

城市景观湖泊不同时间尺度 CH₄通量特征及影响因素分析 ——以南京市莫愁湖为例^{*}

次 珍^{1,2}, 谢舒恬³, 张一泉^{2,4}, 柯 凡², 尹一帆^{1,2}, 谢璇^{1,2}, 林晗琪^{2,5}, 陈新芳^{1**}, 冯慕华^{2**}

(1:河海大学水文水资源学院,南京 210098)

(2:中国科学院南京地理与湖泊研究所,湖泊与环境国家重点实验室,南京 210008)

(3:湖南农业大学水利与土木工程学院,长沙 410128)

(4:中国科学院大学,北京 100049)

(5:南京信息工程大学应用气象学院,南京 210044)

摘要: 城市景观湖泊对温室气体的收支发挥着重要作用。本文以南京市莫愁湖为研究对象,采用静态箱-温室气体分析仪法实时监测湖泊水-气界面 CH₄通量,分析湖泊主要温室气体 CH₄在日尺度和季节尺度上因冒泡和扩散排放方式不同对其通量的影响,探究影响湖泊 CH₄通量的因素。结果表明:(1)在日尺度上,四季 24 h 内 CH₄均呈排放状态,受白天冒泡影响,四季 CH₄总通量均存在白天高于夜间的日变化特征。(2)在季节尺度上,莫愁湖 CH₄排放通量呈现显著的时空异质性,受冒泡通量的影响夏季 CH₄通量明显高于春、秋、冬三季;B 区的 CH₄总通量($6.04 \text{ nmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$)显著高于 A 区($3.82 \text{ nmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$),水体的营养化程度和离岸距离是空间变化的主要影响因素。A、B 两区 CH₄排放夏季以冒泡排放为主,春、秋、冬以扩散排放为主。(3)在日尺度上,CH₄通量受气温、水温、辐射和风速等气象要素影响,与水质参数间的关系不显著;在季节尺度上,CH₄通量与温度(气温、水温)、水体营养盐水平、叶绿素 a 浓度及富营养化程度的时间变化相一致,也随着水体透明度、pH 和氧化还原电位的减小而呈增加的趋势。本研究为准确估算城市湖泊 CH₄排放量提供重要的数据基础。

关键词: 城市景观湖泊;莫愁湖;甲烷;日尺度;季节尺度

Characterization of CH₄ fluxes in urban landscape lakes at different time scales and analysis of influencing factors—A case of Lake Mochou in Nanjing City^{*}

Ci Zhen^{1,2}, Xie Shutian³, Zhang Yiquan^{2,4}, Ke Fan², Yin Yifan^{1,2}, Xie Xuan^{1,2}, Lin Hanqi^{2,5}, Chen Xinfang^{1**} & Feng Muhua^{2**}

(1: College of Hydrology and Water Resources, Hohai University, Nanjing 210098, P.R.China)

(2: State Key Laboratory of Lake Science and Environment, Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, P.R.China)

(3: College of Water Resources and Civil Engineering, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, P.R.China)

(4: University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P.R.China)

(5: School of Applied Meteorology, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, P.R.China)

Abstract: Urban lakes play an important role in the balance of greenhouse gases. In this paper, we took Lake Mochou in Nanjing as the research object, and used the static box-greenhouse gas analyzer method to monitor the CH₄ flux at the water-gas interface of the lake in real time, to analyze the influence of CH₄, the main greenhouse gas of the lake, on its flux at the daily and seasonal

* 2023-09-02 收稿;2023-12-18 收修改稿。

国家自然科学基金项目(41877482,41471075)、江苏省碳达峰碳中和科技创新专项资金(BK20220015)、中国科学院南京地理与湖泊研究所自主部署科研项目(NIGLAS2022G805)和江苏省高校水处理技术与材料协同创新中心项目联合资助。

** 通信作者;E-mail:xinfangnju@hhu.edu.cn;mhfeng@niglas.ac.cn。

scales due to the different emission modes of bubbling and diffusion, and to explore the factors influencing the fluxes of CH₄ in the lake. The results showed that: (1) on the daily scale, CH₄ was emitted during 24h in all seasons, and the total CH₄ fluxes in all seasons were influenced by bubbling during the daytime, which was higher than that in the nighttime. (2) On the seasonal scale, the CH₄ emission fluxes in Lake Mochou showed significant spatial and temporal heterogeneity, and the CH₄ fluxes in summer were significantly higher than those in spring, autumn and winter due to the bubbling fluxes; the total CH₄ fluxes in area B (6.04 nmol/(m²·s)) were significantly higher than those in area A (3.82 nmol/(m²·s)), and the nutrient level of the water body and the distance to the shoreline were the main factors for the spatial variations. CH₄ emissions in A and B were dominated by bubbling emissions in summer and diffuse emissions in spring, autumn and winter. (3) On the daily scale, CH₄ fluxes were influenced by meteorological elements such as air temperature, water temperature, radiation and wind speed, and the relationship with water quality parameters was not significant; on the seasonal scale, CH₄ fluxes were consistent with temporal changes in temperature (air temperature and water temperature), nutrient levels in the water column, chlorophyll-a content and the degree of eutrophication, and also tended to increase with decreases in water clarity, pH, and redox potential. This study provides an important database for accurate estimation of CH₄ emissions from urban lakes.

Keywords: Urban landscape lake; Lake Mochou; methane; daily scale; seasonal scale

近年来,大气中温室气体浓度正在逐年上升,由此引发的环境问题也愈发严重。湖泊碳循环在全球碳循环中有着不可或缺的作用^[1],湖泊面积仅占全球陆地面积的2.4%^[2],但其CH₄释放通量占非人为排放的16%^[3]。因此,明确湖泊CH₄排放量对全球CH₄收支的贡献已成为气候变化及全球温室气体循环研究中亟待解决的科学问题。

作为城市人造环境与自然环境的生动结合,城市景观湖泊在调蓄洪涝、调节小气候、旅游休闲和传播城市文化等方面发挥着重要作用^[4]。城市湖泊因特殊的地理位置、水质状况及生态作用,影响其温室气体通量变化的关键机制可能存在一定的差异。与其他自然湖泊相比,城市景观湖泊基本属于静止水体,水体相对封闭且自净能力较差^[5]。城市地区的水体中,通常存在更多有机质、营养元素及污染物输入,可能会导致CH₄等温室气体的大量排放^[6]。同时城市热岛效应导致城市地区温度高于周边地区^[7],有助于CH₄的产生与排放。此外,城市水体大多水深较浅,减少了CH₄气泡受到的静水压力以及在水体中的氧化过程,促进了CH₄气泡排放^[3]。

由于湖泊水面与大气之间的水热交换有一定的传导平衡时间,小时、昼夜和季节尺度上温湿度等环境因子与水—气界面温室气体通量之间关系可能会有不同的表现形式。黄文敏等对香溪河秋季CH₄通量日变化观测表明,水体除去下午17:00及凌晨5:00吸收CH₄外,其余时刻均向外界大气排放CH₄,在凌晨1:00达到排放高峰,且CH₄交换通量与气压有一定的相关性^[8]。贾磊等在春季对养殖塘的CH₄通量进行日变化观测,发现CH₄在24 h内呈排放状态,CH₄通量的昼夜均值差异并不显著,可使用白天的CH₄通量代表全天的平均水平,且CH₄通量与气温、水温呈显著正相关,而与气压呈负相关^[9]。刑阳平对武汉东湖水气界面温室气体进行昼夜观测,发现东湖水体CH₄对于大气是过饱和的,CH₄释放速率在昼夜变化十分明显,春夏昼夜的变动达到百倍,气温是影响CH₄释放的主要原因;在季节尺度上,东湖夏季的CH₄通量显著高于其他季节,最大释放通量受营养水平的影响,温度、降雨和风速对CH₄的排放具有显著的促进作用^[10]。艾永平对北京4个城市湖泊CH₄排放通量进行观测,表明CH₄排放高峰期为7—9月,且排放量为年排放量总和的73%~96%,秋冬季节排放量很低,春季随着气温缓缓上升,CH₄排放通量主要受温度的影响(气温、水温、底泥温度),湖泊水质对CH₄排放通量有一定的影响,但不同湖泊受湖泊水质的影响因素不一样^[11]。可见,无论是自然水体还是人工水体,其CH₄通量变化在不同时间尺度上的规律存在不确定性。

水体中CH₄由底泥厌氧环境中微生物分解有机物产生,并通过冒泡、扩散和植物介导3种途径由水体向大气排放^[12]。研究发现,在没有挺水植物的水体中,CH₄主要以冒泡方式排放,小型水体中甲烷冒泡通量约占总排放量的40%~60%^[3]。但由于大多数野外监测活动只考虑了扩散CH₄通量,冒泡排放对CH₄通量的贡献常常被忽略,可能导致城市湖泊水体总CH₄排放水平被大大低估。通过使用静态箱—温室气体分析仪法,可以同时对CH₄冒泡通量和扩散通量进行原位高频连续观测,这对于准确了解城市湖泊中不同排放途径的CH₄通量及其时间变化特征至关重要。

本研究选择了南京市城市景观湖泊莫愁湖作为研究对象,在2021年4月—2022年2月期间每月进行采样监测。此外,在春、夏、秋、冬季分别选取一天进行24 h连续观测。采用静态箱—温室气体分析仪对湖泊水—气界面的CH₄冒泡通量和扩散通量进行实时监测。通过在日尺度和季节尺度上分析CH₄冒泡、扩散以及总通量的时间变化特征和影响因子,为准确评估城市景观湖泊CH₄排放量提供科学的数据支撑和理论参考。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

莫愁湖(32°03'94"N, 118°76'58"E)位于南京市城区西南部,湖体总面积0.295 km²,外观呈三角形,是南京市内仅次于玄武湖的第二大城市湖泊,属于观赏性的景观湖泊,且为封闭性内陆湖泊,目前已经失去调蓄能力。莫愁湖属于亚热带季风气候,年平均气温为17.4 °C,年平均降水量为1048 mm,湖泊平均水深1.5 m,湖区地势平坦,2020年进行过全湖清淤,水位泥深相当。分别于莫愁湖北湖区和南湖区布设采样点位A和B,每个采样点采集4个平行样。A区离岸边较近,无水生植物,水深为1.2 m,在此观测日尺度上的温室气体通量;B区水深为1.7 m,离岸边较远,有沉水植物分布,在此观测月尺度上的CH₄通量。A、B区均无水上娱乐设施,受游客等外界因素的影响均较小。研究区地理位置如图1所示。

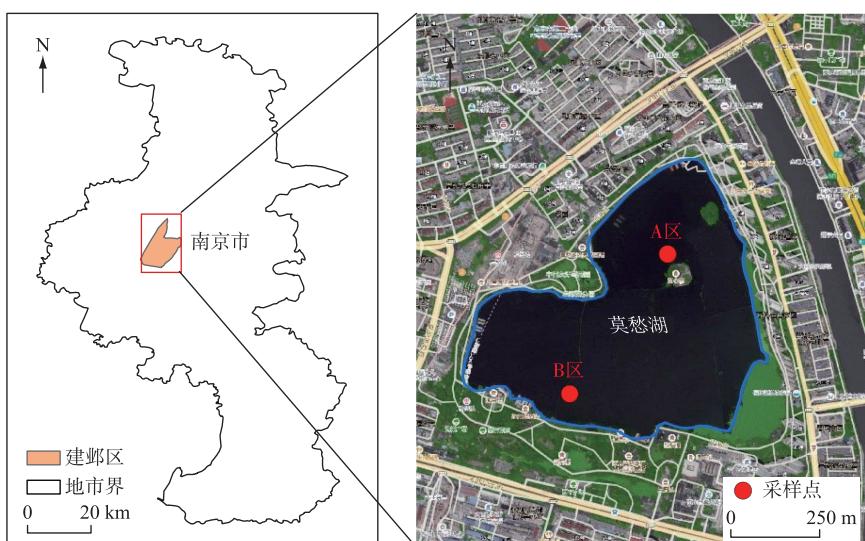


图1 采样区域
Fig.1 Sampling area

1.2 水样采集与测定

从2021年4月到2022年2月,每月使用便携式多参数水质分析仪(YSI 6600, Yellow Springs,美国)测量水体的温度(WT)、溶解氧浓度(DO)、pH值和氧化还原电位(ORP)。透明度(SD)用塞氏盘测量;水深用便携式水深仪(PS-7, Hondex公司,日本)测量;风速(WS)和气温(AT)用便携式气象仪(NK-4500,Kestrel,美国)测量;光照辐射强度用便携式照度计(PM6612,华谊)测定。在采集表层水样时,使用5 L有机玻璃采水器,将水样注入两个500 mL高密度聚丙烯采样瓶中,并保存在装有冰袋的保温箱中。将样品带回实验室后,过滤水样,原水样放入冰箱冷冻,并在7天内进行测试或分析。

水质测定指标包括总氮(TN)、总磷(TP)、高锰酸钾指数(COD_{Mn})、叶绿素a(Chl.a)、总溶解性氮(TDN)、总溶解性磷(TDP)等,测定方法参照《水和废水监测分析方法》^[13]进行。

1.3 温室气体通量的采集与测定

在月尺度上,2021年4月—2022年2月对莫愁湖水—气界面CH₄通量进行观测,观测时间为9:00—

15:00。在日尺度上,4个季节均选择无雨、白天光辐射较强的一天对莫愁湖水—气界面CH₄通量进行日变化观测,观测时间为12:00—次日12:00。

水—气界面CH₄通量的观测采用静态箱与便携式温室气体分析仪(915-0011-CUSTOM, Los Gatos Research, SF, USA)联用^[14],对箱体内累积的CH₄浓度进行在线监测。本研究对静态箱的设计改进如图2所示。改进的静态箱箱体由有机玻璃圆柱桶体(体积0.02 m³,直径34 cm,高40 cm)、桶盖(直径34 cm,高13 cm)和浮圈(截面直径10 cm)组成;桶盖顶部装有风扇,使箱体中气体混合均匀;进气管和出气管粘贴固定在桶盖顶部,分别连通LGR进气口和出气口,即在持续抽出箱体内的气体进行分析的同时将分析后的气体通过管道排回箱体内,以保证箱体内部环境不因LGR的分析过程而改变,从而实现CH₄浓度的实时测定。为防止箱内长时间气体积累导致水—气界面气体交换受阻以及箱内温、湿度与箱外条件差异过大影响监测结果,每个点位测量时间为10 min。每次测量前,先将套有浮圈的桶体放置于水面,然后将连接有分析仪的桶盖扣于桶体上部水封槽中,注入少量水于桶体上部水封槽中,用于水封桶体与桶盖连接处;测量完成后,将桶盖掀起放置好,再将桶体拿出水面,迅速移至下个采样点位。

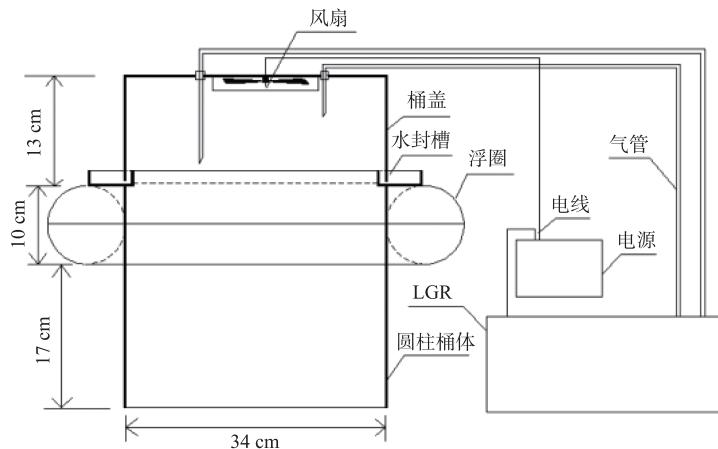


图2 静态箱示意图

Fig.2 Schematic diagram of the floating chamber

1.4 数据计算与统计方法

1.4.1 水—气界面CH₄通量计算 采用静态箱—便携式温室气体分析仪联用法测定水—气界面10 min内箱体CH₄气体浓度的变化,从而计算得到CH₄气体通量,计算公式为^[15]:

$$F = \frac{(C_2 - C_1) \cdot h}{\Delta t \cdot V_m} \quad (1)$$

式中,F为CH₄通量,nmol/(m²·s);C₁、C₂分别为t₁、t₂时刻的气体浓度,nmol/mol;Δt为t₂-t₁的时间间隔,s;h为箱体高度,m,本研究箱体高度为0.4 m;V_m为气体摩尔体积,本实验取V_m=22.4 L/mol。

1.4.2 水—气界面CH₄扩散通量计算 若观测期间CH₄仅以扩散方式排放,则便携式温室气体分析仪测得的静态箱内温室气体浓度时间序列呈线性增长或下降(图3a)。首先,扩散浓度Δc的变化量为A点和B点的差值。其次,利用公式(1)计算观测周期内的CH₄扩散通量。

1.4.3 水—气界面CH₄冒泡通量计算 具体方法见参考文献^[16]。当冒泡发生时,浓度的线性增加被一个或多个记录信号的突然增加所打断(图3b)。通过假设恒定的扩散速率计算CH₄冒泡通量。为避免漂浮室内高浓度对扩散通量的抑制作用,选取观测期间的前期数据计算扩散通量(即C—D线)。采用最小二乘法对C—D直线的斜率进行拟合,得到周期内扩散速率。根据C—D直线的斜率计算观测时间(即点E)结束时的扩散浓度。CH₄冒泡浓度变化(ΔC=C₂-C₁)由观测期间F点浓度减去E点浓度得到。然后利用式(1)计算冒泡通量,得到冒泡通量。由于在任何采样点都没有发现大型挺水植物,植物介导的通量在该湖泊中可

以忽略。因此,总通量为冒泡通量与扩散通量之和。

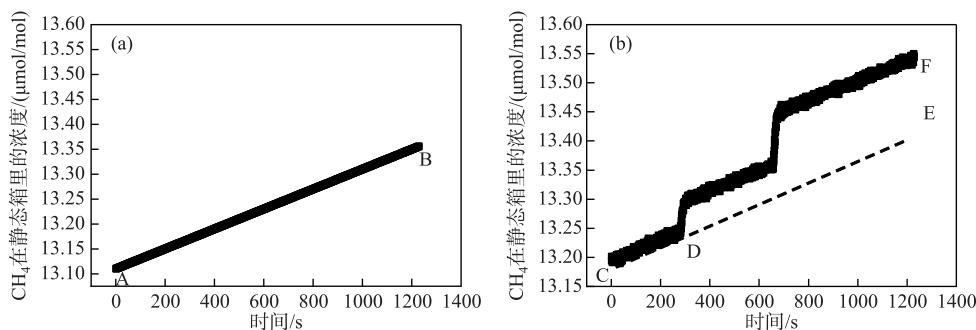


图 3 不同排放方式下箱体内 CH_4 浓度的时间序列:(a)仅存在扩散时;(b)存在扩散和冒泡时

Fig.3 Time series of CH_4 concentration in the floating chamber through different emission pathways:

- (a) CH_4 concentration in the floating chamber in the presence of diffusion only;
- (b) CH_4 concentration in the floating chamber in the presence of diffusion and bubbling

1.4.4 湖泊富营养化程度评价 综合营养状态指数 $TLI(\Sigma)$ 利用 TN、TP、Chl.*a*、COD_{Mn}、SD 五个指标计算^[17]。

1.4.5 数据统计 采用 Excel 2020、Origin 2020、R-studio 0.99.903 (R3.5.1)、SPSS 26.0 软件统计数据、绘制图表、分析相关性等。

2 结果与分析

2.1 莫愁湖水质参数变化

莫愁湖 A 区和 B 区水体 DO 浓度在秋季与夏季显著低于春、冬季;pH 值范围在 8.63~9.80 之间,呈弱碱性;水体透明度呈现夏秋季持续下降、冬春季逐渐上升的趋势;水体 ORP 在秋季最低、冬季最高;TN、TP 浓度在夏、春季高于秋、冬季;Chl.*a* 浓度夏季最高,春季最低;根据湖泊营养状态评价等级,夏季莫愁湖营养状态为轻度富营养,春、秋、冬季都处于中营养状态,A 区的水质优于 B 区(表 1)。

表 1 莫愁湖水体理化指标

Tab.1 Physicochemical properties of surface waters in Lake Mochou

点位	季节	水温/℃	DO/(mg/L)	pH	透明度/m	ORP/mV	TN/(mg/L)	TP/(mg/L)	Chl. <i>a</i> /(μg/L)	TLI(Σ)
A 区	春	21.44	13.05	8.67	1.10	117.28	1.22	0.080	1.51	46.25
	夏	29.91	10.28	9.77	1.02	106.85	1.55	0.146	5.21	51.90
	秋	20.64	11.42	9.74	1.08	76.88	0.51	0.026	3.44	40.42
	冬	7.00	12.93	9.76	1.18	126.40	0.24	0.026	1.98	39.78
	平均	19.75±8.20	11.92±1.14	9.49±0.46	1.11±0.05	106.85±18.63	0.88±0.52	0.069±0.049	3.03±1.44	44.59±4.90
B 区	春	21.26	15.77	9.70	1.48	141.53	1.85	0.118	1.80	44.17
	夏	28.54	10.85	8.63	0.96	144.09	2.80	0.186	10.14	58.03
	秋	20.19	7.40	8.67	1.05	137.84	1.19	0.047	7.73	49.79
	冬	8.74	15.41	9.80	1.50	184.16	0.73	0.033	3.04	42.32
	平均	19.68±7.00	12.36±3.40	9.20±0.55	1.25±0.24	151.91±18.75	1.64±0.77	0.096±0.061	5.67±3.39	48.58±6.10

2.2 莫愁湖 CH_4 通量的日变化特征

从图 4 可知,春季,A 区 CH_4 冒泡、扩散和总通量平均值分别为 $(0.97±2.67)$ 、 $(3.06±0.6)$ 和 $(4.19±2.32)$ $\text{nmol}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$,冒泡出现在 12:00—14:00 时间段,其余大部分观测时间都没有 CH_4 冒泡现象发生,受冒泡通量影响,白天 CH_4 总通量较高,计算得到春季白天(6:00—18:00)和夜间(18:00—6:00)的 CH_4 平均总通量分别为 4.75 和 3.40 $\text{nmol}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ 。

夏季,CH₄冒泡、扩散和总通量平均值分别为(4.35±9.19)、(3.10±2.64)和(7.64±11.08) nmol/(m²·s),冒泡出现在12:00—18:00时间段,受冒泡通量影响,存在明显的昼夜差异,即白天CH₄总通量明显高于夜间,计算得到夏季白天和夜间的CH₄平均总通量分别为11.95和1.59 nmol/(m²·s)。

秋季,CH₄冒泡、扩散和总通量平均值分别为(0.67±1.71)、(2.35±2.66)和(3.29±4.62) nmol/(m²·s),冒泡出现在10:00—12:00和18:00两个时间段,其余大部分观测时间都没有CH₄冒泡现象发生,受冒泡通量影响,白天CH₄总通量较高,计算得到秋季白天和夜间的CH₄平均总通量分别为3.86和2.51 nmol/(m²·s)。

冬季,CH₄总通量为(0.17±0.13) nmol/(m²·s),受CH₄扩散通量在6:00—14:00时段显著上升的影响,白天的CH₄总通量高于夜间,计算得到冬季白天和夜间的CH₄平均总通量分别为0.22和0.09 nmol/(m²·s),值得一提的是冬季昼夜变化观测中,均未发生CH₄冒泡现象。

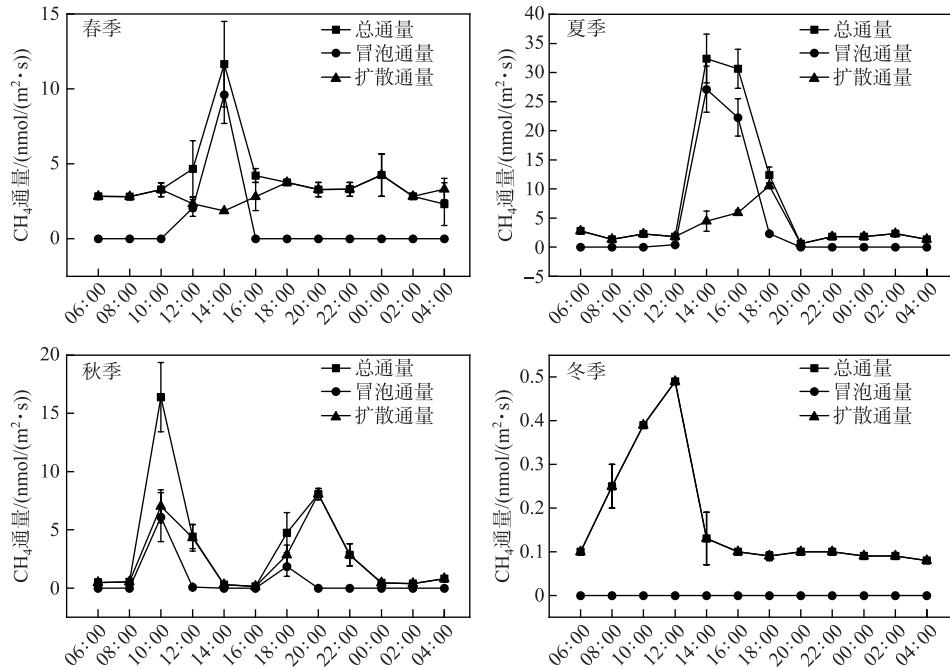


图4 莫愁湖不同季节CH₄总通量、扩散通量和冒泡通量的日变化规律

Fig.4 Daily variation of total, diffusion and ebullition CH₄ fluxes in Lake Mochou in different seasons

2.3 莫愁湖水体CH₄通量季节变化特征

B区的CH₄通量季节变化如图5所示,春季观测期间CH₄总通量在5月较大,为4.18 nmol/(m²·s),而4月较小,为3.30 nmol/(m²·s)。春季4和5月均出现了冒泡现象,4月的冒泡通量较大,为3.0 nmol/(m²·s),占4月总通量的比例高达90.8%,而5月CH₄排放为扩散为主,扩散通量为3.59 nmol/(m²·s)。

夏季观测期间均有冒泡现象,总通量最大值出现在7月,为21.33 nmol/(m²·s),最小值出现在6月,为11.59 nmol/(m²·s)。其中扩散通量最大值出现在7月,为9.52 nmol/(m²·s),最小值出现在8月,为2.11 nmol/(m²·s)。冒泡通量最大值出现在8月,为13.37 nmol/(m²·s),最小值出现在6月,为6.42 nmol/(m²·s)。

秋季观测期间总通量最大值出现在9月,为7.45 nmol/(m²·s),最小值出现在11月,为0.57 nmol/(m²·s)。秋季只有9和10月出现冒泡现象,9和10月冒泡通量大小相当,分别为2.55和3.03 nmol/(m²·s),但占总通量的占比差异较大,分别为34.2%和93.0%。扩散通量最大值出现在9月,为4.90 nmol/(m²·s),11月CH₄排放方式为扩散排放,总通量为0.57 nmol/(m²·s)。

冬季观测期间总通量最大值出现在12月,为0.54 nmol/(m²·s),最小值出现在1月,为0.46 nmol/(m²·s)。其中只有在12月观测到冒泡现象,冒泡通量为0.21 nmol/(m²·s),占12月总通量的比例为38.6%。扩散通

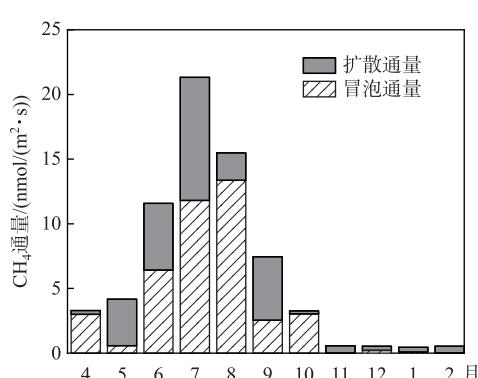
图 5 莫愁湖水一气界面 CH_4 通量的逐月变化

Fig.5 Monthly variation of CH_4 fluxes at the water-gas interface of Lake Mochou

放以扩散排放为主,B 区 CH_4 排放以冒泡排放为主。从季节变化看,两个观测区夏季冒泡排放占总通量的比例最高,冬季最低,A、B 两区夏季 CH_4 排放以冒泡为主,春、秋、冬季 CH_4 排放以扩散排放为主(表 2)。

表 2 莫愁湖不同季节 A、B 两区处 CH_4 扩散、冒泡、总通量和冒泡通量占比

Tab.2 CH_4 diffusion flux, ebullition flux, total flux and ratio of ebullition flux to total CH_4 flux at sites A and B of Lake Mochou in different seasons

点位	季节	扩散通量/ (nmol/(m ² ·s))	冒泡通量/ (nmol/(m ² ·s))	总通量/ (nmol/(m ² ·s))	冒泡通量占比/%
A 区	春	3.06	0.97	4.19	23.15
	夏	3.1	4.35	7.64	56.94
	秋	2.35	0.67	3.29	20.36
	冬	0.17	0	0.17	0.00
	年平均	2.17±1.19	1.50±1.68	3.82±2.66	39.18±20.43
B 区	春	1.90	1.79	3.69	48.54
	夏	5.60	10.53	16.13	65.30
	秋	1.95	1.86	3.81	48.91
	冬	0.44	0.07	0.51	13.68
	年平均	2.47±1.90	3.56±4.08	6.04±5.97	59.06±18.82

2.4 环境要素对 CH_4 通量的影响

2.4.1 日尺度上 CH_4 通量的影响因素 为明确日尺度上 CH_4 通量的影响因素,将 CH_4 通量、气象要素和水体理化指标间进行 Spearman 相关分析,结果如表 3 所示。在日尺度上,春季 CH_4 冒泡通量与气温呈显著正相关, CH_4 扩散通量与气温呈显著负相关, CH_4 总通量与水体 ORP 呈显著负相关,相关系数分别为 0.650、-0.705 和 -0.588。该结果说明气温升高会导致 CH_4 冒泡通量增加, CH_4 扩散通量减小;水体中 ORP 增大, CH_4 总通量减小。夏季 CH_4 冒泡通量与气温、辐射和水温呈显著正相关,表明随着温度的升高, CH_4 冒泡通量会明显增加。秋季由于各影响要素变幅较小,与各排放方式的 CH_4 通量未能得到显著相关。冬季日变化观测期间未发现 CH_4 冒泡现象, CH_4 扩散通量和总通量与风速和辐射呈显著正相关,即风速和辐射增加会使 CH_4 扩散通量和总通量增加。由于 CH_4 冒泡的随机性,使 CH_4 冒泡通量与总通量未能呈现显著相关性。此外,一天中水体营养盐浓度的变化微弱,因此水体中营养盐浓度与各排放方式的 CH_4 通量无显著相关性。

量最大值出现在 2 月,为 $0.53 \text{ nmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 。

分析各季节 CH_4 通量月均值发现,在 4 个季节均存在 CH_4 冒泡现象。但是, CH_4 冒泡现象在秋、冬季节并不是每个月都出现,在春、夏季节每个月都有 CH_4 冒泡现象发生。

通过野外观测与计算可知,A 区与 B 区的年平均 CH_4 总通量分别为 (3.82 ± 2.66) 和 $(6.04\pm5.97) \text{ nmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$,B 区的 CH_4 总通量显著高于 A 区,与这两区域的营养盐水平及 Chl.a 浓度规律相一致(表 1)。从季节变化看,两区夏季 CH_4 通量最大,春季和秋季大小相当,冬季最小(表 2)。

A 区在春、夏、秋三季出现了冒泡通量,B 区在四季均出现了冒泡通量,A、B 两区的年平均 CH_4 冒泡通量分别为 (1.50 ± 1.68) 和 $(3.56\pm4.08) \text{ nmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$,B 区的 CH_4 冒泡通量明显高于 A 区。A、B 两区年平均 CH_4 冒泡通量分别占总通量的 39.18% 和 59.06%,表明 A 区 CH_4 排

表 3 莫愁湖水体在日尺度上 CH₄通量与环境因子间的相关分析Tab.3 Correlation analysis between CH₄ flux and environmental factors at daily scale in Lake Mochou

季节	项目	气温	风速	辐射	水温	DO	pH	ORP	TN	TP	Chl.a
春季	冒泡通量	0.650 *	0.510	0.253	0.511	0.186	0.441	-0.511	-0.473	-0.057	0.120
	扩散通量	-0.705 *	-0.335	-0.381	-0.442	0.077	-0.295	0.193	-0.039	-0.046	-0.390
	总通量	0.287	0.354	0.282	0.420	0.460	0.322	-0.588 *	-0.385	-0.395	0.039
夏季	冒泡通量	0.736 **	-0.053	0.646 *	0.834 **	0.467	0.449	0.554	-0.493	0.547	-0.053
	扩散通量	0.260	-0.037	0.301	0.418	0.137	0.340	0.088	-0.445	0.361	-0.251
	总通量	0.302	-0.087	0.371	0.404	0.151	0.269	0.144	-0.409	0.398	-0.201
秋季	冒泡通量	0.542	0.516	0.257	0.386	-0.330	-0.101	-0.532	-0.037	-0.281	-0.078
	扩散通量	0.168	0.129	0.074	0.077	0.063	0.070	-0.357	0.246	-0.619	0.172
	总通量	0.203	0.150	0.018	0.119	-0.007	0.084	-0.420	0.102	-0.545	0.119
冬季	冒泡通量	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	扩散通量	0.506	0.676 *	0.645 *	0.020	0.167	0.488	-0.215	0.528	-0.453	-0.271
	总通量	0.506	0.676 *	0.645 *	0.020	0.167	0.488	-0.215	0.528	-0.453	-0.271

** 表示在 0.01 水平上相关性显著; * 表示在 0.05 水平上相关性显著。

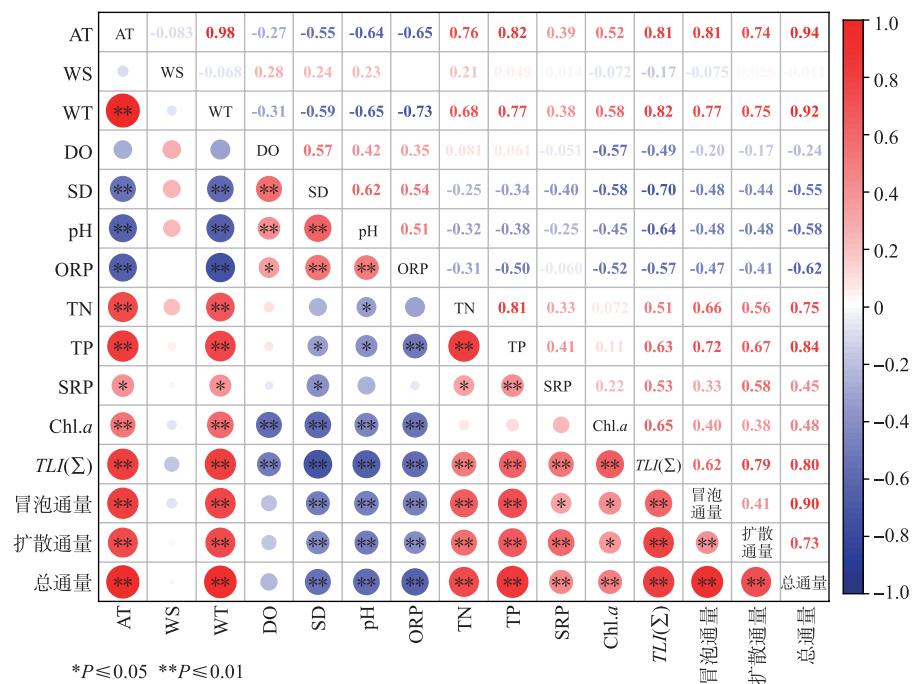
2.4.2 季节尺度上 CH₄通量的影响因素 为进一步明确各季节水质变化对 CH₄通量的影响,将逐月观测的 CH₄通量与水体理化指标进行相关分析,结果如图 6 所示。CH₄冒泡通量、扩散通量和总通量与水体 SD、pH 和 ORP 呈显著负相关($P<0.01$),即随着水体 SD、pH 和 ORP 的下降,CH₄通量即各种途径排放的 CH₄均会增加。此外,CH₄冒泡通量、扩散通量和总通量与水体 TN、TP 和 TLI(Σ)呈极显著正相关($P<0.01$),与 SRP 和 Chl.a 呈显著正相关($P<0.05$),这说明当水体中营养盐浓度增加、水体富营养化程度升高,各种途径排放的 CH₄通量会增加。由于逐月观测期间 CH₄冒泡现象出现频次较高,CH₄冒泡通量、扩散通量和总通量间呈现显著的相关关系。

3 讨论

3.1 莫愁湖 CH₄通量日变化特征及影响因素

大量研究表明,冒泡排放在内陆水体 CH₄排放中具有主导作用,在池塘、湖泊及河流等水体中可占 CH₄总排放的 50%~90%^[18-20]。此外,也有研究表明,湖泊 CH₄冒泡通量白天高于夜间^[21]。在本研究日变化观测中,春夏秋三季的白天出现 CH₄冒泡现象,受冒泡通量的影响,CH₄总通量得到显著提升。冬季未发现 CH₄冒泡,冬季 CH₄总通量受扩散通量影响。本研究计算得到春、夏、秋、冬白天 CH₄总通量是夜间的 1.40、7.5、1.54 和 2.43 倍,故莫愁湖四季 CH₄总通量白天高于夜间。受冒泡通量影响,四季的日变化观测中,CH₄总通量的最高值出现在 10:00—16:00 的白天时段和 20:00 的夜晚时段。蒲旖旎等^[16]对太湖梅梁湖藻型湖区的研究表明,春、夏两季昼夜观测中该区域 CH₄冒泡出现在 8:00—16:00 和 20:00—24:00,与本研究结果一致;但太湖梅梁湾 CH₄冒泡通量(春、夏季 CH₄冒泡通量分别为 1.843 和 104.497 nmol/(m²·s))高于本研究莫愁湖 CH₄冒泡通量(春、夏季分别为 0.97 和 4.19 nmol/(m²·s)),这是因为太湖梅梁湾区是富营养严重的藻型湖区,富营养增加的藻源性有机质积累促进 CH₄的产率,而本研究中莫愁湖是小型清水态湖泊,有机质积累较太湖少。贾磊等^[9]在春季对养殖塘 CH₄通量进行日变化观测,结果表明观测期间 CH₄通量并没有明显的日变化规律,与本研究结果不同,这可能是因为,与自然水体相比,养殖塘由于人工投食和增氧等原因使 CH₄通量受多种机制的调控,导致日周期上的变化规律不明显。此外,贾磊等^[9]只在春季对养殖塘 CH₄通量进行日变化观测,缺乏夏秋冬季节的日变化观测,CH₄总通量受冒泡的影响较大,冒泡现象在日尺度上的波动十分剧烈,在不同季节可能表现出不一样的昼夜变化。

分析各季节 CH₄日变化发现,春夏秋三季白天出现冒泡现象,由于发生冒泡,CH₄总通量显著提升,CH₄总通量的变化特征主要由冒泡通量决定;冬季未发生冒泡现象,CH₄总通量的变化特征由扩散通量决定。此外,CH₄冒泡通量的标准偏差较大,这说明 CH₄冒泡是个高度随机的事件,冒泡频次和单次冒泡浓度变化很

图 6 莫愁湖水体季节尺度上 CH_4 通量与环境因子的相关分析Fig.6 Correlation analysis of CH_4 flux and environmental factors at seasonal scale in Lake Mochou

大,因此在今后的观测实验中应加大采样频次,确保实验结果的准确性。

湖泊生态系统 CH_4 由其产生和传输过程共同决定,而这两个过程受气象要素和水质参数的影响。由于一天中莫愁湖水体营养盐含量的变化是微弱的, CH_4 总通量的变化主要受气象要素的影响。四季白天随着太阳辐射的增强使得气温、水温和底泥温度升高,白天较高的温度增强了产甲烷菌的生命活性,提高了 CH_4 产生速率^[22]。此外,较高的温度降低了 CH_4 在水体中的溶解度^[21],有利于底泥中的 CH_4 以冒泡的形式排放到大气中。冬季白天的风速较高,风力通过剪切水面波浪降低水—气界面扩散阻力来增强水体 CH_4 的扩散排放^[12]。

3.2 莫愁湖 CH_4 通量季节变化特征及影响因素

B 区的 CH_4 通量明显高于 A 区,表明 B 区是莫愁湖 CH_4 产生量较大、排放速率较高的区域,这与两区富营养化程度相一致。B 区营养盐水平的升高使得此区域的蓝藻水华出现,表现为 B 区的 Chl.a 的水平高于 A 区。何凯等^[23]发现巢湖不同湖区的 CH_4 排放随着营养梯度的升高而增大;闫兴成等^[24]发现太湖蓝藻聚积区表层水体中 CH_4 浓度远远高于开阔湖区。以上研究均与本文结果相一致。此外,B 区有沉水植物生长,植物生长腐败后的凋落物进入底泥中,加速了该区域新鲜有机碳的沉积,进而为产甲烷菌提供了丰富的有机碳;而 A 区离岸边较近,底质为硬质底泥且无沉水植物,沉积物中有机质含量相对 B 区少,且 CH_4 冒泡现象出现较少,因此 A 区的 CH_4 通量低于 B 区。

莫愁湖 CH_4 通量表现出明显的季节变化规律,4—7 月 CH_4 总通量明显增加,8—10 月 CH_4 总通量逐渐减小,11 月—次年 2 月 CH_4 总通量处在较低的水平, CH_4 总通量峰值出现的时间与水温、气温和营养盐浓度峰值出现的时间基本吻合。莫愁湖春、夏、秋、冬的 CH_4 总通量分别占年排放量的 15.5%、66.8%、15.6% 和 2.1%,夏季的总通量显著高于其他季节,冬季总通量最低,这与商东耀等在太湖富营养化湖区 CH_4 通量进行观测,表现出的夏季排放量最高,冬季排放量最低结果一致^[25]。

莫愁湖 CH_4 扩散通量、冒泡通量的季节变化规律与总通量一致。可以从 CH_4 的产生、消耗和传输的过程

来解释该季节规律:(1)夏季水温和气温是全年最高的阶段(表1),高温使产甲烷菌活性增加,促进CH₄的产生^[22]。此外,夏季莫愁湖水体透明度最低,水体透明度通常预示着湖泊具有较高的有机物输入量和蓄积量^[26],这些有机物的存在和蓄积可能促使CH₄的生成。夏季莫愁湖水体中TN、TP、SRP等营养盐含量处在较高的水平,水体中高浓度的氮和磷会导致水生生物增加,从而促使自养水生生物提高水体初级生产,增加水体内源有机质生成^[27]。与此同时夏季水体中Chl.a浓度最高,夏季浮游植物的生长和暴发,使水体中有机碳的含量提高,为CH₄产生提供碳源^[28]。夏季莫愁湖呈轻度富营养化状态,富营养化增加了藻源性有机质的积累从而促进了CH₄的产生^[29]。而在冬季莫愁湖水体pH值在四季中最大为9.80,水体呈碱性,当水体pH值呈碱性或重酸性时,产甲烷菌活性和有机质分解速率会降低,此时CH₄的产生量会因细菌所需底物供应不足而减少^[30]。(2)莫愁湖冬季水体中DO浓度越高,水体中的CH₄易被氧化,从而减少了CH₄的排放^[31]。此外,莫愁湖在冬季的ORP为四季中最高,氧化还原电位越高,水体氧化性越强,水体中的CH₄易被氧化。(3)莫愁湖夏季的高温降低了CH₄在水中的溶解度,促进了CH₄冒泡途径的传输。

3.3 莫愁湖与其他城市湖泊CH₄通量比较

本研究结果表明,莫愁湖在4个季节均为大气CH₄的源,且在夏季通量最大。对比其他研究发现(表4),表中所有城市湖泊水体是大气CH₄的来源,大部分湖泊观测到的CH₄季节变化规律与本研究一致。其中武汉东湖CH₄通量高于本研究1个数量级,这是因为东湖的营养水平(TP=0.26 mg/L)显著高于莫愁湖(TP=(0.09±0.07) mg/L),因此底泥有更高的矿化作用,释放出的CH₄比莫愁湖更多;此外,东湖的溶解氧含量(DO=6.91 mg/L)也比莫愁湖(DO=(12.04±4.79) mg/L)低,水体中的氧化环境弱于莫愁湖,因此东湖的CH₄通量明显高于莫愁湖。长春市3个湖泊的CH₄通量与氮磷营养盐水平呈显著正相关,且长春3个湖泊的营养水平(TN=2.03 mg/L, TP=0.43 mg/L)显著高于莫愁湖(TN=(1.62±0.92) mg/L, TP=(0.09±0.07) mg/L),但CH₄通量小于莫愁湖1个数量级,这可能是因为前者采用的方法为水平衡法,这种方法无法观测到以冒泡形式排放的CH₄,造成CH₄被严重低估。此外,北京的龙潭湖、什刹海和南京的莫愁湖湖泊面积较北京昆明湖小,但CH₄排放量较昆明湖高,这说明一些历史久、面积较小的湖泊,CH₄通量相对较高。本研究的结果也表明莫愁湖CH₄存在较大时空异质性,因此在湖泊CH₄通量估算研究中应该尽可能多地增加采样点位以及采样频次,来提高湖泊甲烷通量估算的可靠性。

4 结论

- 1)在日尺度上,莫愁湖4个季节CH₄总通量呈排放状态,且昼夜变化剧烈,白天的CH₄总通量是夜间的1.40~7.5倍。夏季由于冒泡频次高,CH₄冒泡浓度较大,夏季CH₄通量昼夜差异最明显。
- 2)在季节尺度上,莫愁湖CH₄排放通量呈现显著的时空异质性,夏季通量最高,春、秋季通量大小相当,冬季通量最小;A区和B区的年均CH₄总通量分别为3.82和6.04 nmol/(m²·s),B区的CH₄总通量显著高于A区,水体的营养化程度和离岸距离是空间变化的主要影响因素。A、B两区夏季CH₄排放以冒泡排放为主,春、秋、冬CH₄排放以扩散排放为主。
- 3)在日尺度上,CH₄通量的变化受气温、水温、辐射和风速等气象要素的影响。在季节尺度上,莫愁湖CH₄通量与气温、水温、TN、TP、SRP、Chl.a浓度和TLI值呈显著正相关,与水体SD、pH和ORP呈显著负相关。在季节变化中,CH₄通量受气象要素和水质参数共同影响。

致谢:本文的研究工作得到了南京市莫愁湖管理处的大力协助;在采样、数据处理和分析过程中得到荀凡、张璐、姜斯乔和沈悦等师兄师姐的大力帮助,在此表示诚挚的谢意!

表4 国内城市湖泊水—气界面
CH₄和CO₂通量对比

Tab.4 Comparison of CH₄ and CO₂ fluxes at the water-gas interface of domestic city lakes

城市	湖泊	面积/ km ²	CH ₄ 通量/ (nmol/(m ² ·s))	文献
武汉	东湖	32	16.53	[10]
长春	南湖	0.89	0.10	[6]
长春	北湖	1.2	0.51	[6]
长春	雁鸣湖	0.015	0.67	[6]
北京	龙潭湖	0.3	3.21	[11]
北京	昆明湖	2.04	2.32	[11]
北京	什刹海	0.34	3.79	[11]
南京	莫愁湖	0.295	6.04	本研究

5 参考文献

- [1] Cole JJ, Prairie YT, Caraco NF et al. Plumbing the global carbon cycle: Integrating inland waters into the terrestrial carbon budget. *Ecosystems*, 2007, **10**(1) : 172-185. DOI: 10.1007/s10021-006-9013-8.
- [2] Verpoorter C, Kutser T, Seekell DA et al. A global inventory of lakes based on high-resolution satellite imagery. *Geophysical Research Letters*, 2014, **41**(18) : 6396-6402. DOI: 10.1002/2014gl060641.
- [3] Bastviken D, Cole J, Pace M et al. Methane emissions from lakes: Dependence of lake characteristics, two regional assessments, and a global estimate. *Global Biogeochemical Cycles*, 2004, **18**(4) : 12. DOI: 10.1029/2004gb002238.
- [4] Walker C, Lampard JL, Roiko A et al. Community well-being as a critical component of urban lake ecosystem health. *Urban Ecosystems*, 2013, **16**(2) : 313-326. DOI: 10.1007/s11252-012-0256-1.
- [5] 杨文静. 武汉市内湖富营养化周年变化规律的监测及初步讨论[学位论文]. 武汉: 华中农业大学, 2010.
- [6] Wen ZD, Song KS, Zhao Y et al. Seasonal variability of greenhouse gas emissions in the urban lakes in Changchun, China. *Environmental Science*, 2016, **37**(1) : 102-111. DOI: 10.13227/j.hjkx.2016.01.015. [温志丹, 宋开山, 赵莹等. 长春城市水体夏秋季温室气体排放特征. 环境科学, 2016, 37(1) : 102-111.]
- [7] Chen S, Wang DQ, Ding Y et al. Ebullition controls on CH₄ emissions in an urban, eutrophic river: A potential time-scale bias in determining the aquatic CH₄ flux. *Environmental Science & Technology*, 2021, **55**(11) : 7287-7298. DOI: 10.1021/acs.est.1c00114.
- [8] Huang WM, Zhu KX, Zhao W et al. Diurnal changes in greenhouse gases at water-air interface of Xiangxi River in autumn and their influencing factors. *Environmental Science*, 2013, **34**(4) : 1270-1276. DOI: 10.13227/j.hjkx.2013.04.039. [黄文敏, 朱孔贤, 赵伟等. 香溪河秋季水-气界面温室气体通量日变化观测及影响因素分析. 环境科学, 2013, 34(4) : 1270-1276.]
- [9] Jia L, Zhang M, Pu YN et al. Temporal and spatial characteristics of methane flux and its influencing factors in a typical aquaculture pond. *China Environmental Science*, 2021, **41**(6) : 2910-2922. [贾磊, 张弥, 蒲旖旎等. 养殖塘 CH₄通量时空变化特征及其影响因素. 中国环境科学, 2021, 41(6) : 2910-2922.]
- [10] 邢阳平. 浅水湖泊水-气界面碳循环的研究[学位论文]. 海口: 华南热带农业大学, 2004.
- [11] 艾永平. 城市湖泊的甲烷排放时空变化及其与水文水质关系[学位论文]. 南昌: 南昌大学, 2009.
- [12] Yang P, Tong C. Emission paths and measurement methods for greenhouse gas fluxes from freshwater ecosystems: A review. *Acta Ecologica Sinica*, 2015, **35**(20) : 6868-6880. DOI: 10.5846/stxb201406231298. [杨平, 全川. 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.]
- [13] 国家环境保护总局《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, 2022.
- [14] Xun F, Du X, Chen XF et al. Effects of continuous cyanobacterial salvaging on greenhouse gas flux on water-air interface in autumn. *J Lake Sci*, 2020, **32**(6) : 1707-1722. DOI: 10.18307/2020.0612. [荀凡, 杜先, 陈新芳等. 秋季连续打捞蓝藻对水-气界面温室气体通量的影响. 湖泊科学, 2020, 32(6) : 1707-1722.]
- [15] Schubert CJ, Diem T, Eugster W. Methane emissions from a small wind shielded lake determined by eddy covariance, flux chambers, anchored funnels, and boundary model calculations: A comparison. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(8) : 4515-4522. DOI: 10.1021/es203465x.
- [16] Pu YN, Jia L, Yang SJ et al. The methane ebullition flux over algae zone of Lake Taihu. *China Environmental Science*, 2018, **38**(10) : 3914-3924. [蒲旖旎, 贾磊, 杨诗俊等. 太湖藻型湖区 CH₄冒泡通量. 中国环境科学, 2018, 38(10) : 3914-3924.]
- [17] Liu M, Chen KN, Sun SY et al. The water quality variation tendency of Reservoir Daxi and the cause analysis for the water pollution. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, **37**(7) : 2514-2523. DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2016.0459. [刘森, 陈开宁, 孙淑云等. 大溪水库水质变化趋势及污染成因解析. 环境科学学报, 2017, 37(7) : 2514-2523.]
- [18] Baulch HM, Dillon PJ, Maranger R et al. Diffusive and ebullitive transport of methane and nitrous oxide from streams: Are bubble-mediated fluxes important? *Journal of Geophysical Research*, 2011, **116**(G4) : G04028. DOI: 10.1029/2011jg001656.
- [19] Yang P, Zhang YF, Yang H et al. Ebullition was a major pathway of methane emissions from the aquaculture ponds in southeast China. *Water Research*, 2020, **184** : 116176. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116176.
- [20] Fang XT, Wang C, Zhang TR et al. Ebullitive CH₄ flux and its mitigation potential by aeration in freshwater aquaculture: Measurements and global data synthesis. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2022, **335**. DOI: 10.1016/j.agee.2022.108016.
- [21] Niu XQ, Shi WW, Wu WX et al. Research advances on ebullitive CH₄ emissions from inland waters. *Advances in Earth Science*, 2023, **38**(8) : 802-814. [牛雪琦, 时巍巍, 吴文欣等. 内陆水体 CH₄冒泡排放研究进展. 地球科学进展, 2023, 38(8) : 802-814.]
- [22] Gudasz C, Bastviken D, Steger K et al. Temperature-controlled organic carbon mineralization in lake sediments. *Nature*, 2010, **466** : 478-481. DOI: 10.1038/nature09186.
- [23] He K, Wang HW, Hu XK et al. Emission fluxes and pathways of methane in different eutrophic areas of Lake Chaohu. *China Environmental Science*, 2021, **41**(7) : 3306-3315. [何凯, 王洪伟, 胡晓康等. 巢湖不同富营养化区域甲烷排放通量与途径. 中国环境科学, 2021,

- 41(7) : 3306-3315.]
- [24] Yan XC, Zhang ZQ, Ji M et al. Concentration of dissolved greenhouse gas and its influence factors in the summer surface water of eutrophic lake. *J Lake Sci.*, 2018, **30**(5) : 1420-1428. DOI: 10.18307/2018.0523. [闫兴成, 张重乾, 季铭等. 富营养化湖泊夏季表层水体温室气体浓度及其影响因素. 湖泊科学, 2018, **30**(5) : 1420-1428.]
- [25] Shang DY, Xiao QT, Hu ZH et al. CH₄ emissions characteristics and its influencing factors in an eutrophic lake. *Environmental Science*, 2018, **39**(11) : 5227-5236. DOI: 10.13227/j.hjkx.201803128. [商东耀, 肖启涛, 胡正华等. 富营养化湖区 CH₄排放特征及其影响因素. 环境科学, 2018, **39**(11) : 5227-5236.]
- [26] Zhang M, Xiao QT, Zhang Z et al. Methane flux dynamics in a submerged aquatic vegetation zone in a subtropical lake. *Science of the Total Environment*, 2019, **672** : 400-409. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.466.
- [27] Li Y, Shang JH, Zhang C et al. The role of freshwater eutrophication in greenhouse gas emissions: A review. *Science of the Total Environment*, 2021, **768** : 144582. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.144582.
- [28] Jiang XY, Zhang L, Yao XL et al. Greenhouse gas flux at reservoirs of Jiangxi Province and its influencing factors. *J Lake Sci.*, 2017, **29**(4) : 1000-1008. DOI: 10.18307/2017.0424. [姜星宇, 张路, 姚晓龙等. 江西省水库温室气体释放及其影响因素分析. 湖泊科学, 2017, **29**(4) : 1000-1008.]
- [29] 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.
- [30] Ortiz-Llorente MJ, Alvarez-Cobelas M. Comparison of biogenic methane emissions from unmanaged estuaries, lakes, oceans, rivers and wetlands. *Atmospheric Environment*, 2012, **59** : 328-337. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2012.05.031.
- [31] Schrier-Uijl AP, Veraart AJ, Leffelaar PA et al. Release of CO₂ and CH₄ from lakes and drainage ditches in temperate wetlands. *Biogeochemistry*, 2011, **102**(1) : 265-279. DOI: 10.1007/s10533-010-9440-7.