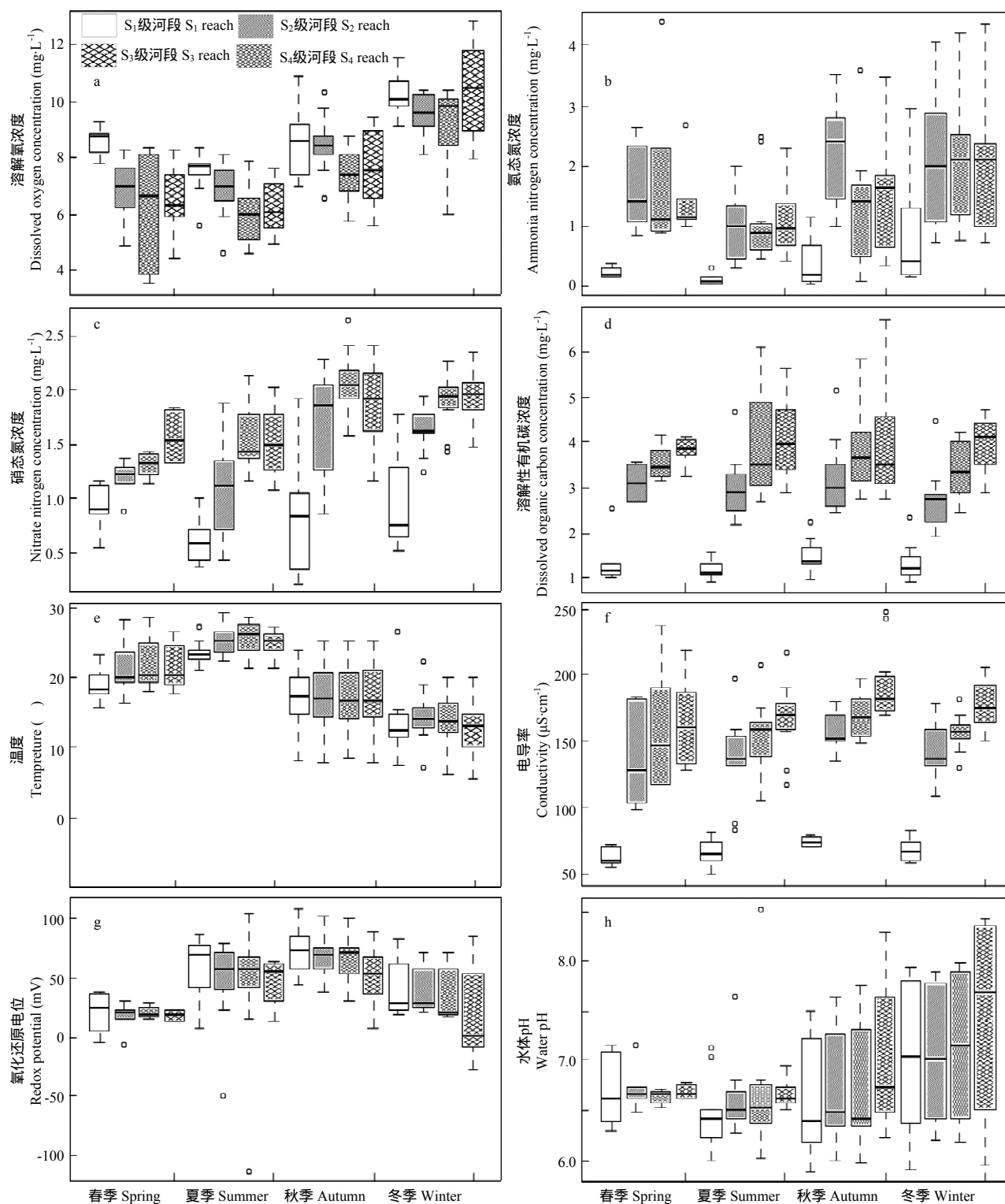
数据统计分析和绘图使用 R 语言(version 3.1.3),首先对河流溶存 CH_4 浓度和扩散通量及环境变量进行正态性检验(Shapiro-Wilk 检验),包括 CH_4 浓度和扩散通量在内的大部分变量不服从正态分布($P < 0.05$),从而采用非参数方法(Kruskal-Wallis 秩和检验)对 CH_4 浓度和扩散通量的时间及空间差异进行方差分析^[21-22]。为研究影响河流 CH_4 浓度和扩散通量的主要因素,首先对各环境因子与 CH_4 浓度和扩散通量进行 Spearman 相关分析,寻找对 CH_4 浓度和扩散通量具有显著影响的环境因子,然后分别以所得主要影响因子对 CH_4 浓度和通量进行逐步回归。若无单独说明,均采用 $\alpha=0.05$ 显著性水平。

2 结果

2.1 河流水质参数

研究周期内脱甲河水体 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和 DOC 浓度范围分别是:0.02—4.37 (1.26 ± 1.03)、0.24—2.66 (1.43 ± 0.55)和 0.92—6.72 (2.99 ± 1.25) $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (图 2)。其中,河流水体 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 含量在冬季均处于较高水平(1.70 ± 1.14 、 1.61 ± 0.48 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),而在夏季浓度较低(0.68 ± 0.56 、 1.15 ± 0.49 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。水体 DOC 含量则表现为秋季最高(3.29 ± 1.33 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),略高于春季(3.10 ± 1.20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),冬季最低(2.84 ± 1.15 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。脱甲河流域从上游到下游土地利用类型变迁特征可概括为农田面积及人类干扰活动的逐步增多,与此相对应的是污染负荷的逐渐升高。 S_2 级河段所处区域周围人类活动的强烈干扰,尤其是畜禽养殖废水的排入,可能是导致该河段河流水体污染负荷尤其是 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量(1.71 ± 1.46 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)急剧升高的原因,远大于源头区域(0.39 ± 1.46 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。除 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 含量在 S_2 级河段急剧升高之外,河流水体硝态氮、DOC 和盐度从 S_2 级河段开始,变化幅度变小,河流污染负荷趋于稳定,呈缓慢增加的趋势。

水体 pH 在 5.89—8.54 (6.82 ± 0.31) 范围内波动变化,除在 2014 年 11 月下旬到 2015 年 2 月初时间段内



a: 河流溶解氧时空变异; b: 河流铵态氮时空变异; c: 河流硝态氮时空变异; d: 河流溶解性有机碳时空变异; e: 河流温度时空变异; f: 河流电导率时空变异; g: 河流氧化还原电位时空变异; h: 河流 pH 时空变异

a: Spatial-temporal variation of river dissolved oxygen; b: Spatial-Temporal variation of river ammonia nitrogen; c: Spatial-temporal variation of river nitrate nitrogen; d: Spatial-Temporal variation of river dissolved organic carbon; e: Spatial-temporal variation of river temperature; f: Spatial-Temporal variation of river conductivity; g: Spatial-temporal variation of river redox potential; h: Spatial-Temporal variation of river pH

图 2 脱甲河环境因子时空变化

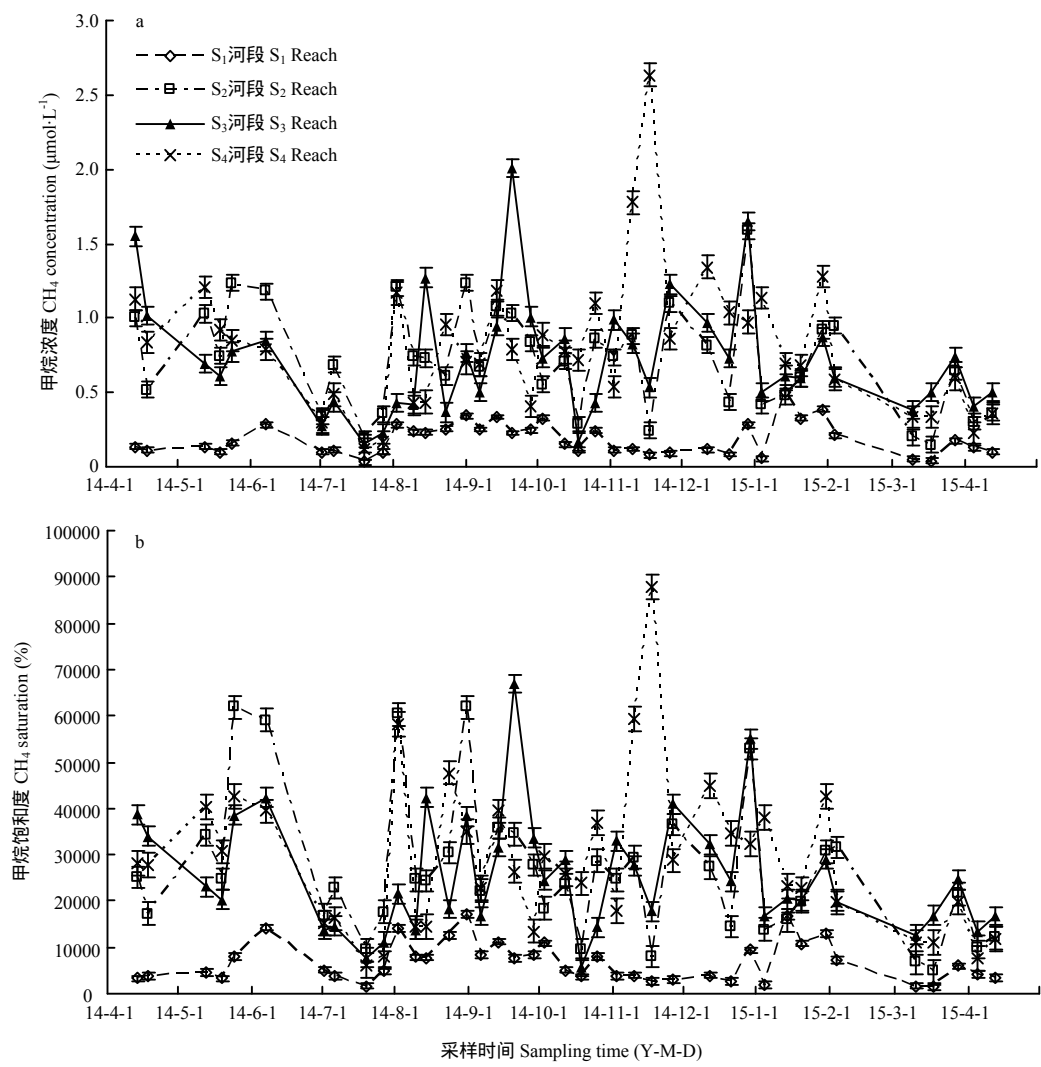
Fig. 2 Temporal and spatial variation of environmental factors in Tuojia river

呈弱碱性 (7.68 ± 0.44)，其余时间内均表现为弱酸性 (6.55 ± 0.43)。水体温度在一年周期内的平均值为 (19.04 ± 6.25)，变化范围为 $5.49\text{—}29.36$ ，但在 4 级河段之间无显著差异。另外水体 DO 浓度和电导率在一年周期内的变化范围分别是 $3.49\text{—}12.79$ (7.90 ± 1.78) $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $50.36\text{—}248.43$ (138.37 ± 47.54) $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

2.2 河流溶存 CH₄ 浓度和饱和度变化特征

图 3 为脱甲河河流溶存 CH₄ 浓度和饱和度在一年周期内的变化。脱甲小流域 4 级河段在一年周期内溶存 CH₄ 浓度变化范围为 $0.03\text{—}2.23$ (0.61 ± 0.43) $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。饱和度变化范围为 $1\,335.23\%\text{—}8\,780.57\%$

($21\,862.20\%\pm15\,685.31\%$)，处于极高的过饱和状态。一年周期内，4 级河段溶存 CH₄ 浓度和饱和度在空间上均呈现出显著的差异性 ($P<0.05$)，其中，CH₄ 溶存浓度和饱和度在 4 级河段之间均值最大的均为 S₄ 河段($(0.81\pm0.49)\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $28\,889.38\%\pm16\,4776.93\%$)，均值最小的均为 S₁ 河段 ($(0.18\pm0.11)\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $6\,757.51\%\pm4\,284.43\%$)。S₃ 级河段溶存甲烷浓度 ($(0.73\pm0.40)\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 虽然大于 S₂ 级河段 ($(0.71\pm0.35)\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)，但甲烷饱和度($25\,538.92\%\pm12\,907.34\%$)却小于 S₂ 河段($26\,262.48\%\pm15\,106.81\%$)。另外，4 级段河溶存 CH₄ 浓度和饱和度在不同季节之间也显示出了显著的差异 ($P<0.001$)。脱甲小流域



a : 脱甲河溶存 CH₄ 浓度 ; b : 脱甲河溶存 CH₄ 饱和度 a : Dissolved CH₄ concentration of Tuojia river; b: CH₄ saturation of Tuojia river

图 3 脱甲河 CH₄ 浓度和饱和度
Fig. 3 CH₄ concentration and saturation of Tuojia river

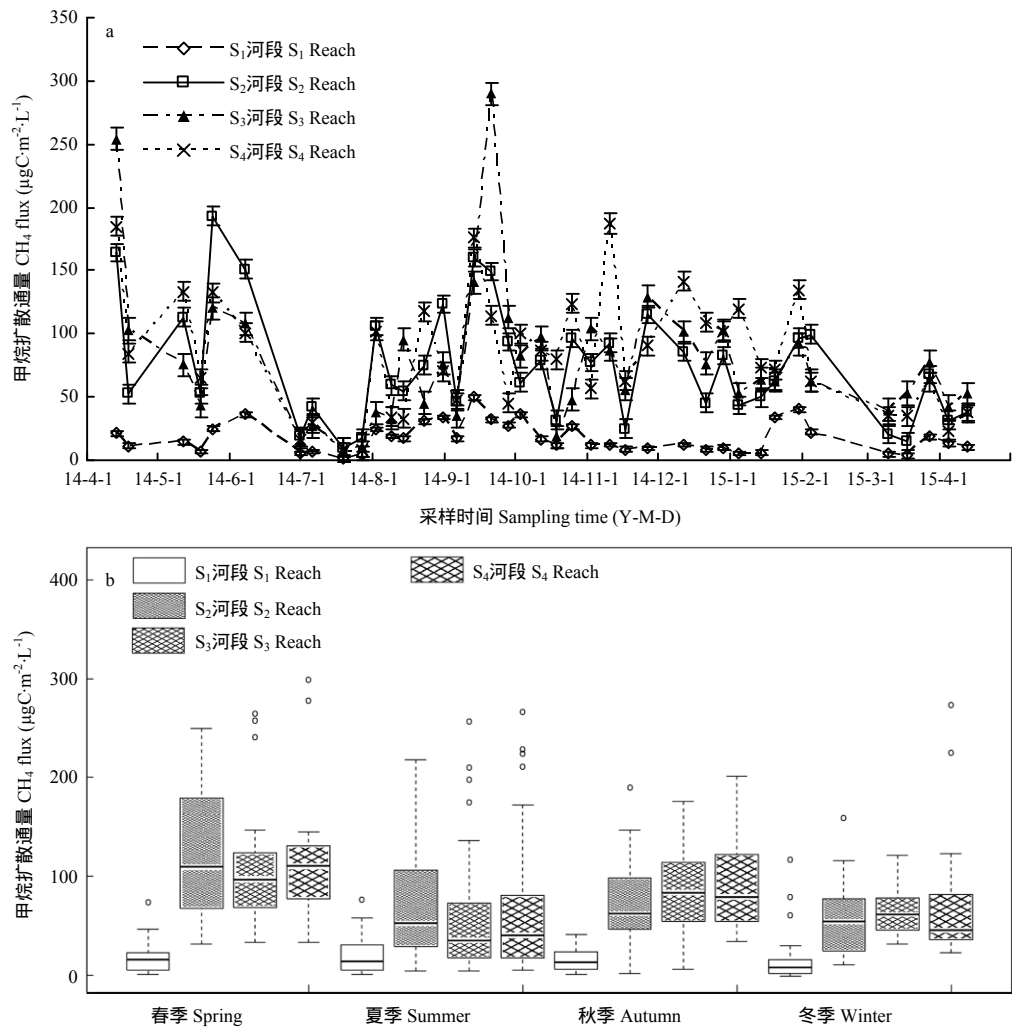
溶存 CH_4 浓度和饱和度均表现为春季最大 ($(0.74\pm 0.41)\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $27\,704.30\%\pm 16\,520.53\%$), 冬季最低 ($(0.53\pm 0.38)\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $17\,732.54\%\pm 12\,505.60\%$), 秋季大于夏季 (秋: $(0.67\pm 0.50)\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $22\,490.15\%\pm 16\,686.40\%$; 夏: $(0.55\pm 0.41)\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $22\,151.04\%\pm 16\,342.66\%$)。

Spearman 相关分析显示 (图 5) , 在众多环境

变量中, 水体溶存 CH_4 浓度与铵态氮、硝态氮、DOC、EC 和 pH 呈显著正相关, 与 DO 饱和度呈显著负相关。逐步回归分析显示脱甲小流域河流溶存甲烷浓度能更好的被水体 DO 饱和度、铵态氮和 DOC 模拟:

$$y=0.90-0.01\times[\text{DO}]+0.14\times[\text{NH}_4^+-\text{N}]+0.07\times[\text{DOC}]$$

($R^2=0.34$, $P<0.001$)。



a : CH_4 扩散通量时间变化 ; b : 不同季节 CH_4 扩散通量空间变化 a: Temporal variation of CH_4 flux; b: Spatial variation of CH_4 flux in different seasons

图 4 甲烷扩散通量时空变化特征
Fig. 4 Temporal and spatial variation of CH_4 flux

2.3 河流 CH_4 扩散通量时空变化特征

脱甲河 4 级河段 CH_4 扩散通量在一年周期内的变化为 $1.71\text{—}290.08\text{ (}63.36\pm 50.76\text{)}\mu\text{gC}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 为 CH_4 的净源 (图 4)。4 级河段 CH_4 扩散通量的季节趋势分析和非参数秩和检验显示, 脱甲河小流域 CH_4 扩散

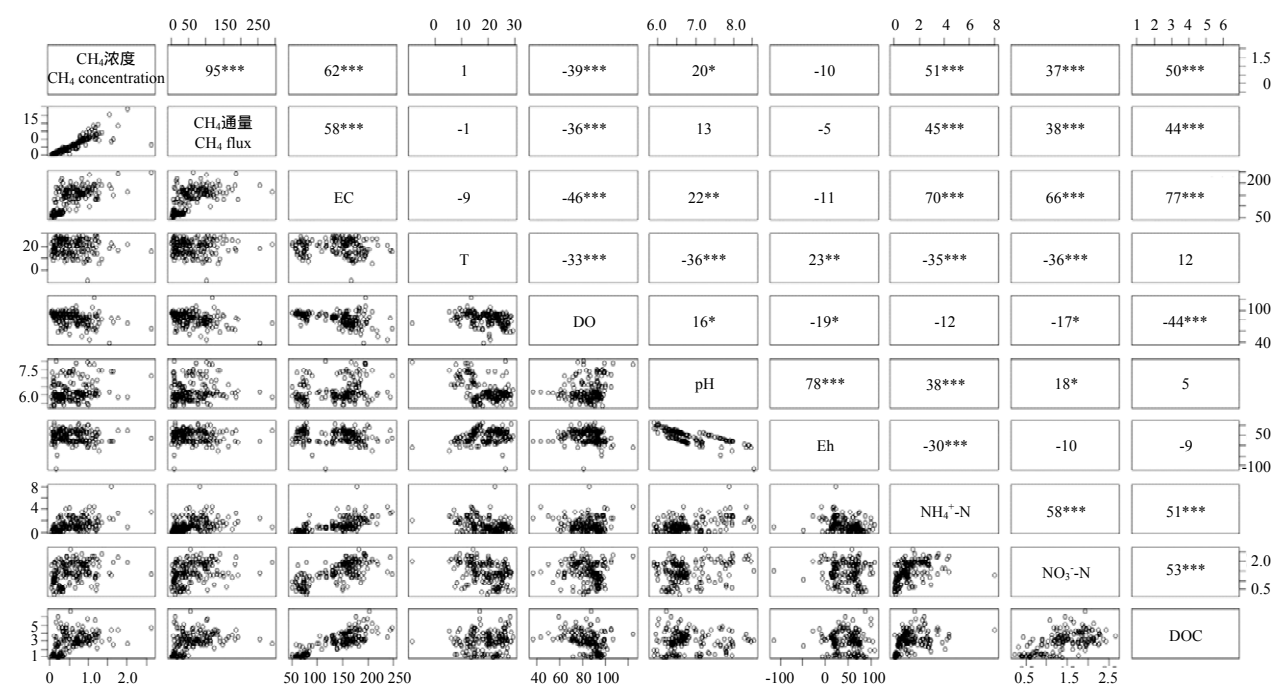
通量在研究周期内呈现出了明显的季节差异 (Kruskal-Wallis 秩和检验, $P<0.001$)。脱甲小流域 CH_4 扩散通量在春季最高 (93.58 ± 65.24) $\mu\text{gC}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 其次是秋季 (67.78 ± 42.67) $\mu\text{gC}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 和夏季 (55.73 ± 57.26) $\mu\text{gC}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 冬季 (50.79 ± 33.03) $\mu\text{gC}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 扩散通

量最低。另外,除 S₁ 级河段 CH₄ 扩散通量季节变化表现为夏季 > 春季 > 秋季 > 冬季外, S₂、S₃、S₄ 级河段 CH₄ 扩散通量的季节变化均与整个小流域季节变化的趋势一致。脱甲河小流域 CH₄ 扩散通量在四季中的贡献分别是:春季 34.9%,夏季 20.8%,秋季 25.3%,冬季 19.0%。一年周期内,4 级河段 CH₄ 扩散通量的空间变异表现为 S₄ > S₃ > S₂ > S₁, 通量最大的 S₄ 河段,其年均值为 (82.39±47.37) μgC·m⁻²·h⁻¹, 远大于通量年均值最小的 S₁ 河段 (17.70±11.84) μgC·m⁻²·h⁻¹。另外,不同季节 4 级河段 CH₄ 扩散通量的空间变异分析

显示,秋季和夏季 4 级河段 CH₄ 扩散通量的空间变异趋势与一年周期内的总趋势一致,而春季和夏季则表现为 S₂ > S₃ > S₄ > S₁。

Spearman 相关分析显示(图 5),在众多环境变量中,CH₄ 扩散通量与水体铵态氮、硝态氮、DOC 和 EC 呈显著正相关,与 DO 饱和度呈显著负相关。逐步回归分析显示脱甲小流域河流 CH₄ 扩散通量能更好的被水体 DO 饱和度、铵态氮和硝态氮模拟:

$$y=133.49-1.28\times[\text{DO}]+8.59\times[\text{NH}_4^+-\text{N}]+18.57\times[\text{NO}_3^--\text{N}]\ (R^2=0.24,\ P<0.001)。$$



下三角为散点图,上三角为相关系数 $r\times 100$ 和显著性水平:***为 $P<0.001$; **为 $P<0.01$; *为 $P<0.05$ 。斜对角线单位: CH₄ 浓度 (μmol·L⁻¹), CH₄ 通量 (μgC·m⁻²·h⁻¹), EC (μS·cm⁻¹), T (°C), DO (mg·L⁻¹), Eh (mV), NH₄⁺-N (mg·L⁻¹), NO₃⁻-N (mg·L⁻¹), DOC (mg·L⁻¹)。Lower-panel represent scatter diagram, upper-panel represent correlation $r\times 100$ and significance level: *** represents $P<0.001$, ** represents $P<0.01$ and * represents $P<0.05$. The units of diagonal ramp: CH₄ concentration (μmol·L⁻¹), CH₄ flux (μgC·m⁻²·h⁻¹), EC (μS·cm⁻¹), T (°C), DO (mg·L⁻¹), Eh (mV), NH₄⁺-N (mg·L⁻¹), NO₃⁻-N (mg·L⁻¹), DOC (mg·L⁻¹)

图5 甲烷浓度和扩散通量与环境变量间的相关矩阵

Fig. 5 Scatterplot matrix among CH₄ concentrations, fluxes and environmental variables

3 讨论

3.1 河流溶存甲烷浓度及扩散通量比较

河流溶存 CH₄ 浓度和扩散通量都具有明显的时间和空间分布差异,不仅不同区域河流溶存 CH₄ 浓度和通量存在差异,在同一区域内,由于环境异质性等因素也会导致 CH₄ 通量和浓度的不同^[23]。脱甲小流域河流溶存 CH₄ 浓度和扩散通量与国内外部分河流对比情

况如表 2, 为方便比较, 分别将 CH₄ 溶存浓度的单位换算为 μmol·L⁻¹, 将 CH₄ 扩散通量的单位换算为 μmol·m⁻²·h⁻¹。水体溶存 CH₄ 浓度取决于甲烷产生和氧化的平衡, 受流域水文、植被覆盖、微生物活动以及复氧速率的影响^[24-25]。脱甲河 CH₄ 消耗的途径主要是水体微生物的氧化和水-气界面甲烷的扩散释放。UPSTILL-GODDARD 等^[24]通过对世界范围内 20 条河流甲烷浓度的数据进行整理, 提出了一个较广泛的河

流甲烷浓度范围 :0.005—12 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。但已报道河流、河口甲烷浓度最高的是 Adyar 河,达 153 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ [26]。脱甲河 CH_4 扩散通量高于长江源头金沙江 CH_4 通量,但是远低于三峡澎溪河和黄浦江上游和崇明岛河网 CH_4 通量水平(表 2)。现有研究显示,河流水体甲烷水-气界面的排放通量范围为 0.1—6 701 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ [4,27]。本研究脱甲河甲烷浓度和扩散通量的监测结果(0.03—2.23 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 1.71—290.08 (63.36±50.76) $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) 虽然落在此范围内,但其本身的浓度差异高达两个数量级,可能与所处人类和自然环境的变化有关。例如农田土壤水土流失、畜禽养殖和生活污水的排放等影响 [4]。

本研究发现,脱甲河溶存甲烷浓度和扩散通量在冬季均处于较低水平,与国内外众多研究的结果一

致 [26,28-29]。但是本研究结果中脱甲河溶存甲烷浓度及扩散通量最高均出现在春季,与大多数研究指出的河流、湖泊生态系统内 CH_4 浓度及扩散通量冬低夏高的季节模式不一致 [26, 28-29]。可能与研究区域降雨多集中在春季有关,降雨导致的河流水位上升能够为产甲烷菌创造更有利的缺氧环境 [29],另外,脱甲河周边农田密布,降雨携带农田中大量的营养物质进入河流,导致河流污染负荷增高,可能也是脱甲河春季多雨季节甲烷浓度和扩散通量较高的原因。研究周期内,脱甲河 4 级河段甲烷扩散通量呈现从上游到下游波动增大的模式(图 4),与大部分研究者研究的结果一致 [30-32]。但是在不同季节,如夏季和秋季则表现为在 S_2 河段扩散通量最大,可能与其水域生态系统特征、陆源污染输入等的季节变异有关 [30]。

表 2 国内外河流 CH_4 溶存浓度和扩散通量对比
Table 2 CH_4 dissolved concentration and fluxes from the international and domestic rivers

位置 Site	扩散通量 Diffused flux ($\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	溶存浓度 Dissolved concentration ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	研究时段 Time
国内 Domestic			
长江徐六泾 ^[3] Xuliujing Yangtze River	28.79±12.15	0.16±0.09	2007.9-2008.8
澎溪河 ^[30] Pengxi River	1.2-530 (均值 Mean : 110±95)		
黄浦江上游和崇明岛河网 ^[33] The upper reaches of Huangpu River and Chongming Island river network	778±59.8	0.30-6.66	2007.7
金沙江 ^[31] Jinsha River	0.18-5.80 (均值 Mean : 3.23±2.35)		
长江三角洲上海地区和海河流域天津地区 ^[6] Shanghai area of Yangtze River Delta and Tianjin area of Haihe River Basin	-1.36-665	0.04-25.3 (均值 Mean : 0.86)	2007.2-2007.3
珠江河口西部和南海北部 ^[34] The west of the Pearl River Estuary and northern South China Sea	珠江 Pearl River : 2.65±1.34 南海 South China Sea : 0.65±0.33	珠江 Pearl River : 0.007-0.17 南海 South China Sea : 0.002-0.006	2006.9
长江徐六泾 ^[3] Xuliujing Yangtze River	28.79±12.15	0.16±0.09	2007.9-2008.8
国外 Foreign			
Amazon ^[18]	192.71±36.46		1987.4
Gudena River ^[35]	14.79	0.186-0.420	2000.2-2000.12
Alsea River ^[9]	8.08-184.90		
McKenzie River ^[9]	3.13-9.38		
Willamette River ^[9]	14.33-93.75		
Sitka River ^[36]	16.93±3.91		2001.8-2002.7
Hudson River ^[10]	350.00		
Lokka River ^[37]	87.50		
Adyar River ^[26]	0.1-2462.00	0.002-150	2003.8-2004.11
Flood-gate Neuhaulingersiel ^[25]		0.83-8.49	2004
本研究	总 Total : 0.14-24.17 (5.28±4.23) 春季 Spring : 7.80±5.44 夏季 Summer : 4.64±4.77 秋季 Autumn : 5.65±3.56 冬季 Winter : 4.23±2.75	总 Total : 0.03-2.23 (0.61±0.43) 春季 Spring : 0.74±0.41 夏季 Summer : 0.55±0.41 秋季 Autumn : 0.67±0.50 冬季 Winter : 0.53±0.58	2014.4-2015.4

3.2 河流甲烷溶存浓度及扩散通量的影响因素

3.2.1 DO 对河流 CH_4 浓度及扩散通量的影响 脱甲河水系 CH_4 浓度和扩散通量与水体 DO 均呈显著负相关(图 5)。在水生态系统中, CH_4 由产甲烷菌产生于缺氧的河流沉积物中, 先后通过沉积物-水、水-气界面扩散进入大气中, 在扩散经过有氧的沉积物表层时, 厌氧层产生的 CH_4 超过 90% 可能因氧化而被消耗掉, 而通过水体进入大气过程中 CH_4 也会进一步被甲烷氧化菌氧化^[29,33]。鉴于此, 水体 DO 是控制河流 CH_4 产生、传输和扩散的主要因子^[38]。脱甲河春季水体 DO 浓度明显低于其他季节, 而冬季水体 DO 含量最高。DO 对河流水系 CH_4 浓度及扩散通量的影响机制在于: 一方面相对较低的 DO 条件能为沉积物创造有利的厌氧环境, 可促进沉积物中产甲烷菌的活性, 因而 CH_4 产量变大; 另一方面, 水体中较低的 DO 含量, 抑制了甲烷氧化菌的活性, 水体对 CH_4 的氧化能力减弱, 使得 CH_4 在水体传输过程中的消耗降低^[34], 这可能就是脱甲河小流域 CH_4 浓度及通量春高夏低的原因之一。

3.2.2 DOC 对河流 CH_4 浓度及扩散通量的影响 在水生态系统中, CH_4 主要产生于富含有机质的厌氧沉积物中, 并通过沉积物-水界面交换扩散至水体^[33,39], 甲烷的产生过程依赖于有机物质的数量和性质、产甲烷菌的活性以及电子受体的有效性和性质^[23], 水体 DOC 含量能在一定程度上反映沉积物中有机质的含量状况。相关分析表明, 脱甲河 CH_4 浓度和扩散通量与水体 DOC 含量均呈显著正相关(图 5)。水体中 DOC 含量与 CH_4 排放通量的显著正相关关系已经被广泛报道^[29,40-41], 有机碳既可以作为碳源直接促进 CH_4 的产生, 也可通过快速消耗环境中的 O_2 来降低 CH_4 的氧化量^[29,42]。本研究中各环境因子之间的相关分析也表明脱甲河水体 DOC 浓度与 DO 呈显著负相关(图 5), 支持了上述观点。但是也有研究表明, 水体 DOC 中可能含有对产甲烷菌有害的黄酸^[37], 水体 CH_4 扩散通量与 DOC 之间无明显相关关系^[33,43-44]。

3.2.3 氮素对河流 CH_4 扩散通量的影响 本研究中, 与河流溶存 CH_4 浓度和扩散通量显著正相关的环境因子还有水体含氮水平(包括 NH_4^+-N 和 NO_3^--N)(图 5)。脱甲河 CH_4 浓度及扩散通量与 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 含量均呈显著正相关。较高的 NO_3^- 和 NH_4^+ 可以抑制甲烷氧化酶的有效性, 减少水体中 CH_4 被氧化的量^[6,23]。另外, 水体中的 NH_4^+ 能够争夺甲烷氧化过程中最关键的酶(单-加氧酶), 进而干扰

甲烷的氧化^[29]。丁维新等^[45]指出氮肥对土壤中 CH_4 产生的影响与土壤含氮水平、土壤性质(有机碳、C/N 等)有关, 氮对甲烷的产生具有一定的促进作用。但从理论上讲, 产甲烷菌和甲烷氧化菌都是把 NH_4^+ 作为氮源, 其他形式的氮对甲烷的产生和氧化的影响都是间接的^[23]。目前, 对土壤环境中氮素对 CH_4 通量的影响已有很多报道^[13], 但是对于河流水体中氮素对 CH_4 扩散通量的影响, 报道还较少。沈李东^[46]对水体亚硝酸盐型厌氧甲烷氧化(N-DAMO)微生物活动机制的研究, 在一定程度上揭示了水体硝氮/亚硝氮含量对甲烷氧化过程的作用机制。

3.2.4 pH 和 EC 对河流 CH_4 浓度和扩散通量的影响 研究表明^[23], 水体 pH 主要是通过对产甲烷菌和甲烷氧化菌活性产生影响, 从而影响河流溶存 CH_4 浓度和扩散通量的。产甲烷菌对水体 pH 的变化较为敏感, 大部分的产甲烷菌在 pH 为 6—8 的环境中才能进行产甲烷活动^[29]。本研究检测的水样 pH 范围为 5.89—8.54(均值 6.82 ± 0.31), 几乎都处于产甲烷菌的最适 pH 生长范围内。因此, 在脱甲小流域中水体 pH 对河流 CH_4 扩散通量影响较弱($P > 0.05$), 与河流溶存甲烷浓度呈正相关($P < 0.05$, $r=0.20$)。

许多研究表明^[23,29,47-48], 盐分对 CH_4 产生潜力具有一定的抑制作用, 主要原因可能是盐分增加了土壤中电子受体的数量以及高盐分下 CH_4 微生物的活性受到抑制。但此结论大多是基于河口滨海湿地^[3,48]、红树林湿地等盐分较高且变异较大区域的结果, 尤其是在河口地区观测到的水体 CH_4 浓度随盐度增加而降低的现象, 其原因是海水的稀释作用还是盐分对甲烷产生过程的影响仍存在争议^[8]。关于淡水河流中盐度对河流 CH_4 扩散通量影响的研究目前仍很少报道。本研究中, 脱甲河小流域水体盐度对甲烷浓度和扩散通量都具有一定的正效应, 呈显著正相关。

3.2.5 风速和水流流速对河流 CH_4 扩散通量的影响 在水生生态系统气体扩散通量的计算中, 气体传输速率 k 估测值的准确性仍是目前关注的关键性问题^[8]。气体传输速率 k 值的估测可分为直接估测和间接估测。直接估测方法(如漂浮箱法)中遇到的问题在别的研究中已有讨论^[20,49]。在不稳定和流动水体条件下, 间接方法(如模型法)被认为是更好的选择。目前用于估算气体传输速率 k 值的模型有基于风速的模型(如 LISS and MERLIVAT, 1986; NIGHTINGALE et al., 2000; RAYMOND and COLE, 2001; RO and HUNT, 2006; WANNINKHOF, 1992)和基于水流流速的模型

(如 LANGBEIN and DURUM, 1967 ;O'CONNOR and DOBBINS, 1958 ; OWENS et al., 1964 ; WILCOCK, 1984), 其估算的 k 值分别称为 k_{wind} 和 $k_{currents}$ 。本研究使用的仍然是大多数研究采用的基于风速的 k 值估算模型 LM 96、RC 01 和 W 92。由于风速的易变性和模型本身存在的缺点, 使得 k_{wind} 值在估算时存在不确定性, 使用不同的模型计算出来的通量值可能存在于一个数量级的差异^[8]。因此本研究在计算 CH_4 扩散通量时, 分别计算了 3 种 k_{wind} 估算模型条件下的扩散通量, 然后取其平均值作为本研究中河流 CH_4 扩散通量的值。尽管 k_{wind} 和 $k_{currents}$ 之间存在更加复杂的关系, 但有研究^[7-8, 50]表明通过简单的线性公式 $k_{total} = k_{wind} + k_{currents}$ 能够得到更为有效的气体传输速率的估算值。RONALD S 等^[8]比较了单独使用 k_{wind} 和使用 $k_{wind} + k_{currents}$ 作为水体气体交换速率估算的气体扩散通量, 发现前者估算的扩散通量值仅为后者的 30%, 说明了水流流速是影响水体气体交换速率的关键因子。同时表明脱甲河水体 CH_4 扩散通量的实际值应大于本研究中基于风速模型估算的扩散通量值。然而到目前为止, 很少有研究以 $k_{wind} + k_{currents}$ 作为水体气体交换速率估算气体扩散通量^[7, 50]。鉴于此, 为了更有效的对 GHG 进行估算, 模型中气体交换速率 k 值的不确定性仍然是亟需解决的关键性问题。在这个问题解决之前, 通过多重模型法对气体扩散通量进行估算将是比单独使用一种模型只产生一个单独的气体扩散通量估算值更为合适的方法。

4 结论

脱甲小流域作为典型的亚热带淡水小流域, 在一年时间内水体中 CH_4 持续处于过饱和状态, 总体上表现为大气 CH_4 的净源。脱甲河水系 CH_4 扩散通量具有较大的季节和空间差异, 时间上总体表现为春高冬低, 空间上表现为随水流方向逐渐增加的趋势。环境因子主要通过影响 CH_4 的产生和扩散过程最终影响 CH_4 的浓度和扩散通量, DO 、 DOC 、 NH_4^+-N 、 $NO_3^- -N$ 和盐度是控制河流溶存 CH_4 浓度扩散通量的主导因素。水体 DOC 、 NH_4^+-N 、浓度和盐度与河流溶存 CH_4 浓度及扩散通量均呈显著正相关, DO 呈显著负相关。脱甲小流域水系 CH_4 扩散通量最高能达到 $290.08 \mu g C \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$, 年均值为 $(63.362 \pm 59.415) \mu g C \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ 。作为淡水生态系统重要组成部分的河流生态系统, 其溶存 CH_4 浓度和扩散通量应该引起足够的重视。

References

- [1] Alexander L A, Simon Bindoff N L. Working Group I Contribution to the IPCC Fifth Assessment Report Climate Change 2013: The Physical Science Basis Summary for Policymakers. Optical Product Code Council(OPCC), 2013.
- [2] 王玲玲, 孙志高, 牟晓杰, 孙万龙, 宋红丽, 姜欢欢. 黄河口滨岸潮滩湿地 CO_2 , CH_4 和 N_2O 通量特征初步研究. 草业学报, 2011, 20(3): 51-61.
WANG L L, SUN Z G, MOU X J, SUN W L, SONG H L, JIANG H H. A preliminary study on carbon dioxide, methane and nitrous oxide fluxes from intertidal flat wetlands of the Yellow River estuary. *Acta Prataculturae Sinica*, 2011, 20(3): 51-61. (in Chinese)
- [3] 赵静, 张桂玲, 吴莹, 杨晶. 长江中溶存甲烷的分布与释放. 环境科学, 2011, 32: 18-25.
ZHAO J, ZHANG G L, WU Y, YANG J. Distribution and emission of methane from the Changjiang. *Environmental Science*, 2011, 32: 18-25. (in Chinese)
- [4] KHALIL M, RASMUSSEN R A. Sources, sinks, and seasonal cycles of atmospheric methane. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 1983, 88: 5131-5144.
- [5] Anderson-Teixeria K J, Snyder P K, Delucia E H. Do biofuels life cycle analyses accurately quantify the climate impacts of biofuels-related land use change. *U.ill.l.rev*, 2011, 10(2): 589-622.
- [6] 胡蓓蓓, 谭永洁, 王东启, 邓焕广, 李扬杰, 虞中杰, 陈振楼. 冬季平原河网水体溶存甲烷和氧化亚氮浓度特征及排放通量. 中国科学(化学), 2013, 43(7): 919-929.
HU B B, TAN Y J, WANG D Q, DENG H G, LI Y J, YU Z J, CHEN Z L. Methane and nitrous oxide dissolved concentration and emission flux of plain river network in winter. *Scientia Sinica (Chimica)*, 2013, 43(7): 919-929. (in Chinese)
- [7] BORGES A V, ABRIL G. Carbon oxides and methane dynamics in estuaries//Eric W, Donald M. *Treatise on Estuaries and Coastal Science*. Waltham: Academic Press, 2011: 119-161.
- [8] MUSENZE R S, WERNER U, GRINHAM A, UDY J, YUAN Z G. Methane and nitrous oxide emissions from a subtropical estuary (the Brisbane River estuary, Australia). *Science of the Total Environment*, 2014, 472: 719-729.
- [9] DE A M A, LILLEY M D. Methane in surface waters of Oregon estuaries and rivers. *Limnology and Oceanography*, 1987, 32(3): 716-722.
- [10] ANGELIS MARIE A, SCRANTON MARY I. Fate of methane in the Hudson River and Estuary. *Global Biogeochemical Cycles*, 1993, 7(3): 509-523.

- [11] ZHANG G L, ZHANG J, REN J L, LI J B, LIU S M. Distributions and sea-to-air fluxes of methane and nitrous oxide in the North East China Sea in summer. *Marine Chemistry*, 2008, 110(1/2): 42-55.
- [12] BANGE H W, BARTELL U H, RAPSOMANIKIS S, ANDREAE M O. Methane in the Baltic and North Seas and a reassessment of the marine emissions of methane. *Global Biogeochemical Cycles*, 1994, 8(4): 465-480.
- [13] BANGE H W, RAMESH R, RAPSOMANIKIS S, ANDREAE M O. Methane in surface waters of the Arabian Sea. *Geophysical Research Letters*, 1998, 25(19): 3547-3550.
- [14] BATES T S, KELLY K C, JOHNSON J E, GAMMON R H. A reevaluation of the open ocean source of methane to the atmosphere. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 1996, 101(D3): 6953-6961.
- [15] RAMAKRISHNAN B, SETHUNATHAN N, SATPATHY S N, PATNAIK P, ADHYA T K. Methane production in two Indian rice soils. *European Physical Journal Applied Physics*, 2008, 42(3): 177-186.
- [16] BOECKX P, CLEEMPUT O V. Flux estimates from soil methanogenesis and methanotrophy: Landfills, rice paddies, natural wetlands and aerobic soils. *Environmental Monitoring & Assessment*, 1996, 42(1/2): 189-207.
- [17] DEVOL A H, RICHEY J E, CLARK W A, KING S L, MARTINELLI L A. Methane emissions to the troposphere from the Amazon floodplain. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 1988, 93(D2): 1583-1592.
- [18] BARTLETT K B, CRILL P M, BONASSI J A, RICHEY J E, HARRISS R C. Methane flux from the Amazon River floodplain: Emissions during rising water. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 1990, 95(D10): 16773-16788.
- [19] 钱宁, 张仁, 周志德. 河流演变学. 北京: 科学出版社, 1987. QIAN N, ZHANG R, ZHOU Z D. *Fluvial Process*. Beijing: Science Press, 1987. (in Chinese)
- [20] 高洁, 郑循华, 王睿, 廖婷婷, 邹建文. 漂浮通量箱法和扩散模型法测定内陆水体 CH_4 和 N_2O 排放通量的初步比较研究. 气候与环境研究, 2014, 3: 290-302. GAO J, ZHENG X H, WANG R, LIAO T T, ZOU J W. Preliminary comparison of the static floating chamber and the diffusion model methods for measuring water-atmosphere exchanges of methane and nitrous oxide from inland water bodies. *Climate And Environmental Research*, 2014, 3: 290-302. (in Chinese)
- [21] ZUUR A F, IENO E N, WALKER N, SAVELIEV A A, SMITH G M. Mixed effects models and extensions in ecology with R. *Journal of the Royal Statistical Society*, 2010, 173(4): 938-939.
- [22] Kabacoff R I. R 语言实战. 高涛译. 北京: 人民邮电出版社, 2013: 153-155, 219, 299-306. Kabacoff R I. *R in Action: Data Analysis and Graphics with R*. Gao Tao. Beijing: Posts and Telecommunications Press, 2013: 153-155, 219, 299-306. (in Chinese)
- [23] 陈槐, 周舜, 吴宁, 王艳芬, 罗鹏, 石福孙. 湿地甲烷的产生、氧化及排放通量研究进展. 应用与环境生物学报, 2006, 5: 726-733. CHEN H, ZHOU S, WU N, WANG Y F, LUO P, SHI F S. Advance in studies on production, oxidation and emission flux of methane from wetlands. *Chinese Journal of Applied & Environmental Biology*, 2006, 5: 726-733. (in Chinese)
- [24] UPSTILL-GODDARD R C, JONATHAN B, THOMAS F, STEVEN P, OWENS N J P. Methane in the southern North Sea: Low-salinity inputs, estuarine removal, and atmospheric flux. *Global Biogeochemical Cycles*, 2000, 14(4): 1205-1217.
- [25] GRUNWALD M, DELLWIG O, BECK M, DIPPER J W, FREUND J A. Methane in the southern North Sea: Sources, spatial distribution and budgets. *Estuarine Coastal & Shelf Science*, 2009, 81(4): 445-456.
- [26] RAJKUMAR A N, BARNES J, RAMESH R, PURVAJA R, UPSTILL-GODDARD R C. Methane and nitrous oxide fluxes in the polluted Adyar River and estuary, SE India. *Marine Pollution Bulletin*, 2008, 56(12): 2043-2051.
- [27] WANG D Q, CHEN Z L, SUN W W, HU B B, XU S Y. Methane and nitrous oxide concentration and emission flux of Yangtze Delta plain river net. *Science in China*, 2009, 52(5): 652-661.
- [28] 台培东, 李培军, 孙铁珩, 宋玉芳, 水落元之, 稻森悠平. 沈阳市排污渠-细河 CH_4 的排放. 环境科学学报, 2003, 23(1): 138-141. TAI P D, LI P J, SUN T H, SONG Y F, SHUI L Y Z, DAO S Y P. CH_4 emission from Xihe canal for drainage of municipal sewage in Shenyang city. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2003(1): 138-141. (in Chinese)
- [29] YANG S S, CHEN I C, LIU C P, LIU L Y, CHANG C H. Carbon dioxide and methane emissions from Tanswei River in northern Taiwan. *Atmospheric Pollution Research*, 2015, 6(1): 52-61.
- [30] 白镭. 三峡澎溪河水—气界面 CO_2 、 CH_4 通量时空特征与影响因素研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2012. BAI L. Spatial-temporal variations and influencing factors of water-air CO_2 and CH_4 fluxes in Pengxi River of the Three Gorges Reservoir[D]. Chongqing: Chongqing University, 2012. (in Chinese)
- [31] 赵玉川. 长江流域及长江口溶解甲烷和氧化亚氮的分布与释放通

- 量[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011.
- ZHAO Y C. Distributions and fluxes of methane and nitrous oxide in the Changjiang River(Yangtze River) and its estuary[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2011. (in Chinese)
- [32] 顾培培. 典型河流、河口溶存甲烷和氧化亚氮的分布、释放及产生和转化[D]. 中国海洋大学, 2012.
- GU P P. Distributions, fluxes, production and transformation of CH_4 and NO_2 in representative river and estuaries[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2012. (in Chinese)
- [33] 孙玮玮, 王东启, 陈振楼, 胡蓓蓓, 许世远. 长江三角洲平原河网水体溶存 CH_4 和 N_2O 浓度及其排放通量. 中国科学(B 辑), 2009(2): 165-175.
- SUN W W, WANG D Q, CHEN Z L, HU B B, XU S Y. Methane and nitrous oxide concentration and emission flux in Yangtze Delta. *Science in China (Series B)*, 2009, 39(2): 165-175. (in Chinese)
- [34] ZHOU H Y, YIN X J, YANG Q H, WANG H, WU Z J, BAO S X. Distribution, source and flux of methane in the western Pearl River Estuary and northern South China Sea. *Marine Chemistry*, 2009, 117(1): 21-31.
- [35] ABRIL G, IVERSEN N. Methane dynamics in a shallow non-tidal estuary (Randers Fjord, Denmark). *Marine Ecology Progress*, 2002, 230(1): 171-181.
- [36] HLAVACOVA E, RULIK M, CAP L, MACH V. Greenhouse gas (CO_2 , CH_4 , N_2O) emissions to the atmosphere from a small lowland stream in Czech Republic. *Archiv Fur Hydrobiologie*, 2006, 165(3): 339-353.
- [37] HUTTUNEN J T, VÄISÄNEN T S, HELLSTEN S K, MARTIKAINEN P J. Methane fluxes at the sediment-water interface in some boreal lakes and reservoirs. *Boreal Environment Research*, 2006, 11(1): 27-34.
- [38] BASTVIKEN D, EJLERTSSON J, SUNDH I, TRANVIK L. Methane as a source of carbon and energy for lake pelagic food webs. *Ecology*, 2003, 84(4): 969-981.
- [39] YANG L B, LI X Y, YAN W J, PEI M A, WANG J N. CH_4 concentrations and emissions from three rivers in the Chaohu Lake Watershed in Southeast China. *Journal of Integrative Agriculture*, 2012, 11(4): 665-673.
- [40] HUTTUNEN J T, ALM J, SAARIJARVI E, LAPPALAINEN K M, SILVOLA J, MARTIKAINEN P J. Contribution of winter to the annual CH_4 emission from a eutrophied boreal lake. *Chemosphere*, 2003, 50(2): 247-250.
- [41] ALLEN D E, DALAL R C, RENNENBERG H, MEYER R L, REEVES S, SCHMIDT S. Spatial and temporal variation of nitrous oxide and methane flux between subtropical mangrove sediments and the atmosphere. *Soil Biology & Biochemistry*, 2007, 39(2): 622-631.
- [42] 虞中杰. 上海市河网水体溶存氧化亚氮和甲烷的时空分布及排放通量[D]. 上海: 华东师范大学, 2011.
- YU Z J. Spatial-temporal variations and fluxes of dissolved nitrous oxide and methane in Shanghai net river[D]. Shanghai: East China Normal University, 2011. (in Chinese)
- [43] 陈永根, 白晓华, 李香华, 胡志新, 刘伟龙, 胡维平. 中国 8 大湖泊冬季水-气界面甲烷通量初步研究. 湖泊科学, 2007, 19(1): 11-17.
- CHEN Y G, BAI X H, LI X H, HU Z Y, LIU W L, HU W P. A primary study of the methane flux on the water-air interface of eight lakes in winter, China. *Journal of Lake Sciences*, 2007, 19(1): 11-17. (in Chinese)
- [44] XING Y P, XIE P, YANG H, NI L Y, WANG Y S, RONG K W. Methane and carbon dioxide fluxes from a shallow hypereutrophic subtropical Lake in China. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(30): 5532-5540.
- [45] DING W X, CAI Z C. Effect of nitrogen fertilization on methane production in wetland soils. *Journal of Agro-Environmental Science*, 2003, 22(3): 380-383.
- [46] 沈李东. 湿地亚硝酸盐型厌氧氨氧化和厌氧甲烷氧化微生物生态学研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- SHEN L D. Microbial ecology of nitrite-dependent anaerobic ammonia and methane oxidising bacteria in wetlands[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014. (in Chinese)
- [47] BASTVIKEN D, COLE J, PACE M, TRANVIK L. Methane emissions from lakes: Dependence of lake characteristics, two regional assessments, and a global estimate. *Global Biogeochemical Cycles*, 2004, 18(4): 305-313.
- [48] SUN Z G, WANG L L, TIAN H Q, JIANG H H, MOU X J, SUN W L. Fluxes of nitrous oxide and methane in different coastal Suaeda salsa marshes of the Yellow River estuary, China. *Chemosphere*, 2013, 90(2): 856-865.
- [49] DUCHEMIN E, LUCOTTE M, CANUEL R. Comparison of static chamber and thin boundary layer equation methods for measuring greenhouse gas emissions from large water bodies. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(2): 350-357.
- [50] BORGES A V, VANDERBORGHT J P, SCHIETTECATTE L S, GAZEAU F, FERRON-SMITH S, DELILLE B, FRANKIGNOULLE M. Variability of the gas transfer velocity of CO_2 in a macrotidal estuary (the Scheldt). *Estuaries*, 2004, 27(4): 593-603.

(责任编辑 杨鑫浩)