

高洁, 郑循华, 王睿, 等. 2014. 漂浮通量箱法和扩散模型法测定内陆水体 CH_4 和 N_2O 排放通量的初步比较研究 [J]. 气候与环境研究, 19 (3): 290–302, doi: 10.3878/j.issn.1006-9585.2012.12173. Gao Jie, Zheng Xunhua, Wang Rui, et al. 2014. Preliminary comparison of the static floating chamber and the diffusion model methods for measuring water-atmosphere exchanges of methane and nitrous oxide from inland water bodies [J]. Climatic and Environmental Research (in Chinese), 19 (3): 290–302.

漂浮通量箱法和扩散模型法测定内陆水体 CH_4 和 N_2O 排放通量的初步比较研究

高洁^{1,2} 郑循华² 王睿² 廖婷婷² 邹建文¹

1 南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095

2 中国科学院大气物理研究所大气边界层物理和大气化学国家重点实验室, 北京 100029

摘要 采用漂浮通量箱法和扩散模型法同步地观测了模拟内陆水体在不同条件下的 CH_4 和 N_2O 的水—气交换通量, 旨在比较两类方法取得结果的异同。结果显示: 这两类方法所测得的绝大多数 CH_4 排放通量都与水中溶解氧呈显著线性负相关 (显著性系数 $P < 0.001$)。同时 N_2O 排放通量与表层水温及水中铵态氮、硝态氮、溶解碳和溶解氧的关系可用包含所有上述水环境因素的 Arrhenius 动力学方程来表达, 这些因素可以共同解释 86%~90% 的 N_2O 通量变化 ($P < 0.0001$), 且不同方法测定的 N_2O 通量的表观活化能和对表层水温的敏感系数分别介于 47~59 kJ mol^{-1} 和 1.92~2.27 之间; 扩散模型法所获得的 CH_4 和 N_2O 通量分别是箱法测定值的 13%~175% 和 15%~240%, 差异程度因模型而异; 不同模型取得通量间相差 20%~1200%, 平均相差 2.3 倍。上述结果表明: 仅用一种模型方法来取得 CH_4 或 N_2O 排放通量易形成较大偏差; 不同扩散模型法和箱法测定的通量在反映 CH_4 和 N_2O 排放的内在规律方面具有一致性, 但它们对真实气体通量的测量是否都存在不同程度的系统误差, 尚需进一步研究。

关键词 内陆水体 甲烷 氧化亚氮 漂浮通量箱法 扩散模型法 表观活化能

文章编号 1006-9585 (2014) 03-0290-13

中图分类号 X51

文献标识码 A

doi: 10.3878/j.issn.1006-9585.2012.12173

Preliminary Comparison of the Static Floating Chamber and the Diffusion Model Methods for Measuring Water-Atmosphere Exchanges of Methane and Nitrous Oxide from Inland Water Bodies

GAO Jie^{1,2}, ZHENG Xunhua², WANG Rui², LIAO Tingting², and ZOU Jianwen¹

1 College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095

2 State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029

Abstract The static floating chamber technique and the diffusion model approach are the two methods most commonly used for quantifying methane (CH_4) and nitrous oxide (N_2O) fluxes from water bodies. However, the comparability of these two methods for measuring gas fluxes remains unclear. In this study, the water-atmosphere exchange fluxes of CH_4 and N_2O were simultaneously determined using both methods under variable conditions to investigate their comparability.

收稿日期 2012-10-20 收到, 2012-12-25 收到修定稿

资助项目 国家重大基础研究计划项目 2012CB417100, 国家自然科学基金创新群体项目 41021004

作者简介 高洁, 女, 1987 年出生, 硕士研究生, 主要从事水体温室气体排放研究。E-mail: yrn.2007@163.com

通讯作者 郑循华, E-mail: xunhua.zheng@post.iap.ac.cn

The results showed that most of the CH₄ fluxes determined by either method negatively and linearly correlation with the dissolved oxygen content in the water (significance coefficient $P < 0.001$). Meanwhile, the N₂O flux results from either method could be expressed as a compound function of water temperature, ammonia, nitrate, dissolved carbon, and oxygen following Arrhenius kinetics, by which 86%–90% of the variances in the N₂O fluxes can be jointly explained by these five factors ($P < 0.0001$). The fitting functions provided an apparent activation energy and a temperature sensitivity coefficient (Q_{10}) of 47–59 kJ mol⁻¹ and 1.92–2.27, respectively. The CH₄ and N₂O fluxes measured using the diffusion model method went from 13% to 1.75 times and from 15% to 2.4 times the results from the chamber method, respectively. The magnitudes of the differences varied between the adopted methods. The differences in the gas fluxes between the two methods ranged from 20% to a 12-fold increase, with a mean of a 2.3-fold increase. Our results suggest that applying a single method exclusively to estimate the CH₄ or N₂O fluxes may inevitably yield huge errors, although the flux results from both methods can consistently reflect the processes of gas production kinetics. Our results also suggest that further studies are still needed to verify and quantify the systematic errors which are likely being caused by either the chamber technique or the diffusion model approach.

Keywords Inland water, Methane (CH₄), Nitrous oxide (N₂O), Floating chamber, Diffusion model, Apparent activation energy

1 引言

甲烷 (CH₄) 和氧化亚氮 (N₂O) 都是重要的温室气体 (IPCC, 2007)。近几十年来, 随着化肥使用量以及生活污水排放量的不断增加, 使得由陆地生态系统进入水体生态系统的碳、氮成倍地增长, 致使河流等水体中 CH₄ 和 N₂O 的浓度也持续增加 (Garnier et al., 2007), 两种气体的水体排放都可能得到了促进。湿地水体底泥和海底沉积物等高度厌氧环境是大气 CH₄ 的主要排放源之一, 其对大气 CH₄ 的贡献超过 40% (IPCC, 2007)。据估算, 全球河流的 N₂O 排放量达 1.1 Tg a⁻¹, 约占全球 N₂O 总排放量的 7.3% (Seitzinger et al., 2000)。显然, 河流、湖泊、水库等内陆水体生态系统是对大气产生着重要影响的 CH₄ 和 N₂O 排放源。因而, 内陆水体生态系统的 CH₄ 和 N₂O 排放通量测定, 无论对于阐明该类生态系统这两种气体的排放过程与机制, 还是对于在区域或全球尺度上准确估算这类生态系统的排放量, 都具有重要意义。

对于内陆水体生态系统的 CH₄ 和 N₂O 排放通量, 常用漂浮通量箱法或扩散模型法进行测定。

在国外, 20 世纪 50、60 年代就开始利用漂浮通量箱法直接观测水—气界面 CH₄ 和 N₂O 通量 (Copeland and Duffer, 1964)。该方法的基本原理是, 设计适当容积、下端开口的气密性箱体, 使其自然漂浮于水面上, 通过测定一定时间内箱内 CH₄ 和 N₂O 浓度的变化而确定其排放通量 (Copeland and Duffer, 1964)。漂浮通量箱由静态采样箱和漂

浮架组成。为防止太阳照射使箱体内温度过高, 每个通量箱外部常用银白色锡箔纸或其他反光或绝热材料包裹。采样箱上部密封, 并连有温度传感器和气体采样管线。固定在采样箱上的漂浮架材料有泡沫聚苯乙烯 (styrofoam)、充气汽车轮胎等。Reeburgh et al. (1998) 在一个流域布置了 5 个采样点, 利用漂浮通量箱法观测 CH₄ 通量, 并计算出整个流域的年平均排放量为 $2.09 \times 10^{10} \text{ g a}^{-1}$ (C)。Clough et al. (2006) 利用漂浮通量箱法直接观测到介于 $38\sim501 \mu\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (N) 之间的河流 N₂O 通量。漂浮通量箱法操作简便, 制作费用低廉, 因而被广泛用于水体温室气体排放动态的研究。但 Broecker et al. (1984) 指出漂浮通量箱法无法识别风对水—气界面的气体交换速率的影响, 特别是对于水流速度很快的河流, 该方法仍有不足。

扩散模型法是根据水—气界面的气体交换取决于气体扩散速率和浓度梯度共同作用的原理而建立的 (Wanninkhof, 1992)。地表水溶存气体在水中的扩散受到水深、流速及风速的影响 (Zappa et al., 2004)。该方法通过现场采集水样, 运回实验室, 提取溶存气体, 用气相色谱法测定提取气体中的 CH₄ 或 N₂O 的浓度, 根据亨利定律计算出水中溶存气体浓度, 再根据同时测定的风速、温度等参数, 采用水—气界面的分子扩散模型, 估计地表水体释放 CH₄ 或 N₂O 的通量 (杨丽标, 2011)。

扩散模型法观测水体气体排放通量的关键步骤之一是测定水中溶存气体浓度, 通常采用气室平衡法来完成。气室平衡法是一种间接测定方法, 首

先测定在一个密闭体系中与水样达到热力学平衡时的气相 CH_4 和 N_2O 含量, 然后计算水样中这两种气体的含量 (Hachenberg and Schimit, 1977)。静态气室平衡法由于其操作简便, 耗样量小等优点得到了广泛的应用。其操作步骤是: 1) 用一个密封的具有一定容积的平衡器采集并完全充满水样, 然后向平衡器中通入一定体积的高纯氦气, 同时排出等体积的水样, 从而在水样顶部形成充气空间 (即气室); 2) 剧烈震荡平衡器一段时间, 使气液两相达到平衡, 即气体在两相中的分压相等; 3) 然后从气室内取一定体积的气体样品, 分析其中 CH_4 和 N_2O 浓度; 4) 依据气体在水中的溶解度和平衡时的物理条件, 计算得到平衡前水样中的 CH_4 和 N_2O 浓度。但静态气室平衡法的灵敏度通常较低, 因而不适用于 CH_4 和 N_2O 溶存浓度低的水体(张桂玲和张经, 2001)。

基于测定出的水中的溶存气体浓度, 扩散模型法通常用 Bolin (1960) 提出的滞膜模型或 Liss and Salter (1974) 提出的双层模型来计算水—气界面的 CH_4 或 N_2O 气体交换通量。这两种模型都依据公式

(1) 来计算气体交换通量:

$$F = cK_w(C_{\text{obs}} - C_{\text{eq}}), \quad (1)$$

其中, F 为气体交换通量 [常用单位: $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (C) 或 (N), $\text{ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$ (C) 或 (N); $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$]; c 为量纲转换系数; K_w 为气体在水—气界面逆浓度梯度扩散的速度 (单位: cm s^{-1}); C_{obs} 为在表层水体中的气体溶存浓度 (单位: $\mu\text{mol L}^{-1}$); C_{eq} 为表层水体与大气达平衡时的水中气体浓度 (单位: $\mu\text{mol L}^{-1}$), 根据气体在大气中的分压及气体的亨利常数计算得到。

两种模型对 K_w 值的定义不同。滞膜模型假设在水—气界面上的分子扩散是通过一个薄层进行的, 且这个薄层限制着气体扩散的速度。其 K_w 值定义为

$$K_w = D/Z, \quad (2)$$

其中, D 是与温度有关的 CH_4 或 N_2O 气体分子扩散系数; Z 是薄层厚度, 其大小主要受风速影响。

Conrad and Seiler (1988) 根据 Peng et al. (1979) 估算的全球海洋平均薄层厚度 $36 \pm 21 \mu\text{m}$, 计算出 CH_4 的海气界面交换速度为 $(417 \pm 119) \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$, 并由此估算出大西洋 $50^\circ\text{N} \sim 35^\circ\text{S}$ 海域每年向大气排放 $1.5 \times 10^{12} \text{ g}$ (CH_4)。Singh et al. (1979) 假设 $Z = 60 \mu\text{m}$, 并由此计算出太平洋的平均 N_2O

通量为 $7.1 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ 。但由于 Z 值受风速变化影响很大, 利用滞膜模型计算水—气交换通量时, 仅使用一个估算的平均薄层厚度, 使得计算结果有很大的不确定性 (张桂玲, 2004)。因此, 在近期的研究中, 越来越多的研究者选择采用双层模型。

双层模型假设: 在水—气界面两侧分别存在一个液体薄层和一个气体薄层, 且两个薄层是分子通过界面迁移的主要阻力; 气体在界面上的迁移只局限于分子扩散; 界面两侧附近的流体均匀混合; 气体在界面处遵守亨利定律。双层模型的 K_w 值定义为风速和气体 Schmidt (简称 S_c) 的函数, 其中 S_c 是水的动力粘度与待测气体分子扩散速率之比。对于特定气体, S_c 与水温、盐度等物理参数有关。Wanninkhof (1992) 给出了水体中 CH_4 和 N_2O 的 S_c 与 $0 \sim 30^\circ\text{C}$ 范围水温 (T) 的关系式, 分别是

$$S_c(\text{CH}_4) = 2309.2 - 120.31T + 3.4209T^2 - 0.040437T^3, \quad (3)$$

$$S_c(\text{N}_2\text{O}) = 2301.1 - 151.1T + 4.7364T^2 - 0.0059431T^3. \quad (4)$$

Liss and Merlivat (1986) 依据湖水中测定的六氟化硫逸出速率和相应的风速得到不同风速条件下 K_w 随 S_c 和风速变化的 3 个公式 (简称 LM86 扩散模型, 表 1)。Wanninkhof (1992) 随后依据核试验释放的碳-14 和自然碳-14 向水体中的长期输入速率提出了由 S_c 和风速估算 K_w 的两个公式 (分别简称 W92a 和 W92b 模型, 表 1), 它们的方程形式一致, 但系数值不同, 二者分别适用于根据长期风速和短期或瞬间风速估算 K_w 值。对于河流、河口水体, 其水—气气体交换除与风速有关外, 还受水流或潮汐影响, 其 K_w 值的估算更为复杂, 且由于河流、河口 K_w 值自身的差异, 目前还没有估算河流、河口 K_w 值的统一方法 (Clough et al., 2007; 李佩佩, 2010)。Raymond and Cole (2001) 在研究不同河流、河口以及不同的方法估算出的气体交换通量的基础上, 提出了一个仅依赖于风速和 S_c , 但可用于估算河流、河口 K_w 值的公式, 下文简称 RC01 扩散模型 (表 1)。同时他们还发现, 相同风速条件下, 河口区的 K_w 值可能远高于开阔海洋, 但当河流、河口水深大于 10 m 或风速大于 8 m s^{-1} 时, 其 K_w 值仍然主要受风速影响, 因而仍可以使用 W92 模型估算, 只有在水深较浅的河流、河口, 受水流影响较大, 宜选用 RC01 模型。

表 1 与风速有关的气体交换估算公式

Table 1 Wind speed dependant gas transfer velocity formulas

K_w 模型	公式	适用风速 $U_{10}/\text{m s}^{-1}$	标注
LM86	$K_w = 0.17 U_{10} (S_c/600)^{-2/3}$	$0 < U_{10} \leq 3.6$	Liss and Merlivat (1986)
	$K_w = (2.85 U_{10} - 9.65) (S_c/600)^{-1/2}$	$3.6 < U_{10} \leq 13$	
	$K_w = (5.9 U_{10} - 49.3) (S_c/600)^{-1/2}$	$13 < U_{10}$	
W92a	$K_w = 0.39 U_{10}^2 (S_c/660)^{-1/2}$	长期 U_{10}	Wanninkhof (1992)
W92b	$K_w = 0.31 U_{10}^2 (S_c/660)^{-1/2}$	短期 U_{10}	
RC01	$K_w = 1.91 \exp(0.35 U_{10}) (S_c/600)^{-1/2}$	任意 U_{10}	Raymond and Cole (2001)

注: U_{10} 为水面上方 10 m 高度的风速, K_w 值定义为风速和气体 S_c (Schmidt number 的简称) 数的函数。

尽管扩散模型法可以克服水体流动和风速对测定结果的影响 (晏维金等, 2008), 它和静态漂浮箱法的测定结果是否存在可比性或在多大程度上具有可比性仍很不清楚。由于这两种方法分别被不同研究者广泛用于测量观测水体的 CH₄ 和 N₂O 排放, 有必要对它们的测定结果进行比较评估。本文在模拟内陆水体的不同条件下同步地采用两种方法进行 CH₄ 和 N₂O 的水—换通量测定, 旨在评价其观测结果的差异性, 为在野外条件下开展内陆水体 CH₄ 和 N₂O 排放通量观测研究时选择测定方法提供参考。

2 材料与方法

2.1 实验设计

同步进行静态漂浮通量箱法和扩散模型法测定 CH₄ 和 N₂O 排放通量的观测对象设置为不同排放通量水平的模拟静止水体。该模拟静止水体为一个水深约 0.3 m、面积约 0.6 m² 的小水池, 将其置于室外开放大气环境下。其不同 CH₄ 和 N₂O 排放通量水平的设置方法是: 向小水池中加注不同时间采集的河水, 或向加注的河水中加入葡萄糖、硝酸铵、土壤等处理方式, 以调节水溶性碳、硝态氮及铵态氮等反应物的浓度; 紧接着培养大约 4 h, 使之产生不同数量的 CH₄ 或 N₂O, 从而形成不同的 CH₄ 和 N₂O 排放通量水平; 然后同步地采用漂浮通量箱法和扩散模型法对气体通量进行测定; 持续改变上述处理进行重复实验, 直到用漂浮通量箱法测定的每种气体的排放通量覆盖了大部分文献报道通量值的跨度范围, 并且不同排放通量水平的分布比较均匀为止。分别进行了 12 个 CH₄ 和 22 个 N₂O 排放通量测定, 每个水平的测定重复 3 次。

模拟水体的用水采自于北京市区北土城公园

的小月河 (39°54'N, 116°24'E), 河面宽度约 34 m, 水深约 1.5~2.5 m, 水流速度比较缓慢, 仅约 0.03 m s⁻¹, 河水 pH 为 8.45 左右。

为了解在作为模拟水体的小水池中培养河水测定的通量值是否与实际水体的原位测定具有可比性, 本实验还采用完全相同的漂浮通量箱法和扩散模型法, 对小月河采水位置的水面 CH₄ 和 N₂O 通量和新采集河水转移到小水池以后的两种气体通量进行了 9 次重复测定。

2.2 漂浮通量箱法测定 CH₄ 和 N₂O 通量

无论是在作为模拟水体的小水池中, 还是在河水面上, 均采用了相同的自制静态漂浮通量箱实施测定。静态漂浮通量箱为圆型, 高 10 cm、直径 20 cm, 置于水中后气室容积约 3 L, 由市售日用塑料盆改装而成, 箱体上安装有气压平衡管 (但采样时没有使用, 因为发现使用平衡管后气室内气体浓度的变化波动很大, 且浓度对采样箱密闭时间的依赖性比较差), 带塑料三通阀 (Braun 公司出品) 的采样口, 测定箱内气温用的温度计, 及助漂浮的发泡材料 (塑料泡沫板)。在箱体下水采样之前, 将箱体倒置, 使箱内气体与自由大气混合, 然后轻轻倒扣在水面上, 操作过程中尽量减少对于水面的扰动, 以免影响测定结果。利用带有塑料三通阀

(Braun 公司出品) 的医用注射器 (中国上海双鸥集团出品), 每间隔 5 min 采集一个箱内气室的气体样品 (约 60 mL), 共采集 5 次。采集气体样品的同时, 测定箱外大气压力和箱内气温, 并准确记录采样箱露出水面部分的尺寸, 以确定其气室容积。将储存在注射器中的气体样品的一半留着备份, 以备必要时重新分析, 另一半注入安捷伦 6820 (安捷伦公司中国上海分厂出品) 气相色谱仪, 通过电子捕获检测器分析 N₂O, 通过氢火焰离子化检测器分析 CH₄。两种气体测定均采用高纯氮气 (纯度为

99.999%) 做载气, 另外对于 N₂O 分析, 还同时采用了以高纯氮气做底气, 还有 10% CO₂ 的缓冲气 (Zheng et al., 2008; Wang et al., 2010)。关于气相色谱仪器的详细配制、分析方法和操作步骤与冯琪等 (2013) 的描述完全相同。

漂浮通量箱法测定气体通量的计算公式为

$$F = kV/A(dC/dt)\rho[T_0/(T_0+T_1)]p/p_0, \quad (5)$$

其中, ρ 为 CH₄ 或 N₂O 的密度 (单位: g L⁻¹), V 为采样箱气室容积 (单位: m³), A 为箱体与水面的接触面积 (单位: m²), dC/dt 为漂浮箱气室内 CH₄ 或 N₂O 气体的初始浓度变化率 (单位: uL L⁻¹ min⁻¹); T_1 为采样箱气室内的温度 (单位: °C); p 为采样时的大气压力 (单位: hPa); T_0 和 p_0 分别为标准状况下的气温 (273 K) 及大气压力 (1013 hPa); k 为量纲换算系数。

上述气相色谱仪分析背景大气 CH₄ 和 N₂O 浓度的误差分别为 0.9% 和 0.4% (1 倍标准差), 主要考虑分析误差以及箱内气体采样时间间隔和采样箱气室尺寸估计出静态漂浮箱法测定水面 CH₄ 和 N₂O 排放通量的 95% 置信区间检测下限分别为 8 μg m⁻² h⁻¹ (C) 和 3 μg m⁻² h⁻¹ (N)。

2.3 扩散模型法测定 CH₄ 和 N₂O 通量

本研究根据测定的水中溶存气体浓度, 分别采用 LM86 和 RC01 估算公式 (1) 中的双层模型参数 K_w , 进而估计出不同的气体通量值, 为进行如下 3 项比较研究提供扩散模型通量数据: 1) 河水原位测定和小水池模拟培养条件下测定测量气体通量的比较; 2) 不同 K_w 值估算方法所得气体通量的比较; 3) 扩散模型法与静态漂浮通量箱法测定通量值的比较。

测定水样中溶存的 CH₄ 和 N₂O 时, 采用 60 mL

规格的医用塑料注射器作为平衡器 (Minamikawa et al., 2010)。操作示意图如图 1, 具体操作步骤如下: 1) 首先用注射器从表层水体 (10 cm 深度) 抽取 30 mL 水样 (样品采集过程中要慢慢抽取, 避免有气泡产生。若注射器中不慎有气泡产生, 在排气过程中尽量避免剧烈摇动, 以免影响测定结果); 2) 从装有高纯氦 (纯度 99.999%) 的气袋 (5 L 规格研究专用气袋, 中国大连光明化学工业研究设计院出品) 中抽取 30 mL 氦气, 在注射器中的水样上方形成气室; 3) 在室温下将注射器水平放置并剧烈震荡 5 min, 使气-液两相达到平衡 (Dong et al., 2004); 4) 将注射器内的气体推入上述气相色谱仪的进样器, 分析其 CH₄ 和 N₂O 浓度。

实际水温条件下 CH₄ 和 N₂O 的 C_{eq} 值用 Henry 定律计算, 即

$$C_{eq} = K_H \cdot P_A, \quad (6)$$

其中, C_{eq} 为当前大气的气体分压与实际水温条件下的纯水达到平衡时的水中 CH₄ 和 N₂O 气体浓度 (单位: μmol L⁻¹); P_A 为 CH₄ 或 N₂O 气体的大气分压, 根据北京地区的大气成分状况, 前后两者分别约为 2×10^{-6} 和 0.32×10^{-6} atm (1 atm = 1.01325 × 10⁵ Pa); K_H 为采样时水温条件下的气体 Henry 常数 (单位: μmol L⁻¹ atm⁻¹), 其值由公式 (7) 根据实际水温计算确定。

$$K_H = K_H^\theta \cdot e^{k_T \left(\frac{1}{T_K} - \frac{1}{T^\theta} \right)}, \quad (7)$$

公式 (7) 根据 Henry 定律和 Sander (1999, [http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry. \[1999-04-08\]](http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry. [1999-04-08])) 整理的数据建立, 其中 $T^\theta = 298$ K; T_K 为实际绝对温度 (单位: K); K_H^θ 为 298 K 和 1 atm 条件下的 Henry 常数, CH₄ 和 N₂O 的浓度分别为 1308 和

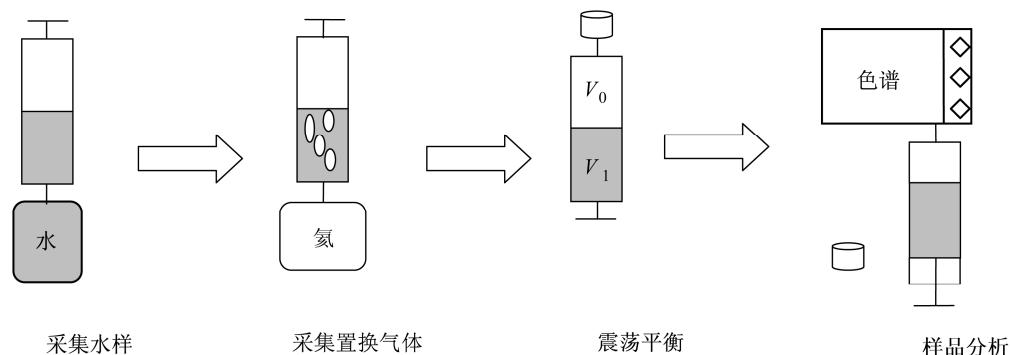


图 1 测定水中溶存 CH₄ 和 N₂O 操作过程示意图 [V_0 和 V_1 分别表示密封在平衡器 (注射器) 内的氦气和水样体积]

Fig. 1 Schematic diagrams for the procedures of measuring dissolved CH₄ and N₂O concentrations [V_0 and V_1 denotes the volumes of helium headspace and water volumes within the gas-tightly-enclosed container (a syringe here), respectively]

24714 μmol L⁻¹ atm⁻¹; k_T 为表征 Henry 常数随温度变化的参数, CH₄ 和 N₂O 分别取值 2675 和 1750。

根据气—液平衡后测定的气相 CH₄ 和 N₂O 浓度, 采用公式(8) (Johnson et al., 1990) 计算平衡前水样中两种气体的溶存浓度

$$C_{\text{obs}} = C_0(\beta R T_{\text{obs}} / 22.4 + V_0 / V_1), \quad (8)$$

其中, C_{obs} 为平衡前水样的 CH₄ 或 N₂O 浓度 (单位: μmol L⁻¹), 用以代表采样时的表层水体气体浓度; C_0 为平衡后测定的气相 CH₄ 或 N₂O 浓度 (单位: μmol L⁻¹); V_0 为平衡器气室的气体体积 (单位: mL); V_1 为水样体积 (单位: mL); 22.4 是气体的摩尔体积 (单位: L mol⁻¹); R 为理想气体状态常数 (0.082 L atm mol⁻¹ K⁻¹); T_{obs} 为平衡过程中的实际水温 (单位: K); β 为用体积分数表示的气体溶解度 (单位: L L⁻¹ atm⁻¹), 即气体溶质 (这里指 CH₄ 或 N₂O) 在溶剂 (这里指水) 外维持 1 atm 的条件下, 单位体积纯溶剂溶解气体溶质的最大体积。根据 Henry 定律, β 的值可由公式(9)计算给出:

$$\beta = 22.4 \times 10^{-6} K_H \cdot p_g, \quad (9)$$

其中, p_g 为 CH₄ 或 N₂O 的纯气压, 即 1 atm。

根据计算出的 C_{obs} , 分别采用 LM86、W92a、W92b 和 RC01 (表 1) 来确定 K_w 值, 然后采用双层模型 [公式(1)] 估计 CH₄ 或 N₂O 排放通量。

估计 K_w 所需风速数据均为距离采样河面和模拟水池约 50~100 m 处的 10 m 高度的观测值 (由中国生态系统研究网络大气分中心提供)。

上述气相色谱仪器分析气体样品 CH₄ 和 N₂O 浓度的检测下限分别为 0.0017 和 0.00002 μmol L⁻¹, 由此决定的水中 CH₄ 和 N₂O 溶存浓度检测下限分别为 0.073 和 0.013 μmol L⁻¹。根据此溶存浓度检测下限, 基于 LM86、W92a、W92b 和 RC01 模型估计的 CH₄ 排放通量检测下限分别为 1.7、6.4、9.0 和 21.9 μg m⁻² h⁻¹ (C), N₂O 排放通量检测下限分别为 0.3、1.1、1.3 和 3.6 μg m⁻² h⁻¹ (N)。

2.4 辅助指标测定

在采集水样的同时, 用 DO200 型 YSI 便携式溶解氧仪 (美国 YSI 公司出品) 现场测定水温和溶解氧含量。

从现场采集的水样, 立即经过醋酸纤维滤膜过滤后, 装入 50 mL 容积的 PET 瓶 (广东省佛山市南方包装有限公司) 中, 置于 -20 °C 保存。测定前一天夜里置于 4 °C 条件解冻, 采用流动注射分析

仪 (荷兰 Skalar Analytical B.V. 公司出品的 San⁺⁺ Continuous Flow Analyzer) 测定水中的硝态氮、铵态氮和水溶性有机碳含量。

2.5 数据分析与统计方法

采用 Microsoft Excel 2010 软件进行实验数据处理与分析, 采用 SPSS Statistics Client 19.0 软件 (SPSS China, 中国北京) 实施统计显著性检验 (*t*-test), 采用 Origin8.0 软件 (OriginLab Ltd., 中国广州) 实施拟合分析和绘图。文中给出误差, 如果不给出特别说明, 都是指 3 次重复测量的标准误差。

3 结果

3.1 原位观测和模拟条件下测定通量的可比性

本实验对漂浮通量箱法及扩散模型法原位测定的河水水面气体通量和将河水采集、转移而形成模拟水体 (人造小水池) 后测定的水面气体通量实施了 9 次对比。结果显示: 应用漂浮通量箱法在原位和小水池条件下测定的 CH₄ 排放通量分别为 1562.0 ± 15.5 和 1521.1 ± 15.6 μg m⁻² h⁻¹ (C), 两者差异显著 ($P < 0.05$), 但后者只降低了大约 3%。在河面和在小水池用箱法测定的 N₂O 排放通量分别为 153.6 ± 1.4 和 148.5 ± 1.9 μg m⁻² h⁻¹ (N), 尽管两者之间具有统计学上的显著性差异 ($P < 0.05$), 但后者也仅比前者降低了大约 3%。显然, 对于两种气体, 模拟水体中箱法测定的通量比原位测定通量偏低的程度都远小于不同条件下的通量值变异程度 (如表 2 和表 3 所示), 通量测定数据的变异系数分别高达 75% 和 61%。在原位与小水池测定的 CH₄ 溶存浓度分别为 6.24 ± 0.05 和 6.13 ± 0.03 μmol L⁻¹, 差异不显著 ($P = 0.059$), 同步测定的 N₂O 溶存浓度分别为 0.44 ± 0.04 和 0.43 ± 0.03 μmol L⁻¹, 且差异显著 ($P < 0.05$), 但后者也仅比前者偏低大约 3%。因此, 在作为模拟水体的人造小水池实施实验的实验结果对采水河流的原位排放通量具有较好的代表性。

3.2 水中气体溶存浓度及相关环境变量

本实验共实施了 12 个批次的 CH₄ 通量及相关环境变量同步观测, 包括对原位和模拟水体的测定, 测得的水中 CH₄ 溶存浓度测定值介于 0.74~10.67 μmol L⁻¹ 之间 (表 2), 远高于所采用方法的检测下限 0.073 μmol L⁻¹。同步测定的 10 m 高度风

表 2 静态漂浮箱法观测的甲烷 (CH_4) 排放通量及其对应的环境变量测定值Table 2 The chamber observations of methane (CH_4) emission fluxes and the corresponding environment variables

	水中的硝态氮 浓度/ mg L^{-1} (N)	水中的铵态氮 浓度/ mg L^{-1} (N)	水中的溶解碳 浓度/ mg L^{-1} (C)	水中溶解氧 浓度/ mg L^{-1}	水温/ °C	水中溶存 CH_4 浓度/ $\mu\text{mol L}^{-1}$	水面以上 10 m 高度风速/ m s^{-1}	3 次重复测量的箱法 CH_4 通量平均值±土标准 误差/ $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (C)
1	15.3	10.4	46.3	9.6	25.6	10.7	1.8	1675.5 ± 17.2
2	11.2	10.9	58.2	6.8	21.6	0.8	1.7	113.0 ± 0.3
3	2.6	2.8	8.2	5.3	29.6	1.5	1.8	196.3 ± 5.4
4	2.1	1.0	6.0	6.5	32.0	4.3	1.6	454.5 ± 11.2
5	9.9	8.5	43.7	2.9	27.6	5.7	1.9	895.9 ± 23.9
6	12.0	2.0	23.7	7.5	27.1	0.2	3.3	42.4 ± 1.8
7	12.3	8.7	33.9	4.7	28.3	4.0	1.9	635.8 ± 20.4
8	10.7	7.0	44.0	1.4	28.1	10.1	1.8	1452.0 ± 6.3
9	9.7	9.9	42.7	2.4	22.9	6.1	1.8	1180.3 ± 31.7
10	15.0	11.0	45.3	11.0	26.5	6.3	2.1	1506.3 ± 27.0
11	14.9	11.0	45.3	10.2	27.2	6.1	2.1	1506.2 ± 14.0
12	15.0	11.2	46.0	11.6	27.0	6.1	2.1	1550.8 ± 20.1

表 3 静态漂浮箱法观测的氧化亚氮 (N_2O) 排放通量及其对应的环境变量测定值Table 3 The chamber observations of nitrous oxide (N_2O) emission fluxes and the corresponding environment variables

	水中的硝态氮 浓度/ mg L^{-1} (N)	水中的铵态氮 浓度/ mg L^{-1} (N)	水中的溶解碳 浓度/ mg L^{-1} (C)	水中溶解氧 浓度/ mg L^{-1}	水温/ °C	水中溶存 N_2O 浓度/ $\mu\text{mol L}^{-1}$	水面以上 10 m 高度风速/ m s^{-1}	三次重复测量的箱法 N_2O 通量平均值±土标准 误差/ $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (N)
1	1.5	0.8	3.2	7.0	22.9	0.03	1.7	6.2 ± 0.2
2	4.2	2.4	8.3	6.6	14.7	0.05	1.8	16.7 ± 0.8
3	7.5	11.4	12.6	3.2	16.0	0.05	1.9	21.3 ± 0.5
4	5.6	6.0	6.9	6.8	21.6	0.08	1.7	22.9 ± 0.2
5	6.6	6.4	7.2	5.7	19.6	0.06	1.9	25.9 ± 0.6
6	6.3	3.2	35.6	4.7	18.7	0.07	1.9	32.6 ± 1.5
7	5.0	1.6	10.3	5.2	14.2	0.08	1.6	27.8 ± 0.6
8	5.1	1.4	15.3	5.7	17.0	0.09	1.8	33.1 ± 0.4
9	2.8	10.8	12.7	6.5	23.7	0.11	1.8	40.8 ± 0.3
10	8.4	10.0	45.7	4.9	22.4	0.11	2.0	57.3 ± 0.9
11	7.5	11.4	12.6	4.7	22.6	0.12	1.7	45.5 ± 0.4
12	12.4	11.0	15.0	7.8	21.6	0.13	1.7	51.5 ± 0.6
13	8.2	10.2	55.2	5.3	23.3	0.14	1.9	63.7 ± 0.6
14	15.3	10.4	46.3	6.5	23.3	0.15	2.1	78.5 ± 0.3
15	10.5	10.3	23.5	3.5	22.2	0.16	1.9	70.0 ± 0.8
16	12.7	15.9	54.2	4.2	21.6	0.17	2.2	98.6 ± 0.6
17	13.0	10.6	55.0	4.0	25.5	0.23	1.8	88.4 ± 0.7
18	8.6	11.5	60.2	8.0	25.4	0.25	2.0	122.0 ± 1.2
19	13.5	10.4	35.7	3.1	21.0	0.26	1.8	109.1 ± 0.6
20	15.0	11.0	45.3	11.0	26.5	0.42	2.1	150.7 ± 4.1
21	14.9	11.0	45.3	10.2	27.2	0.42	2.1	144.3 ± 3.9
22	15.0	11.0	46.0	11.6	27.0	0.44	2.1	150.6 ± 3.5

速介于 $1.6 \sim 3.3 \text{ m s}^{-1}$ 之间, 铵态氮、硝态氮、溶解碳、溶解氧和水温分别为 $1.0 \sim 11.1 \text{ mg L}^{-1}$ (N)、 $2.1 \sim 15.3 \text{ mg L}^{-1}$ (N)、 $6.0 \sim 58.2 \text{ mg L}^{-1}$ (C)、 $1.4 \sim 11.6 \text{ mg L}^{-1}$ (O) 和 $21.6 \sim 32.0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (表 2)。

本实验实施了 22 个批次的 N_2O 通量及相关环境变量同步测定, 测定对象包括对原位和模拟水

体, 测得的水中 N_2O 溶存浓度变化介于 $0.05 \sim 0.27 \mu\text{mol L}^{-1}$ 之间 (表 3), 远高于所采用方法的检测下限 $0.013 \mu\text{mol L}^{-1}$ 。同步测定的 10 m 高度风速变化在 $1.6 \sim 2.2 \text{ m s}^{-1}$ 之间, 铵态氮、硝态氮、溶解碳、溶解氧和水温分别为 $0.8 \sim 15.9 \text{ mg L}^{-1}$ (N)、 $1.5 \sim 15.3 \text{ mg L}^{-1}$ (N)、 $3.2 \sim 60.2 \text{ mg L}^{-1}$ (C)、 $3.1 \sim 11.6$

mg L⁻¹ (O) 和 14.2~27.2 °C (表 3)。

3.3 箱法和扩散模型法测定的气体通量及其对相关环境变量的依赖性

如表 2 所示, 箱法测定的 CH₄ 通量介于 42.4~1675.6 μg m⁻² h⁻¹(C) 之间 [平均值为 882.4 μg m⁻² h⁻¹(C)], 远高于所采用方法对 CH₄ 排放通量的检测

下限 [8 μg m⁻² h⁻¹ (C)]。基于 LM86、W92a、W92b 和 RC01 模型得出的 CH₄ 排放通量分别介于 15.5~248.8、53.0~871.3、75.3~213.0 和 213.0~2966.1 μg m⁻² h⁻¹ (C) 之间 (图 2)。

如表 3 所示, 箱法测定的 N₂O 通量介于 6.2~150.7 μg m⁻² h⁻¹(N) 之间 [平均 60.1 μg m⁻² h⁻¹(N)],

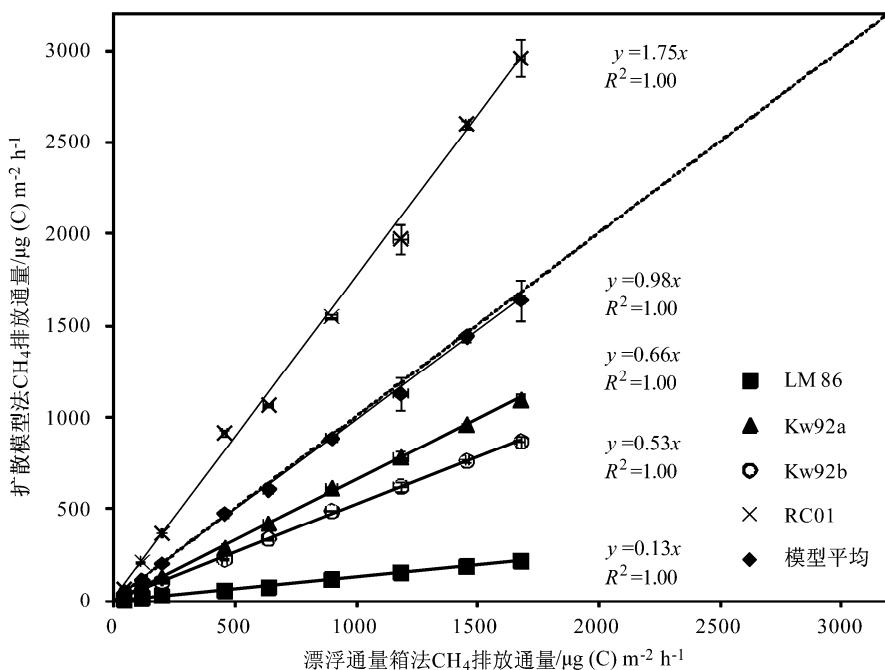


图 2 静态漂浮通量箱法与扩散模型法测定甲烷 (CH₄) 排放通量的比较 (各个数据点上的误差线表示 3 次重复测定的标准误差; 模型的差别取决于表 1 所给的 K_w 值; 计算模型平均值时不包括 LM86 模型)

Fig. 2 Comparison of the methane (CH₄) fluxes between the chamber approach and the dispersion models (given data are the means and their bars are the standard errors of three replicate measurements; differences among the models are determined by the K_w values defined in Table 1; LM86 was not included to get the means for models)

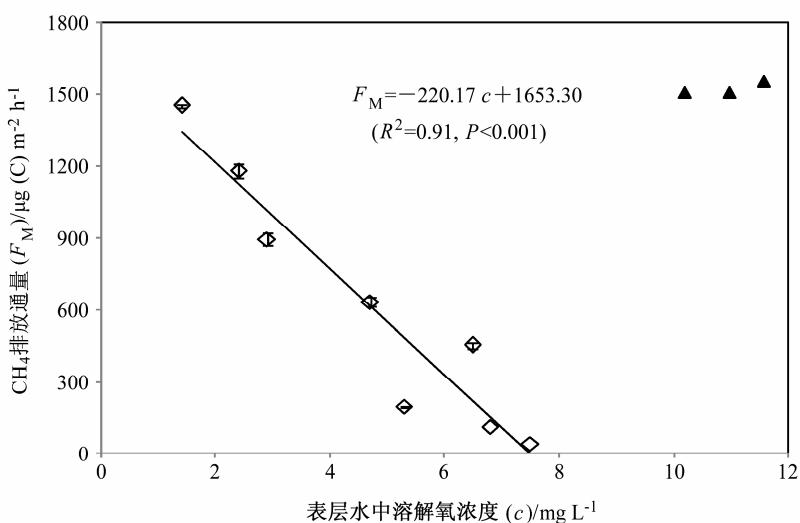


图 3 静态漂浮箱法测定的甲烷 (CH₄) 排放通量与表层水 (10 cm) 溶解氧 (DO) 浓度的关系 (各数据点上的误差线表示 3 次重复测定的标准误差, 方程是针对空心符号显示数据的回归分析结果)

Fig. 3 The relationship between CH₄ emission fluxes determined by the chamber approach and the dissolved oxygen (DO) concentrations in the surface water (upper 10 cm) (the bars for individual data are standard errors of three replicate measurements; the regression is obtained with the empty-diamond data)

远高于所采用方法对气体排放通量的检测下限 $3 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (N)。扩散模型法结果显示, 基于 LM86、W92a、W92b 和 RC01 得出的 N_2O 排放通量分别介于 $2.6\sim 15.8$ 、 $9.3\sim 58.4$ 、 $13.2\sim 82.3$ 和 $34.4\sim 215.1 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (N) 之间 (表 4)。

采用指数方程和 Arrhenius 经验动力学方程对不同方法取得的全部通量值及与其同步测定的水环境标量值进行多元回归分析的结果如下:

$$F_{\text{N}} = (ac_{\text{NH}} + bc_{\text{NO}} + cc_{\text{DOC}} + dc_{\text{DO}}) e^{kT_c}, \quad (10)$$

$$F_{\text{N}} = (\alpha c_{\text{NH}} + \beta c_{\text{NO}} + \gamma c_{\text{DOC}} + \delta c_{\text{DO}}) e^{-\frac{E_a}{R_1 T_K}}, \quad (11)$$

其中, F_{N} 表示 N_2O 通量 [单位: $\mu\text{g(N)} \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$]; c_{NH} 、 c_{NO} 、 c_{DOC} 、 c_{DO} 分别代表水中的硝态氮浓度 [单位: $\text{mg(N)} \text{L}^{-1}$]、铵态氮浓度 [单位: $\text{mg(N)} \text{L}^{-1}$]、溶解碳浓度 [单位: $\text{mg(C)} \text{L}^{-1}$] 和水中溶解氧的浓度 (单位: mg L^{-1}); T_c 和 T_K 分别是用摄氏度 (单位: $^{\circ}\text{C}$) 和绝对温度 (单位: K) 表示的水温; a 、 b 、 c 、 d 、 k 、 α 、 β 、 γ 、 δ 为拟合方程的参数 (表 4); E_a 为 N_2O 排放的表观活化能 (单位: kJ mol^{-1}); R_1 为摩尔 (或普适) 气体常数 ($8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}$); Q_{10} 为 N_2O 通量的温度敏感性系数, 即水温每改变 10°C 所引起的通量变化系数, 用 e^{10k} 估计。

由上式可知, 无论箱法还是扩散模型法取得的 N_2O 通量都显著依赖于表层水的 NH_4^+ 、 NO_3^- 、DOC 和 DO 浓度和水温, 且这种依赖关系可用公式(11)、(12) 所示的指数方程或 Arrhenius 方程来描述, 且 5 个因素的变化可共同解释 $89\%\sim 90\%$ 的箱法 N_2O 通量变化和 $87\%\sim 88\%$ 的扩散模型法 N_2O 通量变化, 两种拟合方程的指前因子均由铵态氮、硝态氮、溶解碳和溶解氧浓度共同决定 ($r^2=0.866\sim 0.895$,

$P<0.001$)。表 4 所列的拟合方程参数显示, 箱法和扩散模型法 N_2O 的表观活化能 (E_a) 分别为 59 和 $47\sim 55 \text{ kJ mol}^{-1}$, 两类方法所得 N_2O 通量对表层水温度变化的敏感系数 Q_{10} (即水温每变化 10°C 所致通量变化的倍数) 分别为 2.27 和 $1.92\sim 2.14$ 。且基于不同方法估计的 E_a 与 Q_{10} 之间呈现显著线性关系 ($r^2=0.995$, $P<0.001$), 即

$$E_a = 34.2 Q_{10} - 18.5. \quad (12)$$

3.4 扩散模型法与箱法测定气体通量的比较

如图 2 所示, 对于每一组溶存浓度和风速观测数据, 由不同 K_w 模型估算的通量值差异很大, 例如, RC01 和 LM86 之间可相差 10 倍以上, 并且与箱法测定通量之间的差异也因 K_w 模型而异。除 RC01 模型的估算结果比箱法通量大幅度偏高外, 其余 3 个模型估算的结果均比箱法通量大幅度偏低 ($P<0.001$)。平均而言, RC01 给出的 CH_4 通量是箱法测定结果的 1.75 倍 (截距被强迫为 0 的直线回归方程斜率为 1.75, $r^2=0.99$), W92a、W92b 和 LM86 给出的通量值分别仅相当于箱法测定值的 66%、53% 和 13% (零截距线性回归方程的斜率分别为 0.66、0.53 和 0.13, r^2 均大于 0.99), 但 RC01、W92a 和 W92b 模型估算结果的平均值却与箱法测定通量吻合很好 (零截距线性回归方程斜率分别为 0.98, $r^2=0.99$)。这些结果表明, 仅依赖于某一个模型估计 CH_4 通量, 可能会大幅度高估或低估实际的 CH_4 排放。

对于每一组 N_2O 溶存浓度和风速观测数据, 由不同 K_w 模型估算的通量值差异很大 (图 4), 如 RC01 和 LM86 之间可相差 1 个数量级, 同时与箱法测定结果也差异较大。具体地, W92a 模型估算

表 4 氧化亚氮 (N_2O) 排放通量与有关水环境变量的关系

Table 4 Relationship between nitrous oxide fluxes and the relevant water environment variables

	公式 (10)					温度敏感性系数	样本数	拟合方程决定系数	显著水平
	a	b	c	d	K				
Chamber	0.161	0.556	0.084	0.194	0.082	2.27	22	0.895	<0.001
RC01	0.396	1.872	0.171	0.632	0.074	2.10	22	0.866	<0.001
W92a	0.167	0.740	0.091	0.211	0.072	2.05	22	0.876	<0.001
W92b	0.123	0.422	0.088	0.076	0.076	2.05	22	0.877	<0.001
LM86	0.033	0.171	0.018	0.066	0.065	1.92	22	0.867	<0.001

	公式 (11)					表观活化能/ kJ mol^{-1}	样本数	拟合方程决定系数	显著水平
	$\alpha \times 10^9$	$\beta \times 10^9$	$\gamma \times 10^9$	$\delta \times 10^9$					
Chamber	31.670	109.900	16.520	39.56		59	22	0.849	<0.001
RC01	5.730	27.990	2.540	9.56		53	22	0.865	<0.001
W92a	1.490	6.790	0.830	1.97		52	22	0.876	<0.001
W92b	3.610	12.750	2.630	5.84		55	22	0.877	<0.001
LM86	0.029	0.155	0.016	0.06		47	22	0.866	<0.001

的通量值与箱法测定值比较一致（截距被强迫为 0 的直线回归方程斜率为 0.95, $r^2=0.99$ ），RC01、W92b 和 LM86 模型的通量值平均为箱法通量的 2.4 倍、75% 和 18% ($P<0.001$)，但所有这些模型给出通量的平均值却与箱法通量十分吻合（零截距线性回归方程的斜率为 1.07, $r^2=0.99$ ）。这表明，仅依赖于某一个模型可能会大幅度高估或低估实际的 N₂O 排放。

4 讨论

国内外学者已经对内陆水体 CH₄ 和 N₂O 排放通量进行过较多的观测研究，但有的学者采用的是漂浮通量箱法，有的却采用的是扩散模型法，且不同人所用模型也有所不同，尚未见有关漂浮通量箱法与扩散模型法测定结果的比较研究报道。杨萌等（2011）在北京密云水库水域应用漂浮通量箱法测定的 CH₄ 排放通量为 $298\pm313 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (C)。王洪君等（2006）在太湖北部的梅梁湾湖区应用静态箱法测定的冬季 CH₄ 平均排放通量为 $106\pm354 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (C)。Amouroux et al. (2002) 在多瑙河河口应用基于 LM86 和 W92a 的扩散模型法给出的 CH₄ 的排放通量平均分别为 130 和 $235 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$

(C)。熊正琴等（2003）在太湖流域利用漂浮通量箱法测定的 N₂O 排放通量为 $122.5\pm1.6 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (N)。王芹（2010）在我国大连湾水域分别应用基于 LM86 和 W92b 公式估算 K_w 值的扩散模型法给出的秋季 N₂O 排放通量为 3.9 ± 5.6 和 $8.3\pm12.0 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (N)。根据本研究结果（图 2 和图 4），漂浮通量箱法和扩散模型法测定的水体 CH₄ 或 N₂O 通量值之间的差异因所用模型而异，CH₄ 通量的差异程度介于 34%~87% 之间（平均相差 61%），N₂O 通量的差异程度介于 5%~140% 之间（平均相差 63%），不同模型之间的差异程度范围更大，可相差 20%~12.4 倍（平均相差 2.3 倍）。这些差异程度意味着，采用某种方法取得的通量测定结果存在巨大不确定性，这将使得在区域或全球尺度上整合不同方法的测定结果存在较大困难。

尽管扩散模型法的各种算法不尽相同，却有学者将它们应用于估算同一研究对象的气体通量。如 Zappa et al. (2007) 就在低风速条件下同时采用 W92b 和 RC01 公式来估算气体通量，并得到 W92b 的估算通量低于 RC01，这样的结果与本研究一致。又如 Amouroux et al. (2002) 同时应用 W92b 和 LM86 公式估算黑海的 CH₄ 和 N₂O 排放通量，并且得出的结果大致是 LM86 的 1.8 倍。相比之下，本

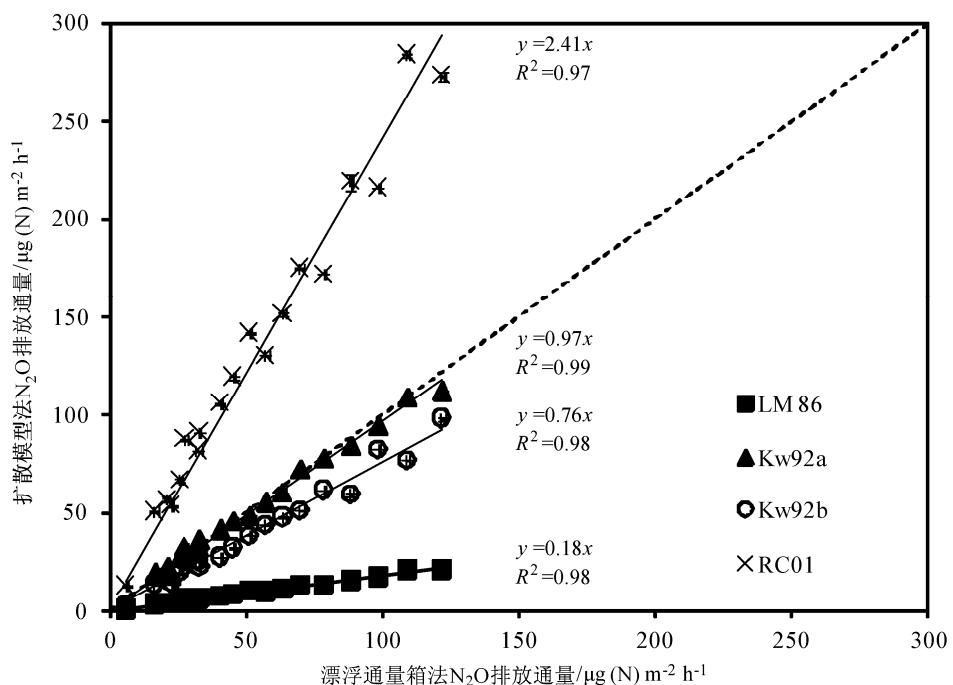


图 4 静态漂浮通量箱法与扩散模型法测定氧化亚氮 (N₂O) 排放通量比较（各个数据点上的误差线表示 3 次重复测定的标准误差，模型的差别取决于表 1 所给的 K_w 值）

Fig. 4 Comparison of nitrous oxide (N₂O) fluxes between the chamber approach and the dispersion models (the bars for individual data are standard errors of three replicate measurements; differences among the models are determined by the K_w values defined in Table 1)

研究用 W92a 和 W92b 公式估算的 CH₄ 和 N₂O 排放通量均大致是 LM86 的 3~4 倍 (图 2 和图 4)。产生这一差异的主要原因, 可能与 Amouroux et al. (2002) 实施观测时的风速或气体溶存浓度相对较低有关。这样解释的理由是, 根据表 1 所列的公式, 当风速或气体溶存浓度较低时, W92a、W92b 和 LM86 模型给出的通量值差别相对较小。

分析表明, 虽然漂浮通量箱法与扩散模型法在测定 CH₄ 和 N₂O 排放通量的结果上有很大的差异, 但是两种方法之间存在显著的线性相关性 (图 2 和图 3), 说明两种方法在反映 CH₄ 和 N₂O 内在排放规律性上具有一致性。这一点可以从公式 (10), (11) 得以印证。从上述公式可见, 无论是箱法还是不同的扩散模型法, 所取得的 N₂O 通量随水环境因素 (这些因素都与 N₂O 产生过程密切相关) 的变化遵循类似规律, 即通量值都可以表达为水温的指数函数与铵态氮、硝态氮、溶解碳和溶解氧为自变量的四元一次函数的乘积 ($r^2=0.866-0.894$, $P<0.0001$), 不同方法之间的差别仅体现在多元线性函数的系数明显不同, 相差 15% 至 11 倍之多, 平均相差 5 倍, 而 E_a 和 Q_{10} 则只分别在 53 kJ mol⁻¹ 和 2.0 附近小幅波动 ($E_a=47\sim59$ kJ mol⁻¹; $Q_{10}=1.92\sim2.27$)。这些参数估计值远低于 Boulêtreau et al. (2012) 针对光合营养型河水生物膜 (phototrophic river biofilms) 反硝化过程的 E_a 和 Q_{10} 研究结果 ($E_a: 91\sim183$ kJ mol⁻¹, 平均 136 kJ mol⁻¹; $Q_{10}: 4.2\sim9.8$, 平均 7), 但却与土壤反硝化排放的 N₂O 的 E_a (50~62 kJ mol⁻¹, Holtan-Hartwig et al., 2002) 有较好一致性。本实验获取的 E_a 和 Q_{10} 值大小可表明, 不同方法观测到的水体 N₂O 通量均比较符合反硝化过程产生该气体的 Arrhenius 温度效应动力学理论。

这些相对比较容易测定的水环境要素, 即硝态氮、铵态氮、溶解碳和水温不仅与 N₂O 通量有比较稳定的相关关系, 而且可解释 N₂O 通量变化的 87%~90%。这表明, 多元回归得到的方程形式及其参数如果能在不同环境条件通过验证, 则可用于根据这些水环境变量的测定值估计水面的 N₂O 通量 [公式 (10)、(11)]。当然, 由于静态箱法本身固有的局限性, 其测定结果可能比实际通量偏低 (Wang et al., 2012), 相相比之下, LM86、W92a 和 W92b 公式估算扩散模型法取得的通量值可能更低。这些进一步说明, 方程形式本身可能是可靠的,

但其参数取值可能存在问题。

应用漂浮通量箱法与扩散模型法测定的 CH₄ 和 N₂O 排放通量差异很大。这可能是因为: 漂浮通量箱对水面的扰动影响了气体的交换速率 (Broecker et al., 1984), 或观测过程中屏蔽了风的作用, 从而可能会对实际排放通量造成低估; 与此同时, 扩散模型法则由于采用了不同假设条件的经验公式来估计气体交换速度, 可能因对温度、风速、河水流速等多种环境因素的影响把握不充分而使估计的气体交换速度产生较大偏差, 这可能致使不同估算方法中有的高估实际通量, 有的却低估实际通量。正是由于两种方法取得的气体通量都可能存在较大不确定性, 静态箱法的测定结果可能比实际通量偏低, 而 LM86、W92a 和 W92b 扩散模型法取得的通量值可能会更低, 目前尚很难评价哪种实验方法或者哪种算法取得的结果更能体现实际排放通量。另外, 本研究的方法比较实验也还存在一些不足, 特别是风速变化范围较窄 (CH₄ 测定时仅 1.3~3.3 m s⁻¹, N₂O 测定时仅 1.6~2.2 m s⁻¹), 河水流速缓慢 (仅 0.03 m s⁻¹)、水较浅 (河流水体深度仅 1.5~2.5 m, 模拟水体仅 0.3 m)、水呈较强碱性 (pH>8), 这样的实验条件尚不能代表不同地区或不同气候、水文条件下的内陆水体实际状况, 无疑将限制所得出的有关结论对其他实际条件的适用性。因而, 尚需要在其他不同条件下开展同类对比实验, 以验证本研究得出的结果或初步结论。而且更需要能够在风未受干扰条件下实施气体通量测定的方法参与对比观测研究, 为定量评价静态漂浮箱法和扩散模型法取得通量的误差提供更进一步的实验依据。适用于大面积水面的涡相关法将是可能满足 CH₄ 和 N₂O 通量测量需求的潜在方法, 尤其是先进的 CH₄ 和 N₂O 快速响应激光传感器已经问世, 期待其广泛应用将使包括无扰动通量测量方法在内的对比研究成为可能, 并最终阐明源于静态漂浮通量箱法和扩散模型法定量 CH₄ 和 N₂O 气体通量的误差。

5 结论

无论是静态漂浮通量箱法还是不同的扩散模型法, 所取得的氧化亚氮 (N₂O) 排放通量都可以表达为水温的指数函数与铵态氮、硝态氮、溶解碳和溶解氧为自变量的四元一次函数的乘积, 这些因素可共同解释约 90% 的 N₂O 通量变化, 不同方法获

取的该气体通量对水温变化的敏感系数只在 2 左右小幅波动, 表观活化能只变化于 47~59 kJ mol⁻¹ 之间。这意味着, 无论用漂浮通量箱法还是用不同扩散模型法获取的水体 N₂O 排放通量都比较符合反硝化过程产生该气体的 Arrhenius 温度效应动力学理论, 因而, 有可能通过直接测定这些水环境因素并结合温度效应动力学经验方程来估算 N₂O 通量。静态漂浮通量箱法或不同扩散模型法取得的绝大多数甲烷 (CH₄) 排放通量都与水中溶解氧呈显著线性负相关。应用漂浮通量箱法与扩散模型法测定的 CH₄ 和 N₂O 排放通量差异很大, 而且不同扩散模型法取得的通量值也差异悬殊, 有的甚至存在数量级上的差别。但由于两种方法取得的气体通量都可能存在较大不确定性, 尚很难评价哪种测定方法或者哪种算法取得的通量更能反映实际排放水平。因而, 还需要同时进行包括无扰动直接测量方法(如涡度相关法)在内的同步对比观测研究, 为定量评价静态漂浮通量箱法和扩散模型法取得内陆水体 CH₄ 和 N₂O 通量的误差提供更进一步的实验依据。

致谢 对本研究提供技术支持和帮助的还有中国科学院大气物理研究所的张伟、付永峰、张寒、杜雁冰、陈诺, 谨此致谢!

参考文献 (References)

- Amouroux D, Roberts G, Rapsomanikis S, et al. 2002. Biogenic gas (CH₄, N₂O, DMS) emission to the atmosphere from near-shore and shelf waters of the north-western Black Sea [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 54 (3): 575~587.
- Bolin B. 1960. On the exchange of carbon dioxide between the atmosphere and the sea [J]. Tellus, 12 (3): 274~281.
- Broecker W, Mix A, Aneree M, et al. 1984. Radiocarbon measurements on coexisting benthic and planktic foraminifera shells: Potential for reconstructing ocean ventilation times over the past 20000 years [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 5 (2): 331~339.
- Boulêtreau S, Salvo E, Lyautey E, et al. 2012. Temperature dependence of denitrification in phototrophic river biofilms [J]. Science of the Total Environment, 416: 323~328.
- Clough T J, Bertram J E, Sherlock R R, et al. 2006. Comparison of measured and EF5-r-derived N₂O fluxes from a spring-fed river [J]. Global Change Biology, 12 (2): 352~363.
- Clough T J, Buckthought L E, Kelliher F M, et al. 2007. Diurnal fluctuations of dissolved nitrous oxide (N₂O) concentrations and estimates of N₂O emissions from a spring-fed river: Implications for IPCC methodology [J]. Global Change Biology, 13 (5): 1016~1027.
- Conrad R, Seiler W. 1988. Methane and hydrogen in seawater (Atlantic Ocean) [J]. Deep-Sea Res., 35 (12): 1903~1917.
- Copeland B J, Duffer W R. 1964. Use of a clear plastic dome to measure gaseous diffusion rates in natural waters [J]. Limnology and Oceanography, 9 (4): 494~499.
- Dong L F, Nedwell D B, Colbeck I, et al. 2004. Nitrous oxide emission from some English and Welsh rivers and estuaries [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 16 (6): 127~134.
- 冯琪, 王睿, 郑循华, 等. 2013. 厌氧条件下土壤反硝化气体 (N₂、N₂O、NO) 和 CO₂ 排放—氮环境培养—气体同步直接测定法的应用初探 [J]. 气候与环境研究, 18 (3): 297~310. Feng Qi, Wang Rui, Zheng Xunhua, et al. 2013. Direct measurements of denitrification gas (N₂, N₂O, NO) and CO₂ emissions using the gas-flow-soil-core technique with helium environment incubation [J]. Climatic and Environmental Research (in Chinese), 18 (3): 297~310.
- Garnier J, Billen G, Cébron A. 2007. Modelling nitrogen transformations in the lower Seine river and estuary (France): Impact of wastewater release on oxygenation and N₂O emission [J]. Hydrobiologia, 588 (1): 291~302.
- Hachenberg H, Schmitz A P. 1977. Gas Chromatographic Headspace Analysis [M]. London: Heyden.
- Holtan-Hartwig L, Dörsch P, Bakken L R. 2002. Low temperature control of soil denitrifying communities: Kinetics of N₂O production and reduction [J]. Soil Biology and Biochemistry, 34 (11): 1797~1806.
- IPCC. 2007. Climate Change 2007: The Physical Science Basis [M]. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Solomon S, Qin D, Manning M, et al., Eds. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press, 996.
- Johnson K M, Hughes J E, Donaghay P L, et al. 1990. Bottle-calibration static head space method for the determination of methane dissolved in seawater [J]. Analytical Chemistry, 62 (21): 2408~2412.
- 李佩佩. 2010. 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]. 中国海洋大学硕士学位论文. Li Peipei. 2010. Methane and Nitrous oxide in the Yellow River Estuary, The Yellow Sea and the Bohai Sea [D]. M. S. thesis (in Chinese), Ocean University of China.
- Liss P S, Merlivat L. 1986. Air-sea gas exchange rates: Introduction and synthesis [C]// The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling [C]. Netherlands: Springer, 185: 113~127.
- Liss P S, Salter P G. 1974. Flux of gases across the air-sea interface [J]. Nature, 247 (5438): 181~184.
- Minamikawa K, Nishimura S, Sawamoto T, et al. 2010. Annual emissions of dissolved CO₂, CH₄, and N₂O in the subsurface drainage from three cropping systems [J]. Global Change Biology, 16 (2): 796~809.
- Peng T H, Broecker W S, Mathieu G G, et al. 1979. Radon evasion rates in the Atlantic and Pacific Oceans as determined during the GEOSECS program [J]. J. Geophys. Res., 84 (C5): 2471~2486.
- Raymond P A, Cole J J. 2001. Gas exchange in rivers and estuaries: Choosing a gas transfer velocity [J]. Estuaries, 24 (2): 312~317.
- Reeburgh W S, King J Y, Regli S K, et al. 1998. A CH₄ emission estimate for the Kuparuk River basin, Alaska [J]. J. Geophys. Res., 29 (D22): 29005~29013.
- Seitzinger S P, Kroeze C, Styles R V. 2000. Global distribution of N₂O emissions from aquatic systems: Natural emissions and anthropogenic

- effects [J]. Chemosphere: Global Change Science, 2 (3): 267–279.
- Singh H B, Salas L J, Shigeishi H. 1979. The distribution of nitrous oxide (N_2O) in the global atmosphere and the Pacific Ocean [J]. Tellus, 31 (4): 313–320.
- 王洪君, 王为东, 卢金伟, 等. 2006. 太湖湖滨带秋、冬季 CH_4 排放特征及其影响因素初步研究 [J]. 湿地科学, 4(1): 21–28. Wang Hongjun, Wang Weidong, Lu Jinwei, et al. 2006. CH_4 emissions in autumn and winter from Littoral Zone of the Taihu Lake [J]. Wetland Science (in Chinese), 4 (1): 21–28.
- Wang K, Zheng X H, Pihlatie M, et al. 2012. Comparison between static chamber and tunable diode laser-based eddy covariance techniques for measuring nitrous oxide fluxes from a cotton field [J]. Agricultural and Forest Meteorology, 171–172: 9–19.
- 王芹. 2010. 大连湾海域 CO_2 、 CH_4 和 N_2O 的分布及海—气交换通量研究 [D]. 大连海事大学硕士学位论文. Wang Qin. 2010. The distribution and air-sea exchange fluxes of CO_2 , CH_4 and N_2O in the surface water of Dalian Bay [D]. M. S. thesis (in Chinese), Dalian Maritime University.
- Wang Y H, Wang Y S, Ling H. 2010. A new carrier gas type for accurate measurement of N_2O by GC-ECD [J]. Advances in Atmospheric Sciences, 27 (6): 1322–1330.
- Wanninkhof R. 1992. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean [J]. J. Geophys. Res., 97 (5): 7373–7382.
- 熊正琴, 邢光熹, 沈光裕, 等. 2003. 太湖地区井水中溶解 N_2O 及其排放的研究 [J]. 中国生态农学报, 11 (3): 99–101. Xiong Zhengqin, Xin Guangxi, Shen Guangyu, et al. 2003. Dissolved N_2O concentrations and its emissions of well water in Taihu Lake region [J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture (in Chinese), 11 (3): 99–101.
- 晏维金, 王蓓, 李新艳, 等. 2008. 河流溶存 N_2O 的环境化学过程及其在水—气界面交换过程的研究 [J]. 农业环境科学学报, 27 (1): 15–22. Yan Weijin, Wang Bei, Li Xinyan, et al. 2008. Summary of studies on environmental chemical process of dissolved N_2O in rivers and the exchange flux between water-air interface [J]. Journal of Agro-Environment Science (in Chinese), 27 (1): 15–22.
- 杨丽标. 2011. 富氮河流氧化亚氮形成机理、释放通量及影响因素研究 [D]. 中国科学院地理科学与资源研究所博士学位论文, 116pp. Yang Libiao. 2011. N_2O production, emissions and the influence of environmental factors in nitrogen-enriched rivers [D]. Ph. D. dissertation (in Chinese), Institute of Geographical Science and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, 116pp.
- 杨萌, 李红丽, 雷霆, 等. 2011. 北京密云水库甲烷排放通量时空特征及其影响因素研究 [J]. 湿地科学, 6 (9): 191–197. Yang meng, Li Hongli, Lei Ting, et al. 2011. Spatial-temporal characteristics of methane emission flux and its influence factors at Miyun reservoir in Beijing [J]. Wetland Science (in Chinese), 6 (9): 191–197.
- Zappa C J, Asher W E, Jessup A T, et al. 2004. Microbreaking and the enhancement of air-water transfer velocity [J]. J Geophys. Res., 109: C08S16.
- Zappa C J, McGillis W R, Raymond P A, et al. 2007. Environmental turbulent mixing controls on air-water gas exchange in marine and aquatic systems [J]. Geophys. Res. Lett., 34: L10601.
- 张桂玲. 2004. 中国近海部分海域溶解甲烷和氧化亚氮的生物地球化学研究 [D]. 中国海洋大学博士论文, 158pp. Zhang Guiling. 2004. Studies on biogeochemistry of dissolved methane and nitrous oxide in the coastal waters of China [D]. Ph. D. dissertation (in Chinese), Ocean University of China, 158pp.
- 张桂玲, 张经. 2001. 海洋中溶存氧化亚氮研究进展 [J]. 海洋环境科学, 20(3): 67–74. Zhang Guiling, Zhang Jing. 2001. Advances in studies of dissolved N_2O in seawater [J]. Marine Environmental Science (in Chinese), 20 (3): 67–74.
- Zheng X H, Mei B L, Wang Y H, et al. 2008. Quantification of N_2O fluxes from soil-plant systems may be biased by the applied gas chromatograph methodology [J]. Plant and Soil, 311 (1–2): 211–314.