分 类 号：X835　　密 级：无

学校代码：10414　　学 号：402017010032

江西师范大学

硕士研究生学位论文

福建省古田水库水体溶解性甲烷时空分异特征及其影响因素研究

Spatio-temporal distribution patterns of dissolved methane and the influencing factors in the Gutian Reservior Fujian Province, China

陈功伟

院所：地理与环境学院　　导师姓名：倪才英

学科专业：自然地理学　　研究方向：水体碳循环

二〇二〇年五月

独 创 性 声 明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：　　签字日期：　　年　　月　　日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解江西师范大学研究生院有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权江西师范大学研究生院可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名：　　导师签名：

签字日期：　　年　　月　　日　　签字日期：　　年　　月　　日

摘　要

水库是大气甲烷（CH_4）重要的排放源。为了揭示亚热带水库水体溶解性 CH_4 时空分异特征，本研究以福建省古田水库为研究对象，在水库的丰水期、枯水期与平水期对库区水体溶解性 CH_4 及其环境因子进行测定与分析。研究结果表明：

（1）古田水库水体表层溶解性 CH_4 的浓度变化范围为 0.05−0.40 μmol·L^{-1} 表现为：丰水期>枯水期>平水期。空间上，丰水期北部库区较高，东部库区较低。枯水期在水库出入口处浓度较低，中间区域浓度较高。平水期在北部、东部库区浓度较低，南部库区浓度较高，南北差异显著。丰水期溶解性 CH_4 和 pH 正相关与 NO_3^- 负相关，枯水期溶解性 CH_4 浓度分布与 NH_4^+ 和 NO_3^- 负相关。平水期溶解性 CH_4 浓度与叶绿素（Chla）和 NO_3^- 负相关。

（2）丰水期库区水体溶解性 CH_4 的浓度高于上下游河流，但是库区水体 NH_4^+ 和 NO_3^- 显著低于上游河流。枯水期库区水体溶解性 CH_4 的浓度与上游河流浓度略低，较下游河流略高，库区水体溶解性无机碳（DIC）和 NO_3^- 浓度显著低于上下游河流。平水期上下游河流水体溶解性 CH_4 显著高于库区水体。三个时期库区水体的 pH 与 Chla 的浓度均高于上下游河流。

（3）利用 LM86、CW03、MY95 和 RC01 四个模型计算水库水气界面 CH_4 通量结果分别为：0.41±0.29 μmol·m^{-2}·h^{-1}、1.09±0.79 μmol·m^{-2}·h^{-1}、1.33±0.99 μmol·m^{-2}·h^{-1} 和 5.54±3.74 μmol·m^{-2}·h^{-1}。与溶解性 CH_4 浓度不同，CH_4 扩散通量时间上均表现为丰水期>平水期>枯水期。空间上，丰水期水气界面 CH_4 扩散通量与溶解性 CH_4 一致；枯水期和平水期南部库区较高，北部和东部库区 CH_4 扩散通量较低。

以上研究结果表明，库区水体是 CH_4 的排放源。库区水体表层溶解性 CH_4 浓度以及模型估算的 CH_4 排放量在不同的时期，均呈现出较大的空间异质性，各个时期之间也存在较大的差异。水体中的 NH_4^+、NO_3^-、pH 和 Chla 是引起溶解性 CH_4 时空分布差异的主要因素。在 CH_4 排放量估算和预测时，需要充分考虑水库的年内变化和水库水体溶解性 CH_4 的空间异质性。

关键词：古田水库；溶解性甲烷；时空分布；溶解性无机碳；溶解性有机碳

Abstract

In order to reveal the spatial-temporal distribution of dissolved CH_4 in subtropical reservoirs, the study examined and analyzed of concentrations of dissolved CH_4 and its environmental factors in the water body of the Gutian reservoir, Fujian Province, and upper and lower reaches during the high flow, the low flow and the medium flow. The results show that:

(i) The concentrations of dissolved CH_4 in Gutian Reservoir ranged from 0.05 to 0.40 $\mu mol \cdot L^{-1}$, and listed as high flow > low flow > medium flow. During three periods, were higher during the high flow compared with dry and medium flow. During the high flow, the concentrations of dissolved CH_4 was higher in the north and lower in the east, while the concentrations were lower at the inlet and higher in the middle area during the dry season. During the medium flow, the concentrations of dissolved CH_4 were lowest in the north and east and highest in the south of the reservoir. The difference of the concentrations of dissolved CH_4 was significant between north and south. The concentrations of NO_3^- and pH were the main factors affecting the spatial differentiations of dissolved CH_4 concentrations during the high flow, the concentrations of NO_3^- and NH_4^+ were closely related to dissolved CH_4 concentrations in the low flow. Lastly, during the medium flow, the concentrations of dissolved CH_4 were mainly affected by the concentrations of Chla and NO_3^-.

(ii) During the high flow, the concentrations of dissolved CH_4 in the reservoir were higher than those in the upstream and downstream, while the concentrations of NH_4^+ and NO_3^- are significantly lower than those in the upstream. During the low flow, the concentrations of dissolved CH_4 in the reservoir were comparable than those in the upstream and were slightly higher than those in the downstream. The concentration of DIC and NO_3^- in the reservoir area is significantly lower than that in the upstream and

downstream rivers. During the medium flow, the concentrations of dissolved CH_4 were higher in the river compared with the reservoir. Across three periods, all the pH and the concentrations of Chla were higher in the reservoir than all the streams.

(iii) According to the model LM86、CW03、MY95 and RC01, the CH_4 emission fluxes of reservoir were 0.41±0.29, 1.09±0.79, 1.33±0.99 and 5.54±3.74 $\mu mol \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$. Different with the concentrations of dissolved CH_4, the CH_4 emission fluxes listed as follow: high flow > medium flow > low flow. During the high flow, the spatial distributions of CH_4 emission fluxes were similar with the concentrations of dissolved CH_4. During the other periods, the CH_4 emission fluxes were higher in the south and lower in the north and east of the reservoir.

Combined, this result suggested that the reservoir is the source of CH_4 emission. The concentrations of dissolved CH_4 of the reservoir and the CH_4 emission fluxes changed across different periods and across the reservoir. The concentrations of NH_4^+, NO_3^- and Chla and pH are the main environmental factors to determine the distributions of CH_4 emission fluxes. In the future, the spatial-temporary changes of dissolved CH_4 concentrations should be considered in the predicting CH_4 fluxes.

Key words: Gutian Reservoir; Dissolved methane; Spatial-temporal distribution; Dissolved inorganic carbon; Dissolved organic carbon

目　录

摘　要..... I

Abstract..... II

目　录.....IV

第 **1** 章 绪　论..... **- 1 -**

1.1 选题背景..... - 1 -

1.2 研究进展..... - 2 -

1.2.1 陆域水体溶解性 CH_4 研究..... - 2 -

1.2.2 水库水体溶解性 CH_4 研究..... - 3 -

1.2.3 水库水体溶解性 CH_4 的环境影响因子..... - 9 -

1.3 研究内容与研究意义..... - 13 -

1.3.1 研究内容..... - 13 -

1.3.2 研究意义..... - 14 -

1.4 技术路线..... - 15 -

第 **2** 章 研究区域与研究方法..... **- 16 -**

2.1 研究区概况..... - 16 -

2.2 研究方法..... - 19 -

2.2.1 研究方案及准备..... - 19 -

2.2.2 环境因子测定及样品采集..... - 22 -

2.3 室内实验分析方法..... - 22 -

2.4 数据处理与分析..... - 24 -

第 **3** 章 福建古田水库库区水体溶解性 **CH_4** 时空分布特征..... **- 28 -**

3.1 库区水体溶解性 CH_4 及环境因子特征分析..... - 28 -

3.1.1 各时期库区水体溶解性 CH_4 及环境因子特征..... - 28 -

3.1.2 库区水体溶解性 CH_4 及环境因子时空分布特征分析 - 29 -
3.2 库区水体溶解性 CH_4 与环境因子间的关系分析 - 36 -
3.2.1 溶解性 CH_4 浓度与环境因子间相关性分析 - 36 -
3.2.2 各环境因子间相关性分析 - 37 -
3.2.3 溶解性 CH_4 与环境因子间的回归分析 - 37 -
3.3 讨论 - 40 -
3.3.1 古田水库水体溶解性 CH_4 变化特征及其与其它水体对比分析 - 40 -
3.3.2 古田水库水体溶解性 CH_4 时空差异成因分析 - 42 -
3.4 本章小结 - 44 -
第 4 章 福建古田水库上下游河流与库区水体溶解性 CH_4 关系 - 45 -
4.1 库区上下游河流水体溶解性 CH_4 及环境因子特征分析 - 45 -
4.1.1 上下游河流水体溶解性 CH_4 及环境因子时空变化特征 - 45 -
4.1.2 上下游河流与库区水体溶解性 CH_4 及环境因子间对比 - 52 -
4.2 河流与库区水体溶解性 CH_4 及其环境因子间的关系分析 - 57 -
4.2.1 局部莫兰指数分析 - 57 -
4.2.2 上下游河流水体溶解性 CH_4 浓度与环境因子间相关分析 - 57 -
4.3 讨论 - 58 -
4.3.1 上下游河流水体溶解性 CH_4 变化特征分析 - 58 -
4.3.2 上下游河流与库区水体溶解性 CH_4 关系分析 - 59 -
4.4 本章小结 - 62 -
第 5 章 福建古田水库水气界面 CH_4 扩散通量时空分布特征 - 63 -
5.1 水库水气界面 CH_4 通量特征分析 - 63 -
5.1.1 不同模型水库水气界面 CH_4 扩散通量 - 63 -
5.1.2 水库水气界面 CH_4 扩散通量时空分布特征 - 64 -
5.2 水库水气界面 CH_4 通量与环境因子之间的关系分析 - 66 -
5.2.1 水库水气界面 CH_4 扩散通量与环境因子间相关分析 - 66 -

5.2.2 水库水气界面 CH_4 扩散通量与环境因子间的逐步回归分析 - 67 -
5.3 讨论 - 67 -
5.3.1 古田水库水气界面 CH_4 扩散通量与其它水体的比较 - 67 -
5.3.2 古田水库水气界面 CH_4 扩散通量时间变化 - 69 -
5.3.3 古田水库水气界面 CH_4 扩散通量空间变化 - 70 -
5.4 本章小结 - 71 -
第 6 章 结论与展望 - 73 -
6.1 结论 - 73 -
6.2 不足与展望 - 74 -
参考文献 - 75 -
致 谢 - 92 -
在读期间公开发表论文（著）及科研情况 - 93 -

第 1 章 绪 论

1.1 选题背景

水库是人类根据实际需要在河流上修建的进行拦洪蓄水、调节水流的水利工程建筑物（Berberich *et al*., 2019）。随着能源需求的增长，目前全球有 100 多万座大坝正在运行，根据水库的功能，可将水库分为：水源水库、水电水库、防洪水库等类型(Lehner *et al*., 2011)。其中，水源水库主要为人类的生产生活提供充足的水源，以保障正常生产生活用水。水电水库主要的功能是为社会发展及人类生活提供能源。防洪水库的主要功能是为了拦截洪水，削减洪峰，减少洪水对社会经济发展的破坏。最后，除了上述功能外，水库的建成后还可以成为水产养殖的场所，为航运提供平稳的运行环境，同时库区内的优美风景也为当地提供了旅游资源。

水库的修建对当地经济社会的发展具有重大意义。首先，水库解决了水资源时空分布不均的缺点，保障人类生产生活的持续运行。有对城市水库的研究调查发现，许多国家通过修建水库来保障城市用水，以维持城市正常运转（Ignatius and Rasmussen, 2016）。同时，水库建成后农业灌溉的面积增加，提高了农业生产产量（Biemans *et al*., 2011）。其次，水库的修建保障了附近地区的生产安全。有研究表明，水库在河流洪水期间能够有效的削减洪峰、截留洪水，避免了附近工农业生产受损（Naqvi *et al*., 2018）。最后，水库还能为工农业生产及生活提供能源。有研究得出，水库发电提供的电力为当地工业发展提供大量的能源促进一些相关产业的发展（Li *et al*., 2018）。因此，水库的修建对当地社会经济的发展起做出了重要的贡献，对提高人们的生活水平及可持续发展起到保障作用，也在人类发展中起着不可忽视的作用。

水库的建设对周围自然生态环境也产生了重要的影响。首先，改变了原来地区的小气候，水库能够增加附近地区大气的湿度及增加地区的降水，调节周围地区的温度，减少周围地区的温差（Loken *et al*., 2019）。其次，水库建成后蓄水接纳了来

自周围地区有机物等其他污染物质，沉积在水库中的营养物质对水库的水质产生影响。研究证明，水库内水流速度减小，透明度增加促进了藻类的光合作用，加剧了水库水体富营养化进程。再次，水库改变了河流原来的水环境，对于原有的生物栖息环境产生影响，对生物多样性造成破坏（Tundisi, 2018）。大坝的修建阻止了一些鱼类产卵的通道，造成物种消失，并且导致一些喜欢激流水环境的鱼类消失（Zhao *et al*., 2019）。最后，水库对原有河流的碳循环产生重大影响。由于库前大坝的阻拦，水流减缓导致了河流所带来的有机质在库区内大量沉积，不仅消耗了大量的库容，而且大量的颗粒物质吸附了大量的污染物沉积于库区中，降低了水库所带来的经济效益。更重要的是，库区内也沉积大量的含碳物质，阻止了原有碳循环过程，对原有的碳循环路径产生影响（Badenko *et al*., 2016）。

近年来，有研究表明，水库的建设影响了原有河流碳循环的过程，且水库也成为甲烷（CH_4）产生和排放的重要场所，水库沉积物中在水库底部缺氧的环境下导致水体溶解性 CH_4 的浓度增加（Fernandez *et al*., 2019）。因此可知，水库修建后形成其独特的水环境，拦截汇入的物质，对水文、水质产生影响，最终对水体溶解性 CH_4 的产生与分布产生重大影响。所以，对于水库水体溶解性 CH_4 的时空动态的关注具有现实意义。

1.2 研究进展

1.2.1 陆域水体溶解性 CH_4 研究

水体因其独特环境对全球碳循环产生重要的影响。尽管内陆水域只占地球表面总面积的很小部分，但却对全球碳循环起着重要作用（Tranvikr *et al*., 2009; Cole *et al*., 2007; Battin *et al*., 2009），并对陆域 CH_4 气体的产生与排放也具有重要贡献（Krinner, 2003）。根据估计，全球内陆水域包括水库，河流、湖泊、沼泽湿地等，这些水域面积约为 0.43×10^6 ha，其每年碳排放的含量约为 0.75 Pg（Bansal *et al*., 2018）。因此，内陆水体对 CH_4 的产生作用不容忽视。

对于水体溶解性 CH_4 的来源、浓度及动态特征是研究者关注的重点。目前的研究认为，水生生态系统所产生的溶解性 CH_4 对碳循环有重要的影响，溶解性 CH_4 主要来自于水体的沉积物而不是水体本身，在水深较深的厌氧环境下，沉积物的有机质在微生物的作用下分解成 CH_4 扩散入水中（Borges *et al*., 2011）。水体溶解性 CH_4 的浓度高低受到 CH_4 的产生、氧化与排放等因素决定，而这些因素受到水体环境条件的影响，如营养盐、水温等（胡蓓蓓等, 2013）。除此外，人为作用造成大量污染物进入水体，提高了水体碳的浓度，导致水体产生大量的 CH_4 气体（Crawford *et al*., 2013）。对于水体溶解性 CH_4 的分布研究开始于河流的河口处，研究表明，河口水体中的溶解性 CH_4 存在时空变异的特征，且每个地区因其所在的环境差异导致水体溶解性 CH_4 的浓度在不同时期不尽相同，有学者对河流水体的研究发现，河流独特的环境导致水体的溶解性 CH_4 浓度与饱和度较高（Upstill-Goddard *et al*., 2000）。此外，水中的植物生长、成熟与凋亡，使得水体 CH_4 浓度出现季节变化（Abril and Borges, 2005; Cotoviczt *et al*., 2016）。而位于不同纬度地区河流 CH_4 的浓度也不相同，位于高纬度地区的 Tyne River（泰恩河）水体溶解性 CH_4 浓度最低，为 2.6 $nmol \cdot L^{-1}$，而在低纬度的亚马孙河则表现出较高的浓度，为 3700 $nmol \cdot L^{-1}$（Devol *et al*., 1990; Middelurg *et al*., 2002）。目前，国内对于水体溶解性 CH_4 的研究主要集中在河流入海口及大型湖泊，如长三角、黄河口、太湖等（赵静等, 2011），而对于小流域及小型水库的研究较少。

1.2.2 水库水体溶解性 CH_4 研究

（1）水库水体溶解性 CH_4 产生及时空动态研究进展

水库在全球 CH_4 产生与排放中起着至关重要的作用（Phyoe and Wang, 2019）。有研究表明，水库影响着有机碳、沉积物及其他物质向下游的输送，大坝水库的建设使得大量溶解性碳保留在水库库区中，而水库缺氧的环境为 CH_4 的产生提供了条件，从而增加了水库水体中溶解性 CH_4 的浓度（Cardoso-Silva *et al*., 2018）。河流筑坝主要影响着水库对水体中有机碳沉积的效率，研究得出，水库修建之后改变了

原本河流的水文环境，提高了含碳物质在库区中的沉积速率，影响了原有河流 CH_4 产生的环境与过程(Shi *et al.*, 2017）。此外，在水库的底部，来自于陆源或原水淹陆地的有机质沉积于水库底部形成沉积层，这些物质在底部缺氧的环境下易被微生物分解成 CH_4 气体扩散入水中（Goldenfum and Avruch, 2012）。同时，水库具有稳定的环境也为微生物的生存提供条件，增加微生物对水体中对有机质的分解时间，提高水体溶解性 CH_4 的浓度。目前认为，水库水体溶解性 CH_4 的来源包括两个方面（Bansal *et al.*, 2015）：①来自水库底部厌氧沉积物及厌氧水体产生的 CH_4 垂直方向输入；②浅水沿岸带和上游河流所输入的溶解性 CH_4 也是水库库区水体溶解性 CH_4 的重要来源（图 1-1）。水库的修建增加了 CH_4 的产生概率并且在一定条件下可能成为大气 CH_4 的来源之一。因此，水库水体溶解性 CH_4 一直是国内外的研究热点。

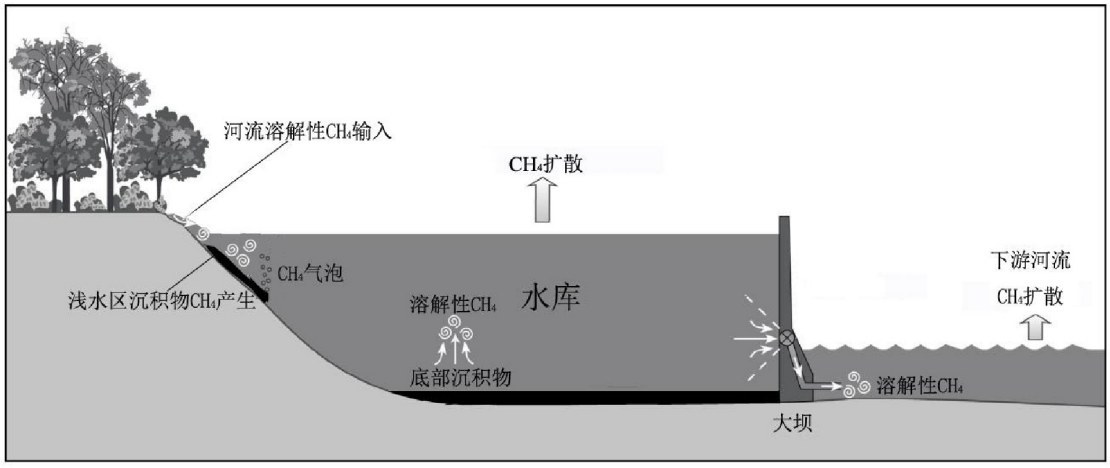

图 **1-1** 水库溶解性 CH_4 来源及排放过程
Fig. 1-1 Source and disffusion of dissolved methane in reservoir

在全球各地区，北欧（Juutinen *et al.*, 2009）、西欧（Descloux *et al.*, 2017），北美（Teodoru *et al.*, 2012）、中国（Chen *et al.*, 2009; Xiao *et al.*, 2013），均有水库水体溶解性 CH_4 浓度时空分异特征的相关研究。但上述研究多数集中在寒带和温带地区，热带和亚热带等淡水水域系统的案例研究比例不到 10%（Itoh *et al.*, 2015）。与淡水湖泊相似，水库水体溶解性 CH_4 浓度受自然气候和降雨模式影响深刻。以北半球亚热带地区为例，丰水期集在高温多雨的夏季，水库深水区易形成缺氧区域导致水库具有较高的 CH_4 生成潜力（Pasche *et al.*, 2011）。与此相反，水库的枯水期

主要集中在温暖干旱的秋季。水体从缺氧中恢复时，经历垂直混合，这可以降低沉积物中产甲烷菌对 CH_4 产生的潜能，并且可以促进甲烷氧化细菌对水柱内的 CH_4 氧化（Itoh *et al.*, 2015）。与天然湖泊相比，水电站水库受人为扰动影响较大。无论是水源水库、水电水库还是防洪水库均需要通过大坝调节储水和放水，使得水库库容保持在合理范围值，但水库在丰水期、平水期和枯水期大坝调节储水和放水的频率并不一致（龚婉晴等, 2019）。丰水期由于降水量较大，水库在短时蓄水后，将开闸放水，从而极大程度地扰动水体，并影响水库水体溶解性 CH_4 的释放和氧化（彭文杰等, 2018）。枯水期由于降水量较少，往往蓄水时间相较于枯水期延长，有利于水库溶解性的 CH_4 的储存（姜星宇等, 2017）。因此，水电站水库在丰水期和平水期的放水和储水模式，将对水库库区 CH_4 的时空分异特征，特别在水库河流入水口和出水口产生巨大的影响。由此可知，受到自然与人为因素的干扰对于水库水体溶解性 CH_4 的产生的影响颇具有自身的特点。

（2）水库水体溶解性 CH_4 估算水气界面 CH_4 扩散通量研究

目前全球有 100 多万座水库正在运行（Lehner *et al.*, 2011）。据估计，全球水库每年可排 13.3 Tg CH_4 yr^{-1}，在淡水水域温室气体排放总量中所占比例达 20%。100 年尺度下，以二氧化碳当量计算，全球的水库温室气体中 79%以 CH_4 形式排放，而 CO_2 与 N_2O 分别仅占 17%和 4%（Deemer *et al.*, 2016）。因此，估算水库水体 CH_4 产生和排放量是准确评估全球陆域水体碳通量的重点。因此，水库 CH_4 排放受到广泛关注（Barros *et al.*, 2011; Itoh *et al.*, 2015），相关研究涉及热带地区（Gunkel, 2009; Abril *et al.*, 2005）、亚热带（Chanudet *et al.*, 2011）、温带地区（Descloux *et al.*, 2017）、寒带地区（Huttunen *et al.*, 2003）水库，遍布西欧（Descloux *et al.*, 2017）、北美（Teodoru *et al.*, 2012）、南美（Abril *et al.*, 2005）、中国（Chen *et al.*, 2009; Xiao *et al.*, 2013）等地区。

水库 CH_4 排放主要研究方法包括悬浮箱法（Zhao *et al.*, 2013; Huttunen *et al.*, 2003）、模型估算法（Cole *et al.*, 2010; Beaulieu *et al.*, 2014）、涡度相关法（Eugster et al., 2011）、导致漏斗法（Miller *et al.*, 2017）。模型估算法又称梯度法，是一种基于水气

界面扩散的模型方法，因操作简便，广泛应用于水库水气界面 CH_4 扩散通量研究（Cole *et al*., 2010; Beaulieu *et al*., 2014）。薄边界层扩散模型法（Thin boundary layer equation，TBL）在水库水气界面 CH_4 扩散通量研究中最为常见。（1）该方法通过研究水库表层水体中的溶解性 CH_4 浓度，（2）表层水体与大气达到平衡状态时的 CH_4 浓度，二者的浓度差与 CH_4 传输速率的乘积计算得到 CH_4 扩散通量（Natchimuthu *et al*., 2016）。其中，如何计算 CH_4 传输速率是该方法的关键，可通过与风速有关的方程求得（Cole and Caraco, 1998）。该方法可通过快速采集水体表层水样测定其溶解性 CH_4 浓度和其它相关指标而快速计算出水库水气界面 CH_4 扩散通量，其采样空间、时间分辨率较高，是研究水库 CH_4 扩散通量时空变化的良好选择。但也有研究发现边界层扩散模型法估算的 CH_4 通量低于悬浮静态箱所测的值，尤其是当风速较低时（St. Louis *et al*., 2000）。

①水气界面 CH_4 扩散通量

水气界面 CH_4 的扩散通量使用薄边界层扩散模型法进行计算，其计算公式如公式 1-1 所示（Raymond and Cole, 2001; Bastviken *et al*., 2008）：

$$F = K_X \times \Delta C = (C_W - C_{eq}) \qquad \text{公式（1-1）}$$

其中，F 为水库的水气界面 CH_4 扩散通量（$\mu mol \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$），$\Delta C$ 为水库表层水体中溶解性 CH_4 浓度（C_w）和水库的表层水体与大气达到平衡状态时的 CH_4 浓度（C_{eq}）的差值（$\mu mol \cdot m^{-3}$）。C_{eq} 可根据亨利常数（Sander, 1999）及气体在空气中的分压得出，Kx 为气体传输速率（$m \cdot h^{-1}$）（Cole *et al*., 2010; Sturm *et al*., 2014）。

②气体传输速率 Kx 的计算方法如公式 1-2 所示（Jähne *et al*., 1989）：

$$K_x = K_{600}(Sc/600)^{-X} \qquad \text{公式（1-2）}$$

式中，Kx 为气体传输速率（$cm \cdot h^{-1}$），x 为常量，取值与风速有关，当风速≤3 $m \cdot s^{-1}$ 时，x=0.66，当风速>3$m \cdot s^{-1}$ 时，x=0.5； Sc 为施密特（Schmidt）常数（Demarty *et al*., 2011)。施密特常数可通过温度计算得出（Wanninkhof, 1992）。k_{600} 是施密特常数为 600 时的气体传输速率（$cm \cdot h^{-1}$），可由水库的水体表面以上 10m 处的风速(U_{10})推算得出，是计算气体传输速率的关键参数。

③施密特常数 Sc 如公式 1-3 所示(Wanninkhof, 1992)：

$$Sc = A - Bt + Ct^2 - Dt^3 \qquad \text{公式（1-3）}$$

式中，t 为摄氏温度，计算淡水生态系统中 CH_4 气体施密特常数时，公式中 A=1897.8， B=114.28，C=3.2902， D=0.039061。

④水库表层溶解性 CH_4 浓度 C_w 如公式 1-4 所示（Johnson *et al.*, 1990; 杨平, 2017）：

$$C_{\mathrm{w}} = C_{gas} \times (\beta \times \mathrm{RT}/22.356 + V_{\mathrm{gas}} / V_{lid}) \qquad \text{公式（1-4）}$$

式中，C_W 为水库表层水体中溶解性 CH_4 浓度，C_{gas} 为使用顶空平衡法得到的顶空平衡后的水体 CH_4 浓度（$\mu mol \cdot L^{-1}$），β为 Bunsen 系数（$L \cdot L^{-1} \cdot atm^{-1}$），R 为理想气体状态常数（0.08205 $L \cdot atm \cdot mol^{-1} k^{-1}$），T 为热力学温度（K），22.365 为标准状态下气体摩尔体积（$L \cdot mol^{-1}$），V_{gas} 为顶空瓶内气体空间的体积，V_{liq} 为顶空瓶内水的体积（ml）。

⑤Bunsen 系数β的计算（Wanninkhof, 1992）：

$$In\beta = A_1 + A_2(100/T) + A_3 In(T/100) + S[B_1 + B_2(T/100) + B_3(T/100)^2] \qquad \text{公式（1-5）}$$

式中，A_1、A_2、A_3、B_1、B_2、B_3 为计算 Bunsen 系数的相关常数，对 CH_4 气体而言，分别取值为：A_1~A_3：–68.882、101.4956、28.7314、B_1~B_3：–0.076146、0.043970、–0.0019387。S 为水体盐度（‰），T 为水体热力学温度（K），β为 Bunsen 系数（$L \cdot L^{-1} \cdot atm^{-1}$）。

⑥表层水体与大气达平衡时的 CH_4 浓度（C_{eq}）的计算（Sander, 1999）：

$$C_{\mathrm{eq}} / C_g = k_H \times RT = k_H^{\vartheta} \times \exp(-\Delta \mathrm{soln}H/\mathrm{R}(1/T - 1/T^{\vartheta})) \times RT \qquad \text{公式（1-6）}$$

$$\Delta_{\mathrm{soln}} H / R = -\mathrm{d}(\mathrm{In}k_H) / d(1/T) \qquad \text{公式（1-7）}$$

式中，C_g 为现场大气中 CH_4 浓度，R 为理想气体状态常数（0.08205 $L \cdot atm \cdot mo^{-1} \cdot k^{-1}$），T 为热力学温度（K），$k_H$ 为亨利定律常数，k_H^{θ}为标准状态下亨利定律常数（$M \cdot atm^{-1}$），$\Delta_{soln}H/R$ 单位为 k，对 CH_4 气体而言，k_H^{θ}与$\Delta_{soln}H/R$ 可取值为 $1.3\times10^{-3} M \cdot atm^{-1}$ 和 1800k（Kavanaugh and Trussell, 1980）；$1.4\times10^{-3} M \cdot atm^{-1}$ 和 1600k（Lide and Frederikse, 1995），更多取值可见 Sander(1999)报道。

⑦k_{600} 计算

已有大量报道对 k_{600} 做出估算，主要通过 U_{10} 与 K_{600} 进行拟合，建立经验公式（表 1-1）。二者的关系主要包括线性关系（Liss and Merlivat, 1986），幂函数关系，指数关系（Raymond and Cole, 2001）。有一些研究发现双段函数更符合二者的关系，有研究指出二者的拟合关系包括三种拟合结果：①风速 3.7 $m\cdot s^{-1}$ 为分界点的双段线性函数。②符合幂函数关系。③U_{10}＜3.7 $m\cdot s^{-1}$ 时 K_{600} 为常量，U_{10}≥3.7 $m\cdot s^{-1}$ 时为线性关系。也有研究以浮力通量作为分段函数的分界标准（Mac Intyre *et al.*, 2010）。也有少量报道将风速与降雨作为自变量进行拟合（Frost and Upstill-Goddard, 2002）。

⑧ 10m 处风速 U_{10} 的估算（杨平等, 2019）：

$$U_z = U_{10}[1 - C_{10}^{1/2} K^{-1} In(10/z)] \qquad \text{公式（1-8）}$$

式中 z 为测量风速所在高度（m），U_Z 为 z 高度风速（$m\cdot s^{-1}$），C_{10} 为水体表面以上 10 m 高处的表面阻力系数，取值为 1.3×10^{-3}，k 是 vonKarman 常数，取值为 0.41。

表 **1-1** 风速（U_{10}）和气体传输速率（k_{600}）之间的经验关系

Table 1-1 Empirical relationships between wind (U_{10}) and piston velocity (k_{600})

编号	k_{600} [$cm\cdot h^{-1}$]	模型	条件	参考文献
1	$0.17U_{10}$	线性		Liss and Merliv *at al.*, 1986
2	$0.45U_{10}^{1.7}$	幂		Raymond and Cole, 2001
3	$0.215U_{10}^{1.7}+2.07$ $0.45U_{10}^{1.64}$	幂（双段）	$U_{10}\leq4m\cdot s^{-1}$ $U_{10}>4m\cdot s^{-1}$	Cole and Caraco, 1998
4	$1.91e^{(0.35\ U10)}$	指数		Raymond and Cole, 2001
5	$1.03+0.129U_{10}^2+19.99Rn$	幂	Rn =降雨 [cm h^{-1}]	Frost and Upstill-Goddard, 2002
6	$0.72U_{10}$ $4.33U_{10}-13.3$	线性（双段）	$U_{10}<3.7m\cdot s^{-1}$ $U_{10}\geq3.7m\cdot s^{-1}$	Crusius and Wanninkhof, 2003
7	$0.168+0.228U_{10}^{2.2}$	幂		Crusius and Wanninkhof, 2003
8	1.0 $5.14U_{10}-17.9$	常量/线性（双段）	$U_{10}<3.7m\cdot s^{-1}$ $U_{10}\geq3.7m\cdot s^{-1}$	Crusius and Wanninkhof, 2003
9	$2.04U_{10}+2.0$ $1.74U_{10}-0.15$	线性（双段）	β＞0（β:浮力通量） β＜0（β:浮力通量）	Mac Intyre *et al.*, 2010
10	$(0.25\pm0.08)U_{10}^{(4.92\pm0.49)}+(1.53\pm0.09)$ 9.12 ± 0.37	幂/常量（双段）	$U_{10}<2.0\ m\cdot s^{-1}$ $U_{10}\geq2.0\ m\cdot s^{-1}$	Sollberger *et al.*, 2017

1.2.3 水库水体溶解性 CH_4 的环境影响因子

（1）溶解性无机碳（DIC）、溶解性有机碳（DOC）

DIC 和 DOC 在全球碳循环中起着重要作用，进入到水中的 DIC 与 DOC 会被分解成 CH_4 等气体排入大气。(Weyhenmeyer *et al*., 2015; Tranvik *et al*., 2009)。而在湖泊、水库水体中 DIC 和 DOC 储量较多，对水库水体的 CH_4 产生起着十分重要的作用（Catalán *et al*., 2016）。有数据表明亚洲河流湖泊等水体对全球 CH_4 的排放贡献率很大，且水体 DIC、DOC 的存在对溶解性 CH_4 的时空分布密切相关（路金霞, 2017）。有研究表明：通过生物或者光化学过程来降低 DIC、DOC 的含量会提高水体 CH_4 的排放量（Wen *et al*., 2016）。对三峡水库溶解性 CH_4 浓度与水体 DIC、DOC 的指数回归关系研究表明，溶解性 CH_4 浓度随溶解性碳浓度的增加而增加(Yang *et al*., 2013)。富营养化水库 Lokka 研究证明，排放较高 CH_4 主要与本地活性有机质的厌氧分解产生的 DIC、DOC 有关，而与淹没的旧泥炭沉积物的分解无关(Huttunen *et al*., 2003)。澳大利亚昆士兰的亚热带水库研究也发现其沉积物中 DIC、DOC 分解是 CH_4 产生的主要驱动因素(Grinham *et al*., 2018)。赵登忠等（2017）研究发现受到人为及自然环境因子的共同的影响，水体的 DIC、DOC 的分布特征与水体溶解性 CH_4 具有显著相关性。而根据已发表的水库碳埋藏和水体溶解性 CH_4 浓度的数据，可以得出结论，DIC、DOC 的浓度对水体溶解性 CH_4 浓度高低具有重要的影响，且在不同地区所产生的影响不同。在热带水库溶解性 CH_4 浓度较高，而温带水库溶解性 CH_4 浓度较低，因为它们在处于不同纬度地区温度的不同，导致对 DIC、DOC 的输入与分解过程有差异（Barros *et al*., 2011）。此外，水库底部经常是缺氧的环境，在热带地区，雨水冲刷为 CH_4 的产生提供大量的底物且较高的温度有利于细菌对 DIC、DOC 的分解，促进了 CH_4 的生产与排放（Guerin *et al*., 2006）。除此以外，如果水库水淹的地区处于富含有机质的土壤中，所淹没的土壤会增加水中 DIC、DOC 的浓度并被分解，增加水体氧的消耗和 CH_4 气体的生成（Deshmukh, 2013）。而且由于不稳定的有机物质的存在向水中提供 DIC、DOC，导致水库水体溶解性 CH_4 的浓度出现先增加后减小的趋势（Prairie and Del Giorgio, 2013）。再有，水库底泥淤积越

厚，且底泥堆积速率越高，底泥会向水中提供丰富提供 DIC、DOC，增加水体溶解性 CH_4 的浓度（Phyoe and Wang, 2019）。水库本身所处的周围自然环境也会对水体溶解性 CH_4 的浓度产生影响。河流的输入、藻类的生产和沿岸植物所输入的 DIC、DOC，为水库 CH_4 的产生提供大量的底物（Fearnside, 2015）。以上的研究表明，水体中的 DIC、DOC 不论在何地区对于水体溶解性 CH_4 的影响都具有不可忽视的作用。

（2）营养盐（NH_4^+、NO_3^-）、叶绿素（Chla）

水库的建造改变了河流水体的水环境，在水体中的营养盐浓度以及生物的代谢活动对水体溶解性 CH_4 的浓度与分布造成影响。初、高级生产力可促进溶解性有机质（DOM）的强化淋溶，促进热带水库陆源有机质的进一步分解，从而提高水体溶解性 CH_4 浓度(Beaulieu *et al*., 2018)。支流汇入的营养盐和沉积物有机质矿化产生的营养盐导致河流水库过渡区初级生产力提高。在三峡水库研究发现水体溶解性 CH_4 的浓度与 Chla 显著正相关（$p < 0.001$），主要是由于浮游植物生产力的提高，引起大量高活性的浮游植物碎屑沉积，进而导致适合 CH_4 产生条件的沉积物厌氧环境的形成(Zhao *et al*., 2013)。同时，水库的大坝的建设导致河流水流变缓，由于水库中营养盐和光照的增加，促进了初级生产力的生长，在营养盐浓度较高及富营养化水库中，藻类的繁殖会导致水生生态系统的有机物含量的增加，继而增加水体溶解性 CH_4 的浓度（Clow *et al*., 2015)。虽然有研究证明，在管理不善的富营养化水库中初级生产力的提高，光合作用会暂时提高水库对溶解性碳的存储能力并且减少 CH_4 气体的产生，但是随着时间的推移在水库缺氧的环境下依然会提高水库水体溶解性 CH_4 的浓度(Sobek *et al*., 2012)。在不同的纬度地区，富营养化的水库均会对水库的溶解性 CH_4 产生过程造成影响。在温带水库富营养化的研究中得出，水库植物的碳吸收含量与水体中溶解性 CH_4 浓度相比，水库溶解性 CH_4 产生量要高于植物的储存含量（Knoll *et al*., 2013）。而在热带地区的水库研究发现，营养盐浓度的增加提高了浮游植物的含量，而初级生产力的提高会提高溶解有机质的含量，同时促进水体中的有机物质的进一步降解产生 CH_4（DelSontro *et al*., 2010; Davidson *et al*.,

2018）。还有研究认为，在水库缺氧及有机物量的增加的条件下，随着营养盐浓度的提高一定程度上促进了水体溶解性 CH_4 的产生(Deemer *et al*., 2016)。但是也存在相反的结果，Li 等（2015）认为养分富集和初级生产力与水体溶解性 CH_4 浓度呈负相关。其研究表明养分越高，初级生产力越高，水库的固碳能力越高。有研究证明这点，由于营养物质增加了浮游植物的数量提高了光合作用的能力，增加对水库中碳储存。因此减少了水库溶解性 CH_4 的浓度（Pacheco *et al*., 2014）。上述的研究表明，水库水体营养盐和初级生产力对水环境产生影响，并与水体溶解性 CH_4 的产生与分布密切相关。

（3）其他水体环境因子

水库所形成自身的水环境条件使得水体溶解性 CH_4 的分布及时空动态受到多种因素的综合影响。如 pH、温度、水库的水位变化等对溶解性 CH_4 都具有重要的影响(Mosher *et al*., 2015)。水体的 pH 的高低对整个水体环境具有重要影响，对物质的分解代谢具有指示作用，无机碳进入水中被植物利用可以使水体的 pH 值上升（李建鸿等, 2015）。pH 的升降对其他因子产生影响，继而对溶解性 CH_4 的浓度具有一定的决定作用。温度是影响水库 CH_4 产生的关键因素，多项研究表明温度主要通过影响水库 CH_4 产生速率，进而影响其 CH_4 排放，总体上温度升高促进水库 CH_4 的产生。对二滩水库研究发现，其 CH_4 的产生与水气温度梯度呈指数关系。同时，水气温度的变化也是二滩水库 CH_4 浓度日变化的重要动因（Zheng *et al*., 2011）。水气温度梯度对 CH_4 通量的促进作用可能是由于其蒸发作用提高了气体传输速率。Li 等（2018）对密云水库沿岸带 CH_4 排放研究发现与温度相关。在跨区域的大空间范围内，温度也是水库 CH_4 排放的主要控制因素，Li 等(2018b)发现中国水库单位面积 CH_4 排放量在各类生物、非生物因素中与气温、水温相关性最为显著，表明水库厌氧沉积物中 CH_4 产生主要受温度控制，也导致水体溶解性 CH_4 与温度密切相关。而水库水深的不同也对碳循环产生影响，相对较浅和较低的静水压力条件下均有助于 CH_4 气体的气泡的形成和释放，这是由于较短的进入大气层的路径限制了气泡的溶解与氧化（DelSontro *et al*., 2010）。同时，水库的水位变化会影响有机物的氧化

时间继而影响其 CH_4 气体的排放过程（Mendonca *et al*., 2016）。因此，可以认为浅水水库、水库的浅水地带及枯水期可能是 CH_4 产生的高发地带与高发时间。

（4）水库库龄及人为管理

水库库龄也会影响溶解性 CH_4 的浓度与排放量，因为树叶和凋落物中的不稳定碳会在水库刚蓄水时迅速分解，而土壤碳和泥炭中较难分解的有机碳则会缓慢分解（Barros *et al*., 2011），这导致在水库刚建成时溶解性 CH_4 浓度更高，而随着库龄增加而逐渐下降。法属圭亚库龄 10 年的水库研究发现在水库蓄水的前 3 年，其 CH_4 排放为 0.07±0.01 Mt·yr–1 C，到了蓄水第 6 年，降低至 0.016±0.006 Mt·yr^{-1} C。水库溶解性 CH_4 浓度在蓄水第 2 年有所上升，而后随库龄增加而呈下降趋势，水库碳储量随时间不断下降（Abril *et al*., 2005）。对澜沧江的水库研究发现沉积物有机碳与库龄数呈负相关关系，随库龄增加下降速度为 0.389 mg ·g^{-1} ·yr^{-1}，预示着未来溶解性 CH_4 浓度及排放通量将随库龄延长而下降（Shi *et al*., 2017）。威斯康辛库龄 29 到 73 的水库与库龄 2 年的水库进行比较发现库龄大的水库溶解性 CH_4 的浓度及排放通量均较低（St. Louis *et al*., 2000），但同时也发现有库龄几十年的水库仍然有很强的 CH_4 排放能力，因此水库库龄可能与其它因素共同影响水库的溶解性 CH_4 浓度。如果水库内部维持在高营养负荷状态和底泥厌氧的条件下，那么密集的 CH_4 产生过程可能会持续几十年（Huttunen *et al*., 2003），对芬兰富营养化的 Lokka 水库研究表明虽然其库龄已接近 30 年，但溶解性 CH_4 的浓度及 CH_4 气体排放仍然很高，说明在该水库沉积物中，仍持续进行强烈的厌氧分解，而且很有可能是由原位产生的新鲜有机物引起的（Huttunen et al., 2002）。

因水库管理而引起的水位变化对水库的溶解性 CH_4 产生有显著影响。对美国 6 个水库的研究表明，当水位下降每小时大于 0.5 m 时，水位下降过程中水体中 CH_4 扩散通量，气泡传输通量，总排放通量均显著提高，尤其是气泡传输通量在平均值、面积加权平均值上，水位下降中比水位下降前提高了 2 倍，最极端的情况下，有一个水库增加了 6000 倍以上，水位下降在短期内可以大大增加水库溶解性 CH_4 的产生概率，并在短短几周内占水库年产 CH_4 总量的 90%以上（Harrison *et al*., 2017）。

而当水位下降幅度较强烈时（＞30%水深），则可能通过改变水库泥沙淤积与组成情况，增加水库中央及深水区的淤积量，进而导致溶解性 CH_4 的产生热点在空间分布上发生显著变化(Hilgert *et al*., 2019)。水库水体溶解性 CH_4 的浓度也受到水库水产养殖的显著影响。对巴西 Furnas 水电水库内养殖区（养鱼）和非养殖区 CH_4 排放对比，研究结果表明养殖区内 CH_4 扩散通量和溶解性 CH_4 浓度均显著高于非养殖区(da Silva *et al*., 2018)。因此，水库的库龄及人为对其的利用与干扰对于水体溶解性 CH_4 的产生具有显著影响。

基于以上所述，水库对于人类社会的进步与发展具有很大的推动作用，但水库因其自身环境对于水体溶解性 CH_4 的产生与分布具有不可忽视的作用，可成为 CH_4 产生的重要产所。过去对于溶解性 CH_4 的研究大多集中于热带或温带的河口及大型湖泊、水库等地区，而对于亚热带地区的水库研究较少。因此，研究亚热带地区水库的溶解性 CH_4 的时空动态变化的特征及其影响因素，为准确评估我国及北半球亚热带水电站水库生态系统 CH_4 排放对全球变暖所作的贡献具有重要意义。

1.3 研究内容与研究意义

1.3.1 研究内容

本文以福建省古田溪河流上的古田水库及库区上下游河流为研究对象，通过野外采样和室内分析实验，主要研究水库不同时期表层水体溶解性 CH_4 的时空分布特征、上下游河流表层水体溶解性 CH_4 与库区水体溶解性 CH_4 之间的关系，以及不同时期水库水气界面的 CH_4 排放通量的时空特征。分析河流及水库的水文特征和水体中的 DIC、DOC、NH_4^+、NO_3^-、pH 和 Chla 等环境影响因子对表层水体溶解性 CH_4 时空分布的影响。具体研究内容如下：

（1）福建古田水库水体溶解性 CH_4 的时空分布特征

选择在丰水期、枯水期及平水期采集古田水库的表层水体，测定水体中溶解性 CH_4 的浓度。分析水库水体溶解性 CH_4 的空间分布情况，结合同一时期水体 DIC、

DOC、NH_4^+、NO_3^-、pH 和 Chla 等环境影响因子参数，判断上述环境因子对水库水体表层溶解性 CH_4 时空分布特征的影响。

（2）上下游河流与水库水体溶解性 CH_4 之间的关系

与水库采样同步，在三个时期采集库区上下游河流表层水体的水样，测定库区上游河流水体溶解性 CH_4 的浓度及 DIC、DOC、NH_4^+、NO_3^-、pH 和 Chla 等相关环境因子参数。调查河流周围环境及水文情况，基于上述环境因子及周围情况判定河流物质输入对水库表层水体溶解性 CH_4 的影响。测定下游河流溶解性 CH_4 及环境因子分析水库与下游河流表层水体溶解性 CH_4 之间的关系。

（3）福建古田水库 CH_4 排放通量的时空特征

在采集水库水样的同时，测定采样点周围风速情况。根据 LM86，MY95，RC01，CW03 四种模型计算得出的水气界面 CH_4 扩散通量，分析不同模型不同时期下水库 CH_4 排放通量的时空特征。揭示水库水体对大气 CH_4 排放的潜力及重要性。

1.3.2 研究意义

CH_4 等温室气体所导致的全球气候变暖是当今人类面临的重要问题。随着人类对河流环境的改造，水库的建设使其成为 CH_4 产生与排放的新来源。水库库区承接大量的物质输入，如 DOC、DIC 和营养盐等，在其稳定的水文条件下对于水体溶解性 CH_4 的浓度产生重要的影响。本研究选择位于亚热带地区的福建古田水库，以其为研究对象探究水体溶解性 CH_4 的时空分布及排放通量具有以下几个意义：

（1）可以弥补亚热带地区小型水库溶解性 CH_4 的空间异质性及 CH_4 排放通量的研究不足。

（2）可加深理解水库对碳循环及 CH_4 产生过程的影响，明晰水库中各环境因子对水体 CH_4 产生的影响。为准确评估我国及北半球亚热带水电站水库生态系统 CH_4 排放对全球变暖所作的贡献提供依据。

1.4 技术路线

本研究技术路线如图 1-2 所示：

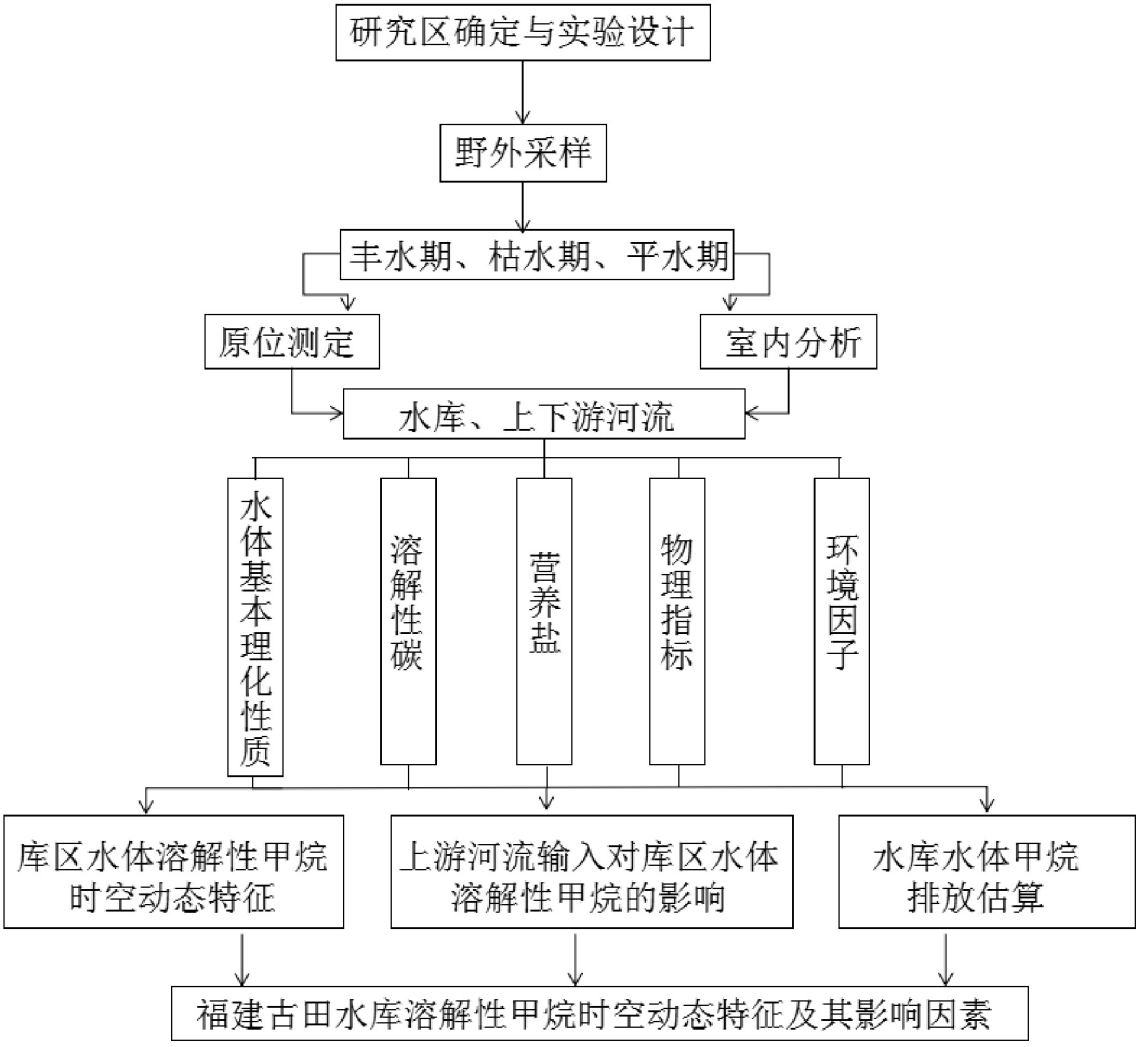

图 **1-2** 研究技术路线

Fig. 1-2 Techinque route of the dissertatio

第 2 章 研究区域与研究方法

2.1 研究区概况

福建省宁德市古田县境内的古田水库（118°46′33″~118°51′52″E，26°33′50″~26°41′21″N）（图 2-1）是福建省古田溪河道上的一座大型水库。古田水库以发电为主，兼具有灌溉、提供用水及养殖等功能。该水库位于中国东南地区，亚热带季风气候特征明显，气候温暖湿润，年均水温为 21.9 ºC，雨季集中，该区域年均降水量为 1700 mm。水库的水域面积为 37.1 km^2，控制流域的面积为 1325 km^2，水库多年平均水资源总量约为 18 亿 m^3。水库的丰水期在每年 5−8 月、枯水期在 11−次年 1 月、平水期在次年 2−3 月，每个时期的蓄水周期各不相同（表 2-1）。古田水库的水深分布为：南部最深（24–28 m）、北部（22–26 m）其次、东部（18–22 m）较浅。库区水质的保护目标为 III 类水，库区流域内分布 8 个乡镇，是周边 19.2 万乡镇居民生活与工业用水的主要水源。在库区沿岸周围分布着农田且在库区内有人工养殖、旅游等活动。该水库主要承接屏南县和古田县的柏源溪与达才溪的来水，古田水库出库后的下游河流为古田溪。各溪流周围均存在居民点并在附近进行养殖活动。随着工农业及城镇的发展，该水库日益受到人为及周边环境变化的影响。

表 **2-1** 福建古田水库主要环境背景

Table 2-1 Main environmental background of Gutian Reservoir, Fujian Province, southeast China

时　期	月　份	平均气温（°C）	相对湿度（%）	平均风速（$m \cdot s^{-1}$）	平均气压 hpa	平均蓄水周期（d）
丰水期	5−8	25.5	77.3	1.2	966.8	15
枯水期	11−1	11.9	76.7	1.0	980.0	34
平水期	2−3	12.3	78.0	1.3	977.2	20

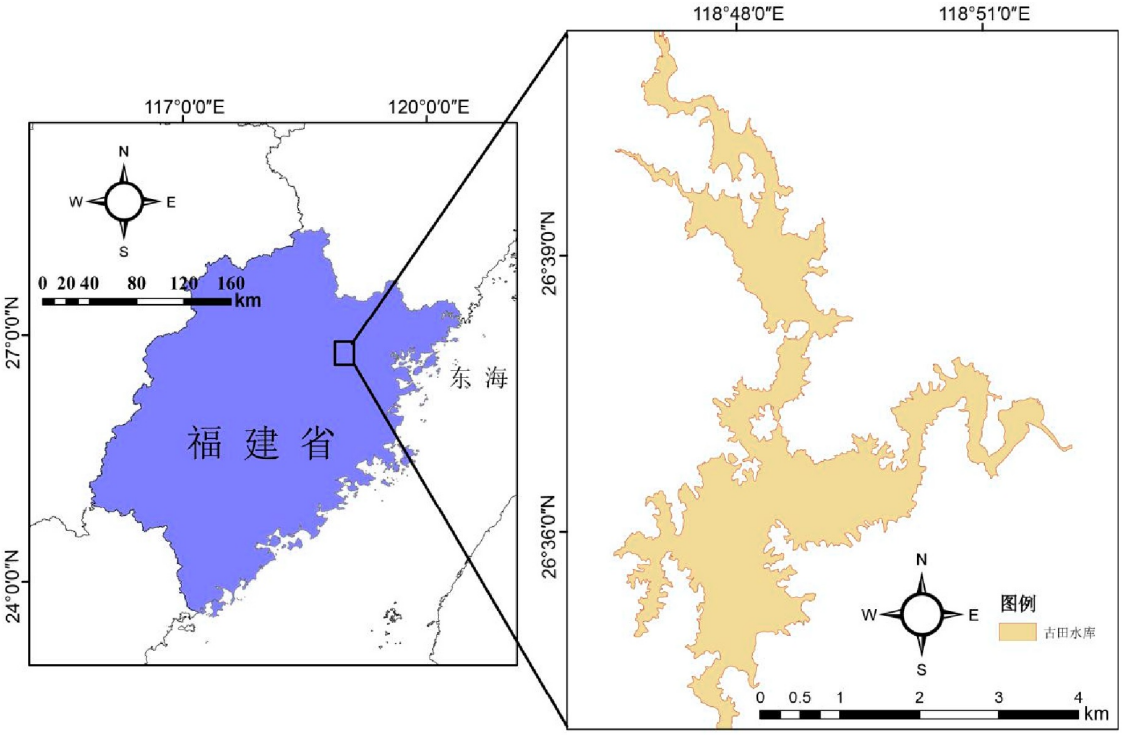

图 **2-1** 福建省古田水库区位示意图

Fig. 2-1 Location map of Gutian Reservoir, Fujian Province, southeast China

古田水库近年来受到人类活动的影响日渐严重。在北部库区附近分布乡村，在水库周围分布着农田及果园，南部库区靠近古田县城区，周边分布许多餐馆及娱乐设施（图 2-2），周围地区的人类活动所排入的物质对于库区水体的环境产生巨大影响。在库区内存在人工养鱼的活动，养殖过程中所投放的饵料导致库区水体有机质以及营养盐浓度的增加，因而对库区的水环境及溶解性 CH_4 的产生具有重要影响。因此，古田水库的水环境深受周边人为活动的影响，但由于水库水体更新频繁，水库的水质还保持在相对良好的状态。

图 **2-2** 福建古田水库及上下游河流地区部分实景

Fig. 2-2 Part of the real scene of Gutian Reservoir upstream and downstream rivers, Fujian Province, southeast China

上游柏源溪与达才溪两条溪流沿岸都分布着居民点，并在溪流附近进行农业与工业的生产活动。沿岸居民的生活污水及工农业产生的废水则直接排入溪流中（图2-2）。为了农业灌溉的方便，溪流中存在河堤等工程对溪流河水进行拦截，上游溪流经过的地方，植被覆盖率相对较高。下游古田溪在水库出口处存在施工及养殖活动，如养猪场等，且养殖粪便未经处理直接排入河中。古田溪中游河段环境良好植被覆盖率高且水质清澈。下游河段靠近闽江，在该处亦存在工农业生产及活动，并在河流中进行水产养殖活动。

2.2 研究方法

2.2.1 研究方案及准备

本研究以古田水库全库区及水库上下游河流为研究区域。在水库库区内布设 17 个采样点（图 2-3），为了研究方便，将水库分为 3 个库区，东部库区包含：K1、K2、K3、K4 采样点周围地区；北部库区包括：K5、K6、K7、K8、K9、K10、K11 采样点周围地区；南部库区包括：K12、K13、K14、K15、K16、K17 采样点周围地区。对于上下游河流，对 2 条主要入库的河流（柏源溪、达才溪）和库区下游的古田溪分别布设 5 个点进行采样，每个采样点的分布如图 2-4 所示。（注：以上 3 条河流的流向均为自北向南流动）选择 2018 年 7 月 28 日、11 月 10 日和 2019 年 3 月 26 日（均在水库放水后半个月左右进行采样）在水库的丰水期、枯水期及平水期采集古田水库表层水样（水样采集深度为 0−15 cm），每个样点设置 3 个重复，同时对各样点进行定位并记录。实验中的水样根据需测定指标的不同分别使用浓硫酸（H_2SO_4）和饱和氯化汞（$HgCl_2$）溶液对样品进行保存。

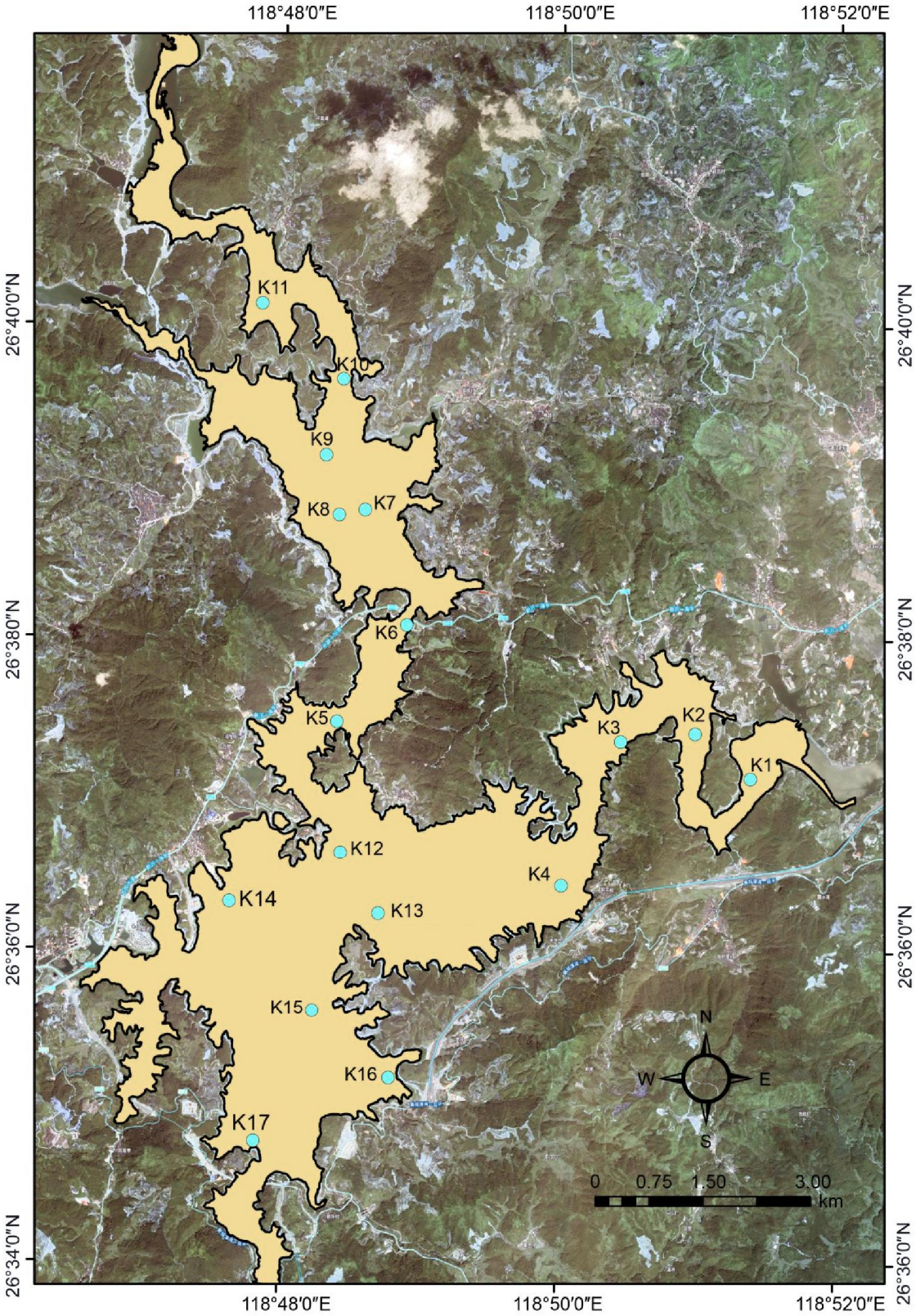

图 **2-3** 古田水库采样点示意图

Fig. 2-3 Schematic diagram of sampling site of Gutian Reservoir, Fujian Province, southeast China

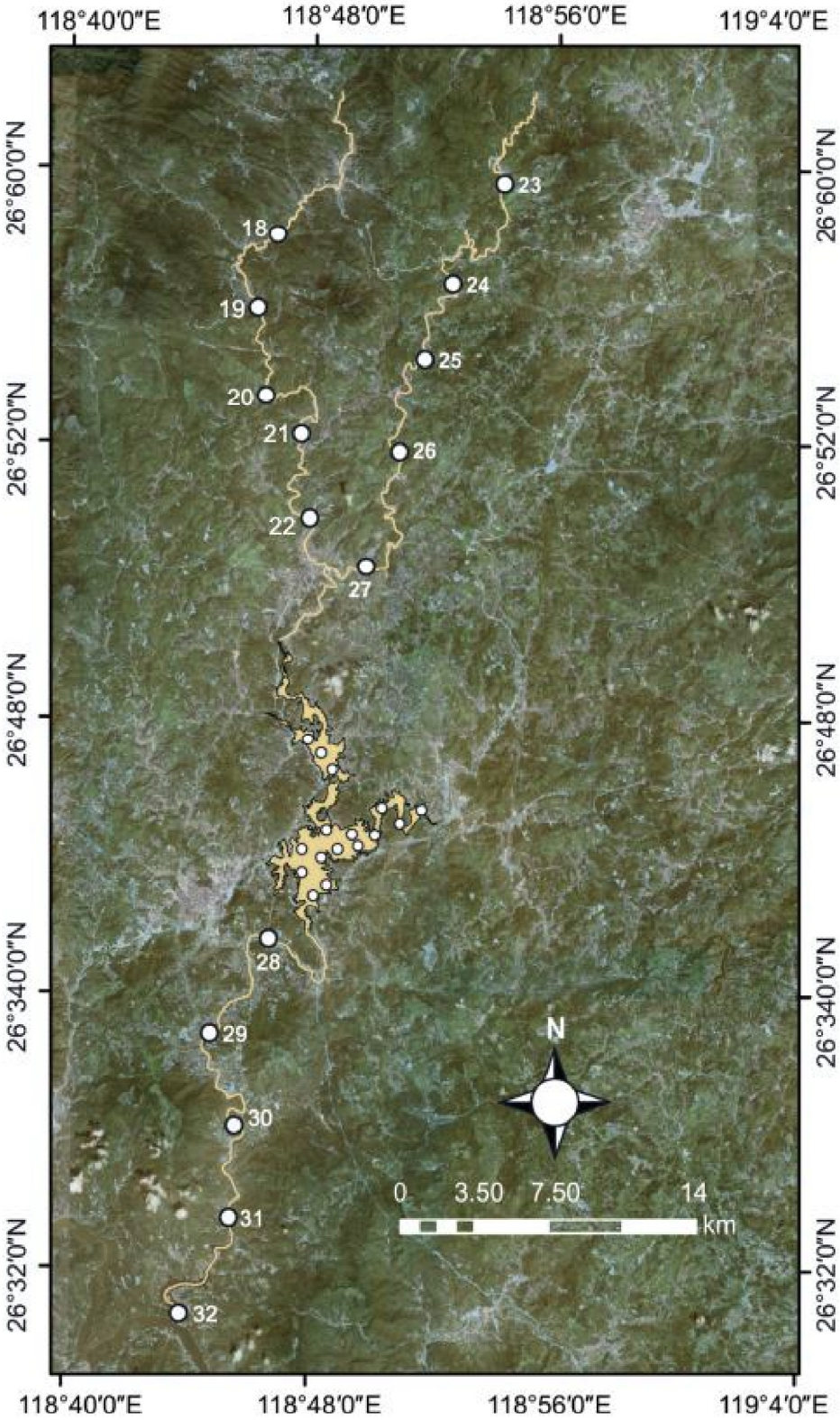

图 **2-4** 上下游河流采样点示意图

Fig. 2-4 Schematic diagram of upstream and downstream river sampling points

2.2.2 环境因子测定及样品采集

水体 pH 采用便携式 pH 计（pH400，美国 Spectrμm 科技有限公司）原位测定。到达预先设定的采样地点后，使用 5 L 采水器进行水样采集。根据各指标要求分装至已准备好的样品瓶中。溶解性 CH_4、DIC 与 DOC 样品分别使用 60 mL 顶空玻璃瓶、20mL 和 50 mL 的棕色瓶装满，并打入 0.1 mL 的饱和 $HgCl_2$ 溶液保存（以抑制微生物活动），并用胶塞密封压上铝盖进行密封保存。选用 250 mL 的聚乙烯瓶，将水样装满瓶子后旋盖密封，用于测定 Chla 含量。用于测定营养盐的水样装入 50 mL 的聚乙烯瓶中，并加入分析纯硫酸使其 pH < 2，密封保存。现场所有水样采集完毕后放至存有冰袋的 4 °C 冷藏保温箱中低温避光保存，在 3 h 内运回实验室。水样带回实验后立即进行预处理，处理完毕后的储备待测样品均放入冰箱 4 °C 冷藏，并在 10 d 内测定完毕。

2.3 室内实验分析方法

（1）溶解性 CH_4 测定

选择顶空平衡–气相色谱法测定水体溶解性 CH_4 的浓度（Minamikawa *et al.*, 2010），详细测定过程为：首先，使用气密性良好的注射器从 60 mL 的顶空瓶中抽取出一半水样。同时，用一支注射器向顶空瓶中注入 30 mL 高纯的氮气（N_2）。其次，将顶空瓶中的水样放入恒温振荡器中振荡 30 min。最后，从顶空瓶中抽取 5 mL 的气体，使用气相色谱仪（GC-2010, 日本岛津）（图 2-5、图 2-6）测定气体中 CH_4 的浓度。水体中溶解性 CH_4 浓度可以通过计算获得，其计算公式（杨平等, 2015）为：

$$C = (C_h \times V_h / 22.4) / V_p \qquad \text{公式（2-1）}$$

式中，C 为水样中溶解性 CH_4 浓度（$\mu mol \cdot L^{-1}$），C_h 为小瓶顶空空间 CH_4 浓度（μL），V_h 为小瓶上部空间体积(mL)，V_p 为小瓶里样品体积(mL)，22.4 为标准状态下的气体摩尔体积 22.4 $L \cdot mol^{-1}$。

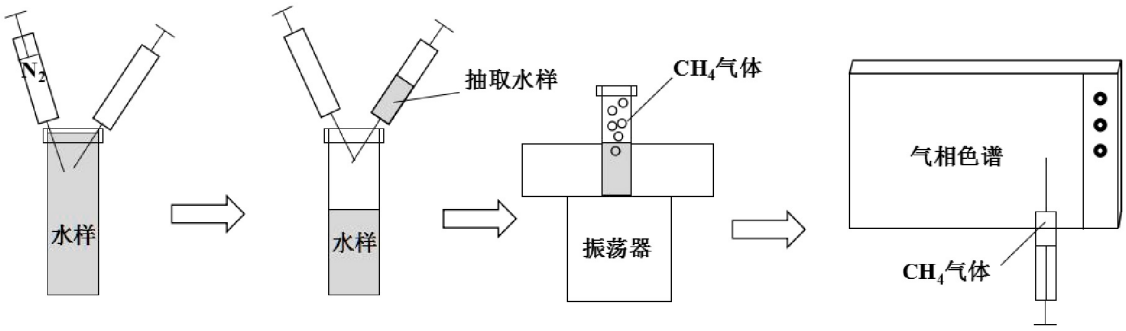

图 **2-5** 水体溶解性 CH_4 测定过程示意图

Fig. 2-5 Schematic diagram of measure of water dissolved CH_4

（2）DIC 测定

同样使用顶空平衡–气相色谱法测定 DIC 浓度（杨平等, 2015）。主要的测定过程如下：①用气密性良好的注射器向 50 mL 棕色真空玻璃样品瓶中注入 20 mL 的水样；②使用注射器往瓶中打入 30 mL 的 N_2 和占水样体积 5‰的 HCl；③将样品瓶放在振荡器振荡 30 min，待瓶内气–液两相达到平衡后，再从顶空瓶中抽取 5 mL 的气体注入气相色谱仪（GC-2014, 日本岛津）分析气体中 CO_2 浓度，水体中 DIC 可以通过计算获得，其计算公式参考溶解性 CH_4 的计算公式。

（3）DOC 测定

从样品瓶中取 20 mL 的水样装入针筒，再用已安装好的滤头（内含 0.45μm 玻璃纤维滤膜）对样品进行过滤。再用日本岛津 TOC 分析仪（型号：TOC-V_{CPH}）选择 NPOC 法测定样品中的 DOC 浓度，仪器的检测限为 2 μmol·L^{-1}。

（4）营养盐（NH_4^+和 NO_3^-）测定

将用于测定营养盐的水样用 0.45 μm 玻璃滤膜过滤后，再利用连续流动分析仪（San ++, 荷兰 SKALAR 公司）（图 2-6），分析水中的 NH_4^+、NO_3^-和 PO_4^{3-}浓度。其中，NH_4^+采用次溴酸钠氧化法，NO_3^-采用镉铜还原法，PO_4^{3-}采用抗坏血酸还原磷钼蓝法，经过硫酸钾溶液混合，在 107 °C 高温高压紫外消解后，用上述测定方法进行测定。仪器最低检测限分别为 1 μmol·L^{-1} 和 4 μmol·L^{-1}。最后得出水体中各类营养盐的浓度。

（5）Chla 测定

水体 Chla 浓度使用乙醇提取法进行测定（Yang *et al*., 2018）。量取 100 mL 的

样品，倒入安有玻璃纤维滤膜（透过率为 0.45 μm）的布式漏斗中，使用真空泵进行抽滤，抽滤时负压应不大于 50 kPa。抽滤之后将滤膜放入玻璃研钵中，加入已配好的酒精溶液进行研磨，研磨完毕倒入离心管中，放入 4 °C 的冰箱冷藏、静置 12 h 后再取出进行离心。离心机设定 3800 r/min 转速离心 15 min，离心完毕提取离心之后的上清液，倒入定容瓶中用酒精溶液定容到 10 mL，再采用紫外–可见分光光度计（岛津 UV-2450, 日本），设定波长为 650 μm 和 750 μm 的波段进行测定。测定完毕后，用 1 mol 浓度的 HCl 对样品进行酸化后再次测定，测定方式与上述相同。最后，根据两次结果运用公式计算 Chla 浓度，计算公式如下：

$$C = 27.3\times[(D_{F650} - D_{F750}) - (D_{B650} - D_{B750})\times V_1 / V \qquad \text{公式（2-2）}$$

式中：C 为叶绿素含量（μg/L）；D_F 为酸化前的吸光度；D_B 为酸化后的吸光度；V_1 为提取液定容后的体积（mL）；V 为水样体积（L）。

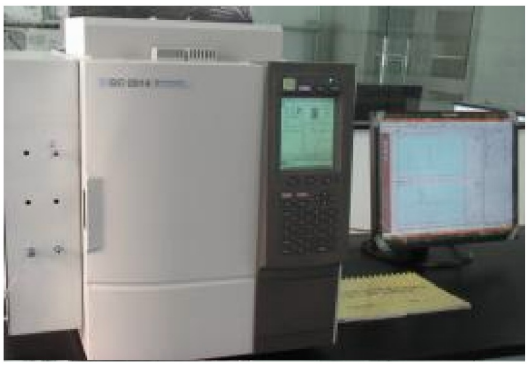

图 **2-6** 部分实验仪器

Fig. 2-6 Some experimental instruments

2.4 数据处理与分析

（1）基本数理统计分析

各指标之间的平均值、标准差、变差系数及相关性分析利用 SPSS 22.0 进行，显著性水平α设为 0.05。数据正态性分布性通过 SPSS 22.0 中统计量的描述功能进行分析。对水库各指标间进行相关分析则使用 Pearson 相关分析，显著性水平设置基于 $p < 0.05$。丰水期、枯水期和平水期各因子之间的差异分析采用 Mann-Whitney U 检验。变异系数利用 Excel 中的 Average 与 Stdev 函数进行分析。变异系数（Coefficient

of variation）C_v =标准差/平均值。当 C_v 小于 10%时，认为数据具有弱变异性，当 C_v 介于 10% 到 100%时，认为数据具有中度变异性，当 C_v 大于 100%则认为数据具有强变异性。研究区和采样点示意图使用 Arcgis 10.4 进行绘制。水样指标浓度的空间分布图利用美国科罗多州 Golden Software 公司的 Surfer 13.0 进行绘制。

（2）空间特征分析

空间自相关性与空间差异性利用美国密歇根州 Gamma Design Software 公司地学统计软件 GS+ 9.0 中的半方差理论变异函数进行分析，该函数$\gamma(h)$的计算公式为：

$$\gamma（h）=\sum_{i=1}^{N（h）}[Z(x_i)+Z（x_i+h）]^2 \qquad 公式（2\text{-}3）$$

其中，h 为两个样点的空间距离，$\gamma(h)$为所有空间相距离 h 的点对点的平方均差，$N(h)$为在空间上具有相同间隔距离 h 的点对点数目，区域化变量 $Z(x)$在点的值 $Z(x_i)$和 $Z(x_{i+h})$分别为区域化变量差 $Z(x)$的空间位置 x_i 和 x_{i+h} 处的实测值。该函数理论的模型主要包含有高斯模型，球状模型线性模型等，该函数理论的主要参数包括块金值 C_0、基台值 C_0+C、块金系数 C_0/C_0+C、决定系数 R^2 等。所研究对象在地理空间的变异性的强弱可以根据块金系数 C_0/C_0+C 进行划分。块金系数小于 0.25 时说明研究变量分布具有很强的空间相关性；当其介于 0.25−0.75 之间时，说明研究变量分布具有中等程度的空间相关性；而当其大于 0.75 时，所研究变量的空间相关性弱，区域研究变量的变异性主要是因为随机变异造成。

研究区的空间差异性可以由随机误差与空间自相关引起。块金值(C_0)表示由随机因素所引起的空间异质性，该值越小说明随机因素对空间异质性的贡献率较小。基台值表示局域变化的最大变异，该值越大所研究对象的空间差异性越明显。反映引起空间自相关的对空间异质性的影响程度，该值越大说明自然因素是引起异质性的主要因素。C_0/C_0+C 可以表示随机因素引起的空间异质性占总空间异质性的比例，该值越大所研究对象的分布主要因为人为因素产生的差异。决定系数 R^2 是用来说明模型对被研究对象的解释效率。变程 A_0 可以反映所研究区域变化量的空间影响范围，A_0 值越较小，说明在较短的距离内存在空间结构的异质性。

半变异函数模型如图 2-7 所示，随距离的增加，$\gamma(h)$也随之增加并在到达一定

程度后到达一个相对稳定的阶段，这一趋于稳定的过程称为“基台”，并用 C_0+C 表示。曲线从上升到稳定的这段距离为变程距离，用 A_0 表示变程值。块金值 C_0 为当距离 h=0 时，取样范围内存在的剩余误差；块金值与偏基台值的和构成了基台值；块金值与基台值二者的比值为块金系数。块金系数可测定空间的变异特征，并说明空间变异的主导因素是自然因素影响占主导地位还是随机因素的影响占主导地位。块金系数值越大说明空间变异中的随机成分越大，反之，则说明空间变异主要受到自然因素影响。

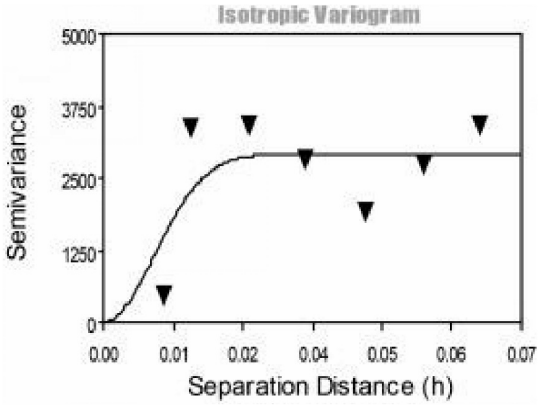

图 **2-7** 变异函数理论模型

Fig. 2-7 Semi-variogram function theory model

（3）局部莫兰指数分析

局部莫兰指数是用来分析临近的空间区域单位上所研究对象的同一属性值之间的相关程度。局部空间自相关系数可以用来表示一个采样区中某一指标与临近采样区域同一指标的相关程度（陈云飞等, 2019）。局部莫兰指数的计算公式如下：

$$I_i = \frac{x_i - \bar{x}}{S^2} \sum_{j=1}^{n} W_{ij} (x_j - \bar{x}) \qquad (i \neq j) \qquad \text{公式（2-4）}$$

其中，I_i 为局域空间自相关指标，S 为 x_i 的标准差，x_i 为第 i 个区域内某一指标的浓度，$\bar{x}$ 为研究区域所研究指标浓度的均值，n 为研究区域某一指标浓度空间的区域数，W_{ij} 为空间权重矩阵，x_j 为第 j 个区域内的某一指标浓度。

（4）空间平均值计算

空间平均值利用 Arc GIS 的泰森多边形法计算权重系数。计算公式如下：

$$P_0 = f_1P_1 + f_2P_2 + \cdots + f_nP_n \qquad \text{公式（2-5）}$$

其中，f_1，f_2，…，f_n分别为个采样点的多边形面积计算的权重数，P_1，P_2，…，P_n，P_0，分别为各采样点同时期溶解性 CH_4 浓度和指定区域的平均溶解性 CH_4 的浓度。

第 3 章 福建古田水库库区水体溶解性 CH4 时空分布特征

本章以福建古田水库库区为研究对象，对库区水体溶解性 CH_4、DIC、DOC、营养盐（NH_4^+、NO_3^-）和其他水体环境因子（pH、Chla）的时空分布情况进行分析。利用插值方法对上述指标进行空间分布特征分析，用半方差函数分别对上述指标的空间自相关性与空间差异性进行分析，以期得出古田水库库区水体溶解性 CH_4 不同时期的空间分布特征及其影响因素。

3.1 库区水体溶解性 CH_4 及环境因子特征分析

3.1.1 各时期库区水体溶解性 CH_4 及环境因子特征

库区水体各指标浓度变化在丰水期、枯水期和平水期的基本统计学指标如表 3-1 所示。水体溶解性 CH_4、和 Chla 均呈现出明显的季节性差异。三个时期 DIC、DOC、NH_4^+、NO_3^-和 pH 均无显著性差异。但其中，溶解性 CH_4、DIC、DOC 和 Chla 的浓度丰水期大于枯水期和平水期。

表 **3-1** 福建古田水库库区水体溶解性 CH_4 及环境因子统计分析

Table 3-1 Statistical analysis of dissloved CH_4 and other environmental variables in Gutian Reservoir, Fujian Province, southeast China

指标	量纲	时期	平均值	标准差	变异系数	泰森均值	最大值	最小值	偏度	峰度
溶解性 CH_4**	μmol·L^{-1}	丰水期	0.21	0.08	48%	0.20	0.40	0.07	0.66	0.05
		枯水期	0.15	0.06	40%	0.16	0.28	0.06	0.66	–0.51
		平水期	0.15	0.07	36%	0.13	0.36	0.05	1.51	2.14
DIC	μmol·L^{-1}	丰水期	294.49	52.36	18%	296.83	462.22	144.61	0.34	2.13
		枯水期	283.39	69.56	25%	293.40	360.19	45.83	–2.25	5.98
		平水期	288.94	48.85	17%	292.78	411.20	158.60	–0.68	1.64
DOC	μmol·L^{-1}	丰水期	292.08	65.04	22%	283.50	503.08	210.67	1.64	3.11
		枯水期	276.55	49.56	18%	273.33	441.67	201.33	1.09	1.70
		平水期	283.33	44.93	16%	273.25	398.29	215.38	0.62	–0.34
NH_4^+	μmol·L^{-1}	丰水期	14.69	6.94	47%	15.00	32.14	0.71	0.28	0.23
		枯水期	15.04	6.63	44%	16.43	28.57	2.86	–0.05	–0.41
		平水期	14.87	6.24	42%	15.00	30.36	5.71	0.46	–0.21
NO_3^-	μmol·L^{-1}	丰水期	3.50	4.17	119%	1.43	12.86	0.00	1.35	0.17
		枯水期	3.39	4.42	130%	1.43	17.14	0.00	1.92	3.55
		平水期	3.45	3.67	107%	1.79	14.29	0.36	1.56	1.58
pH		丰水期	7.80	0.72	9%	7.62	8.80	6.86	0.16	–1.71
		枯水期	7.41	0.76	10%	7.45	8.39	6.34	–0.09	–1.63
		平水期	7.38	0.71	10%	7.39	8.36	6.42	0.06	–1.57
Chla**	μg·L^{-1}	丰水期	21.20	8.61	41%	19.53	41.85	8.37	0.55	–0.32
		枯水期	10.48	3.32	32%	9.77	18.14	2.79	0.01	–0.22
		平水期	10.54	2.78	26%	9.67	16.74	6.28	0.36	–0.89

**表示丰水期、枯水期和平水期差异极显著（$p < 0.01$）；*表示丰水期、枯水期和平水期差异显著（$p < 0.05$）。

3.1.2 库区水体溶解性 CH_4 及环境因子时空分布特征分析

（1）水体溶解性 CH_4 的时空分布特征

库区水体溶解性 CH_4 浓度各时期空间分布情况如图 3-1 所示。库区水体溶解性 CH_4 浓度变化范围为 0.05−0.40 μmol·L^{-1}，三个时期水体溶解性 CH_4 浓度差距不大，均为中等程度的变异性。丰水期库区水体溶解性 CH_4 浓度在北部库区较高，在东部库区处及水库入口处较低。枯水期库区水体的溶解性 CH_4 浓度在水库出入口处较低，其中，极大值出现在南部库区。平水期库区水体溶解性 CH_4 浓度在北部库区较低，南部较高，溶解性 CH_4 浓度南北差异明显，且呈现出自北向南逐渐增高的趋势。三个时期库区水体溶解性 CH_4 浓度分布呈现出强烈的空间自相关，以及显著的空间

差异性（表 3-2）。

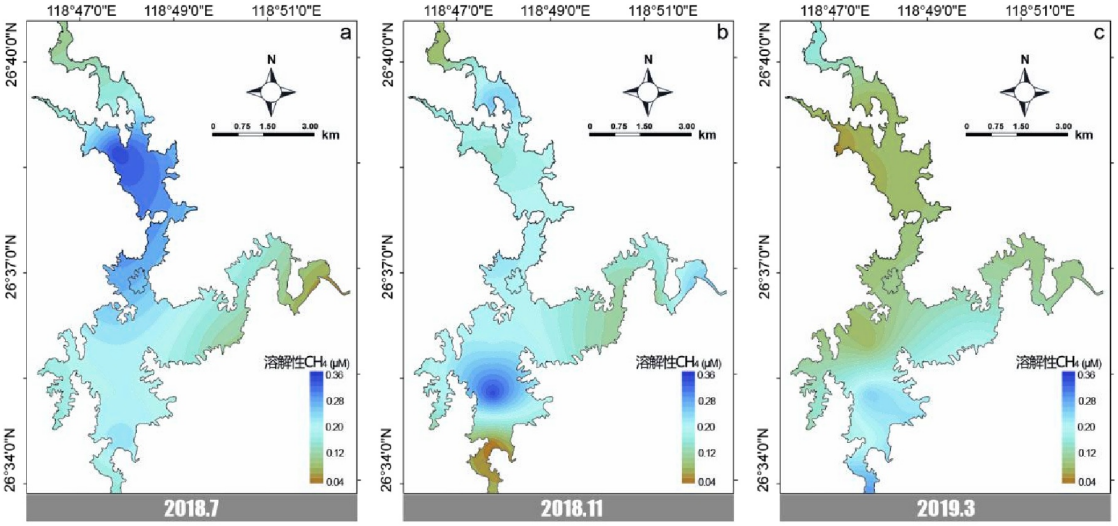

图 **3-1** 古田水库库区溶解性 CH_4 分布图

Fig. 3-1 Distribution of dissolved CH_4 in the Gutian Reservoir, Fujian Province, China

（注：图中 2018.7、2018.11、2019.3 分别代表水库的丰水期、枯水期和平水期，下同。）

表 **3-2** 古田水库溶解性 CH_4 变异函数模型及其参数

Table 3-2 Variogram model and the parameters of Dissolved CH_4 in the Gutian Reservoir, Fujian Province, China

时　期	变异函数模型	块金变量 **Nugget C_0**	结构变量		**$C/(C_0+C)$**	**$C_0/(C_0+C)$**	**R^2**
			基台值 **Still C_0+C**	最大相关矩 **Range A_0**			
丰水期	球状	0.00001	0.00356	0.046	0.997	0.003	0.812
枯水期	线性	0.003781	0.00378	0.0715	0.752	0.248	0.528
平水期	高斯	0.002	0.0339	0.2442	0.941	0.059	0.692

（2）水体 DIC 的时空分布特征

库区水体 DIC 各时期空间分布情况如图 3-2 所示。库区水体 DIC 的浓度从 45.83 至 462.22 $\mu mol \cdot L^{-1}$。丰水期和枯水期库区水体 DIC 浓度具有显著的空间自相关性（表 3-3）。其中，丰水期水体 DIC 的浓度极大值出现在东部及中部库区，北部入水口与南部库区出水口相对较低；而枯水期水库 DIC 的浓度入水口和南部出水口较高。平水期 DIC 浓度的空间分布具有中等程度的空间自相关性，北部库区较高，而南部及东部库区的 DIC 浓度相对较低。丰水期，枯水期和平水期的库区水体 DIC 的浓度均值变化不大。

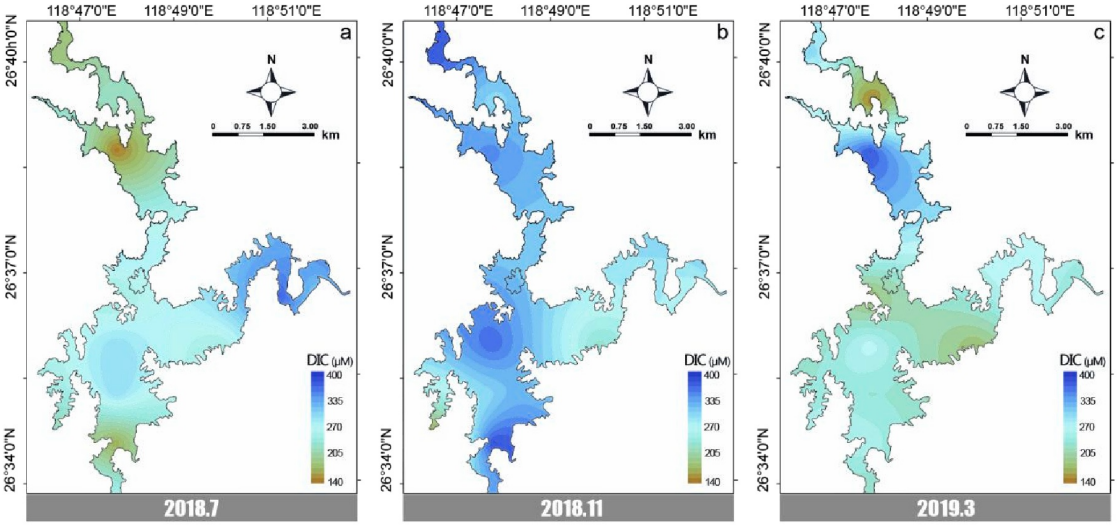

图 **3-2** 古田水库库区 DIC 分布图

Fig. 3-2 Distribution of DIC in the Gutian Reservoir, Fujian Province, China

表 **3-3** 古田水库 DIC 变异函数模型及其参数

Table 3-3 Variogram model and the parameters of DIC in the Gutian Reservoir, Fujian Province, China

时　期	变异函数模型	块金变量 **Nugget C_0**	结构变量		**$C/(C_0+C)$**	**$C_0/(C_0+C)$**	**R^2**
			基台值 **Still C_0+C**	最大相关矩 **Range A_0**			
丰水期	高斯	10	3424	0.0173	0.997	0.003	0.718
枯水期	高斯	10	8010	0.0280	0.999	0.001	0.999
平水期	高斯	3505.79	3505.79	0.0541	0.763	0.277	0.534

（3）水体 DOC 的时空分布特征

库区水体 DOC 的各时段空间分布情况如图 3-3 所示。库区水体 DOC 的浓度变化范围为50.68−503.08 μmol·L^{-1}。丰水期库区水体DOC浓度的变异系数最大(41%)，其浓度在库区北部入口处、南部库区出口处及东部库区处浓度较高，中间区域较低。枯水期库区水体 DOC 浓度的高值与低值均在南部库区，北部与东部库区的浓度相对较低。平水期库区水体 DOC 浓度在出入口处较低，在其他的库区水体 DOC 浓度相对较高，呈现出南部与北部库区向中间区域及东部库区增加的特点。三个时期库区 DOC 浓度分布具有强烈的空间自相关和显著的空间差异性（表 3-4）。

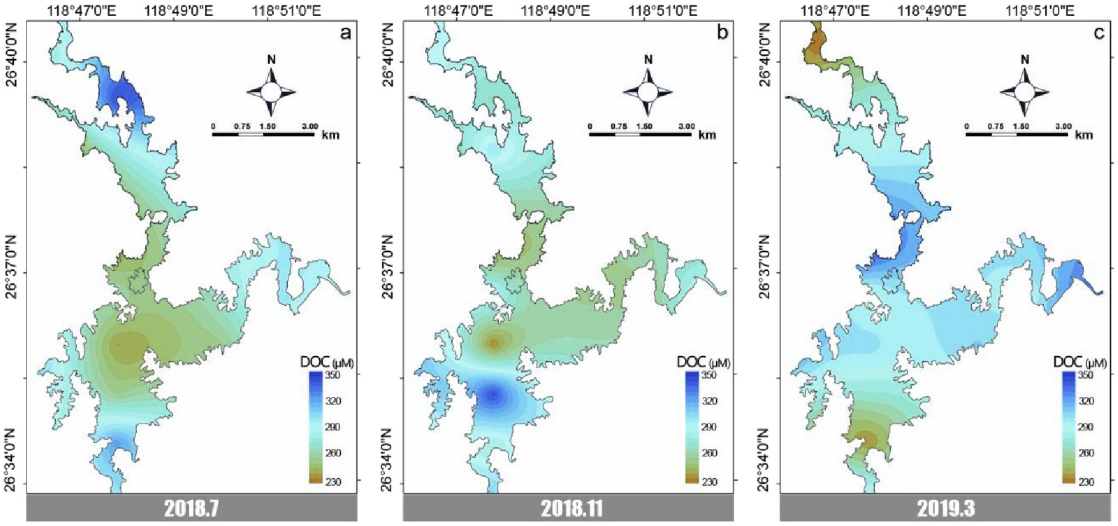

图 **3-3** 古田水库库区 DOC 分布图

Fig. 3-3 Distribution of DOC in the Gutian Reservoir, Fujian Province, China

表 **3-4** 古田水库 DOC 变异函数模型及其参数

Table 3-4 Variogram model and the parameters of DOC in the Gutian Reservoir, Fujian Province, China

时　期	变异函数模型	块金变量 **Nugget C_0**	结构变量		**$C/(C_0+C)$**	**$C_0/(C_0+C)$**	**R^2**
			基台值 **Still** **C_0+C**	最大相关矩 **Range** **A_0**			
丰水期	球状	1	1825	0.014	0.999	0.001	0.619
枯水期	球状	2030	10170	0.1611	0.800	0.200	0.587
平水期	高斯	9	1742	0.026	0.995	0.005	0.780

（4）水体 NH_4^+的时空分布特征

库区水体 NH_4^+浓度各时期的空间分布情况如图 3-4 所示。库区水体 NH_4^+浓度丰水期变异系数最高为 74%，水体 NH_4^+浓度在东部库区较高，水库出入口处较低。枯水期库区水体 NH_4^+浓度仅在东部库区、北部库区和中部区域部分库区浓度较低。平水期库区水体 NH_4^+浓度在北部库区较高，其他库区浓度较低。库区水体 NH_4^+的三个时期，库区 NH_4^+的分布均具有较为显著的空间自相关性和显著的空间差异性（表 3-5）。

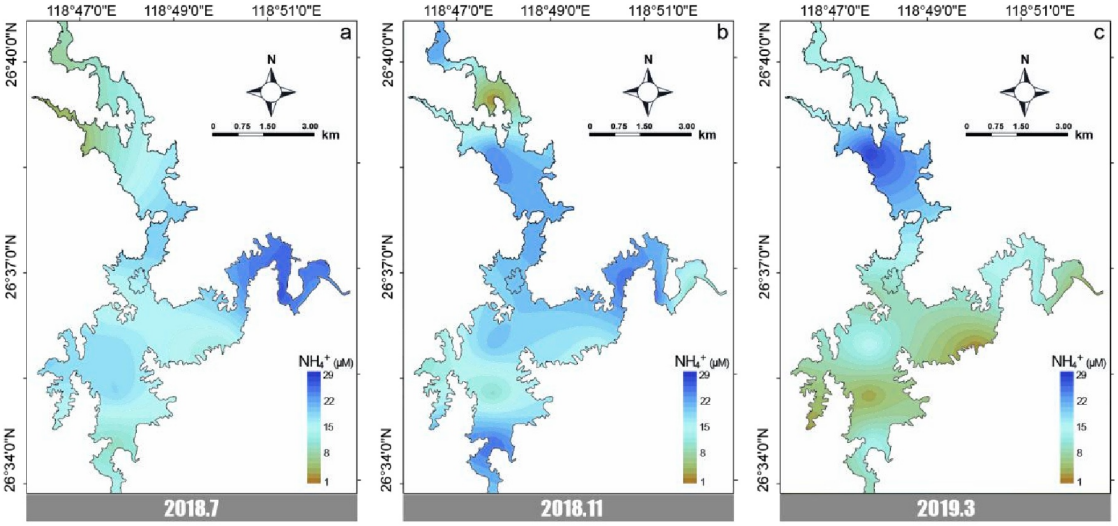

图 **3-4** 古田水库库区 NH_4^+分布图

Fig. 3-4 Distribution of NH_4^+ in the Gutian Reservoir, Fujian Province, China

表 **3-5** 古田水库 NH_4^+变异函数模型及其参数

Table 3-5 Variogram model and the parameters of NH_4^+ in the Gutian Reservoir, Fujian Province, China

时　期	变异函数模型	块金变量 **Nugget C_0**	结构变量		**$C/(C_0+C)$**	**$C_0/(C_0+C)$**	**R^2**
			基台值 **Still C_0+C**	最大相关矩 **Range A_0**			
丰水期	高斯	7.6	140	0.102	0.946	0.054	0.962
枯水期	指数	27	254.9	1.08	0.894	0.106	0.639
平水期	指数	7.3	40.76	0.002	0.821	0.179	0.728

（5）水体 NO_3^-的时空分布特征

库区水体 NO_3^-浓度各时期的空间分布情况如图 3-5 所示。库区水体 NO_3^-浓度变化范围为 0.36−92.36 μmol·L^{-1}。在丰水期东部库区较高，其库区浓度较低。枯水期库区水体 NO_3^-浓度水库出入口处浓度较高，其他库区水体的浓度较低。呈现出由中间区域向南北方向递增的特点。平水期库区水体 NO_3^-浓度在北部库区较高，其他库区水体浓度较低，大致体现出自北向南逐渐降低的趋势。三个时期，库区 NO_3^-的分布均具有较为显著的空间自相关性和显著的空间差异性（表 3-6）。

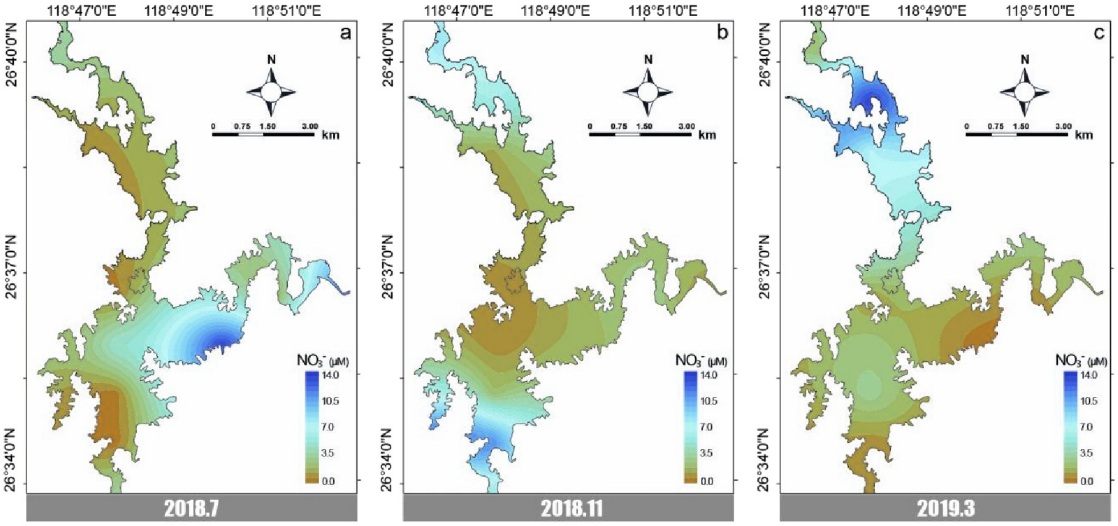

图 **3-5** 古田水库库区 NO_3^-分布图

Fig. 3-5 Distribution of nitrateNO_3^-in the Gutian Reservoir, Fujian Province, China

表 **3-6** 古田水库 NO_3^-变异函数模型及其参数

Table 3-6 Variogram model and the parameters of NO_3^- in the Gutian Reservoir, Fujian Province, China

时　期	变异函数模型	块金变量 **Nugget C_0**	结构变量		**C/(C_0 + C)**	**C_0/(C_0 + C)**	**R^2**
			基台值 **Still C_0 + C**	最大相关矩 **Range A_0**			
丰水期	高斯	3.35	24.51	0.01	0.863	0.137	0.795
枯水期	高斯	0.01	30.38	0.026	1.000	0.000	0.551
平水期	高斯	1.1	37.12	0.0935	0.970	0.030	0.772

（6）水体 pH 的时空分布特征

库区水体 pH 的各时段空间分布情况如图 3-6 所示。库区水体 pH 值在 6.27−8.80 间变化。在丰水期北部库区与水库出口处较高，东部库区相对较低。枯水期库区水体 pH 值在水库出入口处较低。平水期 pH 值在水库北部库区最低，东部与南部库区相对较高。三个时期，库区水体 pH 值分布均呈现出强烈的空间自相关性，以及显著的空间差异性（表 3-7）。

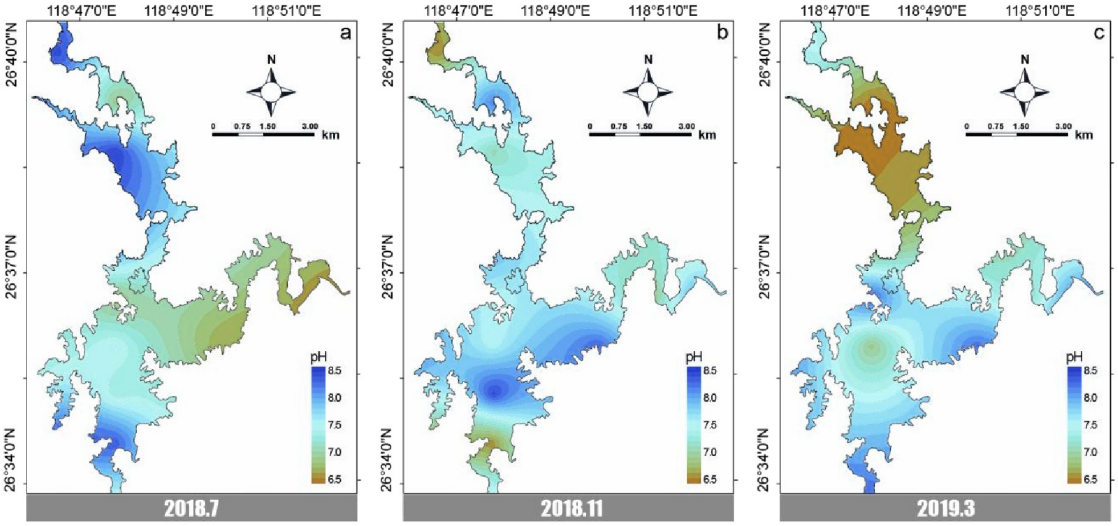

图 **3-6** 古田水库库区 pH 分布图

Fig. 3-6 Distribution of pH in the Gutian Reservoir, Fujian Province, China

表 **3-7** 古田水库 pH 变异函数模型及其参数

Table 3-7 Variogram model and the parameters of pH in the Gutian Reservoir, Fujian Province, China

时　期	变异函数模型	块金变量 **Nugget C_0**	结构变量 基台值 **Still** **C_0+C**	结构变量 最大相关矩 **Range** **A_0**	**$C/(C_0+C)$**	**$C_0/(C_0+C)$**	**R^2**
丰水期	高斯	0.243	1.88	0.1488	0.871	0.129	0.827
枯水期	指数	0.455	2.762	1.296	0.835	0.165	0.781
平水期	球状	0.041	0.552	0.01	0.926	0.074	0.850

（7）水体 Chla 的时空分布特征

库区水体 Chla 的各时期的空间分布情况如图 3-7 所示。库区水体 Chla 浓度变化范围在 2.97−41.85 μg·L^{-1} 之间，在丰水期变异系数最大（87%），水体 Chla 浓度在南部库区和东部库区沿岸浓度较高，其他库区水体 Chla 浓度相对较低。枯水期库区水体 Chla 浓度在水库入口处浓度最高、其他库区 Chla 浓度相对较低。平水期库区水体 Chla 浓度在北部库区与东部库区较高，南部库区水体 Chla 的浓度较低。三个时期，库区水体 Chla 浓度分布均呈现出强烈的空间自相关性，以及显著的空间差异性（表 3-8）。

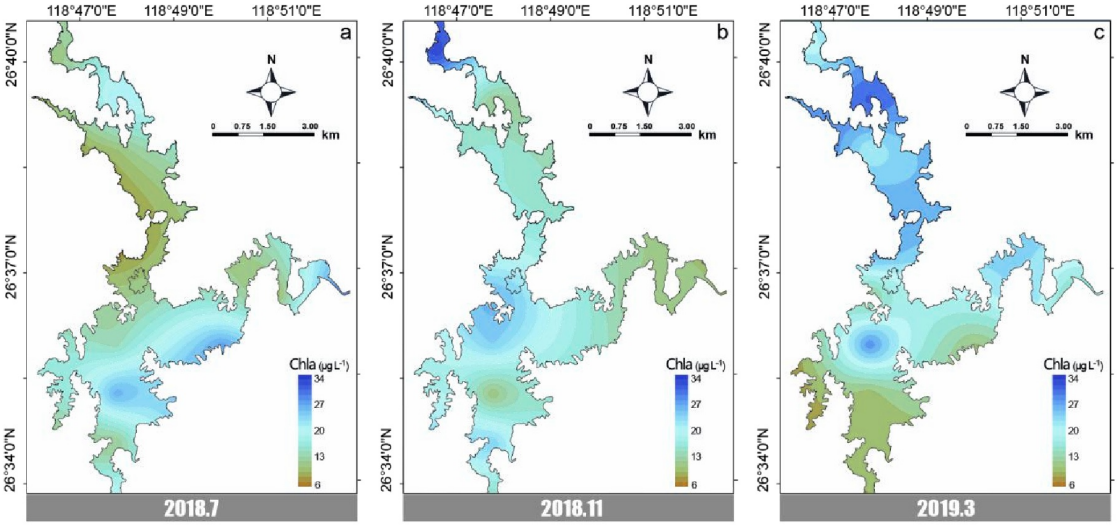

图 **3-7** 古田水库库区 Chla 分布图

Fig. 3-7 Distribution of chlorophyll chla in the Gutian Reservoir, Fujian Province, China

表 **3-8** 古田水库 Chla 变异函数模型及其参数

Table 3-8 Variogram model and the parameters of Chla in the Gutian Reservoir, Fujian Province, China

时　期	变异函数模型	块金变量 **Nugget C_0**	结构变量		**$C/(C_0+C)$**	**$C_0/(C_0+C)$**	**R^2**
			基台值 **Still C_0+C**	最大相关矩 **Range A_0**			
丰水期	指数	37.6	286.1	0.396	0.869	0.131	0.698
枯水期	指数	5.92	25.94	0.879	0.772	0.228	0.711
平水期	高斯	7.5	33.53	0.2321	0.776	0.224	0.496

3.2 库区水体溶解性 CH_4 与环境因子间的关系分析

3.2.1 溶解性 CH_4 浓度与环境因子间相关性分析

不同时期古田水库水体溶解性 CH_4 浓度与环境因子之间的相关关系见表 3-9。三个时期溶解性 CH_4 浓度与 pH 呈极显著正相关，与 NH_4^+和 NO_3^-浓度呈极显著负相关。在丰水期和平水期，溶解性 CH_4 浓度受 Chla 浓度的影响，呈现负相关关系。溶解性 CH_4 浓度与 DIC 浓度仅在丰水期呈显著负相关，其他时期的相关性不显著。

表 **3-9** 福建古田水库水体溶解性 CH_4 与环境因子之间相关分析

Table 3-9 Person correlation between dissolved CH_4 and other environmental variables

时　期	DIC	DOC	NH_4^+	NO_3^-	pH	Chla
丰水期	–0.388**	–0.141	–0.294*	–0.549**	0.476**	–0.314*
枯水期	–0.097	0.064	–0.559**	–0.375**	0.628**	–0.25
平水期	–0.264	–0.023	–0.454**	–0.387**	0.537**	–0.400**

注：*在 0.05 级别（双尾）相关性显著，**在 0.01 级别（双尾）相关性显著。

3.2.2 各环境因子间相关性分析

不同时期古田水库水体环境因子之间的相关关系见图 3-8。丰水期水体 pH 值与 Chla、NO_3^-呈显著负相关，与 NH_4^+呈极显著负相关。其他各因子之间的相关性不显著。枯水期与平水期 pH 与 Chla、NH_4^+、NO_3^-、DIC 显著负相关；Chla 与 NO_3^-呈显著正相关，NH_4^+与 DIC 呈显著正相关。其他各因子间的相关性不成立。

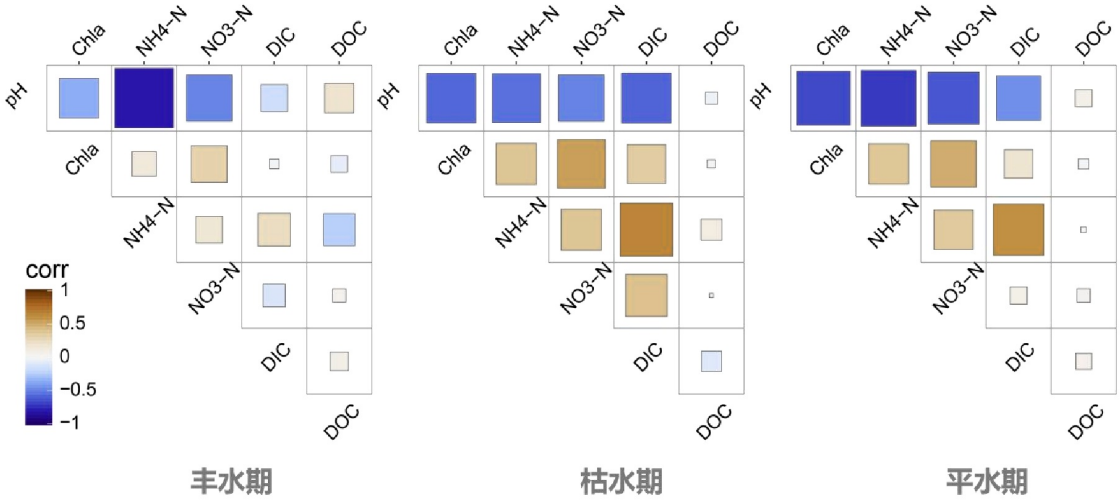

图 **3-8** 福建古田水库水体环境因子间相关性分析

Fig. 3-8 Person correlation results of water environment factors in the water of Gutian Reservoir, Fujian Province, China

3.2.3 溶解性 CH_4 与环境因子间的回归分析

以水体溶解性 CH_4 为自变量，以各环境因子（DIC、NH_4^+、NO_3^-、pH、Chla）为因变量进行回归分析（DOC 因其 3 个时期均无相关性故不再分析），检验环境因子与水体溶解性 CH_4 的关系，分析结果如图 3-9 所示。通过回归分析可知，丰水期

库区水体 DIC 的浓度与溶解性 CH_4 的浓度成显著线性回归关系，即溶解性 CH_4 的浓度随着 DIC 浓度的增加而减小。在枯水期与丰水期回归关系不显著。三个时期库区水体 NH_4^+、NO_3^-浓度分布与溶解性 CH_4 的分布均呈对数函数的回归关系。三个时期库区水体 pH 值分布与溶解性 CH_4 的浓度之间呈现明显的线性回归关系，即随着 pH 值的增加溶解性 CH_4 的浓度也增加。丰水期库区水体 Chla 的浓度与溶解性 CH_4 的浓度呈显著对数函数回归关系。随着 Chla 浓度的减小溶解性 CH_4 的浓度逐渐降低。在枯水期与平水期回归分析关系均不显著。

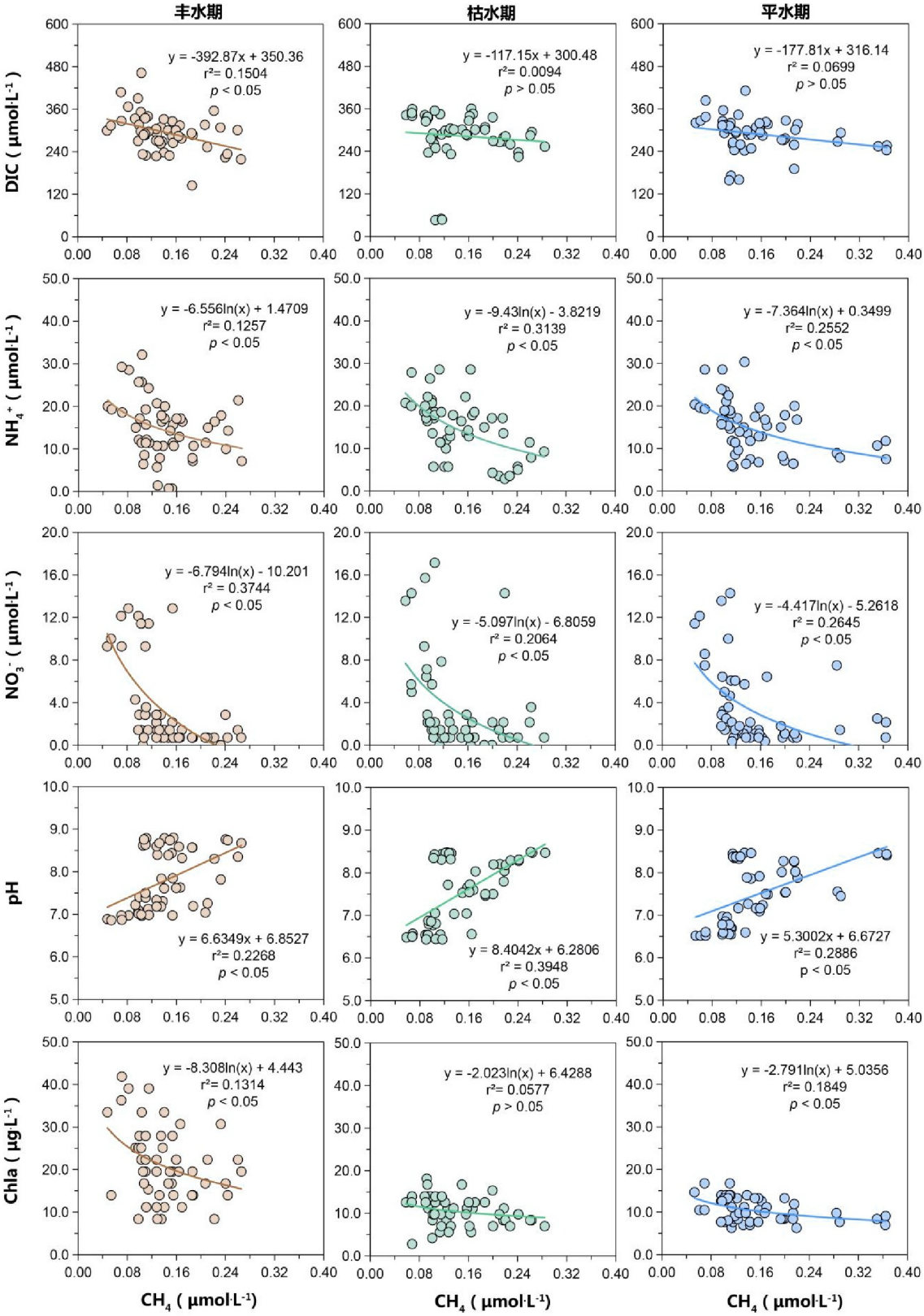

图 **3-9** 福建古田水库水体溶解性 CH_4 与 DIC、NH_4^+、NO_3^-、pH 和 Chla 的回归关系

Fig. 3-9 The regression relationship between dissloved CH_4, DIC, NH_4^+, NO_3^-, pH, Chla and in the water of Gutian Reservoir, Fujian Province, China

3.3 讨论

3.3.1 古田水库水体溶解性 CH_4 变化特征及其与其它水体对比分析

古田水库丰水期水体溶解性 CH_4 浓度显著高于枯水期和平水期，存在明显的季节变化。与亚热带地区的水库、湖泊的研究结果相似，同处亚热带地区的老挝 Nam Ngum 水库（Chanudet *et al*., 2011）和中国太湖（Xiao *et al*., 2017）水体溶解性 CH_4 浓度也表现为湿季大于干季。CH_4 产生具有极强的温度敏感性（Xing *et al*., 2005; Duc *et al*., 2010），对瑞典 8 个湖泊沉积物的研究发现其 CH_4 产生随温度升高而呈指数增长（Duc *et al*., 2010）。可见温度是湖泊、水库 CH_4 产生的主要影响因素（Liikanen *et al*., 2002, Li *et al*., 2018），而湖泊、水库水体溶解性 CH_4 浓度与其沉积物 CH_4 产生息息相关（Hofmannand Hilmar, 2013）。对西欧的 Lower Lake Constance 湖溶解性 CH_4 浓度的研究发现其受温度影响显著（Hofmannand Hilmar, 2013）。古田水库溶解性 CH_4 浓度在丰水期显著高于其它时期，因其丰水期处于高温多雨的夏季，受高温驱使产生了大量 CH_4 气体，从而提高了水体溶解性 CH_4 浓度，而其枯水期主要发生在秋冬季节，平水期主要在春季，温度偏低，CH_4 产生速率较低。美国 Harsha Lake 水库溶解性 CH_4 浓度也呈现出湿季高，干季低的特征，这与其气候雨热同季，温度夏高冬低，CH_4 产生受温度驱动有关（Beaulieu *et al*., 2014）。此外，水库浅水区 CH_4 产生潜力及溶解性 CH_4 浓度均显著大于深水区（Hofmann, 2013），古田水库作为水电站水库，其在丰水期蓄水水位更高，加上水库本身地形特征，决定了其在丰水期浅水区面积更大，而深水区面积与平水期、枯水期差别不大，这也在一定程度上增加了丰水期水体溶解性 CH_4 的浓度。

古田水库与其他亚热带水体如滨海水产养殖塘、小流域水系、城市平原河网水系等水体相比，水体溶解性 CH_4 浓度均有明显的季节变化，但变化规律与驱动因素不同。滨海水产养殖塘水体溶解性 CH_4 浓度季节变化表现为随着养殖时间的增加而升高。主要是因为滨海水产养殖塘受人工干扰严重，饵料投放、鱼虾粪便、池塘底泥等随养殖时间增加而不断积累，其产 CH_4 底物不断增加，导致水体中溶解性 CH_4

浓度增加（Yang *et al*., 2019）。与滨海水产养殖塘相比，古田水库水体溶解性 CH_4 浓度较低，与水库的管理措施密切相关，因发电、防洪、排涝等原因，古田水库平均蓄水周期在 15-34 天，水体更换频率高于滨海水产养殖塘，从而降低了水体溶解性 CH_4 在水库水体中的积累。与本研究类似的是湖南亚热带脱甲河小流域河流水体溶解性 CH_4 的浓度在湿季（春季）显著高于干季（冬季），主要与其湿季时大量降水提高河水水位，为 CH_4 产生创造了厌氧环境有关，加上其流域内农田密布，降雨携带大量有机质与营养盐进入河流中，提高了其 CH_4 产生潜力（张羽等, 2016）。对上海市平原河网水系中水体溶解性 CH_4 浓度的研究结果表明：其 CH_4 浓度在湿季显著低于干季，水体溶解性 CH_4 浓度与水温不相关，主要是人类活动干扰与上游水系径流汇入在湿季的稀释作用共同影响了平原地区城市河网水系溶解性 CH_4 浓度季节动态（Yu *et al*., 2017）。与小流域河流及城市河网水系相比，水库管理措施较为完善，水质相对较好，汇入水库的污染物较少，加上水库水域面积大具有一定的自净能力，这可能是古田水库水体溶解性 CH_4 浓度低于养殖塘、城市河网水系的原因。

古田水库水体溶解性 CH_4 浓度与不同的纬度带的湖泊、水库相比，因气候、水文条件的差异而在季节变化模式或变化程度上有所区别。对法属圭亚那热带 Petit Saut 水库研究发现其表层溶解性 CH_4 浓度季节变化特征表现为干季高于湿季（Guérin *et al*., 2006），当地属热带雨林气候，气温终年保持稳定，温度不是溶解性 CH_4 浓度季节变化的驱动因素（Guérin *et al*., 2007）。其干季溶解性 CH_4 浓度高于湿季的原因在于：湿季受强风、强降雨与径流输入影响，水体混合更均匀，稀释了水中溶解性 CH_4 浓度，从而导致其浓度低于干季（Guérin *et al*., 2007）。温带地区水库水体溶解性 CH_4 浓度动态变化与亚热带地区相似，但其季节变化程度大于古田水库，对法国温带 Eguzon 水库研究发现其湿季表层溶解性 CH_4 浓度平均为 6.47±2.17 $\mu mol \cdot L^{-1}$，显著高于干季（0.04±0.01 $\mu mol \cdot L^{-1}$）（Descloux *et al*., 2017）。总体上，亚热带水库溶解性 CH_4 浓度表现为湿季大于干季，与温带水库季节变化模式相似，而与热带水库溶解性 CH_4 浓度的季节变化模式明显不同。

表 **3-15** 古田水库与其它研究区水体溶解性 CH_4 比较

Table 3-15 Comparison of dissolved CH_4 concentration between Gutian reservoir and water bodys of other research areas

研究区	气候带	经度	纬度	水深 (m)	溶解性 CH_4 ($\mu mol \cdot L^{-1}$) 湿季	干季	参考文献
福建闽江河口养虾塘	亚热带	119°37′E	26°1′N	1.3	0.32±0.03	0.94±0.06	Yang *et al*., 2018
湖南脱甲小流域水系	亚热带	113°16′E	28°17′N		0.74±0.41	0.53±0.38	张羽等, 2016
中国太湖	亚热带	120°31′E	31°6′N	1.9	0.10	0.05	Xiao *et al*., 2017
法属圭亚那 Petit Saut 水库	热带	53°3′W	5°4′N	10	0.3±0.1	10.3±10.9	Guérin *et al*., 2006
老挝 Nam Ngum 水库	亚热带	103°33′E	18°32′N	19	6.0	0.01~0.6	Chanudet *et al*., 2011
法国 Eguzon 水库	温带	1°59′E	46°44′N	18	6.47±2.17	0.04±0.01	Descloux *et al*., 2017
福建古田水库	亚热带	118°48′E	26°36′N	15	0.40±0.01	0.15±0.01	本研究

3.3.2 古田水库水体溶解性 CH_4 时空差异成因分析

水库溶解性 CH_4 浓度在不同时期受到不同的环境因子的影响，溶解性 CH_4 浓度在时间上表现出差异性，在空间上分布上体现出明显的异质性。丰水期库区水体溶解性 CH_4 浓度在北部库区较高，东部库区浓度较低。相关性研究分析发现，溶解性 CH_4 浓度与 pH 呈现极显著正相关，与水体 NO_3^-浓度呈现极显著的负相关（表 3-9）。pH 主要通过影响产甲烷菌的活性而影响 CH_4 的产生，通常在中性或弱碱性条件下最为活跃（Le Mer and Roger, 2001）。本研究中水体 pH 值越高，溶解性 CH_4 浓度越大，与福建闽江河口、九龙江河口养虾塘水体的研究结果相似（Yang *et al*., 2019），也与湖南脱甲河小流域水系水体的研究结果类似（张羽等, 2016）。古田水库丰水期水体 pH 值在北部库区较高，这可能是由于夏季表层水体藻类的光合作用较强，增加了水中溶解氧的浓度继而提高了水体的 pH 值（申开旭, 2011）。丰水期东部库区 NO_3^-浓度较高，这是因为库区在东部附近植被稀少，营养盐易随着水流进入水库。有研究表明，泥沙能够吸附营养盐，而泥沙的输入引起水体 NO_3^-浓度的增加（陈晓玲等, 2013）。闫兴成等（2018）研究太湖溶解性 CH_4 浓度时得出溶解性 CH_4 的浓度与 NO_3^-呈显著负相关，这与本研究相关分析的结果相同。因此，在丰水期 pH 和 NO_3^-的分布是引起水体溶解性 CH_4 浓度的空间差异的主要因素。

枯水期库区水体溶解性 CH_4 浓度在入口处与出口处浓度较低，相关性分析得出，溶解性 CH_4 浓度与 NO_3^-和 NH_4^+浓度之间呈现极显著负相关。NO_3^-主要通过两方面对 CH_4 浓度产生影响，一方面，NO_3^-可作为电子受体与产甲烷菌竞争产甲烷底物，从而降低 CH_4 浓度（Chidthaisong and Conrad, 2000），其竞争力大于 SO_4^{2-}，和 Fe（III）等电子受体。另一方面，在以 NO_3^-为底物的厌氧 CH_4 氧化过程中通过厌氧甲烷氧化古菌氧化 CH_4，从而降低 CH_4 浓度（Bai *et al*., 2019）。在台湾地区翡翠水库发现水二者之间呈极显著负相关，福建九龙江口养殖塘水体的研究也得出一致的结果（Yang *et al*., 2019）。NO_3^-浓度在水库出入口处较高，由于受到水流扰动变化的影响，水库入口处因为河流水流的扰动与 NO_3^-的输入导致浓度较高。而在水库的出口处水流较急，底部扰动较大，引起水体与 NO_3^-浓度升高。库区水体 NH_4^+浓度在入口处、东部库弯处和南部库区较低。对官厅水库的研究表明，鱼类活动密集区可以对水体的营养盐起到净化作用，中心区域受人类干扰小 NH_4^+浓度降低（杨大杰等, 2008），古田水库北部及中部库区浓度较低是因为北部鱼类养殖且人口稀少导致 NH_4^+浓度较低。消落带是营养盐的重要来源，枯水期水库蓄水淹没消落带导致了大量的营养盐进入水库（秦丽欢等, 2016）。枯水期古田水库蓄水淹没消落带水库沿岸的 NH_4^+浓度含量较高。在水稻田土壤中发现添加 NH_4^+能够抑制土壤表层 CH_4 氧化（Conrad and Rothfuss, 1991）。这主要原因是 NH_4^+能够抑制甲烷氧化酶的有效性，减少水体中 CH_4 氧化。说明枯水期 NO_3^-与 NH_4^+浓度分布影响库区水库水体溶解性 CH_4 浓度的空间分布。

平水期库区水体溶解性 CH_4 浓度在北部库区浓度较低，南部库区浓度较高，根据相关分析说明，溶解性 CH_4 浓度与 Chla 和 NO_3^-浓度呈极显著负相关。由于高浓度 Chla 促进水体藻类的生长提高水体的氧浓度，导致 CH_4 有氧氧化，这一作用超过了其为 CH_4 产生提供底物的作用，从而降低了水体中溶解性 CH_4 浓度。有研究对湖泊水体 CH_4 有氧氧化研究发现，二者也具有负相关，CH_4 氧化速率与 Chla 浓度有良好的相互对应关系，说明潜在有氧 CH_4 氧化速率依赖于 Chla 浓度（Oswald *et al*., 2015）。库区水体 Chla 浓度在北部库区较高，南部库区较低，pH 值是影响藻类生

长的重要因素，平水期南部库区 pH 值较高导致 Chla 浓度较低（邹曦等, 2017）。北部库区由于外源水流营养盐的输入为藻类的生长提供条件，藻类的代谢过程影响了 CH_4 的产生过程导致浓度降低（周平等, 2010）。库区水体 NO_3^-浓度在北部库区较高，南部库区较低。有研究表明，水库水体中的营养盐主要由于外源输入的影响，如入库河流的输入及人类活动的排放（朱媛媛等, 2016）。水库北部库区周围分布许多村落及农田，平水期正值春耕作时期，农田灌溉及施肥的影响，使得进入库区水体的营养盐浓度增大，提高了 NO_3^-浓度。研究认为，NO_3^-浓度的增加为 CH_4 氧化菌提供了底物并提高了甲烷氧化菌的活性，促进对 CH_4 氧化过程，所以 NO_3^-浓度越高，溶解性 CH_4 浓度越低（Haroon *et al.*, 2013）。因此，平水期库区水体溶解性 CH_4 浓度分布与 Chla 和 NO_3^-浓度分布密切相关。

3.4 本章小结

本章以福建省古田水库库区为研究对象，选择在水库的丰水期、枯水期和平水期对水库溶解性 CH_4 的浓度及其环境因子进行分析得到如下结论：

（1）库区表层水体溶解性 CH_4 浓度丰水期>枯水期>平水期。水体溶解性 CH_4 浓度变异系数丰水水期>平水期>枯水期。在各时期，水体溶解性 CH_4 分布不一。

（2）在不同时期，库区水体溶解性 CH_4 浓度在空间上分布具有差异性。在丰水期北部库区较高，东部库区较低。枯水期在水库出入口处浓度较低，中间区域浓度较高。平水期在北部、东部库区浓度较低，南部库区浓度较高，南北差异显著。

（3）根据空间自相关性分析，库区水体溶解性 CH_4 浓度时空变异主要受到自然因素的影响。丰水期溶解性 CH_4 和 pH 正相关与 NO_3^-负相关。枯水期溶解性 CH_4 浓度分布与 NO_3^-和 NH_4^+负相关。平水期溶解性 CH_4 浓度与 Chla 和 NO_3^-负相关。

第 4 章 福建古田水库上下游河流与库区水体溶解性 CH4 关系

本章以福建古田水库上下游河流为研究对象，对上下游河流水体溶解性 CH_4、DIC、DOC、营养盐（NH_4^+和 NO_3^-）和其他水体环境因子（pH 和 Chla）的时空变化情况进行分析，并结合库区水体溶解性 CH_4 及各环境因子进行对比分析。以期得出水库上下游河流溶解性 CH_4 的变化特征及其与库区水体溶解性 CH_4 的关系。

4.1 库区上下游河流水体溶解性 CH_4 及环境因子特征分析

4.1.1 上下游河流水体溶解性 CH_4 及环境因子时空变化特征

（1）上下游河流水体溶解性 CH_4 时空变化特征

上下游河流水体溶解性 CH_4 各时期变化情况如图 3-1 所示（图中 BY18−BY22、DC23−DC27、GT28−32 分别为图 2-4 中 18−22、23−27、28−32 采样点，下同）。柏源溪溶解性 CH_4 浓度在各站点间具有显著差异性，各时期间无差异性。柏源溪三个时期溶解性 CH_4 浓度向下游逐渐增加，其中，在 BY22 点处浓度最高。达才溪溶解性 CH_4 浓度在各时期间具有差异性，各站点间浓度相当。在 DC23 点处枯水期溶解性 CH_4 浓度较其他两个时期高；在 DC24 点处丰水期溶解性 CH_4 浓度较其他两个时期高；在 DC25 和 DC26 点处平水期溶解性 CH_4 浓度最高；在 DC27 点处丰水期溶解性 CH_4 浓度最高。古田溪溶解性 CH_4 浓度在站点间差异显著，各时期的差异不显著。古田溪溶解性 CH_4 浓度高低波动，在河流中下游 GT30、31 和 32 处浓度较高。通过对比可知，上下游河流之间溶解性 CH_4 浓度差异不大。

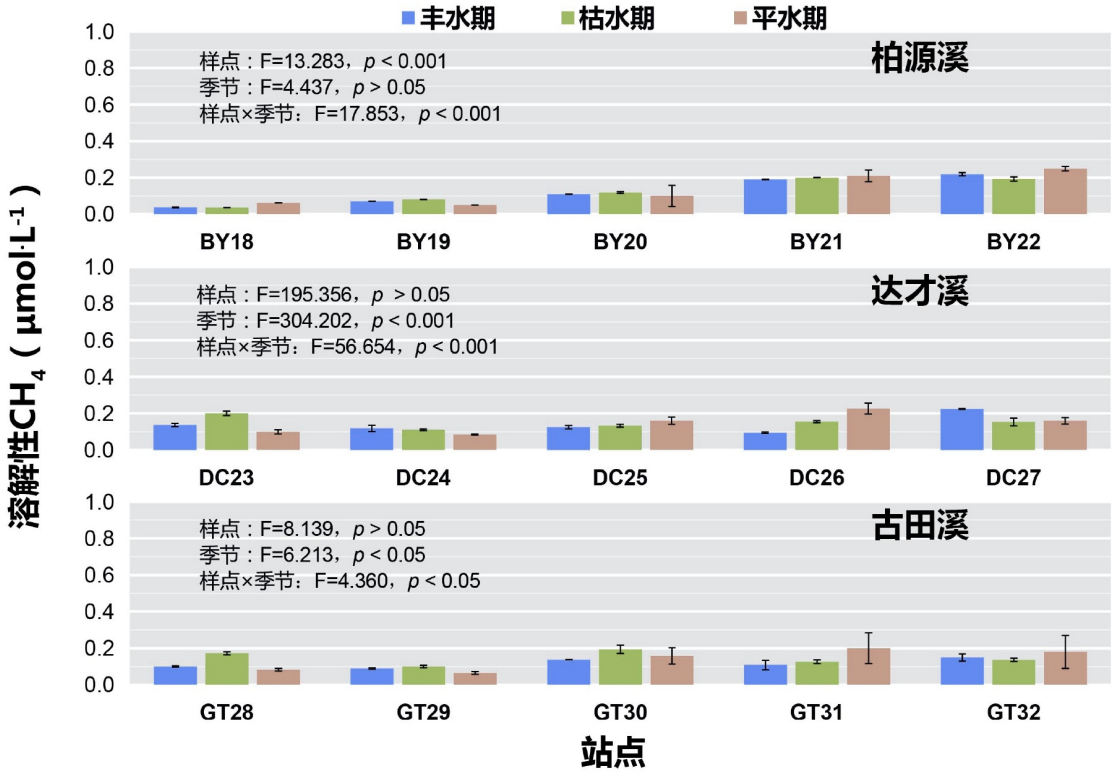

图 **4-1** 古田水库上下游河流溶解性 CH_4 变化趋势图

Fig. 4-1 variation trend of soluble methane in the upstream and downstream rivers of Gutian Reservoir, Fujian Province, China

（2）上下游河流水体 DIC 时空变化特征

水库上游河流水体 DIC 浓度变化情况如图 4-2 所示。柏源溪、达才溪和古田溪三个时期 DIC 浓度在各站点间的差异性较为显著。柏源溪三个时期 DIC 浓度分布呈现高低波动的特点。其中，在 BY20 点处浓度最高。达才溪三个时期在站点的浓度在 DC27 处最低，在站点 DC27 点处浓度最高。古田溪 DIC 浓度在 GT30 站点处较其他点低，在 GT28 点处的浓度最高。上下游河流之间 DIC 浓度差异不大。

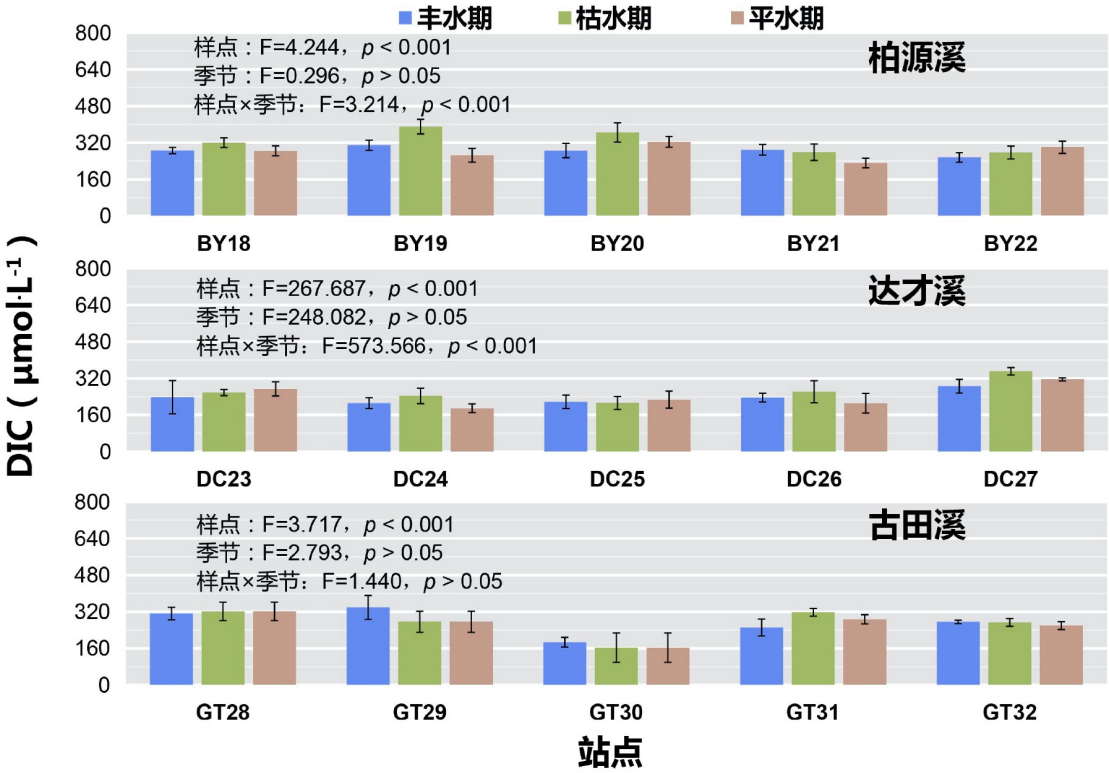

图 **4-2** 古田水库上下游河流 DIC 变化趋势图

Fig. 4-2 variation trend of DIC in the upstream and downstream rivers of Gutian Reservoir, Fujian Province, China

（3）上下游河流水体 DOC 时空变化特征

水库上下游河流水体 DOC 浓度时空变化趋势如图 4-3 所示。各时期三条河流 DOC 浓度在站点间具有显著差异，各时期 DOC 浓度相当（$p > 0.05$）。柏源溪 DOC 浓度呈现波动下降的特点，在站点 BY18 处浓度最高，其次在 BY19 和 20 点处，在 BY22 点处浓度最低。达才溪 DOC 浓度呈现从上游到下游波动上升，在站点 DC23 处浓度最低，在 DC27 点处浓度最高。古田溪 DOC 浓度呈现先降低后增加的特点，其中，DOC 浓度在 GT30 点最低，在 GT32 点处最高。通过上下游河流对比来看下游河流 DOC 浓度高于上游。

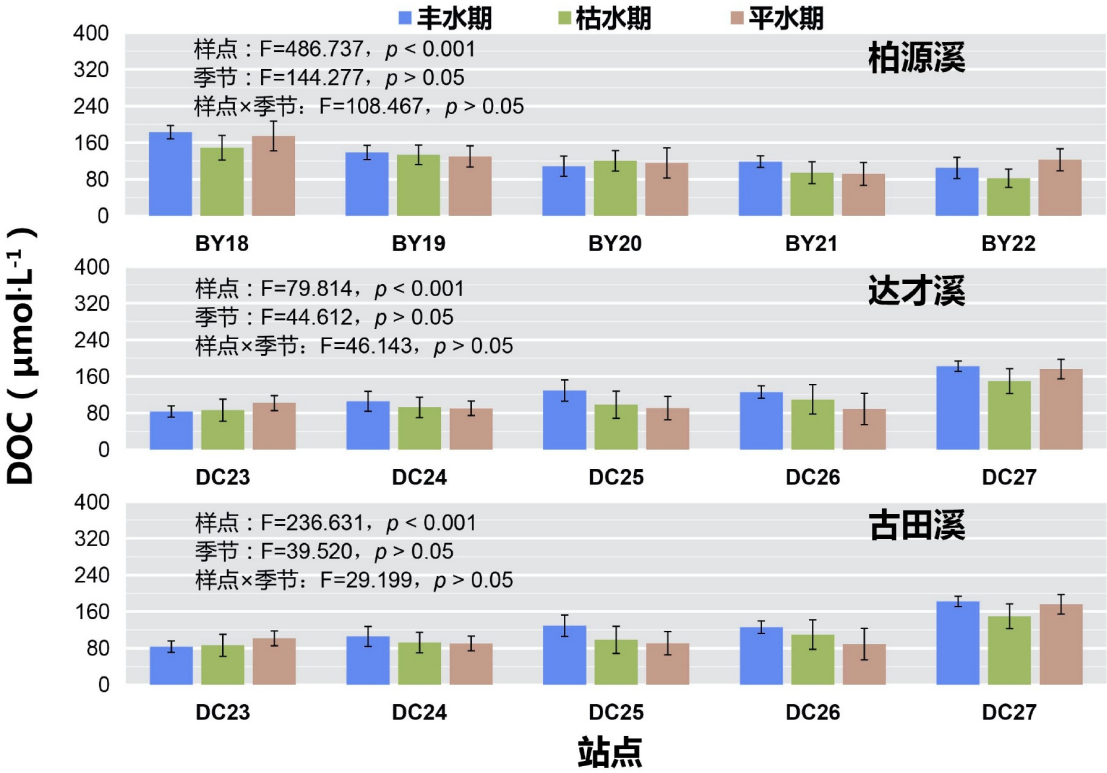

图 **4-3** 古田水库上下游河流 DOC 变化趋势图

Fig. 4-3 variation trend of DOC in the upstream and downstream rivers of Gutian Reservoir, Fujian Province, China

（4）上下游河流水体 NH_4^+时空变化特征

上下游河流水体 NH_4^+浓度各时期变化情况如图 4-4 所示。三条河流 NH_4^+浓度各时期间无差异，各站点间差异显著。柏源溪三个时期 NH_4^+的浓度往下游逐渐增加。其中在 BY22 点处浓度最高。达才溪 NH_4^+浓度呈现先降低后增加的特点，在 DC25 点处 NH_4^+浓度最低。古田溪三个时期 NH_4^+浓度整体较低。其中，在 GT31 点处浓度最高，在 GT32 点处浓度最低。结合上游河流看，水库上游河流 NH_4^+浓度高于水库下游河流。

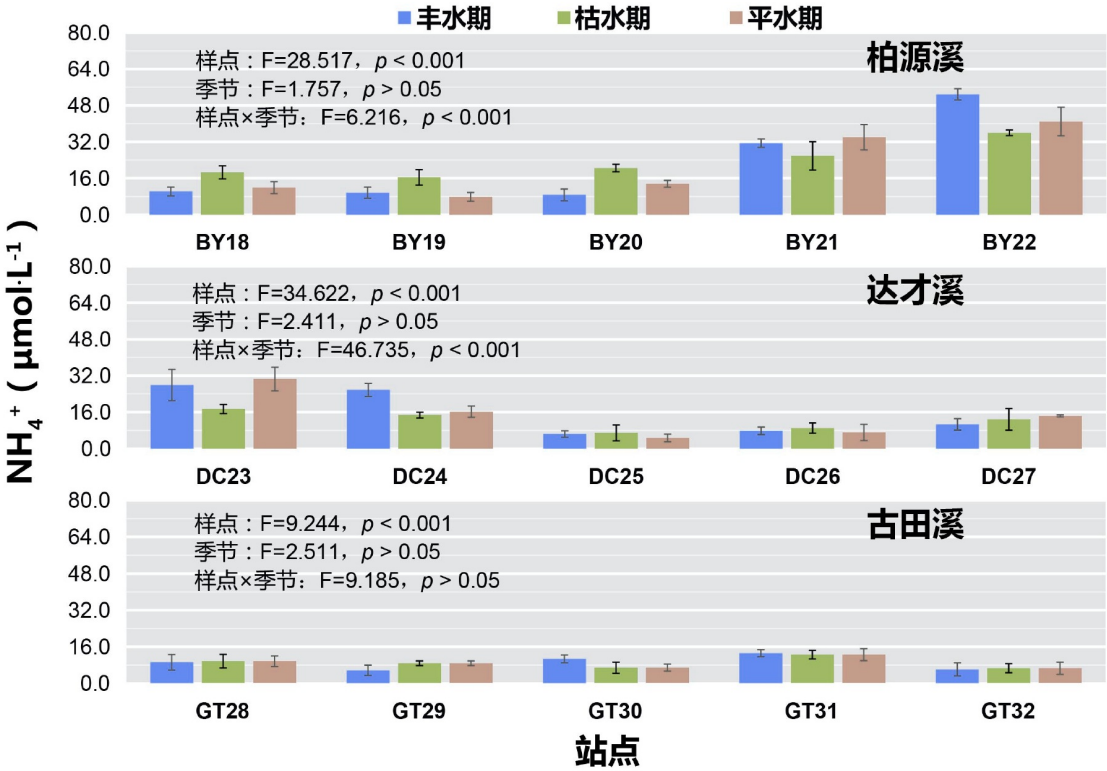

图 **4-4** 古田水库上下游河流 NH_4^+变化趋势图

Fig. 4-4 Dynamics of NH_4^+ in the upstream and downstream rivers of Gutian Reservoir, Fujian Province, China

（5）上下游河流水体 NO_3^-时空变化特征

上下游河流水体 NO_3^-浓度各时期变化情况如图 4-5 所示。三条河流 NO_3^-浓度在各时期间相当（$p > 0.05$），各站点间差异性较为显著。柏源溪各时期 NO_3^-浓度呈现出先增加后降低，再略微升高的特点。其中在 BY20 点处浓度最低。达才溪三个时期 NO_3^-浓度均较低，表现为波动变化的特征。其中，在 DC27 点处浓度最高，其他站点浓度较低。古田溪三个时期 NO_3^-浓度从往下游方向逐渐降低，其中，在站点 GT32 处的浓度显著低于其他站点。结合上下游河流来看，下游河流的 NO_3^-浓度高于上游河流。

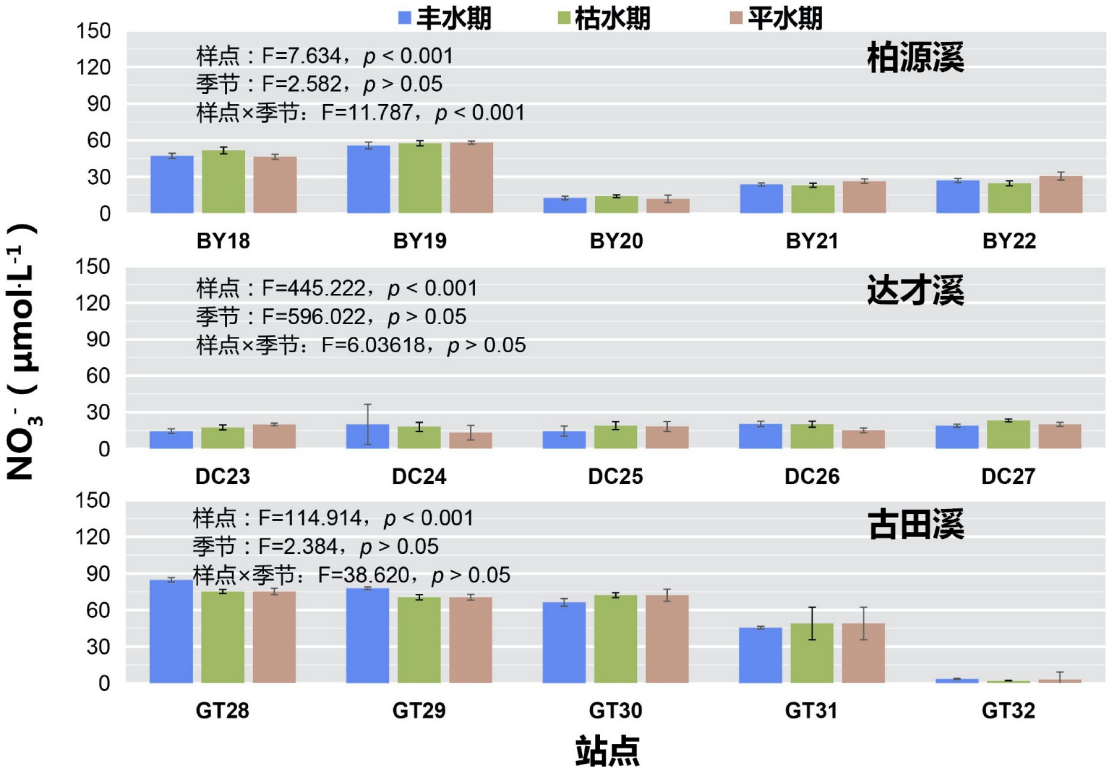

图 **4-5** 古田水库上下游河流 NO_3^-变化趋势图

Fig. 4-5 variation trend of NO_3^- in the upstream and downstream rivers of Gutian Reservoir, Fujian Province, China

（6）上下游河流水体 pH 时空变化特征

水库上下游河流 pH 变化趋势图如图 4-6 所示。三条河流各时期之间 pH 值相当，差异性不显著且各站点间 pH 值变化不大（$p > 0.05$），对比看，上下游河流之间的的 pH 值差异不大。

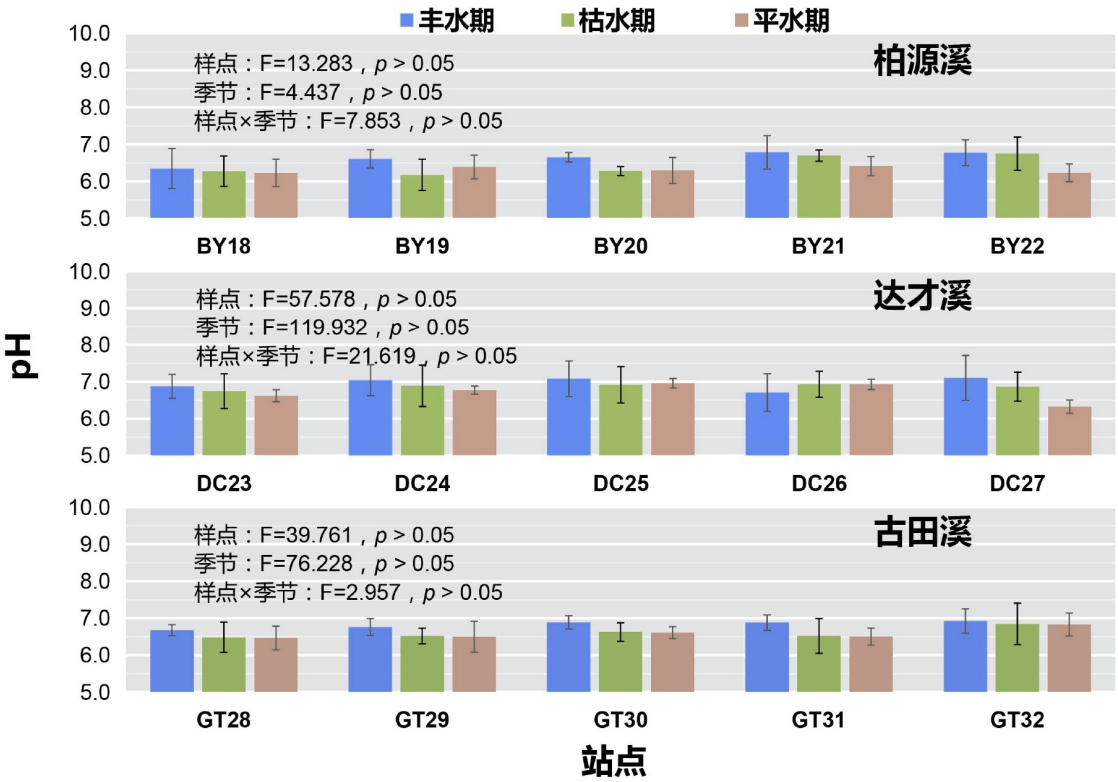

图 **4-6** 古田水库上下游河流 pH 变化趋势图

Fig. 4-6 variation trend of pH in the upstream and downstream rivers of Gutian Reservoir, Fujian Province, China

（7）上下游河流水体 Chla 时空变化特征

水库上下游河流水体 Chla 浓度变化趋势如图 4-7 所示。三条河流各时期 Chla 浓度在站点间存在差异性，各时期间差异性不显著。柏源溪三个时期在 BY18 处 Chla 浓度最高，其次为 BY19 点处，其余站点 Chla 均为 0 μg·L^{-1}。达才溪三个时期 Chla 浓度在 DC27 点处最高，其次为 DC24 站点处，其他站点 Chla 浓度均低于检测限。古田溪三个时期的 Chla 浓度在站点 GT28 处最高，其他依次为 GT32、30 和 GT29，而 GT31 处浓度最低。比较上下游河流，下游河流的 Cha 的浓度较上游河流高。

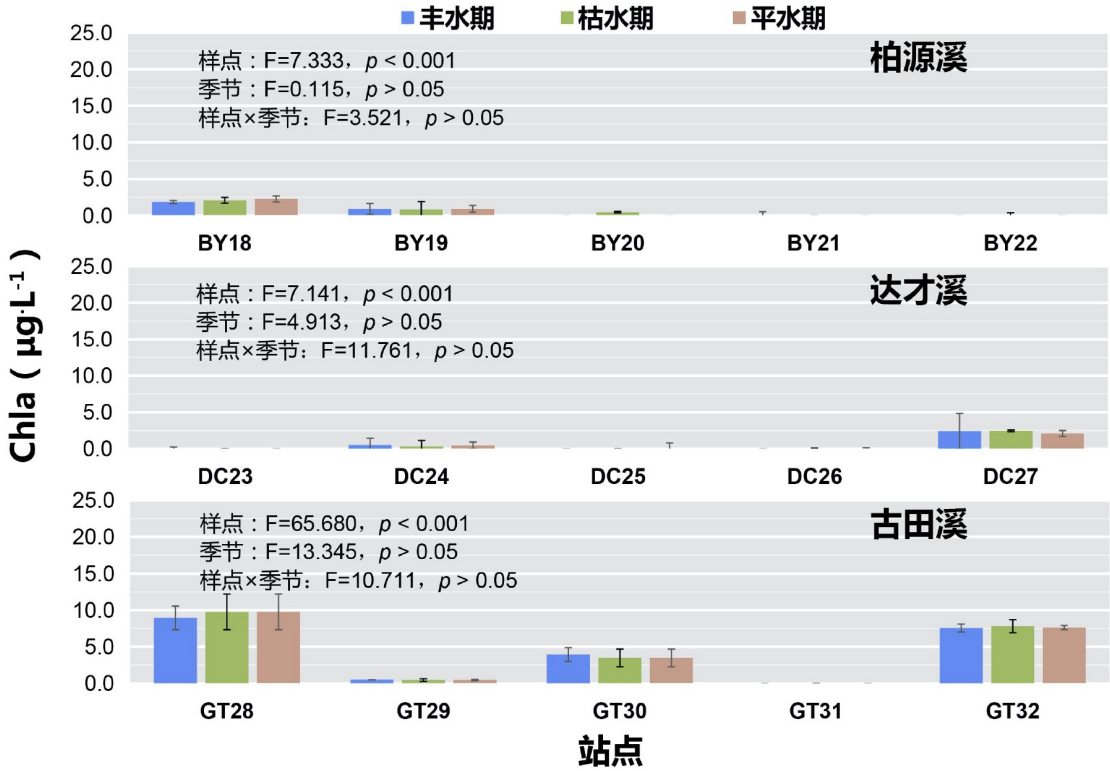

图 **4-7** 古田水库上下游河流 Chla 变化趋势图

Fig. 4-7 variation trend of Chla in the upstream and downstream rivers of Gutian Reservoir, Fujian Province, China

4.1.2 上下游河流与库区水体溶解性 CH_4 及环境因子间对比

（1）上下游河流与库区水体溶解性 CH_4 对比分析

上下游河流与库区水体溶解性 CH_4 浓度对比如图 4-8 所示。丰水期上游河流柏源溪、达才溪和古田溪水体溶解性 CH_4 浓度较库区水体低，说明丰水期上游河流向库区输入一定量的溶解性 CH_4，而库区向下游古田溪输入的溶解性 CH_4 减少。枯水期柏源溪溶解性 CH_4 浓度较库区高，库区水体溶解性 CH_4 的浓度较达才溪及古田溪高。说明上游柏源溪河流向库区输入一定浓度的溶解性 CH_4，库区水体向下游河流输入溶解性 CH_4 的浓度不大。平水期柏源溪溶解性 CH_4 的浓度显著高于库区，库区水体溶解性 CH_4 浓度低于古田溪与达才溪相当。说明在平水期上游河流并未向库区输入大量的溶解性 CH_4，同时受水库的影响下游河流水体溶解性 CH_4 较高。

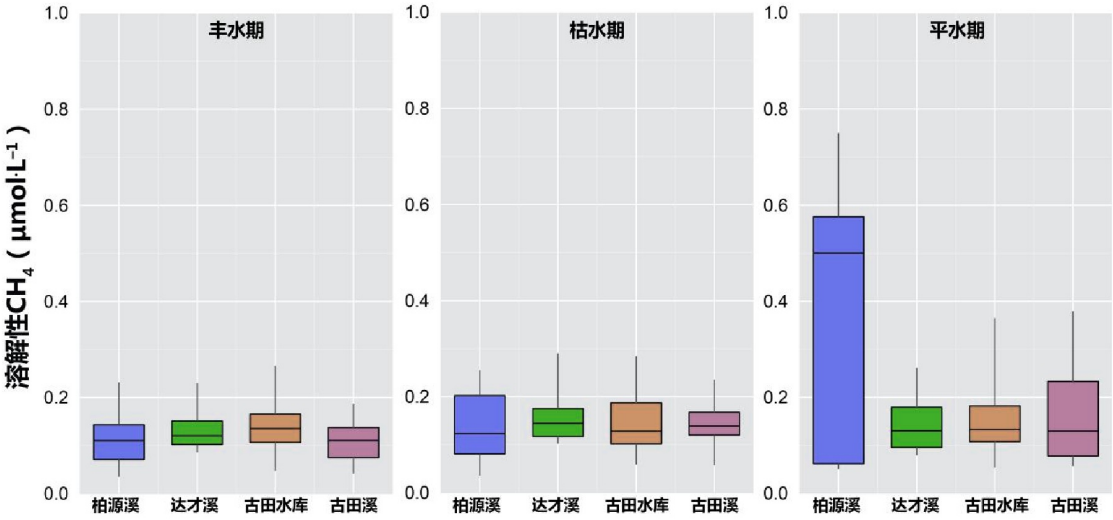

图 **4-8** 上下游河流水体与库区水体溶解性 CH_4 对比图

Fig. 4-8 Comparison diagram of dissolved CH_4 between upstream and downstream rivers and Gutian Reservoir, Fujian Province, China

（2）上下游河流与库区水体 DIC 对比分析

上下游河流与库区水体 DIC 浓度对比如图 4-9 所示。丰水期柏源溪与达才溪 DIC 浓度低于库区水体，古田溪河流 DIC 浓度则高于库区水体，说明上游河流 DIC 输入影响了库区水体 DIC 的浓度。枯水期三条河流 DIC 的浓度高于库区水体，枯水期 DIC 浓度较其他两个时期均较低。说明上游河流对库区 DIC 的影响较小库区水体 DIC 浓度主要受到水库本身的环境影响，而水库对于下游古田溪的影响也较小。平水期柏源溪 DIC 浓度较库区水体高，达才溪与古田溪 DIC 浓度低于库区水体。说明这一时期库区水体的 DIC 主要是受到上游河流输入的影响较小。

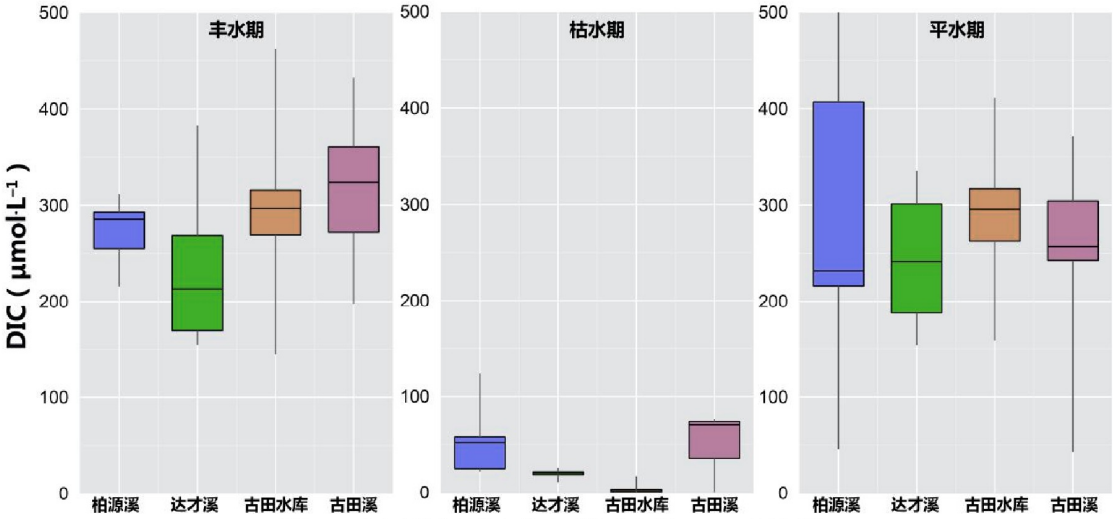

图 **4-9** 上下游河流水体与库区水体 DIC 对比图

Fig. 4-9 Comparison diagram of DIC between upstream and downstream rivers and Gutian Reservoir,

Fujian Province, China

（3）上下游河流与库区水体 DOC 对比分析

上下游河流与库区水体 DOC 浓度对比如图 4-10 所示。丰水期和枯水期库区水体 DOC 的浓度显著高于上下游河流，下游古田溪 DOC 浓度高于上游河流。说明这两个时期库区水体的 DOC 受到河流输入的影响较小，而下游古田溪 DOC 浓度与水库输入有关。平水期柏源溪河流 DOC 浓度高于库区，其他两条河流 DOC 浓度较库区低。说明在平水期库区水体 DOC 浓度受到上游输入的影响较小，受水库的影响减少了向下河流的输入。

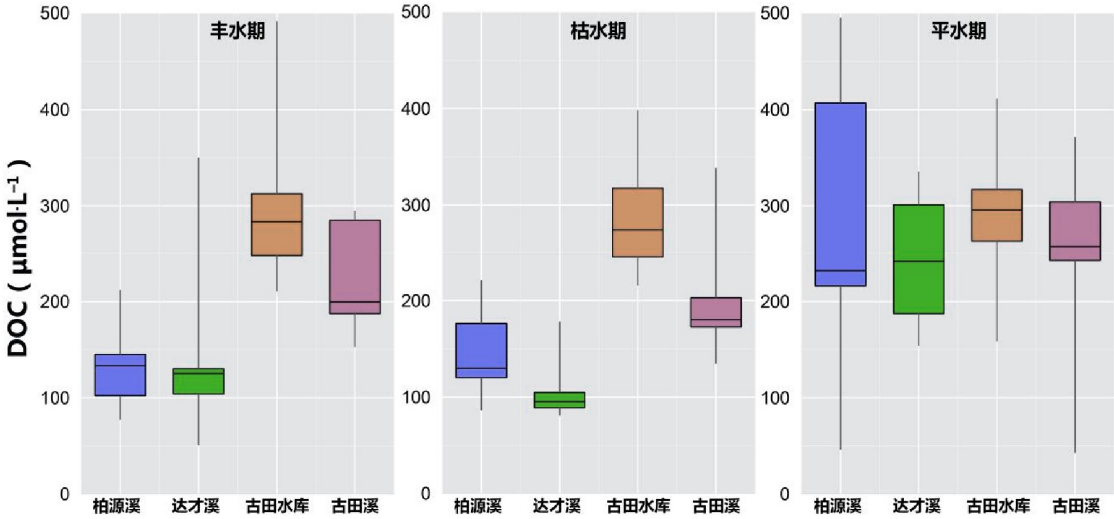

图 **4-10** 上下游河流水体与库区水体 DOC 对比图

Fig. 4-10 Comparison diagram of DOC between upstream and downstream rivers and Gutian Reservoir, Fujian Province, China

（4）上下游河流与库区水体 NH_4^+对比分析

上下游河流与库区水体 NH_4^+浓度对比如图 4-11 所示。丰水期水体 NH_4^+浓度高低依次为柏源溪>达才溪>古田水库>古田溪。说明这一时期库区水体的 NH_4^+浓度并未明显受到上游河流输入的影响，而水库也未明显增加下游河流的 NH_4^+浓度。其他两个时期水体 NH_4^+浓度变化为柏源溪>古田水库>达才溪>古田溪。可知，上游河水的输入并未对库区水体 NH_4^+浓度产生重大影响。其中，各时期柏源溪的 NH_4^+浓度显著高于其他地区。古田溪 NH_4^+浓度低于其他河流及库区。说明上游河流对水库输入 NH_4^+后经过水库向下游输入 NH_4^+浓度降低。

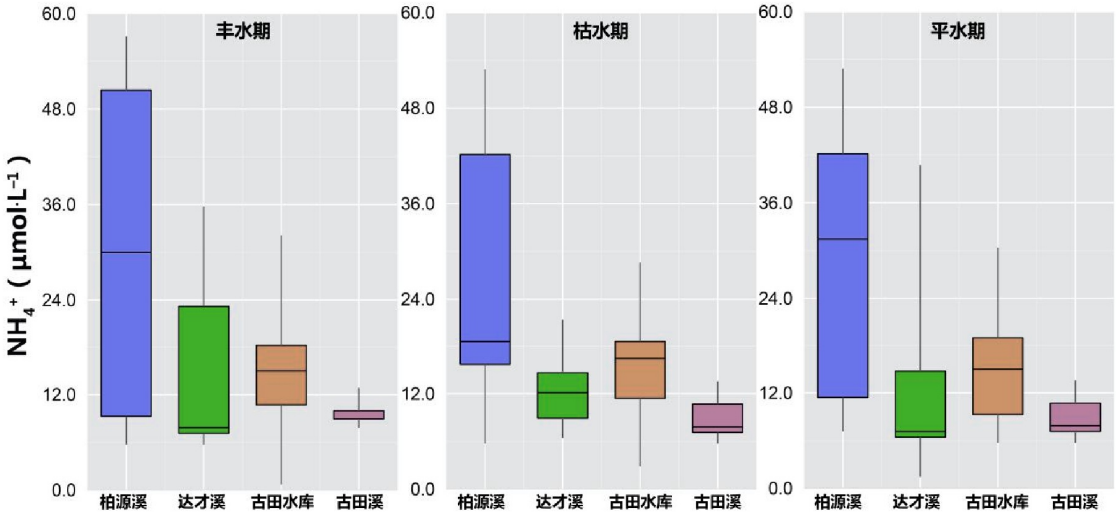

图 **4-11** 上下游河流水体与库区水体 NH_4^+对比图

Fig. 4-11 Comparison diagram of NH_4^+ between upstream and downstream rivers Gutian Reservoir, Fujian Province, China

（5）上下游河流与库区水体 NO_3^-对比分析

上下游河流与库区水体 NO_3^-浓度对比如图 4-12 所示。三个时期各水体 NO_3^-浓度变化依次为古田溪>柏源溪>达才溪>古田水库。古田溪 NO_3^-浓度显著高于其他地区。库区水体的 NO_3^-浓度明显低于其他河流。说明水库上游河流的来水并未增加库区水体 NO_3^-的浓度，库区 NO_3^-的浓度受到水库自身环境的影响。

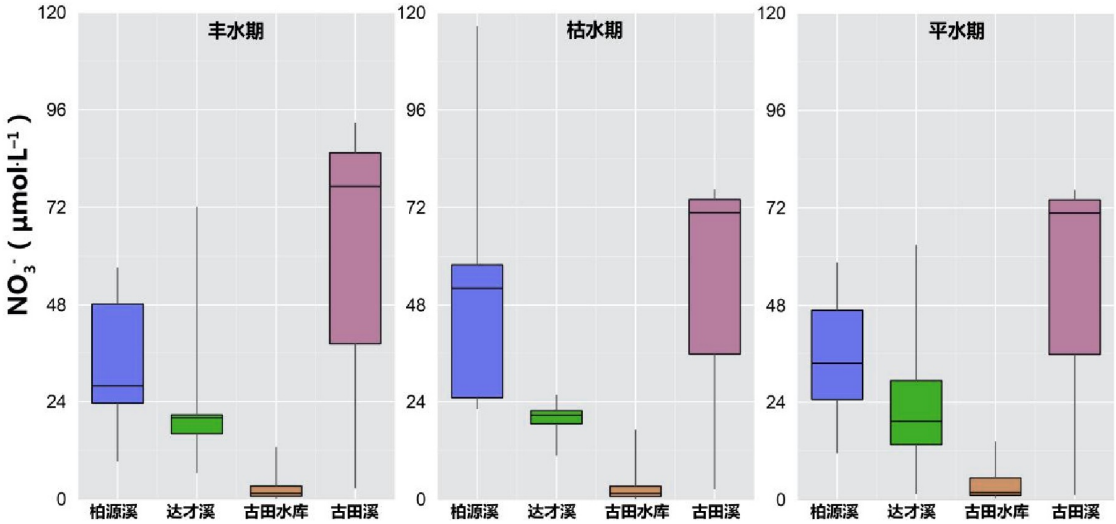

图 **4-12** 上下游河流水体与库区水体 NO_3^-对比图

Fig. 4-12 Comparison diagram of NO_3^- between upstream and downstream rivers and Gutian Reservoir, Fujian Province, China

（6）上下游河流与库区水体 pH 值对比分析

上下游河流与库区水体 pH 值对比如图 4-13 所示。三个时期库区水体的 pH 值

显著高于上下游河流，其中柏源溪水体的 pH 值最低。说明库区水体的 pH 值主要受到水库自身环境因素的影响导致其 pH 值较上下游河流高。

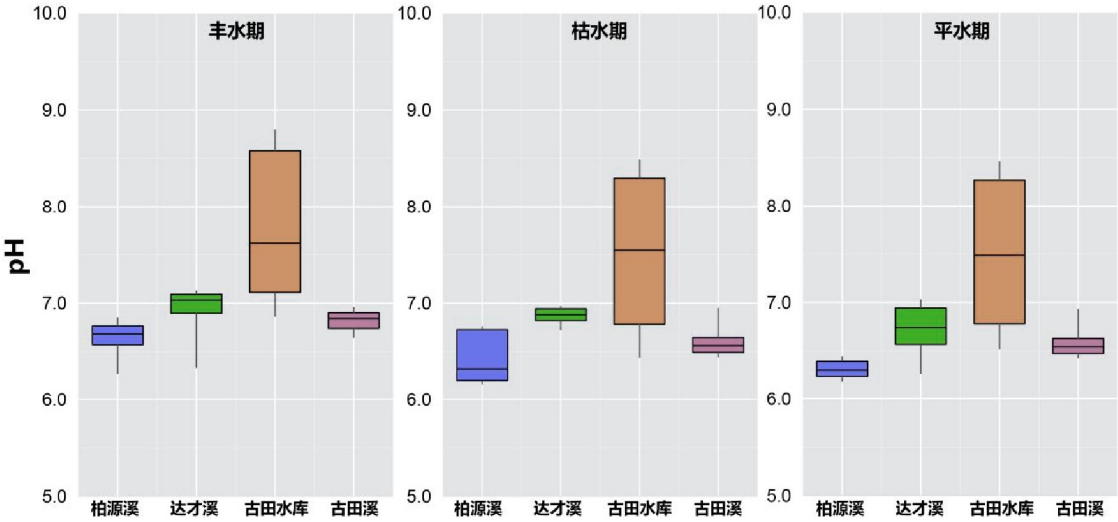

图 **4-13** 上下游河流水体与库区水体 pH 对比图

Fig. 4-13 Comparison diagram of pH between upstream and downstream rivers and Gutian Reservoir, Fujian Province, China

（7）上下游河流与库区水体 Chla 对比分析

上下游河流与库区水体 Chla 浓度对比如图 4-14 所示。三个时期库区水体 Chla 浓度高于上下游河流，柏源溪与达才溪河流 Chla 浓度最低。说明上游河流的输入对于库区水体 Chla 浓度影响不大，库区水体的 Chla 浓度与水库自身环境相关。古田溪河流的 Chla 浓度较上游高，说明下游河流受到水库输入影响导致水体 Chla 浓度增加。

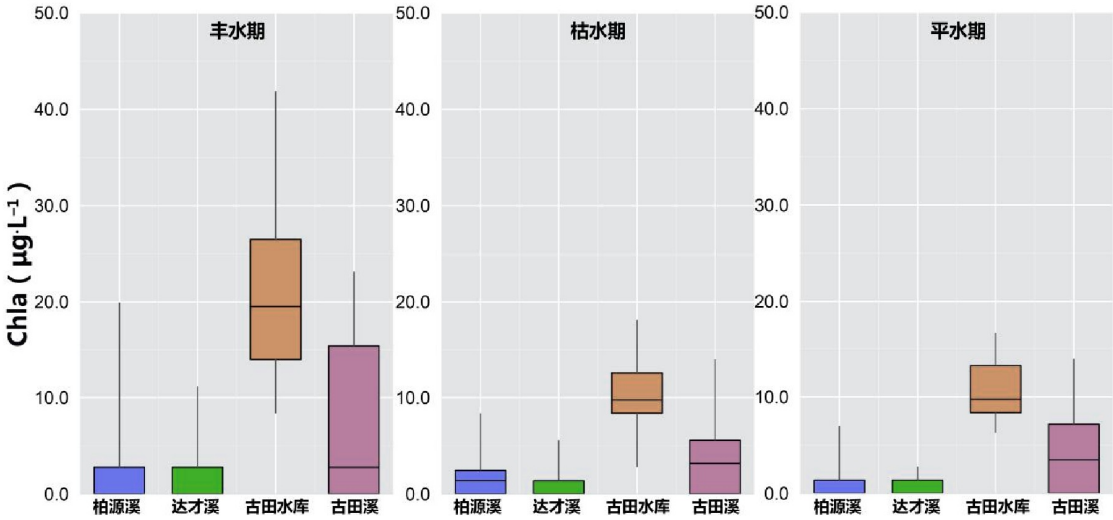

图 **4-14** 上下游河流水体与库区水体 Chla 对比图

Fig. 4-14 Comparison diagram of Chla between upstream and downstream rivers and Gutian Reservoir, Fujian Province, China

4.2 河流与库区水体溶解性 CH_4 及其环境因子间的关系分析

4.2.1 局部莫兰指数分析

局部莫兰指数可以表示采样区域与相邻区域间某指标的相关程度。不同时期上游河流、水库库区、和下游河流之间的相关性关系如表 4-1 所示。表中各指标的局部莫兰指数数值均不高说明个区域之间的相互影响较小。各时期上游河流与水库的溶解性 CH_4、NH_4^+和 NO_3^-的局部莫兰指数均大于 0，说明各时期在上游河流与水库之间，具有相关性但相关程度较低，河流对水库的影响较小。此外，在丰水期和枯水期 DIC、DOC 等的局部莫兰指数大于 0，说明在丰水期上游河流与水库之间 DIC、DOC 浓度具有相关性。枯水期水库与下游河流的 DIC、DOC 的局部莫兰指数均大于 0，说明水库在枯水期对下游河流 DIC、DOC 浓度具有影响。平水期水库与下游河流溶解性 CH_4 局部莫兰指数为正值，说明这一时期水库与下游河流的溶解性 CH_4 具有相关性。

表 **4-1** 不同时期上下游河流及库区水体各指标间局部莫兰指数

Table 4-1 Local Moran index of water body index of upstream and downstream rivers and reservoir area in different periods

时　期	区　域	溶解性 CH_4	DIC	DOC	氨氮	硝氮	pH	Chla
丰水期	上游河流	0.23	0.02	0.05	0.41	0.01	–0.25	–0.02
	古田水库	0.33	0.31	0.25	0.71	0.15	–0.81	–0.32
	下游河流	–0.21	–0.01	–0.55	–0.71	–0.17	–0.18	–0.03
枯水期	上游河流	0.03	–0.19	–0.17	0.18	0.03	–0.58	–0.25
	古田水库	–0.21	0.03	0.03	0.24	0.54	–0.81	–0.02
	下游河流	–0.18	0.09	0.15	0.54	0.44	0.34	–0.17
平水期	上游河流	0.14	0.01	0.33	0.61	0.19	–0.25	–0.18
	古田水库	0.33	0.31	0.30	0.55	0.55	–0.81	–0.32
	下游河流	0.57	–0.11	–0.24	–0.16	–0.35	–0.24	0.02

4.2.2 上下游河流水体溶解性 CH_4 浓度与环境因子间相关分析

不同时期库区上下游河流水体溶解性 CH_4 浓度与环境因子之间的相关关系见

表 4-2。柏源溪在丰水期溶解性 CH_4 与 DOC 和 NO_3^-，与 pH 呈极显著正相关；枯水期，与 DIC 呈极显著正相关，与 DOC 和 pH 呈极显著负相关，和 NH_4^+呈显著负相关。平水期溶解性 CH_4 与 DIC 和 NH_4^+呈极显著正相关，与 Chla 呈极显著负相关。达才溪在丰水期溶解性 CH_4 与 DOC 呈极显著负相关，与 Chla 呈极显著正相关；枯水期溶解性 CH_4 与 NH_4^+和 pH 呈显著负相关。平水期溶解性 CH_4 与各指标间不具有相关性。古田溪在丰水期溶解性 CH_4 与 NH_4^+和 pH 呈显著正相关。在枯水期溶解性 CH_4 与 Chla 呈显著正相关关系。平水期溶解性 CH_4 与各指标间的相关性均难以成立。

表 **4-2** 福建古田水库上下游河流溶解性 CH_4 与环境因子之间相关关系分析
Table 4-2 Person correlation between dissolved CH_4 and other environmental variables in the upstream and downstream rivers of Gutian Reservoir

河　流	时　期	DIC	DOC	NH_4^+	NO_3^-	pH	Chla
柏源溪	丰水期	–0.361	–0.585*	0.491	–0.542*	0.816**	0.126
	枯水期	0.869**	–0.892**	–0.583*	–0.457	–0.859**	–0.445
	平水期	0.589*	–0.264	0.819**	–0.805**	0.137	–0.673**
达才溪	丰水期	–0.041	–0.800*	–0.161	–0.099	0.441	0.794**
	枯水期	0.333	–0.259	–0.518*	–0.085	–0.793**	–0.432
	平水期	0.094	0.053	–0.304	–0.036	0.15	0.333
古田溪	丰水期	0.246	–0.093	0.566*	–0.673*	0.756**	0.094
	枯水期	–0.212	–0.342	–0.143	0.105	0.129	0.565*
	平水期	0.108	0.277	0.104	–0.478	0.369	–0.114

注：*在 0.05 级别（双尾）相关性显著，**在 0.01 级别（双尾）相关性显著。

4.3 讨论

4.3.1 上下游河流水体溶解性 CH_4 变化特征分析

三个时期各站点上下游河流的溶解性 CH_4 浓度高低不一，这与自然水域的环境相关，天然水域的水体溶解性 CH_4 的产生与分布除了具有时空异质性的特征外，同样存在不确定性的特点（赵登忠等, 2014）。古田水库的上下游河流受到自身及周围人类活动的影响，使得水体溶解性 CH_4 的浓度高低及分布具有不确定性。水库上下游河流保留着自然水域特征，同时周围存在人类活动对于河流的水环境产生影

响。因此，水体溶解性 CH_4 存在时空变化的规律性但是分布也具有随机性。目前，已经报道的世界河流中溶解性 CH_4 的浓度的变化范围在 2.6–3900 nmol·L^{-1} 之间（Zhang *et al.*, 2008），本研究中，上下游河流的水体溶解性 CH_4 的浓度在 130–170 nmol·L^{-1} 之间，均在上述范围内。与国内大河相比较，较长江与黄河水体溶解性 CH_4 浓度高，二者水体的溶解性 CH_4 的浓度分别为（16.2–126.2 nmol·L^{-1}）和（8.73–30.65 nmol·L^{-1}）（李佩佩, 2010）。研究认为，河流中的溶解性 CH_4 浓度与河流集水面积正相关（Jones and Mulholland, 1998），这与本研究不同，本研究河流的集水面积与大河相比较小，而水体溶解性 CH_4 浓度比大河高。因此可以认为，库区上游河流的溶解性 CH_4 受到人为因素输入有机物导致水体溶解性 CH_4 浓度偏高。库区上下游河流附近分布居民点，生活垃圾及粪便等排入河中增加了河流水体有机质的浓度继而为水体溶解性 CH_4 的产生创造条件。

4.3.2 上下游河流与库区水体溶解性 CH_4 关系分析

丰水期柏源溪下游河段溶解性 CH_4 浓度较上游高。李哲等（2014）研究三峡水库发现上游支流在入库前回水段溶解性 CH_4 的浓度高于中上游河段。同时，亦有研究表明河流经过拦截后水环境更有利于溶解性 CH_4 的产生（Miller *et al.*, 2017）。上游柏源溪在入库前段设置河坝进行拦截，导致丰水期柏源溪水体溶解性 CH_4 在下游河段浓度较上游河段高。这一时期，上游河流与库区水体的溶解性 CH_4 浓度相比库区略高但差异不大，说明水库水淹的土壤对于溶解性 CH_4 源的贡献可以忽略不计。在库龄超过 10 年的水库中，水库的水体溶解性 CH_4 的浓度主要是受到外源物质的输入的影响（陈小燕等, 2009），在丰水期古田水库上游河流附近的有机物经雨水的冲刷进入河流中汇入库区中，导致库区水体的有机物含量增加继而使得水体溶解性 CH_4 浓度上升。同时上游河流也输入一部分的溶解性 CH_4 增加了库区水体溶解性 CH_4 的浓度。有研究也表明，集水区河流的输入也是水库水体溶解性 CH_4 的重要来源，丰水期较其他时期集水面更广，大量的河水汇入水库造成库区水体溶解性 CH_4 浓度增加（Zhu *et al.*, 2010）。根据相关性表明，溶解性 CH_4 与 DOC 呈极显著负相

关。研究表明，水体 DOC 中含有对产甲烷菌有害的黄酸，因此抑制了 CH_4 的产生（Xing *et al*., 2005）。丰水期上游河流附近农业灌溉大量有机质进入水中，增加了 DOC 的浓度一定程度上抑制了河流水体溶解性 CH_4 的浓度。因此，库区水体的溶解性 CH_4 浓度高于上游河流且库区与河流之间的溶解性 CH_4 浓度差异不大。丰水期库区与上下游河流水体之间的溶解性 CH_4 的浓度相差较小。研究得出，水文条件与 CH_4 的产生密切相关（Teodoru *et al*., 2015）。在河流与水库的汛期，尽管温度升高且水体中存在大量能产生 CH_4 的底物，但是由于水体流动剧烈，水文水动力的特征不利于 CH_4 的产生与排放因此水体溶解性 CH_4 的浓度总体偏低（李哲等, 2012）。夏季古田水库处于雨季，河流水量较大且水体流动剧烈，水库开闸放水等方式促进水体更新交换影响了 CH_4 的产生，因此库区与河流之间的水体溶解性 CH_4 浓度差异不大。

枯水期库区水体溶解性 CH_4 的浓度略低于上游河流。这与枯水期的水温条件及物质的输入密切相关，已有研究表明，在水流较缓及具有丰富的有机质的水体中，水温是水体溶解性 CH_4 产生的重要影响因素（Duchemin *et al*., 2000）。古田水库在枯水期水温相对于其他时期较低，即使这一时期大量的枯落物进入水中，提供了丰富的有机质但是由于温度较低抑制了水中甲烷菌的活性，且河流水深相对于水库较浅水温略高于库区，因此库区中的水体溶解性 CH_4 低于河流水体。还有研究表明，水库在不同运行状态影响水体 CH_4 的氧化，水库在低水位时期运行水体中溶解性 CH_4 的浓度要低于水库高水位运行时期（Harrison *et al*., 2017; Cunada *et al*., 2018）。蒋滔等（2012）等在研究三峡水库不同运行状态时也得出相似的结果。古田水库和上游河流在枯水期水位较低，缩短了 CH_4 扩散的路径，因此增加水体 CH_4 的氧化降低了枯水期表层水体溶解性 CH_4 的浓度。水体中碳的浓度及分布对于水体溶解性 CH_4 的浓度具有极其重要的影响，同时水体的 pH 值也影响着无机碳存在与分解。（赵登忠等, 2011; Chanudet *et al*., 2011）。枯水期各水体 DIC 的浓度较丰水期略低。其中库区水体 DIC 浓度最低，DOC 的浓度库区浓度最高，上游河流相对较低。且根据相关性分析可知，枯水期溶解性 CH_4 与 DIC 呈显著正相关，与 pH 和 NH_4^+ 负

相关。上游河流溶解性 CH_4 的浓度较高，与水体碳浓度有关。枯水期大量的植物残体及枯落物进入水中，增加了水中碳的浓度，一定程度上增加了河流水体 CH_4 的浓度。但这一时期水体 pH 值较低，对 CH_4 的产生具有抑制作用。使河流水体溶解性 CH_4 未显著高于库区水体。且这一时期河流水体 NH_4^+浓度其它时期低，水体溶解性 CH_4 浓度较高。有研究认为，在河流中 NH_4^+因其与甲烷氧化酶系统具有相同的位点，对 CH_4 的产生具有抑制作用（Fu *et al*., 2018），上游河流在枯水期 NH_4^+浓度较低一定程度上增加了河流中溶解性 CH_4 的产生，因此使得枯水期河流水体的溶解性 CH_4 较库区水体略高。但是河流输入未引起库区水体溶解性 CH_4 浓度大幅度增加，可能与库区水体的 pH 值较高影响了溶解性 CH_4 的浓度。

平水期上游柏源溪河流溶解性 CH_4 的浓度显著较高。研究认为，入库河流附近高强度的开发及工农业活动导致大量的有机物进入河流增加水库陆源有机物的浓度，而有机物的汇入将对河流水体溶解性 CH_4 的浓度产生显著影响（Zhou *et al*., 2018）。上游柏源溪河流周围分布着居民点及工农业活动，增加了 CH_4 的产生底物供给，平水期处于春季河流水量较少，这时正直农耕季节，耕作与灌溉增加了河流水体的有机质浓度，再有，春季温度升高更有利于有机物的分解，因此，在人为活动的干扰下导致柏源溪在平水期溶解性 CH_4 浓度显著增加。这一时期，上下游河流水体溶解性 CH_4 的浓度较库区水体高。河道型的水库在蓄水后仍然保持着较为强烈的水平输移特征，碳、氮等元素随河流输入水库对于水体溶解性 CH_4 的贡献远大于库区淹没区域有机质的降解（Sepulveda *et al*., 2018）。平水期河流带来大量的营养盐且古田水库的 NH_4^+与 NO_3^-的浓度较其他时期较高且。研究得出，水库中 NO_3^-的存在会抑制 CH_4 的产生（刘洋等, 2018）。不仅如此，由于库区 Chla 浓度较高的原因，水库 Chla 的代谢产生氧气促进了 CH_4 的氧化（Oswald *et al*., 2015）。古田水库在这一时期，尽管上游河流溶解性 CH_4 浓度高且汇入库区，但是在水库自身的条件下抑制了 CH_4 的产生并促进 CH_4 的氧化。因此，这一时期上游河流的输入对于库区水体的 CH_4 浓度没有明显的影响。下游河流水体溶解性 CH_4 高于库区水体。研究表明，水库的泄水方式对于河流水体溶解性 CH_4 具有重要的影响，水库大坝底部泄

水的方式使得水体中的CH_4气体没有被甲烷氧化菌氧化导致CH_4以下泄的方式进入下游河流，因此造成下游河流水体的溶解性CH_4浓度增加（Sumis *et al*., 2004）。平水期恰逢古田水库在雨季来临前进行放水，水库底部泄水方式导致了下游古田溪河流水体溶解性CH_4的浓度升高。

4.4 本章小结

本章结合古田水库库区上下游河流选择在水库的丰水期、枯水期和平水期，分析河流与古田水库库区水体溶解性CH_4的关系，得出以下结论：

（1）上下游河流水体溶解性CH_4的浓度均在0.13–0.17 $\mu mol \cdot L^{-1}$之间，均在以往研究范围内，受到人为因素的干扰上游河流水体溶解性CH_4的浓度较其他河流略高。

（2）各时期上游河流均能向水库输入一定量的溶解性CH_4、NO_3^-和NH_4^+，但输入的总量不大。在各时期受到水体环境的影响，河流中的DIC与DOC对于库区水体DIC和DOC浓度影响较小。丰水期与枯水期水库增加了下游河流的DOC浓度。库区水体的pH值和Chla的浓度在三个时期主要受到自身因素的影响而增加。平水期水库增加下游河流的溶解性CH_4的浓度。

（3）丰水期受到水文水动力的影响，上下游溶解性CH_4的浓度较低，且水库的水体溶解性CH_4浓度较高。枯水期水体溶解性CH_4受到水库运行水位的影响，库区水体的溶解性CH_4的浓度较上游河流低。枯水期水体的pH和NH_4^+的存在影响DOC的分解与CH_4的产生，减少了上游河流水体溶解性CH_4的浓度。平水期上下游河流溪溶解性CH_4的浓度高于库区，其中，柏源溪河流溶解性CH_4的浓度显著高于库区水体。这一时期，库区水体NO_3^-及Chla的较高抑制了CH_4的浓度溶解性CH_4产生未造成库区水库溶解性CH_4的浓度显著增加。平水期水库底部泄水的方式，增加了下游河流水体溶解性CH_4的浓度。

第 5 章 福建古田水库水气界面 CH_4 扩散通量时空分布特征

本章以福建古田水库为研究对象，采用薄边界层扩散模型法（thin boundary layer equation，TBL）估算水气界面 CH_4 排放通量。选择 Liss and Merlivat（1986）提出的 U_{10} 与 K_{600} 的线性模型（简称 LM86），Mac Intyre 等（1995）提出的幂函数模型（简称 MY95），Raymond 和 Cole（2001）的指数模型（简称 RC01），Crusius 和 Wanninkhof（2003）提出的幂函数模型（简称 CW03）等 4 个模型，研究古田水库在丰水期、枯水期、平水期的水气界面 CH_4 扩散通量，并分析其时间分布特征与空间变化特征。

5.1 水库水气界面 CH_4 通量特征分析

5.1.1 不同模型水库水气界面 CH_4 扩散通量

四种模型计算的 CH_4 扩散通量总体变化范围为 0.10−17.58 μmol·m^{-2}·h^{-1}，平均为 2.09±1.45 μmol·m^{-2}·h^{-1}（表 5-1）。四种模型估算的平均值分别为：LM86：0.41±0.29 μmol·m^{-2}·h^{-1}；CW03：1.09±0.79 μmol·m^{-2}·h^{-1}；MY95：1.33±0.99 μmol·m^{-2}·h^{-1}；RC01：5.54±3.74 μmol·m^{-2}·h^{-1}。在丰水期、枯水期、平水期均表现为 LM86<CW03<MY95<RC01，三个时期中，各个模型之间差异均达到显著水平（$p < 0.05$）。

表 **5-1** 福建古田水库库区水气界面 CH_4 扩散通量统计分析

Table 5-1 Statistical analysis of diffusion flux of CH_4 in Gutian Reservoir, Fujian Province,southeast China

模　型	时　期	平均值	标准差	变异系数	泰森均值	最大值	最小值	偏度	峰度
	丰水期	0.69	0.26	37%	0.64	1.31	0.22	0.67	0.09
LM86	枯水期	0.26	0.10	40%	0.22	0.50	0.10	0.67	–0.49
	平水期	0.34	0.16	48%	0.29	0.81	0.11	1.49	2.10
	丰水期	2.24	0.83	37%	2.10	4.29	0.72	0.67	0.09
MY95	枯水期	0.73	0.30	40%	0.64	1.44	0.28	0.67	–0.49
	平水期	1.17	0.56	48%	1.00	2.81	0.39	1.49	2.10
	丰水期	9.19	3.42	37%	8.60	17.58	2.96	0.67	0.09
RC01	枯水期	3.79	1.53	40%	3.32	7.46	1.47	0.67	–0.49
	平水期	4.34	2.09	48%	3.74	10.45	1.47	1.49	2.10
	丰水期	1.82	0.68	37%	1.70	3.49	0.59	0.67	0.09
CW03	枯水期	0.62	0.25	40%	0.54	1.22	0.24	0.67	–0.49
	平水期	0.94	0.45	48%	0.81	2.27	0.32	1.49	2.10

5.1.2 水库水气界面 CH_4 扩散通量时空分布特征

不同模型模拟库区水气界面 CH_4 扩散通量各时期空间分布情况如图 5-1 所示。三个时期库区水气界面 CH_4 扩散通量呈现出强烈的空间自相关，以及显著的空间差异性（表 5-2）。四种模型计算所得水气界面 CH_4 扩散通量空间分布特征表现一致。丰水期水气界面 CH_4 扩散通量极大值出现在北部库区，并由北部库区向南部库区、东部库区逐渐降低，北部库区入库处出现局部低值。枯水期极大值出现在南部库区，但南部库区出水口附近有局部低值，而东部库区水气界面 CH_4 扩散通量整体最低，总体上由南部库区向东部库区、北部库区方向逐渐降低。平水期水气界面 CH_4 扩散通量南部库区和东部库区南岸较高，呈现南部低北部高的特征。由不同 TBL 模型计算得出的古田水库库区水气界面的 CH_4 扩散通量在各时期的基本统计学指标如表 5-1 所示，均表现为丰水期>平水期>枯水期。

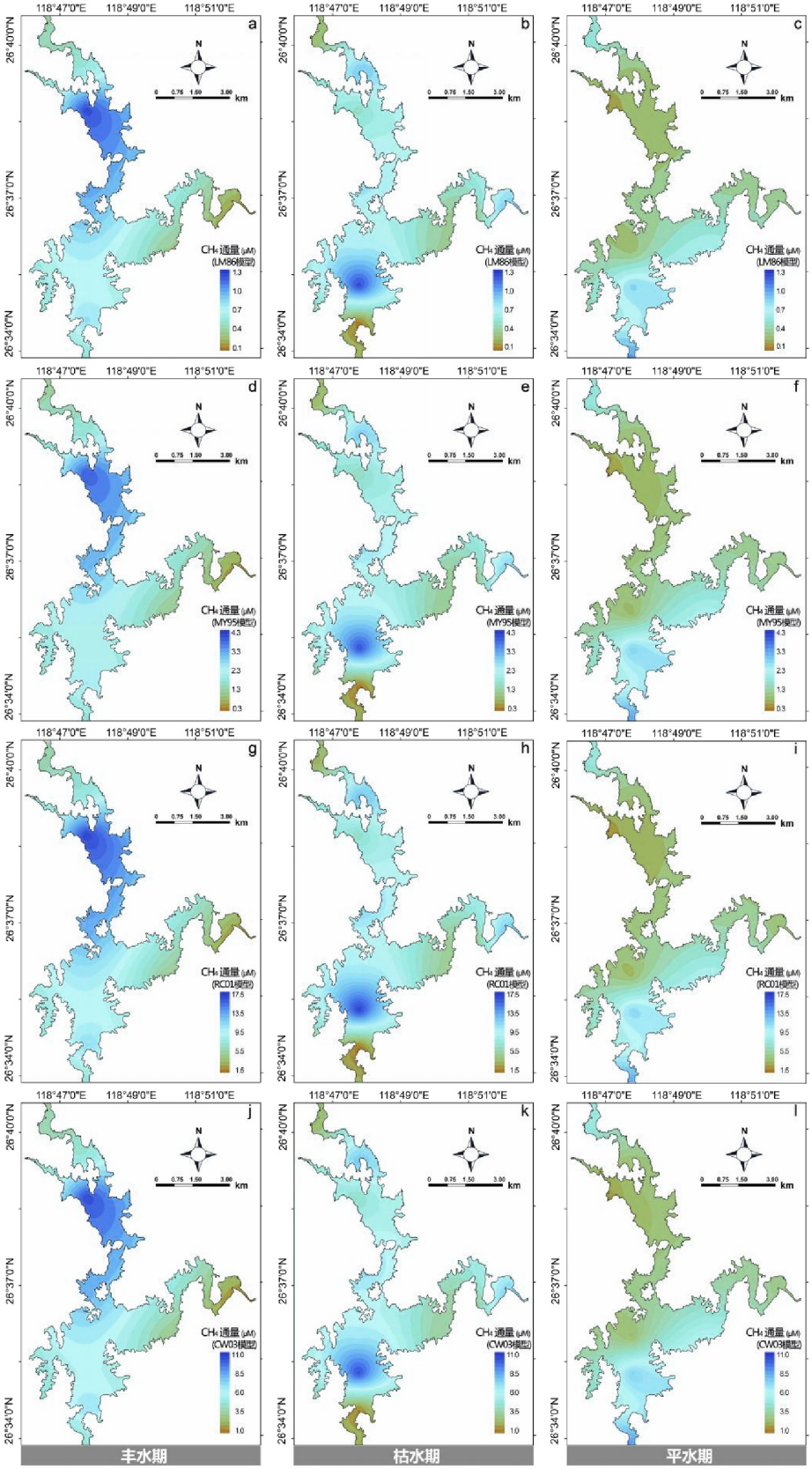

图 **5-1** 古田水库库区水气界面 CH_4 扩散通量分布图

Fig. 5-1 Distribution of diffusion flux of CH_4 in the Gutian Reservoir, Fujian Province, China

表 **5-2** 福建古田水库水气界面 CH_4 通量变异函数模型及其参数
Table. 5-2 Variogram model and the parameters of diffusion flux of CH_4 in the Gutian Reservoir, Fujian Province, China

模型	时期	变异函数模型	块金变量 **Nugget C_0**	结构变量 基台值 **Still C_0+C**	结构变量 最大相关矩 **Range A_0**	**$C/(C_0+C)$**	**$C_0/(C_0+C)$**	**R^2**
	丰水期	球状	0.001	1.008	0.1933	0.990	0.01	0.842
LM86	枯水期	线性	0.0011022	0.012525	0.0441	0.912	0.088	0.778
	平水期	高斯	0.000490	0.026980	0.0630	0.982	0.018	0.824
	丰水期	球状	0.106	2.222	0.0745	0.952	0.048	0.780
MY95	枯水期	线性	0.0094199	0.096118	0.0634	0.902	0.098	0.881
	平水期	高斯	0.01320	0.319400	0.0630	0.959	0.041	0.811
	丰水期	球状	2.00	35.00	0.0717	0.943	0.057	0.774
RC01	枯水期	线性	0.18630987	2.55219	0.0634	0.927	0.073	0.876
	平水期	高斯	0.17	4.423	0.0630	0.962	0.038	0.812
	丰水期	高斯	0.063	2.2360	0.0987	0.972	0.028	0.815
CW03	枯水期	线性	0.0749	0.720	0.0343	0.896	0.104	0.671
	平水期	指数	0.0082	0.2094	0.0630	0.961	0.039	0.813

5.2 水库水气界面 CH_4 通量与环境因子之间的关系分析

5.2.1 水库水气界面 CH_4 扩散通量与环境因子间相关分析

古田水库库区水气界面 CH_4 扩散通量与其他水质指标相关分析结果见表 5-3 古田水库库区水气界面 CH_4 扩散通量在丰水期、枯水期、平水期及全年均与 pH 呈显著正相关关系，与 NH_4^+，NO_3^-均呈显著负相关关系。除平水期外均与水温显著正相关。丰水期、枯水期与 Chla 显著负相关。在丰水期 DIC 呈显著负相关关系。

表 **5-3** 福建古田水库水气界面 CH_4 扩散通量与环境因子之间相关分析
Table 5-3 Person correlation between diffusion flux of CH_4 and other environmental variables of the Gutian Reservoir, Fujian Province, China

时　期	DIC	DOC	NH_4^+	NO_3^-	pH	Chla	水温
丰水期	–0.399**	–0.138	–0.301*	–0.549**	0.491**	–0.318*	0.310*
枯水期	–0.098	0.066	–0.558**	–0.375**	0.627**	–0.249	0.442**
平水期	–0.265	–0.023	–0.454**	–0.386**	0.536**	–0.399**	–0.008
全　年	–0.127	0.031	–0.281**	–0.299**	0.478**	0.311**	0.698**

注：*在 0.05 级别（双尾）相关性显著，**在 0.01 级别（双尾）相关性显著。

5.2.2 水库水气界面 CH_4 扩散通量与环境因子间的逐步回归分析

逐步回归分析结果表明丰水期 CH_4 排放通量 NO_3^- 和 pH 与呈线性回归关系（$p < 0.001, R^2=0.364$）（表 5-4），枯水期则是与 pH，水温呈线性回归关系（$p < 0.001, R^2=0.499$）。平水期仅与 pH 呈线性回归关系（$p < 0.001, R^2=0288$）。从全年来看，水温、NO_3^-、NH_4^+、pH、DOC 均进入回归方程（$p < 0.001, R^2=0258$）。

表 **5-4** 福建古田水库水气界面 CH_4 扩散通量与环境因子之间回归分析
Table 5-4 Regression analysis between diffusion CH_4 fluxs and other environmental variables

时　期	回归方程	相关性		影响因子
丰水期	$y=-0.139-0.126X_1+0.521X_2$	0.364	$P<0.001$	X_1:NO_3^-, X_2:pH
枯水期	$y=-31.597+0.396X_1+1.744X_2$	0.499	$p<0.001$	X_1:pH, X_2:水温
平水期	$y=-2.878+0.612X$	0.288	$p<0.001$	X:pH
全　年	$y=-3.122+0.073X_1-0.1X_2+0.033X_3+0.593X_4+0.002X_5$	0.258	$p<0.001$	X_1:水温, X_2:NO_3^-, X_3:NH_4^+, X_4:pH, X_5:DOC

5.3 讨论

5.3.1 古田水库水气界面 CH_4 扩散通量与其它水体的比较

古田水库水气界面 CH_4 扩散通量变化范围为 0.10−17.58 $\mu mol \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$，与亚热带地区其它水生生态系统相比，显著低于福建闽江河口养虾塘（90±10−2320±950 $\mu mol \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$）（表 5-5）。与亚热带地区小流域河流湖南脱甲河（张羽等，2016）、天然湖泊太湖（Xiao *et al*., 2017）排放通量相比，古田水库 CH_4 排放通量与之相当。相对水产养殖塘，水库水质较好，水体中营养盐、有机质含量较低，沉积物中所产

生的 CH_4 气体相对较少，而滨海水产养殖塘因饵料大量投放，高密度的养殖导致鱼虾粪便、残体的累积。同时，水体更新速度慢等原因使水体产生了更多的 CH_4。此外，多数滨海养殖塘由湿地围垦而成，底泥中本身富含有机质，均为 CH_4 大量产生与排放提供了有利条件（Yang *et al*., 2015; 2019a; 2019b）。而古田水库水体因调蓄、发电等需求，水体更新速度快于养殖塘，平均蓄水周期 15−34 天，水体中的溶解性 CH_4 可能通过水轮机排放或排入下游河道中才大量集中排放（Guérin *et al*., 2006），这也是其水气界面 CH_4 扩散通量相对较其他水体更低的原因。

与同处亚热带的老挝 Nam Ngum 水库（Chanudet *et al*., 2011）相比，古田水库 CH_4 扩散通量相对较低，可能是由于 Nam Ngum 水库纬度相对较低，温度较高，更有利于 CH_4 产生。研究表明水温是水库 CH_4 产生的重要影响因素，在跨区域的大空间尺度范围内，温度是水库 CH_4 排放的主要控制因素，Li 等（2018）发现中国水库单位面积 CH_4 排放量在各类生物、非生物因素中与气温、水温相关性最为显著，表明水库厌氧沉积物中 CH_4 的产生主要受温度控制。因此，古田水库 CH_4 通量低于热带地区的法属圭亚那 Petit Saut 水库（Guérin *et al*., 2006），温度的差异也是其主要原因。但与纬度相近的台湾地区翡翠水库相比（Itoh *et al*., 2015），古田水库 CH_4 通量显著较高。主要是由于翡翠水库水深较深，平均深度 39.4 m，最深处将近 120 m，沉积物中产生的 CH_4 在向上传输过程中因传输距离较长而被大量氧化（Itoh *et al*., 2017）。而古田水库库区水体的深度相对较浅，水体产生 CH_4 后更易排入大气中。

与全球其它气候带多数水库相比，古田水库水气界面的 CH_4 排放通量也处在较低水平。以往研究发现水库 CH_4 排放通量随纬度升高而降低（Barros *et al*., 2011），而最近的研究发现中纬度地区的温带水库 CH_4 排放量与热带地区相当（St. Louis *et al*., 2000）。在水深接近的情况下，地处温带地区的瑞士 Gruyére 水库、Lungern 水库与古田水库的 CH_4 通量相近（Diem *et al*., 2012）。古田水库水气界面的 CH_4 通量显著低于地处寒带的智利 Lake Lynch 水库（21.17 $\mu mol \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$）（Gerardo-Nieto *et al*.,2017）、芬兰 Lokka 水库（13.8–309.9 $\mu mol \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$）（Huttunen *et al*.,2002）。水深是影响水库 CH_4 排放的关键因素之一，水深较浅的水库由于其 CH_4 氧化能力较

低，沉积物中产生的大部分 CH_4 气体能顺利通过水体扩散至大气中。而在水深较深的水库，其 CH_4 在向上传输过程中被大量氧化，从而降低了 CH_4 排放通量（Itoh *et al*., 2015）。地处寒带的智利 Lake Lynch 水库（Gerardo-Nieto *et al*., 2017），芬兰 Lokka 水库（Huttunen *et al*.,2002）平均水深低于 5 m，因而其产生的 CH_4 仅有少量被氧化，多数能通过水气界面扩散到大气中。古田水库相对于上述研究的水库水深较低，因此 CH_4 的排放通量低于温带水库。

表 **5-5** 古田水库与其它研究区水体水气界面 CH_4 扩散通量比较

Table 5-5 Comparison of diffusion CH_4 fluxs between Gutian reservoir and water bodys of other research areas

研究区	气候带	水深(m)	CH_4 通量($\mu mol \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)	参考文献
福建闽江河口养虾塘	亚热带	1.3	90±10~2320±950	Yang *et al*., 2019
湖南脱甲河小流域水系	亚热带		5.28±4.23	张羽等, 2016
江苏太湖	亚热带	1.9	5.14±2.85	Xiao *et al*., 2017
法属圭亚那 Petit Saut 水库	热带	10	4.17±4.17~320.83±366.67	Guérin *et al*., 2006
老挝 Nam Ngum 水库	亚热带	19	4.17~24	Chanudet *et al*., 2011
中国台湾翡翠水库	亚热带	39.4	0~3.86	Itoh *et al*., 2015
法国 Eguzon 水库	温带	18	1.25~650（43.33）	Descloux *et al*., 2017
瑞士 Gruyére 水库	温带	21	9.5	Diem *et al*., 2012
瑞士 Lungern 水库	温带	32	7.97±1.96	Diem *et al*., 2012
智利 Lake Lynch 水库	寒带	3.75	21.17	Gerardo-Nieto *et al*., 2017
芬兰 Lokka 水库	寒带	2.3~5	13.8~309.9	Huttunen *et al*., 2002
福建古田水库	亚热带	15	0.10~17.58（2.09）	本研究

5.3.2 古田水库水气界面 CH_4 扩散通量时间变化

古田水库水气界面 CH_4 通量存在明显的季节变化，表现为丰水期>平水期>枯水期。古田水库地处亚热带海洋性季风气候，雨热同期，丰水期处于高温多雨的夏季。一方面丰水期的高温促进沉积物中 CH_4 产生，温度是影响水库 CH_4 排放通量季节变化的关键因素，主要通过影响水库 CH_4 产生速率，进而影响其 CH_4 排放。对亚热带地区的二滩水库研究也发现 CH_4 通量与水气温度梯度呈指数关系（Zheng *et al*., 2011）。而三峡水库 CH_4 通量与水温呈线性回归关系，随水温增加而增加，随气温增加呈指数增长（Yang *et al*., 2013）。瑞士阿尔卑斯山水库研究发现湖面 CH_4 通量随温度升高而升高，与湖底温度呈线性回归关系（Sollberger *et al*., 2017）。本研究中全

年尺度上，古田水库 CH_4 通量与水温显著相关（r^2=0.698，$p < 0.001$）也说明了温度是其变化的主要驱动因素。另一方面，丰水期周围附近农业生产活动导致水土流失使得大量新鲜泥沙汇集于水库中，带来丰富的有机质，为 CH_4 产生提供了丰富的底物来源。而枯水期处于秋末与冬季，其温度相对较低，CH_4 产生能力弱，库区周围水土流失较轻，也减少了沉积物中有机质的输入，进而削弱了其 CH_4 排放通量。

古田水库水气界面 CH_4 排放季节变化特征与亚热带地区、温带地区的其它水库类似。地处北亚热带湿润季风气候区的三峡水库，CH_4 排放通量夏季达到最大，而后逐渐下降，到冬季降至最低，主要原因是因为夏季高温提高了 CH_4 产生，加上夏季上游输入的颗粒物含量更高，水体浊度高，从而为 CH_4 产生提供更多底物（Yang *et al*., 2013）。对温带地区的法国 Eguzon 水库研究发现其夏季（湿季）CH_4 通量显著高于冬季（干季）（Descloux *et al*., 2017）。主要原因可能与其气候均属雨热同期，夏季高温促进 CH_4 产生，多雨携带大量有机物丰富产 CH_4 底物来源有关。

5.3.3 古田水库水气界面 CH_4 扩散通量空间变化

丰水期水气界面 CH_4 扩散通量极大值出现在上游径流入库处附近的北部库区，接近水库大坝的南部库区则相对较低。已有研究表明多数情况下水库入库区与库心深水区 CH_4 排放存在明显差异（Zheng *et al*., 2011），河流携带的有机质进入水库后，因流速下降而在入库区产生大量沉积，经过产 CH_4 微生物分解后产生了大量 CH_4 气体，从而提高了水体 CH_4 通量（Paranaíba *et al*., 2018）。古田水库北部库区位于水库上游径流入库处，丰水期时上游河流携带的大量泥沙在入库区附近沉积，而其中含有的丰富有机质，促进了 CH_4 产生，进而提高了 CH_4 通量。此外，水库浅水区 CH_4 排放通量通常高于深水区，Li 等（2018）总结中国水库 CH_4 排放特征发现水库消落区 CH_4 排放是库心开放水域的 2.6−4.8 倍。Zheng 等（2011）对二滩水库研究发现，水库的 CH_4 通量及其变异程度均表现为浅水区显著大于深水区。主要与浅水区能富集大量的有机质相关。古田水库北部库区水深较浅，南部较深，北部库区浅水面积占比较大。除了上游带来的有机质在此沉淀外，北部库区周边有机质输入

大于南部库区，也是其 CH_4 通量高的可能原因。在入库区的最北端，出现 CH_4 通量的局部低值可能与上游径流在入库时流速较快，在该处尚未产生大量淤积有关。

枯水期和平水期在入库区处水气界面的 CH_4 通量相对较低，可能是由于径流量下降，上游携带的泥沙与有机质在入库区沉积大幅降低而降低了其 CH_4 产生能力。加上水位下降后丰水期北部库区的大量浅水区域此时裸露在空气中，也降低了其库区周围有机质的输入。位于水库大坝附近的南部库区在丰水期 CH_4 通量较低，已有研究表明水库 CH_4 排放的空间异质性还与距离大坝远近有关。对处于亚热带高原气候区的二滩水库的研究则发现大坝附近观测点 CH_4 通量显著高于距离大坝较远的观测点（Zheng *et al*., 2011）。对巴西三个热带水库研究发现靠近大坝位置的观测点 CH_4 浓度及通量较小，河流输入区显示出更高的 CH_4 浓度（Reinaldo *et al*., 2017）。对三峡水库上游河道的研究也发现，从上游河道往三峡大坝方向，随着与大坝距离接近，其 CH_4 排放通量逐渐降低，至大坝附近达到最低（Yang *et al*., 2013）。原因主要是由于水库大坝附近往往是水深最大的区域，研究表明深水区的 CH_4 氧化层等更有效地氧化 CH_4，而浅水区沉积物产生的 CH_4 较容易规避 CH_4 被氧化而直接排放到大气中（Lima, 2005），因此大坝附近的库区产生的 CH_4 被大量氧化而表现出较低的 CH_4 排放通量。但本研究仅在丰水期呈现入库区高、大坝区低的 CH_4 排放空间格局。可能是由于平水期和枯水期由于水位下降，其大坝区水位相对较低，水柱中 CH_4 氧化能力大大削弱，加大了大坝所在区域 CH_4 排放通量，再加上北部入库区流量降低，有机质沉积少，降低了入库区 CH_4 排放通量，两个因素共同作用下，呈现出与丰水期完全不同的 CH_4 排放空间分布格局。

5.4 本章小结

本章以福建古田水库为研究对象，选择在水库的丰水期、枯水期和平水期对水库水气界面 CH_4 扩散通量的时空变化特征及其成因进行分析，得到如下结论：

（1）四种模型计算的 CH_4 扩散通量总体变化范围为 0.10−17.58 $\mu mol \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$，平均为 2.09±1.45 $\mu mol \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$。依据不同模型所计算水库水气界面 CH_4 扩散通量在

丰水期、枯水期、平水期均表现为 LM86<CW03<MY95<RC01。三个时期中，各个模型之间差异均达到显著水平（$p < 0.05$）。三个时期，水气界面 CH_4 扩散通量均表现为丰水期>平水期>枯水期。

（2）在不同时期，水库水气界面 CH_4 扩散通量在空间上分布具有显著的差异性。四种模型计算所得 CH_4 扩散通量空间分布特征表现一致。丰水期水气界面 CH_4 扩散通量在北部库区较高，南部库区、东部库区较低；枯水期和平水期均在南部库区较高，北部和东部库区 CH_4 扩散通量较低；入库处出现局部低值。

（3）根据空间自相关性分析，水库水气界面 CH_4 扩散通量时空变异主要受到自然因素的影响。相关性分析得出，NH_4^+、NO_3^-和 pH 在各时期均能引起水气界面 CH_4 扩散通量的时空变异。丰水期的水气界面 CH_4 扩散通量还 DIC、Chla 和水温有关；枯水期同时也受到水温的影响；平水期水体的 Chla 浓度也是引起水气界面 CH_4 扩散通量时空变异的原因。各时期水库不同的运行状态下对水气界面的 CH_4 扩散通量也具有重要影响。

第 6 章 结论与展望

6.1 结论

水库对于温室气体的产生与排放具有重要的影响。本文以福建古田水库为研究对象探究亚热带水库水体溶解性 CH_4 产生与分布这一热点问题，以水库为研究主体结合库区上下游河流探讨水体溶解性 CH_4 的时空分异特征及其影响因素，为亚热带水库水体溶解性 CH_4 的产生与排放提供科学依据。主要结论如下：

（1）古田水库库区水体溶解性 CH_4 浓度在丰水期最高为 0.22±0.05 μmol·L^{-1}，其次为枯水期浓度为 0.16±0.06 μmol·L^{-1}，平水期浓度最低为 0.13±0.07 μmol·L^{-1}。三个时期，水体溶解性 CH_4 分布均具有空间差异性，其变异系数：丰水期>平水期>枯水期。丰水期溶解性 CH_4 浓度北部库区较高，东部库区较低；枯水期在水库出入口处浓度较低，中间区域浓度较高；平水期在北部、东部库区浓度较低，南部库区浓度较高，南北差异显著。不同时期库区水体溶解性 CH_4 浓度的空间差异成因不同。在丰水期，pH 与 NO_3^- 的浓度差异是引起水体溶解性 CH_4 浓度空间差异的主要因素。枯水期水体溶解性 CH_4 浓度的时空变异特征与 NO_3^-、NH_4^+ 密切相关。平水期 Chla 和 NO_3^- 是驱动水体溶解性 CH_4 浓度产生变异的原因。

（2）各时期上游河流均能向库区输入一定量的溶解性 CH_4、NO_3^- 和 NH_4^+，但对于库区水体影响不大。丰水期受到水文水动力的影响，上下游河流水体溶解性 CH_4 的浓度较低，水库水体溶解性 CH_4 浓度较与河流高。枯水期库区水体溶解性 CH_4 受到水库运行水位的影响库区水体溶解性 CH_4 的浓度较上游河流低。平水期上下游河流水体溶解性 CH_4 的浓度高于库区。其中，柏源溪河流水体溶解性 CH_4 的浓度最高，为 0.37±0.17 μmol·L^{-1}。平水期水库底部泄水的方式，增加了下游河流水体溶解性 CH_4 的浓度。三个时期，库区水体的 pH 和 Chla 的浓度均高于上下游河流。

（3）利用 LM86、CW03、MY95 和 RC01 四个模型计算水库水气界面 CH_4 通量，结果分别为：0.41±0.29 μmol·m^{-2}·h^{-1}、1.09±0.79 μmol·m^{-2}·h^{-1}、1.33±0.99

μmol·m^{-2}·h^{-1}和 5.54±3.74 μmol·m^{-2}·h^{-1}。三个时期，水库水气界面 CH_4 扩散通量时间上均表现为丰水期>平水期>枯水期，这与溶解性 CH_4 浓度时间变化不一致。空间上，丰水期水气界面 CH_4 扩散通量在北部库区较高，南部库区、东部库区较低；枯水期和平水期南部库区较高，北部和东部库区 CH_4 扩散通量较低；入库处出现局部低值，南北差异显著。

6.2 不足与展望

在本文研究过程中，因时间、精力和现有条件的限制，对于水库水体溶解性 CH_4 未在一些方面开展全面和深入的研究。

（1）本研究中对于古田水库的研究以水库不同水文时期为主，对于四季及每个月的研究不够完善，同时，采集水样为表层水体，对于深层的研究较少。今后可研究以适当的增加采样的频率及采样的深度。

（2）本研究较多的关注溶解性 CH_4 的产生环境及其影响因素，而对于提供 CH_4 产生的底物来源及其分布研究不够完善，在未来的研究中应深入开展 CH_4 产生底物的来源识别及定量的相关研究。

（3）本研究中发现，水库的溶解性 CH_4 的产生受到自然因素及人类活动的双重影响，除了了解其分布与变化的影响因素外，今后的研究还应关注水库溶解性 CH_4 产生的主要因素及产生机制。

（4）大多数的研究更多关注大型及深水水库和湖泊的研究，而对于面积相对较小的小型水库研究较少，而目前小型水库数量较多且分布较广，今后关于水体溶解性 CH_4 的研究应该更多关注小型水库研究。

参考文献

Abril G, Borges A V. Carbon dioxide and methane emissions from estuaries[M]//Greenhouse gas emissions-fluxes and processes. Springer, Berlin, Heidelberg, 2005: 187-207.

Abril G, Guérin F, Richard S, et al. Carbon dioxide and methane emissions and the carbon budget of a 10-year old tropical reservoir (Petit Saut, French Guiana)[J]. Global Biogeochemical Cycles, 2005, 19(4): 351-370.

Badenko V, Badenko N, Nikonorov A, et al. Ecological aspect of dam design for flood regulation and sustainable urban development[C]//MATEC Web of Conferences. EDP Sciences, 2016, 73: 03003.

Bai Y N, Wang X N, Wu J, et al. Humic substances as electron acceptors for anaerobic oxidation of methane driven by ANME-2d[J]. Water Research, 2019, 164(114935).

Bansal S, Chakraborty M, Katyal D, et al. Methane flux from a subtropical reservoir located in the floodplains of river Yamuna, India[J]. Applied ecology and environmental research, 2015, 13(2): 597-613.

Bansal S, Garg J K, Sharma C S, et al. Spatial methane emission modelling from wetlands using geospatial tools[J]. International Journal of Remote Sensing, 2018, 39(18): 5907-5933.

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.

Bastviken D, Cole J J, Pace M L, et al. Fates of methane from different lake habitats: Connecting whole-lake budgets and CH4 emissions[J]. Journal of Geophycal research: Atmospheres, 2008, 113(G2).

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

Beaulieu J J, Balz D A, Birchfield M K, et al. Effects of an experimental water-level drawdown on methane emissions from a eutrophic reservoir[J]. Ecosystems, 2018, 21(4): 657-674.

Beaulieu J J, Smolenski R L, Nietch C T, et al. High Methane Emissions from a Midlatitude Reservoir Draining an Agricultural Watershed[J]. Environmental Science and Technology, 2014, 48(19): 11100-11108.

Berberich M E, Beaulieu J J, Hamilton T L, et al. Spatial variability of sediment methane production and methanogen communities within a eutrophic reservoir: Importance of organic matter source and quantity[J]. Limnology & Oceanography, 2019.

Biemans H, Haddeland I, Kabat P, et al. Impact of reservoirs on river discharge and irrigation water supply during the 20th century[J]. Water Resources Research, 2011, 47(3): 317-325.

Borges A V, Abril G, Delille B, et al. Diffusive methane emissions to the atmosphere from Lake Kivu (Eastern Africa)[J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 2011, 116(G3).

Cardoso-Silva S, de Lima Ferreira P A, Figueira R C L, et al. Factors that control the spatial and temporal distributions of phosphorus, nitrogen, and carbon in the sediments of a tropical reservoir[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(31): 31776-31789.

Catalán N, Marcé R, Kothawala D N, et al. Organic carbon decomposition rates controlled by water retention time across inland waters[J]. Nature Geoscience, 2016, 9(7): 501-504.

Chanudet V, Descloux S, Harby A, et al. Gross CO_2 and CH_4 emissions from the Nam Ngum and Nam Leuk sub-tropical reservoirs in Lao PDR[J]. Science of The Total Environment, 2011, 409(24): 5382-5391.

Chen H, Wu Y, Yuan X, et al. Methane emissions from newly created marshes in the drawdown area of the Three Gorges Reservoir[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2009, 114(D18):905-914

Chidthaisong A, Conrad R. Turnover of glucose and acetate coupled to reduction of nitrate, ferric iron and sulfate and to methanogenesis in anoxic rice field soil[J]. FEMS Microbiology Ecology, 2000, 31(1): 73-86.

Clow D W, Stackpoole S M, Verdin K L, et al. Organic carbon burial in lakes and reservoirs of the conterminous United States[J]. Environmental science & technology, 2015, 49(13): 7614-7622.

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.

Cole J J, Caraco N F. Atmospheric exchange of carbon dioxide in a low-wind oligotrophic lake measured by the addition of SF6[J]. Limnology & Oceanography, 1998, 43(4): 647-656.

Cole J J, Prairie Y T, Caraco N F, et al. Plumbing the global carbon cycle: integrating inland waters into the terrestrial carbon budget[J]. Ecosystems, 2007, 10(1): 172-185.

Conrad R, Rothfuss F. Methane oxidation in the soil surface layer of a flooded rice field and the effect of ammonium[J]. Biology and Fertility of Soils, 1991, 12(1): 28-32.

Cotovicz L C, Knoppers B A, Brandini N, et al. Spatio-temporal variability of methane (CH_4) concentrations and diffusive fluxes from a tropical coastal embayment surrounded by a large urban area (Guanabara Bay, Riode Janeiro, Brazil)[J]. Limnology & Oceanography, 2016, 61(S1): S238-S252.

Crawford J T, Strieg L, Robert G, Wickland K P, et al. Emissions of carbon dioxide and methane from a headwater stream network of interior Alaska[J]. Journal of Geophysical Research Biogeosciences,2013, 118(2): 482-494.

Crusius J, Wanninkhof R. Gas transfer velocities measured at low wind speed over a lake[J]. Limnology & Oceanography, 2003, 48(3): 1010-1017.

Cunada C L, Lesack L F W, Tank S E. Seasonal dynamics of dissolved methane in lakes of the Mackenzie Delta and the role of carbon substrate quality[J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 2018, 123(2): 591-609.

daSilva M G, Packer A P, Sampaio F G, et al. Impact of intensive fish farming on methane emission in a tropical hydropower reservoir[J]. Climatic Change, 2018, 150(3-4): 195-210.

Davidson T A, Audet J, Jeppesen E, et al. Synergy between nutrients and warming enhances methane ebullition from experimental lakes[J]. Nature Climate Change, 2018, 8(2): 156-160.

Deemer B R, Harrison J A, Li S, et al. Greenhouse Gas Emissions from Reservoir Water Surfaces: A New Global Synthesis[J]. BioScience, 2016, 66(11): 949-964.

DelSontro T, McGinnis D F, Sobek S, et al. Extreme methane emissions from a Swiss hydropower reservoir: contribution from bubbling sediments[J]. Environmental science & technology, 2010, 44(7): 2419-2425.

Demarty M, Bastien J, Tremblay A. Annual follow-up of gross diffusive carbon dioxide and methane emissions from a boreal reservoir and two nearby lakes in Québec, Canada[J]. Biogeosciences, 2011, 8(1): 41-5.

Descloux S, Chanudet V, Serca D, et al. Methane and nitrous oxide annual emissions from an old eutrophic temperate reservoir[J]. Science of The Total Environment, 2017, 598(11): 959-972.

Deshmukh C. Greenhouse gas emissions (CH_4, CO_2 and N_2O) from a newly flooded hydroelectric reservoir in subtropical South Asia: The case of Nam Theun Reservoir, Lao PDR[D]. 2013.

Devol A H, Richey J E, Forsberg B R, et al. Seasonal dynamics in methane emissions from the Amazon River floodplain to the troposphere[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1990, 95(D10): 16417-16426.

Diem T, Koch S, Schwarzenbach S, et al. Greenhouse gas emissions (CO_2, CH_4, and N_2O) from several perialpine and alpine hydropower reservoirs by diffusion and loss in turbines[J]. Aquatic Sciences, 2012, 74(3): 619-635.

Duc N T, Crill P, Bastviken D. Implications of temperature and sediment characteristics on methane formation and oxidation in lake sediments[J]. Biogeochemistry, 2010, 100(1): 185-196.

Duchemin E, Lucotte M, Canuel R, et al. Comparison of greenhouse gas emissions from an old tropical reservoir with those from other reservoirs worldwide[J]. Internationale Vereinigung für theoretische und angewandte Limnologie: Verhandlungen, 2000, 27(3): 1391-1395.

Fearnside P M. Emissions from tropical hydropower and the IPCC[J]. Environmental Science & Policy, 2015, 50: 225-239.

Fernandez J M, Townsend-Small A, Zastepa A, et al. Large increases in emissions of methane and nitrous oxide from eutrophication in Lake Erie[J]. bioRxiv, 2019: 648154.

Frost T, Upstill-Goddard R C. Meteorological controls of gas exchange at a small English lake[J]. Limnology & Oceanography, 2002, 47(4): 1165-1174.

Fu L, Ding J, Lu Y Z, et al. Nitrogen source effects on the denitrifying anaerobic methane oxidation culture and anaerobic ammonium oxidation bacteria enrichment process[J]. Applied microbiology and biotechnology, 2017, 101(9): 3895-3906.

Gerardo-Nieto O, Astorga-España M S, Mansilla A, et al. Initial report on methane and carbon dioxide emission dynamics from sub-Antarctic freshwater ecosystems: A seasonal study of a lake and a reservoir[J]. Science of The Total Environment, 2017, 593-594(144-154).

Goldenfum, Avruch J. Challenges and solutions for assessing the impact of freshwater reservoirs on natural GHG emissions[J]. Ecohydrology & Hydrobiology, 2012, 12(2):115-122.

Grinham A, Dunbabin M, Albert S. Importance of sediment organic matter to methane ebullition in a sub-tropical freshwater reservoir[J]. Science of The Total Environment, 2017: S0048969717328103.

Guérin F, Abril G, Richard S, et al. Methane and carbon dioxide emissions from tropical reservoirs: Significance of downstream rivers[J]. Geophysical research letters, 2006, 33(21): L21407.

Guérin F, Abril G, Serça D, et al. Gas transfer velocities of CO2 and CH4 in a tropical reservoir and its river downstream[J]. Journal of Marine Systems, 2007, 66(1): 161-172.

Gunkel G. Hydropower – A Green Energy? Tropical Reservoirs and Greenhouse Gas Emissions[J]. Clean Soil Air Water, 2009, 37(9): 726-734.

Haroon M F, Hu S, Shi Y, et al. Anaerobic oxidation of methane coupled to nitrate reduction in a novel archaeal lineage[J]. Nature, 2013, 500(7464): 567-570.

Harrison J A, Deemer B R, Birchfield M K, et al. Reservoir water-level drawdowns accelerate and amplify methane emission[J]. Environmental science & technology, 2017, 51(3): 1267-1277.

Hilgert S, Fernandes C V S, Fuchs S. Redistribution of methane emission hot spots under drawdown conditions[J]. Science of the Total Environment, 2019, 646: 958-971.

Hofmann, Hilmar. Spatiotemporal distribution patterns of dissolved methane in lakes: How accurate are the current estimations of the diffusive flux path?[J]. Geophysical Research Letters, 2013, 40(11): 2779-2784.

Huttunen J T, Alm J, Liikanen A, et al. Fluxes of methane, carbon dioxide and nitrous oxide in boreal lakes and potential anthropogenic effects on the aquatic greenhouse gas emissions[J]. Chemosphere, 2003, 52(3): 609-621.

Huttunen J T, Väisänen T S, Heikkinen M, et al. Exchange of CO_2, CH_4 and N_2O between the atmosphere and two northern boreal ponds with catchments dominated by peatlands or forests[J]. Plant and Soil, 2002, 242(1): 137-146.

Huttunen J T, Väisänen T S, Hellsten S K, et al. Fluxes of CH_4, CO_2, and N_2O in hydroelectric reservoirs Lokka and Porttipahta in the northern boreal zone in Finland[J]. Global Biogeochemical Cycles, 2002, 16(1): 3-17.

Ignatius A R, Rasmussen T C. Small reservoir effects on headwater water quality in the rural-urban fringe, Georgia Piedmont, USA[J]. Journal of Hydrology: Regional Studies, 2016, 8: 145-161.

Itoh M, Kobayashi Y, Chen T Y, et al. Effect of interannual variation in winter vertical mixing on CH4 dynamics in a subtropical reservoir[J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 2015, 120(7): 1246-1261.

Itoh M, Kojima H, Ho P C, et al. Integrating isotopic, microbial, and modeling approaches to understand methane dynamics in a frequently disturbed deep reservoir in Taiwan[J]. Ecological Research, 2017, 32(6): 861-871.

Jähne B, Libner P, Fischer R, et al. Investigating the transfer processes across the free aqueous viscous boundary layer by the controlled flux method[J]. Tellus B Chemical & Physical Meteorology, 1989, 41(2): 177-195.

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.

Jones J B, Mulholland P J. Influence of drainage basin topography and elevation on carbon dioxide and methane supersaturation of stream water[J]. Biogeochemistry, 1998, 40(1): 57-72.

Juutinen S, Rantakari M, Kortelainen P, et al. Methane dynamics in different boreal lake types[J]. Biogeosciences, 2009, 6(2): 209-223.

Knoll L B, Vanni M J, Renwick W H, et al. Temperate reservoirs are large carbon sinks and small CH4 sources: Results from high‐resolution carbon budgets[J]. Global Biogeochemical Cycles, 2013, 27(1): 52-64.

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.

Lehner B, Liermann C R, Revenga C, et al. High-resolution mapping of the world's reservoirs and dams for sustainable river-flow management[J]. Frontiers in Ecology and the Environment, 2011, 9(9): 494-502.

Li C, Chi K, Pang B, et al. Reservoirs operation and water resources utilization coordination in Hongshuihe basin[J]. Proceedings of the International Association of Hydrological Sciences, 2018, 379: 125-129.

Li G, Li H, Yang M, et al. Seasonal and diurnal methane and carbon dioxide emissions from the littoral area of the Miyun Reservoir in Beijing, China[J]. Marine and Freshwater Research, 2018, 69(5): 751-763.

Li S, Bush R T, Santos I R, et al. Large greenhouse gases emissions from China's lakes and reservoirs[J]. Water research, 2018, 147: 13-24.

Li S, Zhang Q, Bush R T, et al. Methane and CO2 emissions from China’s hydroelectric reservoirs: a new quantitative synthesis[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(7): 5325-5339.

Liikanen A, Murtoniemi T, Tanskanen H, et al. Effects of temperature and oxygenavailability on greenhouse gas and nutrient dynamics in sediment of a eutrophic midboreal lake[J]. Biogeochemistry, 2002, 59(3): 269-286.

Lima I B T. Biogeochemical distinction of methane releases from two Amazon hydroreservoirs[J]. Chemosphere, 2005, 59(11): 1697-1702.

Liss P S, Merlivat L. Air-Sea Gas Exchange Rates: Introduction and Synthesis[J]. The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling, 1986, 185: 113-127.

Loken L C, Crawford J T, Schramm P J, et al. Large spatial and temporal variability of carbon dioxide and methane in a eutrophic lake[J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 2019, 124(7): 2248-226.

Mac Intyre S, Jonsson A, Jansson M, et al. Buoyancy flux, turbulence, and the gas transfer coefficient in a stratified lake[J]. Geophysical Research Letters, 2010, 37.

Mendonca R, Kosten S, Sobek S, et al. Hydroelectric carbon sequestration[J]. Nature Geoscience, 2012, 5(12): 838-840.

Mendonça R, Kosten S, Sobek S, et al. Organic carbon burial efficiency in a large tropical hydroelectric reservoir[J]. Biogeosciences, 2016, 13(11): 3331-3342.

Middelburg J J, Nieuwenhuize J, Iversen N, et al. Methane distribution in European tidal estuaries[J]. Biogeochemistry, 2002, 59(1-2): 95-119.

Miller B L, Arntzen E V, Goldman A E, et al. Methane Ebullition in Temperate Hydropower Reservoirs and Implications for US Policy on Greenhouse Gas Emissions[J]. Environmental Management, 2017, 60(4): 615-629.

Minamikawa K, Nishimura S, Sawamoto T, et al. Annual emissions of dissolved CO_2, CH_4, and N_2O in the subsurface drainage from three cropping systems[J]. Global Change Biology, 2010, 16(2): 796-809.

Mosher J J, Fortner A M, Phillips J R, et al. Spatial and temporal correlates of greenhouse gas diffusion from a hydropower reservoir in the southern United States[J]. Water, 2015, 7(11): 5910-5927.

Naqvi S W A, Lam P, Narvenkar G, et al. Methane stimulates massive nitrogen loss from freshwater reservoirs in India[J]. Nature communications, 2018, 9(1): 1-10.

Natchimuthu S, Sundgren I, Gålfalk M, et al. Spatio-temporal variability of lake CH4 fluxes and its influence on annual whole lake emission estimates[J]. limnology and oceanography methods, 2016, 61(S1): S13-S26.

Oswald K, Milucka J, Brand A, et al. Light-Dependent Aerobic Methane Oxidation Reduces Methane Emissions from Seasonally Stratified Lakes[J]. PLOSONE, 2015, 10(7): e0132574.

Pacheco F S, Roland F, Downing J A. Eutrophication reverses whole-lake carbon budgets[J]. Inland waters, 2014, 4(1): 41-48.

Paranaíba J R, Barros N, Mendonça R, et al. Spatially Resolved Measurements of CO2 and CH4 Concentration and Gas-Exchange Velocity Highly Influence Carbon-Emission Estimates of Reservoirs[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(2): 607-615.

Pasche N, Schmid M, Vazquez F,et al. Methane sources and sinks in Lake Kivu[J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 2011, 116(G03006): 252-266.

Phyoe W W, Wang F. A review of carbon sink or source effect on artificial reservoirs[J]. International journal of environmental science and technology, 2019, 16(4): 2161-2174.

Prairie Y T, Del Giorgio P A. A new pathway of freshwater methane emissions and the putative importance of microbubbles[J]. Inland Waters, 2013, 3(3): 311-320.

Raymond P A, Cole J J. Gas Exchange in Rivers and Estuaries: Choosing a Gas Transfer Velocity[J]. Estuaries, 2001, 24(2): 312-317.

Reinaldo P J, Barros N O, Mendonça R F, et al. High spatial variability of carbon dioxide and methane emission in three tropical reservoirs[J]. EGU General Assembly Conference Abstracts, 2017: 12868.

Sander R. Modeling Atmospheric Chemistry: Interactions between Gas-Phase Species and Liquid Cloud/Aerosol Particles[J]. Surveys in Geophysics, 1999, 20(1): 1-31.

Sepulveda J A, Hoyos S J, Martinez C K, et al. Eutrophication exacerbates the impact of climate warming on lake methane emission[J]. Science of the Total Environment, 2018, 636: 411-419.

Shi W, Chen Q, Yi Q, et al. Carbon emission from cascade reservoirs: Spatial heterogeneity and mechanisms[J]. Environmental science & technology, 2017, 51(21): 12175-12181.

Sollberger S, Wehrli B, Schubert C J, et al. Minor methane emissions from an Alpine hydropower reservoir based on monitoring of diel and seasonal variability[J]. Environmental Science: Processes & Impacts, 2017, 19(10): 1278-1291.

Soumis N, Duchemin É, Canuel R, et al. Greenhouse gas emissions from reservoirs of the western United States[J]. Global Biogeochemical Cycles, 2004, 18(3): 677-693.

St. Louis V L, Kelly 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.

Sturm K, Yuan Z, Gibbes B, et al. Methane and nitrous oxide sources and emissions in a subtropical freshwater reservoir, South East Queensland, Australias[J]. Biogeosciences, 2014, 11(18): 5245-5258.

Teodoru C R, Bastien J, Bonneville M C, et al. The net carbon footprint of a newly created boreal hydroelectric reservoir[J]. Global Biogeochemical Cycles, 2012, 26(2): 307-316.

Teodoru C R, Nyoni F C, Borges A V, et al. Dynamics of greenhouse gases (CO_2, CH_4, N_2O) along the Zambezi River and major tributaries, and their importance in the riverine carbon budget[J]. Biogeosciences, 2015, 12(8): 2431-2453.

Tranvik L J, Downing J A , Cotner J B, et al. Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate[J]. Limnology & Oceanography, 2009, 54(6_part_2): 2298-2314.

Tundisi J G. Reservoirs: New challenges for ecosystem studies and environmental management[J]. Water Security, 2018, (4): 1-7.

Upstill-Goddard R C, Barnes J, Frost T, et al. Methane in the southern North Sea: Low-salinity inputs, estuarine removal, and atmospheric flux[J]. Global Biogeochemical Cycles, 2000, 14(4): 1205-1217.

Wanninkhof R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean[J]. Journal of Geophysical Research, 1992, 97(C5): 7373-7382.

Wen Z, Song K, Zhao Y, Jin X. Carbon dioxide and methane supersatura-tion in lakes of semihumid/semi-arid region, Northeastern China[J]. Atmospheric Environment, 2016, 138, 65-73.

Weyhenmeyer G A , Kosten S, Wallin M B, et al. Significant fraction of CO_2 emissions from boreal lakes derived from hydrologic inorganic carbon? inputs[J]. Nature Geoscience, 2015, 8(12) :933-936.

Xiao Q, Zhang M, Hu Z, et al. Spatial variations of methane emission in a large shallow eutrophic lake in subtropical climate[J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 2017, 122(7): 1597-1614.

Xiao S, Wang Y, Liu D, 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.

Xing Y, Xie P, Yang H, et al. Methane and carbon dioxide fluxes from a shallow hypereutrophic subtropical Lake in China. Atmospheric Environment, 2005, 39(30): 5532-5540.

Yang L, Lu F, Wang X, 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.

Yang P, He Q, Huang J, et al. Fluxes of greenhouse gases at two different aquaculture ponds in the coastal zone of southeastern China[J]. Atmospheric Environment, 2015, 115: 269-277.

Yang P, Lai D Y F, Yang H, et al. Methane Dynamics of Aquaculture Shrimp Ponds in Two Subtropical Estuaries, Southeast China: Dissolved Concentration, Net Sediment Release, and Water Oxidation[J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 2019, 124(6): 1430-1445.

Yang P, Zhang Y, Yang H, et al. Large Fine-Scale Spatiotemporal Variations of CH_4 Diffusive Fluxes From Shrimp Aquaculture Ponds Affected by Organic Matter Supply and Aeration in Southeast China[J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 2019, 124(5): 1290-1307.

Yang P, Zhang Y F, Lai D Y F, et al. Fluxes of carbon dioxide and methane across the water–atmosphere interface of aquaculture shrimp ponds in two subtropical estuaries: The effect of temperature, substrate, salinity and nitrate [J]. Science of The Total Environment, 2018, 635: 1025-1035.

Yu Z, Wang D, Li Y, et al. Carbon dioxide and methane dynamics in a human-dominated lowland coastal river network (Shanghai, China)[J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 2017, 122(7): 1738-1758.

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[J]. Biogeochemistry, 2008, 91(1): 71-84.

Zhao C S, Shao N F, Yang S T, et al. Quantitative assessment of the effects of human activities on phytoplankton communities in lakes and reservoirs[J]. Science of The Total Environment, 2019, 665: 213-225.

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.

Zheng H, Zhao X, Zhao T, et al. Spatial–temporal variations of methane emissions from the Ertan hydroelectric reservoir in southwest China[J]. hydrological processes, 2011, 25(9):1391-1396.

Zhou Y, Xiao Q, Yao X, et al. Accumulation of terrestrial dissolved organic matter potentially enhances dissolved methane levels in eutrophic Lake Taihu, China[J]. Environmental science & technology, 2018, 52(18): 10297-10306.

Zhu R, Liu Y, Xu H, et al. Carbon dioxide and methane fluxes in the littoral zones of two lakes, east Antarctica[J]. Atmospheric environment, 2010, 44(3): 304-311.

陈小燕, 戴会超, 蒋定国, 等. 水库温室气体排放过程中若干问题的研究[J]. 水电能源科学, 2009(05): 43-45+195.

陈晓玲, 张媛, 张琍, 等. 丰水期鄱阳湖水体中氮、磷含量分布特征[J]. 湖泊科学, 2013, 25(5): 643-648.

陈云飞, 曾妍妍, 周金龙, 王松涛, 杜江岩, 刘延锋. 新疆于田县绿洲区土壤重金属空间分布特征与影响因素[J]. 农业机械学报, 2019, 50(04):263-273.

龚琬晴, 文帅龙, 王洪伟, 等. 大黑汀水库夏秋季节温室气体赋存及排放特征[J]. 中国环境科学, 2019, 39(11): 4611-4619.

胡蓓蓓, 谭永洁, 王东启, 等. 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[J]. 中国科学:化学, 2013(07): 144-154.

姜星宇, 张路, 姚晓龙, 等. 江西省水库温室气体释放及其影响因素分析[J]. 湖泊科学, 2017, 29(4): 1000-1008.

蒋滔, 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(05): 57-64.

李建鸿, 蒲俊兵, 袁道先, 等. 岩溶区地下水补给型水库表层无机碳时空变化特征及影响因素[J]. 环境科学, 2015(08): 109-118.

李佩佩. 黄河口及黄渤海溶存甲烷和氧化亚氮的分布与释放通量[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2010.

李雪梅, 朱燕. 快速消解分光光度法测定污水化学需氧量[J].化学分析计量, 2018, 27(03): 36-39.

李哲, 郭劲松, 方芳, 等. 三峡水库澎溪河（小江）回水区一维水动力特征分析[J]. 重庆大学学报, 2012, 35(5): 143-150.

李哲, 张呈, 刘靓, 等. 三峡水库澎溪河 CO_2、CH_4 气泡释放通量初探[J]. 湖泊科学, 2014, 26(5): 789-798.

刘洋, 陈永娟, 王晓燕, 等. 水库与河流沉积物中好氧甲烷氧化菌群落差异性研究[J]. 中国环境科学, 2018, 38(05): 246-256.

路金霞. 澜沧江中下游溶解性无机碳的时空分布特征及其与水环境的关联性分析[D]. 2017.

彭文杰, 李强, 宋昂, 等. 五里峡水库初级生产力对水气界面二氧化碳和甲烷排放速率时空变化的影响[J].环境科学, 2018, 39(6): 2673-2679.

秦丽欢, 曾庆慧, 李叙勇, 等 .北京密云水库内湖消落带有机质、营养盐（氮/磷）含量分布特征[J]. 湖泊科学, 2016, 28(4): 794-801.

申开旭. 渔洞水库 pH 值碱化成因分析及控制[J].环境科学导刊, 2011, 30(1): 47-49.

王玉萍.关于水中悬浮物测定方法的探讨[J]. 集宁师范学院学报, 2016, 38(05): 5-8+13.

闫兴成, 张重乾, 季铭, 等. 富营养化湖泊夏季表层水体温室气体浓度及其影响因素[J]. 湖泊科学, 2018, 30(5): 1420-1428.

杨大杰. 官厅水库水体氮污染特征分析[J]. 中国水利, 2008, 43(9): 51-53.

杨平, 张逸飞, 金宝石, 谭立山, 仝川. 基于不同模型的河口区水产养殖塘水-气界面 CH_4 气体传输速率及扩散通量研究[J]. 湖泊科学, 2019, 31(01): 268-281.

杨平, 张子川, 杜威宁, 等. 河口盐度梯度下短叶茳芏沼泽湿地土壤间隙水溶解性甲烷时空特征[J]. 环境科学, 2015, 36(10): 3633-3640.

杨平. 福建主要河口滨海围垦养虾塘养殖期 CO_2 和 CH_4 动态研究[D]. 福建师范大学, 2017.

张羽, 李悦, 秦晓波, 等. 亚热带农业小流域水系溶存甲烷浓度和扩散通量研究[J]. 中国农业科学, 2016, 49(20): 3968-3980.

赵登忠 程学军, 汪朝辉, 等. 清江流域典型发电水库甲烷源汇时空变化规律研究[J]. 水力发电学报, 2014, 33(5): 128-137.

赵登忠, 王朝辉, 谭德宝, 等. 清江流域水布垭水库温室气体交换通量监测与分析研究[J]. 长江科学院院报, 2011, 28(10):197-204.

赵登忠, 肖潇, 汪朝辉, 等. 水布垭水库水体碳时空变化特征及其影响因素分析[J]. 长江流域资源与环境, 2017(02): 149-158.

赵静, 张桂玲, 吴莹, 等. 长江中溶存甲烷的分布与释放[J]. 环境科学, 2011, 32(1): 18-25.

周平, 陈东升, 赵卫国. 于桥水库叶绿素 a 的浓度特征及其影响因子分析[J]. 水科学与工程技术, 2010, (5): 18-20.

朱媛媛, 刘琰, 周北海, 等. 丹江口水库流域氮素时空分布特征[J]. 中国环境监测, 2016, 32(2): 50-57.

邹曦, 潘晓洁, 郑志伟, 等. 三峡水库小江回水区叶绿素 a 与环境因子的时空变化[J]. 水生态学杂志, 2017, 38(4): 48-56.

致　谢

行文至此，回望研究生三年，犹如白驹过隙。思绪万千，感慨良多，一路来走来，虽然艰难困苦，但也收获颇多。在这三年的学习和科研的生活中，感谢在我身边的老师、同学和朋友对我的帮助。在此我要向帮助过我的人表达诚挚的谢意！

首先，感谢我的老师倪才英。感谢倪教授在科研及学习生活上对我的谆谆教诲。倪导从学习到生活对我关怀备至，在科研生活中倪老师以身作则、对待科研细心严谨的态度，对学生事无巨细的指导让我钦佩。在生活中，倪老师寓教于乐，纠正了我身上的许多缺点让我一生受用。也使我对自己有更明确的认识和规划。

其次，感谢福师大黄佳芳老师。在福建师范大学地理科学学院访学期间，感谢黄老师一直以来对我的帮助，科学研究的道路崎岖又漫长，时常困顿迷茫，感谢黄导悉心引导。从实验设计，野外采样，室内测试，数据整理，论文撰写，黄导每件事都亲临指导，我才得以动心忍性，平心静气以面科学研究的困难，在科学研究中顶住压力。如果没有他的支持，只有我一个人，定难以完成此作。在生活中，黄老师的师德使人钦佩，我和黄老师在生活和学习中亦师亦友。感恩之情，无以言表，当铭记于心！本论文实验项目来源于福建师范大学地理研究所省属公益类科研专项和福建省教育厅 A 类项目，在其资助下本论文才得以完成，在此一并表示感谢。

接下来，感谢同门师兄弟姐妹对我的帮助。芸芸众生，相识不容易。求学三年，年少轻狂不懂事，三生有幸，承蒙同门及同学的照顾！首先，感谢大师姐刘育秀在实验及写作中对我的帮助，其次，感谢白晶、舒瑶、唐晨、苗慧师妹在实验和科研路上的支持和帮助，感谢杨洋、智峰师弟在野外及实验中的鼎力支持。同时对爱菊、谭季、李敬等同学表示谢意。最后，感谢彭园珍、刘兰英等老师在实验中对我的教导和帮助。还有感谢我的家人和朋友一直对我默默的支持。

最后，再次由衷的说一句：感谢大家一直以来的帮助与支持。

2020 年 3 月 25 日于福建师范大学地理科学学院

在读期间公开发表论文（著）及科研情况

一、研究生期间发表论文情况

[1] 陈功伟, 赵思颖, 倪才英. 高光谱监测技术在重金属污染土壤上的应用[J]. 中国科学院大学学报, 2019, 36(04): 560-566.

二、研究生期间参与科研情况

福建师范大学地理研究所省属公益类科研专项，2015R1101029-7，参与。

福建省教育厅 A 类项目，JT180071，参与。

福建师范大学湿润亚热带生态-地理过程教育部重点实验室开放基金项目，参与。