

# 极低风速条件下水-气界面甲烷气体传输速率分析

张成<sup>1,3</sup>, 吕新彪<sup>1</sup>, 龙丽<sup>2</sup>, 张军伟<sup>2</sup>, 穆晓辉<sup>2</sup>, 李迎晨<sup>2</sup>, 王圣瑞<sup>4</sup>, 张文丽<sup>5</sup>, 肖尚斌<sup>2</sup>

(1. 中国地质大学(武汉)资源学院, 武汉 430074; 2. 三峡大学水利与环境学院, 宜昌 443002; 3. 三峡大学电气与新能源学院, 宜昌 443002; 4. 中国环境科学研究院, 北京 100012; 5. 三峡大学生物与制药学院, 宜昌 443002)

**摘要:** 薄边界层理论被广为用来计算水-气界面气体通量, 而气体传输速率( $k_{600}$ )则是其中的关键性环境因子。为了研究极低风速下小型浅水湿地水-气界面甲烷气体传输速率, 以宜昌饮用水水库梅子垭水库和周邻 5 个富营养化池塘为研究对象, 采用静态通量箱进行了为期一年的水-气界面甲烷气体通量观测, 同步监测了水环境因子和气象因子。野外监测时的风速( $U_{10}$ )范围为  $0 \sim 0.75 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , 平均值约为  $0.19 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ; 水温( $T_w$ )变化范围为  $6.3 \sim 30.9^\circ\text{C}$ , 平均值约为  $19.3^\circ\text{C}$ 。结果表明, 梅子垭水库和周边 5 个池塘水-气界面甲烷气体传输速率较小, 在  $0.20 \sim 1.99 \text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$  之间变化, 平均值约为  $0.50 \text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$ 。本研究利用表层水温和风速指标两个参数的双二次项模型和二次项加幂函数模型, 回归得到了气体传输速率的数学公式, 回归结果与原始数据和  $k_{600}$  进行深度平均(bin-averaged)后的数据均存在极显著性关系。

**关键词:** 气体传输速率; 甲烷; 风速; 表层水温; 水-气界面

中图分类号: X144 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)11-4162-06 DOI: 10.13227/j.hj.kx.201603102

## Gas Transfer Velocity of $\text{CH}_4$ at Extremely Low Wind Speeds

ZHANG Cheng<sup>1,3</sup>, LÜ Xin-biao<sup>1</sup>, LONG Li<sup>2</sup>, ZHANG Jun-wei<sup>2</sup>, MU Xiao-hui<sup>2</sup>, LI Ying-chen<sup>2</sup>, WANG Sheng-rui<sup>4</sup>, ZHANG Wen-li<sup>5</sup>, XIAO Shang-bin<sup>2</sup>

(1. College of Earth Resource, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 2. College of Hydraulic & Environmental Engineering, China Three Gorges University, Yichang 443002, China; 3. College of Electrical Engineering & New Energy, China Three Gorges University, Yichang 443002, China; 4. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 5. College of Biotechnology & Pharmaceutical Engineering, China Three Gorges University, Yichang 443002, China)

**Abstract:** Thin boundary theory equation (TBL) is widely used to determine gas fluxes across water-air interfaces, and the gas transfer velocity ( $k_{600}$ ) is the key environmental factor in the equation. A monthly field campaign was carried out during one year to measure  $\text{CH}_4$  flux and to probe its exchange rate across the air-water interface in a drinking reservoir and 5 adjacent ponds. The ranges of wind speed and surface water temperature were  $0 \sim 0.75 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  and  $6.3 \sim 30.9^\circ\text{C}$  respectively, and their average values were  $0.19 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  and  $19.3^\circ\text{C}$  respectively. The gas transfer velocity of  $\text{CH}_4$  varied from  $0.20$  to  $1.99 \text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$  with an average of  $0.50 \text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$ . Correlation functions between the gas transfer velocity and the wind speed at 10 m height ( $U_{10}$ ) and surface water temperature ( $T_w$ ) were given here to quantify  $k_{600}$ . There were significant correlations between the fitted values and actual values both for original and bin-averaged data.

**Key words:** gas transfer velocity; methane; wind speed; surface water temperature; the water-air interface

淡水生态系统释放大量的  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$ , 是重要的碳源<sup>[1~3]</sup>。近年来, 湖泊和水库等的温室气体释放问题受到了普遍关注<sup>[4~7]</sup>。然而, 极少有研究关注面积小、水深浅且自然地理特征差异显著的池塘(相当大部分处于富营养化状态)<sup>[8~12]</sup>。小型湖泊和池塘通常因有机碳富集而表现为高强度的  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  释放<sup>[13,14]</sup>, 它们的数量/面积和在全球碳循环中的作用或地位被严重低估<sup>[3,15,16]</sup>。因此, 通过不同气候条件下对大量浅水池塘的碳通量观测, 对于阐明上述问题十分必要。

当前对小水域水-气界面扩散通量的监测, 通常采用间接的薄边界层公式<sup>[17,18]</sup> (thin boundary layer equation, TBLE) 和直接的静态通量箱技术<sup>[19,20]</sup>

(static floating chambers, SFC) 两种方法。两种方法各有优缺点, 静态通量箱技术使用方便、成本较低, 且是直接的通量观测, 因而其适用于过程研究, 特别是可揭示小尺度范围内气体通量的空间差异性<sup>[21,22]</sup>; 但是若观测点较多, 该方法存在耗时久的问题。TBLE 方法野外省时且操作简单, 但是该方法通常低估水-气界面的释放通量<sup>[23]</sup>。但 TBLE 方法计算水-气界面气体通量所得结果的不确定性主要

收稿日期: 2016-03-14; 修订日期: 2016-06-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(41273110); 湖北省自然科学基金项目(2014CFB672); 湖北省教育厅科研计划项目(Q20151209); 湖北省自然科学基金指导性计划项目(2015CFC834)

作者简介: 张成(1974~), 男, 博士研究生, 讲师, 主要研究方向为环境科学, E-mail: zhangch116@163.com

来自于气体交换传输速率  $k$ <sup>[24]</sup>.

通常认为  $k$  主要受水-气界面靠水一侧的扰动混合状况和强度所控制<sup>[25]</sup>; 风是湖泊、水库和海洋环境中的主导因子<sup>[26-27]</sup>. 但是水生态系统间存在巨大的差异性, 如风在海洋和小型湖泊中的作用不可能完全一样, 因而用单一的风速模型来预测所有水生系统的  $k$  值可能并不合适<sup>[28]</sup>. 特别是对于那些在全球各地普遍存在的、风不同程度地被遮蔽的小型水环境, 这种情况尤为突出<sup>[15, 19-29]</sup>. 虽然已有研究者涉及低风速气象条件下的气体传输速率<sup>[30-31]</sup>, 但是对于极低风速或基本无风气象条件下的研究, 尚未见有报道. 本研究通过对处于亚热带地区宜昌郊区一个饮用水水库和 5 个池塘近一年的气体通量及环境因子观测, 通过揭示极低风速 (小于  $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) 或基本无风条件下小型浅水湿地气体传输速率的年内变异特征及其环境影响因子, 并尝试给出定量的拟合公式, 以期为类似条件下水-气界面气

体通量研究提供参考.

1 材料与方法

1.1 研究区域

湖北省宜昌市为亚热带季风性湿润气候, 四季分明, 水热同季, 寒旱同季. 宜昌年平均降雨量为  $1\,100 \sim 1\,300 \text{ mm}$ , 年平均日照时数为  $1\,538 \sim 1\,883 \text{ h}$ , 年平均气温为  $16.9^\circ\text{C}$ . 梅子垭水库 ( $30^\circ 44'59''\text{N}$ ,  $111^\circ 20'49''\text{E}$ ) 及其周围的 5 个池塘位于宜昌市西陵区, 海拔  $70 \sim 200 \text{ m}$ <sup>[32]</sup>. 水体总氮、硝态氮、铵态氮、总磷以及正磷酸盐的浓度变化范围分别为  $1.16 \sim 18.79$ 、 $0.20 \sim 2.64$ 、 $0.17 \sim 9.94$ 、 $0.02 \sim 3.49$ 、 $0.01 \sim 2.36 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . 研究对象所处的研究区地貌为典型的低山丘陵, 属于鄂西山地向江汉平原的过渡地带. 研究对象周围是居民区, 以果园种植为主, 几乎没有农田, 它们的自然地理特征见表 1.

表 1 梅子垭水库及所观测池塘的基本自然地理属性

Table 1 Features of physical geography of Meiziya reservoir and five ponds

池塘编号	平均水深/m	面积/ $\text{m}^2$	地理坐标	表现特征
1 号	0.6	450	$30^\circ 45' 43''\text{N}$ , $111^\circ 20' 06''\text{E}$	家用鱼塘, 水面有生活垃圾, 一年换一次水
2 号	1.0	200	$30^\circ 45' 25''\text{N}$ , $111^\circ 20' 56''\text{E}$	家用鱼塘, 水体呈绿色, 长年不换水
3 号	1.1	800	$30^\circ 45' 23''\text{N}$ , $111^\circ 20' 57''\text{E}$	家用鱼塘, 一年换一次水
4 号	1.6	300	$30^\circ 45' 06''\text{N}$ , $111^\circ 21' 01''\text{E}$	商业性鱼塘, 不换水, 偶尔进水确保水量
5 号	1.2	375	$30^\circ 44' 54''\text{N}$ , $111^\circ 20' 49''\text{E}$	家用鱼塘, 长年不换水, 水面有生活垃圾
梅子垭水库	2.5	300 000	$30^\circ 44' 59''\text{N}$ , $111^\circ 20' 49''\text{E}$	水面有生活垃圾

1.2 现场监测

分别于 2014 年 11 月至 2015 年 10 月对梅子垭水库及周边 5 个池塘进行了  $\text{CH}_4$  通量原位观测, 每月一次, 每月中下旬进行实验采样, 每次采样上午 09:00 左右开始, 按照 1 号池塘、2 号池塘、3 号池塘、4 号池塘、梅子垭水库、5 号池塘依次进行. 监测了相应的气象因子和水环境因子, 其中采用哈希多参数水质检测仪 (DataSonde5, 美国) 现场测定水温、溶解氧等水质指标, 用便携式气象站 (YGY-QXY, 中国) 现场测定风速、气温和气压. 风速每  $2 \text{ s}$  测量一次, 计算时取观测时段的平均值. 每个观测点采取表层水样  $100 \text{ mL}$  注入预先清洗干净并抽真空的集气袋 (中国上海钰彦商贸有限公司生产) 内, 立即加入约  $4 \text{ mL}$  饱和  $\text{HgCl}_2$  溶液以杀死微生物. 样品用于水体溶解气体浓度分析. 用于分析水体溶解气体浓度的水样均取两份, 室内分析后取平均值. 另外采取两瓶水样, 用做叶绿素  $a$  和营养盐测定. 所有待测水样均尽快带回实验室进行测定.

采用密闭式静态通量箱-温室气体分析仪 (DLT-

100, 美国) 系统测量水-气界面  $\text{CH}_4$  通量. 该通量箱底部中通、不透明, 表层为隔热材料, 来减少光线和热量对  $\text{CH}_4$  的影响, 体积  $43.30 \text{ L}$ , 底面积  $0.096 \text{ m}^2$  (直径为  $0.35 \text{ m}$ , 高度为  $0.45 \text{ m}$ ). 通量箱内顶部装有 2 个小风扇, 以使箱体内部的气体混合均匀. DLT-100 具有高分辨率、高精度的特点, 能以  $1 \text{ Hz}$  的频率连续、实时地监测待测气体中  $\text{CH}_4$  浓度<sup>[33-35]</sup>. 本研究每个观测点的通量观测持续  $15 \text{ min}$  左右, 每个池塘有两个观测点.

1.3 实验室分析

水质指标分析参考文献 [36], 采用纳氏试剂光度法测量氨氮, 紫外分光光度法测硝酸盐氮, 过硫酸钾氧化-紫外分光光度法测总氮, 钼锑抗分光光度法测正磷酸盐, 过硫酸钾法测总磷, 丙酮提取法测叶绿素  $a$ <sup>[36]</sup>.

采用顶空平衡技术分析水体溶解气体浓度. 实验室内将  $200 \text{ mL}$  高纯氮 ( $99.99\%$ ) 注入用以分析水体溶解气体浓度的气袋, 然后放置超声波清洗仪中超声  $10 \text{ min}$  左右, 静置  $24 \text{ h}$  使得待测气体两相平

衡<sup>[37]</sup> 随后抽取气袋内的气体,用装配离子化火焰检测器(FID)的 FL GC9790II型气相色谱仪(福立,中国)测定  $\text{CH}_4$  的浓度  $c_{\text{gas}}$ ,  $\text{N}_2$  做载气,流速  $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , TDX- $\text{O}_2$  柱分离,柱温  $90^\circ\text{C}$ ,检测器温度  $250^\circ\text{C}$ . 表层水体溶解气体浓度  $c_w$  采用下式计算<sup>[38]</sup>:

$$c_w = c_{\text{gas}}(\beta \times RT/22.356 + V_{\text{gas}}/V_{\text{liq}}) \quad (1)$$

式中  $c_{\text{gas}}$  ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 为气相色谱仪监测得到的结果,即平衡后气袋内气相部分中的气体浓度,  $\beta$  为 Bunsen 系数 ( $\text{L} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ ),  $R$  为普适气体常数 [ $8.31 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ ],  $T$  为室温 (K), 22.356 为气体的摩尔体积 ( $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $V_{\text{gas}}$  和  $V_{\text{liq}}$  分别为气袋内水样体积和注入氮气的体积 (L).

#### 1.4 水-气界面通量与气体传运输速率计算

由于所观测的池塘水深很浅,冒泡释放十分普遍并存在季节差异性.当通量箱内没有气泡或者只有很少的气泡时,箱体里  $\text{CH}_4$  的浓度就会随着时间的变化逐渐上升或者下降,使时间-气体浓度曲线呈现直线趋势.在这种情况下,本研究直接用 Lambert 等<sup>[39]</sup> 给出的简单线型回归方法计算  $\text{CH}_4$  释放量,即公式(2)计算:

$$F = k \cdot F_1 \cdot F_2 \cdot V \cdot A^{-1} \cdot F_3^{-1} \quad (2)$$

式中  $F$  为水-气界面  $\text{CH}_4$  通量 [ $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ ],  $k$  为在观测时间内通量箱内  $\text{CH}_4$  浓度随时间的变化率 ( $10^{-6} \cdot \text{min}^{-1}$ ),  $F_1$  为 ppm 到  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  的转换系数 ( $\text{CH}_4$  为 655.47),  $F_2$  为 min 与 h 的转换系数 (60),  $V$  为通量箱在水面时箱体中的气体体积 ( $\text{m}^3$ ),  $A$  为水上部分通量箱的面积 ( $\text{m}^2$ ),  $F_3$  为  $\mu\text{g}$  到  $\text{mg}$  的转化系数 (1000).

当有较多气泡进入箱体时,箱体内气体(主要是  $\text{CH}_4$ ) 浓度就会急剧上升,利用 DLT-100 高频采样的优势,可以通过差值法计算出冒泡浓度<sup>[35]</sup>.

TBLE 方法计算某气体水-气界面通量( $F$ ) 的公式为:

$$F = k \times (c_w - c_{\text{sat}}) \quad (3)$$

式中  $k$  为气体交换输运速率 (gas transfer velocity) ( $\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$ ),  $c_w$  为该气体在表层水体中的浓度 ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $c_{\text{sat}}$  为该气体相对于上方空气而言平衡时表层水体中的浓度 ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).  $c_w$  和  $c_{\text{sat}}$  均可直接或间接测定.

水面 10 m 高处的风速由下式计算 ( $U_{10}$ )<sup>[40]</sup>:

$$U_z = U_{10} [1 - C_{10}^{1/2} \times k_c^{-1} \times \ln(10/z)] \quad (4)$$

式中  $U_z$  是水面  $z$  (m) 处的风速,即实测风速,  $C_{10}$  为风在 10 m 高处的表面拖曳系数 ( $1.3 \times 10^{-3}$ ),  $k_c$  为

von Karman 常数 (0.41),  $z$  为便携式气象站距离水面的高度 (m).

公式(3)中的  $c_{\text{sat}}$  根据亨利定律<sup>[41]</sup> 计算:

$$c_{\text{sat}}/c_g = k_H \times RT = k_H^0 \times$$

$$\exp[-\Delta_{\text{soln}}H/R(1/T - 1/T^0)] \times RT \quad (5)$$

式中  $c_g$  为上覆大气中的气体浓度 ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $R$  为普适气体常数 [ $8.31 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ ],  $T$  为温度 (K),  $k_H$  为亨利常数,  $k_H^0$  为 298.15 K 时的亨利常数,  $\Delta_{\text{soln}}H/R = -d(\ln k_H)/d(1/T)$  和  $T^0 = 298.15 \text{ K}$ .

在利用公式(3)计算  $k$  值时,仅考虑扩散通量(冒泡通量不计入).为了便于不同气体间和不同水温条件下的对比,采用下式按 Schmidt 数为 600 对气体传运输速率进行标准化 ( $Sc = 600$ , 温度为  $20^\circ\text{C}$  是对  $\text{CO}_2$  而言)<sup>[42]</sup>:

$$k_{600} = k_{g,T} (600/Sc_{g,T})^{-n} \quad (6)$$

式中  $k_{g,T}$  和  $Sc_{g,T}$  分别为给定气体在相应温度下的气体输运速率和 Schmidt 数,本研究利用 Wanninkhof<sup>[43]</sup> 提出的方法计算  $Sc$ , 由于所有的风速均小于  $3.7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , 本文中  $n = 2/3$ <sup>[44]</sup>.

## 2 结果与讨论

某些观测点在观测时段内频繁冒泡使得甲烷扩散难以识别和计算,本文剔除了此部分数据及其他实验误差等引起的明显不符合实际的数据,下文的分析中共使用数据 58 组(1 号池塘 10 组, 2 号池塘 12 组, 3 号池塘 8 组, 4 号池塘 9 组, 5 号池塘 10 组, 梅子垭水库 9 组).

### 2.1 气象因子

表 2 列出了观测期间的主要气象因子.从中可以看出,风速总体很小(实际上大多数时候风速低于笔者所用仪器的检测限或基本无风),平均风速约为  $0.19 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,最大风速仅  $0.75 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ .相对气温和风速而言,变异系数(CV)指示出年内气压变化较小,最小为 986.4 hPa,最大为 1024.2 hPa,且呈现为明显的季节性变化特征.

### 2.2 水环境因子

一年的观测期内水温和溶解氧的情况见表 3.变异系数值表明,年内各观测点间的溶解氧差异不大,而水温的差异则相对较大.梅子垭水库的溶解氧高于 1 号池塘和 2 号池塘,低于 3 号池塘、4 号池塘和 5 号池塘,但其标准差和变异系数均小于这 5 个池塘,说明梅子垭水库的溶解氧相对于这 5 个池塘而言比较稳定.

表 2 观测期间主要气象因子<sup>1)</sup>

池塘编号	风速 $U_{10}/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$					气压/hPa					气温/ $^{\circ}\text{C}$				
	min	max	ave	std	CV	min	max	ave	std	CV	min	max	ave	std	CV
1 号	0.00	0.62	0.09	0.19	2.18	988.0	1 023.7	1 005.7	12.9	0.01	6.0	30.1	17.5	10.0	0.57
2 号	0.00	0.22	0.02	0.06	3.46	988.1	1 024.2	1 005.4	11.8	0.01	6.3	29.2	19.9	8.7	0.44
3 号	0.00	0.30	0.09	0.13	1.43	987.8	1 023.3	1 005.3	12.4	0.01	7.6	30.8	23.3	8.0	0.34
4 号	0.00	0.75	0.26	0.32	1.27	987.2	1 020.0	1 005.2	12.0	0.01	9.0	33.2	23.9	8.3	0.35
5 号	0.00	0.61	0.14	0.24	1.74	986.9	1 019.1	1 002.2	11.5	0.01	12.5	41.7	27.1	10.0	0.37
梅子垭水库	0.00	0.70	0.19	0.24	1.29	986.4	1 022.0	1 002.4	13.2	0.01	11.6	36.6	26.1	8.5	0.32

1) min 为最小值 ,max 为最大值 ,ave 为平均值 ,std 为标准偏差 ,CV 为变异系数 ,下同

表 3 观测期间水温和溶解氧情况

池塘编号	水温/ $^{\circ}\text{C}$					溶解氧/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$				
	min	max	ave	std	CV	min	max	ave	std	CV
1 号	6.3	30.6	18.1	9.7	0.54	1.7	12.3	6.0	2.8	0.47
2 号	6.5	30.3	19.0	8.8	0.46	1.8	11.6	7.1	3.5	0.49
3 号	8.6	30.7	19.4	8.7	0.45	7.1	21.6	13.0	4.5	0.35
4 号	7.9	30.9	18.3	9.2	0.50	8.7	18.4	12.9	3.3	0.26
5 号	8.3	30.0	21.1	8.7	0.41	7.5	16.4	11.0	2.6	0.23
梅子垭水库	8.2	28.3	19.7	7.9	0.40	9.1	13.7	10.4	1.3	0.13

2.3 水-气界面通量

图 1 是一年中水-气界面  $\text{CH}_4$  的平均通量. 从中可知 5 个池塘水-气界面  $\text{CH}_4$  通量均大于梅子垭水库水-气界面  $\text{CH}_4$  通量. 其中 5 号池塘最大,为  $0.007\text{ mmol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ , 大约是梅子垭水库的 2.3 倍. 所有观测点的水-气界面扩散通量值均不高,其原因在于绝大部分  $\text{CH}_4$  是以冒泡方式释放的. 野外观测过程中,肉眼的观察和 DLT-100 温室气体分析仪实时监测的通量箱内气体浓度变化均发现频繁的冒泡发生. 同一气候条件下的野猪林池塘,在夏季超过 90% 的  $\text{CH}_4$  是以冒泡方式释放<sup>[35]</sup>.

2.4 气体传输速率  $k_{600}$

表 4 为一年观测期内气体传输速率  $k_{600}$  的统计. 可知,观测年内气体传输速率在  $0.20\sim1.99\text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$ , 平均值约为  $0.50\text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$ , 这与笔者先前在同一气候带观测的结果类似<sup>[35]</sup>,但是低于 Crusius 等<sup>[30]</sup>对于低风速条件下的湖泊观测结果. 需要指出的是, Crusius 等<sup>[30]</sup>报道的观测时间段内,风速仍

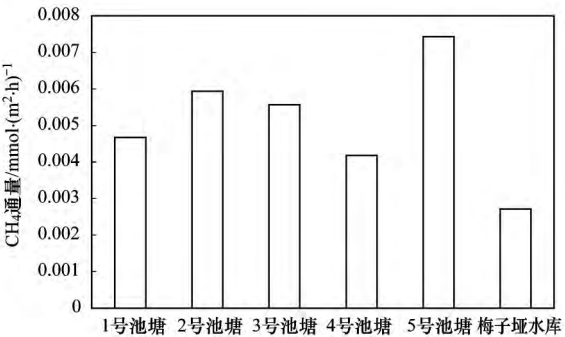


图 1 水-气界面  $\text{CH}_4$  平均通量

Fig. 1 Mean  $\text{CH}_4$  flux across the water-air interface

然远大于本研究观测时的情形. 迄今为止,尚未有与本文报道的气象条件类似、极低风速下气体传输速率的研究报道.

众所周知,通常表层水温与气温间存在显著的相关性,而气温高低同样影响气压条件,因此本文仅用表层水体温度和风速  $U_{10}$  来建立  $k_{600}$  的回归方程(表 5). 本研究的监测数据覆盖一年,

表 4 气体传输速率  $k_{600}$

池塘编号	$k_{600}/\text{cm}\cdot\text{h}^{-1}$				
	min	max	ave	std	CV
1 号	0.21	1.16	0.46	0.30	0.67
2 号	0.24	1.99	0.67	0.55	0.81
3 号	0.21	1.17	0.47	0.33	0.69
4 号	0.20	1.66	0.49	0.47	0.94
5 号	0.26	1.07	0.51	0.32	0.62
梅子垭水库	0.26	0.59	0.37	0.10	0.27

即经历了 12 个月不同季节的变化; 每次野外采样从早到晚, 即各点的采样时间也不固定. 为了降低不确定性, 本研究采用 Guérin 等<sup>[26]</sup>的方法, 按照数值间距为 0.1 将  $k_{600}$  进行深度平均( bin-averaged), 对深度平均后  $k_{600}$  的回归精度明显提高( 表 5).

表 5  $k_{600}$  与风速( $U_{10}$ ) 和水温( $T_w$ ) 间的关系函数<sup>1)</sup>

Table 5 Relationship between $k_{600}$ and weed speed ( $U_{10}$ ), water temperature						
项目	函数类型	公式	$r^2$	$P$	$n$	
原始数据	二次项	$k_{600} = -0.003 T_w^2 - 0.108 T_w + 0.223 U_{10}^2 - 0.362 U_{10} - 0.284$	0.121	0.007	58	
	二次项 + 幂函数	$k_{600} = -0.003 T_w^2 + 0.110 T_w - 0.149 U_{10}^{0.281} - 0.294$	0.123	0.007	58	
深度平均后	二次项	$k_{600} = -0.024 T_w^2 + 0.998 T_w + 80.371 U_{10}^2 - 24.908 U_{10} - 8.033$	0.936	<0.000 1	11	
	二次项 + 幂函数	$k_{600} = 0.009 T_w^2 - 0.315 T_w - 1.860 U_{10}^{0.299} + 4.244$	0.854	<0.000 1	11	

1) 关系函数基于全部采样点的全部数据( 异常数据除外) 模拟得到

表 5 的结果表明, 在极低风速或基本无风的条件下, 用表层水体温度和风速可以很好地表达甲烷气体在水-气界面的传输速率. 低风速条件的对流冷却对于湖面的气体交换有极大的贡献<sup>[30, 45]</sup>; 笔者先前基于池塘水-气界面通量昼夜性变化的观察也表明, 夜

晚降温导致水体垂向上湍流混合增大了气体的传输速率<sup>[35]</sup>. 此外, 由于一年监测期间水温和气温变幅分别达 24.6℃和 35.7℃, 大的温度差异同时导致气体在水体中溶解度的显著变化, 而气温及与其密切相关的气压( 表 6) 则影响气体分子的扩散速率.

表 6 深度平均后的  $k_{600}$  及各个环境因子间的相关系数<sup>1)</sup>

Table 6 Correlation coefficients among bin-averaged $k_{600}$ and main environmental factors						
	$k_{600}$	叶绿素	水温	气温	气压	$U_{10}$
$k_{600}$	1	0.383	0.355	0.439	-0.142	-0.486
叶绿素		1	0.385	0.422	-0.287	-0.481
水温			1	0.977 **	-0.907 **	-0.194
气温				1	-0.820 **	-0.323
气压					1	-0.159
$U_{10}$						1

1) \*\* 表示在 0.01 水平( 双侧) 上显著相关;  $n = 11$

3 结论

气体传输速率是利用薄边界层理论计算水-气界面气体通量的关键环境因子. 本文以宜昌饮用水水库梅子垭水库和周邻 5 个富营养化池塘为对象的研究表明, 通常受屏蔽的小型水体, 或基本无风或风速极低条件下的水体, 气体传输速率可由表层水温和风速来表达. 利用表层水温和风速指标两个参数的双二次项模型和二次项加幂函数模型, 回归结果与原始数据和  $k_{600}$  进行深度平均( bin-averaged) 后的数据均存在极显著性关系.

参考文献:

[1] Battin T J, Luyssaert S, Kaplan L A, et al. The boundless carbon cycle[J]. Nature Geoscience, 2009, 2(9): 598-600.

[2] Barros N, Cole J J, Tranvik L J, et al. Carbon emission from hydroelectric reservoirs linked to reservoir age and latitude[J]. Nature Geoscience, 2011, 4(9): 593-596.

[3] Bastviken D, Cole J J, Pace M L, et al. Fates of methane from different lake habitats: Connecting whole-lake budgets and CH<sub>4</sub> emissions[J]. Journal of Geophysical Research, 2008, 113 (G2): G02024.

[4] Yang L, Lu F, Wang X K, et al. Spatial and seasonal variability of diffusive methane emissions from the Three Gorges Reservoir

[J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 2013, 118(2): 471-481.

[5] 侯翠翠, 张芳, 李英臣, 等. 卫河新乡市区段春季溶解 CH<sub>4</sub> 与 N<sub>2</sub>O 浓度特征[J]. 环境科学, 2016, 37(5): 1891-1899.

[6] Xiao S B, Wang Y C, Liu D F, et al. Diel and seasonal variation of methane and carbon dioxide fluxes at Site Guojiaba, the Three Gorges Reservoir[J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, 25(10): 2065-2071.

[7] Xiao S B, Liu D F, Wang Y C, et al. Temporal variation of methane flux from Xiangxi Bay of the Three Gorges Reservoir[J]. Scientific Reports, 2013, 3: 2500.

[8] Jacinthe P A, Filippelli G M, Tedesco L P, et al. Carbon storage and greenhouse gases emission from a fluvial reservoir in an agricultural landscape[J]. CATENA, 2012, 94: 53-63.

[9] Whitfield C J, Aherne J, Baulch H M. Controls on greenhouse gas concentrations in polymictic headwater lakes in Ireland[J]. Science of the Total Environment, 2011, 410-411: 217-225.

[10] Grossart H P, Frindte K, Dziallas C, et al. Microbial methane production in oxygenated water column of an oligotrophic lake[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2011, 108(49): 19657-19661.

[11] Zhao Y, Wu B F, Zeng Y. Spatial and temporal patterns of greenhouse gas emissions from Three Gorges Reservoir of China[J]. Biogeosciences, 2013, 10(2): 1219-1230.

[12] Wang F S, Wang B L, Liu C Q, et al. Carbon dioxide emission from surface water in cascade reservoirs-river system on the

- Maotiao River, southwest of China [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(23): 3827–3834.
- [13] Repo M E, Huttunen J T, Naumov A V, *et al.* Release of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> from small wetland lakes in western Siberia [J]. *Tellus B*, 2007, **59**(5): 788–796.
- [14] Riera J L, Schindler J E, Kratz T K. Seasonal dynamics of carbon dioxide and methane in two clear-water lakes and two bog lakes in northern Wisconsin, U. S. A. [J]. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 1999, **56**(2): 265–274.
- [15] Downing J A, Prairie Y T, Cole J J, *et al.* The global abundance and size distribution of lakes, ponds, and impoundments [J]. *Limnology and Oceanography*, 2006, **51**(5): 2388–2397.
- [16] Kortelainen P, Rantakari M, Huttunen J T, *et al.* Sediment respiration and lake trophic state are important predictors of large CO<sub>2</sub> evasion from small boreal lakes [J]. *Global Change Biology*, 2006, **12**(8): 1554–1567.
- [17] Liss P S, Slater P G. Flux of gases across the air-sea interface [J]. *Nature*, 1974, **247**(5438): 181–184.
- [18] 姚晓, 李哲, 郭劲松, 等. 水-气界面 CO<sub>2</sub> 通量监测的静态箱法与薄边界层模型估算法比较 [J]. *湖泊科学*, 2015, **27**(2): 289–296.
- [19] Cole J J, Bade D L, Bastviken D, *et al.* Multiple approaches to estimating air-water gas exchange in small lakes [J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2010, **8**(6): 285–293.
- [20] Frankignoulle M. Field measurements of air-sea CO<sub>2</sub> exchange [J]. *Limnology and Oceanography*, 1988, **33**(3): 313–322.
- [21] Denmead O T. Approaches to measuring fluxes of methane and nitrous oxide between landscapes and the atmosphere [J]. *Plant and Soil*, 2008, **309**(1–2): 5–24.
- [22] Hendriks D M D, van Huissteden J, Dolman A J. Multi-technique assessment of spatial and temporal variability of methane fluxes in a peat meadow [J]. *Agricultural and Forest Meteorology*, 2010, **150**(6): 757–774.
- [23] 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 [J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, **33**(2): 350–357.
- [24] Raymond P A, Cole J J. Gas exchange in rivers and estuaries: choosing a gas transfer velocity [J]. *Estuaries*, 2001, **24**(2): 312–317.
- [25] Wanninkhof R, Asher W E, Ho D T, *et al.* Advances in quantifying air-sea gas exchange and environmental forcing [J]. *Annual Review of Marine Science*, 2009, **1**(1): 213–244.
- [26] Guérin F, Abril G, Serça D, *et al.* Gas transfer velocities of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in a tropical reservoir and its river downstream [J]. *Journal of Marine Systems*, 2007, **66**(1–4): 161–172.
- [27] Upstill-Goddard R C, Watson A J, Liss P S, *et al.* Gas transfer velocities in lakes measured with SF<sub>6</sub> [J]. *Tellus B*, 1990, **42**(4): 364–377.
- [28] Vachon D, Prairie Y T. The ecosystem size and shape dependence of gas transfer velocity versus wind speed relationships in lakes [J]. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 2013, **70**(12): 1757–1764.
- [29] Vachon D, Prairie Y T, Cole J J. The relationship between near-surface turbulence and gas transfer velocity in freshwater systems and its implications for floating chamber measurements of gas exchange [J]. *Limnology and Oceanography*, 2010, **55**(4): 1723–1732.
- [30] Crusius J, Wanninkhof R. Gas transfer velocities measured at low wind speed over a lake [J]. *Limnology and Oceanography*, 2003, **48**(3): 1010–1017.
- [31] Clark J F, Schlosser P, Wanninkhof R, *et al.* Gas transfer velocities for SF<sub>6</sub> and 3He in a small pond at low wind speeds [J]. *Geophysical Research Letters*, 1995, **22**(2): 93–96.
- [32] 王庆礼, 邓红兵, 郝占庆, 等. 梅子垭旅游资源评价及开发、保护规划研究 [J]. *长江流域资源与环境*, 1998, **7**(4): 347–352.
- [33] Herbst M, Friborg T, Ringgaard R, *et al.* Interpreting the variations in atmospheric methane fluxes observed above a restored wetland [J]. *Agricultural and Forest Meteorology*, 2011, **151**(7): 841–853.
- [34] Schroth M H, Eugster W, Gómez K E, *et al.* Above-and below-ground methane fluxes and methanotrophic activity in a landfill-cover soil [J]. *Waste Management*, 2012, **32**(5): 879–889.
- [35] Xiao S B, Yang H, Liu D F, *et al.* Gas transfer velocities of methane and carbon dioxide in a subtropical shallow pond [J]. *Tellus B*, 2014, **66**: 23795.
- [36] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [37] 柴欣生, 付时雨, 莫淑欢, 等. 静态顶空气相色谱技术 [J]. *化学进展*, 2008, **20**(5): 762–766.
- [38] Johnson K M, Hughes J E, Donaghay P L, *et al.* Bottle-calibration static head space method for the determination of methane dissolved in seawater [J]. *Analytical Chemistry*, 1990, **62**(21): 2408–2412.
- [39] 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: Tremblay A, Varfalvy L, Roehm C, *et al* (Eds.). *Greenhouse Gas Emissions Fluxes and Processes: Hydroelectric Reservoirs and Natural Environments* [M]. Berlin Heidelberg: Springer, 2005. 37–60.
- [40] Amorcho J, DeVries J J. A new evaluation of the wind stress coefficient over water surfaces [J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 1980, **85**(C1): 433–442.
- [41] Sander R. Compilation of Henry's law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry [EB/OL]. 1999. <http://satellite.mpic.de/henry/henry/henry-3.0.pdf>.
- [42] Jähne B, Münnich K O, Börsinger R, *et al.* On the parameters influencing air-water gas exchange [J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 1987, **92**(C2): 1937–1949.
- [43] Wanninkhof R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1992, **97**(C5): 7373–7382.
- [44] Liss P S, Merlivat L. Air-sea gas exchange rates: introduction and synthesis [A]. In: Buat-Ménard P (Ed.). *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling* [M]. Netherlands: Springer, 1986, **185**: 113–127.
- [45] Crill P M, Bartlett K B, Wilson J O, *et al.* Tropospheric methane from an Amazonian floodplain lake [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1988, **93**(D2): 1564–1570.