

夏季金沙江下游水-气界面 CO₂、CH₄ 通量特征初探*

秦宇¹ 杨博逍¹ 李哲^{2**} 赫斌³ 杜海龙²

(1: 重庆交通大学水利水运工程教育部重点实验室, 重庆 400074)

(2: 中国科学院重庆绿色智能技术研究院, 中国科学院水库水环境重点实验室, 重庆 400714)

(3: 重庆大学城市建设与环境工程学院, 重庆 400045)

摘要: 河流是连接大陆和海洋两大碳库的桥梁, 在全球碳循环中的作用举足轻重. 金沙江作为长江的上游段, 对区域碳循环及区域化学风化的影响非常重要. 于2015年8月8-18日对金沙江下游水-气界面 CO₂ 与 CH₄ 通量特征进行监测与分析. 采用顶空平衡法结合薄边界层模型估算法计算表层水体 CO₂ 与 CH₄ 的分压以及水-气界面的交换通量, 并分析环境变量与其之间的相关性. 研究发现, 金沙江下游表层水体 $p(\text{CO}_2)$ 平均值为 $2724.84 \pm 477.18 \mu\text{atm}$, 表层水体 $p(\text{CH}_4)$ 平均值为 $59.96 \pm 6.74 \mu\text{atm}$; 水-气界面 CO₂ 通量平均值为 $2.24 \pm 0.50 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, CH₄ 通量平均值为 $0.000163 \pm 0.00009 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 通量与分压趋势基本保持一致. 表层水体 $p(\text{CO}_2)$ 与溶解性无机碳浓度、碱度均呈显著正相关, 而 $p(\text{CH}_4)$ 与水温、叶绿素 a 浓度均呈显著正相关, CO₂ 通量与 $p(\text{CO}_2)$ 、溶解性无机碳浓度、碱度均呈正相关, CH₄ 通量与 $p(\text{CH}_4)$ 、风速均呈正相关. 其他环境因素对通量的影响不明显, 仍需进一步研究. 金沙江下游水-气界面 CH₄ 扩散通量较低, 而 CO₂ 扩散通量在世界主要河流中属于中等水平.

关键词: 金沙江; CO₂; CH₄; 水-气界面通量; 顶空平衡法; 薄边界层模型估算法; 影响因素

CO₂ and CH₄ flux across water-air interface in summer in the downstream of Jinsha River, Southwest China

QIN Yu¹, YANG Boxiao¹, LI Zhe^{2**}, HE Bin³ & DU Hailong²

(1: Key Laboratory of Hydraulic and Waterway Engineering of the Ministry of Education, Chongqing Jiaotong University 400074, P. R. China)

(2: CAS Key Lab of Reservoir Environment, Chongqing Institute of Green and Intelligence Technology, Chinese Academy of Sciences, Chongqing 400714, P. R. China)

(3: College of Urban Construction and Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China)

Abstract: Rivers connect continent and ocean, the two major carbon pools, which play an important role in global carbon cycling. Jinsha River is the upstream of Yangtze River and significantly influences carbon cycle and chemical weathering in the watershed. Water-air CO₂ and CH₄ fluxes were measured from August 8 to 18, 2015 in the downstream of Jinsha River. The study used the headspace equilibrium method and thin boundary layer method to estimate $p(\text{CO}_2)$ and $p(\text{CH}_4)$ in surface water and exchange fluxes between water and air. Results showed that in summer $p(\text{CO}_2)$ and CO₂ fluxes were $2724.84 \pm 477.18 \mu\text{atm}$ and $2.24 \pm 0.50 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, respectively, the $p(\text{CH}_4)$ and CH₄ fluxes were $59.96 \pm 6.74 \mu\text{atm}$ and $0.000163 \pm 0.00009 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, and the trend of differential pressure was consistent with flux. $p(\text{CO}_2)$ has significant positive correlation with dissolved inorganic carbon and total alkalinity. $p(\text{CH}_4)$ has significant positive correlation with water temperature and chlorophyll-a. Air-water CO₂ fluxes was mainly impacted by $p(\text{CO}_2)$, dissolved inorganic carbon and total alkalinity. CH₄ fluxes was significantly impacted by $p(\text{CH}_4)$ and wind speed. Impacts from other environmental factors such as nutrients were not obvious, and more studies shall be conducted to elucidate the variance of flux and its controlling factors. The air-water CH₄ fluxes of Jinsha River was low, and the

* 国家自然科学基金项目(51679226 51609026)和重庆市教委科学技术研究项目(KJ1500506)联合资助. 2016-07-01 收稿; 2016-10-13 收修改稿. 秦宇(1981-), 女, 副教授; E-mail: qinyu54001@163.com.

** 通信作者; E-mail: lizhe@cigit.ac.cn.

air-water CO_2 fluxes was in medium level, comparing to other major rivers in the world.

Keywords: Jinsha River; CO_2 ; CH_4 ; water-air flux; headspace equilibrium method; thin boundary layer method; environmental factors

全球内陆水域面积约仅为陆地总面积的2%,但由于受到高强度的人类活动胁迫,其在全球碳循环中所占的比重不可忽略^[1]. 河流作为连接陆地和海洋生态系统两大碳库的重要环节,成为全球碳循环研究的一个重要组成部分. 一方面河流直接向海洋输送大量的含碳物质,据统计,河流每年以溶解态和颗粒态向海洋输入约1 Gt C,其中,有机碳40%、无机碳60%^[1];另一方面河流通过水-气界面向大气释放或吸收 CO_2 、 CH_4 ^[2-5],其中释放的 CO_2 估算至少能达到107 t/a的数量级^[6]. 因此,正确评价河流水-气界面 CO_2 与 CH_4 的交换通量对于深入系统的理解河流在全球或区域碳循环中的角色,总体把握河流的碳收支状况是非常重要的.

通常,对水-气界面间气体交换通量的监测方法有涡度相关法、模型估算法、浮游箱法和遥感反演法等^[7]. 其中,模型估算法因其简单、灵活、易操作等特点在野外现场监测中最为常用. 在原理上,模型估算法根据空气和水体内气体浓度梯度差运用Fick定律来估算通量,气体在两介质中的浓度及其传质系数的确定是该方法的核心^[8-10].

金沙江是长江的上游河段,流经云贵高原西北部、川西南山地,到四川盆地西南部的宜宾接纳岷江为止,全长2326 km,流域面积 $47.3 \times 10^4 \text{ km}^2$. 水-气界面气体交换过程不仅受到风速、温度等的影响,且同所在水域的水深、水域面积等密切相关. 在该水域实际运用模型估算法监测水-气界面温室气体(CO_2 、 CH_4)交换通量,需充分考虑前述因素的影响,但目前鲜有报道. 本文以金沙江下游为研究对象,即攀枝花至宜宾段,2015年8月汛期对金沙江下游进行现场监测,获得表层水体 CO_2 与 CH_4 分压及各环境参数的实测资料,利用薄边界层模型估算夏季水-气界面 CO_2 与 CH_4 的交换通量,并初步分析了环境变量与分压及通量的相关性. 当前,金沙江下游正在建设乌东德、白鹤滩水电站,已建成溪洛渡、向家坝水电站,随着水电站的建设运行,金沙江流域的碳循环可能将发生变化,故对金沙江下游流域展开水-气界面研究,对揭示该流域水电站建成后碳循环变化具有重要的意义.

1 材料与方法

1.1 研究区域

金沙江下游,即攀枝花至宜宾段,长约768 km,落差719 m,除小部分属攀枝花市、宜宾市和云南楚雄所辖

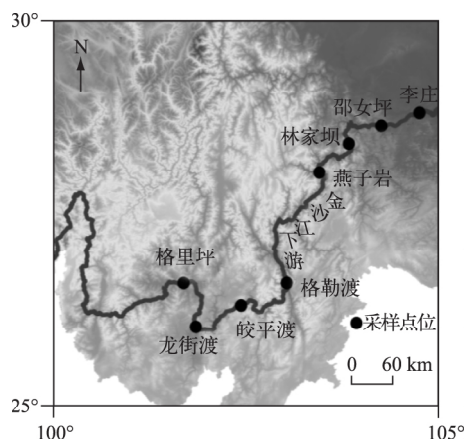


图1 金沙江下游采样点位示意

Fig. 1 Sketch of the sampling sites in the downstream of Jinsha River

外,大部分为川滇界河. 河段两侧山地年降水量约为900~1300 mm,相应径流深为500~900 mm,特别是大凉山地区年降水量高达1500 mm以上,径流深达1200~1400 mm. 采样点位从上游到下游分别为格里坪、龙街渡、皎平渡、格勒渡、燕子岩、林家坝、邵女坪、李庄. 2015年8月8—18日沿程利用当地小船采集水样. 金沙江流域天然河段因水流湍急,故在水体样品采集中,选择在河道中心采样. 采样期间,同步采集相关环境参量指标. 金沙江下游采样点位示意图见图1,每个采样点具体采样时间见表1,邵女坪、格勒渡采样点实景照片见图2.

1.2 水-气界面温室气体监测方法

对于水-气界面温室气体监测,目前常用的有两种方法,一种为静态箱-气相色谱法,另一种为顶空平衡法-气相色谱法与薄边界层模型(TBL)估算法结合. 但静态箱-气相色谱法在有风或流动水体的观测条件下,箱体与表层水体的摩擦引起的扰动,可能导致额外的温室气体排放,影

响观测结果的准确性^[11],且劳动强度大,不适宜开展大区域、长期的观测^[12]。因此静态箱法只适用于对静态水体的观测。考虑到金沙江水流湍急,采样点位之间距离远,且点位的地理与气候条件差,不适用静态箱法展开研究。故本研究采用顶空平衡法与 TBL 模型估算法对金沙江下游水-气界面温室气体展开监测研究。

1.3 顶空平衡法原理

顶空平衡法的原理是在装有水样和初始惰性气体的密封玻璃瓶中,通过剧烈摇晃使水体内气体浓度与上方空气中气体浓度达到平衡,测量上方空气中气体的浓度值而得到平衡前水体待测气体的分压^[13]。其计算公式为^[14]:

表 1 金沙江下游各采样点情况

Tab. 1 The characteristics of sampling spots in the downstream of Jinsha River

| 采样点 | 坐标 | 采样时间 |
|-----|---------------------------|-------|
| 格里坪 | 26°35.511'N, 101°31.857'E | 10:00 |
| 龙街渡 | 25°57.729'N, 101°52.894'E | 14:00 |
| 皎平渡 | 26°17.590'N, 102°22.912'E | 11:00 |
| 格勒渡 | 26°31.251'N, 103°03.132'E | 13:00 |
| 燕子岩 | 28°14.594'N, 103°36.370'E | 16:00 |
| 林家坝 | 28°39.347'N, 103°50.405'E | 10:00 |
| 邵女坪 | 28°37.614'N, 104°19.174'E | 14:00 |
| 李庄 | 28°48.933'N, 104°48.072'E | 14:00 |



图 2 金沙江下游邵女坪(a)、格勒渡(b) 采样点实景照片

Fig. 2 Photoes of the sampling sitess of Shaonvping(a) and Geledu(b) of the downstream of Jinsha River

$$p(\text{Gas}) = \frac{p_{\text{final}} \cdot K_{\text{equilibrium}} + (HS/S) \frac{p_{\text{final}} - p_{\text{initial}}}{V_m}}{K_{\text{sample}}} \quad (1)$$

式中 $p(\text{Gas})$ 为待测水样中气体分压(μatm); p_{initial} 和 p_{final} 分别为平衡前后瓶内上方空气中待测气体分压, (μatm); HS/S 为瓶内气体与水体体积比; V_m 为气体的摩尔体积(mol/L); K_{sample} 和 $K_{\text{equilibrium}}$ 分别为采样时和样品分析前瓶内水温条件下对应的待测气体溶解度($\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{atm})$), 不同气体其亨利系数可通过下式计算^[15-16]:

$$\ln K_0(\text{CO}_2) = -58.0931 + 90.5069 \frac{100}{T_k} + 22.294 \ln\left(\frac{T_k}{100}\right) + s\left(0.027766 - 0.02588 \frac{T_k}{100} + 0.0050578 \frac{T_k^2}{100}\right) \quad (2)$$

$$\ln K_0(\text{CH}_4) = -115.6477 + \frac{155.5756}{T_k/100} + 65.2553 \ln\left(\frac{T_k}{100}\right) - 6.1698 \frac{T_k}{100} \quad (3)$$

式中 T_k 为水体绝对温度(K); s 为盐度(ng/L)。在淡水系数中该值可为 0; 对于 CH_4 来说, 上式得到的结果再乘以系数 $1000 \text{ g/L}/18.0 \text{ g/mol}$ 便可转换成 $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{atm})$ 的单位。

其中 V_m 可由下式进行换算^[17]:

$$V_m = 1 \times 0.082057 \times (273.15 + T) \frac{101.325}{P} \quad (4)$$

式中, T 为采样时的水温(°C); p 为采样时的大气压力(kPa)。

1.4 水-气界面通量估算原理

水-气界面气体交换通量主要受以下几个因素的影响: 1) 表层水体气体的分压; 2) 气体传质系数, 而气体传质系数又受流速、风速、温度等因素的影响。根据 Fick 定律, 对于淡水水体, 水-气界面气体交换通量(正为释放、负为吸收)可由式(5)计算得出^[12]:

$$Flux = k_x (C_{water} - C_{air}) \quad (5)$$

式中, $Flux$ 为温室气体(CO_2 、 CH_4) 扩散通量($mmol/(m^2 \cdot h)$); k_x 为气体交换系数(cm/h); C_{water} 为气体在水中的浓度($mmol/L$); C_{air} 为现场温度及压力下大气中温室气体的饱和浓度($mmol/L$)。

对于交换系数 k_x 的估算, 目前通用的 2 种模型分别是薄边界层模型(TBL)和表面更新模型(SRM)。TBL 模型是假定气体转移是由水表面的薄边界层控制的水-气界面的浓度与大气中气体浓度形成溶解平衡; 而 SRM 模型是假定水面漩涡可取代水表面薄层, 且取代速度决定于水的被搅动程度。目前世界范围内对 k_x 系数的确定绝大多数采用的是 1989 年 Jähne B 等建立的数学经验公式^[18]:

$$k_x = k_{600} \left(\frac{600}{Sc} \right)^{0.67} \quad (6)$$

式中, k_{600} 为六氟化硫(SF_6) 气体的交换系数(cm/h); 考虑采样点位均属于已建或在建水电站的库区范围, 故本研究采用对于湖泊、水库生态系统的交换系数, 其中 CO_2 选用 Cole 等在 1998 年建立的经验公式^[19]:

$$k_{600} = 2.07 + 0.215 U_{10}^{1.7} \quad (7)$$

CH_4 选用 Macintyre 等建立的经验公式^[20]:

$$k_{600} = 0.45 U_{10}^{1.64} \quad (8)$$

Sc 为 $t^\circ C$ 下 CO_2 、 CH_4 的 Schmidt 常数, 对淡水而言, 可按下式进行计算^[21-22]:

$$Sc(CO_2) = 1911.1 - 118.11t + 3.4527t^2 - 0.04132t^3 \quad (9)$$

$$Sc(CH_4) = 1897.8 - 114.28t + 3.2902t^2 - 0.03906t^3 \quad (10)$$

U_{10} 为水面上方 10 m 处的风速(m/s)。通常现场监测所得的水体上方风速 U_1 可用下式进行换算^[24]:

$$U_{10} = 1.22 U_1 \quad (11)$$

监测得到的温室气体在水中的分压乘以亨利系数, 便可以得到温室气体在水中的饱和浓度 C_{water} 。计算公式为^[24-25]:

$$C_{water} = K_0 \cdot p(Gas) \quad (12)$$

式中, K_0 为亨利系数, 即气体溶解度($mol/(L \cdot atm)$); $p(Gas)$ 为当前水温下的气体分压(μatm)。

1.5 采样与分析方法

水样用水质取样器采集, 每个点位只取 0.5 m 处的表层水, 顶空瓶置于采水器中, 以淹没状态进行密封, 采集的水样与顶空瓶均低温保存; pH、电导率、盐度采用 YSI 野外多参仪现场测定; 气温、大气压来自手持式数字大气压计现场测定; 碱度(TA)采用 HACH 公司的微量滴定器及标准硫酸溶液现场滴定(精度 1.25 μl); 光合作用有效强度采用 LI-COR190SA 光量子仪现场测定; 太阳辐射强度来自照度计; 水温及溶解氧(DO)浓度采用 YSIProODO 溶解氧仪测定(精度分别为 0.1°C、0.01 mg/L)现场测定; 叶绿素 a(Chl. a)浓度采用丙酮萃取分光光度法; 溶解性总氮(DTN)及溶解性无机碳(DIC)浓度: 水样过 450°C 烘干 4 h 的 Whatman GF/F 玻璃纤维滤纸, 用岛津 TOC-V 总碳分析仪分析过滤液测定^[26]; 溶解性总磷(DTP)浓度采用过硫酸钾氧化-分光光度计法测定; 水体中 $p(CO_2)$ 与 $p(CH_4)$ 根据亨利系数、水温、大气压、顶空瓶气液体积比 5/7, 通过安捷伦 7820A 气相色谱仪, 利用顶空平衡法计算得出; 对于 k_x 的确定, 根据小型气象站测定的水面上方瞬时风速(U_1) (精确度 0.1 m/s), 并根据式(11)换算成水面上方 10 m 处的风速(U_{10} m/s)、水温计算出的 Schmidt 常数; 对于大气中的 C_{air} , 金沙江下游受农田、湿地、人为等因素影响很小, 参考桂祖胜^[27]、张龙军等^[28]对黄河以及长江干流的研究, 本研究取大气 CO_2 平均浓度 390.5 mg/L、 CH_4 平均浓度 1.803 mg/L(数据来自 IPCC 第五次评估报告)。野外测量仪器在采样工作前都已经过标准校正程序, 具体的模型实施技术路线见图 3。

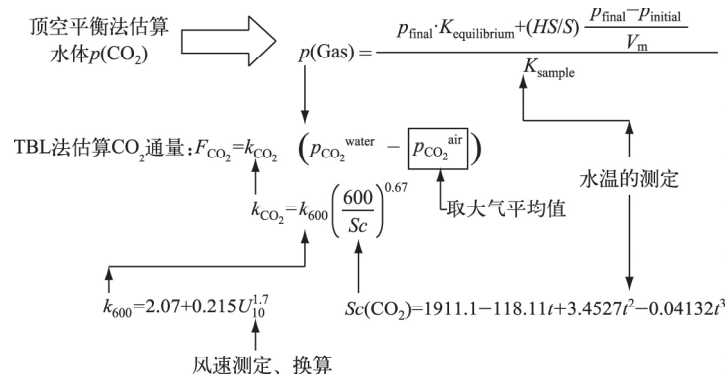


图3 模型估算法(顶空平衡)计算示意

Fig. 3 The process of model calculated method (the headspace equilibrium)

1.6 数据处理方案

本研究的实验分析及计算所得数据全部录入 SPSS[®] 或 Origin[®] 进行统计分析, 采用 Spearman 相关性分析对 $p(\text{CO}_2)$ 、 $p(\text{CH}_4)$ 、 CO_2 通量、 CH_4 通量及各理化指标(pH、TA、DO、水温、Chl. a、DIC 等) 进行回归分析, 说明数据间变化的线性相关性。

2 结果与分析

2.1 环境因子的变化

2.1.1 水温与 pH 2015 年 8 月, 金沙江下游的水温沿程波动不大, 最低温出现在龙街渡样点, 为 21.7°C , 最高温出现在皎平渡样点 23.6°C 。金沙江下游表层水体 pH 的沿程分布特征大致与水温一致, 龙街渡样点为 8.08, 格勒渡样点为 8.34 mg/L(图 4a)。

2.1.2 TA 与 Chl. a 浓度 2015 年 8 月, 金沙江下游表层水体的 Chl. a 浓度在邵女坪样点和燕子岩样点相对较高, 分别为 4.56 和 4.12 mg/L, 分析邵女坪与燕子岩分别在向家坝水电站与溪洛渡水电站的坝前附近的库区范围, 其水体的浮游植物相对较多, 其中两大坝之间位于库区的林家坝样点也 Chl. a 浓度较高, 达到 2.2 mg/L, 而其他点位的 Chl. a 浓度较低, 这可能是因为金沙江水流湍急, 含沙量大, 不利于浮游植物的生长。而 TA 无明显变化规律, 沿程分布大致相当(图 4b)。

2.1.3 DTN 与 DTP 浓度 2015 年 8 月, 金沙江下游表层水体 DTP 浓度整体较低, 其中燕子岩、林家坝、邵女坪样点位于库区, 浮游植物生长旺盛(见 Chl. a), 对磷的吸收充分, 因此 DTP 浓度相对其他点位较低。DTN 浓度则无明显变化规律, 沿程大致相当(图 4c)。

2.1.4 DO 与 DIC 浓度 2015 年 8 月, 金沙江下游表层水体 DO 浓度沿程分布大致相当, 无明显变化规律, DIC 浓度在格里坪相对最高, 达到 54.43 mg/L, 其余各点位大致相当, 无明显变化规律(图 4d)。

2.2 表层 $p(\text{CO}_2)$ 与 $p(\text{CH}_4)$ 和水-气界面通量

2015 年 8 月, 金沙江下游表层水体 $p(\text{CH}_4)$ 沿程大致相当, 无明显变化趋势, 且整体分压不高, 最高值出现在燕子岩样点 ($63.07 \mu\text{atm}$), 最低值出现在龙街渡样点 ($49.80 \mu\text{atm}$), 平均值为 $59.96 \pm 6.74 \mu\text{atm}$ 。而 $p(\text{CO}_2)$ 无明显变化规律, 在格里坪与燕子岩、林家坝、邵女坪样点相对较高, 最高出现在格里坪样点 ($3433.10 \mu\text{atm}$), 最低出现在李庄样点 ($2070.91 \mu\text{atm}$), 平均值为 $2724.84 \pm 477.18 \mu\text{atm}$ (图 5a)。水-气界面 CH_4 通量全为正值, 表现为“源”的特征, 平均值为 $0.000163 \pm 0.00009 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 变化趋势与 $p(\text{CH}_4)$ 一致。由于 TBL 模型法估算 CH_4 通量只考虑水体的气体分压, 并未考虑气泡扩散这一 CH_4 主要的扩散方式, 可能造成所得结果偏小。水-气界面 CO_2 通量全为正值, 表现为“源”的特征, 平均值为 $2.24 \pm 0.50 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 变化趋势基本与 $p(\text{CO}_2)$ 一致(图 5b)。

2.3 表层水体 $p(\text{CO}_2)$ 、 $p(\text{CH}_4)$ 和 CO_2 与 CH_4 通量与各环境因子的相关性分析

采用 Spearman 相关性分析对金沙江下游表层水体 $p(\text{CO}_2)$ 、 $p(\text{CH}_4)$ 、 CO_2 通量、 CH_4 通量与各环境影响

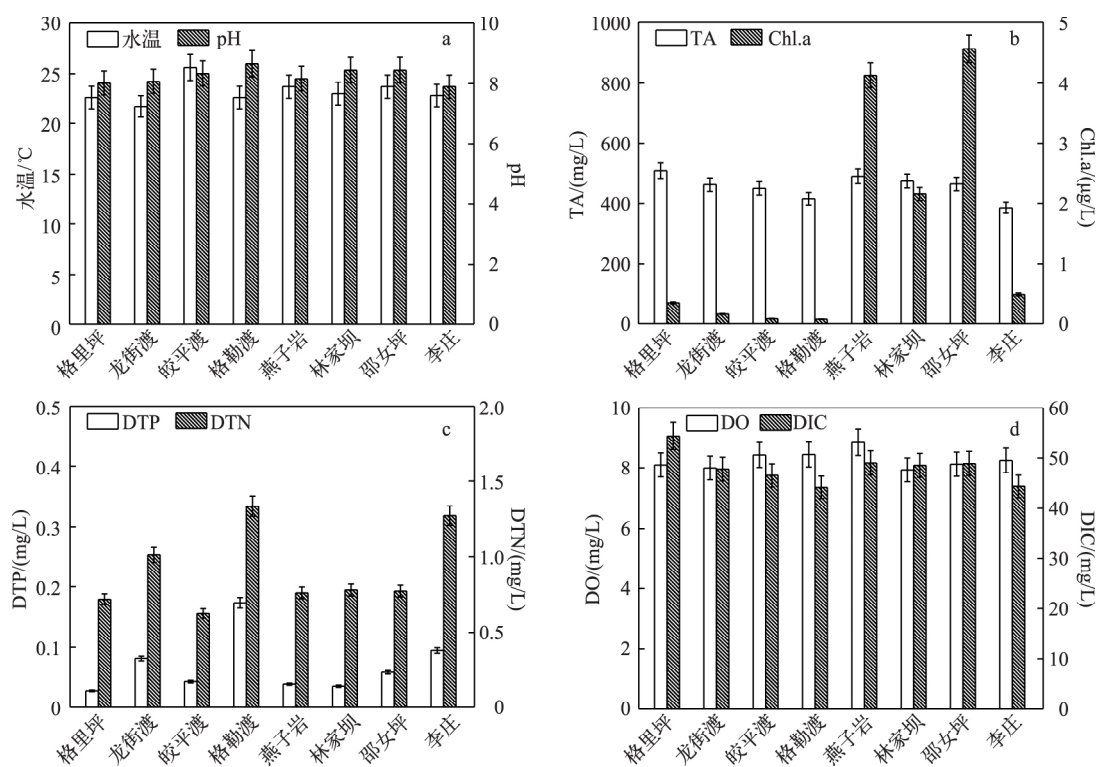
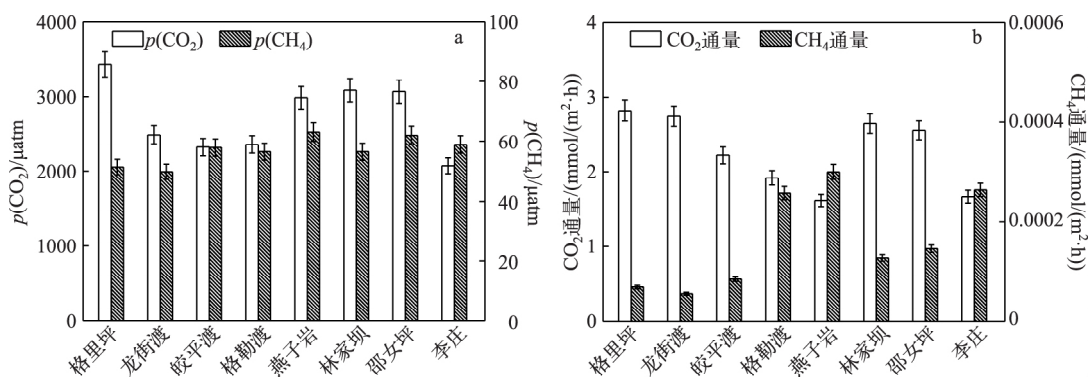


图4 金沙江下游水体环境因子沿程分布特征

Fig. 4 Variation of streamwise of environment factors in the water of the downstream of Jinsha River

图5 金沙江下游表层水体 $p(\text{CO}_2)$ 和 $p(\text{CH}_4)$ (a) 以及水-气界面 CO_2 与 CH_4 通量 (b) 沿程分布特征Fig. 5 Variation of streamwise of $p(\text{CO}_2)$ and $p(\text{CH}_4)$ (a), exchange flux of CO_2 and CH_4 between water and air (b) in the surface water of the downstream of Jinsha River

因子进行回归分析, 结果表明, 表层水体 $p(\text{CO}_2)$ 与 DIC 浓度、碱度均呈显著正相关, 水体中 DIC 浓度越高, $p(\text{CO}_2)$ 就越大, 另外, 金沙江下游水体浮游植物光合作用在吸收水中溶解性 C、N、P 等营养物质的同时, 会降低表层水体碱度^[29], 由于金沙江下游浮游植物光合作用效果不明显, 因此碱度越高, $p(\text{CO}_2)$ 也越大. 而 $p(\text{CH}_4)$ 与水温、Chl. a 均呈显著正相关, 水温越高, 深水部 CH_4 在水中的溶解度减小, CH_4 扩散至表层水体, $p(\text{CH}_4)$ 增大, 而 Chl. a 是浮游植物生物量的直接表征, 水温与大量的浮游植物为产 CH_4 菌的代谢提供了良

好的生长环境,有利于 CH₄ 的产生. CH₄ 通量与 $p(\text{CH}_4)$ 和风速均呈正相关, $p(\text{CH}_4)$ 越大, CH₄ 通量越高,同时风速可能造成表层水体的扰动,使 CH₄ 的扩散通量增大. CO₂ 扩散通量与 $p(\text{CO}_2)$ 、DIC、碱度和风速均呈显著正相关,可见, CO₂ 扩散通量与 $p(\text{CO}_2)$ 仍然受 DIC、碱度影响, DIC、碱度越高, $p(\text{CO}_2)$ 越大,同时 CO₂ 扩散通量也越大(表 2).

2.4 讨论

一般河流中的 CH₄ 主要源于现场产生、沉积物的释放、周围富 CH₄ 水的输入,考虑长江水体中颗粒有机碳在总悬浮颗粒物中含量较低,现场产生对水体 CH₄ 的贡献可能较低,研究表明^[30],金沙江下游表层水体 CH₄ 浓度较低,除了

CH₄ 的现场产生很低外,金沙江两岸人类活动较少,且输入金沙江的支流中所含 CH₄ 浓度也较低,表层水体 CH₄ 平均浓度为 $86.37 \pm 8.76 \text{ nmol/L}$,满足秋季长江上游表层水体 CH₄ 平均浓度 $90.3 \pm 53.6 \text{ nmol/L}$ 范围^[31],在世界河流中处于较低水平.而 CH₄ 扩散通量平均值为 $3.912 \pm 2.16 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,水-气界面交换通量较小,这可能与测量方法和所选用公式有关,需要进一步充实数据和完善方法.

表 3 世界部分河流表层水体 CH₄ 浓度和 CH₄ 通量以及 $p(\text{CO}_2)$ 及 CO₂ 通量

Tab. 3 The $c(\text{CH}_4)$ and CH₄ flux, $p(\text{CO}_2)$ and CO₂ flux in the surface water of the world rivers

| 河流 | $c(\text{CH}_4) /$ (nmol/L) | CH ₄ 通量 / ($\mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$) | 河流 | $p(\text{CO}_2) /$ μatm | CO ₂ 通量 / ($\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$) |
|----------------------------|--------------------------------|---|-----------------------------|----------------------------|---|
| Weaer 河 ^[32] | 830 ~ 8490 | — | Amazonian 河 ^[32] | 4350 ± 1900 | $5.61 \sim 10.18$ |
| Yaquina 河 ^[33] | 276 ~ 1730 | $193.8 \sim 4437.5$ | Hudson 河 ^[31] | 1014 | $0.67 \sim 1.50$ |
| Mckenzie ^[33] | 5 ~ 79 | 75 ~ 225 | 黄河 ^[28] | 790 ~ 1600 | 0.82 |
| Willamette ^[33] | 155 ~ 298 | $343.8 \sim 2250.0$ | 长江 ^[27] | 860 ~ 1600 | 0.74 |
| 长江 ^[34] | 51 ~ 604 | $37.3 \sim 1125.3$ | 全世界河流 ^[35] | 679 ~ 9475 | — |
| 金沙江下游(本研究) | 86.37 ± 8.76 | 3.912 ± 2.160 | 金沙江下游(本研究) | 2724.84 ± 477.18 | 2.24 ± 0.50 |

世界绝大多数河流中的 CO₂ 都呈过饱和状态, $p(\text{CO}_2)$ 基本在 2000 ~ 8000 μatm 之间,一些地区支流水体 $p(\text{CO}_2)$ 甚至高达 10000 μatm 以上^[35-36]. 近年来,国内也有一些关于水体 $p(\text{CO}_2)$ 的报道,祖桂胜^[27]、张龙军等^[28]对黄河、长江主干流的研究表明,秋季黄河干流水体 $p(\text{CO}_2)$ 为 790 ~ 1600 μatm,而长江干流水体全年 $p(\text{CO}_2)$ 为 860 ~ 1600 μatm. 本研究金沙江下游表层水体 $p(\text{CO}_2)$ 平均值为 $2724.84 \pm 477.18 \mu\text{atm}$,而与世界其他河流相比,如 Amazonian 河^[32]、Hudson 河^[31],金沙江下游 $p(\text{CO}_2)$ 在世界主要河流中属中等水平.而金沙江下游水-气界面 CO₂ 扩散通量平均值为 $2.24 \pm 0.50 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,与其他河流相比,如 Amazonian 河^[32]、Hudson 河^[31]、黄河,属于中等水平,因此作为大型河流的金沙江,对其 CO₂ 通量的研究意义重大.

金沙江下游建成、在建四座水电站,向家坝、溪洛渡水电站已于 2014 年正式投产,白鹤滩水电站将于 2020 年投产,而乌东德水电站将于 2021 年投产.水电站的建成投产、水库的蓄水,可能会影响到金沙江流域的碳循环,故对金沙江下游展开温室气体的监测研究,初步了解该流域水电站建成后温室气体的排放情况,对进一步揭示该流域的碳循环变化具有重要意义.研究发现,位于溪洛渡水电站坝前的燕子岩、向家坝库区的林家坝以及向家坝水电站坝前的邵女坪点位 $p(\text{CO}_2)$ 与 $p(\text{CH}_4)$ 相对较高,表明向家坝与溪洛渡水电站建成后,库区水体中的 CO₂ 与 CH₄ 较高,但 CO₂ 与 CH₄ 的通量相对其他点位并没有明显的增大.根据现有条件推测,水电站建成后造成的温室效应作用并不明显.

表 2 CO₂、CH₄ 分压、通量与各环境因子的相关性分析

Tab. 2 Correlations between $p(\text{CO}_2)$, $p(\text{CH}_4)$, CO₂ flux, CH₄ flux and environment factors

| 环境因子 | $p(\text{CO}_2)$ | $p(\text{CH}_4)$ | CO ₂ 通量 | CH ₄ 通量 |
|------------------|------------------|------------------|--------------------|--------------------|
| 风速 | — | — | — | 0.736^* |
| 水温 | — | 0.873^{**} | — | — |
| TA | 0.905^{**} | — | 0.855^{**} | — |
| Chl. a | — | 0.730^* | — | — |
| DIC | 0.833^* | — | 0.852^{**} | — |
| $p(\text{CO}_2)$ | 1 | — | 0.993^{**} | — |
| $p(\text{CH}_4)$ | — | 1 | — | 0.833^* |

—表示无明显相关性; * 表示显著相关, $\text{Sig.} \leq 0.05$; ** 表示极显著相关, $\text{Sig.} \leq 0.01$.

3 结论

1) 夏季金沙江下游汛期表层水体 $p(\text{CO}_2)$ 平均值为 $724.84 \pm 477.18 \mu\text{atm}$ 在世界主要河流中属中等水平, $p(\text{CO}_2)$ 值在已建成的向家坝与溪洛渡水电站坝前以及库区部位相对较高; 表层水体 $p(\text{CH}_4)$ 平均值为 $59.96 \pm 6.74 \mu\text{atm}$ 且空间分布较为均匀, 在世界河流中处于较低水平。

2) 夏季金沙江下游水-气界面 CH_4 通量为正值, 表现为“源”的特征, 平均值为 $0.000163 \pm 0.00009 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 水-气界面 CO_2 通量全为正值, 表现为“源”的特征, 平均值为 $2.24 \pm 0.50 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 在世界河流中处于中等水平。通量的变化趋势基本与 $p(\text{CO}_2)$ 、 $p(\text{CH}_4)$ 保持一致。

3) 2015 年 8 月, 金沙江下游水-气界面 CH_4 通量与 $p(\text{CH}_4)$ 、风速均呈正相关, 而 CO_2 通量与 $p(\text{CO}_2)$ 、DIC、碱度、风速均呈正相关, 其他环境因素的影响不明显, 有待进一步研究。

4 参考文献

- [1] Ludwig W, Probst JL, Kempe S. Predicting the oceanic input of organic carbon by continental erosion. *Global Biogeochemistry Cycle*, 1996, **10**(1): 23-41.
- [2] Guo Jinsong, Jiang Tao, Li Zhe *et al.* Analysis on partial pressure of CO_2 and influencing factors during spring phytoplankton bloom in the backwater area of Xiaojiang River in Three Gorges Reservoir. *Advances in Water Science*, 2011, **22**(6): 829-838. [郭劲松, 蒋滔, 李哲等. 三峡水库澎溪河春季水华期 $p(\text{CO}_2)$ 及影响因素分析. 水科学进展, 2011, **22**(6): 829-838.]
- [3] Zhang Chao, Gao Quanzhou, Tao Zhen *et al.* Chemical weathering and CO_2 consumption in the Wuhua River basin, eastern Guangdong Province. *J Lake Sci*, 2013, **25**(2): 250-258. DOI: 10.18307/2013.0211. [张超, 高全洲, 陶贞等. 粤东五华河流域的化学风化与 CO_2 吸收. 湖泊科学, 2013, **25**(2): 250-258.]
- [4] Cole JJ, Prairie YT, Caraco NF *et al.* Plumbing the global carbon cycle: Integrating inland waters into the terrestrial carbon budget. *Ecosystems*, 2007, **10**(1): 172-185.
- [5] Li Zhe, Bai Lei, Guo Jinsong *et al.* Comparative study on water-air CO_2 , CH_4 flux in two tributaries in the Three Gorges Reservoir, China. *Environmental Sciences*, 2013, **34**(3): 1008-1016. [李哲, 白镭, 郭劲松等. 三峡水库两条支流水-气界面 CO_2 、 CH_4 通量比较初探. 环境科学, 2013, **34**(3): 1008-1016.]
- [6] Degens ET, Kempe S, Richey JE eds. Biogeochemistry of major world rivers. New York: John Wiley and Sons, 1991: 42.
- [7] Zhao Yan, Zeng Yuan, Wu Bingfang *et al.* Review of methods from measuring greenhouse gas flux from the air-water interface of reservoirs. *Advances in Water Science*, 2011, **22**(1): 135-146. [赵炎, 曾源, 吴炳方等. 水库水-气界面温室气体通量监测方法综述. 水科学进展, 2011, **22**(1): 135-146.]
- [8] Urabe J, Iwata T, Yagami Y *et al.* Within-lake and watershed determinants of carbon dioxide in surfacewater: A comparative analysis of a variety of lakes in the Japanese Islands. *Limnology and Oceanography*, 2011, **56**(1): 49-60.
- [9] Jonsson A, Aberg J, Jonsson M. Variations in $p(\text{CO}_2)$ during summer in the surface water of an unproductive lake in northern Sweden. *Tellus B*, 2007, **59**: 797-803.
- [10] Huotari J, Ojala A, Peltomaa E *et al.* Temporal variations in surface water CO_2 concentration in a boreal humic lake based on high-frequency measurements. *Boreal Environment Research*, 2009, **14**: 48-60.
- [11] Pumpanen J, Kolari P, Minkinen K *et al.* Comparison of different chamber techniques for measuring soil CO_2 ef-flux. *Agricultural and Forest Meteorology*, 2004, **123**: 159-176.
- [12] Tremblay A, Varfalvy L, Roehm C *et al.* eds. Greenhouse gas emissions: Fluxes and processes, hydroelectric reservoirs and natural environments. New York: Springer, 2005: 725-732.
- [13] Kolb B, Ertre LS eds. Static headspace-gas chromatography, theory and practice(Second Edition). New York: John Wiley and Sons, 2006: 349.
- [14] Goldenfum J ed. GHG measurement guidelines for freshwater reservoirs. The UK: The International Hydropower Association, 2010: 76.
- [15] Weiss RF. Carbon dioxide in water and seawater: The solubility of a non-ideal gas. *Marine Chemistry*, 1974, **2**: 203-215.
- [16] Waest RC, Astle MJ eds. CRC Handbook of Chemistry and physics. New York: CRC, 2007: 88.
- [17] Kampbell DH, Vandegrift SA. Analysis of dissolved methane, ethane, and ethylene in ground water by a standard gas

- chromatographic technique. *Journal of Chromatographic Science*, 1998, **36**: 253-256.
- [18] Billen T, Libner P, Fischer R *et al.* Investigating the transfer processes across the free aqueous viscous boundary layer by the controlled flux method. *Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology*, 1989, **41**: 177-195.
- [19] Cole JJ, Caraco NF. Atmospheric exchange of carbon dioxide in a low-wind oligotrophic lake measured by addition of SF_6 . *Limnology and Oceanography*, 1998, **43**: 647-656.
- [20] Macintyre S, Wanninkhof R, Chanton JP. Trace gas exchange across the air-water interface in freshwater and coastal marine environments. New York: P. A. Matson and Harriss Blackwell Science, 2006: 52-97.
- [21] Roehm CL, Prairie YT, Giorgio PA. The $p(\text{CO}_2)$ dynamics in lakes in the boreal region of northern Québec, Canada. *Global Biogeochemical Cycles*, 2009, **23**: 3013.
- [22] Wanninkhof BR. Relationship between gas exchange and wind speed over the ocean. *Journal of Geophysical Research*, 1992, **97**(5): 7373-7381.
- [23] Crusius J, Wanninkhof R. Gastransfer velocities measured at low wind speed over a lake. *Limnology and Oceanography*, 2003, **48**(3): 1010-1017.
- [24] Morel F ed. Principles of aquatic chemistry. New York: John Wiley and Sons, 1982: 446.
- [25] Anderson CB. Understanding carbonate equilibria by measuring alkalinity in experimental and natural systems. *Journal of Geoscience Education*, 2002, **50**(4): 389-403.
- [26] Bates NR, Mathis JT, Jeffries MA *et al.* Air-sea CO_2 fluxes on the Bering Sea shelf. *Biogeosciences Discussions*, 2011, **8**(5): 1237-1253.
- [27] Gui Zusheng. Study on the distribution and influence mechanism of $p\text{CO}_2$ in the Yangtze River mainstream and estuary [Dissertation]. Qingdao: Ocean University of China, 2007. [桂祖胜. 长江干流及其河口水体 $p\text{CO}_2$ 的分布与影响因素的初步研究[学位论文]. 青岛: 中国海洋大学, 2007.]
- [28] Zhang Longjun, Xu Xuemei, Wen Zhichao. Control factors of $p\text{CO}_2$ and CO_2 degassing fluxes from the Yellow River in autumn. *Advances in Water Science*, 2009, **20**: 227-235. [张龙军, 徐雪梅, 温志超. 秋季黄河 $p\text{CO}_2$ 控制因素及水-气界面通量. 水科学进展, 2009, **20**: 227-235.]
- [29] Davies JM, Hesslein RH, Kelly CA *et al.* $p\text{CO}_2$ method for measuring photosynthesis and respiration in freshwater lakes. *Journal of Plankton Research*, 2003, **25**(4): 385-395.
- [30] Zhang G, Zhang J, Liu S *et al.* Methane in the Changjiang(Yangtze River) Estuary and its adjacent marine area: Riverine input, sediment release and atmospheric fluxes. *Biogeochemistry*, 2008, **91**(1): 71-84.
- [31] Zhao Yuchuan. Distributions and fluxes of methane and nitrous oxide in the Changjiang(Yangtze River) and its estuary abstract [Dissertation]. Qingdao: Ocean University of China, 2011. [赵玉川. 长江流域及长江口溶解性甲烷和氧化亚氮的分布与释放通量[学位论文]. 青岛: 中国海洋大学, 2011.]
- [32] Grunwald M, Dellwing O, Beck M *et al.* Methane in the southern North Sea: Sources, spatial distribution and budgets. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2009, **81**(4): 445-456.
- [33] De Angelis MA, Lilley MD. Methane in surface waters of Oregon estuaries and rivers. *Limnology and Oceanography*, 1987, **32**(3): 716-722.
- [34] Zhao Jing, Zhang Guiling, Wu Ying *et al.* Distribution and emission of methane from the Changjiang. *Environmental Science*, 2011, **32**(1): 18-25. [赵静, 张桂玲, 吴莹等. 长江中溶存甲烷的分布与释放. 环境科学, 2011, **32**(1): 18-25.]
- [35] Cole JJ, Caraco NF. Carbon in catchments: Connecting terrestrial carbon losses with aquatic metabolism. *Marine Freshwater Research*, 2001, **52**: 101-110.
- [36] Richey JE, Melack JM, Aufdenkampe AK *et al.* Outgassing from Amazonian rivers and wetlands as a large tropical source of atmospheric CO_2 . *Nature*, 2002, **416**: 617-620.