

长江三角洲平原河网水体溶存CH₄和N₂O浓度及其排放通量

孙玮玮^①, 王东启^{①②*}, 陈振楼^①, 胡蓓蓓^{①③}, 许世远^①

① 华东师范大学资源与环境科学学院, 上海 200062;

② 华东师范大学生命科学学院, 上海 200062;

③ 天津师范大学城市与环境科学学院, 天津 300387

* 联系人, E-mail: dqiwang@yahoo.com.cn

收稿日期: 2008-07-09; 接受日期: 2008-10-06

摘要 以上海市黄浦江上游和崇明岛河网为代表, 对长江三角洲平原河网夏季表层水体溶存甲烷(CH₄)和氧化亚氮(N₂O)浓度、饱和度及其水-气界面排放通量进行了研究. 结果表明, 河网水体溶存CH₄浓度在(0.30±0.03)~(6.66±0.14)μmol·L⁻¹之间, N₂O浓度在(13.8±2.33)~(435±116)nmol·L⁻¹之间, CH₄和N₂O溶存浓度处于高度过饱和状态(饱和度分别为(468±49.0)%~(11560±235)%和(175±29.5)%~(4914±1304)%). 水体中溶解氧(DO)含量是控制溶存CH₄浓度的主要因素, 而水体溶存N₂O的浓度同硝酸根(NO₃⁻)、亚硝酸根(NO₂⁻)、化学需氧量(COD_{Cr})浓度呈显著正相关, 同盐度和pH呈显著负相关关系. 河道水体中溶存CH₄和N₂O主要产生于河底沉积物中的甲烷化过程和反硝化过程, 并扩散到水体中, 进而排放到大气. 夏季 7 月上海市河网水体-大气界面CH₄和N₂O排放通量达到(778±59.8)和(236±63.6)μmol·m⁻²·h⁻¹, 平原地区河网的富营养化使其成为大气CH₄和N₂O的一个重要潜在排放源.

关键词

平原河网
CH₄
N₂O
溶存浓度
水-气界面
排放通量

甲烷(CH₄)和氧化亚氮(N₂O)是大气中含量仅次于二氧化碳(CO₂)的主要温室气体, 虽然浓度相对CO₂较低, 但其增温潜力巨大, 分别是CO₂的 25 倍和 298 倍^[1], 在全球人为辐射强迫增加值中的比例达到 20%和 6%^[2]. 此外CH₄还参与大气层中一系列的化学反应^[3], 而N₂O是破坏臭氧层、导致臭氧层空洞的因素之一^[4]. 近 10 年来, CH₄和N₂O浓度分别以每年 2.8 和 0.74 ppb的速率增加, 2005 年全球CH₄和N₂O平均浓度达到 1783 ppbv和 319 ppbv^[2], 对未来全球气候变化可能会产生巨大的直接和间接影响^[1]. 自上个世纪以来输送到河口滨岸平原地区的氮成倍

增长^[5], 刺激了环境中微生物的生命过程, N₂O排放明显增加^[6,7]. 营养盐输入、水体的富营养化导致河流水体CH₄和N₂O呈过饱和和高度过饱和状态^[8-15]. 基于全球现有数据的模型研究表明人类活动导致的N₂O排放占河口区水体排放的 90%以上^[16].

我国滨岸平原地区河网纵横, 尤其是河口三角洲地区, 水系发达, 河流水域面积占区域总面积相当大的比重. 同时这一地区也是我国经济发展最快的区域, 伴随着经济发展的同时, 区域水环境质量显著下降, 尤其是近 20 年城镇化过程加快和经济的高速发展, 导致水网富营养化严重, 目前环太湖河流国控

监测断面中IV、V类水占 49%, 劣V类占 31%¹⁾, 而上海市除黄浦江干流还能够保持在III类水以外, 城市和郊区河网水质大都属于V类或劣V类水质²⁾. 大量的氮磷输入和有机物积累, 使得长江三角洲河网可能成为CH₄和N₂O的潜在排放源. 已有研究表明太湖地区河流水体N₂O浓度在 0.19~6.11 μg N·L⁻¹之间^[17], 熊正琴等发现太湖地区大运河水体N₂O浓度较高, N₂O排放量高达 122.5 μg N·m⁻²·h⁻¹^[18]; 张桂玲对长江干、支流表层水调查发现溶解CH₄和N₂O浓度分别为 4.50~299 和 102~482 nmol·L⁻¹, 长江径流输入是长江口海域溶解CH₄和N₂O的重要来源^[19]. 因此本文选取了长江三角洲代表性的上海市黄浦江上游水网和崇明岛水网为研究对象, 对平原河网水体中CH₄和N₂O的溶存浓度进行研究, 比较分析了不同地区河道内溶存CH₄和N₂O的空间变化特征; 通过各环境因子与河流中溶存CH₄与N₂O浓度及饱和度的相关分析, 探讨河流水体中溶存CH₄与N₂O的产生机制; 初步计算了长江三角洲地区河网水体CH₄和

N₂O在水-气界面排放通量.

1 研究地区与研究方法

1.1 自然概况

上海市地处长江入海口三角洲前端, 地势低平, 水网稠密, 境内大小河道 3000 多条段, 总长约 30000 多km, 水域面积(不包括长江口水面积)87.7 km², 占全市总面积的 11.1%, 平均每km²约有 6~7 km河道. 松江区(SJ)地处上海市的西南面, 区内河网密布, 黄浦江上游干流形成在松江, 东西横贯 27.25 km, 全区 1081 条河道与黄浦江相通; 崇明岛(CM)位于长江入海口, 是世界最大的河口冲积岛, 其河道密集, 河道较窄, 河道水流受水闸控制, 流速较小.

1.2 样品采集和保存

2007 年 7 月 11 日~13 日, 选择黄浦江上游河网和崇明岛河网具有代表性的河道进行了采样(见图 1. CM-1 点样品 11 日下午采集, CM-2 至 CM-9 点样品

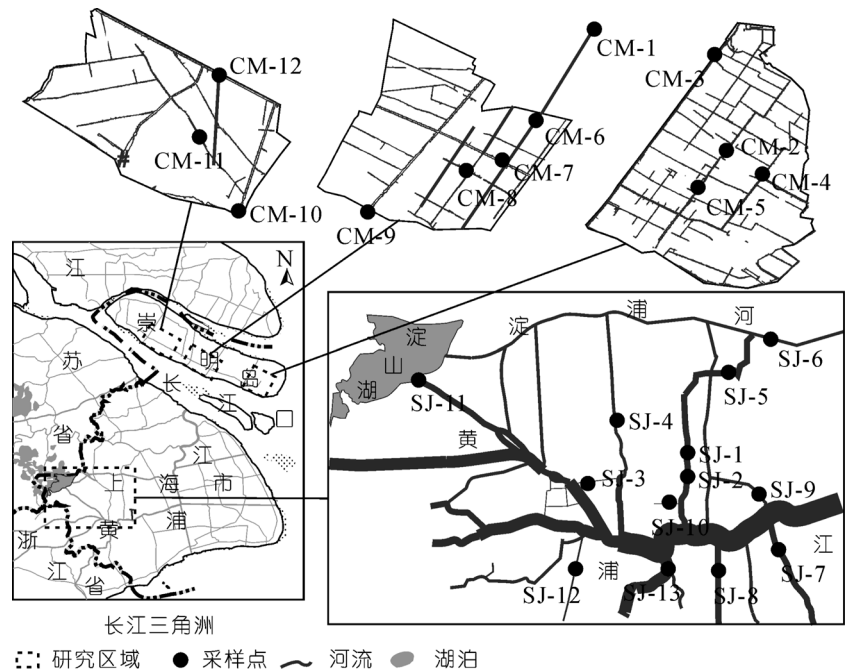


图 1 采样点和区位简图

1) 2006 年中国环境状况公报
2) 2006 年上海市环境状况公报

12 日上午采集, CM-10 至 CM-12 点样品 12 日下午采集, SJ-1 至 SJ-6 点样品 13 日上午采集, SJ-7 至 SJ-13 点样品 13 日下午采集。使用塑料医用针筒和镀铝内膜气体采样袋采集样品(该采样袋经试验对温室气体是惰性的^[20])。先用医用针管采集 180 mL 的现场空气于气体采样袋, 然后用有机玻璃采水器采集位于河道中心表层 50 cm 深度的河水, 迅速抽取 60 mL 水样注射入采样袋中(此样品用来分析水体中 CH₄ 和 N₂O 溶解度, 是计算水-气界面气体浓度差时的水体 CH₄ 和 N₂O 浓度), 每个采样点采集 3 个平行样品, 每次采样都要重新迅速采集河水, 以降低水体中 CH₄ 和 N₂O 在采集样品时向大气扩散导致的误差。采样同时采集现场气体, 用以测定采样点大气 CH₄ 和 N₂O 浓度背景值(此样品为计算水体中 CH₄ 和 N₂O 饱和度和水-气界面气体浓度差时的大气 CH₄ 和 N₂O 浓度)。气体采样袋在实验室预先清洗并排空气体, 并注入 0.2 mL 的饱和 HgCl₂ 溶液(杀菌, 同时不影响 CH₄ 和 N₂O 在水中的溶解度^[21])。在每个采样点气体样品采样完成后, 同地点采集水样 500 mL, 用于各项水质指标硝酸根(NO₃⁻)、亚硝酸根(NO₂⁻)、铵离子(NH₄⁺)、硫酸根(SO₄²⁻)、溶解有机碳(DOC)、总磷(TP)、化学需氧量(COD_{Cr})等的测定。气体和水样样品保存于冷藏箱中运回实验室。样品采集后 3 天内完成分析。研究所用数据是基于 3 个平行样品的算术平均值。

样品采集同时, 使用便携式仪器测定现场水温、pH(pH 计: YSI 60); DO、DO 饱和度(溶解氧仪: YSI 550A); 盐度、电导率(盐度和电导率计: YSI 30); 风速(轻便三杯风向风速表, 用于测量风向和 1 分钟时间内的平均风速: 天津气象海洋仪器厂)等各项指标。

1.3 样品的分析测试

溶解无机氮(NO₃⁻、NO₂⁻、NH₄⁺): 比色法测定^[22]; COD_{Cr}: 重铬酸钾法测定^[22]; SO₄²⁻: 铬酸钡分光光度法^[23]; DOC: 总有机碳分析仪(TOC)测定; CH₄ 和 N₂O 的分析: 用 HP5890 II 型气相色谱仪, CH₄ 检测器为离子化火焰检测器(FID), 工作温度为 200℃, 采用长度为 2 m 的 60~80 目 XMS 填充物分离柱(直径 2 mm)完成 CH₄ 分离, 柱温 55℃, 载气为高纯 N₂, 流量为 30 cm³·min⁻¹。N₂O 检测器为电子捕获检测器(ECD),

工作温度 330℃, 利用两根长度分别为 1 和 3 m 的 80~100 目的 PORAPAKOQ 填充物分离柱(直径 2 mm)完成 N₂O 的分离和反吹功能, 柱温 55℃, 载气为高纯 N₂, 流量为 35 cm³·min⁻¹。

1.4 水体 CH₄ 和 N₂O 溶解度和饱和度计算

水体 CH₄ 和 N₂O 溶解饱和度(*S*)是实测获得的采样点水体 CH₄ 和 N₂O 浓度(*C_W*)与采样点大气 CH₄ 和 N₂O 浓度和水体环境参数等条件下水体 CH₄ 和 N₂O 饱和度和溶解度(*C_{Ws}*)的比值:

$$S = C_W / C_{Ws}, \quad (1)$$

$$C_W = [(C_{A1} - C_A) \times V_{A1} + \alpha \times C_{A1} \times V_W] / V_W, \quad (2)$$

$$C_{Ws} = \alpha \times C_A, \quad (3)$$

S 是水体 CH₄ 和 N₂O 溶解饱和度(%); *C_W* 是水体 CH₄ 和 N₂O 浓度(μmol·L⁻¹), *C_{Ws}* 是水体 CH₄ 和 N₂O 饱和浓度(μmol·L⁻¹); *C_{A1}* 是实验中达到平衡时采样袋顶空气体样品中 CH₄ 和 N₂O 浓度(μmol·L⁻¹ 或 10⁻⁶ V/V); *C_A* 是采样时同地点大气中 CH₄ 和 N₂O 浓度(μmol·L⁻¹ 或 10⁻⁶ V/V); *V_{A1}* 为采气袋中顶空空气体积(L); *V_W* 是气体采样带中水体体积(L); *α* 是布氏系数(Bunsen coefficient, mol·L⁻¹)。

1.5 水-气界面 CH₄ 和 N₂O 排放通量的计算

双层模型被广泛使用于气体在水-气界面交换速率的定量计算^[24]。双层模型假定: (1) 在水-气界面两侧分别存在一个气体薄层和一个液体薄层, 该薄层是分子通过界面转移的主要阻力; (2) 气体在界面上的转移只限于分子扩散; (3) 界面两侧附近处流体均匀混合; (4) 气体在界面处遵守亨利定律。

虽然已经有大量的工作对于各种物理和化学条件下气体的扩散系数等参数进行了自然环境中、实验室内和基于模型的研究, 在双层模型的基础上开展了很多对水-气界面交换模型和计算公式的修正和改进工作, 得到了各种经验和半经验公式^[25-34], 但对河流和河口地区气体交换参数(如气体交换速率, 气体交换系数等)的直接物理测量研究少之又少, 目前仍然缺乏精确有效的气体示踪技术来预测河口地区气体交换速率的值^[35], 不同的通量模型所计算出来的同一地区的水-气通量之间也存在差别^[19,36]。本论文研究所选取的平原河网地区较开阔, 且河水流速较慢, 在河流中水-气界面也基本满足该双层模型的

假定条件, 因此选取双层模型用以计算河网中水-气界面上CH₄、N₂O的通量.

双层模型的计算公式为^[24]:

$$F = k \times \Delta C, \tag{4}$$

其中, F 为水-气界面气体交换通量, k 为扩散系数, ΔC 是气体在水气界面的浓度差($C_W - C_A$). Liss和 Merlivat提出了基于风速和Schmidt number(Sc , 施密特数)的计算模型^[28]:

$$k = 0.17 \mu \times (Sc/600)^{-2/3}, \mu \leq 3.6, \tag{5}$$

$$k = (2.85 \mu - 9.65) \times (Sc/600)^{-1/2}, 3.6 \leq \mu \leq 13, \tag{6}$$

其中, μ 为现场 10 米高度风速(m/s); Sc 为水的运动黏度(ν)与待测气体分子扩散速率(D)之比^[32].

2 结果与讨论

2.1 采样点水环境参数和水质状况

夏季 7 月, 上海市水网水环境参数空间变化不大, 河网水温较高, 为淡水中性酸碱度环境, 因为位于长江口中间, 崇明岛风速略大于松江, 而松江水体的硫酸盐含量略高于崇明. 各环境参数平均值和变化范围见表 1.

采样区域选择的上海市松江区河网为黄浦江上游, 部分采样点位于上海市水源地保护区内, 而崇明岛经济发展程度较低, 河网水体受污染较轻. 采样点水质基本属于 IV 类水, 优于目前上海市水网水质的整体状况(见表 2).

2.2 河网水体溶存CH₄浓度和饱和度

研究区河道中溶存CH₄的浓度范围为(0.30±

0.03)~(6.66±0.14)μmol·L⁻¹, 饱和度为(468±49.0)%~(11560±235)%, 与世界其他河流相比(世界河流中溶存CH₄浓度约为 2.6~3700 nmol·L⁻¹^[8,12-14,37,38])属于CH₄含量较高的研究区域. 尤其在本研究区松江区的泗泾塘河段(SJ-5), 河水中溶存CH₄浓度为(6.66±0.14) μmol·L⁻¹, 处于高度过饱和状态(11560±235)%). 根据实地观察, 该河流周边主要有住宅区, 水产公司, 生活污水、工厂废水的大量排放, 河面上有大量的藻类繁殖, 覆盖河面一半以上, 水体富营养化极其严重, 同时水体DO含量在所有采样河流中最低(1.15 mg·L⁻¹, 饱和度为 15.2%), 在这种缺氧条件下水体中CH₄的氧化作用较小, 有利于CH₄扩散到水面. 而水体溶存CH₄浓度最低的采样点位于崇明现代农业园区的北横引河段(CM-1), 是崇明岛最大的河流之一, 污染少, 水质较好, CH₄浓度和饱和度分别为(0.30±0.03) μmol·L⁻¹和(468±49.0)%(见图 2).

从河网水体溶存CH₄的浓度、饱和度空间差异看, 松江区域河网水体CH₄浓度和饱和度明显大于崇明岛河网(见表 3), 表现出不同区域的差异特征. 在松江, 河网水体DOC浓度(1257 μmol·L⁻¹)和COD_{Cr}浓度(26.8 mg·L⁻¹)大于崇明(DOC: 596 μmol·L⁻¹; COD_{Cr}: 25.4 mg·L⁻¹), 代表着沉积物中较高的有机质含量, CH₄的产生速率较高.

2.3 研究区河网水体溶存N₂O浓度和饱和度

研究区河道中溶存N₂O的浓度范围为(13.8±2.33)~(435±116)nmol·L⁻¹, 饱和度为(175±29.5)%~

表 1 河网采样点水环境参数

	水温/℃	盐度/‰	pH	电导率/μs	风速/m·s ⁻¹	SO ₄ ²⁻ /mg·L ⁻¹	河宽/m
平均值	28.9±1.27	0.36±0.06	7.11±0.39	761±158	2.22±0.66	71.9±44.6	42.2±26.2
最大值	31.3	0.40	8.00	977	3.60	184	100
最小值	27.0	0.20	6.40	447	1.40	5.00	8.00

表 2 河网采样点水质参数

	DO/mg·L ⁻¹	DO 饱和度/%	DOC /μmol·L ⁻¹	NO ₂ ⁻ /μmol·L ⁻¹	NH ₄ ⁺ /μmol·L ⁻¹	NO ₃ ⁻ /μmol·L ⁻¹	TP /μmol·L ⁻¹	COD _{Cr} /g·L ⁻¹
平均值	2.30±1.10	29.3±13.9	904±794	19.6±9.31	28.3±22.1	135±64.7	8.10±5.21	26.4±9.52
最大值	6.10	77.0	4048	43.3	83.1	290	20.9	47.1
最小值	1.00	13.0	326	0.30	1.00	10.2	0.90	10.6

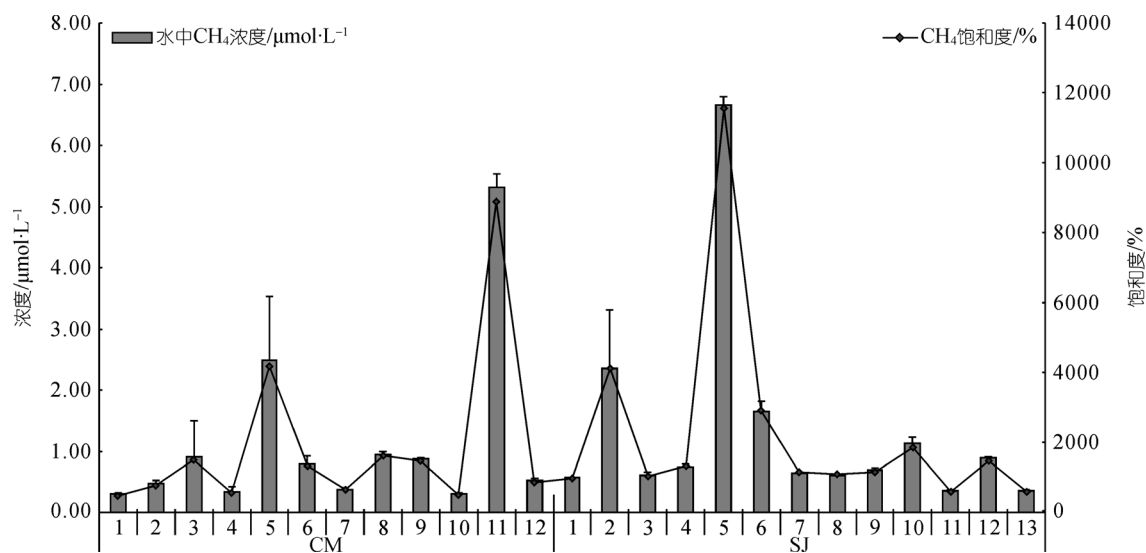


图 2 河流水体CH₄溶存浓度和饱和度

表 3 崇明、松江河网水体溶存CH₄、N₂O的浓度、饱和度和通量平均值对比^{a)}

气体名称	研究区域	浓度/nmol·L ⁻¹	饱和度/%	通量/μmol·m ⁻² ·h ⁻¹
CH ₄	崇明	1135	1895	669
	松江	1325	2291	879
N ₂ O	崇明	279	2960	320
	松江	164	1872	158

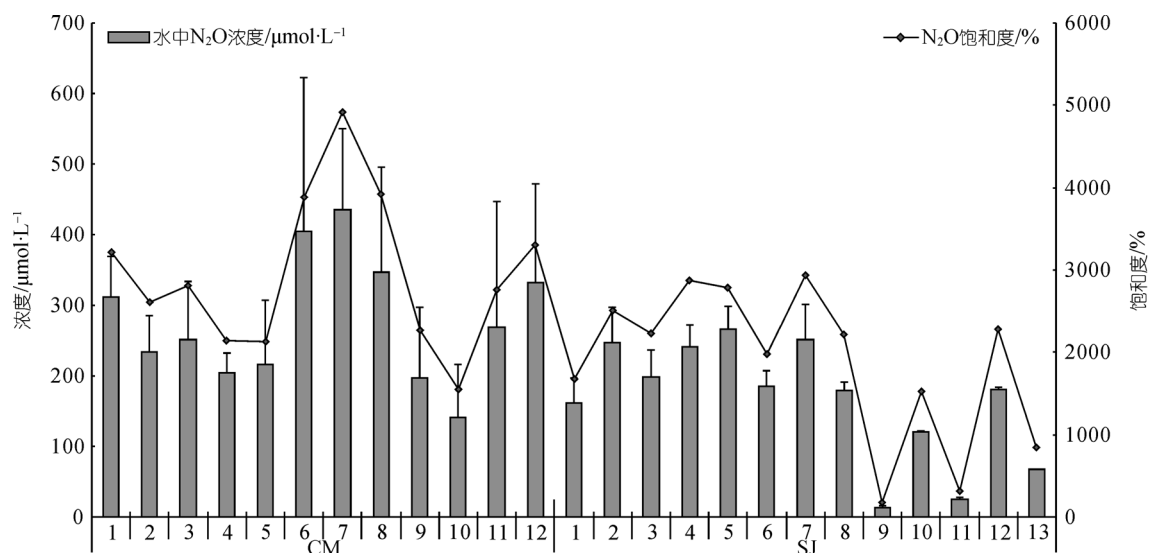
a) 表中数值为两个区域采样点平均值

(4914±1304)%, 同样处于高度过饱和状态. 研究表明河流本身通常含有较高浓度的N₂O, 大致在(3.3~527) nmol·L⁻¹之间, 饱和度范围为(94~5149)%^[7,10,11,15,19,31,39~46]. 近年来, 因为生活污水、工业废水以及农田化肥向河道中的大量排放, 世界河流中溶存N₂O处于过饱和状态, 河流已成为大气中N₂O的一个不可忽视的来源^[7,9,11,47].

研究区内溶存N₂O浓度最高的地点是CM-7, 浓度为(435±116) nmol·L⁻¹, 饱和度为(4914±1304)%, 该河段周围有居民区、船只停靠区、砖窑厂等, 生活污水、工业废水、油污染等污染严重, NO₃⁻、NH₄⁺都处于较高浓度, 分别为 161 和 41.0 μmol·L⁻¹, 河流水体中硝化作用和底泥中的反硝化作用都比较强烈, 受人类活动影响强烈的水域溶存N₂O浓度较高^[36]. N₂O浓度最低点位于松江区的盐铁塘河段(SJ-9), 而此河

段的NO₃⁻、NH₄⁺浓度相对较低, 分别为 112 和 23.7 μmol·L⁻¹, 河流中硝化和反硝化都比较微弱. 而位于崇明现代农业园区的河段(CM-1)中溶存N₂O浓度及饱和度为(311±58)nmol·L⁻¹和(3219±599)%, 与农田中化肥流失, 河流中氮素增加有关(此点河道水体NO₃⁻浓度为 242 μmol·L⁻¹), 导致农田灌溉系统中水体N₂O的含量较高^[17,48,49]. 各采样点水体溶存N₂O浓度和饱和度见图 3.

与CH₄的浓度饱和度空间差异不同, 崇明岛河网水体N₂O浓度和饱和度明显大于松江区域河网(见表 3). 崇明河网水体NO₃⁻浓度(142 μmol·L⁻¹)大于松江(116 μmol·L⁻¹), 表层水体的NO₂⁻和NH₄⁺浓度差异不大, 硝化可能产生的N₂O速率不高的情况下, 崇明河网水体较高的NO₃⁻浓度使得沉积物有着较大的反硝化速率^[50], N₂O的产生速率较高.

图3 河流水体 N_2O 溶存浓度和饱和度

2.4 水环境因子对 CH_4 浓度的影响

各水环境参数和水质参数与 CH_4 浓度的相关分析和显著性检验发现, 河网水体溶存 CH_4 浓度与受水环境因子影响较小, 与大多数环境因子不具有显著的相关性, 只与DO和DO饱和度呈显著负相关(DO: $R = -0.409$, $p = 0.043$, $n = 25$; DO饱和度: $R = -0.417$, $p = -0.038$, $n = 25$). 研究区域水体的溶解氧基本在 2 mg/L左右(见表 2), 在这个低溶解氧浓度条件下, 水体不能进行产生 CH_4 的甲烷化反应, 只能在厌氧条件下的沉积物中进行, 水体的 CH_4 与溶解氧成负相关, 表明水体中 CH_4 会因为较高的溶解氧而氧化, 水体中的 CH_4 主要产生于富含有机质的厌氧沉积物中, 并通过沉积物-水界面交换扩散至水体^[51], 水体DOC和COD_{Cr}含量在一定程度上反映了沉积物有机质含量状况, 但沉积物中的甲烷化反应显然并不受有机质含量的控制, CH_4 浓度与水体DOC和COD_{Cr}含量的正相关性不显著. 产生于河流底部沉积物的 CH_4 , 通过沉积物-水界面扩散进入水体, 再经水-气界面向大气中扩散, 在扩散经过有氧的沉积物表层时, 厌氧层产生的 CH_4 超过 90% 可能因氧化而被消耗掉^[52,53], 而通过水体进入大气过程中 CH_4 也会进一步被氧化^[54], 因此在松江和崇明河网, 水体DO成为控制 CH_4 浓度的显著性因子.

2.5 水环境因子对 N_2O 浓度的影响

N_2O 主要产生于硝化作用、反硝化作用、耦合的硝化-反硝化作用^[41,55-58]. 松江和崇明河网水体 N_2O 浓度与 NH_4^+ 不具有显著的相关性, 而与水体 NO_2^- ($R = 0.457$, $p = 0.022$, $n = 25$)和 NO_3^- ($R = 0.450$, $p = 0.024$, $n = 25$)呈显著正相关. 在溶解氧 2 mg/L条件下水体 NH_4^+ 的硝化作用可能产生 N_2O , 但其浓度与 N_2O 没有显著的相关性, 而长江三角洲河网水体丰富的硝酸盐(见表 2)可以为沉积物反硝化提供反应物, 有利于反硝化进行, 较高的 NO_3^- 浓度导致较高的反硝化速率, N_2O 产生速率较大^[50,56,57,59], 水体 N_2O 主要产生于沉积物进而扩散到水体^[46,57]. 水体盐度的增加会抑制硝化和反硝化作用的进行, 从而使水体中 N_2O 的产生速率降低^[60], 松江和崇明河网水体盐度变化虽然不大, 但是与 N_2O 浓度呈显著负相关关系($R = -0.403$, $p = 0.046$, $n = 25$). Barnes和Owens在Humber河口低盐度区的研究发现, 当盐度从 0.3‰增加到 0.5‰时, 河口水中溶解 N_2O 的饱和度从 4200%迅速降低到约 700%^[39]. 通过影响和控制微生物的活性, N_2O 的浓度及饱和度同pH变化存在紧密联系^[29], 即河流中溶存 N_2O 的浓度及饱和度随着pH的增大而增加^[29,30], Warwick研究发现, pH值由 7.4 增大到 9.1 时, 硝化速率增加了 50%^[61]. 但本研究中pH与 N_2O 的浓

度及饱和度呈显著负相关(N_2O : $R = -0.610$, $p = 0.001$, $n = 25$; N_2O 饱和度: $R = -0.638$, $p = -0.001$, $n = 25$). 松江和崇明河网水体 pH 值变化范围较小, 在 6.44~7.68 之间, 河水整体处于中性, 可能是因为位于硝化速率提高范围前端内, 没有能反应出 pH 较大幅度变化带来的影响. 水体 COD_{Cr} 含量反应了水体和沉积物有机质污染与累积的程度, 相关分析发现, 水体溶存 N_2O 浓度与水体 COD_{Cr} 浓度呈显著正相关($R = 0.500$, $p = 0.029$, $n = 19$), 有机质是反硝化作用进行的物质基础, 丰富的有机质含量有利于反硝化作用的进行^[62], 不仅为反硝化作用提供物源, 同时也为反硝化创造了更为有利的厌氧环境^[63], 更有利于反硝化作用的进行.

2.6 研究区域河网水-气界面 CH_4 和 N_2O 排放通量

松江和崇明河网较高的溶存 CH_4 和 N_2O 浓度和饱和度背景下, 该区域河网具有很高的水-气界面 CH_4 和 N_2O 排放通量, 根据现场风速计算获得了松江和崇明河网水-气界面 CH_4 和 N_2O 排放通量, CH_4 排放通量在 $(40.3 \pm 2.34) \sim (5371 \pm 110) \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 之间, N_2O 排放通量在 $(2.19 \pm 0.89) \sim (653 \pm 134) \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 之间(见

图 4).

目前世界范围内河网尤其是河口地区水体富营养化和营养盐浓度的增加, 使得水体溶存 CH_4 和 N_2O 呈高度过饱和状态^[8-15,37,40-46], 本研究获得的 CH_4 和 N_2O 排放通量与我国其他区域(主要为可对比的水域、湿地等环境系统)研究成果对比可见, 长江三角洲河网水体 CH_4 和 N_2O 排放通量数值出于较高的水平(见表 4), 成为大气 CH_4 和 N_2O 的潜在排放源.

在水-气界面的排放量计算上, 风速是一个关键性因素, 较高的风速不仅会使气体交换加快, 其引起的河水扰动还会导致沉积物中的 CH_4 以气泡的形式直接向大气释放, 避开了通过沉积物-水界面和水体过程中的氧化过程, 大大增加了 CH_4 的释放速率^[52,53]. 然而目前仍缺乏精确有效的气体示踪技术来预测河口地区气体交换速率计算的参数值^[35]. Liss 和 Merlivat 于 1986 给出了基于风速和施密特数(Sc)的水-气界面气体扩散系数计算模型^[28], 这个较为经典的模型被广泛应用于水-气界面气体扩散研究; Wanninkhof 给出了基于短期风速的计算模型^[71], 此后 Wanninkhof 和 McGillis 在 1999 进一步给出了基于长期风速的计算模型^[72]. Nightingale 等现场测定海-气界面气体交换参数, 模型计算结果与上述模型

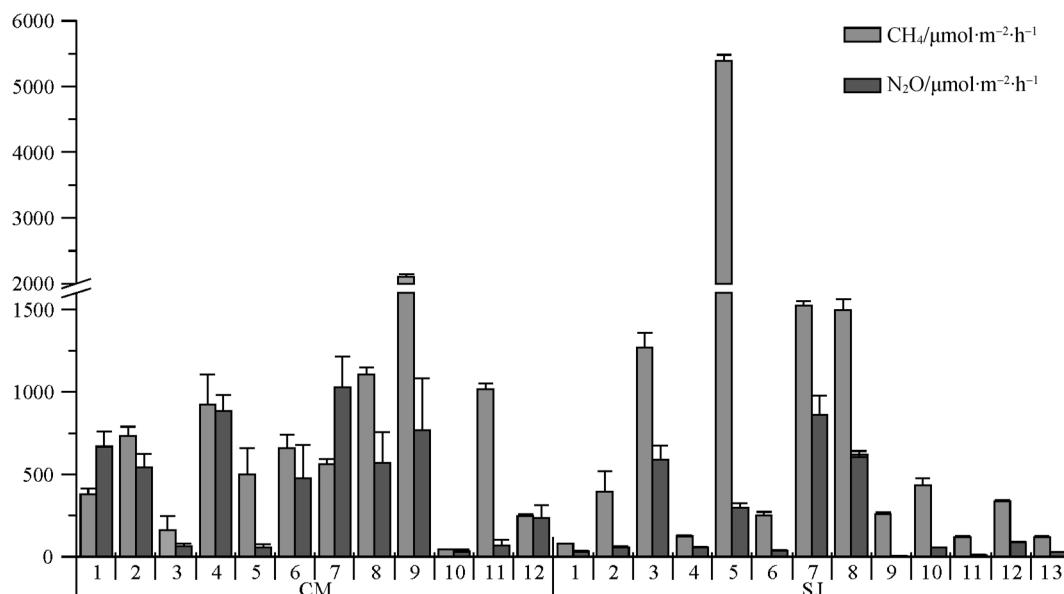


图 4 河网水体—大气界面 CH_4 和 N_2O 排放通量

表 4 我国其他类型水域、湿地CH₄和N₂O排放通量(μmol·m⁻²·h⁻¹)

研究区域	CH ₄	N ₂ O	研究区域	CH ₄	N ₂ O
东北三江平原沼泽湿地	825~1294 ^[64]	0.005~0.035 ^[65]	东湖	165 ^[66]	
山地、高原泥炭湿地	185~193 ^[64]		梅梁湾	24.7 ^[67]	1.48 ^[67]
红树林湿地	6.25 ^[64]		东太湖	680 ^[67]	
辽河三角洲湿地	310 ^[64]		南海	0.014~1.204 ^[68]	0.005~3.68 ^[68]
长江口潮滩湿地	2.51~410 ^[69]	-0.063~1.59 ^[69]	黄海	0.0007~0.10 ^[68]	-0.097~0.663 ^[68]
长江三角洲水稻田	45.0±20.7 ^{[70]a)}	3.85±1.71 ^{[70]a)}	长江口	0.181~10.0 ^[68]	4.83~127.1 ^[68]
	99.3±14.3 ^{[70]b)}	5.26±0.80 ^{[70]b)}	胶州湾	0.913±0.838~15.2±11.8 ^[19]	0.126±0.116~0.942±1.84 ^[19]
太湖地区大运河		4.38 ^[18]	大亚湾		0.002~0.033 ^[36]
本研究	40.3±2.34~5371±110	2.19±0.89~653±134			

a) 无植株, b) 有植株

较为符合^[73]。此外, Erickson(1993)给出了考虑到海水-大气界面稳定性的计算模型, 海-气界面强烈扰动的白浪区气体扩散速率是低风速时的 2 到 3 倍^[74], 但此模型不适用于本研究区域的水-气扩散特征。几种模型计算的结果中Liss和Merlivat公式对水-气界面气体扩散速率估算最低, Wanninkhof的公式计算值最高^[75]。许洁^[68]和张桂玲^[19]利用两个公式计算的结果差别在 1.5~2.2 左右, 在海-气交换通量的计算中, 不同的通量模型所计算出来的数值存在很大的差别^[19,36,75,76]。

3 结论

典型长江三角洲平原河网地区—黄浦江上游和

崇明岛河网水体的富营养化使得水体具有较高的溶存CH₄浓度和N₂O浓度, 分别为(1.23±0.15)和(219±62.8) nmol·L⁻¹, 和极高的溶解饱和度(CH₄: (2001±259)%; N₂O: (2394±668)%). 河网水体溶存CH₄和N₂O主要来自沉积物中的甲烷化作用和反硝化作用。水体DO是控制CH₄排放的显著性因子; 而N₂O浓度与水体NO₂⁻、NO₃⁻、COD_{Cr}浓度呈显著正相关, 但与盐度和pH呈显著负相关。长江三角洲河网水-气界面CH₄排放通量达到(778±59.8) μmol·m⁻²·h⁻¹, N₂O排放通量达到(236±63.6) μmol·m⁻²·h⁻¹, 在河流水域面积占地表总面积相当比重的平原河网地区, 水体的富营养化使得该区域河网水体成为大气CH₄和N₂O的重要潜在排放源。

致谢 本工作得到国家自然科学基金(批准号: 40730526)、上海市“十一五”重大科技攻关项目(编号: 07DZ12037)、国家“十一五”重大水专项(批准号: 2008ZX07317-006)、上海市海洋局 908 专项(编号: HAD1, HAD2)和中国博士后科学基金(批准号: 20060400635)资助。

参考文献

1 Solomon S, Qin D, Manning M, Alley R B, Berntsen T, Bindoff N L, Chen Z, Chidthaisong A, Gregory J M, Hegerl G C, Heimann M, Hewitson B, Hoskins B J, Joos F, Jouzel J, Kattsov V, Lohmann U, Matsuno T, Molina M, Nicholls N, Overpeck J, Raga G, Ramaswamy V, Ren J, Rusticucci M, Somerville R, Stocker T F, Whetton P, Wood R A, Wratt D. Technical Summary. In: Solomon S, Qin D, Manning M, Chen Z, Marquis M, Averyt K B, Tignor M, Miller H L. eds. Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge, United Kingdom and New York: Cambridge University Press, 2007. 19—91

2 World Meteorological Organization. Annual Greenhouse Gas Bulletin. Geneva: WMO-GAW, 2006

- 3 Cicerone R J, Oremland R S. Biogeochemical aspects of atmospheric methane. *Global Biogeochem*, 1988, 2(4): 299—327[DOI]
- 4 Groffman P M, Gold A J, Addy K. Nitrous oxide production in riparian zones and its importance to national emission inventories. *Chemosphere-Global Change Sci*, 2000, 2(3): 291—299[DOI]
- 5 Millennium Ecosystem Assessment Report. *Ecosystems and Human Well-being: Synthesis*. Washington DC: Island Press, 2005
- 6 Bange H W, Rapsomanikis S, Andreae M O. Nitrous oxide in coastal waters. *Global Biogeochem*, 1996, 10(1): 197—207[DOI]
- 7 Seitzinger S P, Kroeze C. Global distribution of nitrous oxide production and N inputs in freshwater and coastal marine ecosystems. *Global Biogeochem*, 1998, 12(1): 93—113[DOI]
- 8 Abril G, Borges AV. Carbon dioxide and methane emissions from estuaries. In: Tremblay A, Varfalvy L, Roehm C, Garneau M, eds. *Greenhouse Gases Emissions: Fluxes and Processes, Hydroelectric Reservoirs and Natural Environments*. Environmental Science Series. Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 2004. 187—207
- 9 Garnier J, Cébron A, Taliec G, Billen G, Sebilo M, Martinez A. Nitrogen behaviour and nitrous oxide emission in the tidal Seine River estuary (France) as influenced by human activities in the upstream watershed. *Biogeochem*, 2006, 77(3): 305—326[DOI]
- 10 Dong L F, Nedwell D B, Colbeck I, Finch J. Nitrous oxide emission from some English and Welsh rivers and estuaries. *Water A S P: Focus*, 2004, 4(6): 127—134[DOI]
- 11 Dong L F, Nedwell D B, Stott A. Sources of nitrogen used for denitrification and nitrous oxide formation in sediments of the hyper-nutritified Colne, the nutritied Humber, and the oligotrophic Conwy estuaries, United Kingdom. *Limn Ocean*, 2006, 51(1-2): 545—557
- 12 De Angelis M A, Scranton M I. Fate of methane in the Hudson River and estuary. *Global Biogeochem*, 1993, 7(3): 509—523[DOI]
- 13 Middelburg J J, Nieuwenhuize J, Iversen N, Høgh N, De Wilde H, Helder W, Seifert R, Christof O. Methane distribution in European tidal estuaries. *Biogeochem*, 2002, 59(1-2): 95—119[DOI]
- 14 Sansone F J, Holmes M E, Popp B N. Methane stable isotopic ratios and concentrations as indicators of methane dynamics in estuaries. *Global Biogeochem*, 1999, 13(2): 463—474[DOI]
- 15 Robinson A D, Nedwell D B, Harrison R M, Ogilvie B G. Hypernutritified estuaries as sources of N₂O emission to the atmosphere: The estuary of the River Colne, Essex UK. *Mar Ecol-Prog Ser*, 1998, 164: 571—591
- 16 Seitzinger S P, Kroeze C, Styles R V. Global distribution of N₂O emissions from aquatic systems: natural emissions and anthropogenic effects. *Chemosphere-Global Change Sci*, 2000, 2(3): 267—279[DOI]
- 17 邢光熹, 曹亚澄, 施书莲, 孙国庆, 杜丽娟, 朱建国. 太湖地区水体氮的污染源和反硝化. *中国科学 B 辑: 化学*, 2001, 31(2): 130—137
- 18 熊正琴, 邢光熹, 沈光裕, 施书莲, 杜丽娟. 太湖地区湖水与河水中溶解 N₂O 及其排放. *环境科学*, 2002, 23(6): 26—30
- 19 张桂玲. 中国近海部分海域溶解 CH₄ 和 N₂O 的生物地球化学研究. 博士学位论文. 青岛: 中国海洋大学, 2004
- 20 徐文彬. 箱技术测量土壤痕量气体释放通量中的误差因素——以 N₂O 为例. *地质地球化学*, 1999, 27(3): 111—117
- 21 Butler J H, Elkins J W. An automated technique for the measurement of dissolved N₂O in natural waters. *Mar Chem*, 1991, 34(1-2), 47—61[DOI]
- 22 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. *水和废水监测分析方法*. 第 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 1989
- 23 朱任群. 饮用水中硫酸盐测定方法的改进. *环境与健康杂志*, 2001, 18(3): 176—177
- 24 Liss P S, Salter P G. Flux of gases across the air-sea interface. *Nature*, 1974, 247: 181—184[DOI]
- 25 Weiss R F, Price B A. Nitrous oxide solubility in water and seawater. *Mar Chem*, 1980, 8: 347—359[DOI]
- 26 Wiesenburg D A. Equilibrium solubilities of methane, carbon monoxide, and hydrogen in water and sea water. *J Chem Eng Data*, 1979, 24: 356—360[DOI]
- 27 Jähne B, Heinz G, Dietrich W. Measurement of the diffusion coefficients of Sparingly soluble gases in water. *J Geophys Res*, 1987, 92(C10): 10767—10776[DOI]
- 28 Liss P S, Merlivat L. Air-sea gas exchange rates: Introduction and synthesis. In: Buat-Ménard P, eds. *The Role of Air-sea Exchange in Geochemical Cycling*, NATO ASI Series, Vol. 185. New York: D. Reidel Publishing Company, 1986. 113—127
- 29 Tamimi A, Rinker E B, Sandall O C. Diffusion coefficients for hydrogen sulfide, carbon dioxide, and nitrous oxide in water over the temperature range 293~368 K. *J Chem Eng Data*, 1994, 39: 330—332[DOI]
- 30 Clough T J, Bertram J E, Sherlock R R, Leonard R L, Nowicki B L. Comparison of measured and EF5-r-derived N₂O fluxes from a

- spring-fed river. *Gl Change B*, 2006, 12(3): 477—488 [\[DOI\]](#)
- 31 Clough T, Buckthought L E, Kelliher F M, Sherlock R R. Diurnal fluctuations of dissolved nitrous oxide (N₂O) concentrations and estimates of N₂O emissions from a spring-fed river: Implications for IPCC methodology. *Gl Change B*, 2007, 13(5): 1016—1027 [\[DOI\]](#)
- 32 Wanninlchof R. Relationship between wind speed and gas exchange over the sea. *J Geophy Res*, 1992, 97(C5): 7373—7382 [\[DOI\]](#)
- 33 Raymond P A, Bauer J E, Cole J J. Atmospheric CO₂ evasion, dissolved inorganic carbon production, and net heterotrophy in the York River Estuary. *Limn Ocean*, 2000, 45(8): 1070—1717
- 34 Frankignoulle M, Abril G, Borges A, Bourge I, Canon C, Delille B, Libert E, Th  ate J M. Carbon dioxide emission from European estuaries. *Science*, 1998, 282: 434—436 [\[DOI\]](#)
- 35 Raymond P A. Gas exchange in rivers and estuaries: Choosing a gas transfer velocity. *Estuaries*, 2001, 24(2): 312—317 [\[DOI\]](#)
- 36 徐继荣, 王友绍, 张凤琴, 孙翠慈, 殷建平, 王清吉, 何磊. 大亚湾海水中 N₂O 的分布特征与通量的初步研究. *热带海洋学报*. 2006, 25(3): 63—68
- 37 Devol A H, Richey J E, Forsberg B R, Martinelli L A. Seasonal dynamics in methane emissions from the Amazon River floodplain to the troposphere. *J Geophy Res*, 1990, 95(D10): 16417—16426 [\[DOI\]](#)
- 38 Upstill-Goddard R C, Barnes J, Frost T, Punshon S, Owens N J P. Methane in the southern North Sea: Low-salinity inputs, estuarine, and a atmospheric flux. *Globa Biog*, 2000, 14(4): 1205—1216 [\[DOI\]](#)
- 39 Barnes J, Owens N J P. Denitrification and nitrous oxide concentration in the Humber Estuary, UK, and adjacent coastal zones. *Mar Poll B*, 1998, 37(3-7): 247—260 [\[DOI\]](#)
- 40 De Angelis M A, Gordon L I. Upwelling and river runoff as sources of dissolved nitrous oxide to the Alsea estuary, Oregon. *Est Coast S*, 1985, 20(4): 375—386 [\[DOI\]](#)
- 41 De Wilde H P J, de Bie M J M. Nitrous oxide in the Schelde estuary: production by nitrification and emission to the atmosphere. *Mar Chem*, 2000, 69(3-4): 203—216 [\[DOI\]](#)
- 42 McElroy M B, Elkins J W, Wofsy S C, Kolb C E, Dur  n A P, Kaplan W A. Production and release of N₂O from the Potomac Estuary. *Limn Ocean*, 1978, 23(6): 1168—1182
- 43 Cole J J, Caraco N F. Emissions of Nitrous Oxide (N₂O) from a Tidal, Freshwater River, the Hudson River, New York: *Env Sci Tec*, 2001, 35(6): 991—996
- 44 Law C S, Rees A P, Owens N J P. Nitrous oxide: estuarine sources and atmospheric flux. *Est Coast S*, 1992 35(3): 301—314 [\[DOI\]](#)
- 45 Garcia-Ruiz R, Pattinson S N, Whitton B A. Nitrous oxide production in the river Swale-Ouse, North-East England. *Water Res*, 1999, 33(5): 1231—1237 [\[DOI\]](#)
- 46 Hemond H F, Dur  n A P. Fluxes of nitrous oxide at the sediment-water and water-atmosphere boundaries of a nitrogen rich river. *Water Res R*. 1989, 25(4): 839—846 [\[DOI\]](#)
- 47 Elkins J W, Wofsy S C, McElroy M B, Kolb C E, Kaplan W A. Aquatic sources and sinks for nitrous oxide. *Nature*, 1978, 175: 602—606 [\[DOI\]](#)
- 48 Dowdell R J, Burford J R, Crees R. Losses of nitrous oxide dissolved in drainage water from agricultural land. *Nature*, 1979, 278: 342—343 [\[DOI\]](#)
- 49 Nevison C. Review of the IPCC methodology for estimating nitrous oxide emissions associated with agricultural leaching and runoff. *Chemosphere-Global Change Sci*, 2000, 2(2-3): 493—500 [\[DOI\]](#)
- 50 王东启, 陈振楼, 许世远, 胡玲珍, 王军. 长江口崇明东滩沉积物反硝化作用研究. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2006, 36(6): 544—551
- 51 Ivanov M V, Pimenov N V, Rusanov I I, Lein A Y. Microbial processes of the methane cycle at the north-western shelf of the Black Sea. *Est Coast S*, 2002, 54(3): 589—599 [\[DOI\]](#)
- 52 Kiene R P. Production and consumption of methane in aquatic systems. In: Rogers J E, Whitman W B, eds. *Microbial Production and Consumption of Greenhouse Gases: Methane, Nitrogen Oxides and Halomethanes*. Washington DC: American Society for Microbiology, 1991. 111—146
- 53 Huttunen J T, V  is  nen T S, Hellsten S K, Heikkinen M, Nyk  nen H, Jungner H, Niskanen A, Virtanen M O, Lindqvist O V, Nenonen O S, Martikainen P J. Fluxes of CH₄, CO₂, and N₂O in hydroelectric Reservoirs Lokka and Porttipahta in the northern boreal zone in Finland. *Global Biog*, 2002, 16(1): 1—17

- 54 Ding W, Cai Z, Tsuruta H. Plant species effects on methane emissions from freshwater marshes. *Atmos Envir*, 2005, 39 (18): 3199—3207[DOI]
- 55 Usui T, Koike I, Ogura N. N_2O Production, nitrification and denitrification in an Estuarine Sediment. *Est Coast S*, 2001, 52(6): 769—781[DOI]
- 56 Ogilvie B G, Nedwell D B, Harrison R M, Robinson A, Sage A. High nitrate, muddy estuaries as nitrogen sinks: the nitrogen budget of the River Colne estuary. *Mar Ecol-Progress Ser*, 1997, 150: 217—228[DOI]
- 57 Wang D, Chen Z, Wang J, Xu S, Yang H, Chen H, Yang L, Hu L. Summer-time denitrification and nitrous oxide exchange in the intertidal zone of the Yangtze Estuary. *Est Coast S*, 2007, 73 (1-2): 43—53[DOI]
- 58 Wrage N, Velthof G L, van Beusichem M L, Oenema O. Role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide. *Soil Bio B*, 2001, 33(12): 1723—1732[DOI]
- 59 Kenny C, Yamulki S, Blackwell M, Maltby E, French P, Birgand F. The release of nitrous oxide from the intertidal zones of two European estuaries in response to increased ammonium and nitrate loading. *Water A S P*, 2004, 4(6): 61—66[DOI]
- 60 Rysgaard S, Thastum P, Dalsgaard T, Christensen P B, Sloth N P. Effects of salinity on adsorption capacity, nitrification and denitrification in Danish estuarine sediments. *Estuaries*, 1999, 22(1): 21—31[DOI]
- 61 Warwick J J. Diel variation of in-stream nitrification. *Water Res*, 1986, 20(10): 1325—1332[DOI]
- 62 Saunders D L, Kalff J. Denitrification rate in the sediment of Lake Memphremagog, Canada-USA. *Water Res*, 2001, 35(8): 1897—1904[DOI]
- 63 Hamersley M R, Howes B L. Control of denitrification in a septage-treating artificial wetland: the dual role of particulate organic carbon. *Water Res*, 2002, 36(17): 4415—4427[DOI]
- 64 Ding W, Cai Z, Wang D. Preliminary budget of methane emissions from natural wetlands in China. *Atmos Envir*, 2004, 38: 751—759[DOI]
- 65 刘景双, 王金达, 李仲根, 于君宝, 张学林, 王春梅, 王艳. 三江平原沼泽湿地 N_2O 浓度与排放特征初步研究. *环境科学*, 2003, 24(1): 33—39
- 66 邢阳平. 浅水湖泊水-气界面碳循环研究. 硕士学位论文. 海南: 华南热带农业大学. 2004
- 67 李香华. 太湖水-气界面温室气体通量及时空变化特征研究. 硕士学位论文. 南京: 河海大学. 2005
- 68 许洁. 南海、黄海及长江口海域溶解氧化亚氮和甲烷. 的分布及海-气交换通量研究. 硕士学位论文. 青岛: 中国海洋大学, 2006
- 69 王东启, 陈振楼, 王军, 许世远, 杨红霞, 陈华, 杨龙元. 夏季长江口潮间带 CH_4 , CO_2 和 N_2O 通量特征. *地球化学*, 2007, 36(1): 78—88
- 70 邹建文, 黄耀, 宗良纲, 郑循华, 王跃思. 稻田 CH_4 , CO_2 和 N_2O 排放及其影响因素. *环境科学学报*, 2003, 23(6): 758—764
- 71 Wanninkhof R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *J Geophy Res*, 1992, 97(C5): 7373—7382[DOI]
- 72 Wanninkhof R, McGillis W R. A cubic relationship between air-sea CO_2 exchange and wind speed. *Geophy Res Let*, 1999, 26 (13): 1889—1892[DOI]
- 73 Nightingale P D, Malin G, Law C S, Watson A J, Liss P S, Liddicoat M I, Boutin J, Upstill-Goddard R C. *In situ* evaluation of air – sea gas exchange parameterizations using novel conservative and volatile tracers. *Global Biog*, 2000, 14(1): 373—387[DOI]
- 74 Erickson D J III. A stability dependant theory for air-sea gas exchange. *J Geophy Res*, 1993, 98: 8471—8488[DOI]
- 75 Fagan K E, Mackenzie F T. Air-sea CO_2 exchange in a subtropical estuarine-coral reef system, Kaneohe Bay, Oahu, Hawaii. *Mar Chem*, 2007, 106: 174—191[DOI]
- 76 Patra P K, Lal S, Venkataramani S, Gauns M, Sarma V V S S. Seasonal variability in distribution and fluxes of methane in the Arabian Sea. *J Geophy Res*, 1998, 103: 1167—1176[DOI]