

风速对温室气体水-气界面交换系数影响试验研究*

胥澳^{1,2,3}, 李哲², 黄菊萍^{2**}, 马宏海²

(1: 重庆交通大学, 重庆 400074)

(2: 中国科学院重庆绿色智能技术研究院, 重庆 400714)

(3: 中国科学院大学重庆学院, 重庆 400714)

摘要: 湖泊、水库等内陆水域近年来被认为是碳排放热区, 其中发生在水-气界面的二氧化碳(CO₂)、甲烷(CH₄)等温室气体扩散释放是水域碳排放的最重要途径。水-气界面交换系数(K_L)是计算温室气体扩散释放通量的关键, 而风速通常被认为是造成湖泊、水库水面水体湍动的最重要因素, 也是影响 K_L 大小的主要因子。温室气体 K_L 和风速的定量关系的建立大多是基于六氟化硫(SF₆)等示踪气体的野外监测数据, 易受到野外其他影响因素干扰, 然而目前尚缺乏单一风速对CO₂、CH₄等温室气体 K_L 的影响试验研究, 给定量评估水域温室气体扩散释放通量造成不确定性。探究不同风速大小影响下的水体CO₂和CH₄的浓度变化与其在水-气界面释放规律的试验结果表明, CO₂与CH₄的 k_{600} (施密特数为600时的 K_L)大小随着风速的增大而增大, 分析认为风可促进水面湍动, 且风生成的水面波增大了气液接触面积, 从而促进水-气交换发生。对比相同风速条件下CO₂和CH₄的 k_{600} 发现, CH₄的 k_{600} 值平均约为CO₂的 k_{600} 值的1.29倍, 且CO₂和CH₄的 k_{600} 差异与风速呈正相关关系, 这表明除分子扩散差异外, 由于气体溶解度不同导致的微气泡传输通量等作用也会影响气体的水-气界面交换, 且气体间水-气界面交换差异受到水体紊动影响。进一步地, 基于试验结果分别建立了风速影响下的CO₂与CH₄的 k_{600} 取值公式, 应用我国三峡水库实测CO₂与CH₄浓度数据对该公式与国际水电协会(IHA)推荐的淡水水库温室气体 k_{600} 经验公式进行通量计算结果对比, 结果表明不同公式的通量计算结果具有较好的一致性趋势, 与推荐公式相比, 本研究公式计算得到的CO₂和CH₄通量分别是推荐公式通量计算结果均值的0.55倍和0.72倍。建议采用多个 k_{600} 计算公式的结果进行对比分析, 以减少人为选择不同公式带来的结果偏差。研究结果将加深对不同温室气体水-气交换规律及其差异的理解, 有助于科学分析湖泊、水库等水域温室气体扩散释放的影响机制, 进一步提高碳排放评估的准确性。

关键词: 二氧化碳; 甲烷; 水面湍动; 浓度变化; 溶解度

Experimental study on the effect of wind speed on the water-air gas exchange coefficient of greenhouse gases*

Xu Ao^{1,2,3}, Li Zhe², Huang Juping^{2**}, Ma Honghai²

(1: Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China)

(2: Chongqing Institute of Green and Intelligence Technology, Chinese Academy of Sciences, Chongqing 400714, China)

(3: Chongqing School, University of Chinese Academy Sciences, Chongqing 400714, China)

Abstract: Inland waters, such as lakes and reservoirs, have been recognized as hot spots for carbon emissions in recent years, in which the diffuse release of greenhouse gases (GHGs), such as carbon dioxide (CO₂) and methane (CH₄), occurring at the air-water interface, is the primary pathway of carbon emissions. The water-air gas exchange coefficient (K_L) is the key factor to calculate the fluxes of GHGs diffusion. The wind speed is usually regarded as the key driver of turbulence at the water surface of lakes and reservoirs, and is also the main factor determining the value of K_L . Most of the quantitative relationships between GHGs K_L and wind speed are established based on field observation data of tracer gases such as sulfur

* 2024-11-06收稿; 2025-02-18收修稿。

国家自然科学基金项目(52209101; U2340222)和国家重点研发计划项目(2022YFC3203504)联合资助。

** 通讯作者; E-mail: huangjuping@cigit.ac.cn

hexafluoride (SF₆), which may be interfered by other factors. But there is still a lack of experimental research about the influence of wind speed on the GHGs K_L , such as CO₂ and CH₄, which leads to uncertainty in quantitative assessing of the GHGs diffuse release. The experiment of investigating the CO₂ and CH₄ concentrations change and diffuse pattern in water under different wind speeds was conduct. The results show that the values of k_{600} for CO₂ and CH₄ (i.e., K_L at a Schmidt number of 600) increase with increasing wind speed, since wind will enhance turbulence on the water surface. Additionally, wind-generated surface waves can increase the gas-liquid contact area, thereby promoting water-air interface exchange. Comparing the k_{600} of CO₂ and CH₄ under the same wind speed, it is found that the average k_{600} value of CH₄ is about 1.29 times that of CO₂. It indicates that, in addition to difference in molecular diffusion, factors such as microbubble transport flux caused by varying gas solubility also affect the water-air interface exchange. Furthermore, the differences in water-air interface exchange among gases are influenced by water turbulence. Based on the experimental results, the formulae for k_{600} of CO₂ and CH₄ under different wind speed was established. A comparison of flux calculation using measured CO₂ and CH₄ concentration data from China's Three Gorges Reservoir with the empirical formulae for GHGs k_{600} in freshwater reservoirs recommended by the International Hydropower Association (IHA) was conducted. The results indicate that the flux calculations obtained from different formulae show a good trend of consistency, the CO₂ and CH₄ fluxes calculated in this study are 0.55 times and 0.72 times the mean values of the fluxes calculated using the recommended formula, respectively. It is suggested to adopt the results from multiple calculation formulae for comparative analysis to reduce the result bias caused by the artificial selection of different formulae. This study will deepen the understanding of the laws and differences in water-air interface exchange for various GHGs, contribute to scientifically analyzing the impact mechanisms of GHGs diffusion in lakes and reservoirs, and further improve the accuracy of carbon emission assessments.

Keywords: Carbon dioxide; Methane; Surface turbulence; Concentration variations; Solubility

湖泊、水库等内陆水域覆盖了全球约3%的陆地面积^[1], 近年来被认为是碳排放的热区^[2,3]。水-气界面的二氧化碳 (CO₂)、甲烷 (CH₄) 等温室气体扩散释放是湖泊与水库碳排放的最重要途径^[4]。水-气界面扩散释放指溶解于水体中的气体在分子扩散、水体紊动等条件下通过水-气界面释放到大气当中^[5]。我国湖泊和水库通过扩散释放的碳高达25.2 (95%置信区间: 20.8~29.5) Tg C-CO₂/y和1.56 (95%置信区间: 1.12~2.00) Tg C-CH₄/y^[6]。根据薄边界层 (Thin boundary theory, TBL) 理论, 温室气体扩散释放通量可通过水-气界面交换系数 (K_L) 和水-气界面两侧温室气体浓度差的乘积计算得到^[7]。目前测量水和大气中温室气体浓度的技术已较为成熟^[8,9], 因此扩散释放通量的计算结果极度依赖于 K_L 的取值。但目前对于湖泊、水库等水域的温室气体 K_L 的取值仍存在不确定性^[10], 给内陆水域温室气体扩散通量的准确评估造成误差。

水-气界面交换系数 K_L 受水体湍动的强烈影响^[11-14], 水面湍动的增强会打破表面停滞层, 减少水面边界层厚度, 增加水-气接触面积, 进而促进水-气界面的水-气交换^[15,16]。目前通常认为湖泊、水库表层水体的湍动驱动力为风^[17]。由于水力停留时间长、水深较深和水面开阔等特点, 湖泊、水库内的风速往往远远高于水体自身流速, 例如洪泽湖的汛期流速为0.056 m/s~0.036 m/s, 而风速介于3.33 m/s~5.17 m/s 之间^[18], 甚至某些水库的风速超过 20 m/s^[19]。在风剪切力作用下, 水面不仅会出现风生流和风生波, 同时还会造成气泡的卷入和波的破碎, 进一步增强水面湍动^[15]。相对于水体自身流动, 风可造成更强的水面湍动。因此, 探究 K_L 与风速的定量关系是评估湖泊、水库温室气体排放的关键。

国内外针对水-气界面交换系数 K_L 与风速的定量关系开展了大量研究。Wanninkhof等通过大型风波水池试验探究了六氟化硫 (SF₆) 的 K_L 与风速的关系, 发现 K_L 与风速呈幂函数关系, 并且与空气摩擦速度呈线性关系^[20]。Chu等在大型风道水槽中监测了不同风速下水中溶解氧 (O₂) 浓度变化, 探究了O₂的 K_L 与风速的关系, 试验结果表明O₂的 K_L 与风速之间存在较好的线性关系, 但并不连续, 认为是水面由光滑变为粗糙导致的^[21]。目前针对风速对 K_L 的定量影响的室内研究大多基于对SF₆、O₂等气体的试验结果, 对CO₂、CH₄等温室气体的 K_L 进行直接监测的室内研究较少, 而针对温室气体的直接监测研究更多

是在池塘、湖泊等野外环境。McGinnis等通过监测Stechlin湖中的CO₂和CH₄通量、水体和空气中的CO₂和CH₄浓度，并基于TBL理论计算得出CO₂和CH₄的K_L，发现水面风速会增加CO₂和CH₄的K_L，并拟合出K_L与风速的定量关系^[22]。Rantakari等使用静态箱法通量结果结合表层水温室气体浓度，估算了两个营养程度对比鲜明的北方湖泊每周的CO₂和CH₄的K_L，发现CO₂和CH₄的K_L与风速存在正相关关系^[23]。虽然目前基于野外水体的CO₂和CH₄浓度以及风速监测数据建立了CO₂和CH₄的K_L与风速的经验公式，但野外监测易受风速以外的其他干扰因素（如水体流速变化、降雨、表面活性剂等）的影响^[24]，这部分经验公式难以准确反映风速对K_L的定量影响。

国际水电协会（IHA）在《GHG measurement guidelines for freshwater reservoirs》^[25]（以下简称“指南”）针对淡水水库温室气体扩散释放通量评估中推荐了归一化的水-气界面交换系数（ k_{600} ）与水面10 m风速（ U_{10} ）的3个经验公式（Cole和Caraco^[26]、MacIntyre等^[27]、Crusius和Wanninkhof^[28]）。Cole和Caraco的经验公式是通过在美国新罕布什尔州的小型（面积15 hm²）寡营养湖泊Mirror中人工添加SF₆，应用顶空法对水体SF₆进行长期取样，并结合气相色谱仪检测其浓度，根据浓度变化数据计算 k_{600} ，进而与现场所测风速数据进行拟合得到的。Crusius和Wanninkhof的经验公式数据来源和Cole和Caraco的类似，是通过对加拿大安大略省西北部一个小型（面积12.8 hm²，平均水深5.7 m）寡营养湖泊人工添加SF₆的浓度、风速等数据进行监测并应用统计学方法拟合得到。同样，MacIntyre的经验公式也是基于湖泊的水体SF₆浓度变化及风速数据拟合而成的。 k_{600} 为施密特数（ Sc ）归一化为600时的K_L， Sc 为水的运动粘度与气体分子扩散系数的比值，而通常认为同一水流条件下（水的运动粘度相同），不同气体之间的K_L差异来源于气体分子扩散系数的不同，即不同气体之间的K_L差异来源于气体的 Sc 不同^[28]。因此当各气体 Sc 等于600时，其 k_{600} 也相等，并可基于此提出各气体间的K_L转换公式。但有研究发现在同一水流条件下不同气体之间的 k_{600} 存在显著差异，表明不同气体间的K_L差异还与气体自身溶解度以及在水中的存在形式等相关^[29]。因此，通过简单引入其他气体的 k_{600} 研究结果来计算温室气体的K_L可能导致计算结果的较大偏差，进而降低温室气体扩散释放通量评估的准确度。

综上所述，目前还尚缺乏关于风速大小对CO₂、CH₄等温室气体水-气界面交换系数K_L的定量影响研究，不同温室气体K_L与风速的定量关系仍存在较大不确定性，给湖泊、水库等内陆水域温室气体排放的准确评估带来困难。因此，本研究通过环形水槽试验探究不同风速大小影响下CO₂和CH₄两种主要温室气体在水中的浓度变化及其K_L的变化规律，明晰风速大小对CO₂、CH₄水-气界面交换系数K_L的影响，探索同一水流条件下CO₂和CH₄的水-气界面交换区别，并基于试验结果分别建立了不同风速大小影响下考虑气体传质特性的CO₂与CH₄的K_L定量计算公式。研究结果将加深对水-气交换规律的理解，有助于科学分析湖泊、水库等水域温室气体扩散释放的影响机制，提高碳排放评估的准确度，为实现湖泊、水库绿色可持续发展提供理论支撑与技术支持。

1 材料与方法

1.1 试验装置及过程

为模拟自然水面在风力作用下所具有的水面流态以及水面在风力作用下具有连续完整的风生流和风生波，保证水面具有连续均匀的水面风速，设置了风速对温室气体水-气界面交换系数影响试验装置。试验装置主要由3个部分组成：风速环形水槽、气体初始浓度生成系统和气体浓度监测系统（图1）。风速环形水槽由2块曲面亚克力板和1块环形亚克力板组合而成，水槽高度为0.5 m，外径为2.0 m，内径为1.4 m，并在水槽上方加装了4个对称放置的风机以获得更加连续均匀的风速，试验中可调整4个风机的送风角度避免直吹水面，以确保来自风机的气流在水面上方充分混合，从而在环形水面上形成更加稳定的风速。

气体初始浓度生成系统由目标气体钢瓶、水气混合钢瓶以及连接装置组成。试验开始前，将水加入水气混合钢瓶中并用连接装置将其和目标气体钢瓶连接起来，向水气混合钢瓶中注入一定量的目标气体，并向水气混合钢瓶加压后则可得到溶解有目标气体特定浓度的水体。为避免实验过程中水体中

的浮游植物以及微生物活动而导致的额外气体产生,实验周期严格控制在较短时间内(通常为数小时),在此时间范围内忽略水体中可能的生物活动对CO₂和CH₄的额外贡献。

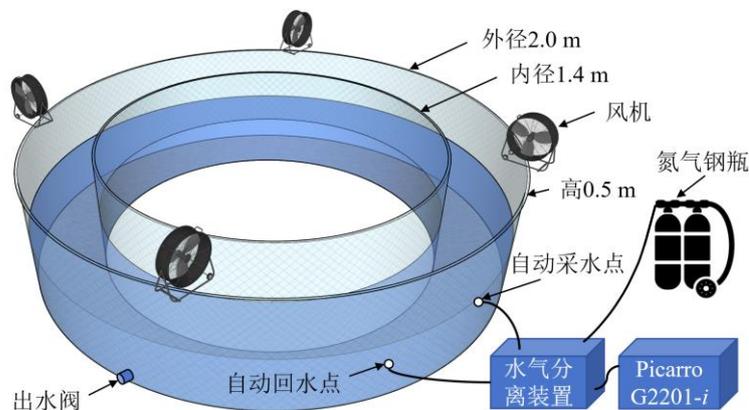


图1 风速环形水槽及温室气体浓度监测设备

Fig.1 Wind speed ring flume and GHG concentration monitoring equipment

气体浓度监测系统由水气分离装置和Picarro G2201-*i*碳同位素分析仪组成。水气分离装置通过管道与水槽内的采水点连接,采水点的水被蠕动泵以固定流量泵入水气分离装置,其中的溶解性气体经载气置换后接入Picarro G2201-*i*碳同位素分析仪中进行CO₂和CH₄的浓度检测。其中,水气分离装置由云南师范大学制造^[30],基于动态顶空原理设计,利用载气与被测水样中溶解性气体的快速混合在较短时间内达到不完全水-气溶解度平衡,从而实现快速分离溶解于水中的目标测量气体,可与目标气体分析仪对接实现水上现场快速测量。此外,由于水气分离装置有可能会达不到完全水-气溶解度平衡,因此需要以顶空法所得温室气体浓度为准对水气分离装置所得温室气体浓度进行校准。

每组试验工况的操作步骤如下:1)关闭环形水槽的出水阀,并通入经初始气体浓度生成系统处理的水,观察水深达到设定水深值时停止加水;2)打开水气分离装置,调节水气分离装置进气流量与进水流量;3)记录试验时的水体温度、大气CO₂和CH₄浓度值、气压、气温;4)打开工业风扇调节其频率并观察风速仪读数以获得所需风速条件;待风速均匀稳定后,记为试验初始时刻;5)观察Picarro G2201-*i*碳同位素分析仪上的数值,持续监测水体中CO₂和CH₄的浓度并记录每秒的浓度变化数据,气体浓度到达某一设定值时停止监测,结束试验。

试验需要监测的指标包括水槽中水的流速、自动采水点水的CO₂和CH₄浓度、水面风速、水温等。其中水面风速使用DELIXI-1603A风速仪测量,测量范围为0-45 m/s,精度为±0.01 m/s;水体温度,使用标康TP300温度计,测量范围为-50至+300°C,精度为±1°C;水体流速使用多普勒超声波流量计测量,测量范围为0-5 m/s,精度为±0.001 m/s;水中CO₂浓度和CH₄浓度使用Picarro G2201-*i*碳同位素分析仪测量,测量范围分别为100-4000 ppm和0-1000 ppm,精度分别为1 ppm和50 ppb。对于溶解气体浓度可根据下式进行单位转换:

$$1\mu\text{mol/L} = \frac{P}{RT} \times 10^{-6} \text{ ppm} \quad (1)$$

式中, P 为压强(Pa), T 为温度(K), R 为摩尔气体常数。

1.2 试验工况

试验水体本身为静止状态,水面风速分别设置为0 m/s、1.3 m/s、2.3 m/s、3.2 m/s、4.0 m/s、5.2 m/s,共6组风速工况。

水槽内水体CO₂与CH₄初始浓度值参考已有文献中记录的长江流域水库等水域中水体温室气体浓度范围。陈曦等人的研究发现长荡湖冬季CO₂平均溶存浓度为40.49±14.18 μmol/L^[31],谭维的研究发现长江流域典型水库CO₂浓度范围为8.46~92.74 μmol/L^[32],史家宾等人研究发现句容水库两入库口年

均 CO_2 浓度为 $108.57 \pm 14.27 \mu\text{mol/L}$ 和 $162.74 \pm 17.86 \mu\text{mol/L}$ ^[33]。许浩霆等人研究发现下牢溪溶存 CH_4 浓度变化范围为 $0.002 \sim 1.492 \mu\text{mol/L}$ ，全年平均浓度 $0.133 \mu\text{mol/L}$ ^[34]，朱俊羽研究发现洪泽湖表层水体 CH_4 溶存浓度为 $0.12 \pm 0.09 \mu\text{mol/L}$ ^[35]。综合考虑野外水体实际 CO_2 、 CH_4 浓度和本研究实际情况，将水槽中水体的初始 CO_2 浓度控制在 $70 \mu\text{mol/L} \sim 100 \mu\text{mol/L}$ 范围内， CH_4 初始浓度范围为 $0.04 \mu\text{mol/L} \sim 0.07 \mu\text{mol/L}$ 。考虑到气体在水中的溶解与释放本质为气体在水-气界面交换的不同方向，当气体浓度变化较大时，本研究忽略由于溶解与释放过程可能会由于气泡作用所引起的差异^[36]，认为对于实际情况下部分水体中的温室气体浓度处于欠饱和状态的情况，本试验获得的释放方向的水-气界面交换系数结果同样适用。

本试验所用环形水槽垂直方向为矩形断面，水体的比表面积可用水深的倒数估算。对于试验水深的设置，结合水-气界面温室气体扩散释放的物理机制和室内试验的局限性进行综合考虑。由于 K_L 的大小仅由水面非常薄（微米级）的边界层决定，而水面湍动决定了边界层厚度^[37]。所以无论是野外湖泊水库还是本研究的环形水槽中的水体，其扩散释放的物理机制是一致的，但是考虑到波基面的存在（即水面波动只能影响到波长 $1/2$ 深度处的水体），如水深不满足波基面要求，可能导致水面产生额外的湍动^[38]。本研究最大风速条件下所引起的风生波波长为 18 cm ，则至少需要 9 cm 的水深，因此试验水深设置为 10 cm 。

此外，温度是影响水-气界面交换系数的因素，由于水气交换过程本身就伴随传热过程，因此本试验采用水体的平均温度代表每组工况的温度，并在后续数据分析中采用温度修正公式来消除温度的影响。此外，为避免试验过程中水体因有机物分解或微生物活动导致的额外气体产生，当温室气体浓度下降值超过初始温室气体浓度的一半时，认为该部分数据满足函数拟合要求，此时停止监测，结束试验。

1.3 水-气界面交换系数计算方法

根据试验中水体温室气体浓度变化计算每组工况的 CO_2 与 CH_4 的水-气界面交换系数 K_L 。低溶解度的物质在水-气界面上的浓度变化由下列方程给出^[39]：

$$\frac{dC}{dt} = K_L a (C_s - C) \quad (2)$$

式中， t 为时间； C_s 为气体饱和浓度； C 为气体实际浓度； a 为水体比表面积，由于本试验中水槽水体断面为矩形，水深恒定为 10 cm ，因此 a 可近似用水深的倒数表示，即 0.1 。温室气体浓度变化与 K_L 关系可以通过对公式（2）做时间 t 的定积分得出：

$$(C_t - C_s) = (C_0 - C_s) e^{-aK_L t} \quad (3)$$

式中， C_0 为初始时刻的水体温室气体浓度； C_t 为 t 时刻的水体温室气体浓度。因此，可以根据水体中温室气体浓度随时间变化情况计算 K_L 。为方便比较不同气体不同温度下的 K_L ，通常把 K_L 归一化为施密特数 Sc 为 600 时的水-气界面交换系数 k_{600} ，即 20°C 下 CO_2 或 20.5°C 下 CH_4 的水-气界面交换系数^[37]：

$$k_{600} = K_L \left(\frac{600}{Sc} \right)^{-x} \quad (4)$$

式中： x 为水面湍动系数，可根据风速大小近似取值，通常中等风速下取 0.5 ，低风速下取 0.67 ，而对于低风速条件， x 取 0.5 而不是 0.67 对计算结果的影响很小，因为大多数气体的施密特数范围很小，并且在此风速下 K_L 的绝对值较低^[40]，因此，本研究统一取 0.5 ； Sc 为施密特数，是水温 T ($^\circ\text{C}$) 的函数， CO_2 和 CH_4 的 Sc 为计算公式如下^[41]：

$$Sc(\text{CO}_2) = 1911.1 - 118.11T + 3.452T^2 - 0.04132T^3 \quad (5)$$

$$Sc(\text{CH}_4) = 1897.8 - 114.28T + 3.2902T^2 - 0.03906T^3 \quad (6)$$

此外，建立风速与 k_{600} 的关系时通常需要将水面风速 U_1 换算成水面 10 米风速 U_{10} ：

$$U_{10} = 1.22 \times U_1 \quad (7)$$

2 研究结果

2.1 不同风速工况下水面湍动状态变化

不同风速下水面的风生流流速及其湍动状态如图2所示。由图2(a)可知,水面风生流流速随风速增加以指数趋势增加,风作用于水面不仅会产生风生波,风的剪切作用还会驱动水面流动形成风生流,风速越大风生流流速越大。当风速为2.3 m/s时,水面波纹连续且分散,风生波的波高和波速较低,风生流流速仅为0.024 m/s,水面湍动较弱;当风速增大到3.2 m/s时,水面波纹密集且出现局部涡旋,水面风生波的波高和波速增加,同时水面风生流流速增加至0.054 m/s,水面湍动增强;当风速进一步增大到5.2 m/s时,水面出现大范围涡旋导致几乎所有波纹被打断,水面充满不规则褶皱,水面风生波的波高和波速进一步增加,同时水面风生流流速快速增加至0.378 m/s,水面湍动被极大增强。

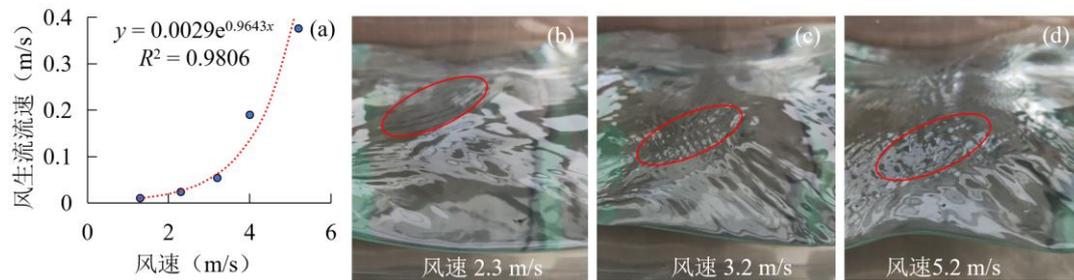


图2 不同风速下的水面风生流流速(a)与水面湍动状态(b)、(c)、(d)

Fig. 2 Velocity of wind-generated flow on the water surface at different wind speeds (a) and turbulent state of the water surface (b), (c), (d)

2.2 不同风速工况下水体CO₂浓度变化

不同风速工况下水体CO₂实时浓度变化见图3。各工况的水温在21.2-35℃范围内,不同风速下,水体CO₂浓度下降大多呈指数趋势。由图可以看出,随着风速增加,CO₂浓度下降速度也加快。此外,风速0 m/s时CO₂浓度变化出现较大的波动,这可能是由于无风时水体静止导致水槽中水体混合不充分,CO₂浓度分布差异相对较大造成的。应用公式(3)对各风速工况水体的CO₂实时浓度变化进行拟合得出各风速下CO₂的 K_L ,可知CO₂的 K_L 随风速增加而增加。指数函数拟合效果较好(R^2 大于0.95,且标准误差较小,保持在 ± 0.0004 cm/h~ ± 0.0095 cm/h之间,均值为 ± 0.0029 cm/h),表明拟合所得CO₂的 K_L 可以较好地代表各风速条件下CO₂的实际水-气界面交换系数。

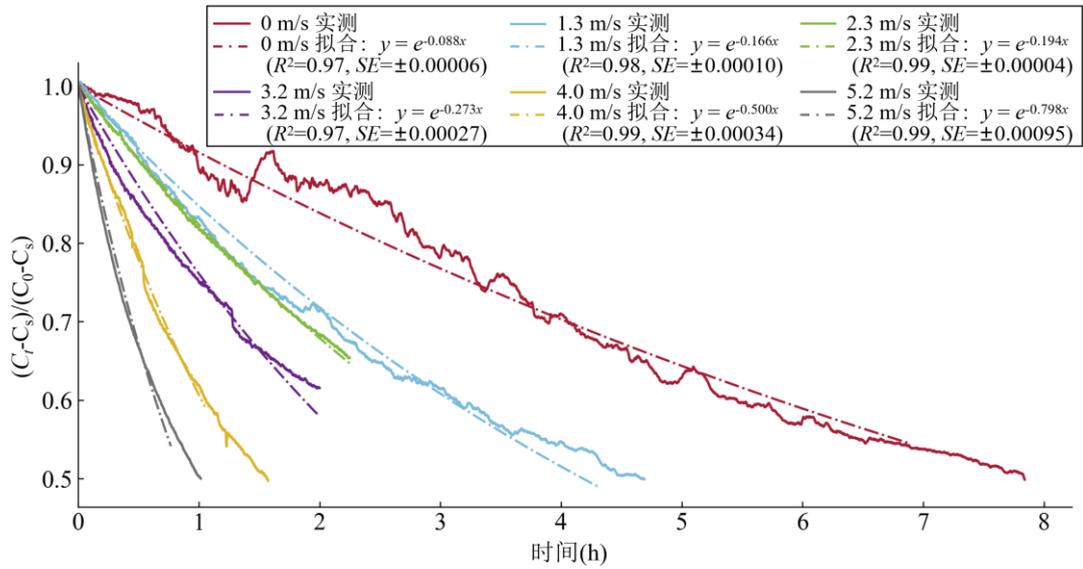


图3 不同风速工况下的CO₂的浓度变化及其函数拟合结果

Fig.3 Variation of CO₂ concentration and the results of function fitting under different wind speed conditions

2.3 不同风速工况下水体CH₄浓度变化

不同风速工况下水体CH₄实时浓度变化见图4。各工况的水温在21.2~35℃范围内，不同风速下，水体CH₄浓度下降大多呈指数趋势，即CH₄浓度下降先快后慢。由图可以看出，随着风速增加，CH₄浓度下降速度也加快。此外，风速0 m/s、1.3 m/s时，CH₄浓度变化表现出局部的波动性，这可能是由于无风情况下水体完全静止导致水槽中水体混合不充分，CH₄浓度分布差异相对较大造成的。

应用公式(3)对各风速工况水体的CH₄实时浓度变化进行拟合可得出各风速工况下CH₄的 K_L ，可知CH₄的 K_L 呈现出随风速增加而增加的趋势。指数函数拟合效果较好 (R^2 大于0.95，且标准误差较小，保持在 ± 0.0002 cm/h~ ± 0.0179 cm/h之间，均值为 ± 0.0047 cm/h)，表明拟合所得CH₄的 K_L 可以较好地代表各风速条件下CH₄的实际水-气界面交换系数。

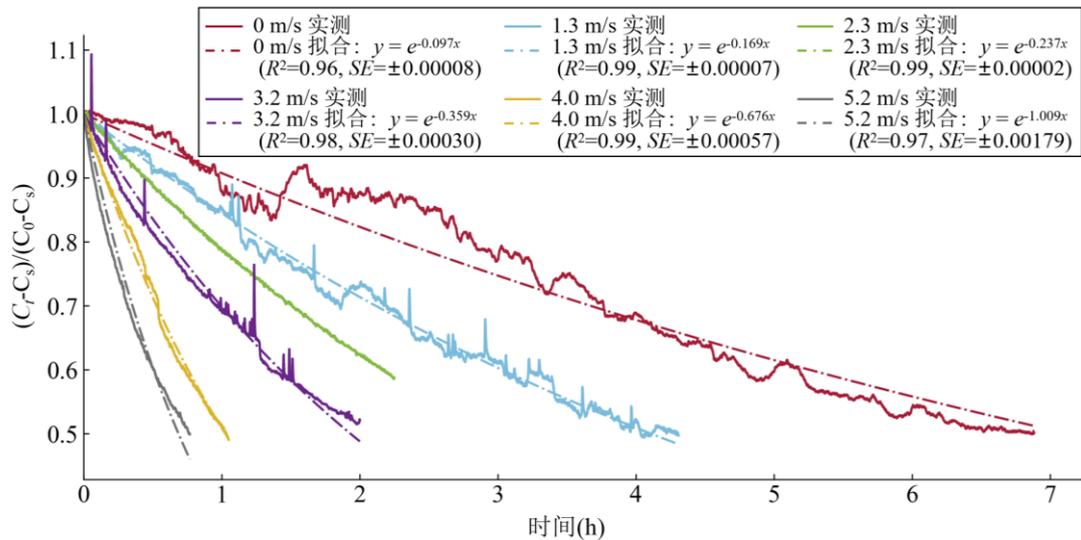


图4 不同风速工况下的CH₄浓度变化及其函数拟合结果

Fig.4 Variation of CH₄ concentration and the results of function fitting under different wind speed conditions

3 讨论

3.1 风速对温室气体水-气界面交换系数 k_{600} 影响分析

为消除不同气体的分子扩散系数以及温度差异的影响,将不同工况下不同气体的水-气界面交换系数 K_L 进一步归一化为施密特数 Sc 为600时的水-气界面交换系数 k_{600} 。图5展示了不同研究得到的气体 k_{600} 与其相应的水面10米风速 U_{10} 的数据。其中三角形数据点和菱形数据点分别是本研究的 CH_4 和 CO_2 的 k_{600} 及其相应风速,而正方形数据点是Crusius等通过在小型寡营养湖中加入 SF_6 并监测其浓度变化得到的低风速下 SF_6 的 k_{600} 及其相应风速数据^[28],叉形数据点是Clark等通过向池塘中注入 SF_6 和 3He 这两种气体的混合物,并监测其浓度,得到的这两种气体的 k_{600} 及其相应风速^[42];圆形数据点是Wanninkhof等通过水下扩散器向Rockland湖中喷入数升 SF_6 ,并在后续一个月时间内对湖中 SF_6 浓度和水面风速进行持续监测,得到的 SF_6 的 k_{600} 及其相应风速数据^[43]。由图5可知,各研究结果均呈现当风速越大,气体 k_{600} 值越大的现象,说明风速的增大可以促进气体水-气交换过程。风速增大会引起水面的波动和涡旋显著增加,产生更大的风生流流速和风生波,这些效应会增大水-气接触面积并减少边界层厚度,进而增加气体的 k_{600} ,促进气体从水中向大气释放。同时,气体的 k_{600} 随风速增加的增速先慢后快,呈现出指数增加的趋势,表明了高风速情况下气体 k_{600} 对风速变化的响应更为显著与敏感。

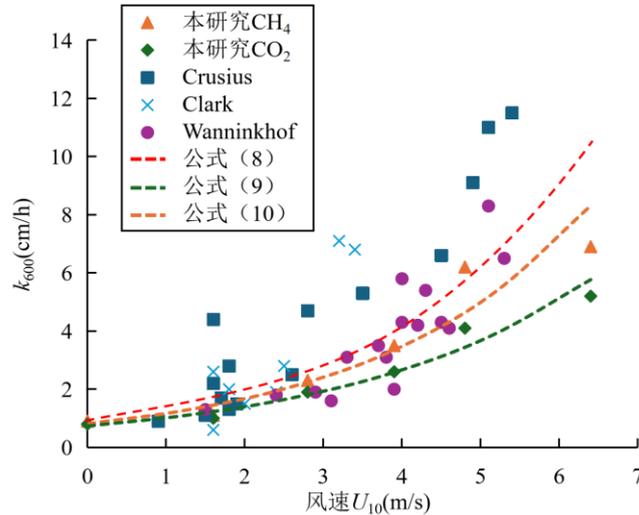


图5 气体 k_{600} 与水面10米风速 U_{10} 的函数关系

Fig.5 Functional relationship between k_{600} and wind speed at 10 meters above the water surface(U_{10})

综合上述三项研究和本试验所得 k_{600} 与风速数据,分别拟合所有试验气体的 k_{600} 与水面10米风速 U_{10} 的函数关系及 CO_2 、 CH_4 的 k_{600} 与水面10米风速 U_{10} 的函数关系,如错误!书签自引用无效。所示。在相同风速情况下,3项已有文献研究所得的 k_{600} 值总体较本试验所得的 k_{600} 值更高,平均是本试验所得 k_{600} 值的1.3倍。这可能是因为这3项已有研究均在野外池塘、湖泊中进行,且监测时间范围较长。野外除了风的影响,昼夜变化中表层水体冷却导致的对流也可以促进水-气界面交换过程^[24],肖启涛等对太湖的水体对流混合速率的时空特征分析发现,夜间对流混合速率是白天的4倍多^[44]。当夜间气温降低,表层水体快速降温,使得表层水体温度更低,导致水体形成失稳结构,上下对流混合增强,导致水体对流混合速率增加^[45]。这可能是相同风速下3项已有研究的 k_{600} 值高于本研究的原因。此外,也有野外监测研究的 k_{600} 值比本研究的更低,张成等对梅子埕水库和周邻5个富营养化池塘的监测数据表明,在风速 U_{10} 范围为0~0.75 m/s,平均值约为0.19 m/s的条件下,该地的水-气界面 CH_4 的 k_{600} 值较小,在0.20~1.99 cm/h之间变化,平均值仅为0.50 cm/h^[46],比本研究的0 m/s风速下 CH_4 的 k_{600} 值(0.90 cm/h)更低,可能是因为该研究在计算 k_{600} 值时扣除了在池塘中占比较大的冒泡通量的贡献。

表 1 k_{600} 与风速拟合公式表

| 数据来源 | 拟合公式 | R^2 | 公式编号 |
|--------------------------|--|--------|------|
| 文献数据及本研究数据 | $k_{600} = 0.8339e^{0.3979U_{10}}$ | 0.6859 | (8) |
| 本研究 CO ₂ 试验数据 | $k_{600}(\text{CO}_2) = 0.736e^{0.3216U_{10}}$ | 0.9681 | (9) |
| 本研究 CH ₄ 试验数据 | $k_{600}(\text{CH}_4) = 0.811e^{0.3635U_{10}}$ | 0.9088 | (10) |

3.2 不同温室气体水-气界面交换系数 k_{600} 差异分析

相同环境条件下，不同气体的 K_L 存在差异，通常认为出现这种差异是因为不同气体的分子扩散系数不同，可将其归一化为 k_{600} 以消除这种差异，即认为相同环境条件下不同气体的 k_{600} 理论上是相同的^[40]。图6展示了本试验中不同风速工况下CO₂与CH₄的 k_{600} 比值结果。在本研究试验中，同一工况下CH₄的 k_{600} 值高于CO₂，平均是CO₂的 k_{600} 值的1.29倍。目前也有其他研究得出了类似的结论，Rosentreter等在以红树林为主的河口的监测数据发现CH₄的 k_{600} 比CO₂的 k_{600} 高1.2倍^[47]，McGinnis等在贫营养湖Stecklin中的浮箱法监测数据发现CH₄的 k_{600} 平均比CO₂的 k_{600} 高1.5倍^[22]。CO₂与CH₄的 k_{600} 值产生差异的主要原因是在水-气界面边界层，CH₄等低溶解度气体更容易进入和生成微气泡^[22]。边界层的微气泡来源于大气气泡夹带以及气体过饱和环境中的有机化合物等气泡核，其水力停留时间长，低溶解度气体可更容易进入和生成微气泡，随微气泡上浮到水面进而释放到大气中，促进水-气界面的气体交换^[48]，造成低溶解度的CH₄的 k_{600} 值高于CO₂。

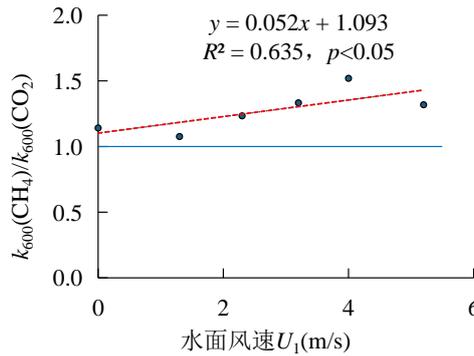


图6 不同风速下CH₄和CO₂的 k_{600} 比值，图中红色线为CH₄与CO₂的 k_{600} 比值随风速的线性拟合趋势线，蓝色线表示CH₄与CO₂的 k_{600} 比值为1。

Fig. 6 k_{600} ratios of CH₄ and CO₂ at different wind speeds, where the red line shows the linearly fitted trend line of the k_{600} ratios of CH₄ and CO₂ with wind speed, and the blue line indicates that the k_{600} ratio of CH₄ to CO₂ is 1.

与McGinnis等的野外监测结果相同^[22]，本试验结果还表明，CO₂与CH₄的 k_{600} 比值与风速呈显著正相关关系，表明CO₂与CH₄的 k_{600} 差异随着风速的增加而增大。这是由于风速增加会导致更多的气泡卷入并在边界层内产生更多微气泡，此外，水中过饱和状态的低溶解度CH₄可生成和进入更多的微气泡，风速增加导致水体垂向混合，溶解或携带有CH₄气体的微气泡更快地到达水面并释放到大气中，使得整个水-气交换过程更为迅速，进而导致CH₄的 k_{600} 与CO₂的 k_{600} 间的差值也会增大。

除了微气泡作用，化学增强、酶促增强和浮游植物等也会导致CH₄与CO₂的 k_{600} 值发生差异^[29]。CO₂因存在水合反应，其在水中以多种形式存在，CO₂除以分子态通过边界层扩散到空气中外，一部分CO₂可以以碳酸氢盐的形式通过水体边界层进行扩散，而CH₄只能以分子态的形式扩散到空气中，导致CH₄的 k_{600} 比CO₂的 k_{600} 更低，即化学增强^[49,50]。此外，水体气-水界面的边界层通常富集营养物质、颗粒和溶解碳、浮游植物和微生物^[51]，其中的溶解有机物可经光化学反应降解为CO₂^[52]，进而增大边

界层的 CO_2 通量。同时，水体中的浮游动植物及微生物也会与水体 CO_2 及其离子态作用，间接影响其水-气交换过程，如海洋浮游植物（包括硅藻）可以通过催化水合反应速率（酶促增强）来促进 CO_2 水-气交换^[53]。这也导致了在部分研究中观测到 CO_2 的 k_{600} 大于 CH_4 ，如 Rosentreter 等在马卢奇河口的监测数据发现， CO_2 的 k_{600} （平均 $26.4 \pm 37.3 \text{ cm/h}$ ）要高于 CH_4 的 k_{600} （平均 $10.9 \pm 10.6 \text{ cm/h}$ ）^[29]，Pajala 等研究发现，在四个不同的湖泊中测量的 CO_2 和 CH_4 的浓度梯度和通量数据表明， CO_2 的水-气界面交换系数平均比 CH_4 高出 1.7 倍^[54]。

越来越多的研究发现 CO_2 和 CH_4 的 k_{600} 存在明显差异，这表明仅考虑分子扩散差异（施密特数 Sc 校正），通过某一气体的 K_L 可能无法准确计算其他气体的水-气界面交换系数 k_{600} ，需要针对不同温室气体分别建立 k_{600} 经验公式以提高温室气体 k_{600} 估算的准确性。目前通常认为导致不同温室气体 k_{600} 差异的主要原因包括水面边界层的微气泡、化学增强、酶促增强和浮游植物等，但对于这些影响因素大多仅停留在定性描述上，缺乏更加精确的定量分析，特别是对于微气泡通量、 CO_2 水化反应的定量分析，未来更加精确地控制试验有望揭示不同温室气体水-气交换差异的深层机制。

3.3 不同水-气界面交换系数 k_{600} 公式对温室气体通量评估结果影响分析

根据 TBL 理论，选取在湖泊、水库温室气体扩散释放评估中应用最为广泛的水-气界面交换系数 k_{600} 计算公式，即国际水电协会（IHA）在《GHG measurement guidelines for freshwater reservoirs》^[25]（以下简称指南）中推荐的 3 个公式（Cole 和 Caraco^[26] 的公式（11）、MacIntyre 等^[27] 的公式（12）以及 Crusius 和 Wanninkhof^[28] 的公式（13））与本研究建立的 CO_2 、 CH_4 的 k_{600} 计算公式（9）、公式（10），结合水和空气中的温室气体浓度差（ $C_{\text{水}} - C_{\text{空气}}$ ），分别建立 CO_2 和 CH_4 的通量评估公式，公式如表 2 所示。其中，本试验风速范围为 0~5.2 m/s，换算成水面 10 米风速 U_{10} 为 0~6.35 m/s，为本试验所建立公式的风速范围。

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

$$k_{600} = 0.45U_{10}^{1.64} \quad (12)$$

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

根据表 2 中通量计算公式，参考监测得到的三峡水库 2023 年水-气界面两侧的年平均 CO_2 浓度差（ $20 \mu\text{mol/L}$ ）和 CH_4 浓度差（ $0.0958 \mu\text{mol/L}$ ），设定温度为 20°C ，计算 CO_2 与 CH_4 的通量 F 结果分别如

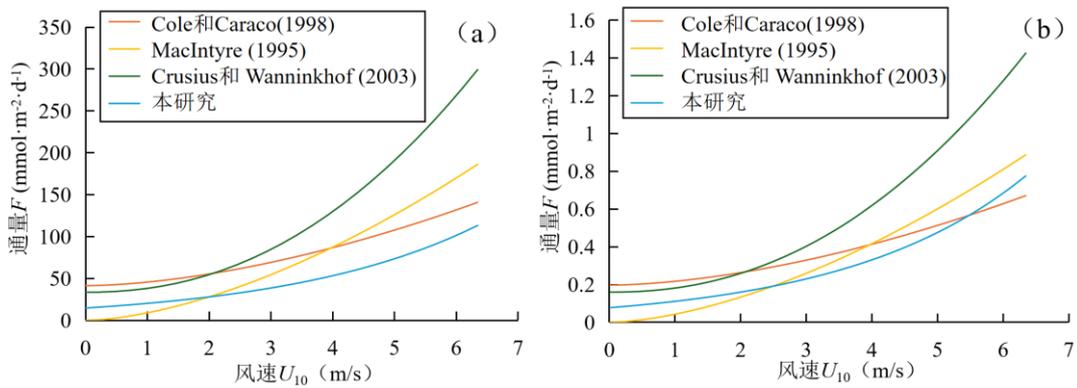


图 7 (a) 和

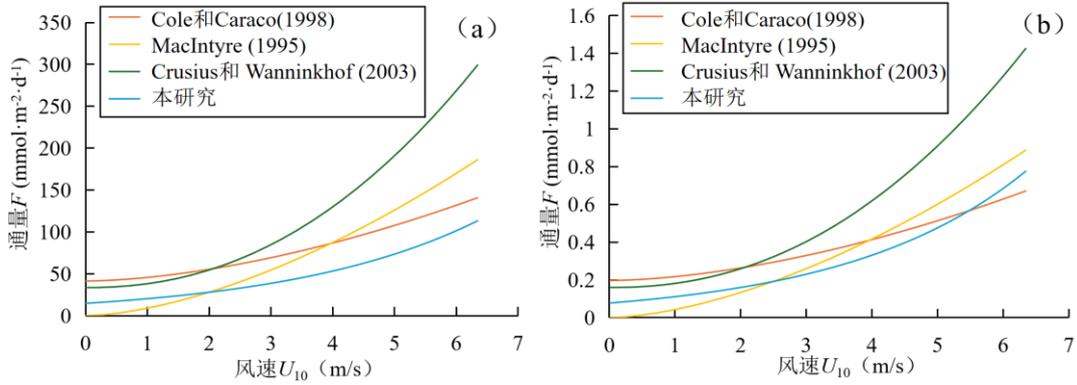


图 7 (b) 所 示 。 由

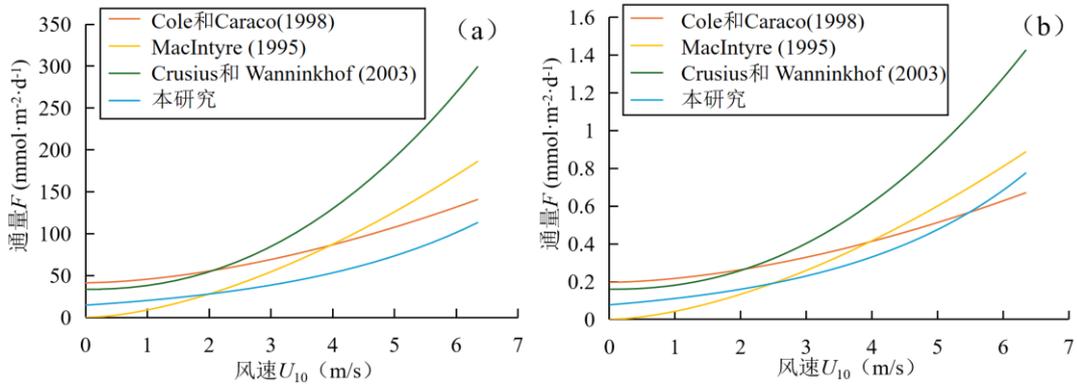


图7 (a) 可知，同一条件下，指南中推荐的3个经验公式计算所得的CO₂通量结果差距较大，特别是在高风速情况下，计算所得CO₂通量差值可达158 mmol·m⁻²·d⁻¹，比值高达2.20。和指南中推荐的3个经验公式的CO₂通量计算结果相比，本研究的公式的计算结果相对更小，平均仅为指南中推荐的3个经验公式的0.55倍，其中，Crusius和Wanninkhof所得公式结果与本研究差距最大，二者的差距随风速增加而增大，当风速 U_{10} 由0增加到6.35 m/s时，计算得到的CO₂通量差值由18 mmol·m⁻²·d⁻¹增加到185 mmol·m⁻²·d⁻¹，比值由1.86倍增加至2.65倍。相对而言，Cole和Caraco所得公式的计算结果和本研究更为相近，计算的CO₂通量差值稳定在25~34 mmol·m⁻²·d⁻¹，表明本研究与已有研究所得CO₂通量计算结果具有较好的一致性。

由

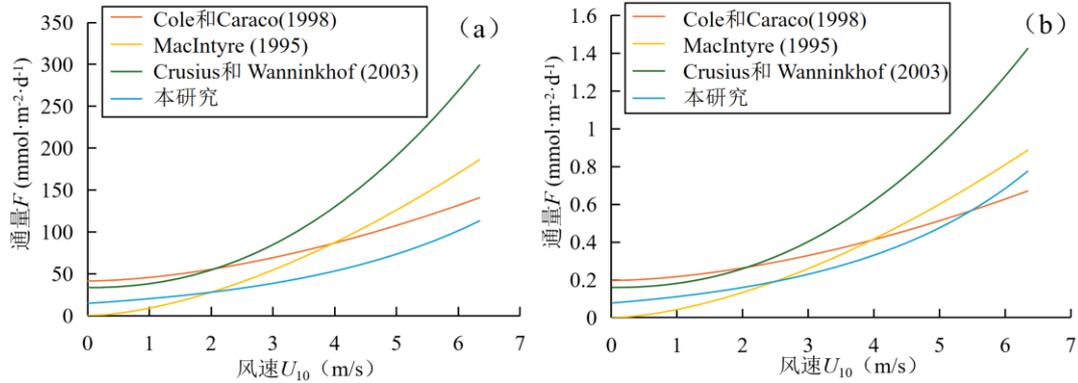


图7(b)可知,和CO₂通量计算结果类似,同一条件下,指南中推荐的3个经验公式计算所得的CH₄通量结果差距仍然较大,特别是在高风速情况下,计算所得CH₄通量差值可达0.75 mmol·m⁻²·d⁻¹,比值高达2.12。和指南中推荐的3个经验公式的CH₄通量计算结果相比,本研究的公式的计算结果相对更小,平均仅为指南中推荐的3个经验公式的0.72倍,其中, Crusius和Wanninkhof所得公式的计算结果与本研究有最大的差距,二者的差距随风速增加而增加,当风速U₁₀由0增加到6.35 m/s时,计算的CH₄通量差值由0.08 mmol·m⁻²·d⁻¹增加到0.65 mmol·m⁻²·d⁻¹,比值由1.61倍增加至1.90倍。相对而言,其他2个研究所得公式的计算结果和本研究更为相近,计算的CH₄通量差值稳定在-0.10~0.13 mmol·m⁻²·d⁻¹范围内,表明本研究与已有研究所得CH₄通量计算结果具有较好的一致性。

分析结果表明指南中推荐的公式仍然具有一定的不确定性。Marcus等人收集了2222组已发表的湖泊中k₆₀₀及其风速数据来评估6个k₆₀₀经验公式(包括图7中的Cole和Caraco以及Crusius和Wanninkhof的经验公式)的预测能力,指出应用这些公式只在2%~39%的湖泊中比简单假设的k₆₀₀均值更准确,研究结果同样表明了目前的k₆₀₀经验公式具有特定湖泊环境条件所导致的不确定性^[55]。指南中推荐的应用广泛的3个公式均是基于对SF₆等示踪气体和风速的野外监测数据统计拟合而来的,而本研究的CO₂和CH₄公式是分别基于不同风速影响下的室内水槽水体CO₂和CH₄监测数据建立的。受到水-气界面交换系数取值公式的影响,指南中推荐的公式的温室气体通量计算结果比本研究的公式计算结果更高,但仍然具有较好的一致性趋势。导致这一结果的主要原因是野外和室内的环境条件差异。野外环境下除了风速引起的水面湍动促进气体的水-气交换,还存在其他影响因素,如池塘湖泊自身水体的缓慢流动、昼夜温差导致水体温度分层而导致的对流、表层水体中的浮游植物以及微生物作用等,均可以促进气体的水-气交换^[44,46,56],而本研究是室内控制试验,由于排除了野外其他促进气体水-气交换的影响因素,从而导致温室气体通量计算结果相对更低。

表2 温室气体扩散通量计算公式表
Table 2 Greenhouse gas diffusive flux formulae

| 气 体 | 通量计算公式 | 风速U ₁₀ 范围 (m/s) | k ₆₀₀ 公 式来源 |
|-----------------|--|----------------------------------|---------------------------|
| CO ₂ | $F = (2.07 + 0.215U_{10}^{1.7}) \times \left(\frac{600}{1911.1 - 118.11T + 3.452T^2 - 0.04132T^3} \right)^{0.66} \times (C_{\text{水}} - C_{\text{空气}}) \leq 3.66$ | | [26] |
| | $F = (2.07 + 0.215U_{10}^{1.7}) \times \left(\frac{600}{1911.1 - 118.11T + 3.452T^2 - 0.04132T^3} \right)^{0.5} \times (C_{\text{水}} - C_{\text{空气}}) > 3.66$ | | |

| | | |
|-----------------|---|------|
| | $F = (0.45U_{10}^{1.64}) \times \left(\frac{600}{1911.1 - 118.11T + 3.452T^2 - 0.04132T^3} \right)^{0.66} \times (C_{\text{水}} - C_{\text{空气}}) \leq 3.66$ | [27] |
| | $F = (0.45U_{10}^{1.64}) \times \left(\frac{600}{1911.1 - 118.11T + 3.452T^2 - 0.04132T^3} \right)^{0.5} \times (C_{\text{水}} - C_{\text{空气}}) > 3.66$ | |
| | $F = (1.68 + 0.228U_{10}^{2.2}) \times \left(\frac{600}{1911.1 - 118.11T + 3.452T^2 - 0.04132T^3} \right)^{0.66} \times (C_{\text{水}} - C_{\text{空气}}) \leq 3.66$ | [28] |
| | $F = (1.68 + 0.228U_{10}^{2.2}) \times \left(\frac{600}{1911.1 - 118.11T + 3.452T^2 - 0.04132T^3} \right)^{0.5} \times (C_{\text{水}} - C_{\text{空气}}) > 3.66$ | |
| | $F = (0.736e^{0.3216U_{10}}) \times \left(\frac{600}{1911.1 - 118.11T + 3.452T^2 - 0.04132T^3} \right)^{0.5} \times (C_{\text{水}} - C_{\text{空气}}) \leq 6.35$ | 本研究 |
| | $F = (2.07 + 0.215U_{10}^{1.7}) \times \left(\frac{600}{1897.8 - 114.28T + 3.2902T^2 - 0.03906T^3} \right)^{0.66} \times (C_{\text{水}} - C_{\text{空气}}) \leq 3.66$ | [26] |
| | $F = (2.07 + 0.215U_{10}^{1.7}) \times \left(\frac{600}{1897.8 - 114.28T + 3.2902T^2 - 0.03906T^3} \right)^{0.5} \times (C_{\text{水}} - C_{\text{空气}}) > 3.66$ | |
| | $F = (0.45U_{10}^{1.64}) \times \left(\frac{600}{1897.8 - 114.28T + 3.2902T^2 - 0.03906T^3} \right)^{0.66} \times (C_{\text{水}} - C_{\text{空气}}) \leq 3.66$ | [27] |
| CH ₄ | $F = (0.45U_{10}^{1.64}) \times \left(\frac{600}{1897.8 - 114.28T + 3.2902T^2 - 0.03906T^3} \right)^{0.5} \times (C_{\text{水}} - C_{\text{空气}}) > 3.66$ | |
| | $F = (1.68 + 0.228U_{10}^{2.2}) \times \left(\frac{600}{1897.8 - 114.28T + 3.2902T^2 - 0.03906T^3} \right)^{0.66} \times (C_{\text{水}} - C_{\text{空气}}) \leq 3.66$ | [28] |
| | $F = (1.68 + 0.228U_{10}^{2.2}) \times \left(\frac{600}{1897.8 - 114.28T + 3.2902T^2 - 0.03906T^3} \right)^{0.5} \times (C_{\text{水}} - C_{\text{空气}}) > 3.66$ | |
| | $F = (0.811e^{0.3635U_{10}}) \times \left(\frac{600}{1897.8 - 114.28T + 3.2902T^2 - 0.03906T^3} \right)^{0.5} \times (C_{\text{水}} - C_{\text{空气}}) \leq 6.35$ | 本研究 |

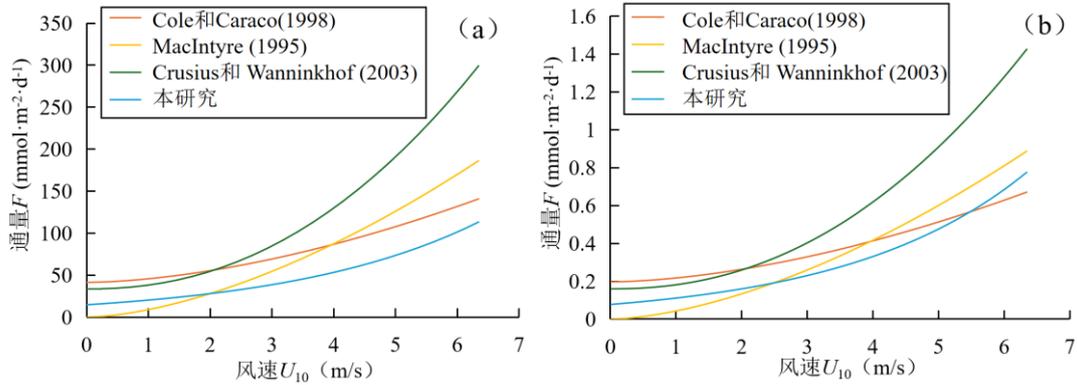


图 7 20°C 的 CO₂ (a) 和 CH₄ (b) 的通量对比图，水气界面两侧的 CO₂ 和 CH₄ 浓度差分别为 20 μmol/L 和 0.0958 μmol/L

Fig. 7 Comparison of CO₂ (a) and CH₄ (b) fluxes at 20°C. The difference in CO₂ and CH₄ concentrations on both sides of the air-water interface was 20 μmol/L and 0.0958 μmol/L, respectively

人为选择不同的计算公式，会影响温室气体扩散通量的计算结果^[57]，尤其是在风速较高或较低时，可能导致估算结果的较大偏差。公式（12）为幂函数，未考虑在0风速下的气体交换，该公式在低风速

条件下会造成结果的低估^[27]。公式(13)在风速 U_{10} 高于3 m/s后计算结果显著高于其他公式,可能会造成计算结果的高估。肖启涛等比较了3种不同水-气界面交换系数计算模型(风速函数、风速-对流混合率双参数函数以及表面更新模型)在太湖的计算结果,指出公式(11)在中风速(3~6 m/s)下和其他模型差值较小,适用于大型湖泊^[56]。此外,随着风速增加,通过同一 k_{600} 公式计算不同温室气体 k_{600} 值存在不确定性,可采用本研究公式以单独计算 CO_2 与 CH_4 的 k_{600} 值与通量。

4 结论与展望

本研究通过室内机理试验分析在不同风速大小影响下的水体 CO_2 和 CH_4 的浓度变化与在水-气界面的释放规律,发现 CO_2 与 CH_4 的水-气界面交换系数 k_{600} 均随风速的增加而显著增大,表明风速增加所增强的水面湍动可以很好地促进水-气交换过程。此外, CH_4 由于其相对更小的溶解度以及更大的微气泡传输通量,相同风速下 CH_4 的平均 k_{600} 值是 CO_2 的1.29倍。基于试验结果,分别建立了不同风速大小影响下 CO_2 与 CH_4 的 k_{600} 定量计算公式。对于20°C的 CO_2 和 CH_4 通量估算而言,受 k_{600} 取值公式的影响,本研究的经验公式估算 CO_2 与 CH_4 扩散通量结果分别是IHA的《GHG measurement guidelines for freshwater reservoirs》中推荐的3个经验公式估算结果均值的0.55倍和0.72倍。分析结果表明目前常用的计算公式仍然具有一定的不确定性,人为选择不同的计算公式会影响温室气体扩散通量的计算结果。研究结果将加深对不同温室气体水-气交换规律的理解,有助于科学分析湖泊、水库等水域温室气体扩散释放的影响,提高碳排放评估的准确度。

本研究也存在一定的局限性与不确定性。由于采用环形水槽作为试验装置,并采用4台风机作为风的动力源,尽管经过优化已经尽可能使水面具有相对稳定的风速,但是由于环形水槽自身限制,水槽中的风仍然会存在不可避免的二次环流,且靠近风机和水槽边壁的地方也会存在局部高风速,此外,由于环形水槽边壁的作用,水面的风生波和风生流在边壁处受阻而形成更大的湍动,这些局部的高风速以及湍动导致更大的水-气界面交换系数 k_{600} 。本研究的试验装置尺寸与风速有限,公式适用性可能受限。此外,由于受室温变化影响,不同工况水温存在差异,同一工况下水温也会随着监测过程而发生变化,进而可能影响试验结果。未来将加大环形水槽直径以减少水面风的二次环流和水槽边壁对风生波和风生流的阻碍作用。后续将在恒温室内展开试验以确保水温不变,减少不同工况因温度变化对试验的干扰。

此外,也有越来越多研究表明仅考虑风速的 k_{600} 公式可能导致计算结果的较大偏差^[55],考虑风以外的环境因素可能会提高 k_{600} 公式的预测能力^[58,59]。因此,在进一步完善本试验装置的基础上,未来将在洁净实验室环境下,用纯净水作为试验用水,并向水体中加入湖泊、水库中的常见浮游植物研究其在不同风速扰动下对水体温室气体扩散释放的影响。其次,考虑水库的实际水流状态,还将考虑在风速扰动的基础上,增加水体流速以研究风速-流速耦合作用下水体温室气体扩散释放规律。此外,未来的工作还将探究欠饱和状态温室气体的水-气界面交换系数。

5 参考文献

- [1] Downing J A, Prairie Y T, Cole J J, et al. The global abundance and size distribution of lakes, ponds, and impoundments. *Limnology and Oceanography*, 2006, 51(5): 2388-2397.
- [2] Chen Bo, Zhao Min. Intermittent inland waters are important carbon sources. *Chinese Science Bulletin*, 2020, 65(16): 1581-1591. 陈波, 赵敏. 间歇性内陆水域是重要的碳源. *科学通报*, 2020, 65(16): 1581-1591.
- [3] Raymond P A, Hartmann J, Lauerwald R, et al. Global carbon dioxide emissions from inland waters. *Nature*, 2013, 503(7476): 355-359.
- [4] Huang J, Li Z. Carbon emissions affected by real-time reservoir operation: a hydrodynamic modeling approach coupled with air-water mass transfer. *Water Research*, 2023, 241: 120118.
- [5] Zhang Ling, Wang Yuanjian, Xia Xinghui. The impact of reservoir construction and operation on greenhouse gas emissions.

- Acta Scientiae Circumstantiae, 2022, 42(1): 298-307. 张翎, 王远见, 夏星辉. 水库建成与运行对温室气体排放的影响. 环境科学学报, 2022, 42(1): 298-307.
- [6] Li S, Bush R T, Santos I R, et al. Large greenhouse gases emissions from China's lakes and reservoirs. *Water Research*, 2018, 147: 13-24.
- [7] Liss P S, Slater P G. Flux of gases across the air-sea interface. *Nature*, 1974, 247(5438): 181-184.
- [8] Liu Tao, Fan Qiang, Wang Shuaibin, et al. Research on the comparison of standard gases in environmental greenhouse gas monitoring. *Environmental Engineering*, 2016, 34(4): 138-141. 刘涛, 樊强, 王帅斌, 等. 环境温室气体监测中标准气体比对研究. *环境工程*, 2016, 34(4): 138-141.
- [9] Yao Xiao, Li Zhe, Guo Jinsong, et al. Comparison of the static chamber method and the thin boundary layer model estimation method for monitoring CO₂ flux at the water-air interface. *Lake Sciences*, 2015, 27(2): 289-296. 姚骁, 李哲, 郭劲松, 等. 水-气界面 CO₂ 通量监测的静态箱法与薄边界层模型估算法比较. *湖泊科学*, 2015, 27(2): 289-296.
- [10] Zappa C J, McGillis W R, Raymond P A, et al. Environmental turbulent mixing controls on air-water gas exchange in marine and aquatic systems. *Geophysical Research Letters*, 2007, 34(10): 2006GL028790.
- [11] MacIntyre S, Jonsson A, Jansson M, et al. Buoyancy flux, turbulence, and the gas transfer coefficient in a stratified lake. *Geophysical Research Letters*, 2010, 37(24): 2010GL044164.
- [12] Falcon E, Mordant N. Experiments in Surface Gravity-Capillary Wave Turbulence. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2022, 54(1): 1-25.
- [13] Fortescue G E, Pearson J R A. On gas absorption into a turbulent liquid. *Chemical Engineering Science*, 1967, 22(9): 1163-1176.
- [14] Hall Jr R O, Madinger H L. Use of argon to measure gas exchange in turbulent mountain streams. *Biogeosciences*, 2018, 15(10): 3085-3092.
- [15] Jia Fu. On Gas Transfer at the Water-Air Interface. *Advances in Mechanics*, 2000(1): 66-76. 贾复. 关于水气界面处的气体传输. *力学进展*, 2000(1): 66-76.
- [16] Luo Wensheng, Li Lihong, He Tao. Research progress and prospects of water body atmospheric reaeration theory and reaeration coefficient. *Journal of Hydraulic Engineering*, 2003(11): 64-70. 雒文生, 李莉红, 贺涛. 水体大气复氧理论和复氧系数研究进展与展望. *水利学报*, 2003(11): 64-70.
- [17] 高昂. 基于风-波-流特征的浅水湖泊风应力系数研究[学位论文]. 武汉大学, 2020.
- [18] Zhaoliang Peng, Yuansheng Wang, Weiping Hu, et al. Response characteristics of wind-driven currents in Lake Hongze to wind field and water level changes. *Lake Sciences*, 2021, 33(6): 1925-1939. 彭兆亮, 汪院生, 胡维平, 等. 洪泽湖风生流对风场和水位变化响应特征. *湖泊科学*, 2021, 33(6): 1925-1939.
- [19] Qin Zhixin, Gao Zengwen, Li Jing, et al. Prediction of the critical wind speed for sudden mixing in Gulf Reservoir. *Water Resources Protection*, 2018, 34(6): 76-81. 秦志新, 高增文, 李静, 等. 海湾水库突然混合临界风速的预测. *水资源保护*, 2018, 34(6): 76-81.
- [20] Wanninkhof R H, Bliven L F. Relationship between gas exchange, wind speed, and radar backscatter in a large wind-wave tank. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 1991, 96(C2): 2785-2796.
- [21] Chu C R, Jirka G H. Wind and Stream Flow Induced Reaeration. *Journal of Environmental Engineering*, 2003, 129(12): 1129-1136.
- [22] McGinnis D F, Kirillin G, Tang K W, et al. Enhancing Surface Methane Fluxes from an Oligotrophic Lake: Exploring the Microbubble Hypothesis. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(2): 873-880.
- [23] Rantakari M, Heiskanen J, Mammarella I, et al. Different Apparent Gas Exchange Coefficients for CO₂ and CH₄: Comparing a Brown-Water and a Clear-Water Lake in the Boreal Zone during the Whole Growing Season. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(19): 11388-11394.
- [24] Wanninkhof R, Asher W E, Ho D T, et al. Advances in Quantifying Air-Sea Gas Exchange and Environmental Forcing.

Annual Review of Marine Science, 2009, 1(1): 213-244.

- [25] Goldenfum J A, International Hydropower Association, UNESCO/IHA Greenhouse Gas Emissions from Freshwater Reservoirs Research Project. GHG measurement guidelines for freshwater reservoirs: derived from: The UNESCO/IHA Greenhouse Gas Emissions from Freshwater Reservoirs Research Project[M]. London: Intern. Hydropower Association (IHA), 2010.
- [26] Cole J J, Caraco N F. 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.
- [27] Macintyre S, Wanninkhof R, Chanton J P. Trace gas exchange across the air-water interface in freshwater and coastal marine environments. 1995.
- [28] Crusius J, Wanninkhof R. Gas transfer velocities measured at low wind speed over a lake. *Limnology and Oceanography*, 2003, 48(3): 1010-1017.
- [29] Rosentreter J A, Wells N S, Ulseth A J, et al. Divergent Gas Transfer Velocities of CO₂, CH₄, and N₂O Over Spatial and Temporal Gradients in a Subtropical Estuary. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2021, 126(10): e2021JG006270.
- [30] Xiao S, Liu L, Wang W, et al. A Fast-Response Automated Gas Equilibrator (FaRAGE) for continuous in situ measurement of CH₄ and CO₂ dissolved in water. *Hydrology and Earth System Sciences*, 2020, 24(7): 3871-3880.
- [31] Chen Xi, Cheng Junxiang, Xu Ligang, et al. Variation Characteristics and Influencing Factors of Greenhouse Gas Concentration and Flux in a Shallow Lake During Winter. *Research of Environmental Sciences*, 2024, 37(11): 2478-2489 陈曦, 程俊翔, 徐力刚, 等. 浅水湖泊冬季温室气体浓度与通量的变化特征及影响因素. *环境科学研究*, 2024, 37(11): 2478-2489.
- [32] 谭维. 长江流域典型水库水-气界面碳通量变化的比较研究[学位论文]. 重庆交通大学, 2022.
- [33] Shi Jiabin, Wang Yuanyuan, Cao Yanmei, et al. Characteristics of CO₂ and CH₄ Concentration and Flux in Inflow and Outflow Waters of Jurong Reservoir in an Agricultural Small Watershed. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2024, 40(11): 1485-1494 史家宾, 王圆媛, 曹琰梅, 等. 农业小流域句容水库出入库水体 CO₂、CH₄ 浓度与通量特征. *生态与农村环境学报*, 2024, 40(11): 1485-1494.
- [34] Xu Haoting, Chen Min, Xiao Shangbin, et al. Spatiotemporal Variation Characteristics of Dissolved Methane Concentration in Rivers of a Karst Small Watershed. *China Environmental Science*, 2021, 41(8): 3758-3766. 许浩霆, 陈敏, 肖尚斌, 等. 喀斯特小流域河流溶解甲烷浓度时空变化特征. *中国环境科学*, 2021, 41(8): 3758-3766.
- [35] 朱俊羽. 我国东部湖群 CO₂ 和 CH₄ 气体排放特征及其影响因素[学位论文]. 中国矿业大学, 2023.
- [36] Krall K E, Smith A W, Takagaki N, et al. Air-sea gas exchange at wind speeds up to 85 m/s. *Ocean Science*, 2019, 15(6): 1783-1799.
- [37] Jähne B, Libner P, Fischer R, et al. Investigating the transfer processes across the free aqueous viscous boundary layer by the controlled flux method. *Tellus B*, 1989, 41B(2): 177-195.
- [38] Dean R G, Dalrymple R A. Water wave mechanics for engineers and scientists[M]. *Water Wave Mechanics for Engineers and Scientists*, 1991.
- [39] Gulliver J S, Thene J R, Rindels A J. Indexing Gas Transfer in Self-Aerated Flows. *Journal of Environmental Engineering*, 1990, 116(3): 503-523.
- [40] Wanninkhof R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean revisited. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2014, 12(6): 351-362.
- [41] Wanninkhof R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 1992, 97(C5): 7373-7382.
- [42] Clark J F, Schlosser P, Wanninkhof R, et al. Gas transfer velocities for SF₆ and ³He in a small pond at low wind speeds. *Geophysical Research Letters*, 1995, 22(2): 93-96.
- [43] Wanninkhof R, Ledwell J R, Broecker W S. Gas Exchange-Wind Speed Relation Measured with Sulfur Hexafluoride on a Lake. *Science*, 1985, 227(4691): 1224-1226.
- [44] XIAO Qitao, DUAN Hongtao, ZHANG Mi, LIU Shoudong, HU Zhenghua, LI Xuhui. Waterside convective velocity in a

- large and shallow lake: A case of Lake Taihu. *Journal of Lake Sciences*, 2020, 32(4): 1189-1198.肖启涛, 段洪涛, 张弥, 等. 大型浅水湖泊水体对流混合速率分析. *湖泊科学*, 2020, 32(4): 1189-1198.
- [45] Deng Bin D B, Liu ShouDong L S, Xiao Wei X W, et al. Evaluation of the CLM4 lake model at a large and shallow freshwater lake.. 2013.
- [46] ZHANG Cheng, LÜ Xin-biao, LONG Li, ZHANG Jun-wei, MU Xiao-hui, LI Ying-chen, WANG Sheng-ruì, ZHANG Wen-li, XIAO Shang-bin . Gas Transfer Velocity of CH₄ at Extremely Low Wind Speeds. *Environmental Science*,2016, 37(11): 4162-4167.张成, 吕新彪, 龙丽, 等. 极低风速条件下水-气界面甲烷气体传输速率分析. *环境科学*, 2016, 37(11): 4162-4167.
- [47] Rosentreter J A, Maher D T, Ho D T, et al. Spatial and temporal variability of CO₂ and CH₄ gas transfer velocities and quantification of the CH₄ microbubble flux in mangrove dominated estuaries. *Limnology and Oceanography*, 2017, 62(2): 561-578.
- [48] Prairie Y, Del Giorgio P. A new pathway of freshwater methane emissions and the putative importance of microbubbles. *Inland Waters*, 2013, 3(3): 311-320.
- [49] Wanninkhof R, Knox M. Chemical enhancement of CO₂ exchange in natural waters. *Limnology and Oceanography*, 1996, 41(4): 689-697.
- [50] Klaus M, Geibrink E, Jonsson A, et al. Greenhouse gas emissions from boreal inland waters unchanged after forest harvesting. *Biogeosciences*, 2018, 15(18): 5575-5594.
- [51] Hörtnagl P, Pérez M T, Zeder M, et al. The bacterial community composition of the surface microlayer in a high mountain lake: Composition of lake bacterioneuston. *FEMS Microbiology Ecology*, 2010: no-no.
- [52] Anesio A M, Granéli W. Increased photoreactivity of DOC by acidification: Implications for the carbon cycle in humic lakes. *Limnology and Oceanography*, 2003, 48(2): 735-744.
- [53] Emerson S. Enhanced transport of carbon dioxide during gas exchange. *Air-water gas transfer*, 1995: 23-36.
- [54] Pajala G, Rudberg D, Gålfalk M, et al. Higher Apparent Gas Transfer Velocities for CO₂ Compared to CH₄ in Small Lakes. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(23): 8578-8587.
- [55] Klaus M, Vachon D. Challenges of predicting gas transfer velocity from wind measurements over global lakes. *Aquatic Sciences*, 2020, 82(3): 53.
- [56] XIAO Qitao,ZHANG Mi,HU Zhenghua,XIAO Wei,WANG Wei,LIU Shoudong,DUAN Hongtao,LI Xuhui.Estimate of gas transfer velocity between water-air interface in a large lake based on different models: A case study of Lake Taihu. *Journal of Lake Sciences*.2018,30(3):790-801.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.
- [57] Dugan H A, Woolway R I, Santoso A B, et al. Consequences of gas flux model choice on the interpretation of metabolic balance across 15 lakes. *Inland Waters*, 2016, 6(4): 581-592.
- [58] Polsenaere P, Deborde J, Detandt G, et al. Thermal enhancement of gas transfer velocity of CO₂ in an Amazon floodplain lake revealed by eddy covariance measurements. *Geophysical Research Letters*, 2013, 40(9): 1734-1740.
- [59] Heiskanen J J, 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.