

淡水生态系统温室气体通量监测方法综述*

李航^{1,3}, 王晓锋^{1,2,3**}, 袁兴中^{1,2,4}, 王继龙^{1,3,5}, 李贤祥^{1,3}, 周婷^{1,3}

(1: 重庆师范大学, 长江上游湿地科学研究重庆市重点实验室, 重庆 401331)

(2: 重庆师范大学, 三峡库区地表生态过程野外科学观测研究站, 重庆 405400)

(3: 重庆师范大学地理与旅游学院, 重庆 401331)

(4: 重庆大学建筑城规学院, 重庆 400030)

(5: 天津大学地球系统科学学院, 天津 300072)

摘要: 淡水系统是全球温室气体排放清单中最具不确定性的组成部分。淡水生态系统温室气体通量监测的方法多种多样, 不同方法之间观测结果存在偏差, 在一定程度上限制了全球或区域间的相互比较, 是造成目前全球估算不确定性的重要原因。然而, 目前关于淡水系统温室气体排放通量监测方法的系统梳理、比较及影响因素分析等鲜见报道。本研究在总结淡水系统温室气体排放特征的基础上, 整理当前主要监测方法(箱法、边界层模型法、微气象法、倒置漏斗法)的基本原理、通用模型与算法、适用条件以及优缺点等, 评价不同方法在实际应用中的适应性; 进一步分析不同方法观测偏差的主要影响因素, 提出当前箱法与边界层模型法存在方案众多、缺乏统一规范等问题, 为研究方法的优化提供科学支撑; 同时, 综述了不同方法的对比研究, 大部分研究发现箱法估算结果高于边界层模型法, 而微气象法与箱法、边界层模型法观测的结果的一致性仍存在争议; 最后, 本研究提出未来应重点关注淡水系统温室气体通量监测方法的偏差来源及潜在影响, 建议开展更多相关的方法学研究, 进一步优化相关的估算模型及参数, 研发具有普适性的监测规范, 为提高监测结果的精度提供支撑。

关键词: 淡水水体; 温室气体排放; 监测方法; 影响因素; 研究进展

Review on monitoring methods for greenhouse gases fluxes in freshwater ecosystems*

Li Hang^{1,3}, Wang Xiaofeng^{1,2,3**}, Yuan Xingzhong^{1,2,4}, Wang Jilong^{1,3,5}, Li Xianxiang^{1,3} & Zhou Ting^{1,3}

(1: *Chongqing Key Laboratory of Wetland Science Research of the Upper Reaches of the Yangtze River, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, P.R.China*)

(2: *Three Gorges Reservoir Area Earth Surface Ecological Processes of Chongqing Observation and Research Station, Chongqing Normal University, Chongqing 405400, P.R.China*)

(3: *School of Geography and Tourism, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, P.R.China*)

(4: *Faculty of Architecture and Urban Planning, Chongqing University, Chongqing 400030, P.R.China*)

(5: *School of Earth System Science, Tianjin University, Tianjin 300072, P.R.China*)

Abstract: Freshwater ecosystems, as active components in global biogeochemical cycles, are known to be important sources of atmospheric greenhouse gases (GHGs). The quantification of GHGs budget from freshwaters has been subject to intensive research in recent years, while current assessments still exist enormous uncertainties due to their strong spatial and temporal heterogeneity. Particularly, uncertainties relating to methodology of monitoring GHGs fluxes in freshwater ecosystems might further constraint the accurate assessment for total contributions of freshwater ecosystems to global GHGs inventory. Previous reports used different methods for GHGs fluxes measurement can also strongly restrict the comparisons between global or regional freshwater ecosystem fluxes. However, previous studies have rarely focused on the systematic summarization of theory, algorithm and influencing factors of dif-

* 2022-09-16 收稿; 2022-12-22 收修改稿。

重庆市自然科学基金项目(2022NSCQ-MSX2598)和重庆市教委科学技术研究项目(KJQN202200536, KJZDK202000502)联合资助。

** 通信作者; E-mail: xiaofeng6540@163.com。

ferent monitoring methods for GHGs fluxes in freshwaters. This study summarized the general characteristics of GHGs emissions from freshwater ecosystems, and then sketched the basic theory, general algorithms and models of different GHGs fluxes monitoring methods, including floating chamber method, boundary layer model based method, micrometeorology method, and bubble traps method, which have been commonly used in freshwater ecosystems. We further analyzed the application environment and advantages and disadvantages of each method, respectively. Meanwhile, the main influencing factors being related to observation accuracy of floating chamber method and boundary layer model-based method were reviewed in detail. We highlighted that there were many inconsistent programs of chamber size, installation, sampling interval for floating chamber method, would influence the monitoring results. Uniform criterion and standard for floating chamber method and boundary layer model-based method should be developed in different aquatic environment. Furthermore, the comparative studies of the different monitoring methods were integrated. The results showed generally overestimated GHGs fluxes using the floating chamber methods compared with those deriving from the boundary layer model-based method. Moreover, the consistency between the observations using micrometeorological method and floating chamber method were still controversial. Our study suggests that the effect of the monitoring methods on the GHGs fluxes in freshwaters and their deviation source is an important challenge. Comprehensive assessment and comparison of various methods can improve the accuracy of GHGs measurement in freshwater ecosystems. Methodology of GHG fluxes measurement should be given priority attention in the further studies.

Keywords: Freshwater; greenhouse gas fluxes; monitoring methods; influencing factors; research progress

淡水系统(河流、湖泊、水库、溪流、河口、水塘等)作为陆源碳氮的重要汇,是全球生物地球化学循环最活跃的场所。近年来,越来越多的研究认为,淡水生态系统水-气界面二氧化碳(CO_2)、甲烷(CH_4)、一氧化二氮(N_2O)的排放在全球及区域温室气体清单中具有重要贡献,对全球碳氮循环模式及气候变化具有不容忽视的影响^[1-5]。基于有限的监测数据,初步估算全球淡水系统 CO_2 排放总量高达(2.1~3.9) Pg/a ^[1,6],约相当于陆-海碳通量(0.9 Pg)的2.5~4.5倍^[7],仅亚马逊流域水体 CO_2 排放总量可能达到0.5 Pg ^[8]。同时,最新的估算表明,内陆水体 CH_4 、 N_2O 排放总量约为159 Tg/a 和1.9 Tg/a ,分别相当于全球湿地 CH_4 排放总量的51%以及人为 N_2O 排放总量的30%^[2,9],在全球大气 CH_4 、 N_2O 清单中贡献较大。淡水水体温室气体排放总量的估算结果几乎颠覆了对全球碳氮平衡模式的传统认知。IPCC在2021年最新研究报告中也将内陆淡水系统列入全球温室气体排放清单。随着气候变化和人类活动对全球碳氮平衡的影响不断加剧,淡水水体温室气体排放通量的研究成为准确建立全球温室气体排放来源清单的重要内容,也是重构全球碳氮生物地球化学循环模式的关键。然而,由于淡水水体温室气体产生和排放的过程极为复杂,排放途径多样,加大了实际观测误差和结果的不确定性^[10-11],严重影响了对淡水系统温室气体排放清单的精确估算。因此监测方法的优化和选择成为当前研究的难点和重点。

针对淡水生态系统温室气体排放研究已经较多,基本涵盖了各种类型的动态和静态水面^[10-11]。大多数研究通过箱法(漂浮箱、固定箱)、边界层模型法、微气象法(涡度相关法、通量梯度法)等监测或估算淡水水体水-气界面温室气体通量^[12-15]。其中漂浮箱法和边界层模型法由于价格低廉,操作简便,应用最广泛^[10],而微气象法近年来在一些长期定位观测平台中得到应用,成为全球通量观测网络的偏好技术^[14]。然而,不同观测方法的监测精度和适用环境各不相同,导致区域或全球尺度的整合比较分析结果可能存在不确定性^[11,16-17]。例如,Schubert等^[16]对比漂浮箱法、边界层模型法、涡度相关法和倒置漏斗法在湖泊 CH_4 的监测结果发现,涡度相关法较其他方法低5~30倍;Zhao等^[14]对比两种微气象法在小型湖泊水体的 CO_2 通量的监测中发现,通量梯度法的观测值明显高于涡度相关法,而且湍流扩散率的参数化是造成这种偏差的关键,其中基于空气动力学模型(aerodynamic model, AE)的湍流扩散系数模拟更适合小型水体通量观测。还有一些研究比较了箱法和边界层模型法的监测结果,发现冒泡或者湍流扰动可能导致2种方法结果呈非线性^[18]。尤其冒泡作为 CH_4 通量的重要途径,一些研究者利用箱法测定水-气界面气体总通量与边界层模型法估算的扩散通量之间差值估算 CH_4 冒泡通量^[19]。无论如何,由于受水文环境、气象、流域结构、下垫面特征等因素的综合影响,不同方法的监测结果可能存在明显偏差^[11,20]。这就使得基于全球或区域尺度的监测数据进行淡水系统温室气体排放总量的估算时,可能因为数据的监测方法不同而导致分析结果的不可靠。因此,有必要对已经研发的众多监测/估算方法进行系统梳理,解析淡水系统温室气体排放监测中可能的方

法源误差,为未来各类方法的优化及不同来源监测数据的偏差评估提供一定支撑。

淡水系统类型众多,环境复杂,开展各类监测方法适应性的综合评价,有利于选择和发展合适的方法对各类型淡水系统温室气体通量的准确测定,是科学准确地评估淡水系统温室气体排放清单的制定的关键前提。本研究系统整理了目前淡水系统温室气体排放的主要监测方法及估算模型,从方法具体原理、通用算法、适用条件以及优缺点等进行综述,汇总目前国内外普遍应用的模型与参数,进一步分析了各种方法观测的偏差来源及影响因素,建立了不同方法的适应条件对照表,以期研究淡水水体温室气体监测方法的最佳选择和后续优化提供参考。

1 淡水生态系统温室气体排放的一般特征

淡水生态系统温室气体的产生、输送、排放是由内外部环境综合影响的动态复杂的生物地化过程。认识淡水系统温室气体排放的一般特征是选择适当研究方法的重要前提。

首先,淡水生态系统温室气体来源具有复杂性。一般认为,水体 CO_2 主要来源于水体内部生物的异养呼吸、有机质的微生物代谢、物理化学分解作用^[8,10],以及流域土壤呼吸产生的 CO_2 能够随地表径流或壤中流的汇入。研究发现,对于河流而言,30%~90%的 CO_2 可能源于陆域土壤无机碳的直接输入^[1,8,21]。水体 CH_4 、 N_2O 主要源于厌氧沉积层中的产甲烷作用和反硝化作用等^[2,10]。近年来还发现,水体及沉积层中的硝化作用及硝化-反硝化耦合作用也是 N_2O 的潜在来源^[22]。同时,地下水的交换以及人类生活污水排放等形成了一些淡水系统水体温室气体重要外源^[23-24]。Borges 等^[24] 研究指出,地下水中 CH_4 、 N_2O 的输入导致区域水网温室气体排放的强烈的空间分异。大量的研究表明,生活污水是城市水体溶存温室气体重要点源^[23,25-26]。此外, CO_2 与 CH_4 能够在好氧、厌氧条件下经过微生物代谢作用相互转化^[8-9,27]。可见,淡水系统温室气体来源既有复杂的内源代谢,也有多源的外部输入。来源的复杂性直接导致水体温室气体排放强度具有强烈的变异性,且这种变异性随着水体大小、流域环境、水文过程等呈现出不同的模式。温室气体来源的复杂性和不均匀性进一步影响其输送、交换过程,并最终反映在水气界面排放变化上。

其次,淡水系统温室气体排放途径具有多样性。目前淡水水体温室气体排放的主要途径包括扩散、冒泡、植物传输以及脱气排放。关注最多的是扩散和冒泡^[1,10]。水-气界面气体浓度差导致的分子扩散是水体 CO_2 、 CH_4 及 N_2O 排放最普遍的途径^[10,28]。研究发现,约 60%~90%的温室气体通过扩散途径排放^[1-2,29]。冒泡通常发生在沉积物有机质丰富的水环境中,以 CH_4 气体为主^[2,10],对 CO_2 和 N_2O 通量的贡献较低。由于冒泡过程可以避免溶存 CH_4 在水柱中的氧化,因此一些营养丰富、水深较浅、厌氧严格的水域中,冒泡对 CH_4 通量的贡献可能超过 90%^[30]。Crawford 等^[30] 和 Bastviken 等^[19] 通过全球的数据分析发现,在小型平原溪流、水塘中 CH_4 的冒泡排放占绝对优势。此外植物传输和脱气排放途径分别发生在水生植物分布水域和水库涡轮扰动的下泄水体,具有一定的生境局限性,因此对估算全球开敞水区的排放影响较小。但在山区河流中,河道自然跌水导致的脱气近年来受到一定的关注^[9]。排放途径的多样性为淡水系统总体通量的估算和监测方法的选择带来困难。

最后,淡水系统温室气体排放受到众多环境因素的影响,且关键驱动因素具有不确定性。淡水生态系统温室气体产生、输送、排放过程作为一个动态过程受到系统内外诸多因素影响^[9-10],包括水环境因素、水文因素、陆域环境因素、气候因素、人类活动等。其中,水环境因素,如有机质、营养盐、水温、初级生产力、pH 等对水体温室气体内源代谢过程具有重要影响;水文、地形地貌等可以通过影响沉积过程、水-气界面气体交换、水面湍流等对水体温室气体积累产生影响;同时,陆域环境、人类活动等则通过改变流域水-陆碳、氮耦合过程影响水体温室气体排放的动力学过程。众多影响因子对开发相应合理的计算方法和适合的参数以准确测定水气界面温室气体通量带来一定难度。

2 淡水生态系统温室气体通量监测方法

目前对淡水系统水-气界面温室气体排放通量监测方法总体可分为 3 大类:第一种是通过监测水面封闭箱体内温室气体浓度在短期内的变化率来计算水-气界面气体通量(箱法)^[17-18];第二种是基于测定水-气相气体浓度差以及气体交换速率估算水气界面气体扩散通量(边界层模型法)^[13];第三种是监测水体上

空温室气体的累积浓度变化,利用微气象学法推算水气界面温室气体排放通量(涡度相关法、通量梯度法)^[14-15]。

2.1 箱法

箱法(floating chamber method)在水气界面温室气体通量监测中应用最广泛^[17-18],通常是利用漂浮板在水面放置一个底面积和体积已知的封闭箱体,通过收集箱体内气体进行气相色谱测定或直接连接气体传感器监测箱体内气体浓度变化率,最终计算水气界面气体通量。其中,漂浮箱-气相色谱法由于实验分析成本低、限制少成为最常用的监测方法。而常用的气体传感器在线分析技术主要有非分散红外检测技术(non-dispersive infrared, NDIR)、傅里叶变换光谱技术(fourier transform infrared, FTIR)、光腔衰荡技术(cavity ring-down spectroscopy, CRDS)等^[31],尽管在线传感器售价昂贵,但能够实现气体浓度连续观测,近年来同样被应用于各种水体温室气体监测中^[17,32]。另外,目前报道中使用的漂浮箱箱体可分为锚定式和自由式,箱体体积从4.8~84.8 L不等^[33-34],箱体高度(0.075~0.504 m)^[33,35]和底面积(0.028~0.390 m²)^[36-37]的选择也具有灵活性。箱法计算气体通量的公式如下^[18]:

$$F = \frac{S \cdot P \cdot F_1 \cdot F_2 \cdot V}{P_0 \cdot R \cdot (273.15 + T) \cdot A} \quad (1)$$

式中, F 为温室气体通量($\mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$); S 为箱内待测气体浓度随时间变化的斜率($\mu\text{atm}/\text{s}$ 或 ppm/s); P 为背景环境大气压力(kPa); F_1 为ppm到 μatm 的转化系数(0.000971),如果测定的气体浓度为 μatm ,则无需该系数转换; F_2 为时间转化系数(86400); V 为箱内空气体积(m^3); P_0 为标准大气压(101.33 kPa); R 为普适气体常数(0.082057 L atm/(mol·K)); T 为箱内温度($^{\circ}\text{C}$); A 为箱内覆盖水面面积(m^2)。计算后使用待测气体的摩尔质量可换算成质量浓度通量($\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$)。

此外,一些淡水通量研究中使用了开放式箱体,其工作原理是空气从箱体一侧进气口进入箱内,流经箱体覆盖水面,从另一侧出口流出。可以通过测量箱体进、出气口气体浓度差、气体流速和箱体覆盖面积计算得到气体通量。开放箱起初被用于土壤温室气体通量监测,Lima等^[38]将这种方法应用在水库温室气体通量测量,Gerardo-Nieto等^[39]利用开放式动态箱对湖泊的 CH_4 排放进行监测。计算公式如下^[38]:

$$F = f \cdot \frac{C_1 - C_2}{A} \quad (2)$$

式中, F 为温室气体通量($\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{min})$); f 为流经箱体的气体流量(L/min); C_1 为箱体出气口被测气体浓度(mg/L); C_2 为箱体进气口被测气体浓度(mg/L); A 为箱内覆盖水面面积(m^2)。

2.2 边界层模型法

边界层模型法(Boundary Layer method)是通过测量表层水体溶存气体浓度与大气中气体浓度差(表层水体气体浓度-大气平衡浓度),再结合气体交换系数计算通量,通常仅指水气界面气体扩散通量。计算公式如下^[28]:

$$F = c \cdot k \cdot (C_w - C_a) \quad (3)$$

式中, F 为温室气体扩散通量($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$); k 为水气界面气体交换速率(cm/h); C_w 为表层水体溶存的气体浓度(mmol/L); C_a 为表层水体与大气达到平衡时的水中气体浓度(mmol/L); c 为纲量转换系数。其中, C_a 根据待测气体在大气中分压和亨利常数计算得到:

$$C_a = K_H \cdot P_A \quad (4)$$

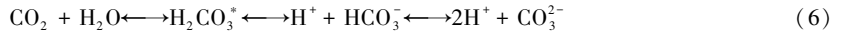
$$K_H = K_H^{\theta} \cdot e^{k_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right)} \quad (5)$$

式中, P_A 为待测气体的大气分压(atm); K_H 为采样水温条件下的气体亨利常数($\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{atm})$); K_H^{θ} 为298 K和1 atm条件下的亨利常数($\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{atm})$); k_1 为表征亨利常数随温度变化的参数; T_1 为实际绝对温度(K); T^{θ} 为绝对温度(273 K)。

2.2.1 水体溶存气体浓度的测算 由式(3)可见,边界层模型法计算通量需要2个重要参数:水体溶存的气体浓度 C_w 以及水气界面气体交换速率 k 。其中,在水体pH>6的条件下,水体溶存 CO_2 浓度(CO_2 分压, $p\text{CO}_2$)通常采用水体碳酸盐平衡法(碱度法)进行估算。同时,水体溶存的 CH_4 、 N_2O 浓度可利用顶空平衡法

进行测定。除此之外,也可以利用水下气体浓度传感器直接进行原位观测。不同气体溶存浓度计算方法如下:

1)水化学平衡法计算 CO_2 分压。水体中的溶解性无机碳(DIC)主要由溶解 CO_2 、碳酸(H_2CO_3)、碳酸氢盐(HCO_3^-)和碳酸盐(CO_3^{2-})等形式存在,并在一定环境条件下达到化学平衡。其中 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 通常以无机盐形式存在,它们的变化会影响体系中的多种化学过程,并共同构成了 DIC 平衡体系。而碱度(Alkalinity, Alk)很大程度来源于 DIC(特别是 HCO_3^- 和 CO_3^{2-})。水体在一定 pH 和温度下,可以利用水体碳酸盐平衡体系计算 CO_2 浓度:



根据亨利定理, $p\text{CO}_2$ 可以通过以下公式计算得到^[40-41]:

$$k_0 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]}{p\text{CO}_2} \quad (7)$$

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]} \quad (8)$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (9)$$

$$pk_{\text{CO}_2} = -7 \times 10^{-5}T^2 + 0.016T + 1.11 \quad (10)$$

$$pK_1 = 1.1 \times 10^{-4}T^2 - 0.012T + 6.58 \quad (11)$$

$$pK_2 = 9 \times 10^{-5}T^2 - 0.137T + 10.62 \quad (12)$$

$$p\text{CO}_2 = \frac{10^{-\text{pH}} \cdot [\text{HCO}_3^-]}{10^{-pk_{\text{CO}_2}} \cdot 10^{-pK_1}} \quad (13)$$

式(7)~(13)中, $p\text{CO}_2$ 为特定温度和 pH 条件下水中 CO_2 分压(μatm); K_1 和 K_2 为气体亨利常数; T 为采样时水温($^\circ\text{C}$); $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ 、 $[\text{HCO}_3^-]$ 、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 分别指利用碱度和实测 pH 计算的水体 H_2CO_3 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 浓度(mmol/L)。

利用碳酸盐平衡法计算水体 $p\text{CO}_2$ 的前提是假定水中碱度绝大部分来源于碳酸盐,在水体非碳酸盐碱度偏高的环境中可能造成结果的高估^[42]。目前,研究者还开发了可用于淡水系统 $p\text{CO}_2$ 计算的 $\text{CO}_2\text{SYS 2.0}$ 分析系统^[43]及 PHREEQC 软件模块^[44],在已知 pH、碱度和温度参数的情况下即可计算水体 $p\text{CO}_2$,为研究者提供了便利。 $\text{CO}_2\text{SYS 2.0}$ 分析系统在众多研究中被应用。

2)顶空平衡法。顶空平衡法是通过取一定体积水样置于气密性容器中,利用高纯 N_2 、 He 或原位背景空气制造一定体积的顶空,经剧烈震荡后测量容器内顶空气体浓度,再利用亨利定律计算得到水体溶存气体浓度。在利用原位背景空气制造顶空的情况下,水体溶存气体浓度的计算公式如下^[45-46]:

$$C_w = C_0 \cdot R \cdot T \cdot K_0 + (C_0 - C_1) \cdot \frac{V_0}{V_1} \quad (14)$$

$$\ln K_0 = A_1 + A_2 \cdot \left(\frac{100}{T}\right) + A_3 \cdot \ln\left(\frac{T}{100}\right) \quad (15)$$

或

$$S = \frac{C_w}{C_{\text{ws}}} \quad (16)$$

$$C_w = \frac{(C_0 - C_1) \cdot V_0 + \beta \cdot C_0 \cdot V_1}{V_1} \quad (17)$$

$$\beta = \frac{K_0 \cdot 22.4 \cdot (t + 273.15)}{273.15} \quad (18)$$

$$C_{\text{ws}} = \beta \cdot C_1 \quad (19)$$

式(14)~(19)中, C_w 为水体待测气体溶存浓度(mmol/L); C_0 为平衡后测定的气体浓度(mmol/L); C_1 为待测

气体大气背景浓度 (mmol/L), 如果利用高纯 N_2 或 He 做顶空, 则 C_1 等于 0; V_0 为瓶内顶空空气体积 (L); V_1 为用于顶空测定的水体体积 (L); R 为普适气体常数 (0.082057 L atm/(mol·K)); T 为水温 (K); K_0 为气体溶解度系数 (mol/(L·atm)); β 为布氏系数 (L/(L·atm)), 22.4 为气体摩尔体积 (L/mol), 其中 A_1 、 A_2 、 A_3 为常数 (CO_2 计算中分别为 -58.0931、90.5069、22.2940; CH_4 计算中分别为 -68.8862、101.4956、28.7314; N_2O 计算中分别为 -62.7062、97.3066、24.1406); S 是水体中气体饱和度 (%); C_{ws} 为水气平衡时气体饱和浓度 (mmol/L)。

3) 传感器原位测定。传感器原位测定是通过气体传感器或结合渗透膜技术直接对水体溶解气体浓度进行测量^[47-48], 目前主要用于 CO_2 、 CH_4 原位测定。Johnson 等^[47] 使用封装在聚四氟乙烯 (polytetrafluoroethylene, PTFE) 膜中的非色散红外传感器 (NDIR) 直接测量水体中 CO_2 浓度, 通过与顶空平衡法对比后认为其是一种稳定、准确和响应迅速的方法。Schlüter 等^[48] 提出了一种膜进样质谱技术 (membrane inlet mass spectrometry, MIMS) 在线测量水体溶解 CH_4 的方法。Sepulveda 等^[49] 把可调谐二极管激光吸收光谱技术 (tunable diode laser absorption, TDLIA) 和顶空平衡法相结合并与顶空-气相色谱法对比溶解 CH_4 浓度, 发现两者结果仅有 3.6% 的离散度。Andersen 等^[50] 研发了一种能够快速响应水体痕量 N_2O 传感器, 但尚未见在淡水水体中的应用。目前市场上相关的传感器产品较少, 且大多数属于针对海洋环境研发的产品, 淡水系统中高精度、低成本的传感器产品开发研究有待加强。

2.2.2 气体交换速率的测算 水-气界面的气体交换速率 k 是边界层模型法估算气体扩散通量中的另一个关键因子。精确的 k 值测算一直是研究者关注的热点。 k 值可以理解为水体表层湍流和大气之间能量交换的函数^[11,13], 受到水面扰动的强烈影响。Alin 等^[11] 发现 k 值与水面湍流强度有着显著的相关性。目前对 k 值的计算有多种方法, 一种是示踪实测法, 即通过在河流固定断面注入示踪剂 (SF_6 、 3He 、DMS、 ^{14}C 、 ^{222}Rn)^[20], 在下游 50~500 m 范围内连续观测水体气体示踪剂的浓度变化, 通过气体示踪剂在河段上的浓度损耗计算水气界面的气体交换速率 k ; 另一种是模型估算法, 即利用研究者提供的经验模型估算水体 k 值。由于 k 值变化与水面湍流强度直接相关, 研究者针对开敞静水水体构建了基于风速扰动的 k 值测算模型, 同时针对流动水体构建了系列基于水文参数的经验模型, 均得到了广泛运用^[13,17,20]。从目前的报道看, k 值变化幅度在 0~300 cm/h 之间, 具有极强的变异性^[11,13,51]。 k 值的测算方法具体如下:

1) 气体示踪法。通过原位注入混合示踪剂, 在多个样点监测水体环境的同时以适当时间间隔采集水样并使用顶空平衡法分离示踪气体, 以便后续示踪气体浓度测量和气体交换速率计算。

水体中示踪气体浓度计算公式如下^[20,52]:

$$C_s = K_H \cdot P_s \quad (20)$$

$$P_s = \frac{(P_1 \cdot K_{H1}) + \left[\left(\frac{V_0}{V_1} \right) \cdot \frac{P_1 - P_0}{V_m} \right]}{K_{Hs}} \quad (21)$$

$$R \ln K_{Hs} = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln \left(\frac{T}{k} \right) + D \cdot T \quad (22)$$

$$V_m = n \cdot R \cdot T \cdot \left(\frac{101.325}{P} \right) \quad (23)$$

式(20)~(23)中, C_s 为水体中示踪气体浓度 ($\mu\text{mol/L}$); K_H 为气体亨利常数 (mol/(L·atm)); P_s 为待测水样中的气体分压 (μatm); P_0 、 P_1 分别为平衡前后瓶内顶空中待测气体分压 (μatm), P_0 为 0, P_1 可由气相色谱测得; V_0 为瓶内顶空空气体积 (L); V_1 为用于顶空测定的水体体积 (L); K_{H1} 为顶空平衡时瓶内水体对应的气体溶解度系数 (mol/(L·atm)); K_{Hs} 为示踪气体在 1 atm 分压下的摩尔分数溶解度, (具体参数 A 、 B 、 C 、 D 参考 Wilhelm 等^[52] 研究); T 为温度 (K); V_m 为气体摩尔体积 (mol/L); R 为普适气体常数 (0.082057 L atm/(mol·K)); P 为采样时的大气压强 (kPa)。

示踪气体交换速率根据原位或实验室中测量的水温、电导率和示踪气体浓度计算得出, 计算公式如下^[53-54]:

$$k_s = \frac{h}{\Delta t} \cdot \ln \frac{C_1 \times \sigma_2}{C_2 \times \sigma_1} \quad (24)$$

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{\sigma_m - \sigma_0}{2} \quad (25)$$

式(24)~(25)中, k_s 为示踪气体交换速率(cm/h); h 为水下10 cm深度^[55]; Δt 为连续两个采样点之间达到最大电导率时的时间差(h); σ_1 、 σ_2 、 C_1 、 C_2 为同一序列每对采样点处的电导率($\mu\text{S}/\text{cm}$)和示踪气体浓度($\mu\text{mol}/\text{L}$); σ_0 为原位背景下电导率; σ_m 为电导率稳定后的最大值。

气体交换速率与其施密特数(Sc)有关,计算公式如下^[56]:

$$\frac{k}{k_s} = \left(\frac{Sc_1}{Sc_s} \right)^{-n} \quad (26)$$

$$Sc(\text{CO}_2) = 1911.1 - 118.11t + 3.4527t^2 - 0.04132t^3 \quad (27)$$

$$Sc(\text{CH}_4) = 1897.8 - 114.28t + 3.2902t^2 - 0.03906t^3 \quad (28)$$

$$Sc(\text{N}_2\text{O}) = 2055.6 - 137.10t + 4.3173t^2 - 0.05435t^3 \quad (29)$$

$$Sc(\text{SF}_6) = 3255.3 - 217.13t + 6.8370t^2 - 0.08607t^3 \quad (30)$$

式(26)~(30)中, k 为待测目标气体的气体交换速率(cm/h); k_s 为示踪气体交换速率(cm/h); Sc_1 为待测目标气体的施密特数; Sc_s 为示踪气体的施密特数; n 为模型指数,根据风速赋值0.500($U_{10} > 3.6$ m/s)到0.667($U_{10} < 3.6$ m/s)^[56-57]; t 为水温($^{\circ}\text{C}$)。

气体交换速率(k_{600})标准化为20 $^{\circ}\text{C}$ 水温以便后续实验对比^[58],标准化公式如下:

$$\frac{k_{600}}{k} = \left(\frac{600}{Sc_1} \right)^{-n} \quad (31)$$

2) 气体通量反算法。首先利用漂浮箱或涡度相关法测量的水气界面累积通量,结合水气界面气体分压差反算气体交换系数:

$$k = \left(\frac{h}{\alpha} \right) \cdot \ln \left(\frac{c_w - c_0}{c_w - c_1} \right) \cdot (t_1 - t_0)^{-1} \quad (32)$$

$$\alpha = K_0 \cdot R \cdot T \quad (33)$$

式(32)~(33)中, k 为待测目标气体的气体交换速率(cm/h); h 为箱体高度(cm); α 为奥斯特瓦尔德系数(Ostwald solubility,无量纲); t_0 、 t_1 为开始时间和结束时间(s); c_w 为水体待测气体浓度($\mu\text{mol}/\text{s}$); c_0 、 c_1 分别为箱体内开始时和结束时待测气体浓度($\mu\text{mol}/\text{s}$); K_0 为待测气体溶解度; R 为普适气体常数(0.082057 L atm/(mol·K)); T 为水温(K)。

3) 现有 k 值估算模型。在假定水气界面气体交换速率与水面扰动强度呈线性关系的前提下,研究者构建了不同水面扰动因子与气体交换速率的函数关系,进而为快速的 k 值估算提供简便的方法。实际上,对于湖泊、水库等水面开阔的静态水域,风速引起的水面扰动是影响气体交换速率 k 的主要因素^[11,59],而在流速快、坡降大的流动水体中流速、流量、水深、河床粗糙度等是影响表层水体混合湍流的关键因素^[13,20]。因此,目前对 k 值估算的经验模型主要有两大类:风速模型与水文模型,具体见附表I与附表II。

此外,Heiskanen等^[60]和肖启涛等^[59]总结出基于水面湍流强度进行气体交换系数的估算,具体计算公式如下:

$$k_T = \eta(\varepsilon \cdot v)^{0.25} \cdot Sc^{-0.5} \quad (34)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_u + \varepsilon_w \quad (35)$$

$$\varepsilon_u = \frac{\tau}{k \cdot z} \quad (36)$$

$$z = \frac{c_1 \cdot v}{\left(\frac{\tau}{\rho_w} \right)^{0.5}} \quad (37)$$

$$\beta = -\frac{g \cdot \alpha_1 \cdot Q_c}{\rho_w \cdot C_p} \quad (38)$$

$$Q_e = R_n - H - \lambda E \quad (39)$$

$$u_* = u_{*a} \sqrt{\frac{\rho_a}{\rho_w}} \quad (40)$$

$$w_* = \sqrt[3]{\beta \cdot z_{AML}} \quad (41)$$

式(34)~(41)中, k_T 为气体交换速率(cm/h); η 为比例常数; ε 为湍流耗散率(m^2/s^3); ν 为水的动态黏度(m^2/s),与水温有关; Sc 为施密特数; ε_a 为空气湍流动能; ε_w 为水体湍流动能; τ 为风切向剪应力; ρ_a 为空气密度(kg/m^3); ρ_w 为水密度(kg/m^3); k 为冯卡曼常数, $k=0.41$; z 为水体粘子层厚度(m); c_1 为拟合常数; β 为浮力通量(m^2/s^3); g 为重力加速度(m/s^2); α_t 为水体 $t^\circ\text{C}$ 时的膨胀系数($\alpha_t = 1.6 \times 10^{-5} + 9.6 \times 10^{-6}t$); Q_e 为有效热流(W/m^2),当水体层结不稳定时($Q_e < 0, \varepsilon_w = \beta$),当水体层结稳定时($Q_e > 0, \varepsilon_w = 0$); C_p 为水的比热容($4200 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$); u_* 为大气稳定状态; u_{*a} 为空气摩擦速度(m/s); R_n 为净辐射; H 为感热通量; λE 为潜热通量。

在利用模型估算 k 值时,本质是利用影响介质边界层条件的因子预测 k 值。因此,研究者提出可以直接利用湍流耗散率进行 k 值计算^[61-62]。未来,可以通过仪器在微观尺度精确测定水面湍流强度,并建立湍流动能与 k 值之间的预测函数,以期为淡水水体 k 值估算提供更普适的模型。

2.3 微气象学法

微气象学方法(Micrometeorological method)作为监测温室气体的重要方法,被广泛应用在陆地、湿地生态系统气体通量观测。近年来,一些学者将微气象法应用于开阔的水域生态系统^[15,63],其可以在原位无干扰进行连续监测,具有明显的观测优势。理解大气边界层结构和湍流运动的基本特征是微气象学方法通量观测的基本前提。微气象学法是通过监测近地面湍动状况(温度、湿度、风速等)和微量气体的浓度变化测算近地面气体排放通量,测定结果代表一定区域的平均通量。目前常用的微气象学法主要包括涡度相关法和通量梯度法。

涡度相关法(Eddy Covariance technique, EC)基于控制体体积建立的标量物质守恒方程,是在满足常通量层条件下,通过测定大气中湍流运动产生的三维风速脉动和痕量气体脉动协方差计算出通量,且监测过程一般要求满足3个基本假设:(1)稳定的观测环境(气体浓度不随时间而改变, $dc/dt=0$);(2)常通量层(在一定高度范围内通量不随高度而改变, $dFx/dz=0$);(3)有足够的风浪区和水平均一的下垫面(通过某一层面的气体浓度和通量相同, $udc/dx=0, dFx/dx=0$)^[64]。涡度相关法数据处理及详细推算过程在 Esters 等^[15]的研究中给出了详细的描述,本文不做赘述。气体通量的计算公式如下^[15]:

$$F = \overline{w'\rho_c'} \quad (42)$$

式(42)中, F 为待测气体通量($\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$); w' 为垂直风速脉动(m/s); ρ_c' 为痕量气体平均浓度(g/m^3)。

在某一时间段的平均通量可表示为:

$$F = \overline{w\rho_c} = \frac{1}{T} \int_0^T w\rho_c dt = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n w_i\rho_{ci} \quad (43)$$

式(43)中, F 为待测气体通量($\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$); w 为垂直风速(m/s); ρ_a 为干空气密度(mol/m^3); ρ_c 为待测气体密度(mol/m^3); T 为取样时间; N/T 为取样频率(Hz)。

通量梯度法(Flux-gradient method, FG)在一些环境中可作为涡度相关法的替代选择。通量梯度法是基于局地一阶闭合参数化方案,假设湍流传输类似于分子扩散,将气体湍流通量项表示为气体的垂直浓度梯度与气体湍流扩散系数的乘积。与涡度相关法相比,通量梯度技术只需要测量2个高度气体平均浓度变化即可计算温室气体气体通量,对气体分析仪观测频率的要求不高,可以在没有快速响应仪器的情况下测量痕量气体。通量梯度法更适应于在湍流较弱和有效风浪区较小的环境。理论计算公式如下^[14,65]:

$$F = c \cdot \rho_a \cdot K \cdot \frac{F_1 - F_2}{z_1 - z_2} \quad (44)$$

式(44)中, F 为待测气体通量($\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$); ρ_a 为空气密度(kg/m^3); c 为不同气体单位转换常数; K 为湍流扩散系数(m^2/s); F_1, F_2 为 z_1, z_2 高度测量的温室气体浓度。其中,湍流扩散系数 K 值的计算和稳定度校正对通量梯度法的准确测量至关重要^[14]。湍流扩散系数常用的计算方法包括空气动力学模型(aerodynamic

model, AE)、修正波文比模型(modified bowen-ratio model, MBR)和风廓线模型(wind profile model, WP)。

1) 空气动力学模型。该模型是根据莫宁-奥布霍夫相似理论计算湍流扩散系数,模型计算中需要精确测量空气摩擦速度和感热通量,以评估奥布霍夫稳定性函数。具体计算过程如下^[14]:

$$K = \frac{ku_* z_g}{\varphi_h} \quad (45)$$

$$\varphi_h = 1 + 5\zeta \quad (\zeta > 0, \text{稳定条件}) \quad (46)$$

$$\varphi_h = (1 - 16\zeta)^{0.5} \quad (\zeta < 0, \text{中性或不稳定条件}) \quad (47)$$

$$\zeta = \frac{z}{L} \quad (48)$$

$$L = \frac{-u_*^3}{k \cdot \left(\frac{g}{\theta_v}\right) \cdot \overline{\omega'\theta'}} \quad (49)$$

式(45)~(49)中, K 为湍流扩散系数; k 为冯卡曼常数, $k=0.41$; u_* 为摩擦风速; z_g 为两个测量高度的几何平均高度, $z_g = (z_1 z_2)^{0.5}$ (m); φ_h 为奥布霍夫稳定函数; ζ 为稳定度参数; L 为莫宁-奥布霍夫长度(m); g 为重力加速度; θ_v 为虚位温度(K); $\overline{\omega'\theta'}$ 为动量显热通量(mK/s)。

2) 修正波文比模型。与空气动力学模型不同,利用此模型进行湍流扩散系数 K 值计算时无需进行稳定性评价,然而,该模型使用要求同时测量另一种参考气体(通常是水汽)的浓度梯度和通量,并假设该气体和目标气体之间的湍流扩散率相同,即可反算出湍流扩散系数,再与目标气体浓度梯度相乘得到气体通量。具体计算如下^[14]:

$$F = F_1 \cdot \frac{\Delta C}{\Delta C_1} \quad (50)$$

式(50)中, F 为目标气体通量($\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$); F_1 为参考气体通量($\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$); ΔC 为目标气体浓度梯度; ΔC_1 为参考气体浓度梯度。

3) 风廓线模型。该模型是空气动力学方法的一个特例,是在假设中性稳定性条件下使用风速测量来计算湍流扩散系数,通常受瞬时风速影响较大,相比其他两模型稳定性较差。具体计算如下^[14]:

$$u_* = \frac{k \cdot \bar{u}}{\ln \frac{z}{z_0}} \quad (51)$$

$$K = k \cdot u_* \cdot z_g = \frac{k^2 \cdot z_g \cdot \bar{u}}{\ln \frac{z}{z_0}} \quad (52)$$

式(51)~(52)中, K 为湍流扩散系数; k 为冯卡门常数, $k=0.41$; u_* 为摩擦风速(m/s); \bar{u} 为在 z 高度的平均风速(m/s); z_0 为表面粗糙度。

2.4 其他方法

除以上3种经典的气体通量测算方法外,淡水系统温室气体排放的监测方法还有诸如倒置漏斗法以及遥感模型估测法等。

1) 倒置漏斗法

倒置漏斗法主要应用于水体温室气体冒泡排放的测定,即利用充满水的漏斗形气体收集装置倒置固定在水面下一定高度,捕获水体中气泡并进行气体成分分析,通过记录装置顶部气体的排水体积和气体浓度变化估算气体冒泡通量^[10]。通常,冒泡分析可结合水下声波技术估算冒泡数量和体积,进而外推水体温室气体的冒泡排放总量。通常倒置漏斗法监测其他冒泡排放通量的计算公式如下^[10]:

$$F = \frac{C \cdot V}{A \cdot T} \quad (53)$$

式(53)中, F 为气体冒泡通量($\text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$); C 为收集到冒泡中待测气体浓度(mg/m^3); V 为漏斗顶部气体

体积(m^3); A 为漏斗口径面积(m^2); T 为气体收集时间间隔(d)。

Linkhorst 等^[66]使用倒置漏斗法结合便携式回声探测仪估算 Chapéu d'Uvas 和 Funil 水库 CH_4 冒泡排放的总量为 436~463 和 6531~7569 kg/d 。然而, 声波技术在反应冒泡时间变化和水深小于 2 m 的较浅区域仍需漏斗收集装置进行数据补充。

2) 遥感反演模型

在水中各碳素组分浓度的变化导致水体反射率呈现出一定的差异性, 根据遥感反射率与碳组分浓度之间的关系, 结合一系列不同的反演算法即可估算出碳组分的浓度^[67-68]。目前, 利用遥感反演碳组分(包括 DOC、POC 和浮游植物生物量等) 已经得到较多应用, 而大尺度、多时相的水体碳组分与水-气界面碳通量之间的相关关系可以为遥感预测水体温室气体排放通量提供了可行方案, 有利于水体温室气体排放潜势的预测与分析。Federico 等^[68]通过对水体遥感图像的处理, 获得与水体中 CH_4 产生直接相关的 3 种关键化合物(悬浮叶绿素、悬浮沉积物、有色溶解性有机碳) 的浓度和空间分布, 进而估算 CH_4 排放潜势; Engram 等^[69]在阿拉斯加北方冰冻湖泊使用合成孔径雷达遥感成像, 对比冒泡对冰水界面纹理的响应, 进而对 CH_4 通量进行预测, 并强调利用遥感影像模型分析的 CH_4 排放量与浊度相关法观测结果一致, 具有较好的应用前景。未来在高分辨率影像特征与气体通量实测数据的模型关系研究对区域或全球尺度淡水系统温室气体遥感观测具有重要意义。

3 不同测定方法的影响因素

3.1 影响箱法测定的主要因素

综合评估不同方法观测排放通量时的不确定性来源有助于提高通量观测的准确性。箱法作为基于水气界面气体浓度变化的侵入式通量观测方法, 其主要的偏差来源是箱体对水气界面的扰动^[70-71]。同时, 箱法测量气体通量也受到不同箱体结构、放置方式、测量时间和水面湍流状况等诸多因素的影响, 造成通量计算失真和不同研究结果的偏差。

3.1.1 箱体结构 本研究统计了目前大部分利用漂浮箱法测定气体通量的研究, 发现不同报道中箱体形状结构差异较大。一般而言, 箱体多采用圆形或方形, 箱体体积变化范围在 4.8~84.8 L 之间^[33-34], 高度变化在 0.075~0.504 m 之间^[33,35], 底面积变化范围在 0.028~0.390 m^2 之间^[36-37]。首先, 研究发现, 圆形箱体相比方形箱体更具流线性, 在流动水面上可以减少水流冲击箱体导致的水体溶存气体的耗散, 因此比方形箱体观测误差更小^[71-72]。Lorke 等^[17]研究发现, 圆形箱体和方形箱体在流水水面上安置成功后, 方形箱体内流体特征发生了明显的变化, 而圆形箱体则扰动较小。McMahon 等^[73]和 Crawford 等^[74]在富氮河流和源头溪流中研究了箱体流线性对气体通量的影响, 二者均指出流线性越好的箱体(梭形或独木舟形), 可以明显降低箱体安装对水面流体特征的干扰, 进而最大程度减少观测误差。因此, 在流动水面推荐使用圆形箱体, 而非方形箱体进行气体通量观测。其次, 箱体规格可能影响气体通量的观测。杜睿等^[75]使用大、中、小三种规格的箱体(300 L, 100 $\text{cm} \times 100 \text{ cm} \times 30 \text{ cm}$; 40 L, 40 $\text{cm} \times 40 \text{ cm} \times 25 \text{ cm}$; 6 L, 20 $\text{cm} \times 20 \text{ cm} \times 15 \text{ cm}$) 对内蒙古草原进行温室气体通量监测, 结果发现不同大小的箱体测定的气体通量差异显著, 大箱体低于小箱体, 40 L 箱体观测气体通量稳定性最好; 而 Saggart 等^[76]使用小型(9.42 L, 314 $\text{cm}^2 \times 30 \text{ cm}$, 圆形) 和大型箱体(150 L, 100 $\text{cm} \times 50 \text{ cm} \times 30 \text{ cm}$, 方形) 进行陆地土壤气体通量观测, 结果发现大小箱体对气体通量的观测结果影响并不显著。此外, 箱体高度也可能影响气体观测数据的真实性^[71]。然而, 目前未见淡水系统中箱体规格对气体通量监测结果的比较研究, 尤其是流动水体中, 箱体越大, 可能导致箱内水体湍流特征显著改变, 影响真实通量。未来应开展更精细的箱体规格与气体通量观测的关系研究, 以给出统一的箱体规格标准, 使得不同研究结果具有可比性。

3.1.2 放置方式 少量的研究指出, 箱法测定水体温室气体时, 箱体安装方式也可以通过影响水面的湍流特征导致测定结果的失真^[17-18]。通常箱体安装有锚定式和自由漂流式两种, 为了方便取样, 大多数研究采用锚定式箱体进行通量观测。Frankignoulle 等^[77]与 Teodoru 等^[72]研究发现, 在流动水体中, 锚定式箱体更容易造成水体表面的额外湍流, 使监测结果偏高于自由式箱体。Lorke 等^[17]在德国和波兰的九条河流和溪流(流速范围为 0.08~0.8 m/s) 的研究中强调, 锚定式安装能够显著降低箱体覆盖水体的平均流速, 并增强侵

入水体在箱体边缘下方产生的湍流动能,从而导致气体观测通量比漂流式高2~6倍。Teodoru等^[72]在Zambezi River的研究发现漂流式箱体测得气体交换速率与流速之间具有明显的线性关系,而锚定式箱体测得气体交换速率出现一系列的极端高值,且极端高值频率随流速增加而明显增多,表明高湍流水体中锚定式箱体监测气体通量结果具有强烈的不稳定性。Lorke等^[17]进一步发现在低流速(<0.2 m/s)情况下,锚定式和自由式测得的气体通量差异相对较小,而流速较高时(>0.2 m/s)锚定箱的气体通量对箱体边缘的湍流动能的响应极为敏感。而箱体安装方式的选择与水面湍流强度有关,本研究建议在流速 >0.2 m/s的水体中更宜采用自由漂浮式通量箱进行观测,而低流速水体中两种方式均可。

此外,箱体浸入水面是漂浮箱法控制气密性的主要措施,但浸水深度也可能影响水体原位气体通量。已知研究中箱体水下延伸部分范围在0~30 cm^[71],不同浸入深度对箱内水体湍流状态具有极显著的影响^[17,71]。Matthews等^[78]在加拿大安大略省西北部3个实验水库的研究中发现,无水下延伸的箱体比有延伸的箱体监测通量高3~5倍,其认为箱体延伸可能会减少风速带来的水面扰动,从而导致平静水面的气体通量偏低;而Teodoru等^[72]的研究则认为,在流动水体中,无水下延伸的箱体更有利于保持水面原始的湍流动能,而水下延伸越多,对箱体内的流速和额外湍流的影响越大。Lorke等^[17]还基于研究结果提出了一种采用柔性塑料箱而非箱体边缘延伸的漂浮箱安装方法,可以有效降低箱体浸入造成的水面湍动的改变。由此可见,箱体安装方式在不同流态水体中的影响可能并不相同,主要通过干扰水面湍流特征影响气体传输速率的真实性。因此,一方面选择箱法监测水面气体通量需要针对静水和流水分别设计更标准化的箱体安装方式,在湍流强烈的河流、溪流环境中建议尽量减小浸水深度,或采用圆形下边缘卷曲的安装方式,另一方面从水面湍流动能变化视角分析箱体安装方式对气体通量检测结果的影响是一种可以尝试的研究方向,特别是开展在流动水体中箱法适用性的广泛评价是有必要的。

3.1.3 气体采集时间 利用不同时间监测箱体内部气体浓度变化,进而估算水气界面气体通量是箱法的基本原理^[79]。箱子安装成功后,箱体内部的温室气体浓度可能随时间推移而增加,特别是在气体过饱和的水体中,这种变化速率直接决定气体通量估算。这种与环境条件不同的气体浓度变化都会反馈到通量中,从而改变箱体内部水气之间的浓度梯度。因此,抽气频率、抽气次数、单次抽气量、箱体放置时间等对箱体内气体浓度变化可能有一定的影响,并进一步干扰气体通量^[18,71]。每次抽取箱内气体也会使箱中气体浓度发生不稳定和非线性的变化,从而干扰通量的计算。尤其利用小体积箱体时,每次气体样品抽取带来的波动可能会更加明显。箱体放置时间过长可能导致箱内气体浓度变大、箱内温度升高等也会影响通量的观测^[80]。本研究通过收集文献中箱法抽气过程的数据发现,通常箱法取样时长在5~120 min(少数文献中采集时间达2~24 h),频率在5~20 min/次,抽气次数1~6次不等,抽气间隔1 min~1 h,抽气体积10~60 mL。最普遍的标准为5 min/次,共采集4次,20 min完成采样^[81-83]。可见气体采集方案众多,而对采样方案带来的观测结果的不确定性缺乏系统验证。本研究建议通过开展相关研究,明确采样方案的影响,并尽可能采用统一标准的采集时间、采样间隔和样品体积,以降低淡水系统温室气体通量观测的方法偏差。同时,在已知水体气体饱和度的情况下,高饱和度水体可降低采样时间间隔,增加采样次数;而低饱和度水体则采用低频率高时间间隔的方案。

3.1.4 水面湍流情况 水面湍流强度对箱法测定结果具有重要影响。主要原因在于不同湍流条件下箱体造成的箱内湍流的变化。Vachon等^[84]认为箱法造成的不同程度高估来源于表层水体不同的湍流状态,在低湍流区,箱体运动将显著增加采样区域内的表层水运动,使通量被高估2~10倍,而在高湍流区,箱体带来的额外湍流相对不那么重要,通量偏差可控制在50%以内。Tokoro等^[61]在中等风速、浅水和缓流条件对比箱体内外湍流动能,没有发现箱体引起明显的湍流,而在急流水体中,箱体会导致水面湍流出现显著变化。

3.1.5 其他因素 除上述因素外,目前使用的箱体有明箱和暗箱。其中,暗箱大多采用铝箔遮光、隔热材料覆盖以控制箱内的温度变化^[80],但完全隔绝光照会抑制箱内的初级生产,测得的CO₂通量为生态系统的呼吸作用,并非净CO₂通量。明箱则能够测定箱内生态系统的净CO₂通量,但光照辐射会导致箱内气温升高过快,气压增大,干扰气体通量。对初级生产相对较弱的水体,箱内温度升高可能改变气体传输速率,因此大部分研究中更倾向于使用暗箱进行监测。而对浅水和富营养化水体而言,暗箱则可能导致观测通量明显偏差。贾磊等^[80]在养殖池塘的监测中发现,使用明箱与暗箱测得的CO₂通量方向相反,而且暗箱CH₄扩散通

量比明箱低 40%。而另一些研究中发现,明箱内气体的快速升高可能促使 CO_2 溶解和 CH_4 的脱气导致测得结果严重失真。此外,箱体内部微环境变化(如气压、温度等)同样会对气体通量监测结果产生影响。一方面,箱体持续密封会导致箱体内气温、气体的混合状态等微环境与外界大气环境产生差异,从而对通量观测结果产生影响^[71]。另一方面,箱内气流循环、样品抽取、箱内气温升高或降低等也会引起箱内外的压力差异进而影响通量监测结果。一些研究认为箱体应该加上尺寸、长度合适的平衡管以消除箱内外压力差^[85];还有研究则认为应该取消平衡管,避免风通过平衡管的外开口端引起箱内压力降低^[86]。这些因素对气体通量的影响同时受到箱体规格、采样方案的影响,因此还需要开展相关专门研究以明确不同环境条件下箱体内部环境的影响因素。总之,漂浮箱法是被应用最广泛的方法,但各项研究中采用的漂浮箱结构、安装方式、采样方案等均有不同,且箱法的使用还受到环境条件的强烈干扰,可能导致不同研究之间的数据可比性较差。因此,对使用箱法进行通量测定进行规范性的约束(如箱体设计的标准化、采样前箱体的室内实验与校正和采样过程和环境的详细记录)尤为重要。

3.2 边界层模型法测定的主要限制因素

边界层模型法公式中两个核心参数(水气界面浓度差和气体交换速率)精确计算是限制其通量估算重要前提。上文介绍了每种参数计算方法,此处进一步讲述计算过程中的偏差来源。

3.2.1 影响表层水体溶存气体浓度测定的主要因素

1) 顶空平衡法测定气体溶存浓度的影响因素

顶空平衡法是分析液体中溶解气体浓度的基本方法,利用顶空平衡法进行水体溶存温室气体浓度的分析时,顶空气体的选择、水气体积比、震荡强度、震荡时长以及平衡时间等可能导致监测结果的偏差。首先,常用的顶空气体为高纯 N_2 或 He ,也有研究直接利用原位空气作为顶空气体。然而,Zhu 等^[87]发现,相对于高纯 N_2 ,使用空气和过滤空气做顶空可能明显低估水体溶解性气体浓度。Liu 等^[40]研究认为,顶空中待测气体背景浓度越低,利用亨利定律测算的气体溶存浓度误差越小。Hu 等^[88]则指出,当水体中 CH_4 、 N_2O 溶存浓度较高时,利用空气和高纯 N_2 做顶空测定的结果基本一致。Koschorreck 等^[46]也发现,当水体 $\text{pH} < 7.5$ 或 $\text{pCO}_2 > 1000 \mu\text{atm}$ 时,使用背景空气做顶空测定的 CO_2 浓度相比 CO_2 的顶空气体处理误差 $< 5\%$;但当水体 pCO_2 非饱和状态时,使用背景空气做顶空测定的 CO_2 浓度则普遍偏高,主要考虑顶空中背景 CO_2 可能溶解入水中导致样品中 DIC 浓度发生改变。因此,考虑到自然界水体溶存温室气体浓度的不确定性,采用顶空法测定水体气体浓度时建议采用高纯 N_2 而非原位空气。

此外,各项已有报道中,水气体积比各不相同,例如 Tang 等^[26]对长江上游 5 条支流水体温室气体浓度测定时采用的水气体积比为 2:1 (40 mL 水:20 mL 顶空),赵静等^[89]在长江中下游研究中则采用 9:1 (45 mL:5 mL);Yu 等^[90]对长江口河网监测中采用的水气比为 4:3;Wang 等^[23]使用空气做顶空,水气比采用的 1:3 (60 mL:180 mL);Wang 等^[25]对重庆河网监测中水气比为 5:4。在同一流域测定中,不同研究者采用的水气比存在着极大差异(1:3~9:1)^[23,26,89],其是否对检测结果产生影响仍有待考证。Koschorreck 等^[46]研究强调,水气体积比以及水气交换量可能是顶空法最大的误差来源,水和顶空之间交换的气体越多,误差就越大,而在高碱度样品中将水气比从 1:1 调整为 5:1,测算误差可以从 50% 左右降低到 10% 左右。

当然,顶空平衡法测定水体温室气体浓度的关键环节是震荡,震荡强度、时长以及震荡后的平衡时长也会影响测定结果。目前报道中,震荡多采用人工震荡,少部分采用超声震荡,震荡的剧烈程度尚无统一约束;另一方面,震荡时长从 1~10 min 不等^[83,91],考虑到 CO_2 、 CH_4 和 N_2O 的水溶性特征不同,震荡时长越长,同步测定 3 种气体的误差可能会减小。同时,震荡后平衡时间的长短可能会影响顶空气体的浓度^[92]。然而只有部分研究中提到震荡后的平衡时间(大部分在 5~10 min,少数则静置 60~120 min)^[89,91]。其中,刘广虎等^[92]的研究发现,25℃ 时 CH_4 在 5 L 装置内(水气比 1:1,震荡 30 min)达到气液平衡至少需要 2 h。那么静置时长与水气比、容器大小可能均有关联,目前相关探讨几乎为空白。顶空平衡法是目前成本最低、使用率最高,且唯一适用于大范围、多样点监测的试验中,因此,亟需对不同方法规程的偏差进行科学研究,并制定方法的统一规范。

2) 水化学平衡法计算 CO_2 浓度的影响因素

水化学平衡法计算 pCO_2 的方法仅适用于水体 pH 大于 6 的环境,并假设水体中 99% 的碱度来自于碳酸

盐碱度^[41]。因此,pH值以及水体非碳酸盐碱度是影响水化学平衡法计算 $p\text{CO}_2$ 的主要因素^[41,43]。大量研究已经发现水体 CO_2 浓度变化是pH的指数函数,极小的pH测定误差会导致 $p\text{CO}_2$ 明显的偏差^[40,93]。pH直接影响水体碳酸盐平衡体系,当水体pH低于6.0时,碳酸盐碱度不能充分解释水体碱度来源,导致 $p\text{CO}_2$ 计算结果的偏差^[42]。Liu等^[40]研究认为,pH测定精度是导致河流水体 $p\text{CO}_2$ 计算偏差的主要来源,且常用的商用电极测定pH受到水体离子强度的影响较大,尤其是在污染严重的水体中,需要进行离子强度矫正。高离子强度水体pH的矫正方法如下^[40]:

$$pH_1 = pH_m - \Delta pH \quad (54)$$

$$\Delta pH = (0.06 \pm 0.05) + (0.08 \pm 0.02) \lg(I) \quad (55)$$

$$I = 1.3 \times 10^{-5} \sigma \quad (56)$$

式(54)~(56)中, pH_1 为矫正后的pH值; pH_m 为仪器测量pH值; ΔpH 为pH测量误差; I 为离子强度; σ 为电导率($\mu\text{S}/\text{cm}$)。

另一方面,在高有机质的水体中,过量的有机酸等导致的非碳酸盐碱度会导致水体 $p\text{CO}_2$ 的明显高估^[41]。特别是受污染或富营养化水体中,生物代谢物的积累会明显干扰水体碳酸盐碱度的测定。在Liu等^[40]和Luo等^[93]研究中均强调利用水化学平衡法计算 $p\text{CO}_2$ 受到水体自身环境特征,特别是与pH和碱度相关的环境参数的干扰,导致一些估算结果的不确定,目前相关讨论和综述较多^[40-41]。

3) 传感器原位技术测定溶存浓度的局限

传感器原位技术测定溶存浓度由于价格昂贵而应用较少。然而,少量研究利用水下 CO_2 和 CH_4 浓度传感器与上述两种方法的测定结果进行比较发现,不同方法测定结果存在一定差异,Johnson等^[47]发现传感器测量的 $p\text{CO}_2$ 必须根据温度和气压的变化进行校正;Schlüter等^[48]研究发现水下质谱仪Inspectr200-200检测限超过 $100 \text{ nmol}/\text{L}$ CH_4 ,在低浓度环境测量中需要进一步进行调整。一方面,大部分传感器的测定气体浓度受到环境温度、水压力等条件制约,低温或高温环境下需要进行参数调整;而传感器在不同水环境中的适用性和精度并没有得到充分验证。另一方面,大部分传感器采用半透膜技术进行水气分离,而半透膜在高浊度水体中会受到明显干扰,导致测定结果的漂移。Bozec等^[94]研究认为,CARIOCA传感器在滨海水体 $p\text{CO}_2$ 监测中具有较好的精度;Liu等^[95]研究中使用Qubit S157-P传感器分析长江流域水体 $p\text{CO}_2$,与其他研究结果基本一致。Schlüter等^[48]通过对质谱仪加设冷却装置,使检测限精度提高了5倍;Boulart等^[96]对比了3种 CH_4 原位测量传感器方法,认为目前只有原位质谱可以较好应用于监测。随着传感器使用越来越多,未来开展不同环境下多重方法的相互验证是有必要的。

3.2.2 影响气体传输系数的主要因素

水-气界面气体传输系数(k 值)受水面湍流的影响,前文已经总结了当前气体交换系数的主要估算方法(风速模型法、水文模型法、气体示踪法)。当使用风速模型进行气体交换速率估算时,一方面,瞬时风速可能影响 k 值的大小,因此大部分研究建议采用流域范围内的平均风速;另一方面,研究认为风速模型在低风速($<3 \text{ m}/\text{s}$)和高风速($>10 \text{ m}/\text{s}$)时会产生较大误差^[70,97]。同时,近岸带与远洋区水面湍流对风速的响应不同,也会影响 k 值的空间分异。风速模型仅适用于开敞静水水域(湖泊、水库、池塘等),风速之外的其他湍流因子均会干扰计算结果^[59,84]。肖启涛等^[59]的研究发现溶解气体在垂直方向的输送会受到外力作用引起的水体对流混合的影响,进而导致 k 值变化,因此以往水体对流混合过程的忽视可能会造成 k 值的低估。其中大型湖泊 k 值主要受风速控制,而在小型湖泊中更多与垂直对流有关^[59]。Alin等^[11]发现在河流、溪流等流动水体中,大型河流(河宽 $>100 \text{ m}$) k 值与风速显著相关,随着流域减小,流速、流量、水深、坡度等水文条件对 k 值的影响逐渐增强,风速的作用明显减弱。浅水位、流速快的溪流比深水位、流速缓的溪流表现出更高的 k 值。随后,Raymond等^[13]在小型河流与溪流的研究发现气体交换速率 k 与坡度和流速的乘积成正比,随即提出利用河流水文参数估算 k 值。Maurice等^[98]在Raymond水文模型基础上进一步发展,强调河流坡度和流量对 k 值的影响;Ulseth等^[99]提出河床粗糙度与 k 值关系密切。因此,对于流速较大、湍流强烈的山区或源头溪流而言,水文模型估算 k 值具有较好的适应性。然而,目前水文模型众多(附表II),在选择不同模型时应充分考虑研究区域的自然地理特征及河道水文过程。由于河流水文条件多样, k 值也存在强烈的时空变异性,需要充分的水文参数以获取更准确的估算结果。此外,其他因素如风场、降雨、潮汐、有机物和悬浮颗粒、热迁移、植被等也会影响 k 值的估算,需要予以关注^[12]。

利用气体示踪法测定 k 值时需要注意示踪气体和待测气体不能发生化学反应,且气体浓度要高于背景浓度。另外,目前使用的示踪剂有 SF_6 、 ^{222}Rn 、 ^3He 、 ^{14}C 、DMS 等^[20]。其次,待测气体和示踪气体的充分混合也十分重要。最后,示踪剂方法虽然不需要测量湍流特征,但在湍流复杂水体(如山区溪流)中河段生境异质性极高,随机河段测得的 k 值可能不具典型性,因此适用性仍有待验证。

3.3 微气象学法测定气体通量的主要影响因素

微气象学法目前已经被应用于不同生态系统(河流、湖泊、水库、池塘)的水气通量的观测^[14,63,65]。然而,该方法受到下垫面特征、气象条件以及仪器精度等限制较为明显,且造价昂贵,在山区复杂地形条件下应用尚不多见。

首先,微气象学法估测水气通量并非基于定点数据,而是对于大尺度的观测场地中气体浓度梯度与大气湍流过程的模拟,场地应尽量选择宽阔、均匀、平坦的下垫面,以保证测点高度下通量是不随高度发生变化的稳定常数,这样某一层面测得输送通量才能代表测点附近地表的气体交换通量。通常下垫面尺度大小可以用 1:100 的经验比来确定,即测点高度最多是测点上风向水平尺度的 1%。而在下垫面景观异质性强、生态系统类型多样的环境下,微气象学法很难识别不同斑块的通量清单,因此目前大部分应用于大型湖泊、水库通量的观测研究。其次,微气象学法要综合考虑盛行风向和有效风浪区,观测高度设置需要综合考虑内边界层、下垫面和粗糙亚层。这要求仪器布设在常通量层且在湍流发生的不稳定层结条件下观测。在中性大气条件下,存在机械湍流可以满足观测条件,而在夜间大气湍流在较弱或大气不处于中性条件时,则需要通过稳定函数对大气稳定度进行校正,估算结果容易产生较大偏差。因此大气稳定度和天气的变化会给测量带来一定困难。最后,该方法要求系统设计尽可能捕捉到湍流能谱中大部分尺度的湍涡和超过背景浓度波动很小的气体通量变化,仪器反应速度、测量精度等会影响通量的准确性。此外,因为实际测量中并不能完全满足常通量层的 3 个条件,在后期数据处理中必须利用各种方法校正观测值,而密度校正带来的误差、监测平台的移动、开路式分析仪表面加热产生的波动都会影响通量信息^[14]。

4 不同监测方法的比较研究

以上分析可见,不同观测方法之间存在环境限制和固有的误差导致最终测量结果的不确定性。因此研究者试图通过不同方法进行交叉比较(表 1),量化方法的可靠性与适用性,以准确评估淡水系统对大气温室气体的贡献。

表 1 水体温室气体监测方法特点

Tab.1 Characters of freshwater greenhouse gas monitoring methods

方法	特点							
	原位 无损	长期 观测	精度	简单 便携	场地 均一	观测范围	观测气体	
箱法	静态箱-气相色谱法	否	否	中	是	否	小($\leq 1 \text{ m}^2$)	CO_2 、 CH_4 、 N_2O
	静态箱-气体传感器	否	否	中	是	否	小	CO_2 、 CH_4 、 N_2O
	开放动态箱	是	否	高	是	否	小	CO_2 、 CH_4 、 N_2O
边界层模型法	顶空平衡法	是	否	中	是	否	中($1 \text{ m}^2 \sim 1 \text{ km}^2$)	CO_2 、 CH_4 、 N_2O
	水化学平衡法	是	否	中	是	否	中	CO_2
	风速模型	是	否	低	是	是	中	CO_2 、 CH_4 、 N_2O
	水文模型	是	否	中	是	否	中	CO_2 、 CH_4 、 N_2O
微气象法	示踪剂	是	否	中	是	是	小	CO_2 、 CH_4 、 N_2O
	涡度相关法	是	是	高	否	是	大($1 \sim 10 \text{ km}^2$)	CO_2 、 CH_4 、 N_2O
	通量梯度法	是	是	低	否	是	中	CO_2 、 CH_4 、 N_2O
倒置漏斗法	是	否	高	是	是	小	CH_4	

4.1 箱法和边界层模型法比较研究

由于漂浮箱法、边界层模型法在淡水水体温室气体排放研究中最为普遍,因此对二者的比较研究也相

对较多。一般认为,箱法观测的是水气界面总通量,而边界层模型法仅估算了气体扩散通量,未考虑冒泡或植物传输的贡献。因此,大部分研究发现箱法估算通量高于边界层模型法,尤其是在低风速条件下^[78,84]。Duchemin 等^[79]在加拿大魁北克北部两个水库的研究中发现,漂浮箱法测定的 CO₂ 和 CH₄ 通量比边界层模型法高 1.6~4 倍;Matthews 等^[78]通过监测一个低风速环境的小型水库(面积:0.5 hm²;风速:0~0.85 m/s)的 CO₂ 和 CH₄ 通量强调,箱法与边界层模型法的观测结果存在显著偏差,前者与后者相差超过 18.4 倍;Vachon 等^[84]认为箱法造成的通量高估会随着风速的增加而降低,当风速大于 4 m/s 时,两者估算结果趋于一致。然而,谢恒等^[100]在监测低风速环境下城市河流 CO₂ 和 CH₄ 昼夜变化时却发现边界层模型法估算的通量比漂浮箱法高 1~2 倍,并认为可能是水温、气压、pH、富营养化程度影响了气体溶解度所致。同时,Soumis 等^[101]的研究也发现,箱法会高估 CO₂ 日间排放(149%±39%),但严重低估了夜间排放(57%±18%),而边界层模型法获取的昼夜数据结果基本一致。此外,Whitmore 等^[102]在源头一级溪流中对比两种方法发现,在高流量时二者监测结果具有良好的一致性,但在低流量时边界层模型法(基于水文参数模型的 k 值)低于漂浮箱法。由此可见,漂浮箱法和边界层模型法在估算结果存在明显偏差,且这种偏差与水环境、水文特征以及流域环境条件等密切相关,因此应根据观测对象的自然环境特征选择适宜的方法。尤其是在高污染负荷的静水水体中,边界层模型法对冒泡通量的忽视会导致观测结果的低估,进而导致不同报道的结果之间可比性较差。

此外,在利用边界层模型法进行大尺度淡水系统温室气体通量观测时,选择不同的 k 值估算模型直接影响气体通量的观测结果。Raymond 等^[1]对全球淡水生态系统 k 值进行估算,基于水文模型估算小型河流和溪流 k_{600} 均值为 19.6 cm/h;大型河流 k_{600} 范围为 12.5~16.7 cm/h;基于风速模型估算湖泊、水库 k_{600} 均值分别为 5.54 和 3.08 cm/h。目前关于 k 值估算的经验模型众多,不同模型估算值存在明显差异。肖启涛等^[59]对比 3 种湖泊 k 值的估算方法的结果显示,基于对流频发的小型湖泊估算模型严重高估了对流混合在大型湖泊 k 值中的贡献。Amouroux 等^[103]在多瑙河河口估算 CH₄ 和 N₂O 通量发现 k_{WA} 是 k_{LM} 的 1.8 倍;张桂玲等^[104]在长江口估算 CH₄ 和 N₂O 通量发现 k_{WA} 是 k_{LM} 的 2.1 倍。高洁等^[105]通过实验室模拟对比 k_{LM} 、 k_{WA1} 、 k_{WA2} 、 k_{RC} 模型与箱法监测通量发现 $k_{LM} < k_{WA2} < k_{WA1} < k_{RC} <$ 箱法,不同模型之间差异达到 20%~1240% (平均为 230%);边界模型与箱法之间的差异,CH₄ 为 34%~81% (平均为 61%),N₂O 为 5%~140% (平均为 63%)。Crusius 等^[106]在湖泊对比 k_{CW1} 、 k_{CW2} 、 k_{ME} 模型,发现即使在低风速下(小于 3.7 m/s) 3 种模型预测与实际测量的 k 之间具有良好的一致性。同时,在高纬度冰碛湖的研究中, k_{HE} 和 k_{TE} 估算通量相似,两者比 k_{CC} 通量高 1.6~2.9 倍。因此,在环境背景相似的条件下,选择统一的模型对估算结果的可靠性至关重要。

4.2 微气象法与其他方法的比较

Kukka 等^[82]在对芬兰的 Kuivajärvi 湖 CO₂ 和 CH₄ 通量的研究中指出,漂浮箱法比边界层模型法监测结果高 1.6~14.7 倍,而涡度相关法通量比边界层模型法高 0.5~4.2 倍,与漂浮箱法的观测结果一致性较好。Schubert 等^[16]在 Rotsee 湖 CH₄ 通量的监测结果表明,漂浮箱法、涡度相关法以及倒置漏斗法监测的气体通量基本一致,但比边界层模型法高 5~30 倍,其强调边界层模型法严重低估了高有机质浅水湖泊中 CH₄ 的冒泡通量。然而,Baldocchi 等^[107]对 Mendota 湖 CO₂ 通量的监测中发现漂浮箱法与边界层模型法观测结果相似,而涡度相关法观测的通量偏低,且季节模式与前两种方法完全相反,其认为 CO₂ 通量的观测与大气气象条件关系密切,而前二者方法未考虑气象条件带来的大气湍流过程的季节差异。Scholz 等^[108]的研究结果显示涡度相关法观测通量比边界层模型法高出 4 倍左右。由于微气象法在河流、溪流等水体中的应用不足,因此缺乏在流动水体中的对比研究。但总体结果显示,微气象法监测通量比边界层模型法偏高,与漂浮箱法相比仍有不确定性。特别是,微气象法在考虑大气湍流的季节变化的背景下,对水气界面的气体通量的时间变异性的分析可能与其他方法出现较大分歧,值得重点关注。例如,Zhao 等^[14]评估涡度相关法和通量梯度法的三种湍流扩散模型在小型池塘(面积小于 0.01 km²)的准确度,结果显示测量小型水体通量最合适的方法是通过涡度相关法测量 AE 模型的湍流扩散系数,再结合高精度气体分析仪测量目标气体的浓度梯度。总之,当用不同的方法和不同的时间尺度来量化温室气体排放时,可以产生相似的结果,但这一结果是否适用于不同水体和不同时间,或者不同的方法和组合是否更适合复杂环境下的水气界面通量观测需要进一步系统研究。

5 总结与展望

淡水生态系统碳氮循环过程中释放的温室气体的精确测量,对全球气候变化、碳清单的制定等方面的研究具有重要的理论和现实意义。本研究系统整理了目前常用的观测方法(箱法、边界层模型法、微气象法)的基本原理、通用算法和模型及其影响因素,并进一步综述了不同方法的比较研究的相关成果,提出了不同方法的适应条件及优劣势,为未来开展淡水系统温室气体排放通量观测研究提供参考。通过系统的梳理,本研究认为,由于淡水生态系统温室气体排放动力学特征复杂,对淡水系统温室气体排放通量的监测方法及方案众多,但缺乏系统的方法学研究。尤其不同研究中箱法与边界层模型法的监测方案差异极大,诸多的不确定因素可能导致不同方法之间监测结果的平行比较的可靠性不足。微气象法作为目前生态系统通量观测的前沿方法,在淡水水体气体通量观测中的应用仍存在诸多局限(包括水域面积、下垫面特征、观测精度等)。基于此,本研究提出未来应从以下几方面开展更多的方法学研究:

1)尽快明确不同环境下,漂浮箱规格、安装方式、采样方案及箱内微环境变化等因素对3种温室气体观测结果的影响,构建不同环境下适应性的标准方案,优化监测结果的可比较性。

2)在边界层模型法中,应开展水体气体浓度监测方案的标准化及影响因素研究,同时进一步优化气体交换系数 k 值估算模型,构建普适性的 k 值估算模型。

3)同时开展更广泛的参数验证,优化和验证微气象法中的湍流扩散系数观测系统模型,以提高微气象法在淡水水体温室气体排放通量观测中的适用性;重点发展微气象法在小型水体气体通量观测中的可行方案。

4)开展不同观测方法的比较以及不确定性来源解析。由于淡水系统流域环境的异质性强,在气体通量观测方法的选择上需要充分考虑不同方法的适应性,并且建议相似环境背景下采用统一的观测方法以提高不同报道结果的可比性。目前各种方法均存在实验过程复杂、观测范围小、精度低、原位干扰等问题,未来要结合点位观测、区域预测以及遥感估测等以实现长时间、高精度、一体化、多尺度观测。

6 附录

附表 I 和 II 见电子版(DOI: 10.18307/2023.0402)。

7 参考文献

- [1] Raymond PA, Hartmann J, Lauerwald R *et al.* Global carbon dioxide emissions from inland waters. *Nature*, 2013, **503**(7476): 355-359. DOI: 10.1038/nature12760.
- [2] Bastviken D, Tranvik LJ, Downing JA *et al.* Freshwater methane emissions offset the continental carbon sink. *Science*, 2011, **331**(6013): 50. DOI: 10.1126/science.1196808.
- [3] Harrison JA, Matson PA, Fendorf SE. Effects of a diel oxygen cycle on nitrogen transformations and greenhouse gas emissions in a eutrophic subtropical stream. *Aquatic Sciences*, 2005, **67**(3): 308-315. DOI: 10.1007/s00027-005-0776-3.
- [4] Wehrli B. Renewable but not carbon-free. *Nature Geoscience*, 2011, **4**(9): 585-586. DOI: 10.1038/ngeo1226.
- [5] Wehrli B. Conduits of the carbon cycle. *Nature*, 2013, **503**(7476): 346-347. DOI: 10.1038/503346a.
- [6] Drake TW, Raymond PA, Spencer RGM. Terrestrial carbon inputs to inland waters: A current synthesis of estimates and uncertainty. *Limnology and Oceanography Letters*, 2018, **3**(3): 132-142. DOI: 10.1002/lo2.10055.
- [7] 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.
- [8] Richey JE, Melack JM, Aufdenkampe AK *et al.* Outgassing from Amazonian Rivers and wetlands as a large tropical source of atmospheric CO₂. *Nature*, 2002, **416**(6881): 617-620. DOI: 10.1038/416617a.
- [9] Stanley EH, Casson NJ, Christel ST *et al.* The ecology of methane in streams and rivers: Patterns, controls, and global significance. *Ecological Monographs*, 2016, **86**(2): 146-171. DOI: 10.1890/15-1027.
- [10] 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, 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.]
- [11] Alin SR, de Fátima FL, Rasera M *et al.* Physical controls on carbon dioxide transfer velocity and flux in low-gradient river systems and im-

- lications for regional carbon budgets. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2011, **116** (G1): G01009. DOI: 10.1029/2010JG001398.
- [12] Cole JJ, Bade DL, Bastviken D *et al.* Multiple approaches to estimating air-water gas exchange in small lakes. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2010, **8**(6): 285-293. DOI: 10.4319/lom.2010.8.285.
- [13] Raymond PA, Zappa CJ, Butman D *et al.* Scaling the gas transfer velocity and hydraulic geometry in streams and small rivers. *Limnology and Oceanography: Fluids and Environments*, 2012, **2**(1): 41-53. DOI: 10.1215/21573689-1597669.
- [14] Zhao J, Zhang M, Xiao W *et al.* An evaluation of the flux-gradient and the eddy covariance method to measure CH₄, CO₂, and H₂O fluxes from small ponds. *Agricultural and Forest Meteorology*, 2019, **275**: 255-264. DOI: 10.1016/j.agrformet.2019.05.032.
- [15] Esters L, Rutgersson A, Nilsson E *et al.* Non-local impacts on eddy-covariance Air-Lake CO₂ fluxes. *Boundary-Layer Meteorology*, 2021, **178**(2): 283-300. DOI: 10.1007/s10546-020-00565-2.
- [16] 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.
- [17] Lorke A, Bodmer P, Noss C *et al.* Technical note: Drifting versus anchored flux chambers for measuring greenhouse gas emissions from running waters. *Biogeosciences*, 2015, **12**(23): 7013-7024. DOI: 10.5194/bg-12-7013-2015.
- [18] Kremer JN, Nixon SW, Buckley B *et al.* Technical note: Conditions for using the floating chamber method to estimate air-water gas exchange. *Estuaries*, 2003, **26**(4): 985-990. DOI: 10.1007/BF02803357.
- [19] 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): GB4009. DOI: 10.1029/2004GB002238.
- [20] Zhang T, Li J, Pu J *et al.* Physical and chemical control on CO₂ gas transfer velocities from a low-gradient subtropical stream. *Water Research*, 2021, **204**: 117564. DOI: 10.1016/j.watres.2021.117564.
- [21] Abril G, Martinez JM, Artigas LF *et al.* Amazon River carbon dioxide outgassing fuelled by wetlands. *Nature*, 2014, **505**(7483): 395-398. DOI: 10.1038/nature12797.
- [22] Liu TT, Wang XF, Yuan XZ *et al.* Review on N₂O emission from lakes and reservoirs. *J Lake Sci*, 2019, **31**(2): 319-335. DOI: 10.18307/2019.0202. [刘婷婷, 王晓锋, 袁兴中等. 湖、库水体 N₂O 排放研究进展. 湖泊科学, 2019, **31**(2): 319-335.]
- [23] 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. DOI: 10.1007/s11426-009-0024-0.
- [24] Borges A, Darchambeau F, Lambert T *et al.* Effects of agricultural land use on fluvial carbon dioxide, methane and nitrous oxide concentrations in a large European River, the Meuse (Belgium). *Science of the Total Environment*, 2018, **610/611**: 342-355. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.08.047.
- [25] Wang X, He Y, Yuan X *et al.* Greenhouse gases concentrations and fluxes from subtropical small reservoirs in relation with watershed urbanization. *Atmospheric Environment*, 2017, **154**: 225-235. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2017.01.047.
- [26] Tang W, Xu YJ, Ma YM *et al.* Hot spot of CH₄ production and diffusive flux in rivers with high urbanization. *Water Research*, 2021, **204**: 117624. DOI: 10.1016/j.watres.2021.117624.
- [27] Wang XF, Yuan XZ, Chen H *et al.* Review of CO₂ and CH₄ emissions from rivers. *Environmental Science*, 2017, **38**(12): 5352-5366. DOI: 10.13227/j.hjkk.201701049. [王晓锋, 袁兴中, 陈槐等. 河流 CO₂与 CH₄排放研究进展. 环境科学, 2017, **38**(12): 5352-5366.]
- [28] Liss PS, Slater PG. Flux of gases across the air-sea interface. *Nature*, 1974, **247**(5438): 181-184. DOI: 10.1038/247181a0.
- [29] Yuan J, Liu D, Xiang J *et al.* Methane and nitrous oxide have separated production zones and distinct emission pathways in freshwater aquaculture ponds. *Water Research*, 2021, **190**: 116739. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116739.
- [30] Crawford JT, Stanley EH, Spawn SA *et al.* Ebullitive methane emissions from oxygenated wetland streams. *Global Change Biology*, 2014, **20**(11): 3408-3422. DOI: 10.1111/gcb.12614.
- [31] Tremblay A, Varfalvy L, Garneau M *et al.* Greenhouse gas emissions-fluxes and processes: Hydroelectric reservoirs and natural environments. *Springer Science & Business Media*, 2005.
- [32] Tait DR, Maher DT, Wong W *et al.* Greenhouse gas dynamics in a salt-wedge estuary revealed by high resolution cavity ring-down spectroscopy observations. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(23): 13771-13778. DOI: 10.1021/acs.est.7b04627.
- [33] Grinham A, Dunbabin M, Gale D *et al.* Quantification of ebullitive and diffusive methane release to atmosphere from a water storage. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(39): 7166-7173. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2011.09.011.
- [34] Silva JP, Lasso A, Lubberding HJ *et al.* Biases in greenhouse gases static chambers measurements in stabilization ponds: Comparison of flux estimation using linear and non-linear models. *Atmospheric Environment*, 2015, **109**: 130-138. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2015.02.068.
- [35] Xing Y, Xie P, Yang H *et al.* Methane and carbon dioxide fluxes from a shallow hypereutrophic subtropical Lake in China. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(30): 5532-5540. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2005.06.010.

- [36] Bastviken D, Ejlerstsson J, Tranvik L. Measurement of methane oxidation in lakes: A comparison of methods. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**(15): 3354-3361. DOI: 10.1021/es010311p.
- [37] Silvennoinen H, Liikanen A, Rintala J *et al.* Greenhouse gas fluxes from the eutrophic temmesjoki river and its estuary in the Liminganlahti Bay (the Baltic Sea). *Biogeochemistry*, 2008, **90**(2): 193-208. DOI: 10.1007/s10533-008-9244-1.
- [38] Lima IBT, Mazzi EA, Carvalho JC *et al.* Photoacoustic/dynamic chamber method for measuring greenhouse gas fluxes in hydroreservoirs. *Internationale Vereinigung für theoretische und angewandte Limnologie: Verhandlungen*, 2005, **29**(2): 603-606. DOI: 10.1080/03680770.2005.11902749.
- [39] Gerardo-Nieto O, Vega-Peñaranda A, Gonzalez-Valencia R *et al.* Continuous measurement of diffusive and ebullitive fluxes of methane in aquatic ecosystems by an open dynamic chamber method. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53**(9): 5159-5167. DOI: 10.1021/acs.est.9b00425.
- [40] Liu SD, Butman DE, Raymond PA. Evaluating CO₂ calculation error from organic alkalinity and pH measurement error in low ionic strength freshwaters. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2020, **18**(10): 606-622. DOI: 10.1002/lom3.10388.
- [41] Abril G, Bouillon S, Darchambeau F *et al.* Technical Note: Large overestimation of pCO₂ calculated from pH and alkalinity in acidic, organic-rich freshwaters. *Biogeosciences*, 2015, **12**(1): 67-78. DOI: 10.5194/bg-12-67-2015.
- [42] Hunt CW, Salisbury JE, Vandemark D. Contribution of non-carbonate anions to river alkalinity and overestimation of pCO₂. *Biogeosciences Discussions*, 2011, **8**(3): 5159-5177. DOI: 10.5194/bgd-8-5159-2011.
- [43] Van Heuven S, Pierrot D, Rae J *et al.* CO₂SYS v 1.1, MATLAB program developed for CO₂ system calculations. ORNL/CDIAC-105b Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, US DoE, Oak Ridge, TN, 2011,
- [44] Parkhurst DL, Appelo CAJ. User's guide to PHREEQC version 3-a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey, 1999.
- [45] Yamamoto S, Alcauskas JB, Crozier TE. Solubility of methane in distilled water and seawater. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1976, **21**(1): 78-80. DOI: 10.1021/jc60068a029.
- [46] Koschorreck M, Prairie YT, Kim J *et al.* Technical note: CO₂ is not like CH₄- limits of and corrections to the headspace method to analyse pCO₂ in fresh water. *Biogeosciences*, 2021, **18**(5): 1619-1627. DOI: 10.5194/bg-18-1619-2021.
- [47] Johnson MS, Billett MF, Dinsmore KJ *et al.* Direct and continuous measurement of dissolved carbon dioxide in freshwater aquatic systems—method and applications. *Ecology*, 2010, **3**(1): 68-78. DOI: 10.1002/eco.95.
- [48] Schlüter M, Torben G. Application of membrane inlet mass spectrometry for online and in situ analysis of methane in aquatic environments. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2008, **19**(10): 1395-1402. DOI: 10.1016/j.jasms.2008.07.021.
- [49] Sepulveda-Jauregui A, Martinez-Cruz K, Strohm A *et al.* A new method for field measurement of dissolved methane in water using infrared tunable diode laser absorption spectroscopy. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2012, **10**(7): 560-567. DOI: 10.4319/lom.2012.10.560.
- [50] Andersen K, Kjer T, Revsbech NP. An oxygen insensitive microsensor for nitrous oxide. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2001, **81**(1): 42-48. DOI: 10.1016/S0925-4005(01)00924-8.
- [51] Liu SD, Raymond PA. Hydrologic controls on pCO₂ and CO₂ efflux in US streams and rivers. *Limnology and Oceanography Letters*, 2018, **3**(6): 428-435. DOI: 10.1002/lol2.10095.
- [52] Wilhelm E, Battino R, Wilcock RJ. Low-pressure solubility of gases in liquid water. *Chemical Reviews*, 1977, **77**(2): 219-262. DOI: 10.1021/cr60306a003.
- [53] Geneaux DP, Hemond HF. Determination of gas exchange rate constants for a small stream on Walker Branch Watershed, Tennessee. *Water Resources Research*, 1992, **28**(9): 2365-2374. DOI: 10.1029/92WR01083.
- [54] Schelker J, Singer GA, Ulseth AJ *et al.* CO₂ evasion from a steep, high gradient stream network: Importance of seasonal and diurnal variation in aquatic pCO₂ and gas transfer. *Limnology and Oceanography*, 2016, **61**(5): 1826-1838. DOI: 10.1002/lno.10339.
- [55] Gordon ND, McMahon TA, Finlayson BL *et al.* Stream hydrology: An introduction for ecologists. *John Wiley and Sons*, 2004.
- [56] Jähne B, Münich KO, Börsinger R *et al.* On the parameters influencing air-water gas exchange. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 1987, **92**(C2): 1937-1949. DOI: 10.1029/JC092iC02p01937.
- [57] Liss PS, Merlivat L. Air-sea gas exchange rates: Introduction and synthesis. In: Buat-Menard P ed. The role of air-sea exchange in geochemical cycling. Dordrecht: Springer Netherlands, 1986; 113-127. DOI: 10.1007/978-94-009-4738-2_5.
- [58] Wanninkhof R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 1992, **97**(C5): 7373-7382. DOI: 10.1029/92JC00188.
- [59] Xiao QT, Zhang M, Hu ZH. Estimate of gas transfer velocity between water-air interface in a large lake based on different models: A case study of Lake Taihu. *J Lake Sci*, 2018, **30**(3): 790-801. DOI: 10.18307/2018.0321. [肖启涛, 张弥, 胡正华等. 基于不同模型的大型湖泊水-气界面气体传输速率估算. 湖泊科学, 2018, **30**(3): 790-801.]
- [60] Heiskanen JJ, Mammarella I, Haapanala S *et al.* Effects of cooling and internal wave motions on gas transfer coefficients in a boreal lake.

- Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 2014, **66**(1): 22827. DOI: 10.3402/tellusb.v66.22827.
- [61] Tokoro T, Kayanne H, Watanabe A *et al.* High gas-transfer velocity in coastal regions with high energy-dissipation rates. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2008, **113**(C11): 148-227. DOI: 10.1029/2007JC004528.
- [62] 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**(10): L10601. DOI: 10.1029/2006GL028790.
- [63] Eugster W, DelSontro T, Sobek S. Eddy covariance flux measurements confirm extreme CH₄ emissions from a Swiss hydropower reservoir and resolve their short-term variability. *Biogeosciences*, 2011, **8**(9): 2815-2831. DOI: 10.5194/bg-8-2815-2011.
- [64] Baldocchi DD, Hincks BB, Meyers TP. Measuring biosphere-atmosphere exchanges of biologically related gases with micrometeorological methods. *Ecology*, 1988, **69**(5): 1331-1340. DOI: 10.2307/1941631.
- [65] Xiao W, Liu SD, Li HC *et al.* A flux-gradient system for simultaneous measurement of the CH₄, CO₂, and H₂O fluxes at a lake-air interface. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(24): 14490-14498. DOI: 10.1021/es5033713.
- [66] Linkhorst A, Paranaíba JR, Mendonça R *et al.* Spatially resolved measurements in tropical reservoirs reveal elevated methane ebullition at river inflows and at high productivity. *Global Biogeochemical Cycles*, 2021, **35**(5): e2020GB006717. DOI: 10.1029/2020GB006717.
- [67] Duan WY, Huang C. Research progress on the carbon cycle of rivers and lakes. *China Environmental Science*, 2021, **41**(8): 3792-3807. [段巍岩, 黄昌. 河流湖泊碳循环研究进展. 中国环境科学, 2021, **41**(8): 3792-3807.]
- [68] Federico B, Marco C, Jixi G *et al.* Remote sensing methodology for the estimation of methane emissions from Chinese lakes. 2008 International Workshop on Earth Observation and Remote Sensing Applications, 2008: 1-6. DOI: 10.1109/EORSA.2008.4620289.
- [69] Engram M, Walter Anthony KM, Sachs T *et al.* Remote sensing northern lake methane ebullition. *Nature Climate Change*, 2020, **10**(6): 511-517. DOI: 10.1038/s41558-020-0762-8.
- [70] Raymond PA, Cole JJ. Gas exchange in rivers and estuaries: Choosing a gas transfer velocity. *Estuaries*, 2001, **24**(2): 312-317. DOI: 10.2307/1352954.
- [71] Mannich M, Fernandes CVS, Bleninger TB. Uncertainty analysis of gas flux measurements at air-water interface using floating chambers. *Ecology and Hydrobiology*, 2019, **19**(4): 475-486. DOI: 10.1016/j.ecohyd.2017.09.002.
- [72] Teodoru CR, Nyoni FC, Borges AV *et al.* Dynamics of greenhouse gases (CO₂, CH₄, N₂O) along the Zambezi River and major tributaries, and their importance in the riverine carbon budget. *Biogeosciences*, 2015, **12**(8): 2431-2453. DOI: 10.5194/bg-12-2431-2015.
- [73] McMahon PB, Dennehy KF. N₂O emissions from a nitrogen-enriched river. *Environmental Science & Technology*, 1999, **33**(1): 21-25. DOI: 10.1021/es980645n.
- [74] Crawford JT, Striegl RG, Wickland KP *et al.* Emissions of carbon dioxide and methane from a headwater stream network of interior Alaska. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2013, **118**(2): 482-494. DOI: 10.1002/jgrg.20034.
- [75] Du R, Wang GC, Lu DR *et al.* Application of chamber method in field experiment observation of greenhouse gas flux in grassland. *Chinese Journal of Atmospheric Sciences*, 2001, (1): 61-70. DOI: 10.1007/s11769-001-0025-1. [杜睿, 王庚辰, 吕达仁等. 箱法在草地温室气体通量野外实验观测中的应用研究. 大气科学, 2001, (1): 61-70.]
- [76] Saggat S, Tate KR, Giltrap DL *et al.* Soil-atmosphere exchange of nitrous oxide and methane in New Zealand terrestrial ecosystems and their mitigation options: A review. *Plant and Soil*, 2008, **309**(1): 25-42. DOI: 10.1007/s11104-007-9421-3.
- [77] Frankignoulle M, Bourge I, Wollast R. Atmospheric CO₂ fluxes in a highly polluted estuary (the Scheldt). *Limnology and Oceanography*, 1996, **41**(2): 365-369. DOI: 10.4319/lo.1996.41.2.0365.
- [78] Matthews CJD, St Louis VL, Hesslein RH. Comparison of three techniques used to measure diffusive gas exchange from sheltered aquatic surfaces. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(4): 772-780. DOI: 10.1021/es0205838.
- [79] Duchemin E, Lucotte M, Canuel R. Comparison of static chamber and thin boundary layer equation methods for measuring greenhouse gas emissions from large water bodies. *Environmental Science & Technology*, 1999, **33**(2): 350-357. DOI: 10.1021/es9800840.
- [80] Jia L, Zhang M, Pu YN *et al.* Effects of chamber characteristics on CO₂ and CH₄ flux at the water-air interface measured by the chamber method. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2022, **33**(6): 1563-1571. [贾磊, 张弥, 蒲旃旒等. 箱体特征对箱式法观测水-气界面CO₂和CH₄通量的影响. 应用生态学报, 2022, **33**(6): 1563-1571.]
- [81] Marani L, Alvalá PC. Methane emissions from lakes and floodplains in Pantanal, Brazil. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(8): 1627-1633. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2006.10.046.
- [82] Erkkilä KM, Ojala A, Bastviken D *et al.* Methane and carbon dioxide fluxes over a lake: Comparison between eddy covariance, floating chambers and boundary layer method. *Biogeosciences*, 2018, **15**(2): 429-445. DOI: 10.5194/bg-15-429-2018.
- [83] Podgrajsek E, Sahlée E, Bastviken D *et al.* Comparison of floating chamber and eddy covariance measurements of lake greenhouse gas fluxes. *Biogeosciences*, 2014, **11**(15): 4225-4233. DOI: 10.5194/bg-11-4225-2014.
- [84] 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. DOI: 10.4319/lo.2010.55.4.1723.

- [85] Davidson EA, Savage K, Verchot LV *et al.* Minimizing artifacts and biases in chamber-based measurements of soil respiration. *Agricultural and Forest Meteorology*, 2002, **113**(1): 21-37. DOI: 10.1016/S0168-1923(02)00100-4.
- [86] Conen F, Smith KA. An explanation of linear increases in gas concentration under closed chambers used to measure gas exchange between soil and the atmosphere. *European Journal of Soil Science*, 2000, **51**(1): 111-117. DOI: 10.1046/j.1365-2389.2000.00292.x.
- [87] Zhu L, Yu JH, Dam B *et al.* Optimized methods for diffusive greenhouse gas flux analyses in inland waters. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, **27**(21): 25870-25876. DOI: 10.1007/s11356-019-06436-9.
- [88] Hu BB, Tan YJ, Wang DQ *et al.* Methane and nitrous oxide dissolved concentration and emission flux of plain river network in winter. *Scientia Sinica Chimica*, 2013, **43**(7): 919-929. DOI: 10.1360/032012-443.
- [89] Zhao J, Zhang GL, Wu Y *et al.* Distribution and emission of nitrous oxide from the Changjiang River. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, **29**(9): 1995-2002. DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2009.09.029. [赵静, 张桂玲, 吴莹等. 长江溶存氧化亚氮的分布与释放. 环境科学学报, 2009, **29**(9): 1995-2002.]
- [90] Yu ZJ, Deng HG, Wang DQ *et al.* Nitrous oxide emissions in the Shanghai River network: Implications for the effects of urban sewage and IPCC methodology. *Global Change Biology*, 2013, **19**(10): 2999-3010. DOI: 10.1111/gcb.12290.
- [91] Deng HG, Zhang ZB, Liu T *et al.* Dissolved greenhouse gas concentrations and the influencing factors in different vegetation zones of an urban lake. *J Lake Sci*, 2019, **31**(4): 1055-1063. DOI: 10.18307/2019.0409. [邓焕广, 张智博, 刘涛等. 城市湖泊不同水生植被区水体温室气体溶存浓度及其影响因素. 湖泊科学, 2019, **31**(4): 1055-1063.]
- [92] Liu GH, Wen MM, Deng LT *et al.* The determination of henry's law constant of methane in test water by A.R.M/headspace. *Acta Geoscientia Sinica*, 2021, **42**(4): 566-572. DOI: 10.3975/cagsb.2020.111202. [刘广虎, 温明明, 邓丽婷等. 加标/顶空平衡法测定实验水中甲烷亨利常数. 地球学报, 2021, **42**(4): 566-572.]
- [93] Luo J, Li S, Ni M *et al.* Large spatiotemporal shifts of CO₂ partial pressure and CO₂ degassing in a monsoonal headwater stream. *Journal of Hydrology*, 2019, **579**: 124135. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2019.124135.
- [94] Bozec Y, Merlivat L, Baudoux AC *et al.* Diurnal to inter-annual dynamics of pCO₂ recorded by a CARIOCA sensor in a temperate coastal ecosystem (2003-2009). *Marine Chemistry*, 2011, **126**(1/2/3/4): 13-26. DOI: 10.1016/j.marchem.2011.03.003.
- [95] Liu SD, Lu XX, Xia XH *et al.* Dynamic biogeochemical controls on river pCO₂ and recent changes under aggravating river impoundment: An example of the subtropical Yangtze River. *Global Biogeochemical Cycles*, 2016, **30**(6): 880-897. DOI: 10.1002/2016GB005388.
- [96] Boulart C, Connelly DP, Mowlem MC. Sensors and technologies for in situ dissolved methane measurements and their evaluation using Technology Readiness Levels. *Trends in Analytical Chemistry*, 2010, **29**(2): 186-195. DOI: 10.1016/j.trac.2009.12.001.
- [97] 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. DOI: 10.4319/lo.1998.43.4.0647.
- [98] Maurice L, Rawlins BG, Farr G *et al.* The influence of flow and bed slope on gas transfer in steep streams and their implications for evasion of CO₂. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2017, **122**(11): 2862-2875. DOI: 10.1002/2017JG004045.
- [99] Ulseth AJ, Hall RO Jr, Boix Canadell M *et al.* Distinct air-water gas exchange regimes in low- and high-energy streams. *Nature Geoscience*, 2019, **12**(4): 259-263. DOI: 10.1038/s41561-019-0324-8.
- [100] 谢恒, 龙丽, 穆晓辉等. 城市水体 CO₂和 CH₄通量监测的静态箱法与薄边界层模型估算法比较. 三峡大学学报: 自然科学版, 2019, **41**(5): 81-82.
- [101] Soumis N, Canuel R, Lucotte M. Evaluation of two current approaches for the measurement of carbon dioxide diffusive fluxes from lentic ecosystems. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(8): 2964-2969. DOI: 10.1021/es702361s.
- [102] Whitmore KM, Stewart N, Encalada AC *et al.* Spatiotemporal variability of gas transfer velocity in a tropical high-elevation stream using two independent methods. *Ecosphere*, 2021, **12**(7): e03647. DOI: 10.1002/ecs2.3647.
- [103] Amouroux D. Biogenic gas (CH₄, N₂O, 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. DOI: 10.1006/ecss.2000.0666.
- [104] 张桂玲. 中国近海部分海域溶解甲烷和氧化亚氮的生物地球化学研究[学位论文]. 青岛: 中国海洋大学, 2004.
- [105] 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 CH₄和 N₂O 排放通量的初步比较研究. 气候与环境研究, 2014, **19**(3): 290-302.]
- [106] Crusius J, Wanninkhof R. Gas transfer velocities measured at low wind speed over a lake. *Limnology and Oceanography*, 2003, **48**(3): 1010-1017. DOI: 10.4319/lo.2003.48.3.1010.
- [107] Baldocchi AK, Reed DE, Loken LC *et al.* Comparing spatial and temporal variation of lake-atmosphere carbon dioxide fluxes using multiple methods. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2020, **125**(12): e2019JG005623. DOI: 10.1029/2019JG005623.
- [108] Scholz K, Ejarque E, Hammerle A *et al.* Atmospheric CO₂ exchange of a small mountain lake: Limitations of eddy covariance and boundary layer modeling methods in complex terrain. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2021, **126**(7): e2021JG006286. DOI: 10.1029/2021JG006286.

附表 I 与风速有关的气体交换估算公式

Attached Tab. I Gas transport velocity model based on wind speed

k_{600} / (cm/h)	风速范围 U_{10} / (m/s)	R^2	文献来源	序号
$0.17U_{10}$	$0 < U_{10} \leq 3.6$		Liss and Merlivat ^[1]	k_{LM}
$2.85U_{10}-9.65$	$3.6 < U_{10} \leq 13$			
$5.9U_{10}-49.3$	$13 < U_{10}$			
$0.72U_{10}$	$U_{10} < 3.7$	0.94	Crusius and Wanninkhof ^[2]	k_{CW1}
$4.33U_{10}-13.3$	$3.7 \leq U_{10} < 6$	0.94		
$0.228U_{10}^2+1.68$		0.93		k_{CW2}
$2.0277U_{10}+0.045$	$3.7 \leq U_{10} < 6$		Carini and Weston ^[3]	k_{CA}
$0.76U_{10}$	$U_{10} < 3$		Matthews and Louis ^[4]	k_{ML}
1	$U_{10} < 3.7$	0.93	McGillis and Edson ^[2, 5]	k_{ME}
$5.14U_{10}-17.9$	$3.7 \leq U_{10}$	0.93		
$1.11U_{10}+0.35$	$U_{10} < 9.5 \pm 3$		Upstill-Goddard ^[6]	k_{UP}
$2.53U_{10}-13.09$	$9.5 \pm 3 < U_{10}$			
$2.58U_{10}+4.045$	$1.6 < U_{10} < 11$	0.96	Borges ^[7]	k_{BO1}
$0.201U_{10}+10.074$		0.89		
$0.351U_{10}^2+$		0.10		
$0.0179U_{10}^3+13.10$		0.80		
$7.302U_{10}^{0.646}-3.065$		0.96		
$5.141U_{10}^{0.758}$		0.96		
$901.6e0.0687U_{10}^{10}-897.5$		0.95		
$8.7e^{0.01503U_{10}}$		0.91		
$0.07U_{10}^2+3.6$		0.95	Frankignoulle ^[8]	k_{ER}
$1.7U_{10}^{1.4}+1.1$		0.86	Marino and Howarth ^[9]	k_{MH}
$0.94e^{0.249U_{10}}+1.09$	$0.56 \leq U_{10} \leq 6.5$			
$0.39U_{10}^2$	长期风速		Wanninkhof ^[10]	k_{WA1}
$0.31U_{10}^2$	瞬时风速			k_{WA2}
$0.45U_{10}^{1.67}$	$U_{10} < 9.5 \pm 3$		Chanton ^[11]	k_{CH}
$0.215U_{10}^{1.7}+2.07$	$U_{10} < 9$	0.61	Cole and Caraco ^[12]	k_{CC}
$0.314U_{10}^2-0.436U_{10}+3.990$			Jiang and Cai ^[13]	k_{JC}
$0.222U_{10}^2+0.333U_{10}$	$3.5 < U_{10} < 14$	0.80	Nightingale ^[14]	k_{NI}
$0.23U_{10}^2+0.1U_1$		0.81		
$0.266U_{10}^2$	$7.4 < U_{10} < 16$		Ho ^[15]	k_{HO}
$1.91e^{0.35U_{10}}$	任意风速	0.53	Raymond and Cole ^[16]	k_{RC}
$2.06e^{0.37U_{10}}$		0.56		
$1.58e^{0.30U_{10}}$		0.46		

其中, 1 m 到 10 m 风速转换公式如下^[17]:

$$U_{10} = U_1 \left[1 + \frac{(C_{d_{10}})^{0.5}}{k} \cdot \ln \left(\frac{10}{1} \right) \right] \quad (1)$$

式 (1) 中, U_{10} 为 10 m 高度的风速 (m/s); $C_{d_{10}}$ 为 10 m 高度的阻力系数 (1.3×10^{-3}); k 为冯卡曼常数, $k=0.41$ 。

附表 II 与水文有关的气体交换估算公式

Attached Tab.II Gas transport velocity model based on hydrological parameters

k_{600} / (cm/h)	R^2	适用生境	文献来源	序号
$(VS)^{0.89 \pm 0.002} \times D^{0.54 \pm 0.03} \times 5037 \pm 604$	0.72	1~4 级的源头溪流	Raymond ^[18]	k_{RA}
$5937 \pm 606 \times (1 - 2.54 \pm 0.223 \times Fr^2) \times (VS)^{0.89 \pm 0.017} \times D^{0.58 \pm 0.027}$	0.76	1~4 级的源头溪流		
$1162 \pm 192 \times S^{0.77 \pm 0.028} V^{0.85 \pm 0.045}$	0.54	河溪		
$(VS)^{0.76 \pm 0.027} \times 951.5 \pm 144$	0.53	低阶的河流或溪流		
$VS \times (2841 \pm 107) + (2.02 \pm 0.209)$	0.55	低阶的河流或溪流		
$(929 \pm 141) \times (VS)^{0.75 \pm 0.027} \times Q^{0.011 \pm 0.016}$	0.53	低阶的河流或溪流		
$(4725 \pm 445) \times (VS)^{0.86 \pm 0.016} \times Q^{-0.14 \pm 0.012} \times D^{0.66 \pm 0.029}$	0.76	低阶的河流或溪流		
$1.0 + 1.719V^{0.5}D^{-0.5} + 2.58U_{10}$		河口	Borges ^[7]	k_{BO2}
$17.19V^{0.5}D^{-0.5} + 0.31U_{10}^2$		大型河流	Clough ^[19]	k_{CL}
$e^{1.18 \times \ln(eD) + 6.43} \quad (eD > 0.02)$	0.78	溪流	Ulseth ^[20]	k_{UL}
$e^{0.35 \times \ln(eD) + 3.10} \quad (eD < 0.02)$	0.78	溪流		
$e^{30.52 \times B + 3.41}$	0.36	溪流		
$0.9477e^{0.0274T}$		1~4 低阶溪流	Wallin and Mats ^[21]	k_{WM}
$37.25V^{-1.14}$	0.69	低比降溪流	Zhang ^[22]	k_{ZH}
$63.94V^{-3.45}$	0.72			
$0.84V^{-0.06S}$	0.63			
$0.85V + 0.07S$	0.67			
$80.74Fr^{-1.13}$	0.55			
$149.95Fr^{-4.19}$	0.67			
$1.49Re^{-0.63Fr}$	0.88			
$0.51Re + 0.35Fr$	0.65			
$1.03Q^{-0.12V}$	0.81			
$0.89V^{-0.40Q}$	0.66			
$0.06V + 0.65Q + 0.246D$	0.80			
$1.13V - 0.515Q + 0.33D$	0.61			
$2.61V + 0.30Q - 2.08Fr$	0.86			
$3.11V - 0.64Q - 1.70Fr$	0.67			

*以上水文参数模型中, V 为流速 (m/s); S 为河流比降 (Slope, m/m); D 为水深 (m); Q 为流量 (m³/s); Fr 为弗劳德数, $Fr = V \times (D \times 9.81 \text{ m/s}^2)^{-0.5}$; Re 为雷诺数, $Re = VD\delta v^{-1}$, δ 为水的密度, v 为水的动态黏度 (m/s); eD 为表面湍流的能量耗散率 (m²/s³), $eD = gSV$ (g 为重力加速度; 9.81 m/s^2); B 为河床粗糙度。

附录参考文献

- [1] Liss PS, Merlivat L. Air-sea gas exchange rates: Introduction and synthesis. *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1986: 113-127. DOI: 10.1007/978-94-009-4738-2_5.
- [2] Crusius J, Wanninkhof R. Gas transfer velocities measured at low wind speed over a lake. *Limnology and Oceanography*, 2003, **48**(3): 1010-1017. DOI: 10.4319/lo.2003.48.3.1010.

- [3] Carini S, Weston N, Hopkinson C *et al.* Gas exchange rates in the Parker River estuary, Massachusetts. *The Biological Bulletin*, 1996, **191**(2): 333-334. DOI: 10.1086/bblv191n2p333.
- [4] Matthews CJD, St Louis VL, Hesslein RH. Comparison of three techniques used to measure diffusive gas exchange from sheltered aquatic surfaces. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(4): 772-780. DOI: 10.1021/es0205838.
- [5] McGillis WR, Edson JB, Hare JE *et al.* Direct covariance air-sea CO₂ fluxes. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2001, **106**(C8): 16729-16745. DOI: 10.1029/2000JC000506.
- [6] Upstill-Goddard RC, Watson AJ, Liss PS *et al.* Gas transfer velocities in lakes measured with SF₆. *Tellus B*, 1990, **42**(4): 364-377. DOI: 10.1034/j.1600-0889.1990.t01-3-00006.x.
- [7] Borges AV, Vanderborght JP, Schiettecatte LS *et al.* Variability of the gas transfer velocity of CO₂ in a macrotidal estuary (the Scheldt). *Estuaries*, 2004, **27**(4): 593-603. DOI: 10.1007/BF02907647.
- [8] Frankignoulle M, Gattuso JP, Biondo R *et al.* Carbon fluxes in coral reefs. II. Eulerian study of inorganic carbon dynamics and measurement of air-sea CO₂ exchanges. *Marine Ecology Progress Series*, 1996, **145**: 123-132. DOI: 10.3354/meps145123.
- [9] Marino R, Howarth RW. Atmospheric oxygen exchange in the Hudson River: Dome measurements and comparison with other natural waters. *Estuaries*, 1993, **16**(3): 433-445. DOI: 10.2307/1352591.
- [10] Wanninkhof R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 1992, **97**(C5): 7373-7382. DOI: 10.1029/92JC00188.
- [11] Chanton JP, Whiting GJ. Trace gas exchange in freshwater and coastal marine environments: Ebullition and transport by plants. Biogenic trace gases: measuring emissions from soil and water, 1995: 98-125.
- [12] 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. DOI: 10.4319/lo.1998.43.4.0647.
- [13] Jiang LQ, Cai WJ, Wang YC. A comparative study of carbon dioxide degassing in river- and marine-dominated estuaries. *Limnology and Oceanography*, 2008, **53**(6): 2603-2615. DOI: 10.4319/lo.2008.53.6.2603.
- [14] Nightingale PD, Malin G, Law CS *et al.* In situ evaluation of air-sea gas exchange parameterizations using novel conservative and volatile tracers. *Global Biogeochemical Cycles*, 2000, **14**(1): 373-387. DOI: 10.1029/1999GB900091.
- [15] Ho DT, Law CS, Smith MJ *et al.* Measurements of air-sea gas exchange at high wind speeds in the Southern Ocean: Implications for global parameterizations. *Geophysical Research Letters*, 2006, **33**(16): 382-385. DOI: 10.1029/2006GL026817.
- [16] Raymond PA, Cole JJ. Gas exchange in rivers and estuaries: Choosing a gas transfer velocity. *Estuaries*, 2001, **24**(2): 312-317. DOI: 10.2307/1352954.
- [17] Donelan M. Air-sea interaction. *The Sea: Ocean Engineering Science*, Vol. 9. John Wiley & Sons, 1990.
- [18] Raymond PA, Zappa CJ, Butman D *et al.* Scaling the gas transfer velocity and hydraulic geometry in streams and small rivers. *Limnology and Oceanography: Fluids and Environments*, 2012, **2**(1): 41-53. DOI: 10.1215/21573689-1597669.
- [19] Clough TJ, Buckthought LE, Kelliher FM *et al.* Diurnal fluctuations of dissolved nitrous oxide (N₂O) concentrations and estimates of N₂O emissions from a spring-fed river: Implications for IPCC methodology. *Global Change Biology*, 2007, **13**(5): 1016-1027. DOI: 10.1111/j.1365-2486.2007.01337.x.
- [20] Ulseth AJ, Hall RO Jr, Boix Canadell M *et al.* Distinct air-water gas exchange regimes in low and high-energy streams. *Nature Geoscience*, 2019, **12**(4): 259-263. DOI: 10.1038/s41561-019-0324-8.
- [21] Wallin MB, Öquist MG, Buffam I *et al.* Spatiotemporal variability of the gas transfer coefficient (KCO₂) in boreal streams: Implications for large scale estimates of CO₂ evasion. *Global Biogeochemical Cycles*, 2011, **25**(3): GB3025. DOI: 10.1029/2010GB003975.
- [22] Zhang T, Li J, Pu J *et al.* Physical and chemical control on CO₂ gas transfer velocities from a low-gradient subtropical stream. *Water Research*, 2021, **204**: 117564. DOI: 10.1016/j.watres.2021.117564.