

城市黑臭河道夏季产甲烷通量研究

——以南宁市朝阳溪为例

刘恺华¹, 胡湛波^{1,2,*}, 韦金青², 蒋 哲¹, 陆 晖¹, 王 瑾¹

(1. 广西大学环境学院, 南宁 530004; 2. 广西南方流域生态治理研究院, 南宁 530004)

摘 要:利用静态箱法测定城市黑臭河道—南宁市朝阳溪夏季产甲烷通量,结果表明朝阳溪是重要的甲烷排放源,夏季甲烷排放通量平均值为 $12.2 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,上游、中游、下游排放通量变化不显著。利用偏最小二乘法进行相关性分析可得,甲烷通量与温度、化学需氧量、底泥有机碳呈显著正相关,与溶解氧呈显著负相关,与总氮、氨氮、总磷、pH 相关性较小。

关键词:甲烷;静态箱;排放通量;黑臭河道;偏最小二乘法;温室气体

中图分类号:X522 文献标识码:A 文章编号:1672-9250(2015)04-0415-05 doi:10.14050/j.cnki.1672-9250.2015.04.005

甲烷(CH_4)是引起温室效应的主要气体之一,其增温效应约占所有温室气体总效应的 $15\% \sim 20\%$ ^[1]。虽然甲烷对全球温室效应的影响次于 CO_2 ,但相同体积甲烷引起温室效应的能力是 CO_2 的 $20 \sim 30$ 倍^[2-3]。水体是大气中 CH_4 的主要来源,约占全球甲烷源的 $40\% \sim 50\%$ ^[4-5]。

近年来,国内外学者对水体中产甲烷的研究主要集中在海洋、湖泊、稻田、湿地^[6-10],而对河流的甲烷排放通量研究较少,国内学者对河流产甲烷的研究主要集中在水体溶存甲烷含量及底泥对甲烷通量的影响,且缺乏对典型的城市黑臭河道产甲烷与理化指标之间的相关关系研究^[11-13]。黑臭河道长期处于缺氧状态,碳源丰富,能为甲烷菌产甲烷提供良好的环境和条件。气温高可导致甲烷大量的产生,中国西南部地处平均气温较高的亚热带,目前对亚热带典型城市黑臭河流产甲烷的研究鲜见报道,研究亚热带地区城市黑臭河道甲烷通量对于了解中国西南部黑臭河道引发的温室效应等问题具有指导意义。

本文以位于西南地区南宁市黑臭河道朝阳溪作为研究对象,探究朝阳溪甲烷排放通量与化学需氧

量(COD_{Cr})、氨氮(NH_4^+-N)、总氮(TN)、总磷(TP)、溶解氧(DO)、温度(T)、pH 以及底泥有机碳之间的关系,以期黑臭河道产甲烷的研究提供参考。

1 材料与方法

1.1 研究区域

朝阳溪是一条贯穿南宁市中心的天然河流(如图1),北起罗伞岭,穿过城北区和永新区,至大坑口汇入邕江,总流域面积 24.4 km^2 ,河道全长 14.28 km ,平均流速为 $0.5 \sim 0.8 \text{ m/s}$,平均水深为 $0.6 \sim 1.0 \text{ m}$,两岸地势平坦,地面高程 $65 \sim 75.5 \text{ m}$ 。近年来随着南宁市城区面积及人口不断增加,生活污水量增大,由于朝阳溪排污口分散,截污难度大,有大量生活污水直排入河,昔日清澈的朝阳溪,如今已变成污浊的臭水沟,水体污染严重。

1.2 采样方法

在朝阳溪上游、中游、下游使用静态箱(图2)对甲烷进行采样,采样点见图1,采样箱主要由透明的有机玻璃箱组成($30 \text{ cm} \times 20 \text{ cm} \times 20 \text{ cm}$),为使箱内和箱外气压平衡用导气管连接,内置微型风扇使箱内气体及时混合均匀,在采样箱的顶端连有硅导

收稿日期:2014-12-03;改回日期:2015-01-22

基金项目:国家科技重大专项水污染控制与治理专项(2009ZX07317-006-02);广西自然科学基金项目(20-13GXNSFAA019278);南宁市科学研究与技术开发计划(20123112,20132303);南宁市环境保护专项资金(南财经[2012]308号)。

第一作者简介:刘恺华(1989—),男,硕士研究生,研究方向为水污染控制。E-mail: 15277134279@163.com.

* 通讯作者:胡湛波(1969—),男,教授,博士生导师,研究方向为水环境生态修复。E-mail: hzb2005@126.com.

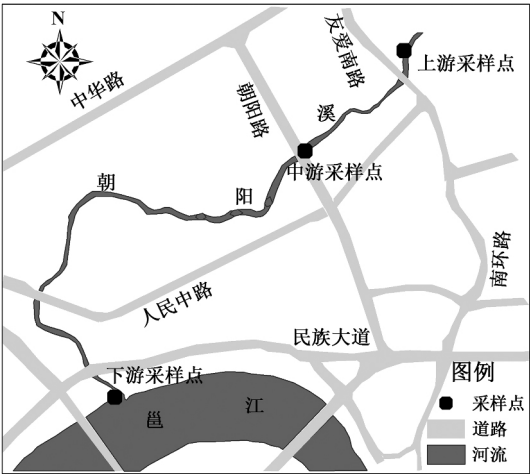


图 1 朝阳溪甲烷通量采样点

Fig. 1 Sampling locations for methane flux of Chaoyang Creek

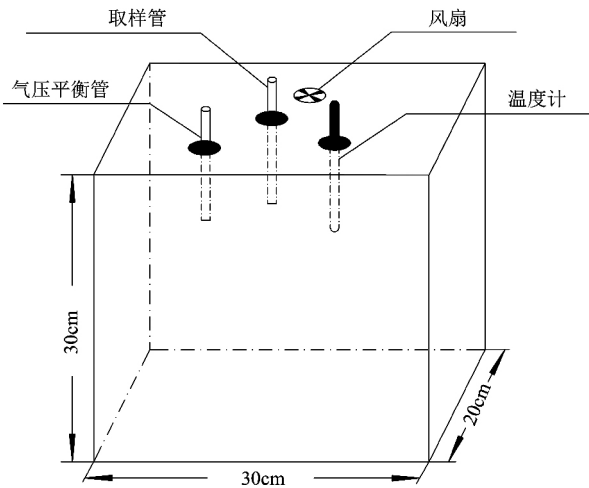


图 2 静态箱示意图

Fig. 2 Static box diagram

管的采样通气孔。采样前使静态箱罩在固定于水面上的支架上,采样时开启箱内混合设备,使箱内气体混合均匀,然后用 100 mL 塑料针筒抽取采样箱内气体 100 mL 并注入气袋后放入冷藏箱保存,采样过程中同一采样箱采样间隔时间为 15 min,连续采样 4 次,气体样品在 7 天内分析完毕。在采集气样的过程中,测定箱内温度、表层水温,采集表层水样加入 0.2 mL 的饱和 HgCl_2 溶液,用底泥采样器采取 10 cm 表层底泥。

1.3 分析方法

1.3.1 样品分析方法

甲烷采用 GC-2010 型气相色谱仪(美国安捷伦)进行分析, COD_{Cr} 、TN、TP、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 等水质指标分析使用国标方法^[14],使用梅特勒便携式溶氧仪(Mettler Toledo SG68)测定温度、溶解氧、pH。使用重铬酸钾氧化-分光光度计法测定底泥有机碳。由上述方法测得各指标如表 1 所示。

1.3.2 数据分析方法

本文采用偏最小二乘法(PLS)对甲烷通量及 DO、温度、TN、TP、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 COD_{Cr} 、底泥有机碳、pH 进行回归分析。偏最小二乘法被称为第二代回归方法,该方法易于辨识系统信息与噪声,甚至是一些非随机性的噪声,他利用对系统中数据信息进行分解和筛选方式,提取对因变量解析性最强的综合变量,能够有效地解决变量之间多重相关性问题的以及适合样本容量个数小,而自变量个数多(一般统计分析介绍样本点应该是自变量个数两倍以上)的情况下进行回归建模,PLS 实现了数据结构的简化,因而可以在二维平面图上对多维数据特性进行观察^[15]。所有 PLS 分析均在 SIMCA-P 软件上完成。

1.4 通量的计算方法

$$F = \frac{\Delta m - \Delta m_0}{A \cdot \Delta t} = \frac{\rho V (\Delta C - \Delta C_0)}{A \cdot \Delta t} = \rho h \frac{\Delta C - \Delta C_0}{\Delta t} \tag{1}$$

表 1 南宁市朝阳水质指标情况

Table 1 Water quality of Chaoyang Creek

									mg/L
时间	地点	温度/℃	COD_{Cr}	TN	TP	$\text{NH}_4^+\text{-N}$	DO	pH	底泥有机碳/(mg/kg)
6 月	上游	23.80	43.70	15.99	1.29	15.32	2.60	7.36	56.70
	中游	22.40	41.20	16.09	1.45	15.07	1.68	7.41	55.41
	下游	24.00	40.00	16.82	1.42	15.00	1.20	7.42	59.43
7 月	上游	31.60	46.10	15.60	1.58	14.51	0.85	7.45	62.73
	中游	30.10	51.61	16.40	1.69	14.30	1.90	7.40	65.42
	下游	29.20	62.52	17.23	1.26	15.61	1.65	7.42	70.97
8 月	上游	24.50	38.64	18.57	2.45	16.32	1.61	7.43	57.86
	中游	30.00	58.78	17.42	1.87	12.32	0.60	7.38	60.84
	下游	23.80	45.40	15.99	1.29	15.61	2.60	7.42	61.20

式中, F 为甲烷通量; ρ 为气体密度; Δm_0 为初始浓度; Δm 为相邻两次采样的质量差; ΔC 为相邻两次采样之间的浓度差; Δt 为两次采样的时间间隔; h 、 A 和 V 分别为采气箱内有效高、底面积和体积; ΔC_0 为空气中甲烷的背景值。

2 结果与讨论

2.1 南宁市朝阳溪产甲烷日通量变化

表 2 为南宁市朝阳溪中游某日甲烷排放通量, 平均温度为 $26.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 溶解氧为 2.78 mg/L 。实验结果表明朝阳溪是重要的甲烷排放源, 此断面(中游)产甲烷平均通量达 $12.9\text{ mg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。同一监测断面甲烷排放通量日变化量有所变化, 主要是由于早上和傍晚温度较低, 而中午温度相对较高而形成。研究表明温度主要通过底泥中产甲烷菌的优势菌群落的更替来改变底泥的产甲烷能力, 在较高温度下产甲烷菌以乙酸和 H_2/CO_2 作为其能源, 其中以甲烷八叠球菌为主^[16]。

表 2 朝阳溪中游产甲烷日通量变化情况
Table 2 Diurnal change of CH_4 emission from Chaoyang Creek

	Chaoyang Creek			
	mg/(m ² · h)			
项目	9:00	12:00	15:00	18:00
通量	11.2	14.6	13.9	11.9
平均	12.9			

2.2 南宁市朝阳溪产甲烷月通量变化

表 3 为南宁市朝阳溪夏季各月甲烷通量变化情况, 结果表明甲烷平均排放通量为 $12.2\text{ mg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。上游、中游、下游甲烷通量变化较小。

表 3 朝阳溪夏季甲烷通量变化情况
Table 3 Changes of methane flux of Chaoyang Creek in Summer

	Creek in Summer			
	mg/(m ² · h)			
位置	6 月	7 月	8 月	平均
上游	11.2	12.4	12.3	12.0
中游	12.0	12.9	13.0	12.6
下游	11.8	12.0	12.5	12.1
平均	11.7	12.4	12.6	12.2

2.3 朝阳溪夏季甲烷通量总量的估计

由表 2 可知朝阳溪夏季甲烷平均排放通量可达 $12.2\text{ mg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 比一些典型水体, 如湿地的甲烷通量 $0.04\sim0.09\text{ mg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ^[17]、湖泊的甲烷通量 $0.012\sim0.199\text{ mg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ^[8]、稻田的甲烷通量 $3.24\sim3.87\text{ mg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ^[10]、河流的甲烷通量

$-0.04\pm0.010\sim579.2\pm86.2\text{ mg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ^[13] 大几倍至几十倍。根据朝阳溪夏季平均排放通量可估算整个朝阳溪夏季甲烷排放总量可达 662.6 t , 南宁市城区面积为 $13\,677\text{ km}^2$, 以空气中对流层平均高度为 15 km 计算, 则朝阳溪夏季甲烷排放的量其可使南宁空市城区对流层中甲烷浓度增加约 $0.0032\text{ mg}/\text{m}^3$, 南宁市拥有 18 条内河, 总流域面积为 $1\,569.8\text{ km}^2$, 其中大部分都处于黑臭状态, 水质亦与朝阳溪相仿, 南宁市处于亚热带, 全年气温较高, 且温差不大, 如果以朝阳溪甲烷排放通量作为参考值, 则 18 条内河全年可使南宁市对流层空气中甲烷浓度增加约 $0.34\text{ mg}/\text{m}^3$ 。

2.4 偏最小二乘法相关性分析

由于本研究自变量多且关系复杂, 难以用单因素相关性分析描述, 故本文采用统计学中的偏最小二乘法(PLS)进行回归分析。回归分析生成的 F_{VIP} (Variable Importance Plot) 参数可以反映自变量对应变量的贡献大小。采用偏最小二乘法对甲烷通量及 DO、T、TN、TP、 NH_4^+-N 、 COD_{Cr} 、底泥总有机碳、pH 进行分析得图 3, 其 F_{VIP} 值见表 4, $F_{\text{VIP}}>1$ 表明自变量的贡献很大, 当 $F_{\text{VIP}}<0.5$ 时则无影响。采用两个主成分来建立回归模型, 第一主成分(W_{C1})包含 37.1% 数据, 解释了 79.3% 甲烷通量的变化, 第二主成分(W_{C2})包含 17.7% 的数据, 与第一主成分一起解释了 84.9% 甲烷通量的变化。

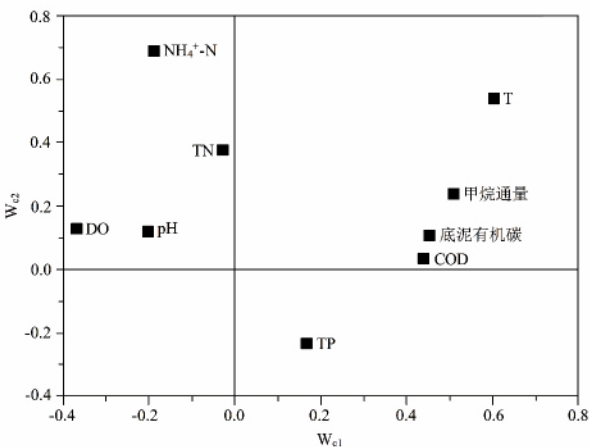


图 3 偏最小二乘法相关性分析

Fig. 3 Loading plots for PLS regression analysis

底泥的耗氧是黑臭河道水体耗氧的主要组成部分^[18-19], 由于水体溶解氧含量降低, 从而进一步促进了底泥有机碳的甲烷化, 同时促使底泥污染物释放, 使水体污染进一步加剧。由表 4 和图 3 可得甲

表 4 甲烷通量与输入变量 PLS 回归分析

Table 4 PLS Analysis between methane flux and variable indicators

变量	F_{VIP}	变量	F_{VIP}
温度	1.68	NH_4^+-N	0.73
底泥 TOC	1.20	pH	0.57
COD_{Cr}	1.20	TP	0.49
DO	1.02	TN	0.29

甲烷通量与温度呈现显著的正相关, F_{VIP} 值为 1.68。Magonigal 等^[20]研究表明在一定的温度范围内温度上升能促进甲烷细菌的繁殖率, Schulz 等^[16]研究表明在一定温度范围内温度升高可以促进底泥产甲烷速率显著升高, 并在 34 °C 达到产生速率最大值。温度对甲烷菌产甲烷具有显著的影响, 与本文研究结果相符。由表 4 和图 3 可得甲烷通量与 COD_{Cr} 呈显著的正相关, 其 F_{VIP} 值为 1.20。Dan 等^[21]研究表明河水中污染物好氧有机物 COD 输入所造成的黑臭现象对于河流排放 CH_4 具有显著影响。COD 能够为水体微生物提供碳源, 使水体中的溶解氧含量降低, 从而能够为甲烷菌产甲烷提供厌氧环境, 与本文研究相符。由表 4 和图 3 可得甲烷通量与底泥总有机碳呈显著的正相关, 其 F_{VIP} 值为 1.20。Conrad 等^[22]研究表明沉积物中有机碳的含量与种类被认为是控制产甲烷过程中最主要的影响因素之一。底泥有机碳能够为底泥微生物产甲烷菌提供碳源, 因而促进甲烷菌产甲烷, 与本研究结果相符。

由表 4 和图 3 可得甲烷通量与溶解氧呈显著的负相关。Lojen 等^[23]研究表明沉积物表层氧气含量降低是造成产甲烷途径的主要原因, 又因为随着甲烷在水体扩散的过程中能与水体中的溶解氧发生氧化反应, 因而甲烷通量与溶解氧呈显著负相关。

由图 3 和表 4 可得 TP 与甲烷通量存在正相关, 但相关性较低 ($F_{VIP} < 1$), 对甲烷通量影响不大。TP 与甲烷通量存在正相关是因为高浓度的总磷造成水体富营养化, 利于水中生物量的增加, 降低水体的溶解氧, 易使水生植物死亡及腐烂, 又因本河道水流流速较慢利于死亡及腐烂的水生植物沉降, 能够为底泥中甲烷菌产甲烷提供底物, 所以 TP 与甲烷

通量呈正相关关系, 由于提供底物量不大, 因而对甲烷通量影响不大。由图 3 和表 4 可得 pH 对甲烷通量的影响较小。pH 能够通过影响产甲烷菌的活性从而影响其代谢活动, 但本研究水体中 pH 变化范围(表 1)较小, 因而表现 pH 对甲烷通量的影响不大。

由图 3 和表 4 可得 NH_4^+-N 、TN 与甲烷通量呈负相关, 但对甲烷通量影响不大。研究表明水体溶解氧含量低、营养盐浓度高、有机物浓度高能促底泥沉积物硝化-反硝化反应速率显著增加, 硝化-反硝化反应速率增加与产甲烷菌在利用有机碳源方面存在竞争的作用, 因而在一定程度上影响甲烷的产生^[24]。有研究表明上海河网水体甲烷通量与 NH_4^+-N 、TN 呈显著正相关, 呈正相关是因为富营养化水体能为底泥提供底物^[12], 而本研究呈负相关, 一方面 NH_4^+-N 、TN 的来源是由工业废水及生活污水, 另一方面是底泥含氮化合物浓度高, 富营养化水体硝化-反硝化速率影响了甲烷菌的作用大于富营养化水体为底泥提供底物的作用, 因而呈现负相关关系。

3 结论与建议

南宁市朝阳溪作为甲烷排放源, 夏季甲烷排放通量可达 12.2 $\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 上游、中游、下游甲烷排放通量相差不大。城市黑臭河道产甲烷是多因子协同的结果, 通过偏最小二乘法相关性分析可得朝阳溪甲烷排放通量与底泥有机碳、温度、 COD_{Cr} 呈显著的正相关, 与 DO 呈显著的负相关, TN、 NH_4^+-N 、TP、pH 对甲烷通量不构成显著影响。

城市黑臭河道产甲烷对引起温室效应具有重要的影响, 因而需采取切实有效的措施以减少城市黑臭河道产甲烷的量。

1) 加强污染源控制。南宁市朝阳溪周边的生活污水排入河道必需严格控制。

2) 污水管网的建设。城市排水统一规划, 雨水、污水分流收集; 对市政排水管网进行改造和调整等。

3) 采用生物修复措施。加入生物促生剂抑制底泥污染物的释放, 种植水生植物以减少底泥有机碳的含量, 并提升水体的溶解氧含量。

参 考 文 献

- [1] 丁一汇. IPCC 第二次气候变化科学评估报告的主要科学成果和问题[J]. 地球科学进展, 1997, 12(2): 158—163.
- [2] Alford D P, Delaune R D, Lindau C W. Methane flux from Mississippi River deltaic plain wetlands[J]. Biogeochemistry, 1997, 37(4): 227—236.

- [3] Le Mer J, Roger P. Production, oxidation, emission and consumption of methane by soils: A review[J]. *European Journal of Soil Biology*, 2001, 37(1): 25—50.
- [4] Khalil M A K, Rasmussen R A. Sources sinks and seasonal cycles of atmospheric methane[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1983, 88, 5: 131—144.
- [5] Whiting G T, Chanton J P. Primary production control of methane emission from wetlands[J]. *Nature*, 1993, 364: 794—795.
- [6] Grunwald M, Dellwig O, Beck M, *et al.* Methane in the southern North Sea Sources spatial distribution and budgets [J]. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 2009, 81(4): 445—456.
- [7] Hirota M, Tang Y H, Hu Q W, *et al.* The potential importance of grazing to the fluxes of carbon dioxide and methane in an alpine wetland on the Qinghai-Tibetan Plateau[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39, 5: 255—259.
- [8] 陈永根, 白晓华, 李香华, 等. 中国8大湖泊冬季水-气界面甲烷通量初步研究[J]. *湖泊科学*, 2007, 19(1): 11—17.
- [9] 丁维新, 蔡祖聪. 沼泽甲烷排放及其主要影响因素[J]. *地理科学*, 2002, 22(5): 619—625.
- [10] 杜尧东, 刘锦奕, 杨宁, 等. 赤红壤旱稻田甲烷排放通量及其影响因素[J]. *生态学杂志*, 2005, 24(8): 939—942.
- [11] 韩洋. 南京市河流温室气体排放通量及其影响因素的研究[D]. 南京: 南京信息工程大学, 2013.
- [12] 台培东, 李培军, 孙铁珩, 等. 沈阳市排污明渠—细河 CH₄ 的排放[J]. *环境科学学报*, 2003, (01): 138—141.
- [13] 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.
- [14] 国家环保局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [15] Berg J, Jansson M, Jonsson A. Importance of water temperature and thermal stratification dynamics for temporal variation of surface water CO₂ in a boreal lake[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2010, (115): 1—10.
- [16] Schulz S, Matsuyama H, Conrad R. Temperature dependence of methane production from different precursors in a profundal sediment (Lake Constance) FEMS[J]. *Microbiology Ecology*, 1997, (22): 207—213.
- [17] 沙晨燕, 美国俄亥俄州人工河滨湿地甲烷排放[J]. *生态学杂志*, 2011, (11): 2456—2464.
- [18] 李大明, 成艳红, 刘满强. 双季稻田甲烷排放与土壤产甲烷菌群落结构和数量关系研究[J]. *农业环境科学学报*, 2013, (04): 866—873.
- [19] 张明旭. 苏州河武宁路断面底泥需氧量测定[J]. *上海环境科学*, 2003, 22(6): 418—422.
- [20] Megonigal J P, Hines M E, Visscher P T. Anaerobic metabolism link ages to trace gases and aerobic processes[J]. *Biogeochemistry*, 2003, (8): 317—424.
- [21] Dan J, Kumai T, Sugimoto A, Murase J. Biotic and abiotic methane releases from Lake Biwa sediment slurry[J]. *Limnology*, 2004, 5: 149—154.
- [22] Conrad R. Soil microorganisms as controllers of atmospheric trace gases (H₂, CO, CH₄, OCS, N₂O, and NO)[J]. *Microbiological Reviews*, 1996, 60(4): 609—640.
- [23] Lojen S, Ogrinc N, Dolenc T. Decomposition of sedimentary organic matter and methane formation in the recent sediment of Lake Bled (Slovenia)[J]. *Chemical Geology*, 1999, 159, 223—240.
- [24] Silvenoinen H, Liikanen A, Torssonen J, *et al.* Denitrification and N₂O effluxes in the Bothnian Bay (northern Baltic Sea) river sediments as affected by temperature under different oxygen concentrations[J]. *Biogeochemistry*. 2008, 88: 63—72.

Analysis of Methane Flux Produced by City Black Odor River in Summer ——An Example of Chaoyang Creek in Nanning City, China

LIU Kaihua¹, HU Zhanbo^{1,2}, WEI Jingqing², JIANG Zhe¹, LU Hui¹, WANG Cui¹

(1. Environment Department of Guangxi University, Nanning 530004, China;

2. Guangxi Academy for Ecological Management of South Basin, Nanning 530004, China)

Abstract: To measure the methane flux produced by city black odor river in Summer with the usage of static box, Chaoyang Creek in Nanning City, China was studied as an important root of CH₄. The average emissions of CH₄ of 12.2 g/(m² · h) in Summer with little variations at different reaches were acquired. A correlation analysis using partial least square method shows that methane flux has positive correlations with temperature COD_{Cr} and sediment organic carbon, at the same time, a negative correlation with DO, and weak correlations with TN, NH₄⁺-N, TP, and pH.

Key words: methane; static box; emissions; black odor river; partial least square method; greenhouse gas