

基于不同模型的河口区水产养殖塘水—气界面 CH₄ 气体传输速率及扩散通量研究*

杨平^{1,2,3}, 张逸飞¹, 金宝石¹, 谭立山¹, 全川^{1,2,3**}

(1: 湿润亚热带生态-地理过程教育部重点实验室, 福州 350007)

(2: 福建师范大学地理科学学院, 福州 350007)

(3: 福建师范大学亚热带湿地研究中心, 福州 350007)

摘要: 模型估算法是水—气界面甲烷(CH₄)通量监测的主要方法。本研究选择6种不同的参数化模型方法估算了2015年6、8和10月两个亚热带河口养殖塘水—气界面CH₄传输速率(k_x)及其扩散通量,探讨了河口养殖塘 k_x 及CH₄扩散通量的变化特征和影响因子。结果表明:研究期间,不同模型估算下的 k_x 及其扩散通量均值在闽江河口养殖塘变化范围分别为 $1.60\pm0.75\sim6.29\pm1.30$ cm/h和 $9.19\pm2.67\sim30.64\pm6.28$ $\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,在九龙江河口养殖塘的变化范围分别为 $0.89\pm0.19\sim6.07\pm0.61$ cm/h和 $3.18\pm0.48\sim21.03\pm2.13$ $\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$; k_x 及其扩散通量在两个河口区均呈现随时间推移而升高的特征;整个养殖期间,养殖塘水—气界面平均CH₄传输速率 k_x 呈现闽江河口略高于九龙江河口($P>0.05$),但水—气界面平均CH₄扩散通量呈现闽江河口显著高于九龙江河口的特征($P<0.05$);风速、水体溶解CH₄浓度和盐度是调控河口区养殖塘水—气界面CH₄扩散通量变化的重要因子;不同模型估算出的河口养殖塘水—气界面CH₄传输速率 k_x 存在差异,表明模型估算法获得的水—气界面CH₄扩散通量存在一定的不确定性。

关键词: 甲烷; 气体传输速率; 扩散通量; 环境因素; 水产养殖塘; 亚热带河口

Estimate of gas transfer velocity and diffusion flux of CH₄ across water-air interface from aquaculture ponds in subtropical estuaries based on different model methods

YANG Ping^{1,2,3}, ZHANG Yifei¹, JIN Baoshi¹, TANG Lishan¹ & TONG Chuan^{1,2,3**}

(1: Key Laboratory of Humid Sub-tropical Eco-geographical Process of Ministry of Education, Fuzhou 350007, P.R.China)

(2: School of Geographical Sciences, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, P.R.China)

(3: Research Centre of Wetlands in Subtropical Region, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, P.R.China)

Abstract: Diffusion model methods are frequently applied in monitoring water-atmosphere methane (CH₄) fluxes. To explore the variation character and influence factors of CH₄ transfer velocity (k_x) and diffusive fluxes across the water-atmosphere interface from aquaculture shrimp ponds, this study chooses six different model methods for estimating k_x and CH₄ diffusive fluxes in the Min River estuary (MRE) and Jiulong River estuary (JRE) on the southeast coast of China. For each estuary, water samples were collected using a hydrophore sampler from three shrimp ponds in June, August, and October 2015, respectively. Meanwhile, meteorological parameter (air temperature, wind speed and atmospheric pressure) and water-quality indicators (water temperature, pH, dissolved oxygen and salinity) were measured *in situ* using a portable instrument. A headspace equilibration technique was used for the measurement of dissolved CH₄ concentration. The mean k_x at MRE and JRE ponds during the study period ranged between 1.60 ± 0.75 and 6.29 ± 1.30 cm/h, and 0.89 ± 0.19 and 6.07 ± 0.61 cm/h, respectively. The mean CH₄ diffusive fluxes in the MRE and JRE ponds over the study period ranged between 9.19 ± 2.67 and 30.64 ± 6.28 $\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$, and 3.18 ± 0.48 and 21.03 ± 2.13 $\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$, respectively. The results showed that k_x and CH₄ diffusive fluxes across the water-atmosphere interface from the es-

* 国家自然科学基金项目(41801070, 41671088, 41371127)和福建师范大学亚热带河口生物地球化学创新团队项目(IRT1205)联合资助。2018-04-13 收稿;2018-05-29 收修改稿。杨平(1986~),男,博士,助理研究员;E-mail: yangping528@sina.cn.

** 通信作者;E-mail: tongch@fjnu.edu.cn.

tuaries of shrimp ponds greatly varied in spatial and seasonal dynamics. The CH_4 diffusive fluxes were significantly higher from the shrimp ponds in the Min River estuary than in the Jiulong River estuary ($P < 0.05$). Average seasonal k_x (or CH_4 diffusive fluxes) in MRE and JRE shows an increasing trend over time. The wind speed, water dissolved CH_4 concentration and salinity are important factors that drive the changes in CH_4 diffusive fluxes emission. There are differences in CH_4 transfer velocity across the water-atmosphere interface from aquaculture shrimp ponds between the different model methods, indicating that the CH_4 diffusive fluxes from the model-based estimation has a certain degree of uncertainty.

Keywords: Methane (CH_4); gas transfer velocity; diffusion flux; environmental factor; aquaculture ponds; subtropical estuary

温室气体浓度增加导致全球气温升高及其对全球气候变化的影响是当前关注的全球性重大环境问题之一^[1]。甲烷(CH_4)是重要的温室气体,在大气中的长期增温潜势为二氧化碳(CO_2)的25倍,对温室效应的贡献达20%^[1-2]。随着人类对自然改造能力的增强,如化石燃料开采利用、土地利用方式改变等活动使得现今大气中 CH_4 浓度达到 1.845×10^{-6} (体积浓度),较工业革命前增加了150%^[2]。在众多 CH_4 排放源中,水体占据重要地位^[3-4],是目前全球 CH_4 排放研究所关注的焦点之一^[3,5-6]。

通常,对水体 CH_4 排放的监测方法有微气象法、模型估算法、箱法、遥感反演法和涡度相关法等^[7-8]。其中,薄边界层扩散模型法(Thin Boundary Layer Equation, TBL)因其简单、灵活、易操作等特点在野外现场监测中最为常用^[9]。在原理上,模型估算法根据空气和水体内气体浓度梯度差运用Fick定律来估算水—气界面气体通量,气体在两介质中的浓度及其传输速率 k_x 的确定是该方法的核心^[9-11]。 k_x 作为描述水体水—气边界层过程的重要参数,因水体的大小、深浅和风浪区等各有不同,其水—气界面 k_x 的控制因素也有所不同^[12-14]。实验室风浪槽数据以及开阔洋面和湖面示踪剂实验数据等研究均表明,水—气界面 k_x 主要受风速驱动^[10,15-16]。除了风速,也有研究发现传输速率 k_x 受到监测时水体pH值、水温及气压等环境因素的影响。目前以上相关研究报道主要集中在海洋、湖泊^[17-19]及水库^[6,20]等面积较大、深度较深的水生生态系统。但对于面积较小、水深较浅的小型池塘,特别是人工水产养殖塘等其他类型水生生态系统水—气界面 CH_4 气体传输速率 k_x 及其扩散通量的研究较为鲜见^[21]。与大型水体环境相比,这些池塘水—气界面 CH_4 气体传输速率 k_x 及其扩散通量处于怎样的变化范围,是否受到风速影响,已有模型中具体哪种模型较适宜该类水体环境 k_x 及其扩散通量估算,均鲜有报道。积极开展小型池塘水—气界面 CH_4 气体传输速率 k_x 及其量级大小研究对提高水生生态系统 CH_4 排放通量的准确估算及完善该类生态系统 CH_4 排放对全球气候变暖的贡献具有重要意义。

为揭示不同河口区水产养殖塘水—气界面 CH_4 气体传输速率 k_x 及其扩散通量特征,本文选取中国东南沿海两个具有代表性的亚热带河口——闽江河口和九龙江河口,选择不同的参数化TBL模型估算两个河口养殖塘养殖期间水—气界面 CH_4 气体传输速率 k_x 及其扩散通量;同时,通过对不同模型估算的 k_x 进行比较,量化 k_x 的变化范围,研究其影响因素。通过开展以上研究,以期为进一步完善该类型水体环境水—气界面 CH_4 监测方法提供前期研究积累与参考。

1 材料与方法

1.1 研究样地概况

本实验的研究样地设在闽江河口鱣鱼滩湿地($26^{\circ}00'36'' \sim 26^{\circ}03'42''\text{N}$, $119^{\circ}34'12'' \sim 119^{\circ}40'40''\text{E}$)和九龙江河口浒茂洲甘文农场($24^{\circ}22'00'' \sim 24^{\circ}30'00''\text{N}$, $117^{\circ}49'00'' \sim 117^{\circ}56'00''\text{E}$)(图1)。两个研究样地所在区域的气候均属于亚热带季风气候,其中闽江河口区多年平均气温和降水量分别为 19.7°C 和 1346 mm ^[22],九龙江河口区多年平均气温和降水量分别为 21.0°C 和 1371 mm ^[23],两个河口区降水均主要集中于3—9月,潮汐均属于典型半日潮^[24-25]。鱣鱼滩湿地和浒茂洲甘文农场分别是闽江河口区和九龙江河口区水产养殖业较发达区域之一,6—10月主要从事对虾养殖^[26]。本研究分别在鱣鱼滩湿地五门闸附近和浒茂洲甘文农场西南角靠近海堤位置选择3个有代表性的养殖塘作为样品采集点(图1)。鱣鱼滩湿地和甘文农场所选的3个养殖塘水域养殖面积大约为 $7000 \sim 8000\text{ m}^2$,平均水深介于 $1.3 \sim 1.5\text{ m}$ 。这些养殖塘均由天然沼泽湿地经人类围垦转化而成,且养殖年限相近(6~9年)。养殖塘所用的养殖水均源自附近河口海水,其水体盐度因所在区域河流径流量不同存在差异(鱣鱼滩湿地和甘文农场养殖塘水体平均盐度为 2.56‰ 和 9.15‰)^[25]。养殖期

间,除根据需要补充少量因蒸发而损耗的水分,养殖塘一直不换水. 所选养殖塘养殖品种都为凡纳滨白对虾 (*Litopenaeus vannamei*) (下文简称为对虾), 这些养殖塘均在 5 月底至 6 月初投放虾苗, 10 月中下旬虾将被全部捕获, 养殖结束.

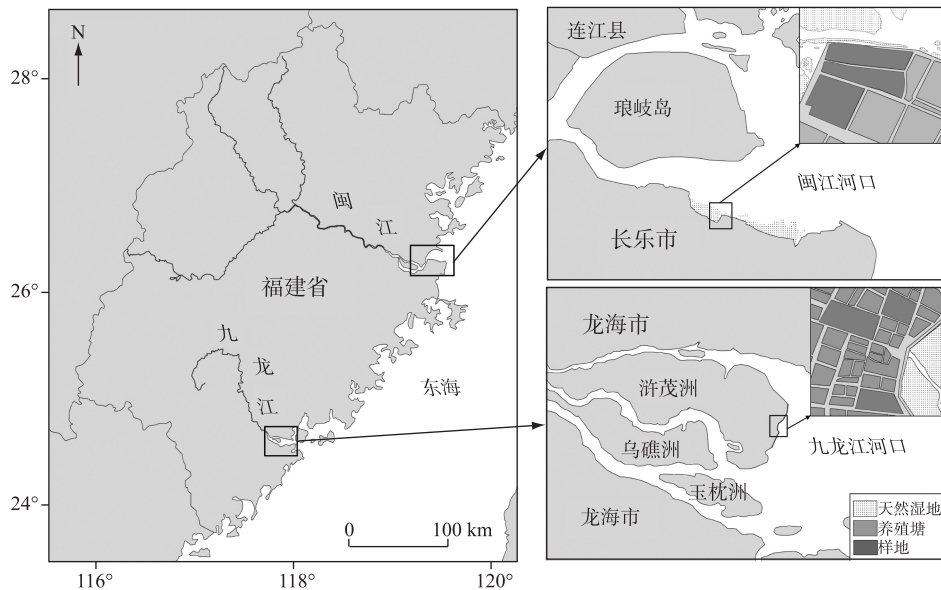


图 1 研究区域和采样点位置

Fig.1 Location of the sampling shrimp ponds in the Min River and Jiulong River estuary

1.2 样品采集与分析

考虑对虾生长周期和养殖户许可, 整个养殖期间每个河口区共采集 3 次样品, 分别在养殖初期 (6 月中旬)、中期 (8 月中旬) 和后期 (10 月上旬) 完成对养殖塘水样的采集和环境参数的野外原位测定. 每个养殖塘布设 3 个样品采集小区 (呈等边三角形), 在每个采样小区插入竹竿进行标记, 以便每次样品采集都能在同点开展.

使用 Sea-Bird II 型采水器 (Sea-bird Electronics, USA) 采集每个研究小区表层 10 cm 深度的水样, 现场用一头带有玻璃管的半透明橡胶管将水样分装到 60 ml 棕色玻璃顶空瓶中, 当水样溢出瓶时缓慢抽出橡胶管, 迅速加入 1 ml 1 mol/L HgCl_2 溶液以抑制微生物活动; 然后, 用带聚四氟乙烯内衬的橡胶塞和铝盖将瓶口密封, 样品瓶上下颠倒几次, 使 HgCl_2 均匀分散 (同时检查样品瓶中是否存在气泡, 若有气泡需重新取样); 最后, 将样品置于保温箱 (箱中放置冰块) 中, 低温遮光保存, 并且在 4 h 内运回实验室, 立刻进行水体甲烷 (CH_4) 浓度测定分析的前处理工作. 每个采样日需完成 4 次水样采集, 具体采样时刻分别在 8:00、11:00、14:00 和 17:00 进行. 另外, 在各样点采集一份水样用于分析水体溶解性有机碳 (DOC)、硝态氮 (NO_3^- -N) 和叶绿素 a (Chl.a) 浓度测定分析. 以上指标的采集与测定分析详细过程参考文献 [25, 27], 由于这些指标需要用于它处, 文中只给出数值.

与水样采集同步, 采用 IQ150 便携式 pH/氧化还原电位/温度计 (IQ Scientific Instruments, USA) 原位测定表层水温和 pH 值. 利用多参数水质监测仪 (HORIBA, Japan) 原位测定水体溶解氧 (DO) 浓度. 采用便携式盐度计 (Eutech Instruments SALT 6+, USA) 原位测定水体盐度. 采用便携式气象仪 (Kestrel-3500, USA) 原位测定距水面以上 1.5 m 高度的气温、气压和风速等基本气象参数.

1.3 水体溶解 CH_4 气体测试分析

水体溶解 CH_4 浓度采用顶空平衡—气相色谱法测定^[6, 28]. 具体操作步骤为: 首先, 用一支气密性注射器从 60 ml 的棕色顶空瓶中抽取 30 ml 水样, 用另一支气密性注射器向棕色顶空瓶中注入 30 ml 高纯氮气

(N₂);其次,在恒温震荡器上剧烈振荡棕色顶空瓶 20 min,并将振荡后的棕色顶空瓶放置于黑暗处静置 30 min;最后,待瓶内气—液两相达到平衡,从棕色顶空瓶中抽取 5 ml 顶部空间气体注入 GC-2010 气相色谱仪(岛津,Japan)测定 CH₄ 浓度. 养殖塘水体溶解 CH₄ 浓度最终根据野外采样时的水温、盐度和棕色顶空瓶顶空气体中 CH₄ 浓度计算获得^[10],其计算公式^[6,29]为:

$$C_w = [(C_H - C_A) V_H + \alpha \cdot C_H \cdot V_w] / V_w \quad (1)$$

式中, C_w 为水体溶解 CH₄ 浓度(μmol/L), C_H 为采样瓶顶空气体中的 CH₄ 浓度(μmol/L), C_A 为采样点现场大气中 CH₄ 浓度(μmol/L), V_H 为采样瓶中顶空空气体积(L), V_w 为采样瓶中水体体积(L), α 为布氏系数. 其中, α 可按公式(2)计算获得:

$$\ln \alpha = A_1 + A_2(100/T) + A_3 \ln(100/T) + S[B_1 + B_2(T/100) + B_3(T/100)^2] \quad (2)$$

式中, A_1 、 A_2 、 A_3 、 B_1 、 B_2 和 B_3 为常数,其数值参见文献[10]; T 为热力学温度(K), S 为水样盐度(‰). 同时,也对水中溶解 CH₄ 饱和度进行如下计算:

$$S = C_w / C_{ws} \quad (3)$$

$$C_{ws} = \alpha \cdot C_A \quad (4)$$

式中, S 为水体 CH₄ 溶解饱和度(%), C_w 为水体溶解 CH₄ 浓度(μmol/L), C_{ws} 是水体 CH₄ 饱和浓度(μmol/L), C_A 为采样点现场大气中 CH₄ 浓度(μmol/L), α 为布氏系数.

1.4 CH₄ 气体传输速率与扩散通量计算

薄边界层扩散模型法(thin boundary layer equation, TBL)是目前国际上研究水—气界面 CH₄ 扩散通量(diffusive gases fluxes, F_D)常见的方法^[30-31]. 该种途径通量估算是基于表层水体溶解 CH₄ 浓度,并结合 Fick 定律获得,具体计算公式^[6,19]为:

$$F_D = k_x (C_{obs} - C_{eq}) \quad (5)$$

式中, F_D 为水—气界面 CH₄ 扩散通量(μmol/(m²·h)), k_x 为 CH₄ 传输速率(cm/h), C_{obs} 为表层水体 CH₄ 溶解浓度(μmol/L), C_{eq} 为表层水体与大气达平衡时的 CH₄ 浓度(mmol/L),根据 CH₄ 在大气中的分压及 CH₄ 的亨利常数计算获得.

气体传输速率 k_x 是上述模型估算中的重要参数,目前全球范围内对 k_x 的确定多数研究者采用下面的数学模型:

$$k_x = k_{600} (Sc/600)^{-x} \quad (6)$$

式中, x 是与风速相关的系数; Sc 是 $t^\circ\text{C}$ 下 CH₄ 气体的施密特(Schmidt)常数,可按照公式(7)计算得到:

$$Sc(\text{CH}_4) = 2039.2 - 120.31t + 3.4209t^2 - 0.040437t^3 \quad (7)$$

式中, k_{600} 是当 Schmidt 常数为 600 时的气体传输速率(cm/h),本文中气体传输系数 k_{600} 考虑了以下几种常用的数学模型经验公式,其中公式(8)来自文献[32]的研究报道,简称“模型 LM86”;公式(9)来自文献[10]的研究,简称“模型 Wan92”;公式(10)来自文献[33]的研究报道,简称“模型 MY95”;公式(11)来自文献[34]的研究,简称“模型 CC98”;公式(12)来自文献[35]的研究报道,简称“模型 RC01”;公式(13)来自文献[36]的研究,简称“模型 CW03”.

$$k_{600} = 0.17U_{10} \quad (8)$$

$$k_{600} = 0.31U_{10}^2 \quad (9)$$

$$k_{600} = 0.45U_{10}^{1.7} \quad (10)$$

$$k_{600} = 2.07 + (0.215U_{10}^{1.7}) \quad (11)$$

$$k_{600} = 1.91 \exp(0.35U_{10}) \quad (12)$$

$$k_{600} = 1.68 + 0.228U_{10}^{2.2} \quad (13)$$

式中, U_{10} 为水面上方 10 m 高处的风速(m/s),通常根据现场所测得的水体上方风速 U_z ,并结合以下公式换算得到:

$$U_{10} = U_z \left[1 + \frac{(C_{d10})^{1/2}}{k} \ln\left(\frac{10}{z}\right) \right] \quad (14)$$

式中, z 为测量风速时的高度(m), U_z 为 z 高度风速大小(m/s), C_{d10} 为 10 m 时的阻力系数(取 0.0013), k 为

Von Karman 常数(取 0.41)。

1.5 数据统计分析

采用 Excel 2003 对原始数据进行处理,用 OriginPro7.5 进行绘图。利用 SPSS17.0 统计软件包中单因素方差(one-way ANOVA)分析法中的 LSD 法(Least Significant Difference test)检验同一河口养殖塘在不同养殖阶段间的水体溶解 CH_4 浓度、水—气界面 CH_4 气体传输速率 k_x 及其扩散通量和环境变量的差异性。同一养殖阶段不同河口间的养殖塘水体溶解 CH_4 浓度、水—气界面 CH_4 气体传输速率 k_x 及其扩散通量和环境变量的差异性检验采用 SPSS17.0 中的独立样本 T 检验进行统计分析。以 $P<0.05$ 作为差异显著水平。水—气界面 CH_4 气体传输速率 k_x 及其扩散通量与环境变量间的相关关系使用 SPSS 17.0 中的 Pearson 相关分析法进行统计分析。以 $P<0.05$ 作为显著相关, $P<0.01$ 作为极显著相关。文中具体回归模型的选择根据回归方程拟合时的拟合优度判定系数 R^2 值高低来确定。文中误差线均为标准差。

2 结果与分析

2.1 基本气象要素与表层水体盐度变化特征

研究期间,闽江河口和九龙江河口养殖塘气温变化范围分别为 $23.19\sim 34.16$ 和 $24.38\sim 36.72^\circ\text{C}$ (图 2a), 均值分别为 27.87 ± 1.45 和 $28.42\pm 1.26^\circ\text{C}$ 。两个河口区养殖塘研究期间的风速变化范围分别为 $0.47\sim 5.41$ 和 $0.82\sim 3.56\text{ m/s}$ (图 2b), 均值分别为 2.26 ± 0.44 和 $2.32\pm 0.26^\circ\text{C}$; 气压变化范围分别为 $1001.14\sim 1017.23$ 和 $997.99\sim 1017.83\text{ hPa}$ (图 2c), 均值分别为 1009.50 ± 1.81 和 $1007.71\pm 2.11\text{ hPa}$ 。

研究期间,闽江河口和九龙江河口养殖塘水体盐度变化范围分别为 $1.87\text{‰}\sim 3.47\text{‰}$ 和 $6.30\text{‰}\sim 14.23\text{‰}$, 平均值分别为 $2.56\text{‰}\pm 0.09\text{‰}$ 和 $9.15\text{‰}\pm 0.54\text{‰}$, 呈现出随时间推移显著降低的趋势($P<0.001$)(图 2d)。养殖塘水体在上述两个河口均为碱性, pH 值变化范围分别为 $8.23\sim 10.31$ 和 $8.18\sim 9.72$, 均值分别为 9.20 ± 0.11 和 9.09 ± 0.07 ; DO 浓度在两个河口的变化范围分别为 $5.30\sim 18.91$ 和 $4.58\sim 14.46\text{ mg/L}$, 均值分别为 10.86 ± 0.65 和 $9.49\pm 0.49\text{ mg/L}$; DOC 浓度变化范围分别为 $9.19\sim 15.18$ 和 $4.79\sim 10.58\text{ mg/L}$, 均值分别为 12.73 ± 0.23 和 $6.85\pm 0.31\text{ mg/L}$; 水体 NO_3^--N 浓度变化范围分别为 $0.01\sim 0.09$ 和 $0.02\sim 0.26\text{ mg/L}$, 均值分别为 0.06 ± 0.01 和 $0.12\pm 0.01\text{ mg/L}$; Chl.a 浓度变化范围分别为 $98.22\sim 300.03$ 和 $24.71\sim 110.23\text{ }\mu\text{g/L}$, 均值分别为 211.79 ± 10.61 和 $69.45\pm 4.88\text{ }\mu\text{g/L}$ 。将两个河口进行比较, 闽江河口养殖塘水体盐度和 NO_3^--N 浓度均显著低于九龙江河口($P<0.001$), 但 DOC 和 Chl.a 浓度均显著高于九龙江河口($P<0.001$)。

2.2 水体溶解 CH_4 浓度及饱和度变化特征

两个河口区养殖塘水体溶解 CH_4 浓度及饱和度的变化情况如图 3 所示。研究期间, 闽江河口和九龙江河口养殖塘水体溶解 CH_4 浓度及饱和度均表现出 10 月 $>$ 8 月 $>$ 6 月的特征(图 3)。以上两个河口养殖塘表层水体溶解 CH_4 浓度变化范围分别为 $0.14\sim 0.94$ 和 $0.14\sim 0.60\text{ }\mu\text{mol/L}$ (图 3a), 均值分别为 0.43 ± 0.09 和 $0.42\pm 0.05\text{ }\mu\text{mol/L}$; 水体 CH_4 饱和度变化范围分别为 $173.46\%\sim 1547.69\%$ 和 $203.13\%\sim 1056.31\%$ (图 3b), 均值分别为 $642.19\%\pm 72.32\%$ 和 $636.06\%\pm 45.69\%$, 表明河口区养殖塘水体 CH_4 浓度介于饱和与过饱和状态之间。差异性分析显示, 两个河口养殖塘水体溶解 CH_4 浓度及其饱和度均呈现 8 和 10 月显著高于 6 月的特征($P<0.01$)。两个河口对比显示, 其养殖塘水体溶解 CH_4 浓度及饱和度呈现如下特征: 6 月, 闽江河口养殖塘略高于九龙江河口($P>0.05$); 8 月, 闽江河口养殖塘显著低于九龙江河口($P<0.01$); 10 月, 闽江河口养殖塘显著高于九龙江河口区($P<0.01$)。整体上, 闽江河口养殖塘水体溶解 CH_4 浓度及饱和度均高于九龙江河口, 但差异性不显著($P>0.05$)。

2.3 水—气界面 CH_4 气体传输速率变化特征

养殖塘水—气界面 CH_4 气体传输速率 k_x 在两个河口区的变化特征与风速变化特征相似, 6 种 TBL 模型计算获得的养殖塘水—气界面气体传输速率 k_x 在两个河口区均呈现 10 月 $>$ 8 月 $>$ 6 月的趋势(图 4)。研究期间, 模型 LM86、Wan92、MY95、CW03、RC01 和 CC98 估算出养殖塘水—气界面气体传输速率 k_x 在闽江河口的变化范围分别为 $0.09\sim 8.37$ 、 $0.10\sim 13.09$ 、 $0.16\sim 10.48$ 、 $0.24\sim 13.40$ 、 $2.38\sim 17.59$ 和 $2.24\sim 7.30\text{ cm/h}$ (图 4a), 均值分别为 1.60 ± 0.75 、 3.32 ± 1.17 、 3.07 ± 0.92 、 3.34 ± 1.18 、 6.29 ± 1.30 和 $3.87\pm 0.43\text{ cm/h}$; 在九龙江河口的变化范围分别为 $0.18\sim 2.19$ 、 $0.34\sim 5.86$ 、 $0.47\sim 5.33$ 、 $0.44\sim 5.68$ 、 $2.88\sim 8.64$ 和 $2.53\sim 4.88\text{ cm/h}$ (图 4b), 均值分别

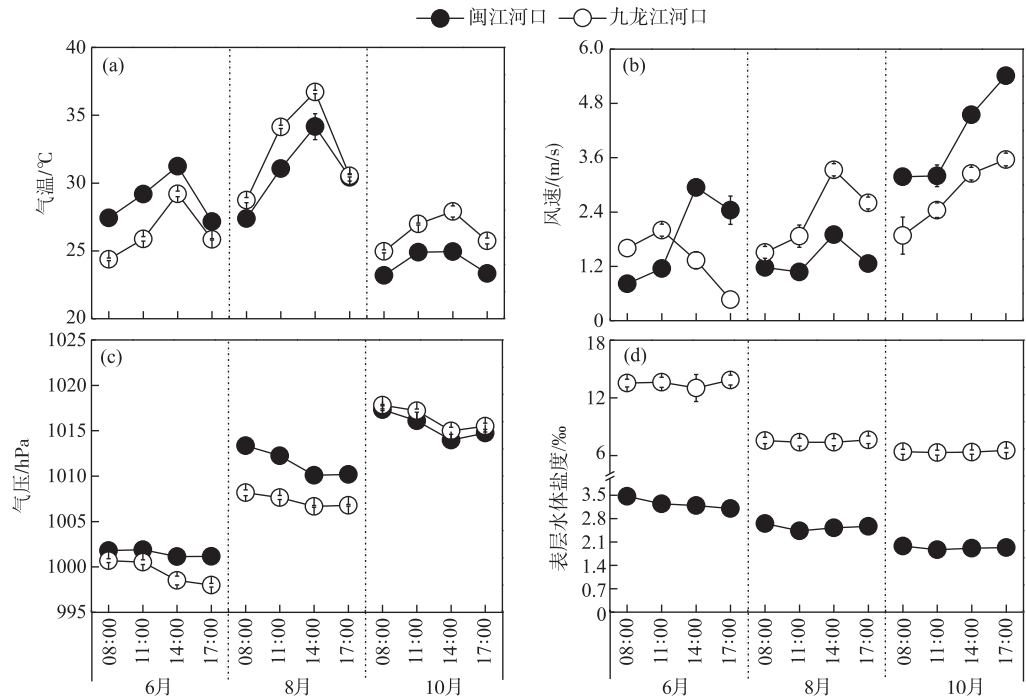


图2 闽江河口和九龙江河口养殖塘养殖期间基本气象要素(气温、风速和气压)和水体盐度变化特征

Fig.2 Variation of meteorological parameter and water salinity from aquaculture ponds in the Min River estuary and Jiulong River estuary

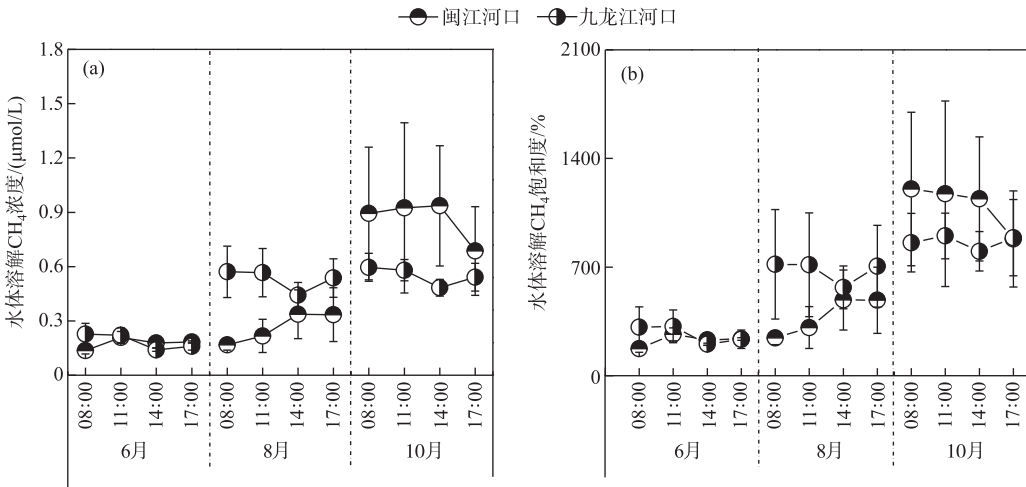


图3 闽江河口和九龙江河口养殖塘养殖期间水体溶解 CH_4 浓度及饱和度变化特征

Fig.3 Variation of dissolved CH_4 concentrations and saturation from aquaculture ponds in the Min River estuary and Jiulong River estuary

为 0.89 ± 0.19 、 3.17 ± 0.57 、 3.18 ± 0.52 、 3.14 ± 0.55 、 6.07 ± 0.61 和 4.07 ± 0.29 cm/h。6 种 TBL 模型中,模型 LM86 计算获得的气体传输速率 k_x 相对较低,模型 Wan92、MY95 和 CW03 计算的结果比较接近,而模型 RC01 估算

出的结果相对较高. 两个河口对比显示, 6 种 TBL 模型估算获得的养殖塘水—气界面气体传输速率 k_x 随养殖阶段变化呈现如下特征: 6 月和 8 月, 闽江河口养殖塘低于九龙江河口, 但差异不显著 ($P>0.05$); 10 月, 闽江河口养殖塘显著高于九龙江河口 ($P<0.01$). 整体上, 闽江河口养殖塘水—气界面平均 CH_4 气体传输速率 k_x 高于九龙江河口, 但差异性不显著 ($P>0.05$).

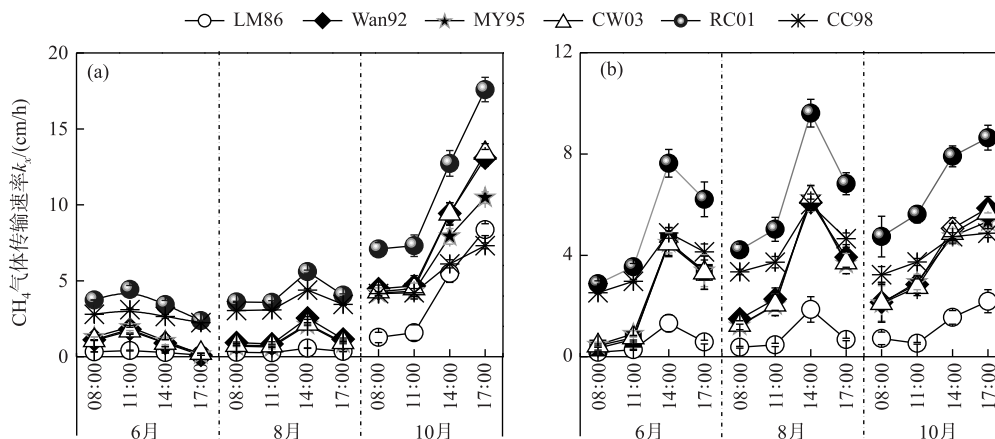


图 4 闽江河口 (a) 和九龙江河口 (b) 养殖塘养殖期间水—气界面 CH_4 气体传输速率 k_x 变化特征

Fig.4 Variation of the gas transfer velocity across water-air interface from aquaculture ponds in the Min River estuary (a) and Jiulong River estuary (b)

2.4 水—气界面 CH_4 扩散通量变化特征

6 种 TBL 模型计算结果均显示两个河口的养殖塘为大气库 CH_4 释放源, 且释放强度均呈现 10 月 $>$ 8 月 $>$ 6 月的特征 (图 5). 在估算结果上, 不同 TBL 模型估算出的水—气界面 CH_4 扩散通量存在差异. 模型 LM86 计算结果显示, 闽江河口和九龙江河口养殖塘 CH_4 扩散通量变化范围分别为 $0.28 \sim 26.55$ 和 $0.58 \sim 5.84 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 均值分别为 9.19 ± 2.67 和 $3.18 \pm 0.48 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$. 模型 Wan92、模型 MY95 和模型 CW03 计算的结果比较接近, 其变化范围分别为 $1.08 \sim 55.99$ 、 $1.19 \sim 48.51$ 、 $1.06 \sim 55.38 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ (闽江河口养殖塘) 和 $2.11 \sim 19.21$ 、 $2.26 \sim 18.30$ 、 $2.12 \sim 18.56 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ (九龙江河口养殖塘), 均值分别为 19.79 ± 4.69 、 17.54 ± 3.94 、 $19.63 \pm 4.68 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ (闽江河口养殖塘) 和 10.92 ± 1.49 、 10.92 ± 1.38 、 $10.76 \pm 1.44 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ (九龙江河口养殖塘). 模型 CC98 估算出闽江河口和九龙江河口养殖塘 CH_4 扩散通量变化范围分别为 $2.70 \sim 40.46$ 和 $3.97 \sim 20.08 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 均值分别为 16.73 ± 2.97 和 $14.05 \pm 1.28 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$. 相比上述几种模型, 模型 RC01 估算出的结果相对较高, 其扩散通量在闽江河口和九龙江河口养殖塘变化范围分别为 $3.54 \sim 79.85$ 和 $5.40 \sim 32.52 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 均值分别为 30.64 ± 6.28 和 $21.03 \pm 2.13 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$. 以上估算结果也显示, 6 种模型计算出来的养殖塘水—气界面 CH_4 扩散通量均呈现闽江河口显著高于九龙江河口的特征 ($P<0.01$).

2.5 气体传输速率、 CH_4 通量与主要环境因素、水体溶解 CH_4 浓度的关系

相关分析结果显示, 6 种 TBL 模型计算出的每个河口养殖塘水—气界面 CH_4 气体传输速率 k_x 与风速 U_{10} 均呈显著正相关 ($P<0.01$, 图 6), 表明风速是影响河口区养殖塘水—气界面 CH_4 气体传输速率的重要因子. 研究期间, 每个河口养殖塘水—气界面 CH_4 扩散通量与气体传输速率 k_x 均呈显著正相关关系 ($P<0.05$, 表 1), 表明风速也是影响河口区养殖塘水—气界面 CH_4 气体扩散通量变化的重要因子. 此外, 每个河口养殖塘水—气界面 CH_4 扩散通量除与水体盐度呈显著负相关 ($P<0.05$, 表 2) 外, 与其他环境参数 (如温度、气压、水体 pH 及溶解氧 DO 等) 的相关关系均较弱 ($P>0.05$). 每个河口养殖塘水—气界面 CH_4 扩散通量与水体溶解 CH_4 浓度均呈显著正相关 ($P<0.05$, 表 3),

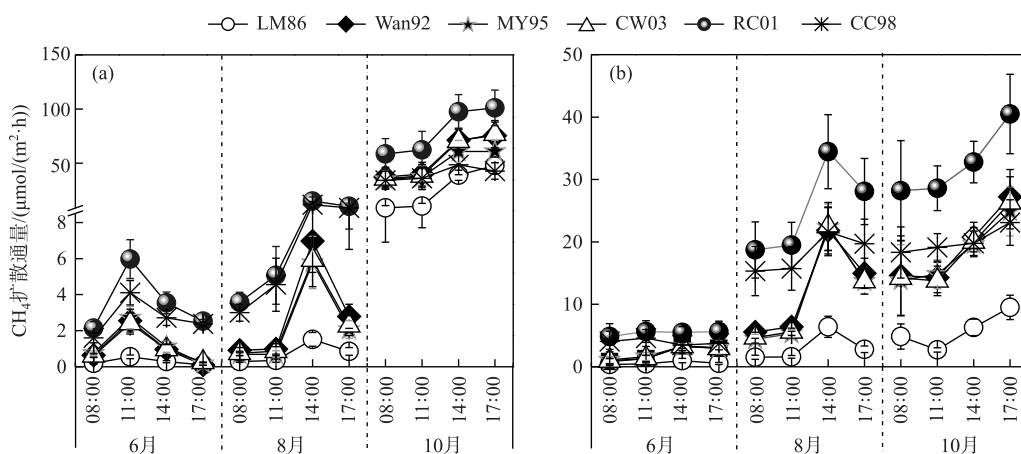
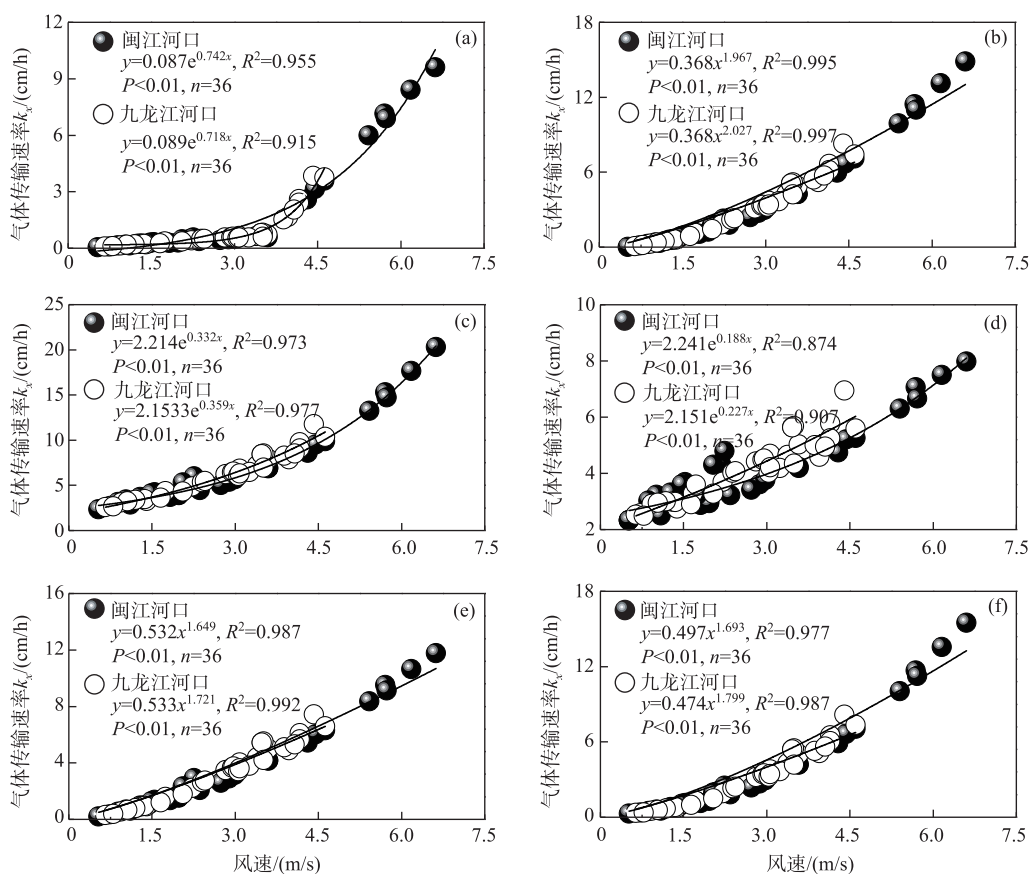

 图5 闽江河口(a)和九龙江河口(b)养殖塘养殖期间水—气界面 CH_4 扩散通量变化特征

Fig.5 Variation of the difussion CH_4 fluxes across water-air interface from aquaculture ponds in the Min River estuary (a) and Jiulong River estuary (b)


 图6 养殖塘水—气界面 CH_4 气体传输速率 k_x 与风速 U_{10} 的关系:

(a) ~ (f) 分别为模型 LM86、W92、RC01、CL98、MY95 和 CW03

Fig.6 Relationship between the gas transfer velocity of CH_4 across water-air interface and wind speed U_{10} in the shrimp ponds (a-f are models LM86, W92, RC01, CL98, MY95 and CW03, respectively)

表 1 养殖塘水—气界面 CH₄ 扩散通量与气体传输速率 k_x 的关系

Tab.1 Relationship between the diffusion flux of CH₄ across water-air interface and gas transfer velocity of CH₄ in the shrimp ponds

模型	闽江河口				九龙江河口				所有河口			
	回归方程	R^2	P 值	n	回归方程	R^2	P 值	n	回归方程	R^2	P 值	n
LM86	$y = 11.155 \ln(x) + 15.052$	0.70	<0.01	36	$y = 3.734 \ln(x) + 5.3227$	0.60	<0.01	36	$y = 5.455x - 0.467$	0.70	<0.01	72
W92	$y = 6.161x - 0.685$	0.60	<0.01	36	$y = 3.332x + 0.181$	0.41	<0.05	36	$y = 5.506x - 2.656$	0.54	<0.01	72
RC01	$y = 57.799 \ln(x) - 64.831$	0.57	<0.01	36	$y = 2.934x + 3.210$	0.17	>0.05	36	$y = 6.044x - 11.535$	0.42	<0.05	72
CL98	$y = 41.76 \ln(x) - 37.205$	0.42	<0.05	36	$y = 2.2359x + 4.9488$	0.15	>0.05	36	$y = 6.544x - 10.607$	0.25	>0.05	72
MY95	$y = 1.346x^{1.560}$	0.78	<0.01	36	$y = 3.253x + 0.315$	0.35	<0.05	36	$y = 5.555x - 3.329$	0.48	<0.01	72
CW03	$y = 20.583 \ln(x) + 8.687$	0.58	<0.01	36	$y = 1.799x^{1.234}$	0.64	<0.01	36	$y = 1.479x^{1.467}$	0.75	<0.01	72

表 2 养殖塘水—气界面 CH₄ 扩散通量与水体盐度的关系

Tab.2 Relationship between the diffusion flux of CH₄ across water-air interface and water salinity in the shrimp ponds

模型	闽江河口				九龙江河口			
	回归方程	R^2	P 值	n	回归方程	R^2	P 值	n
LM86	$y = 2816.5e^{-3.046x}$	0.61	<0.01	36	$y = 670.65x^{-2.861}$	0.46	<0.05	36
W92	$y = 6896.7e^{-3.022x}$	0.57	<0.01	36	$y = 92.007e^{-0.320x}$	0.43	<0.05	36
RC01	$y = 2759.1e^{-2.191x}$	0.60	<0.01	36	$y = 125.28e^{-0.246x}$	0.54	<0.01	36
CL98	$y = 928.11e^{-1.907x}$	0.59	<0.05	36	$y = 75.433e^{-0.229x}$	0.53	<0.01	36
MY95	$y = 4276.8e^{-2.783x}$	0.58	<0.01	36	$y = 84.48e^{-0.299x}$	0.45	<0.05	36
CW03	$y = 5685.8e^{-2.908x}$	0.59	<0.01	36	$y = 85.207e^{-0.306x}$	0.46	<0.01	36

表 3 养殖塘水—气界面 CH₄ 扩散通量与水体溶解 CH₄ 浓度的关系

Tab.3 Relationship between the diffusion flux of CH₄ across water-air interface and water dissolved CH₄ concentration in the shrimp ponds

模型	闽江河口				九龙江河口			
	回归方程	R^2	P 值	n	回归方程	R^2	P 值	n
LM86	$y = -36.149x^2 + 85.494x - 14.07$	0.53	<0.01	36	$y = 0.361e^{3.227x}$	0.42	<0.01	36
W92	$y = 32.315 \ln(x) + 58.872$	0.68	<0.01	36	$y = 38.912x - 3.607$	0.58	<0.01	36
RC01	$y = 89.509x - 8.1678$	0.81	<0.01	36	$y = 21.003 \ln(x) + 43.912$	0.66	<0.01	36
CL98	$y = 60.007x - 6.3854$	0.70	<0.05	36	$y = 37.824x - 3.4115$	0.56	<0.01	36
MY95	$y = 55.087x - 6.346$	0.79	<0.01	36	$y = 38.209x - 3.457$	0.65	<0.05	36
CW03	$y = 31.734 \ln(x) + 58.011$	0.67	<0.01	36	$y = 55.087x - 6.346$	0.59	<0.01	36

3 讨论

3.1 河口区养殖塘水—气界面 CH₄ 气体传输速率变化的影响因素

诸多实验数据等研究均表明,水—气界面 k_x 主要受风速驱动^[10,34,37]. 另外一些研究发现,因辐射和风力等外力作用诱发的水体对流混合能够改变溶解气体在垂直方向的输送力度,进而也会影响水—气界面 k_x ^[38-40]. 然而,Read 等^[40] 基于全球湖泊的统计分析发现只有在小型湖泊(<1 km²) 水体湍流混合速率才能显著影响 k_x ,大型湖泊中因湖面开阔, k_x 主要受风应力控制. 本研究结果显示,6 种 TBL 模型计算出的河口养殖塘水—气界面 CH₄ 气体传输速率 k_x 与风速 U_{10} 均呈现显著正相关关系($P<0.01$, 图 6),表明风速亦是影响河口区养殖塘水—气界面 k_x 变化的重要因子. 这一结论亦可通过以下情况来证实:(1) 受“伯努利效应”影响,大风是河口地区时常伴随的现象,是影响河口养殖塘水—气界面气体传输速率 k_x 不可忽略的外力作用;(2)

随养殖阶段推移,水—气界面 k_s 时间变化趋势与风速变化趋势高度吻合,即呈现高风速时, k_s 亦显著较高; (3) 每个养殖阶段,两个河口风速差异呈现不显著时,其水—气界面 k_s 差异性亦不显著; (4) 整个观测期间,水—气界面 k_s 与气温、水温、气压等环境参数的相关性较低 ($P>0.05$; 图 2a 和 2c), 表明热量差异等外力作用诱发的水体对流混合对本研究中养殖塘水—气界面 k_s 影响较小。

3.2 河口区养殖塘水—气界面 CH_4 扩散通量的影响因素

养殖塘水—气界面 CH_4 扩散通量在河口之间具有差异性,整体上呈现闽江河口显著高于九龙江河口的特征 ($P<0.01$)。由于两个河口养殖塘在养殖品种、养殖方式和日常管理等方面基本一致,因此上述差异主要是由水体盐度不同造成。受河流径流量大小影响,闽江口养殖塘水体盐度 ($2.56\pm0.09\text{‰}$) 要显著低于九龙江河口养殖塘 ($9.15\pm0.54\text{‰}$), 该种差异会显著影响到两个河口养殖塘沉积物产甲烷菌活性及其代谢能力。已有研究表明,较高的盐度环境会导致沉积物中产甲烷菌活性因外胞渗透势的降低而下降^[41-43]; 同时这种高盐度环境伴随着大量的硫酸盐还原菌,会与产甲烷菌竞争底物^[44-46], 最终会减少 CH_4 产生,并且降低气体释放通量。除了水体盐度,养殖塘水—气界面 CH_4 扩散通量在河口之间的差异性也跟两个河口养殖塘水体 DOC 及 Chl.a 浓度差异有关。研究期间,闽江河口养殖塘水体 DOC 和 Chl.a 浓度均显著高于九龙江河口 ($P<0.001$)。这种较高的 DOC 和 Chl.a 浓度可为沉积物具有更高的产甲烷菌活性和 CH_4 产生量提供了充足的底物来源保证^[8, 47-48], 进而促成闽江河口养殖塘比九龙江河口具有更高的水—气界面 CH_4 扩散通量。在河口区, NO_3^- -N 作为影响甲烷产生菌代谢过程的主要电子受体之一,其高低直接影响到对甲烷产生菌形成毒害作用的程度^[49, 50]。通常,较高的 NO_3^- -N 浓度环境对甲烷产生菌形成毒害作用的程度大于低 NO_3^- -N 浓度环境。因此,闽江河口养殖塘水体 NO_3^- -N 浓度显著低于九龙江河口 ($P<0.001$) 是引起闽江河口养殖塘水—气界面 CH_4 扩散通量显著高于九龙江河口的另一个重要因素。

养殖塘水—气界面 CH_4 扩散通量在每个河口区亦具有显著的时间变化特征。在影响水—气界面 CH_4 排放量时间动态因素上,风速是一个关键性因素。较高的风速不仅会使 CH_4 气体交换加快,其引起的水体扰动还会导致沉积物中的 CH_4 以气泡形式直接释放到大气,大大减少了 CH_4 通过沉积物—水界面和水体过程时被氧化的机会,进而能显著增加 CH_4 的排放量^[51-53]。本研究中,不同 TBL 模型估算出的水—气界面 CH_4 扩散通量均呈现 10 月 > 8 月 > 6 月的特征 (图 5), 与水—气界面 CH_4 气体传输速率 k_s 变化趋势基本一致 ($P<0.05$; 图 4 和表 1), 表明本研究的河口养殖塘水—气界面 CH_4 扩散通量时间变化亦受到风速影响。由于养殖塘在整个养殖期间,除补充因蒸发而损耗的水分,需与周边自然水体有 2~3 次接触外,其他时间与外界水体基本没有交换^[27]。所以沉积物中产生的 CH_4 在经过水体—大气的过程中,除了被水体氧化和排放进入大气库中而损耗,有相当一部分 CH_4 会溶解于水体中而库存起来。随着养殖时间推移,这种库存量会大大增加,而大气库中 CH_4 浓度在短期内变化又相对较小,故而会造成水—气界面 CH_4 浓度梯度在养殖后期较其他养殖时期大。且薄边界层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^[9-10]。因此,除了风速,本研究认为不同时间水体溶解 CH_4 浓度不同所造成的水—气界面 CH_4 浓度梯度也是引起河口养殖塘水—气界面 CH_4 扩散通量呈现上述时间变化特征的另一重要因素。这一结论亦可通过养殖塘水—气界面 CH_4 扩散通量与水体溶解 CH_4 浓度呈现显著正相关 ($P<0.05$ 或 $P<0.01$; 表 3) 来证实。相比其他水体理化性质,养殖塘水—气界面 CH_4 扩散通量与水体盐度的相关性表现得更好,并且达到显著负相关关系 ($P<0.05$ 或 $P<0.01$; 表 2)。因此,除了风速和水体溶解 CH_4 浓度,河口区养殖塘水—气界面 CH_4 扩散通量的时间变化趋势亦受到水体盐度的调控。

3.3 河口区养殖塘水—气界面 CH_4 扩散通量估算模型的不确定性分析与模型选择

已有诸多相关研究采用不同模型对天然水域水—气界面间气体交换通量进行估算。Zappa 等^[54] 采用 W92 和 RC01 模型公式同时估算了低风速条件下水—气界面间气体通量,并得到 W92 模型估算的通量要低于 RC01 模型的结论。Amouroux 等^[55] 应用 W92 和 LM86 模型公式同时估算了黑海水—气界面 CH_4 和 N_2O 排放通量,认为 W92 模型估算的通量大致是 LM86 模型的 1.8 倍。高洁等^[9] 通过 LM86、W92 和 RC01 模型对北京市区北土城公园的小月河水—气界面 CH_4 排放通量进行了估算,发现 RC01 模型估算的结果要明显高于模型 LM86 和模型 W92。类似的研究也被 Musenze 等^[6]、Xiao 等^[56] 和李建鸿等^[57] 报道。本研究中,不同 TBL 模型估算出的河口养殖塘水—气界面 CH_4 扩散通量也存在差异。相比之下,模型 LM86 估算出的通量最低,模

型 RC01 估算出的通量最高,而模型 Wan92、模型 MY95 与模型 CW03 估算出的通量处于前两种模型之间且彼此比较接近(图 5)。具体而言,本研究用模型 Wan92、MY95 与 CW03 估算的 CH_4 排放通量均大致是 LM86 模型的 2~3 倍,模型 CC98 和模型 RC01 估算的 CH_4 排放通量大致分别是模型 LM86 的 2~4 倍和 4~7 倍。以上研究结果均可表明,模型估算出的水—气界面 CH_4 扩散通量存在较大的不确定性。这种不确定性形成的原因是多方面的:首先,模型估算法是基于气体水—气界面扩散的过程半经验模型方法^[57-58],可能因对温度、风速、气压及水域大小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率产生较大偏差,这可能导致不同估算方法中的高估实际通量,有的却低估实际通量^[9];其次,水—气界面 CH_4 扩散通量的估算对气体传输速率 k_x 较为敏感^[12, 59],而上述 6 种模型计算出的 k_x 是基于风速函数估算得到,通常忽略了因辐射等外力作用诱发的水体对流混合的作用,进而也会给水—气界面 CH_4 扩散通量的估算带来偏差^[60-61];再者,不同模型所研究的对象具有针对性,估算出来的结果仅能代表某个水体在特定风速、水深或水域面积时的情况,这样的实验环境尚不能很好地代表不同地区或不同气候、水文条件下的其他水体环境实际状况,倘若用不同模型来估算同一研究对象的水—气界面 CH_4 扩散通量时也会引起模型间估算的结果存有较大的差异性。

本研究中涉及的 6 种参数化模型中,模型 LM86 是依据水中测定的 SF_6 (六氟化硫)逸出速率和相应的风速得到不同风速条件下 k_x 随 S_c (水的动力粘度)和风速变化的扩散模型;模型 Wan92 是依据核试验释放的 C^{14} 和自然 C^{14} 向水体中的长期输入速率提出的由 S_c 和风速估算 k_x 的扩散模型^[9]。这两种模型分别适用于受长期风速和短期或瞬间风速影响下的海洋水体环境的 k_x 估算。模型 CC98、模型 MY95 与模型 CW03 主要是源自于面积较大、水深较深的湖泊研究结果,常常用于受长期风速或短期风速影响下的大型湖泊及水库水体环境的 k_x 估算。模型 RC01 是在研究不同河流、河口时提出的一个依赖于风速和 S_c 的 k_x 估算模型。相比其他模型,模型 RC01 更适合用于水深较浅的水体环境 k_x 的估算,并且该种模型适用于任意风速环境影响的水体。河口区养殖塘具有水深较浅,不同时段、不同季节及不同地区的风速具有高度变化的特征,即任意性。基于以上综合分析,本研究因此认为两个河口区养殖塘水—气界面 CH_4 气体传输速率 k_x 及其扩散通量估算采用模型 RC01 更为适宜。

4 结论

1) 6 种模型估算结果均显示,两个河口区的养殖塘均表现为大气库 CH_4 释放源,释放强度呈现 10 月 > 8 月 > 6 月的特征;养殖塘水—气界面 CH_4 气体传输速率 k_x 在两个河口之间差异性虽不显著,但 CH_4 扩散通量在闽江河口显著高于九龙江河口。盐度、风速和水体溶解 CH_4 浓度是影响河口区养殖塘水—气界面 CH_4 扩散通量变化的重要因素。以上研究结果表明,采用参数化模型估算河口区养殖塘 CH_4 排放通量时需要考虑时空异质性问题。

2) 6 种模型估算出的河口养殖塘水—气界面 CH_4 气体传输速率 k_x 及其扩散通量存在差异。鉴于河口区养殖塘较浅的水深和不确定的风速环境,模型 RC01 可能更适宜用于估算闽江河口和九龙江河口养殖塘水—气界面 CH_4 气体传输速率 k_x 及其扩散通量。为获得精确估算河口区养殖塘水—气界面 CH_4 气体传输速率 k_x 及其扩散通量的模型,今后有必要深化开展该方面的研究工作,构建出更为适宜的参数化模型。

致谢:感谢福建师范大学亚地理科学学院任鹏、杜威宁、张璟钰等同学在野外样品采集和室内分析中给予的帮助。

5 参考文献

- [1] Myhre G, Shindell D, Bréon FM *et al.* Anthropogenic and Natural Radiative Forcing//Stocker T, Qin D, Plattner GK *et al.* eds. Climate change 2013: The physical science basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press.
- [2] World Meteorological Organization. WMO Greenhouse Gas Bulletin No.12, 2016. https://library.wmo.int/opac/doc_num.php?explnum_id=3084. pdf.

- [3] Bastviken D, Tranvik LJ, Downing JA *et al.* Freshwater methane emissions offset the continental carbon sink. *Science*, 2011, **331**(6013): 50.
- [4] Selvam BP, Natchimuthu S, Arunachalam L *et al.* Methane and carbon dioxide emissions from inland waters in India-implications for large scale greenhouse gas balances. *Global Change Biology*, 2014, **20**(11): 3397-3407.
- [5] Schrier-Uijl AP, Veraart AJ, Leffelaar PA *et al.* Release of CO_2 and CH_4 from lakes and drainage ditches in temperate wetlands. *Biogeochemistry*, 2011, **102**, 265-279.
- [6] Musenze RS, Grinham A, Werner U *et al.* Assessing the spatial and temporal variability of diffusive methane and nitrous oxide emissions from subtropical freshwater reservoirs. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**: 14499-14507.
- [7] Zhao Y, Zeng Y, Wu BF *et al.* Review of methods for measuring greenhouse gas flux from the air-water interface of reservoirs. *Advances in Water Science*, 2011, **22**(1): 135-146. [赵炎, 曾源, 吴炳方等. 水库水气界面温室气体通量监测方法综述. 水科学进展, 2011, **22**(1): 135-146.]
- [8] Yang P, Tong C. Emission paths and measurement methods for greenhouse gas flux from freshwater ecosystems: a review. *Acta Ecologica Sinica*. 2015, **35**(20): 6868-6880. [杨平, 仝川. 淡水水生生态系统温室气体排放的主要途径及影响因素研究进展. 生态学报, 2015, **35**(20): 6868-6880.]
- [9] Gao J, Zheng XH, Wang R *et al.* 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. *Climatic and Environmental Research*, 2014, **19**(3): 290-302. [高洁, 郑循华, 王睿等. 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. 气候与环境研究, 2014, **19**(3): 290-302.]
- [10] Wanninkhof R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 1992, **97**(C5): 7373-7382.
- [11] Yao X, Li Z, Guo JS *et al.* Comparison between closed static chamber method and thin boundary layer method on monitoring air-water CO_2 diffusion flux. *J Lake Sci*, 2015, **27**(2): 289-296. [姚骁, 李哲, 郭劲松等. 水-气界面 CO_2 通量监测的静态箱法与薄边界层模型估算法比较. 湖泊科学, 2015, **27**(2): 289-296.]
- [12] Vachon D, Prairie YT, Cole JJ. The relationship between near-surface turbulence and gas transfer velocity in freshwater systems and its implications for floating chamber measurements of gas exchange. *Limnology and Oceanography*, 2010, **55**(4): 1723-1732.
- [13] Vachon D, Prairie YT, Smith R. The ecosystem size and shape dependence of gas transfer velocity versus wind speed relationships in lakes. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 2013, **70**(12): 1757-1764.
- [14] Holgerson MA, Raymond PA. Large contribution to inland water CO_2 and CH_4 emissions from very small ponds. *Nature Geoscience*, 2016, **9**(3): 222-226.
- [15] Cole JJ, Caraco NF. Atmospheric exchange of carbon dioxide in a low-wind oligotrophic lake measured by the addition of SF_6 . *Limnology and Oceanography*, 1998, **43**(4): 647-656.
- [16] Wanninkhof R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean revisited. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2014, **12**(6): 351-362.
- [17] Bastviken D, Cole JJ, Pace ML *et al.* Fates of methane from different lake habitats: Connecting whole-lake budgets and CH_4 emissions. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2008, **113**(G2): G02024.
- [18] DelSontro T, Boutet L, St-Pierre A *et al.* Methane ebullition and diffusion from northern ponds and lakes regulated by the interaction between temperature and system productivity. *Limnology and Oceanography*, 2016, **61**(S1): S62-S77.
- [19] Natchimuthu S, Sundgren I, Gålfalk M *et al.* Spatio-temporal variability of lake CH_4 fluxes and its influence on annual whole lake emission estimates. *Limnology and Oceanography*, 2016, **61**(S1): S13-S26.
- [20] DelSontro T, Kunz MJ, Kempter T *et al.* Spatial heterogeneity of methane ebullition in a large tropical reservoir. *Environmental Science Technology*, 2011, **45**(23): 9866-9873.
- [21] Zhao JY, Zhang N, Xiao W *et al.* Greenhouse gas fluxes at water-air interface in small pond using flux-gradient method based on spectrum analyzer. *Environmental Science*, 2017, **38**(1): 41-51. [赵佳玉, 张弥, 肖薇等. 基于光谱分析仪的通量-梯度法测量小型池塘水-气界面温室气体交换通量. 环境科学, 2017, **38**(1): 41-51.]
- [22] Zheng CH, Zeng CS, Chen ZQ *et al.* A study on the changes of landscape pattern of estuary wetlands of the Minjiang River. *Wetland Science*, 2006, **4**(1): 29-34. [郑彩虹, 曾从盛, 陈志强等. 闽江河口区湿地景观格局演变研究. 湿地科学, 2006, **4**(1): 29-34.]

- [23] Wang HT, Yang XR, Zheng TL. Impact of simulated tide and vegetation on the wetland greenhouse gases fluxes. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, **33**(12): 3376-3385. [王海涛, 杨小茹, 郑天凌. 模拟潮汐和植被对湿地温室气体通量的影响研究. 环境科学学报, 2013, **33**(12): 3376-3385.]
- [24] Alongi DM, Pfitzner J, Trott LA *et al.* Rapid sediment accumulation and microbial mineralization in forests of the mangrove *Kandelia candel* in the Jiulongjiang Estuary, China. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2005, **63**(4): 605-618.
- [25] Yang P, Jing BS, Tan LS *et al.* Spatial-temporal variations of water column dissolved carbon concentrations and dissolved carbon flux at the sediment-water interface in the shrimp ponds from two subtropical estuaries. *Acta Ecologica Sinica*, 2018, **38**(6): 1994-2006. [杨平, 金宝石, 谭立山等. 亚热带河口陆基养虾塘水体溶解性碳浓度及沉积物-水界面碳通量时空动态特征. 生态学报, 2018, **38**(6): 1994-2006.]
- [26] Yang P, Tan LS, Jing BS *et al.* Variation of nutrients and chlorophyll a contents in the shrimp ponds of Jiulong River Estuary and their influencing factors. *Wetland Science*, 2017, **15**(6): 795-801. [杨平, 谭立山, 金宝石等. 九龙江河口区养虾塘水体营养盐与叶绿素 a 含量的变化特征及影响因素. 湿地科学, 2017, **15**(6): 795-801.]
- [27] Yang P, Lai DYF, Jin BS *et al.* Dynamics of dissolved nutrients in the aquaculture shrimp ponds of the Min River estuary, China: Concentrations, fluxes and environmental loads. *Science of the Total Environment*, 2017, **603/604**: 256-267.
- [28] Zhang GL, Zhang J, Liu SM *et al.* Methane in the Changjiang (Yangtze River) Estuary and its adjacent marine area: riverine input, sediment release and atmospheric fluxes. *Biogeochemistry*, 2008, **91**(1): 71-84.
- [29] Wang DQ, Chen ZL, Sun WW *et al.* Methane and nitrous oxide concentration and emission flux of Yangtze Delta plain river net. *Science in China Series B: Chemistry*, 2009, **52**(5): 652-661.
- [30] Bastviken D, Santoro AL, Marotta H *et al.* Methane emissions from Pantanal, South America, during the low water season: toward more comprehensive sampling. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(14): 5450-5455.
- [31] 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 Quebec, Canada. *Biogeosciences*, 2011, **8**: 41-53.
- [32] Liss PS, Merlivat L. Air-sea gas exchange rates: introduction and synthesis//Buat-Menard P ed. In the role of air-sea exchange in geochemical cycling. Reidel: Dordrecht, 1986: 113-129.
- [33] MacIntyre S, Wanninkhof R, Chanton JP. Trace gas exchange across the air-water interface in freshwater and coastal marine environments//Matson PA, Harriss RC eds. Biogenic trace gases: Measuring emissions from soil and water. Cambridge: Blackwell Scientific Publications Ltd, 1995: 52-97.
- [34] Cole JJ, Caraco NF. Atmospheric exchange of carbon dioxide in a low-wind oligotrophic lake measured by the addition of SF₆. *Limnology and Oceanography*, 1998, **43**(4): 647-656.
- [35] Raymond P, Cole J. Gas exchange in rivers and estuaries: Choosing a gas transfer velocity. *Estuaries and Coasts*, 2001, **24**(2): 312-317.
- [36] Crusius J, Wanninkhof R. Gas transfer velocities measured at low wind speed over a lake. *Limnology and Oceanography*, 2003, **48**(3): 1010-1017.
- [37] Wanninkhof R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean revisited. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2014, **12**(6): 351-362.
- [38] Eugster W, Kling G, Jonas T *et al.* CO₂ exchange between air and water in an Arctic Alaskan and midlatitude Swiss lake: Importance of convective mixing. *Journal of Geophysical Research*, 2003, **108** (D12): 4362. DOI: 10.1029/2002JD002653.
- [39] Rutgersson A, Smedman A. Enhanced air-sea CO₂ transfer due to water-side convection. *Journal of Marine Systems*, 2010, **80**(1/2): 125-134.
- [40] Read JS, Hamilton DP, Desai AR *et al.* Lake-size dependency of wind shear and convection as controls on gas exchange. *Journal of Geophysical Research*, 2012, **39**: L09405. DOI: 10.1029/2012GL051886.
- [41] Smith JM, Green SJ, Kelley CA *et al.* Shifts in methanogen community structure and function associated with long-term manipulation of sulfate and salinity in a hypersaline microbialmat. *Environmental Microbiology*, 2008, **10**(2): 386-394.
- [42] Chambers LG, Osborne TZ, Reddy KR. Effect of salinity-altering pulsing events on soil organic carbon loss along an intertidal wetland gradient: a laboratory experiment. *Biogeochemistry*, 2013, **115**(1/2/3): 363-383.
- [43] Hu MJ, Ren HC, Li JB *et al.* Response of gaseous carbon emissions to low-level salinity increase in tidal marsh ecosystem of the Min River estuary, southeastern China. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, **52**: 210-222.

- [44] Howarth RW. The ecological significance of sulfur in the energy dynamics of salt marsh and coastal marine sediments. *Biogeochemistry*, 1984, **1**(1): 5-27.
- [45] Hugo A, Peter M, Reiner W *et al.* Sulfate-containing amendments to reduce methane emissions from rice fields: mechanisms, effectiveness and costs. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 2001, **6**(1): 71-89.
- [46] Huang JF, Ni JZ, Tong C *et al.* Methane production and inhibition via sulfate reduction in a brackish marsh of the Min River Estuary. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, **35**(3): 862-872. [黄佳芳, 倪进治, 仝川等. 闽江口半咸水沼泽湿地土壤甲烷产生过程及硫酸盐还原对其抑制作用研究. 环境科学学报, 2015, **35**(3): 862-872.]
- [47] Segers R. Methane production and methane consumption: a review of processes underlying wetland methane fluxes. *Biogeochemistry*, 1998, **41**(1): 23-51.
- [48] Chen Y, Dong SL, Wang F *et al.* Carbon dioxide and methane fluxes from feeding and no-feeding mariculture ponds. *Environmental Pollution*, 2016, **212**: 489-497.
- [49] Chidthaisong A, Conrad R. Turnover of glucose and acetate coupled to reduction of nitrate, ferrous iron and sulfate and to methanogenesis in anoxic ricefield soil. *FEMS Microbiology Ecology*, 2000, **31**: 73-76.
- [50] Zeng CS, Wang WQ, Tong C *et al.* Effects of different exogenous electron acceptors and salt import on methane production potential of estuarine marsh soil. *Geographical Research*, 2008, **27**(6): 1321-1330. [曾从盛, 王维奇, 仝川等. 不同电子受体及盐分输入对河口湿地土壤甲烷产生潜力的影响. 地理研究, 2008, **27**(6): 1321-1330.]
- [51] Kiene RP. Production and consumption of methane in aquatic systems // Rogers JE, Whitman WB eds. Microbial production and consumption of greenhouse gases: Methane, nitrogen oxides and halomethanes. Washington DC: American Society for Microbiology, 1991: 111-146.
- [52] Huttunen JT, Väisänen TS, Hellsten SK *et al.* Fluxes of CH_4 , CO_2 , and N_2O in hydroelectric Reservoirs Lokka and Porttipahta in the northern boreal zone in Finland. *Global Biogeochemical Cycles*, 2002, **16**(1): 1-17.
- [53] Long L, Xiao SB, Zhang C *et al.* Characteristics of methane flux across the water-air interface in subtropical shallow ponds. *Environmental Science*, 2016, **37**(12): 4552-4559. [龙丽, 肖尚斌, 张成等. 亚热带浅水池塘水-气界面甲烷通量特征. 环境科学, 2016, **37**(12): 4552-4559.]
- [54] Zappa CJ, McGillis WR, Raymond PA *et al.* Environmental turbulent mixing controls on air-water gas exchange in marine and aquatic systems. *Geophysical Research Letters*, 2007, **34**: L10601.
- [55] Amouroux D, Roberts G, Rapsomanikis S *et al.* Biogenic gas (CH_4 , N_2O , DMS) emission to the atmosphere from near-shore and shelf waters of the north-western Black Sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2002, **54**(3): 575-587.
- [56] Xiao QT, Zhang M, Hu ZH *et al.* Spatial variations of methane emission in a large shallow eutrophic lake in subtropical climate. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2017, **122**(7): 1597-1614. DOI: 10.1002/2017JG003805.
- [57] Li JH, Pu JB, Sun PA *et al.* Summer greenhouse gases exchange flux across water-air interface in three water reservoirs located in different geologic setting in Guangxi, China. *Environmental Science*, 2015, **36**(11): 4032-4042. [李建鸿, 蒲俊兵, 孙平安等. 不同地质背景水库区夏季水-气界面温室气体交换通量研究. 环境科学, 2015, **36**(11): 4032-4042.]
- [58] Anderson DE, Striegl RG, Stannard DI *et al.* Estimating lake-atmosphere CO_2 exchange. *Limnology and Oceanography*, 1999, **44**(4): 988-1001.
- [59] Dugan HA, Woolway RI, Santoso AB *et al.* Consequences of gas flux model choice on the interpretation of metabolic balance across 15 lakes. *Inland Waters*, 2016, **6**(4): 581-592.
- [60] MacIntyre S, Jonsson A, Jansson M *et al.* Buoyancy flux, turbulence, and the gas transfer coefficient in a stratified lake. *Geophysical Research Letters*, 2010, **37**(24): L24604. DOI: 10.1029/2010GL044164.
- [61] Podgajsek E, Sahlée E, Rutgersson A. Diel cycle of lake-air CO_2 flux from a shallow lake and the impact of waterside convection on the transfer velocity. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2015, **120**(1): 29-38.