

# 香溪河秋季水-气界面温室气体通量日变化观测及影响因素分析

黄文敏<sup>1</sup>, 朱孔贤<sup>1,2</sup>, 赵玮<sup>1,2</sup>, 余博识<sup>1</sup>, 袁希功<sup>1,2</sup>, 冯瑞杰<sup>1</sup>, 毕永红<sup>1\*</sup>, 胡征宇<sup>1</sup>

(1. 中国科学院水生生物研究所, 武汉 430072; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 采用通量箱-气相色谱法对三峡水库香溪河库湾秋季水-气界面温室气体( $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ )交换通量进行了连续24 h昼夜观测。结果表明,水-气界面 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 的释放通量具有明显的日变化特征:水体除去下午17:00及凌晨05:00吸收 $\text{CH}_4$ 外,其余时刻均向外界大气排放 $\text{CH}_4$ ,且在凌晨01:00达到排放高峰。 $\text{CO}_2$ 和 $\text{N}_2\text{O}$ 通量的变化规律一致,两者全天均表现为向大气释放;且 $\text{CO}_2$ 和 $\text{N}_2\text{O}$ 通量的昼夜差异较大。 $\text{CO}_2$ 白天释放通量范围在 $20.1 \sim 97.5 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 之间,夜间释放通量范围在 $32.7 \sim 42.5 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 之间。 $\text{N}_2\text{O}$ 白天释放通量范围在 $18.4 \sim 133.7 \text{ } \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 之间,夜间释放通量范围在 $42.1 \sim 102.6 \text{ } \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 之间。通过相关性分析,秋季香溪河水-气界面 $\text{CO}_2$ 交换通量与风速呈显著正相关,与pH值显著负相关,与Chl-a有一定相关性; $\text{CH}_4$ 交换通量与气压有一定的相关性; $\text{N}_2\text{O}$ 交换通量与pH值显著正相关。

**关键词:** 香溪河; 水-气界面; 温室气体交换通量; 三峡大坝; 日变化

**中图分类号:** X14 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2013)04-1270-07

## Diurnal Changes in Greenhouse Gases at Water-Air Interface of Xiangxi River in Autumn and Their Influencing Factors

HUANG Wen-min<sup>1</sup>, ZHU Kong-xian<sup>1,2</sup>, ZHAO Wei<sup>1,2</sup>, YU Bo-shi<sup>1</sup>, YUAN Xi-gong<sup>1,2</sup>, FENG Rui-jie<sup>1</sup>, BI Yong-hong<sup>1</sup>, HU Zheng-yu<sup>1</sup>

(1. Institute of Hydrobiology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430072, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** With the closed chamber and gas chromatography method, a 24-hour continuous monitoring was carried out to understand the greenhouse gases fluxes across the water-air interface of the Xiangxi River Bay, the Three-Gorges Reservoir in Autumn. Results indicated that the fluxes of  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  and  $\text{N}_2\text{O}$  across the water-air interface showed an obvious diurnal variation. The absorption and emission process of  $\text{CH}_4$  showed strong diurnal variation during the experimental period, reaching the highest emission at 1 am, whereas  $\text{CO}_2$  and  $\text{N}_2\text{O}$  were emitted all day. The fluxes of  $\text{CO}_2$  ranged from  $20.1 \sim 97.5 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$  at day and  $32.7 \sim 42.5 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$  at night, the fluxes of  $\text{N}_2\text{O}$  ranged from  $18.4 \sim 133.7 \text{ } \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$  at day and  $42.1 \sim 102.6 \text{ } \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$  at night. The fluxes of  $\text{CO}_2$  had positive correlation with wind speed and negative correlation with pH. The fluxes of  $\text{N}_2\text{O}$  had positive correlation with pH.

**Key words:** Xiangxi River; water-air interface; greenhouse gases flux; Three-Gorges Reservoir; daily variation

大气中温室气体浓度不断增加以及由此引发的全球变暖等一系列问题引起人们对水电“源-汇”效应的广泛关注。长期以来,水电一直被认为是清洁、无碳排放能源的典范而得到大规模推广<sup>[1]</sup>。自有报道称水库是温室气体可能的净排放源之后<sup>[2~4]</sup>,水库温室气体排放受到越来越多的关注,水库温室气体排放的全球影响成为了一个不可回避的科学问题。对水库温室气体的研究始于1993年<sup>[5]</sup>, Duchemin等<sup>[4]</sup>首次对水库水气界面上的温室气体通量进行了测定和计算。水库排放的温室气体主要是由周围生态系统淹没后在水库中形成的有机碳所引起;通过各种途径进入到水库中的有机物,在厌氧、好氧条件下腐烂分解,生成大量的二氧化碳、甲烷和氧化亚氮,成为温室气体重要的排放源<sup>[6]</sup>。

世界范围内水库在库龄、水深、淹没面积、平均水温、补给系数等方面存在很大的差别,因此不同水库表面 $\text{CO}_2$ 和 $\text{CH}_4$ 扩散通量变化较大, $\text{CO}_2$ 变化范围在 $220 \sim 4460 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ 之间, $\text{CH}_4$ 变化范围在 $3 \sim 1140 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ 之间<sup>[7]</sup>。并且寒带及温带地区水库主要以 $\text{CO}_2$ 为主,热带地区水库 $\text{CH}_4$ 的释放更为重要<sup>[8]</sup>。

我国相比国外,对温室气体监测方法及碳通

收稿日期: 2012-07-12; 修订日期: 2012-08-31

基金项目: 国家自然科学基金项目(31100340); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2010CB955904-06); 淡水生态与生物技术国家重点实验室开放课题项目(2011FB11)

作者简介: 黄文敏(1982~),女,博士,工程师,主要研究方向为水环境科学, E-mail: huangwm@ihb.ac.cn

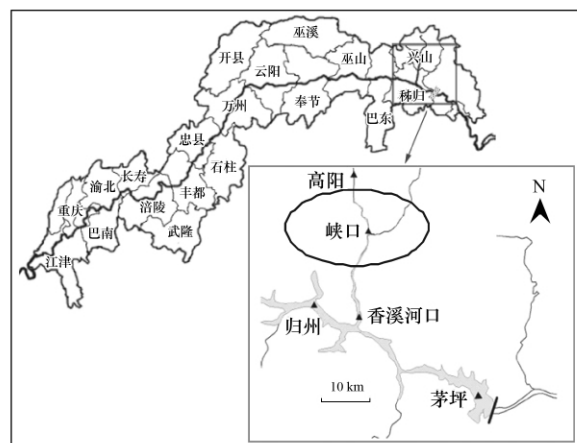
\* 通讯联系人, E-mail: biyh@ihb.ac.cn

量的研究开展的相对较晚及滞后,尤其是针对水库温室气体产生与释放的研究较少。三峡工程作为世界上最大的水利枢纽工程,其温室气体排放问题更是引起了国际广泛的关注。目前国内关于水库温室气体的研究主要集中在:洪家渡水库  $\text{CO}_2$  排放通量研究<sup>[9]</sup>,三峡水库及三峡水库新生湿地  $\text{CO}_2$  及  $\text{CH}_4$  排放通量研究<sup>[10]</sup>,典型支流澎溪河、香溪河等区域  $\text{CH}_4$  及  $\text{CO}_2$  排放通量观测及影响因素分析等<sup>[11,12]</sup>。 $\text{N}_2\text{O}$  作为重要的温室气体之一<sup>[14]</sup>,其全球增温潜势约是  $\text{CO}_2$  的 300 倍<sup>[14]</sup>,但是对于  $\text{N}_2\text{O}$  的排放并未给予更多的关注,目前十分缺乏水库  $\text{N}_2\text{O}$  排放通量的数据。因此,在本研究中作者也尤其关注了三峡水库水气界面  $\text{N}_2\text{O}$  排放通量的变化趋势和规律。

由于水库水面与大气之间的水热交换有一定的传导平衡时间,小时、昼夜和季节尺度上温湿度等环境因子与水-气界面温室气体交换通量之间的关系可能就会有不同的表现形式,因此有必要在不同时间尺度上对水-气界面温室气体浓度及其排放通量与各种环境因素的关系展开研究,以探明水库水-气界面温室气体与气候环境因素之间的关系细节。而且,三峡水库在每年 6~9 月低水位运行期间接近于天然河道,而在 10 月~次年 2 月的高水位运行期间又具有深水湖泊的湖泊学特征。如此反季节性的水位涨落过程应该会很大程度上影响水库水-气界面温室气体交换通量的强度。综合以上考虑,本研究开展了对三峡水库香溪河支流水-气界面温室气体交换通量的昼夜 24 h 连续监测,并结合同期现场气候条件及水体主要理化参数的观测结果,探讨水-气界面温室气体( $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ )交换通量的日变化规律及与各环境因子之间的潜在联系,以期进一步丰富认识三峡水库水-气界面温室气体排放通量的变化规律,并为进一步的研究提供参考。

## 1 研究区概况

香溪河是三峡水库湖北库区的最大支流,也是三峡坝首的第一大支流,流域面积为  $3\,099\text{ km}^2$ <sup>[15]</sup>。三峡水库蓄水后,香溪河河口至上游白沙河之间的河段被回水淹没,形成典型的峡谷型水库水域。考虑到香溪河流域的自然地理特征及水环境特征,本研究中观测位点选择在兴山县峡口镇(图 1),处于香溪河中游。香溪河中游水体受上游来水和长江干流倒灌水体的影响较小,能够较好地代表香溪水库湾滞留水体的特征。



图中椭圆标识位置为采样点

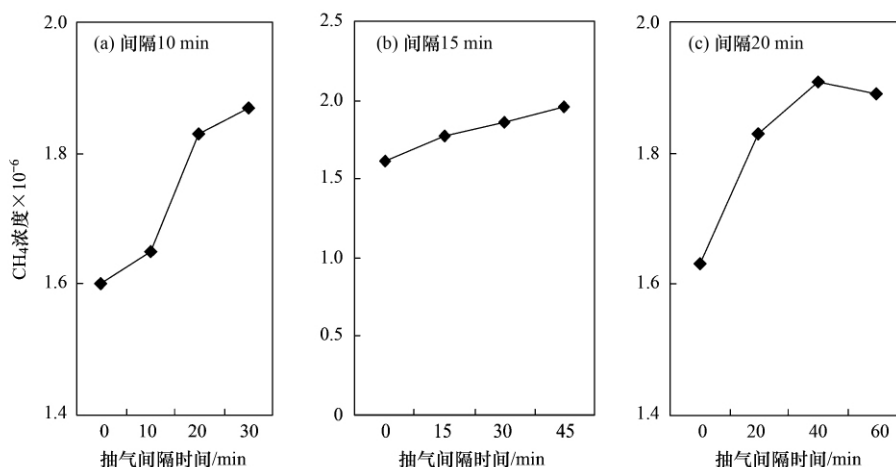
图 1 采样点设置

Fig. 1 Location of the sampling site

## 2 材料与方法

### 2.1 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 交换通量监测

为了避免降雨造成水面波动的影响,选择天气晴好之日采样。2010 年 10 月对研究位点进行水-气界面温室气体交换通量( $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ )的日变化采样及监测。早上 09:00 开始采样,每间隔 4 h 采样一次。水-气界面  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  的扩散通量采用静态箱法测量<sup>[16]</sup>。静态箱法能同时分析气体样本中的多种成分,精度高,是开展水库水气界面温室气体通量观测最常用的一种方法。Duchemin 等<sup>[4]</sup>利用静态箱对魁北克北部新旧两个水库的水气界面温室气体扩散通量进行了观测。陈永根等<sup>[17]</sup>、蒋滔等<sup>[11]</sup>利用静态观测箱技术观测了滇池、太湖、三峡水库等水气界面的通量变化规律。本实验中具体采样设备及采样过程如下:气样采集设备为通量箱,箱体(直径 30 cm,高 45 cm)采用不锈钢材质,箱顶设有微型风扇以便于使箱内的空气混合均匀;采用不透光不散热的防晒膜将箱体覆盖,减少光线对箱内温度的影响。采样前,将箱口朝上大约 5 min,以便箱内充满空气,采样时将采样箱置于水面,使箱口浸入水中,保证箱内空气与外界隔绝。每隔 15 min 用针筒抽取采样箱内气体 200 mL,注入铝箔采气袋保存,每个采样点共取 4 次。考虑到抽气间隔时间将影响到气体浓度及气体交换通量的结果分析,作者特进行了预实验,分别间隔 10、15 及 20 min 抽气采样,气体浓度(以  $\text{CH}_4$  结果为例)随抽气时间的变化图见图 2。15 min 采样间隔[图 2(b)]能实现气体释放达到线性平衡,笔者确定为抽气间隔时间。全部样品采集完送回实验室 48 h 内完成  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、

图2 CH<sub>4</sub> 浓度随时间变化的关系Fig. 2 Changes of CH<sub>4</sub> over time

N<sub>2</sub>O 浓度的分析. CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>O 浓度的测定采用气相色谱法. 气体采用六通阀进样, CH<sub>4</sub> 经 TDX-01 色谱柱分离后直接用 FID 检测器检测, CO<sub>2</sub> 先经 TDX-01 柱分离后再通过甲烷转化器转化, 然后用 FID 检测器检测; N<sub>2</sub>O 用 ECD 检测器检测.

## 2.2 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>O 交换通量计算

通过测定气样浓度变化率计算水-气界面的 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>O 交换通量, 计算公式如下<sup>[16]</sup>:

$$F = \frac{F_1 \times F_2 \times V \times \Delta c}{F_3 \times A \times \Delta t}$$

式中,  $F$  为气体交换通量 [ $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ ];  $F_1$  为 ppm 与  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  的单位转换系数;  $F_2$  为 min 与 d 的转换系数;  $V$  为浮箱内的空气量体积 ( $\text{m}^3$ );  $A$  为水上部分浮箱的表面积 ( $\text{m}^2$ );  $F_3$  为  $\mu\text{g}$  与  $\text{mg}$  的单位转换系数;  $\Delta c / \Delta t$  是温室气体在观测时间内浓度随时间变化的直线斜率 ( $10^6 \cdot \text{min}^{-1}$ ). 交换通量为正值时表示水体向大气排放 CO<sub>2</sub> 等温室气体, 为负值时表示吸收.

## 2.3 环境参数指标测定

气体采样同时进行环境参数的测量. 利用温度传感器测量静态箱内温度, 利用 Kestrel 4000 风速气象仪 (NK 公司, 美国) 记录水面气温 (AT)、气压 (AP)、风速 (WS), 使用 YSI ProPlus 多参分析仪 (YSI 公司, 美国) 现场测量透明度 (SD)、水温 (WT)、pH、溶解氧 (DO) 等水体理化参数. 另外, 同位点处采集表层水样 (0.5 m 水深), 分析 Chl-a、溶解性有机碳 (DOC)、总磷 (TP)、总氮 (TN) 等水质指标.

## 2.4 统计分析方法

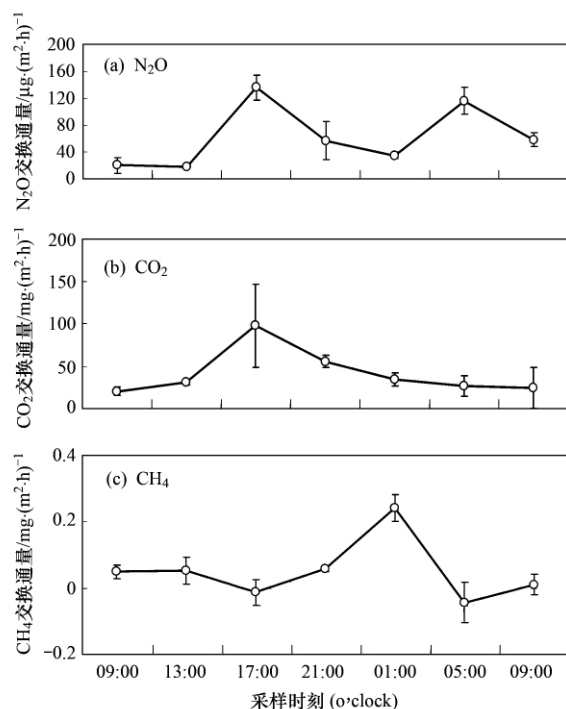
采用 SPSS 13.0 软件的单因素方差分析 (One-Way ANOVA)、相关分析 (Bivariate Correlations) 和逐步回归分析方法 (Stepwise Regression Analysis) 分析数据之间的差异性和相关性.

## 3 结果与分析

### 3.1 香溪河水-气界面 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>O 气体交换通量

在所监测的全部时间点内, 大部分时刻 CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O 等 3 种温室气体的交换通量均为正值, 表示温室气体从水体进入大气. 3 种温室气体表现出不一样的昼夜变化规律, 且昼夜变化范围较大 (见图 3). 对 CH<sub>4</sub> 而言, 24 h 内 CH<sub>4</sub> 的吸收和释放过程明显. 昼间 CH<sub>4</sub> 排放通量的范围在  $-0.014 \sim 0.052 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$  之间, 夜间 CH<sub>4</sub> 排放通量的范围在  $-0.044 \sim 0.198 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$  之间. 上午 09:00 ~ 下午 17:00, 晚上 21:00 ~ 凌晨 01:00, 凌晨 05:00 ~ 上午 09:00 其通量值为正值, 表明水体向大气中释放 CH<sub>4</sub>, 而且在凌晨 01:00 达到高峰, 此时 CH<sub>4</sub> 排放通量绝对值最大. 下午 17:00 及凌晨 05:00 CH<sub>4</sub> 交换通量为负值, 表明水体吸收 CH<sub>4</sub>, 且凌晨 05:00 的交换通量绝对值要高于下午 17:00.

在持续 24 h 的昼夜日变化监测中, CO<sub>2</sub> 及 N<sub>2</sub>O 交换通量变化规律很一致: 交换通量值均为正值, 表现为水体向大气释放 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>O. CO<sub>2</sub> 及 N<sub>2</sub>O 均在下午 17:00 达到最大释放量, 随后下降. CO<sub>2</sub> 白天释放通量范围在  $20.1 \sim 97.5 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$  之间, 夜间释放通量范围在  $32.7 \sim 42.5 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$  之间. N<sub>2</sub>O 白天释放通量范围在  $18.4 \sim 133.7 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$  之间, 夜间释放通量范围在  $42.1 \sim$

图3  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  交换通量的昼夜变化Fig. 3 Diurnal variations of  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  and  $\text{N}_2\text{O}$  flux

$102.6 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$  之间. 整体而言, 两者通量昼、夜差异较大.

### 3.2 水体理化参数变化

水体各理化参数结果见图4. 水温 24 h 内波动不大, 变化范围在  $19.0 \sim 21.2^\circ\text{C}$  之间. 气温 24 h 波动较大, 受太阳辐射的影响, 白天气温较高, 在  $22.6 \sim 26.4^\circ\text{C}$  范围内波动, 日间平均气温为  $23.9^\circ\text{C}$ ; 夜间气温在  $17.2 \sim 19.2^\circ\text{C}$  范围内波动, 夜间平均气温为  $18.1^\circ\text{C}$ . 昼夜气温差可达到  $5.8^\circ\text{C}$ . pH 值的日变化波动范围为  $8.14 \sim 8.52$ , pH 值从凌晨 09:00 开始缓慢升高, 至下午 17:00 达最大值 8.52, 然后下降, 凌晨 05:00 达到最小值 8.14. 水中溶解氧昼夜变化范围在  $6.54 \sim 7.99 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  之间. 其中最大值出现在下午 13:00. 日间溶解氧的平均值为  $7.75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 夜间溶解氧平均值为  $6.87 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . 风速波动较明显, 在  $0.75 \sim 2.95 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  范围内变化. 下午 17:00 风速在所有监测时刻内最大, 为  $2.95 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . 气压值在  $101.1 \sim 102.8 \text{ kPa}$  范围内波动. 上午 09:00 气压值最大, 为  $102.8 \text{ kPa}$ , 次高值出现在晚上 21:00; 下午 17:00 气压值最低, 为  $101.1 \text{ kPa}$ , 次低值出现在凌晨 05:00. Chl-a 浓度昼夜变化较大, 在  $0.72 \sim 1.37 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内波动, 下午 13:00 Chl-a 浓度最大, 为  $1.37 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ . 日间叶绿素平均值为  $1.11 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 夜间叶绿素平均值为  $0.84$

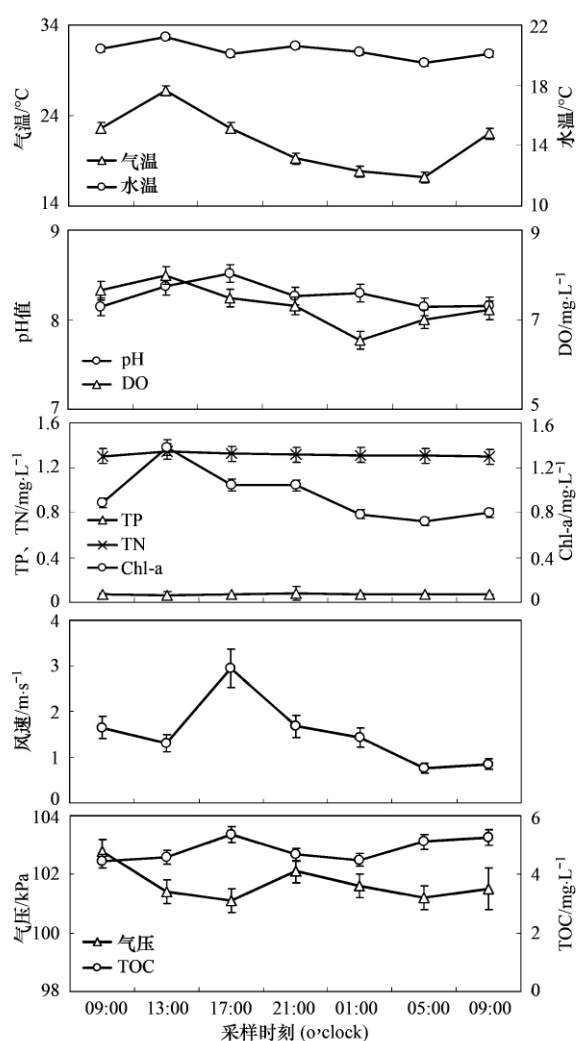


图4 各环境理化因子的昼夜变化

Fig. 4 Diurnal variation of influencing factors

$\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ . 水体中有机碳、总氮、总磷昼夜间变化不大, 水体全天有机碳、总氮和总磷平均值分别为  $4.54$ 、 $1.25$  和  $0.0729 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

## 4 讨论

### 4.1 水温、气温与水气界面 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 交换通量的关系

水温是水体重要的理化参数之一. 水温不仅可以影响气体分子的扩散速度及其在水体中的溶解度来直接影响气体交换通量<sup>[18]</sup>, 还可以通过影响微生物的活性来间接影响温室气体产生的地球化学过程<sup>[19]</sup>. 此外, 水温还可通过影响水生植物的光合作用及呼吸作用而影响  $\text{CO}_2$  在水-气界面间的扩散<sup>[20]</sup>. 本研究结果显示, 水温与  $\text{CO}_2$  交换通量的相关系数为  $0.339$  ( $P > 0.05$ ), 它表明水温与  $\text{CO}_2$  通量之间没有明显的相关关系. 分析原因如下: 由于

CO<sub>2</sub> 通量主要由水气间 CO<sub>2</sub> 的分压差决定,且通量的方向主要由水中 CO<sub>2</sub> 分压决定。而水中 CO<sub>2</sub> 分压主要由水中碳酸盐浓度与水生植物光合作用的强弱决定。由于水体比热较大,水温 24 h 内的变化波动较小;此外,水体中进行光合作用的生物-水生植物(调查中未发现水生植物)及浮游植物生物量(见 Chl-a 数据)都很小,故水气间 CO<sub>2</sub> 的分压差不会受到影响。因此,水温与水-气界面 CO<sub>2</sub> 通量之间没有显著相关性。

CH<sub>4</sub> 主要是底部产 CH<sub>4</sub> 菌分解有机物产生,该代谢产生 CH<sub>4</sub> 的过程与水温关系密切。Louis 等<sup>[7]</sup>认为,水温较高的沉积物中积累的甲烷量大于扩散到水中的量,导致甲烷过饱和而形成气泡。Friedl 等<sup>[21]</sup>研究结果显示温和的水体会更进一步促进温室气体的产生,增加排放到大气中的绝对量。鉴于本研究调查期间水温 24 h 内波动不大,变化范围在 19.0~21.2℃ 之间。故相关性分析才得出了水温与 CH<sub>4</sub> 通量无明显相关的结果,相关系数为 0.402 ( $P > 0.05$ )。

受太阳辐射等因素的影响,气温 24 h 内变化较大,昼夜气温温差达到 5.8℃。通过相关性分析,气温与 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>O 通量的相关系数分别为 0.321 ( $P > 0.05$ )、0.118 ( $P > 0.05$ ) 和 0.221 ( $P > 0.05$ ),没有明显的相关性。考虑到风速对气体交换的影响(下午 17:00 监测位点风速高达 3 m·s<sup>-1</sup>),笔者将该时刻去掉后对气温与气体通量间进行相关性分析,所得气温与 CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O、CH<sub>4</sub> 三者的相关系数分别为 0.662 ( $P < 0.05$ )、0.701 ( $P < 0.05$ ) 和 0.442 ( $P > 0.05$ )。由此可见,在风速较低情况下,CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O 扩散通量与气温呈现强的相关性。但在风速较高时,CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O 通量与气温的相关性降低,风速成为影响气体扩散通量的主导因子。

#### 4.2 pH 值与水气界面 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>O 交换通量的关系

pH 值可通过改变水体中碳酸盐平衡影响水库 CO<sub>2</sub> 的排放。当 pH > 7 时,碳在水体中容易形成重碳酸盐,使水体 CO<sub>2</sub> 处于不饱和状态。Tremblay 等<sup>[22]</sup>通过对水库的观察发现,在水体 pH > 8 时,水库呈二氧化碳的吸收状态。此外,pH 值与水体有机质的分解、微生物的活动和水生生物的代谢等密切相关,是影响 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 产生和排放过程的重要因素之一<sup>[23-24]</sup>。pH 对水-气界面 CO<sub>2</sub> 通量的影响主要表现为调节 3 种不同形态无机碳之间的动态平衡,当 pH 值大于 6.4 时,平衡逐渐向 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

端移动。本研究观测时间段内,pH 值的日变化波动范围为 8.14~8.52,水体呈弱碱性,因此水体中无机碳主要以 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 形式存在,水中游离的 CO<sub>2</sub> 较少。pH 值从凌晨 09:00 开始缓慢升高,至下午 17:00 达最大值 8.52。随着 pH 增高水体中 CO<sub>2</sub> 分压会逐渐减小,会进一步促进大气中 CO<sub>2</sub> 进入水体。相关分析结果显示水-气界面 CO<sub>2</sub> 交换通量与 pH 值相关系数为 -0.775 ( $P < 0.05$ ),表明 CO<sub>2</sub> 交换通量与 pH 值之间存在显著的负相关关系。这一结果与王亮等<sup>[12]</sup>关于夏季香溪河 CO<sub>2</sub> 交换通量的研究结果一致。

pH 值也是影响反硝化速率的重要因子。有研究发现,当 pH 值为 7.0~8.0 时,反硝化作用最佳;pH > 9.5 时,硝化菌受到抑制;pH < 6.0 时,亚硝化菌受到抑制<sup>[25]</sup>。本研究中,水体 pH 值的昼夜波动范围为 8.14~8.52,尽管此 pH 范围不是反硝化作用发生的最佳条件,但通过相关性分析发现,pH 对 N<sub>2</sub>O 交换通量的影响明显,相关系数达到 0.531 ( $P < 0.05$ )。CH<sub>4</sub> 释放通量与 pH 值的相关性相对较弱,相关系数为 0.405 ( $P > 0.05$ )。

#### 4.3 Chl-a 与水气界面 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>O 交换通量的关系

浮游植物在光照条件下可通过光合作用吸收水中 CO<sub>2</sub>。Chl-a 含量是浮游植物数量的重要指标,它直接反映水体的初级生产能力<sup>[26]</sup>。因此水体中 Chl-a 含量是决定水体吸收或排放 CO<sub>2</sub> 量的重要因素之一。此外,有研究证明,藻类的光合作用可以抑制 N<sub>2</sub>O 的产生<sup>[27]</sup>。本研究中,Chl-a 含量昼夜变化范围为 0.72~1.37 μg·L<sup>-1</sup>。通过镜检观察发现,浮游植物主要为小环藻。相关分析表明,Chl-a 含量与 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>O 交换通量的相关系数分别为 0.543 ( $P > 0.05$ )、0.339 ( $P > 0.05$ ) 和 0.131 ( $P > 0.05$ )。王亮等<sup>[12]</sup>研究表明,夏季香溪河水-气界面 CO<sub>2</sub> 通量与 Chl-a 呈正相关关系。理论上分析,日间太阳辐射较强,水体中浮游植物光合作用会增强,利于 CO<sub>2</sub> 进入水体;到了夜间,太阳辐射大大减弱,浮游植物光合作用减弱,呼吸作用相对增强,利于水体中 CO<sub>2</sub> 进入大气。然而由于该季节水体中浮游植物生物量较少,与文献[12]相比,叶绿素含量不及其 1/10,因此浮游植物光合作用对碳通量及 N<sub>2</sub>O 通量的影响较微弱。相关性分析中没有发现显著的相关性。另外,将本文碳通量数据与香溪河夏季碳通量数据进行比较,夏季 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 的全年平均通量分别为 0.336 mg·(m<sup>2</sup>·h)<sup>-1</sup> 和 0.088 mg·(m<sup>2</sup>·h)<sup>-1</sup><sup>[12]</sup>,秋季分别为 42.13 mg·(m<sup>2</sup>·h)<sup>-1</sup> 和

0.14 mg·(m<sup>2</sup>·h)<sup>-1</sup> (本研究数据), 两季节间尤其以 CO<sub>2</sub> 排放通量差距明显. 分析可能原因在于香溪河流域浮游植物于春、夏季大量生长, 其光合作用过程有效地降低了水库水面向大气碳的排放; 而到秋、冬季节时, 反而是这些浮游植物等生物死亡后堆积在库底形成了产生 CO<sub>2</sub> 及 CH<sub>4</sub> 的“源”, 故此时期 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 排放量显著高于夏季.

#### 4.4 溶解氧、气压与水气界面 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>O 交换通量的关系

水体溶解氧含量决定了水体中有机物降解的途径和产物, 并对水体元素循环有重要影响. 对于碳循环而言, 有机物在有氧情况下主要产生 CO<sub>2</sub>, 而在缺氧状态下主要生成 CH<sub>4</sub>. 对于氮循环而言, 在有氧环境中主要发生硝化反应, 厌氧环境中主要为反硝化作用. Tremblay 等<sup>[28]</sup>的研究表明水体含氧量影响水库 CH<sub>4</sub> 的排放. Huttunen 等<sup>[29]</sup>研究表明, 沉积物中 CH<sub>4</sub> 浓度以及 CH<sub>4</sub> 扩散浓度与水体含氧量密切相关. 沉积物中产生的 CH<sub>4</sub> 不全进入到气泡中, 其中一部分通过扩散上升到水面; 上升过程中, 由于水中氧浓度的逐渐上升, 产生的大部分 CH<sub>4</sub> 被生活在有氧-缺氧临界面的甲烷氧化菌消耗掉<sup>[30]</sup>. 本研究中溶解氧最大值出现在下午 13:00, 日间溶解氧浓度比夜间高出约 1 mg·L<sup>-1</sup>. 相关分析结果显示, 溶解氧与 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>O 交换通量的相关系数分别为 0.225 (P > 0.05)、0.332 (P > 0.05) 和 0.239 (P > 0.05), 溶解氧与 3 种气体间没有明显相关性.

气压是影响气体在水体中溶解度的重要参数<sup>[31]</sup>. 相关性分析结果显示, 气压对 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>O 交换通量的影响较明显, 相关系数分别为 0.447 (P > 0.05)、0.531 (P > 0.05) 和 -0.539 (P > 0.05).

#### 4.5 风速与水气界面 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>O 交换通量的关系

水-气界面气体交换通量受水体中与大气中气体的分压差以及气体交换系数的影响, 而气体交换系数又受到风速的影响. 风速是影响水-气界面气体交换通量的重要因素之一<sup>[22]</sup>. 风对水体的扰动作用可促进水库的气体排放, 同时, 扰动作用也会促进气泡的形成, 从而影响气体的排放<sup>[30]</sup>. 风速对水-气界面气体交换的影响表现为风速增加, 高速的风剪切水面波浪产生气泡使气体交换速率增大. 有研究表明, 当风速大于 3 m·s<sup>-1</sup> 时, CO<sub>2</sub> 平均通量会有明显提高<sup>[4]</sup>. 本研究中, 风速变化较大, 在 0.75 ~ 2.95 m·s<sup>-1</sup> 范围内波动, 下午 17:00 风速是所有采样时刻最大, 为 2.95 m·s<sup>-1</sup>, 此时刻与 CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O 出现最大释放通量的时刻一致. 相关分析结果显示, 风速与 CO<sub>2</sub> 的相关系数达到 0.812 (P < 0.05), 表明风速与 CO<sub>2</sub> 通量正相关. 进一步将各环境参数与 CO<sub>2</sub> 交换通量采用逐步回归分析发现, 风速是影响 CO<sub>2</sub> 交换通量的最主要因子 (F = 18.191, P < 0.01). 风速与 N<sub>2</sub>O、CH<sub>4</sub> 通量的相关系数分别为 0.429 (P > 0.05) 和 -0.347 (P > 0.05), 相关性不是十分明显.

表 1 香溪河秋季水-气界面 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>O 交换通量与环境因子的相关关系<sup>1)</sup>

Table 1 Correlation coefficient of influencing factors with the flux of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O across the water-air interface of the Xiangxi River Bay

项目	气温	水温	pH	Chl-a	DO	风速	气压
CH <sub>4</sub>	0.118	0.402	0.405	0.339	0.332	-0.347	0.531
N <sub>2</sub> O	0.221	-0.403	0.531*	0.131	0.239	0.429	-0.539
CO <sub>2</sub>	0.321	0.339	-0.775*	0.543	0.225	0.812*	0.447

1) \* 表示 P < 0.05

## 5 结论

本研究对香溪河库湾秋季水-气界面 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>O 的昼夜连续监测表明, 香溪河水-气界面 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>O 的释放通量具有明显的日变化特征. 上午 09:00 ~ 下午 17:00, 晚上 21:00 ~ 凌晨 01:00, 凌晨 05:00 ~ 上午 09:00 水体向大气释放 CH<sub>4</sub>, 全天均向大气排放 CO<sub>2</sub> 及 N<sub>2</sub>O. 通过相关性分析, CO<sub>2</sub> 交换通量与风速显著正相关, 与 pH 显著负相关, 与 Chl-a 有一定相关性; CH<sub>4</sub> 交换通量与气

压有一定的相关性; N<sub>2</sub>O 交换通量与 pH 值显著正相关, 与气压有一定相关性.

#### 参考文献:

- [1] Victor D G. Strategies for cutting carbon[J]. Nature, 1998, **395** (6705): 837-838.
- [2] Kelly C A, Rudd J W M, Louis V L S, et al. Turning attention to reservoir surfaces, a neglected area in greenhouse studies[J]. EOS, Transactions American Geophysical Union, 1994, **75** (29): 332-332.
- [3] MacIntyre S, Wanninkhof R, Chanton J. Trace gas exchange across the air-water interface in freshwater and coastal marine

- environments [A]. In: Matson P A, Harriss P C, (Eds). Biogenic trace gases: Measuring emissions from soil and water [M]. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1995. 52-97.
- [4] Duchemin E, Lucotte M, Canuel R, *et al.* Production of the greenhouse gases CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> by hydroelectric reservoirs of the boreal region [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1995, **9**(4): 529-540.
- [5] Rudd J W M, Harris R, Kelly C A, *et al.* Are hydroelectric reservoirs significant sources of greenhouse gases? [J]. *Ambiology*, 1993, **22**(4): 246-248.
- [6] Makine K, Khan S. Policy considerations for greenhouse gas emissions from freshwater reservoirs [J]. *Water Alternatives*, 2010, **3**(2): 91-105.
- [7] Louis V L S T, Kwily C A, Duchemin É, *et al.* Reservoir surfaces as sources of greenhouse gases to the atmosphere: A global estimate [J]. *Bioscience*, 2000, **50**(9): 766-775.
- [8] 刘丛强, 汪福顺, 王雨春, 等. 河流筑坝拦截的水环境响应——来自地球化学的视角 [J]. *长江流域资源与环境*, 2009, **18**(4): 384-396.
- [9] 喻元秀, 刘丛强, 汪福顺, 等. 洪家渡水库溶解二氧化碳分压的时空分布特征及其扩散通量 [J]. *生态学杂志*, 2008, **27**(7): 1193-1199.
- [10] Chen H, Wu Y Y, Yuan X Z, *et al.* Methane emissions from newly created marshes in the drawdown area of the Three Gorges Reservoir [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2009, **114**: D18301.
- [11] 蒋涛, 郭劲松, 李哲, 等. 三峡水库不同运行状态下支流澎溪河水-气界面温室气体通量特征初探 [J]. *环境科学*, 2012, **33**(5): 1463-1470.
- [12] 王亮, 肖尚斌, 刘德富, 等. 香溪河库湾夏季温室气体通量及影响因素分析 [J]. *环境科学*, 2012, **33**(5): 1471-1475.
- [13] Wang W C, Yung Y L, Lacis A A, *et al.* Greenhouse effects due to man-made perturbations of trace gases [J]. *Science*, 2000, **194**(4266): 685-690.
- [14] Jain A K, Briegleb B P, Minschwaner K, *et al.* Radiative forcings and global warming potentials of 39 greenhouse gases [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2000, **105**(D16): 20773-20790.
- [15] 唐涛, 黎道丰, 潘文斌, 等. 香溪河河流连续统特征研究 [J]. *应用生态学报*, 2004, **15**(1): 141-144.
- [16] Lambert M, Fréchette J L. Analytical techniques for measuring fluxes of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> from hydroelectric reservoirs and natural water bodies [A]. In: Therrien A J (Ed.). GHG emissions from boreal reservoirs and natural aquatic ecosystems, in greenhouse gas emissions-fluxes and processes [C]. Germany: Springer Berlin Heidelberg, 2005: 37-60.
- [17] 陈永根, 李香华, 胡志新, 等. 中国八大湖泊冬季水-气界面 CO<sub>2</sub> 通量 [J]. *生态环境*, 2006, **15**(4): 665-669.
- [18] 丁建平, 程静, 杨建明. 溶解性气体对开式循环凝汽器运行特性的影响 [J]. *热力透平*, 2004, **33**(1): 41-45.
- [19] Singh S N, Kulshreshtha K, Agnihotri S. Seasonal dynamics of methane emission from wetlands [J]. *Chemosphere-Global Change Science*, 2000, **2**(1): 39-46.
- [20] Patra P K, Lal S, Venkataramani S, *et al.* Seasonal and spatial variability in N<sub>2</sub>O distribution in the Arabian Sea [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 1999, **46**(3): 529-543.
- [21] Friedl G, Wüest A. Disrupting biogeochemical cycles—consequences of damming [J]. *Aquatic Sciences*, 2002, **64**(1): 55-65.
- [22] Tremblay A, Varfalvy L, Roehm C, *et al.* Greenhouse gas emissions-fluxes and processes. *Hydroelectric Reservoirs and Natural Environments* [M]. New York: Springer, 2005.
- [23] 赵小杰, 赵同谦, 郑华, 等. 水库温室气体排放及其影响因素 [J]. *环境科学*, 2008, **29**(8): 2377-2384.
- [24] Krumbein W E. Photolithotropic and chemoorganotrophic activity of bacteria and algae as related to beachrock formation and degradation (Gulf of Aqaba, Sinai) [J]. *Geomicrobiology Journal*, 1979, **1**(2): 139-203.
- [25] 陈素玲. 河口沉积物-水界面氧化亚氮通量的研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2006.
- [26] Paasche E. On the relationship between primary production and standing stock of phytoplankton [J]. *ICES Journal of Marine Science*, 1960, **26**(1): 33-48.
- [27] 王东启, 陈振楼, 王军, 等. 夏季长江河口潮间带反硝化作用和 N<sub>2</sub>O 的排放与吸收 [J]. *地球化学*, 2006, **35**(3): 271-279.
- [28] Tremblay A, Schetagne R. The relationship between water quality and Greenhouse Gas emissions in reservoirs [J]. *International Journal on Hydropower & Dams*, 2006, **13**(1): 103-107.
- [29] Huttunen J T, Väisänen T S, Hellsten S K, *et al.* Methane fluxes at the sediment-water interface in some boreal lakes and reservoirs [J]. *Boreal Environment Research*, 2006, **11**(20): 27-34.
- [30] Luiz P R, Marco A D S, Bohdan M, *et al.* Biogenic gas production from major Amazon reservoirs, Brazil [J]. *Hydrological Processes*, 2003, **17**(7): 1443-1450.
- [31] Dunnivant F M, Elzerman A W. Aqueous solubility and Henry's law constant data for PCB congeners for evaluation of quantitative structure-property relationships (QSPRs) [J]. *Chemosphere*, 1988, **17**(3): 525-541.