

三峡澎溪河水-气界面温室气体模型估算及其敏感性分析*

赫斌^{1,2}, 李哲^{2,3,4**}, 姚骁^{1,2}, 郭劲松^{2,3}, 陈永柏⁴, 李翀⁴

(1: 重庆大学城市建设与环境工程学院, 重庆 400044)

(2: 中国科学院水库水环境重点实验室, 重庆 400714)

(3: 中国科学院重庆绿色智能技术研究院, 重庆 400714)

(4: 中国长江三峡集团公司, 北京 100038)

摘要: 模型估算法是水-气界面温室气体通量监测的主要方法, 所得成果也不胜枚举. 然而监测过程中诸多环境因素会对最终结果产生不确定的影响. 结合三峡库区澎溪河背景条件, 利用模型估算法进行水-气界面温室气体通量(以 CO₂ 为例)估算, 并且采用修正 Morris 筛选法尝试分析模型估算法中各个参数对温室气体扩散通量(以 CO₂ 为例)的局部敏感性. 研究表明: 利用模型估算法计算三峡澎溪河流域水-气界面温室气体通量具有较高的可行性和可靠性; 风速、水温以及 pH 值会对监测结果产生影响, 且风速越强、水温越高、pH 值越小, CO₂ 扩散通量就越大; pH 值是高灵敏参数, 风速和水温是灵敏参数. 在三峡库区澎溪河监测过程中更应注意 pH 值的精确性, 每次采样前需校正仪器.

关键词: 模型估算法; 局部敏感性分析; 风速; 水温; pH 值; 澎溪河; 三峡水库; 温室气体扩散通量

The model estimation and sensitivity analysis of greenhouse gas on water-air interface in Pengxi River, Three Gorges Reservoir

HE Bin^{1,2}, LI Zhe^{2,3,4**}, YAO Xiao^{1,2}, GUO Jinsong^{2,3}, CHEN Yongbo⁴ & LI Chong⁴

(1: *Faculty of Urban Construction and Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P.R.China*)

(2: *Key Laboratory of Reservoir Water Environment, Chinese Academy of Sciences, Chongqing 400714, P.R.China*)

(3: *Chongqing Institute of Green and Intelligent Technology, Chinese Academy of Sciences, Chongqing 400714, P.R.China*)

(4: *China Three Gorges Corporation, Beijing 100038, P.R.China*)

Abstract: Model estimation is one of the main method in greenhouse gas flux monitoring of water-air interface, which has made many achievements. However, many environmental factors will be uncertain influence on the final result in the process of monitoring. In Pengxi River of Three Gorges Reservoir, the water-gas interface greenhouse gas flux (CO₂, for example) was estimated with the model estimation, and the local sensitivity analysis fixed Morris screening method was carried out for all the parameters in model estimation on greenhouse gas diffusion flux. The research shows that the model estimation is used to calculate greenhouse gas flux on water-air interface in Pengxi River, Three Gorges Reservoir has high feasibility and reliability; wind velocity, water temperature and pH value will affect the monitoring results. And the stronger the wind speed, the higher the water temperature, the smaller the pH value, the greater the CO₂ diffusion flux; The pH value is a highly sensitive parameter, while wind speed and water temperature are sensitive parameters. In the monitoring process in Pengxi River of Three Gorges Reservoir, the instrument should be corrected in order to ensure the accuracy of pH value before sampling.

Keywords: Model estimation method; local sensitivity analysis; wind velocity; water temperature; pH value; Pengxi River; Three Gorges Reservoirs; greenhouse gas flux

目前,水-气界面温室气体通量的监测方法通常有:模型估算法、箱法、微气象法和遥感反演法等^[1]. 而

* 国家水体污染控制与治理重大专项(2014ZX07104-006-02)、国家自然科学基金项目(51679226)和中国长江三峡集团公司科研项目联合资助. 2015-11-02 收稿;2016-08-15 收修改稿. 赫斌(1991~),男,硕士研究生;E-mail: binhe85@163.com.

** 通信作者;E-mail: Lizhe@cigit.ac.cn.

模型估算法作为国际水电协会(IHA)推荐使用的温室气体监测方法之一,因其简单、灵活、易操作等特点在野外现场监测中最为常用,所得成果也不胜枚举,比如 Demarty 等^[2]、Atilla 等^[3]、Roland 等^[4]、范成新等^[5]分别对加拿大 Eastmain 水库及湖泊、美国 Superior 湖、巴西 5 个水库和我国太湖的温室气体进行监测。

模型估算法的原理是根据空气和水体内气体成分的浓度梯度并运用 Fick 定律来估算通量^[6]。想要得到较准确的监测结果,气体在这两种介质中的浓度测定和传质系数的确定就成了最关键的核心。但是浓度和传质系数会严重地受到监测时环境因素如 pH 值、水温、风速的影响。本文将三峡库区支流澎溪河水-气界面的温室气体通量(以 CO₂ 为例)的实际采样数据为基础,尝试分析模型估算法的可靠性和 3 个环境参数(pH 值、水温和风速)对温室气体扩散通量(以 CO₂ 为例)的敏感性。

1 材料与方法

1.1 研究区域与样品采集

澎溪河流域(31°00′~31°42′N, 107°56′~108°54′E)位于四川盆地东部边缘,流域面积 5173 km²,干流全长 182.4 km,是三峡库区北岸中段流域面积最大的支流(图 1)。该水域在夏季低水位阶段平均水深不足 10 m,冬季高水位阶段平均水深将超过 40 m,水域物理边界呈现显著的季节性交替特征,澎溪河流域包含了峡谷、消落区以及湖库等各种特征的水域,其在三峡水库中具有代表性。为开展对水-气界面温室气体通量(以 CO₂ 为例)的计算,本研究选择澎溪河流域内的温泉、开县、白家溪、养鹿、渠马、高阳、黄石、双江 8 个研究点位。于 2011 年 1—12 月一个完整的丰、枯水期运行阶段开展逐月跟踪观测。采集位置选取在澎溪河中心河面,采样水深为 0.5 m,采样时间控制在每月 10 日的 9:30—16:30 之间。

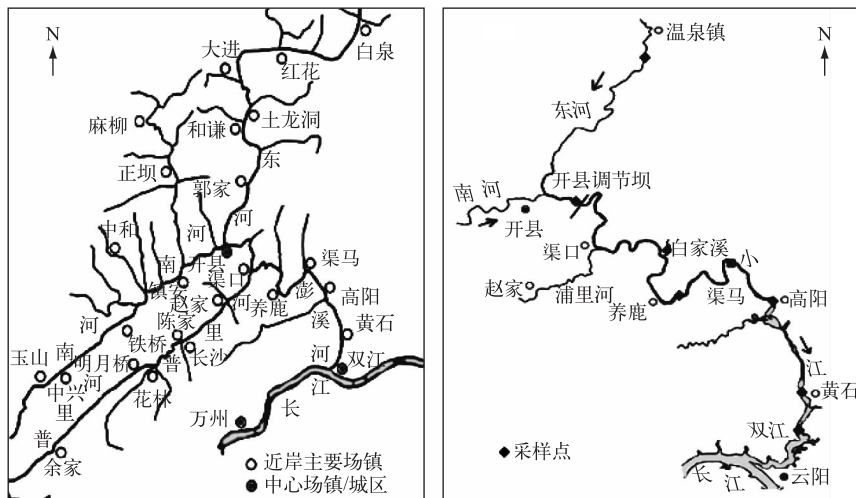


图 1 澎溪河流域水系及采样点示意图

Fig.1 Sketch of backwater area and sampling sites in the Pengxi River

1.2 数据来源与分析方法

所有数据均录入 Excel 或 Origin 软件进行统计分析,采用变异系数 CV 值表征数据变化幅度。采用 YSI[®] ProODO 溶解氧仪现场测定水温(精度 0.1℃);采用 SMAR[®] AR-836 风速仪现场测量水面上方 2 m 处的瞬时风速(U_2)(精确度 0.1 m/s),并通过公式(5)换算成水面上方 10 m 风速(U_{10} , m/s);采用 YSI[®] 63 现场测定水体 pH 值(精度 0.01);采用 HACH[®] 微量滴定器(精度为 1.25 μl)及标准硫酸溶液现场滴定碱度;水体中的二氧化碳分压($p\text{CO}_2$)根据 pH 值、碱度及亨利常数计算而得;采用手持式数字大气计现场测定气温和大气压。

2 水-气界面温室气体模型估算法

2.1 模型估算法的通量计算原理

根据 Fick 定律,对于淡水水体,水-气界面 CO_2 交换通量(正为释放、负为吸收)可由公式(1)计算得出^[7]:

$$F_{\text{CO}_2} = k_x (C_{\text{water}} - C_{\text{air}}) \quad (1)$$

式中, F_{CO_2} 为水-气界面 CO_2 扩散通量($\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$); k_x 为 CO_2 传质系数(cm/h); C_{water} 为 CO_2 在水中的浓度(mmol/L); C_{air} 为现场温度及压力下 CO_2 气体在水中的饱和浓度(mmol/L)。

对于传质系数 k_x 的估算,目前通用的 2 种模型分别是薄边界层模型(TBL)和表面更新模型(SRM)。TBL 模型是假定气体转移是由水表面的薄边界层控制的水-气界面的浓度与大气中气体浓度形成溶解平衡;而 SRM 模型是假定水面漩涡可取代水表面薄层,且取代速度决定于水的被搅动程度。针对湖泊、水库生态系统的研究,目前世界范围内对 k_x 系数的确定绝大多数采用的是 1989 年 Jähne 等^[8]和 1998 年 Cole 等建立的经验公式^[9-11]:

$$k_{\text{CO}_2} = k_{600} \left(\frac{600}{Sc} \right)^{0.67} \quad (2)$$

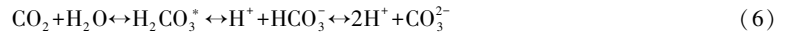
$$k_{600} = 2.07 + 0.215U_{10}^{1.7} \quad (3)$$

$$Sc(\text{CO}_2) = 1911.1 - 118.11t + 3.4527t^2 - 0.04132t^3 \quad (4)$$

$$U_{10} = U_z \left[1 + \frac{(C_{d10})^{1/2}}{\kappa} \ln \left(\frac{10}{z} \right) \right] \quad (5)$$

式中, k_{600} 为六氟化硫(SF_6)气体的交换系数(cm/h); Sc 为 $t^\circ\text{C}$ 下 CO_2 的 Schmidt 常数; U_{10} 为水面上方 10 m 处风速(m/s); t 为温度($^\circ\text{C}$); z 为测量风速时的高度(m); U_z 为高度 z 时的风速大小(m/s); C_{d10} 为 10 m 时的阻力系数,取 0.0013; κ 为 Von Karman 常数,取 0.41。

对水中 CO_2 浓度的确定采用水化学平衡法,即通过测定水样中溶解性无机碳(DIC)浓度或碱度、pH 值及水温求得水中 CO_2 浓度^[12]。水体中 DIC 由 CO_2 、 H_2CO_3 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 组成,平衡时各组份在水溶液中的浓度主要与 pH 值、水温和水中离子强度(I)有关。假设淡水系统中离子强度 $I=1$,根据 CO_2 在水溶液中的碳酸平衡原理:



计算水溶液中 CO_2 浓度:

$$c(\text{CO}_2)_{\text{water}} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HCO}_3^-)}{K_1} \quad (7)$$

$$c(\text{CO}_2)_{\text{water}} = \frac{\text{DIC}}{1 + \frac{K_1}{c(\text{H}^+)} + \frac{K_1 \cdot K_2}{c(\text{H}^+)^2}} \quad (8)$$

式中, $c(\text{CO}_2)_{\text{water}}$ 为水中 CO_2 浓度(mmol/L); K_1 、 K_2 为平衡常数; $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{HCO}_3^-)$ 分别为水中 H^+ 和 HCO_3^- 浓度(mmol/L);DIC 为水中溶解性无机碳浓度(mmol/L)。

通常 K_1 、 K_2 计算公式^[13]为:

$$pK_1 = -6320.813/T_K - 19.569224 \ln T_K + 126.34048 \quad (9)$$

$$pK_2 = -5143.692/T_K - 14.613358 \ln T_K + 90.18333 \quad (10)$$

式中, T 为采样时的水温($^\circ\text{C}$)。

2.2 技术路线图

模型估算法的实施技术路线如图 2 所示。

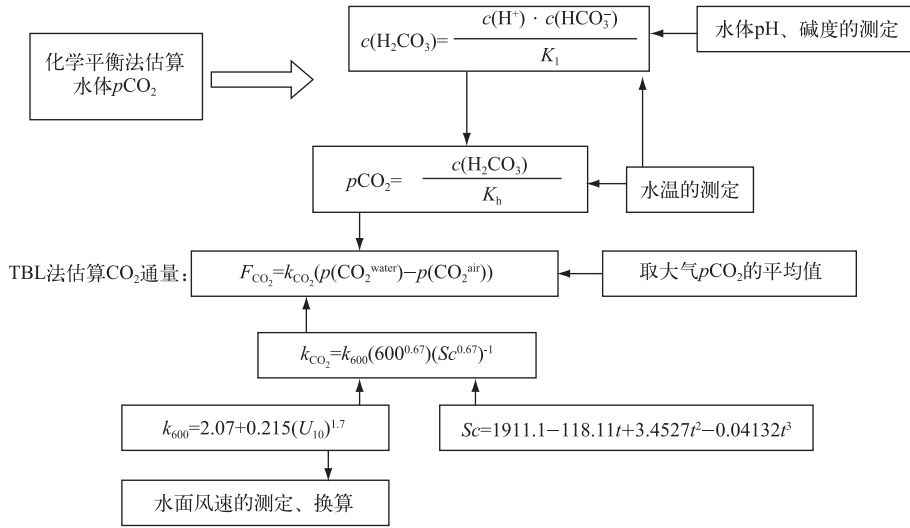


图2 模型估算法(水化学平衡)计算示意

Fig.2 Process of model calculated method (water chemical equilibrium)

3 局部敏感性分析方法

3.1 局部敏感性分析原理

Morris 筛选法为目前应用较广的一种局部灵敏度分析方法^[14]。Morris 筛选法选取模型其中一变量 x_i , 其余参数值固定不变, 在变量阈值范围内随机改变 x_i , 运行模型得到目标函数 $y(x) = y(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$ 的值, 用影响值 e_i 判断参数变化对输出值的影响程度^[15], 公式为:

$$e_i = (y^* - y) / \Delta_i \tag{11}$$

式中, y^* 为参数变化后的输出值; y 为参数变化前的输出值; Δ_i 为参数 i 的变幅。

修正的 Morris 筛选法采用自变量以固定步长变化, 灵敏度判别因子取 Morris 多个平均值^[16], 公式为:

$$S_i = \sum_{i=0}^{n-1} \frac{(Y_{i+1} - Y_i) / Y_0}{(P_{i+1} - P_i) / 100} / (n - 1) \tag{12}$$

式中, S_i 为灵敏度判别因子; Y_i 为模型第 i 次运行输出值; Y_{i+1} 为模型第 $i+1$ 次运行输出值; Y_0 为参数率定后计算结果初始值; P_i 为第 i 次模型运算参数值相对于率定参数后参数值变化的百分率; P_{i+1} 为第 $i+1$ 次模型运算参数值相对于率定后初始参数值的变化百分率; n 为模型运行次数。

表1 参数敏感度分级^[17]

Tab.1 Sensitivity classes

等级	灵敏度范围	灵敏度
I	$0 \leq S_i < 0.05$	不灵敏
II	$0.05 \leq S_i < 0.2$	中等灵敏
III	$0.2 \leq S_i < 1$	灵敏
IV	$ S_i \geq 1$	高灵敏

3.2 参数敏感度分级

参照已有文献^[17]对参数局部灵敏度的分级, 进行灵敏度分析说明(表1)。

4 结果与分析

4.1 模型估算结果

在模型估算法的基础上, 对澎溪河流域从上游到下游 8 个点位(温泉、高阳、双江等)的水-气界面 CO₂ 扩散通量进行计算, 结果见表 2。

由于 CO₂ 扩散通量、pH、水温、风速的量纲不同, 所以用 CV 来表征全年数据组的离散程度。由表 2 可知, 澎溪河上、中、下游 8 个监测点位 3 组现场指标中 pH 的 CV 最小, CV 均呈现出 pH < 水温 < 风速的趋势, pH 值

的变化对 CO₂ 扩散通量变化影响最大。

纵向比较各个点位的全年监测结果(表 2)发现,位于上游的温泉点位 CO₂ 扩散通量、pH 和水温的 CV 值均最小;位于下游的双江点位 CO₂ 扩散通量和 pH 的 CV 值均最大。pH 值的变化与 CO₂ 扩散通量的变化保持一致。在白家溪点位,水温和风速的 CV 值同时达到最大,而该点位 CO₂ 与 pH 的 CV 值处于较大值位置,说明 pH 值、水温和风速都对 CO₂ 扩散通量变化产生了影响,但当水温和风速的变化幅度最大时,CO₂ 扩散通量变化未达到最大值,CO₂ 扩散通量的 CV 值未达到最大。

这表明在澎溪河流域内,pH、水温、风速均能对 CO₂ 扩散通量产生较大影响,并且 pH 值对 CO₂ 扩散通量影响最大。pH 值是高灵敏参数,风速和水温是灵敏参数。

表 2 研究期间澎溪河流域的水-气界面 CO₂ 扩散通量
Tab.2 CO₂ diffusion flux of water-air interface in Pengxi River during the study period

采样地点	参数	CO ₂ 扩散通量/ (mmol/(m ² ·h))	pH	水温/℃	风速/(m/s)
渠马	均值	2.537	8.14	20.7	0.9
	变幅	-1.741~7.178	7.47~8.92	11.4~33.3	0~3.1
	CV	1.231	0.063	0.327	1.023
高阳	均值	1.200	8.34	21.5	1.6
	变幅	-1.529~5.362	7.66~9.26	11.5~35.1	0~4.1
	CV	1.847	0.073	0.340	0.862
黄石	均值	2.061	8.32	21.5	1.1
	变幅	-1.402~6.590	7.69~9.20	11.4~32.8	0.1~3.0
	CV	1.545	0.07	0.314	0.857
温泉	均值	6.226	7.91	17.7	1.6
	变幅	0.837~11.733	7.64~8.17	11.9~24.4	0.2~2.8
	CV	0.516	0.018	0.244	0.539
开县	均值	5.505	7.99	19.8	0.5
	变幅	-0.654~19.057	7.54~8.72	9.9~29.4	0~1.4
	CV	1.093	0.039	0.329	1.036
白家溪	均值	3.083	8.15	21.3	0.7
	变幅	-1.030~14.954	7.46~9.01	10.3~34.1	0~2.0
	CV	1.663	0.061	0.366	1.097
养鹿	均值	4.041	8.28	20.9	1.1
	变幅	-2.025~21.548	7.51~9.14	11.2~33.1	0.2~2.0
	CV	1.774	0.069	0.333	0.506
双江	均值	0.714	8.43	21.5	1.7
	变幅	-2.235~2.583	7.77~9.47	12.6~34.1	0.2~2.7
	CV	2.120	0.073	0.305	0.404

澎溪河上游温泉-开县段分别布设了温泉和开县两个点位。两个点位全年的水-气界面 CO₂ 通量释放量大于吸收量。温泉点位全年 CO₂ 通量呈现释放态,而开县点位也仅在 10 月份时呈现吸收态,吸收值为 0.654 mmol/(m²·h)。其余月份均呈现释放态。温泉点位全年 CO₂ 释放通量均值为 6.226 mmol/(m²·h);最大值出现在 3 月,为 11.733 mmol/(m²·h);最小值出现在 2 月,为 0.837 mmol/(m²·h)。而开县点位的释放通量最大值出现在 2 月,为 19.057 mmol/(m²·h)。纵观全年,上游点位 CO₂ 释放通量枯水期大于丰水期,在冬季高水位时期(枯水期),CO₂ 释放维持在一个较高的水平(图 3)。

在澎溪河流域中游的白家溪-养鹿区段分别布设了白家溪、养鹿、渠马点位。冬季高水位时期 3 个点位的 CO₂ 释放量较大,养鹿和白家溪点位在 12 月 CO₂ 释放量达到最大值,分别为 21.548 和 14.954 mmol/(m²·h)。渠马点位的全年 CO₂ 释放通量范围为-1.741~7.178 mmol/(m²·h)。这 3 个点位在 3、4、5、8、10 月的 CO₂ 释

放通量呈现吸收态,其余月份均为释放态,且全年的水-气界面 CO_2 释放通量均大于吸收通量. 3-5 月时, CO_2 释放/吸收通量一直维持在一个较低水平;进入夏季以后,6-10 月 CO_2 释放量起伏较大,由吸收态逐渐变为释放态,并呈折线上升状态;进入冬季以后, CO_2 释放量上升较快,一直到达全年最高释放量(图 3).

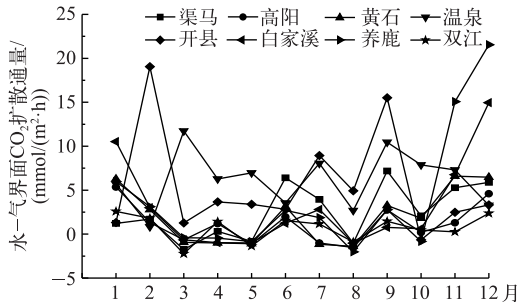


图 3 研究期间澎溪河流域水-气界面 CO_2 扩散通量的变化趋势

Fig.3 Trend of CO_2 diffusion flux of water-air interface in Pengxi River during the study period

表 3 模型估算法(水化学平衡)主要参数、取值范围及其初始值

Tab.3 Major parameters and their initial values

主要参数	取值范围	初始值
水温	10~40℃	25℃
风速	0~4 m/s	2 m/s
pH	7.5~9.5	8.0

(-4%)、-15% (-3%)、-10% (-2%)、-5% (-1%)、5% (1%)、10% (2%)、15% (3%) 和 20% (4%), 而其他参数数值固定不变,观测 CO_2 扩散通量对这些环境参数的敏感度. 结果表明,水温与 CO_2 扩散通量呈正相关,且在靠近 0 点时出现较大的拐点(图 4a);风速与 CO_2 扩散通量呈正相关(图 4b);pH 值与 CO_2 扩散通量呈负相关,该参数系数越大, CO_2 扩散通量越小,且变化量逐渐减小(图 4c).

经过修正的 Morris 筛选法计算得出水温、风速和 pH 值的 CO_2 扩散通量灵敏度分别为 0.783、0.504 和 -20.614,并且绘制了不同参数组合的灵敏度分布三角图(图 5). 3 个参数中 pH 值是最敏感的参数,其 $|S_i| = 20.614 \geq 1$ 为高灵敏参数;水温和风速敏感因子分别为 0.783 和 0.504,均落在了 $0.2 \leq |S_i| < 1$ 区间内,属于灵敏参数. 这说明水温、风速和 pH 值均会对 CO_2 扩散通量的结果产生较大的影响,这对现场水温、风速和 pH 值的监测提出了更为精确的要求.

5 验证与讨论

上述敏感性分析结果是将模型估算法计算水-气界面 CO_2 扩散通量的过程认作一个整体,但是根据其计算原理也可以将模型估算法计算水-气界面 CO_2 扩散通量划分为两个相对独立的计算模型:一个是根据水中的 DIC 计算其分压 $p\text{CO}_2$,它主要受到 pH 和水温这两个环境参数的影响;另一个模型则是根据前者所计算得到的 $p\text{CO}_2$ 来推算 CO_2 扩散通量情况,它主要受到水温和 10 m 风速的影响. 分别对这两个模型进行环境参数敏感性的分析,以此来验证两种方法的结果是否一致.

假设水体离子强度为 1,参考本次水-气界面 CO_2 扩散通量监测的研究结果和澎溪河历年环境参数的变化范围,取 pH 值的变化范围为 7.5~9.5,水温的变化范围为 10~40℃,根据第 1 部分模型估算通量法的公式

在澎溪河下游的高阳-双江区段布设了高阳、黄石、双江 3 个监测点位. 全年的水-气界面 CO_2 通量呈现释放态,但释放通量小于中上游监测点位. 3 个点位的全年变化趋势较为一致. 在春季, CO_2 释放通量逐渐降低,变为吸收态;在 3-8 月之间, CO_2 释放/吸收通量呈现出折线上升的状态;进入冬季以后, CO_2 释放通量逐渐增大,并保持在一个较高的水平(图 3).

综上所述,在研究区域内,从上游到下游 8 个点位的水-气界面 CO_2 扩散通量全年变化趋势基本一致,均呈现出 3-5 月 CO_2 释放/吸收通量较低,6-10 月呈现较大波动,折线上升状态. 11-12 月的 CO_2 释放通量直线上升,呈现高释放通量状态. 全年的 CO_2 的释放量大于吸收量.

4.2 模型估算法的敏感性分析

本研究选取水温、风速和 pH 值作为模型估算法的局部敏感性分析变量. 依据本次实验监测的计算结果和多年积累的三峡库区支流澎溪河历年环境指标,确定相关参数及其取值范围(表 3).

采用修正的 Morris 筛选法对三峡库区支流澎溪河某次采样时 CO_2 扩散通量的局部敏感性分析结果进行定量表达,以 5% 为固定步长对水温和风速值进行扰动. 因为 $\text{pH} < 7.5$ 时无法使用此方法计算,因此 pH 以 1% 为固定步长进行扰动. 分别取其值的 -20%

(6)~(10)进行计算. 结果表明, pH 值对计算结果的影响是曲线, 而水温的影响则是直线, pH 值变化对 $p\text{CO}_2$ 的影响要大于水温(图 6a). 可见利用模型估算法(水化学平衡法)来计算水中 $p\text{CO}_2$ 时, pH 对计算结果的敏感性最大, 其次为水温. 因此, 水体 pH 的监测准确度是直接导致 $p\text{CO}_2$ 计算误差的主要原因. 为了最大限度避免测量 pH 产生的误差, 除了需要现场测量外, 每次采样前都应该对 pH 仪器进行校正.

在对第 2 个模型进行敏感性分析时, 非环境参数水体中 $p\text{CO}_2$ 取全年平均值 $1061 \mu\text{atm}$, 大气中 $p\text{CO}_2$ 由于常年变化较小, 根据联合国政府间气候变化专门委员会(IPCC)的研究, 取 IPCC 参考值 $379 \mu\text{atm}$; 环境参数水温的变化范围为 $10\sim 40^\circ\text{C}$, 10 m 风速的变化范围为 $0\sim 4 \text{ m/s}$. 根据第 1 部分模型估算通量法的公式(1)~(5)进行计算. 结果表明, 当水温 $< 30^\circ\text{C}$, 表层水体与大气中 CO_2 的分压差保持一定时, 风速对水-气界面 CO_2 扩散通量的影响要大于水温, 10 m 风速每提高 1 m/s , 其 CO_2 的扩散通量便呈指数增长; 而当水温超过 30°C 时, 温度对扩散通量的影响作用逐渐增大, 其拐点大约在 $35\sim 36^\circ\text{C}$ 之间. 当达到 40°C 时, 由于气体溶解度的急剧下降, 水温代替风速成为影响 CO_2 扩散通量的主要因素(图 6b).

在实际监测过程中, 由于三峡库区澎溪河全年水温的变化幅度不大, 且在监测过程不易被干扰, 因此水温的精确性容易得到保证. 但是在现场监测风速时, 由于风速的易变性和不确定性, 就增加了 CO_2 扩散通量监测的难度和不确定性. 对于 pH 值的监测, 由于其敏感因子比水温和风速高出 $30\sim 40$ 倍, 因此其精确性要求更高. 根据多年累积资料可得, 三峡澎溪河地区全年 pH 平均值为 8.06 ± 0.36 , 为了保证 CO_2 扩散通量计算的准确性, pH 值的测量误差应当保证在 ± 0.08 以下, 这样才会使得最后的计算结果误差不会超过 $0.1 \text{ mmol}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$. 因此, 除了现场测量外, 每次采样前都应该对 pH 仪器进行校正. 而当水体 $\text{pH}< 7.5$ 时, 就不适合用模型估算法(水化学平衡法)来进行 CO_2 扩散通量的计算了.

6 参考文献

- [1] Zhao Yan, Zeng Yuan, Wu Bingfang *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.]
- [2] Demarty M, Bastien J, Tremblay A. Annual follow-up of gross diffusive carbon dioxide and methane emissions from a boreal reservoir and two nearby lakes in Québec, Canada. *Biogeosciences*, 2011, **8**: 41-53.
- [3] Atilla N, McKinley G, Bennington V *et al.* Observed variability of Lake Superior $p\text{CO}_2$. *Limnology and Oceanography*, 2011, **56**

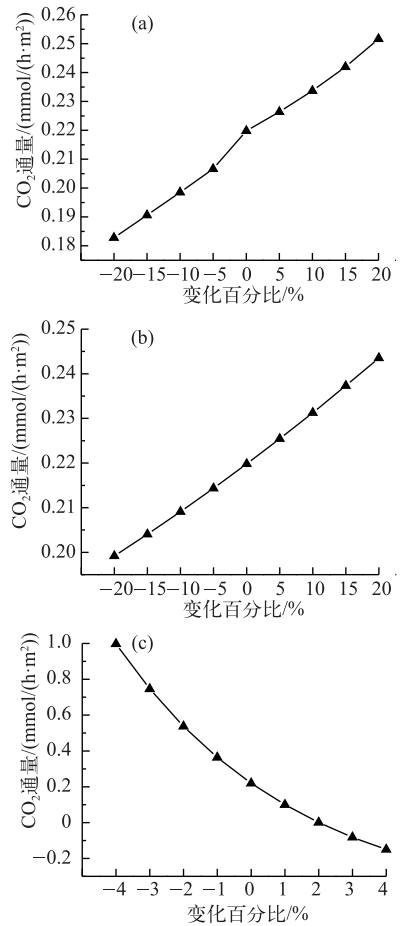


图 4 水温(a)、风速(b)和 pH 值(c)对结果的影响

Fig.4 Effect of results: water temperature (a), wind velocity (b) and pH (c)

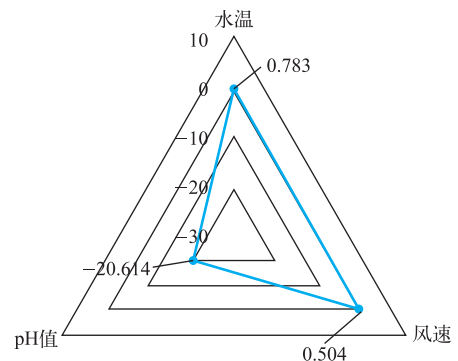


图 5 灵敏度参数分布

Fig.5 Sensitivity analysis of the parameters

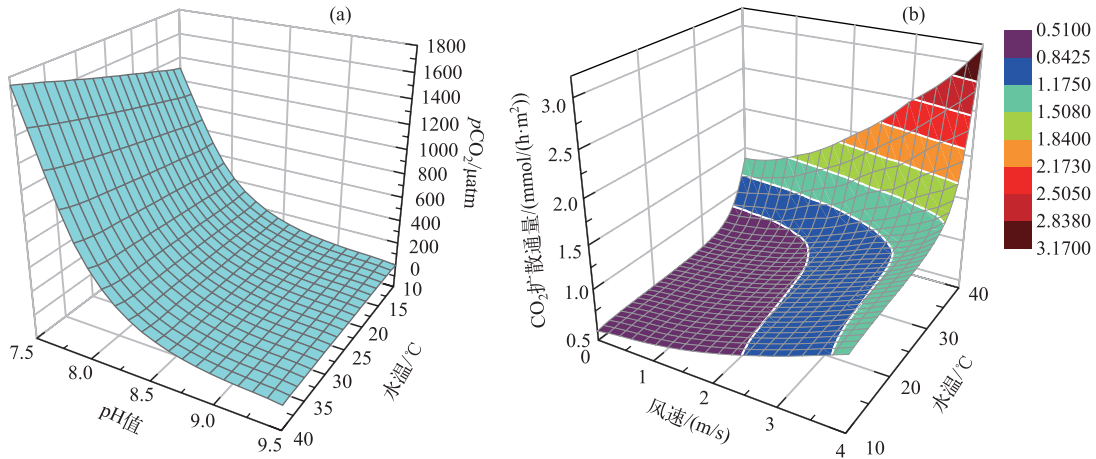


图6 不同环境参数下水体 $p\text{CO}_2$ (a) 和 CO_2 扩散通量 (b) 的变化情况

Fig.6 Changes of $p\text{CO}_2$ (a) and CO_2 diffusion flux (b) in different environment parameters

(3): 775-786.

- [4] Roland F, Vidal L, Pacheco F *et al.* Variability of carbon dioxide flux from tropical (Cerrado) hydroelectric reservoirs. *Aquatic Sciences*, 2010, **72**: 283-293.
- [5] Fan Chengxin, Hu Weiping, Phillip W *et al.* Carbon dioxide partial pressure and carbon fluxes of air-water interface in Taihu Lake, China. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 2005, **23**(1): 29-38.
- [6] Gelbrecht J, Fait M, Dittrich M *et al.* Use of GC and equilibrium calculations of CO_2 saturation index to indicate whether freshwater bodier in north-eastern Germany are net sources or sinks for atmospheric CO_2 . *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1998, **361**: 47-53.
- [7] Trfnbly A, Varfly I, Rochm C *et al.* Greenhouse gas emissions fluxes and processes hydroelectric reservoirs and natural environments. New York; Springer, 2005: 725-732.
- [8] Jähne B, Libner P, Fischer R *et al.* Investigating the transfer processes across the free aqueous viscous boundary layer by the controlled flux method. *Tellus B*, 1989, **41B**: 177-195.
- [9] Cole JJ, Caraco NF. Atmospheric exchange of carbon dioxide in a low-wind oligotrophic lake measured by addition of SF_6 . *Limnology and Oceanography*, 1998, **43**: 647-656.
- [10] Roehm CL, Prairie YT, Giorgio PA. The $p\text{CO}_2$ dynamics in lakes in the boreal region of northern Québec, Canada. *Global Biogeochem Cycles*, 2009, **23**: GB3013.
- [11] Sibgh S, Bhatti TS, Kothari DP. Wind power estimation using artificial neural network. *J Energy Eng*, 2007, **133**: 46-52.
- [12] Worrall F, Lancaster A. The release of CO_2 from riverwaters-the contribution of excess CO_2 from groundwater. *Biogeochemistry*, 2005, **76**: 299-317.
- [13] Sobek S, Tranvik LJ, Cole JJ. Temperature independence of carbon dioxide supersaturation in global lakes. *Global Biogeochem Cycles*, 2005, **19**: GB2003.
- [14] Francos A. Sensitivity analysis of distributed environmental simulation models; Understanding the model behavior in hydrological studies at the catchment scale. *Reliability Engineering and System Safty*, 2003, **79**(2): 205-218.
- [15] Zador J, Zsely IG, Turanyi T. Local and global uncertainty analysis of complex chemical kinetic systems. *Reliability Engineering System Safty*, 2006, **91**: 1232-1240.
- [16] Hao Fanghua, Ren Xiyan, Zhang Xuesong *et al.* Uncertain affecting factor of the non-point source pollution load. *China Environmental Science*, 2004, **24**(3): 270-274. DOI:1000-6923(2004)03-0270-05. [郝芳华, 任希岩, 张雪松等. 洛河流域非点源污染负荷不确定性的影响因素. 中国环境科学, 2004, **24**(3): 270-274.]
- [17] Lenhart L, Eckhardt K, Fohrer N *et al.* Comparison of two different approaches of sensitivity analysis. *Physics and Chemistry of the Earth*, 2002, **27**: 645-654.