

水库水域生态系统温室气体排放测量技术

戴会超^{1,2}, 李 华², 郑铁刚¹

(1. 河海大学水利水电学院, 南京 210098; 2. 三峡大学水利与环境学院, 湖北 宜昌 443002)

[摘要] 基于国内外对全球温室气体排放监测研究的基础, 总结并探讨了水库水域生态系统中温室气体排放通量常用测量分析技术的基本原理, 对比分析了各种监测方法的适用性及优化措施, 对我国形成系统的水库水域生态系统温室气体监测技术导则提供重要参考, 为我国绿色水电和可持续发展水利水电建设提供重要的技术支撑。

[关键词] 水库水域生态系统; 温室气体; 通量; 测量技术

[中图分类号] X83 [文献标识码] A [文章编号] 1009-1742(2010)09-0021-08

1 前言

目前气候变暖对人类和环境的影响已经成为全球共同关注的热点问题。根据 IPCC 报告^[1], 自工业革命以来, 由于人类活动的影响, 大气中的 CO_2 , CH_4 , N_2O 等温室气体排放量显著提高, 致使全球平均气温上升 $0.74\text{ }^\circ\text{C}$ 左右。人们普遍认为这些温室气体主要来源于陆地生态系统(森林和土壤)以及人为的排放活动^[1,2]。但是, 近年来水库与自然水体排放到大气中的温室气体逐渐引起人们的注意, 尤其是水库排放温室气体问题在学术界引起了激烈的争论^[3-6]。部分热带水库的研究结果表明水库是大气中 CO_2 和 CH_4 的排放源之一^[7-8]。McCull、赵小杰等^[3,9]分析了水库中 CO_2 , CH_4 的排放途径, 如图 1 所示, 同时指出在热带地区, 大量被淹没的植被加上高温会导致库底产生大量温室气体。

水库水域生态系统具有水深大、基面不稳定等特点, 与农田、森林、草地等陆地生态系统相比, 水库水域系统水-气界面的监测难度较大, 风及波浪等因素严重影响采样和分析的准确性。然而, 对于水库、自然水体这些水体类型, 要研究他们对全球温室气体排放总量的净贡献, 就必须要对其排放通量进

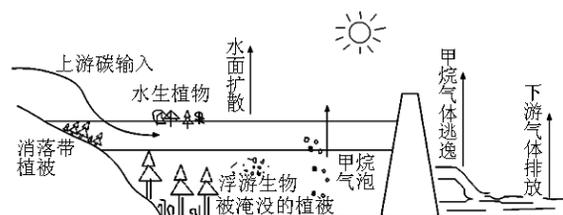


图 1 水库温室气体排放途径

Fig. 1 Emission approaches of greenhouse gas derived from reservoir

行可靠量化。目前国内外研究人员常采用以下方法对水-气界面的温室气体总通量进行测量^[10-18]: a. 通过测量水中溶解气体浓度计算通量, 如薄边界层(thin boundary layer, TBL)法和同位素分析法; b. 通过测量水表面上方温室气体的累积浓度来计算通量, 如基于可调谐半导体激光吸收光谱(tunable diode laser absorption spectroscopy, TDLAS)技术的开放式长光程监测法和涡度相关法; c. 通过测量穿过水-气界面的温室气体浓度来计算通量, 如不同浮箱法。

水库温室气体排放是一个复杂的科学问题, 涉及到流域碳循环的生物地球化学作用与区域经济发展胁迫作用、水库的蓄水运行调节作用等诸多因素

[收稿日期] 2010-04-16

[基金项目] 国家自然科学基金(50779028); 国家杰出青年基金(50925932)

[作者简介] 戴会超(1965-), 男, 河北保定市人, 河海大学教授, 博士生导师, 研究方向为水利水电工程; E-mail: dai_huichao@263.net

的共同结果。但必须看到,在各方争论博弈的背后,更为基础和关键的问题是,如何科学有效地对温室气体产汇效应进行监测以获取充分的证据。因此,水库温室气体排放测量技术的研究显得尤为重要,在温室气体效应研究中具有至关重要的科学意义和实践价值,为实现我国环境保护战略提供必要的技术手段和管理依据。

2 测量水中溶解温室气体浓度来计算通量

2.1 薄边界层(TBL)法

TBL法是一种非常简便的方法,也称梯度法。Liss(1974),Raymond(1997)及Duchemin(1999)等对该通量计算方法进行了研究^[11,17,18]。计算模型如图2所示。

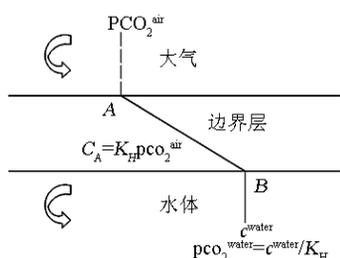


图2 薄边界层扩散计算模型

Fig.2 The calculation model of the thin boundary layer

该方法可由 Fick 第一定律推导得出:

$$F = -D \frac{dC}{dX} \quad (1)$$

式(1)中: F 为气体的通量; D 为气体层材料的扩散系数; C 为扩散物质的体积浓度; $\frac{dC}{dX}$ 为浓度梯度。

通常式(1)表达为:

$$F = k \Delta c \quad (2)$$

式(2)中: k 为交换常数; Δc 为浓度差。

假设气体在边界层的传输过程是个稳定的过程,则根据式(2)可以得出^[11]:

$$F = \frac{\left(\frac{c_g}{H} - C_l\right)}{\left(\frac{1}{k_l} - \frac{1}{Hk_g}\right)} \quad (3)$$

式(3)中: c_g 为气体的浓度; C_l 为气体在水体中的浓度; H 为 Henry 定律系数; k_l 为水体交换系数; k_g 为气体交换系数。

Duchemin(1999)^[18]等研究发现在风速较高和较低时,TBL方法不适用(小于5 m/s 或者大于

10 m/s)。TBL方法不需要直接测量水库水上的温室气体通量,而是在每个检测点从15 cm至30 cm水深的位置抽取水样,采样瓶在水下密封,以防止试样中出现水泡。1993—1999年,对从水中提取的试样在现场实验室分析。同时在1999年,部分试样在离线实验室分析,而2000年至今,所有的试样都在离线实验室分析。在线和离线实验室分析时分别采用氮气和氩气作为惰性气体,并对水中提取的试样予以晃动,使之与相同体积的惰性气体均衡。测试结果显示,用氮气和氩气提取的CO₂没有较大区别。而对于CH₄,用氩气更好一些。空气试样常用带质谱检测器(mass spectrometric detector, MS)的气相色谱仪(gas chromatograph, GC)进行分析。

2.2 同位素分析法

同位素研究方法为水库水域生态系统温室气体中CO₂与CH₄的研究提供了一条新途径,它可以提供两者的源和汇以及大气浓度变化等方面的重要信息,正在成为温室气体中CO₂,CH₄研究的重要手段之一。大气环境化学所研究的CO₂,CH₄同位素包括¹³C,¹⁴C和D(²H)。其中¹³C和D为稳定同位素,而¹⁴C为放射性同位素,其半衰期为5 730 a。

同位素在某一物相或系统的分布用比值 R 来表示:

$$R_A = \left(N^n / N^o \right)_A \quad (4)$$

式(4)中:下标 A 为某物相或某系统; N^n 为重同位素的原子数; N^o 为轻同位素的原子数。

样品中某同位素的 R 对标准样品中某同位素 R 的相对差值,称为此同位素的 δ 。碳同位素分析标准采用美国南加州白垩纪的美洲拟箭石(pee dee belemnite, PDB)中 $N(^{13}\text{C})$ 与 $N(^{12}\text{C})$ 的比值 R_{PDB} ,即

$$R_{\text{PDB}} = \left[N(^{13}\text{C}) / N(^{12}\text{C}) \right]_{\text{PDB}} = 0.011 237 2 \quad (5)$$

则样品中 $\delta(^{13}\text{C})$ 为:

$$\delta(^{13}\text{C}) = \left[(R_{\text{样品}} / R_{\text{PDB}}) - 1 \right] \times 100 \% \quad (6)$$

D的标准采用V-SMOW(vienna standard mean ocean water),即:

$$R_{\text{V-SMOW}} = \left(155.76 \pm 0.05 \right) \times 10^{-6} \quad (7)$$

则样品中的 $\delta(\text{D})$ 为:

$$\delta(\text{D}) = \left[(R_{\text{样品}} / R_{\text{V-SMOW}}) - 1 \right] \times 100 \% \quad (8)$$

而¹⁴C的国际现代碳标准是以NBS草酸OX-1在1950年¹⁴C放射性活度的95%来定义的。国际上规定,被测样品¹⁴C测量值一律校正到 $\delta(^{13}\text{C}) = -2.5 \%$,而国际草酸标准则一律校正到 $\delta(^{13}\text{C}) =$

-1.9%。因此,¹⁴C 的测量结果应表示为:

$$\Delta(^{14}\text{C}) = \frac{R_x[1 - 2(25 + \delta(^{13}\text{C}_x))]/1000}{R_s[1 - 2(19 + \delta(^{13}\text{C}_s))]/1000} \quad (9)$$

式(9)中:下标 X 和 S 分别为待测样品和现代碳标准物质;

$$R_x = [N(^{14}\text{C})/N(^{12}\text{C})]_x;$$

$$R_s = [N(^{14}\text{C})/N(^{13}\text{C})]_s$$

水样在水库水域生态系统中实地采集,在每个采样点可按 0,5,10,15,20 m 深度各采集一个样品,由于不同的水库其规模、大小可能不一样,所以采样时的深度据实际情况而定。然后对多个采样点的样品进行组分、同位素的分析,目前 CO₂,CH₄ 同位素的测量技术主要包括传统的样品制备-仪器测量方法和新兴的直接测量 CO₂,CH₄ 同位素的仪器方法。新兴的仪器方法又包括可调谐二极管激光器法和气相色谱、同位素质谱联用技术^[13]。

水库中甲烷¹³C,¹⁴C 和 D(²H)的波动可以反映 CO₂,CH₄ 源(如被淹没植物的腐烂分解)等重要的变化。同时通过比较 100~300 年前的自然水体中甲烷与现代人工水库 CO₂,CH₄ 的¹³C,¹⁴C 和 D(²H)差异,可以推断最近一百年来水库中同位素二氧化碳、甲烷源的增加对大气 CO₂,CH₄ 浓度的增长有重要的贡献。另外,通过对水库与自然水体中甲烷¹³C,¹⁴C 和 D(²H)的长期观测,结合水库、自然水体统计数据,可以更精确地估计水库水域生态系统对大气 CO₂,CH₄ 的贡献。

3 测量水表面上方温室气体的累积浓度来计算通量

3.1 基于 TDLAS 的开放式长光程监测法

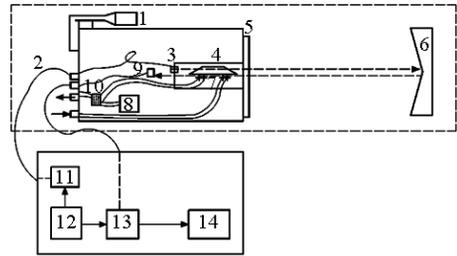
对水库水域生态系统水表面上方温室气体平均通量的评估是一件非常困难的事,这需要综合考虑所涉及的环境种类与因素。文章所用方法即是 TDLAS 技术与开放式长光程技术相结合,具有高灵敏、高分辨、快速在线非接触监测等优点。在测量区上方,可沿着几百米光路选择待测气体某条吸收谱线的频率位置检测其浓度。根据 HITRAN 数据库,结合所使用激光器的波长可调谐范围,利用半导体激光器可调谐和窄线宽的特性,通过检测气体的一条振转吸收线来实现气体浓度的快速检测,同时避免了其他气体的干扰。表 1^[19] 为部分常见气体的波段和可检测下限。图 3 为基于 TDLAS 的开放式长光程监测法监测仪的系统原理图^[14]。

表 1 部分常见气体的波段和可检测下限

Table 1 Part of common gases' waveband and detection limit

名称	波长/ μm	可检测/ppm	在线或快速采样
CO	1.5,2.3	10,5	在线,快速采样
CO ₂	1.57	6	在线,快速采样
CH ₄	1.65	0.03	快速采样
C ₂ H ₂	1.54	0.02	快速采样
C ₆ H ₆	1.66	0.3	快速采样
NO	1.8	5	快速采样
NH ₃	1.53	5	在线
N ₂ O	1.52,1.99	6,3	快速采样

注:1ppm = 10⁻⁶,下同



1—瞄准器; 2—光纤; 3—自聚焦透镜;
4—光学收发望远镜; 5—菲涅耳透镜;
6—反射镜阵列; 7—校准池; 8—泵; 9—探测器;
10—三通阀; 11—激光器;
12—温度电流控制电路和信号发生电路;
13—锁相放大电路; 14—信号采集和处理器

图 3 基于 TDLAS 的开放式长光程监测法系统原理图

Fig. 3 The system schematic diagram of Open-path monitoring based on TDLAS

根据朗伯-比尔(Beer-Lambert)定律,光功率的相对吸收系数是波长的函数。对于单一频率的辐射光,无气体吸收时的光强 I_0 。通过光程为 L 的充有待测气体的吸收池后的输出光强为:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-\sigma(\lambda)cL] \quad (10)$$

式(10)中: $\sigma(\lambda)$ 为吸收横断面; c 为气体分子数浓度。在近红外的气体吸收系数很小,即满足 $|\sigma(\lambda)cL| \ll 1$ 时,则式(10)可以表达为:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)[1 - \sigma(\lambda)cL] \quad (11)$$

带入吸收线形并展开为傅里叶级数可得二次谐波系数为^[20]:

$$I_{2f} \propto I_0 \sigma_0 cL \quad (12)$$

式(12)中: σ_0 为吸收线中心的吸收系数。当 L 为确定值时,公式证明了 $2f$ 信号与气体浓度呈线性关系,实际应用中通常选它作为检测信号。

定标方法为:向校准池充入 100% 浓度的待测气体,此时检测到的信号是大气中光程待测气体信号与校准池的待测气体信号之和;然后将该校准池

抽取真空,得到大气中的待测气体信号谱线,两者之差即为校准池中的标准气体吸收谱线,将其作为定标谱线。采取最小二乘拟合的处理方法对待测气体的二次谐波信号进行处理^[21]。线性最小二乘法浓度拟合中,设标准气体信号为 $\{x_i\}$,待测气体信号为 $\{y_i\}$, i 为采样点数,则拟合方程为:

$$y = ax + b \quad (13)$$

式(13)中: a, b 为拟合系数。

在拟合过程中点 $A_i(x_i, y_i)$ 通常不会都在该直线上,其误差为: $\sigma_i = y_i - (a_i x + b)$,则最小二乘法为: $\Delta(a, b) = \sum_{i=1}^n [y_i - (a_i x + b)]^2$,应用多元函数求极值,并解关于拟合系数 a, b 的方程组^[15]即可得到 a, b 的值。同时由于二次谐波信号的幅度与浓度和光程直接呈正比关系,则有:

$$c_d L_1 = a c_s L_2 \quad (14)$$

式(14)中: c_d 为大气中待测气体浓度; c_s 为校准池中的标准待测气体浓度; L_1, L_2 分别为开放光路长度和校准池长度。

则待测气体浓度转换为:

$$c_d = a c_s L_2 / L_1 \quad (15)$$

由此即可计算出待测气体的浓度值 c_d ,从而得出待测气体的通量大小。

阚瑞峰等(2006)^[20]在实验中对不同甲烷浓度下的信号强度进行线性拟合,其拟合系数为0.9907,说明了二次谐波信号强度与被测 CH_4 气体浓度两个信号之间呈非常好的线性关系,实验结果具有可靠性,如图4所示。

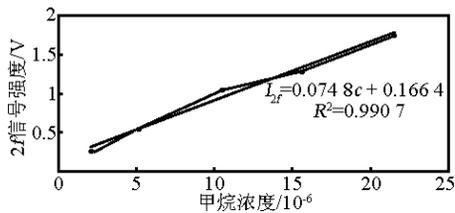


图4 不同浓度的 CH_4 气体吸收的 $2f$ 信号强度

Fig. 4 The $2f$ signal intensity of different concentration methane gas

同时魁北克水电局 Lambert 等(2002)^[22]于2001年9月利用基于TDLAS的开放式长光程监测法,在加拿大的Robert-Bourassa发电水库Marina站点对 CH_4 与 CO_2 的平均环境浓度值进行了检测,结果较为理想,如表2所示。

表2 基于TDLAS的开放式长光程监测法测得的 CO_2, CH_4 浓度值

Table 2 The concentration methane and carbon dioxide gas of Open-path monitoring technique based on TDLAS

气体	C(平均)/ppm	标准方差/ppm
CH_4	1.737	0.0019
CO_2	350.9	1.8

3.2 涡度相关法

涡度相关法提供了一种直接测定水库水域生态系统水表面上方温室气体通量的方法,可测得水域系统长期或短期的环境变量。其中,涡度相关是指某种物质的垂直通量,即这种物质的浓度与其垂直速度的协方差。在运用涡度相关技术时,首先必须要假设以下3个基本条件^[23]:稳定的观测环境(待测气体的浓度不随时间而改变);平坦均一的下垫面(通过某一层面待测气体的浓度和通量相同);常通量层(在一定高度范围内通量不随高度而改变)。

涡度相关法需要在某个特定高度上,测量垂直风速和气体浓度脉动,通过计算湍流脉动与风速脉动的协方差来计算湍流通量。如图5所示,水域上方某一高度处待测气体的湍流通量 F_g 即为:

$$F_g = \overline{\rho_g w} \quad (16)$$

式(16)中: F_g 为待测气体通量; ρ_g 为待测气体浓度; w 为垂直风速脉动。

根据参考文献[24]~[26],将式(16)中 ρ_g 和 w 以平均量 $\overline{\rho_g}$, \overline{w} 和脉动量 ρ'_g, w' 之和的形式表示,即:

$$F_g = \overline{\rho_g w} + \overline{\rho'_g w'} = \overline{\rho_g} \left[\frac{\mu}{\rho_d} \overline{\rho'_g w'} + \frac{(1 + \frac{\mu\sigma}{T}) \overline{T' w'}}{T} \right] + \overline{\rho'_g w'} \quad (17)$$

式(17)中: μ 为干空气分子量 M_d 与水汽的分子量 M_v 之比; σ 为水汽密度 $\overline{\rho_v}$ 与空气密度 $\overline{\rho_d}$ 之比; T 为气温。

4 测量穿过水-气界面的温室气体浓度来计算通量

4.1 在线实验分析的浮箱法

在线实验分析的浮箱法是一种比较简单的通量测量方法,如图6所示,其箱体是由化学性质稳定的材料制成,容积和底面积都有准确值。箱子底面开口,上面有盖,盖子有开关阀,出样口与一根聚乙烯相连。测量时,用箱子将被测水面罩起来,浮箱有部

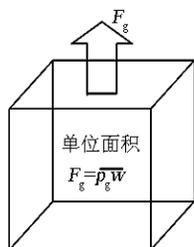


图5 涡度相关法测量通量示意图

Fig. 5 The measuring fluxes' schematic diagram of the eddy covariance technique

分沉在水里,高度位置由发泡圈控制,另外一部分高出水面^[27]。在保持箱内空气与外界没有任何交换的情况下,开始取样。收集时要先将浮箱倒置几分钟,使之与当地空气平衡。然后收集第一个试样,并将之命名为 t_0 ,每隔 15 min 抽一次试样,则 1 h 内 (15, 30, 45, 60 min 时) 完成 4 个试样的收集。

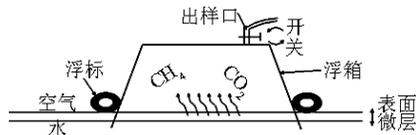


图6 在线实验法浮箱装置

Fig. 6 The floating chamber equipment with in situ laboratory analysis

在线实验分析的浮箱法计算通量公式为:

$$F = \frac{K \times F_1 \times F_2 \times V}{S \times F_3} \quad (18)$$

式(18)中: F 为气体通量, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$; K 为时间浓度关系图中的浓度斜率, ppm/min ; F_1 为 ppm 与 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^3$ 的转换系数 (CO_2 , 1 798.45; CH_4 , 655.47; N_2O , 1 798.56); F_2 为分钟与天的转换系数, $F_2 = 1 440$; V 为进入浮箱的空气体积, m^3 ; S 为水上部分浮箱的表面积, m^2 ; F_3 为 μg 与 mg 的转换系数, $F_3 = 1 000$ 。

采样之前,在每个取样点建立一个实验室,并在开展分析之前对仪器进行测试。采样完成以后,将空气试样注入 GC 的进样器,用热传导检测器检测 CO_2 ,用火离子检测器检测甲烷,同时应保证实验室分析的重现性应在 5% 以内^[10]。

Canuel 等(1997)^[10]对在线浮箱法进行了详细描述,如图 7 所示,通过线性回归的方法,用 5 个浓度计算通量(其中测量点的相关系数超过 0.9 予以保留)。同时也可说明时间与 CO_2 浓度呈非常好的线性关系,实验测量结果精度性较高。

4.2 离线实验分析的浮箱法

离线实验法的浮箱法原理与在线实验法的浮箱

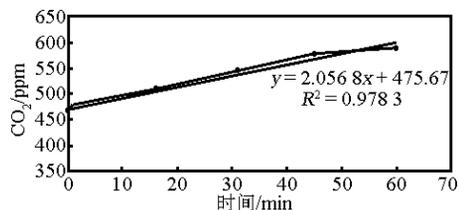


图7 在线实验法的浮箱法典型实验分析结果

Fig. 7 Typical graph of results of the floating chamber with in situ laboratory analysis

法相近,浮箱的设计也相似。用一根管壁较厚的聚乙烯管采集气样,以防止断裂,同时管子的取样端接一个两通阀。用发泡圈来确保浮箱的浮动,浮箱的边部固定有塑料标记,这样可以确保浮箱一直飘浮在同一高度。采样之前先将浮箱倒置几分钟,使之与当地空气平衡,然后将浮箱放置在水上,将阀门打开,轻轻按压保持平衡,维持一至两分钟,直到完全平衡,完成之后开始进行采样。如同在线实验法一样,取 5 个空气试样,通过线性回归的方法,并计算通量(采用相同的计算公式与相关系数)。该方法在取样点不需要建立一个实验室,通常,试样通过陆路运输或空运到离线实验室。空气试样用带 MS 的 GC 进行分析,同时将检测器调成选择离子模式,与在线实验法相同,实验室分析的重现性应在 5% 以内。

4.3 浮箱自动监测仪法

该技术是根据加拿大蒙特利尔大学 Richard Carignan 博士的研究设计的,首次应用于 2001 年,并从 2002 年开始逐渐替代前两种浮箱法,其浮箱的设计与采用实验室分析浮箱的方法略有不同,如图 8 所示。自制一个整块的乐柏美盘(聚乙烯容器),将其少部分浸在水中,然后从浮箱顶部进行空气取样,并从浮箱的另一侧返回。取样过程中需将从浮箱出来的空气经过一个干燥剂,以防止管中的空气凝结,同时另一干燥剂放置在仪表入口前^[16,28]。

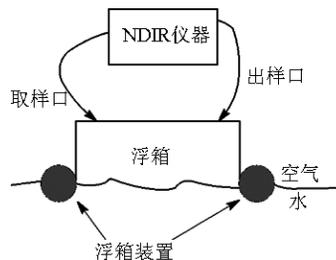


图8 浮箱自动监测仪法装置

Fig. 8 The floating chamber equipment with coupled to an automated instrument

利用自动仪表对空气进行分析,使用的仪表有:

LI - COR (NDIR, 型号: LI - 700), PP - Systems (NDIR, 型号: CIRAS - 2SC) 和 Temet Instruments (FTIR, Gasmet 型号: DX - 4010)。空气在浮箱中闭式循环, 仪表每隔 20 s 读数, 所有的读数都自动记录在图上, 并自动计算出斜率。由 NDIR 与 FTIR 仪表测量的气体通量采用公式 (18) 进行计算。此时式中: F_2 为秒与天的转换系数, $F_2 = 86\ 400$; S 为浮箱所覆盖的水表面积, m^2 ; 其他参数定义与式 (18) 中相同。温度与环境压力由仪表自动校正。A tremblay 等 (2004)^[16] 利用 NDIR 仪表法进行了计算, 结果较理想, 如图 9 所示。

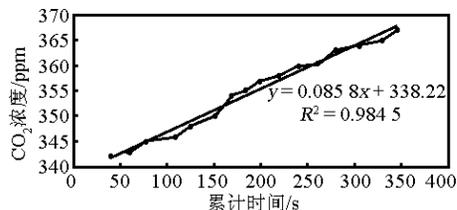


图 9 NDIR 仪表法典型实验分析结果

Fig. 9 Typical graph of results of the floating chamber with coupled to an automated instrument

空气试样用带 MS 的 GC 进行分析, 实验室分析的重现性应在 5 % 以内。

5 方法比较

在水库水域生态系统温室气体通量的测量过程中, 使用不同的方法对结果的影响是非常重要的。笔者等所阐述的水库水域系统中常见的 7 种测量温室气体通量分析技术之间的比较如表 3 所示, 他们各有利弊。在薄边界层法、涡度相关法、在线实验分析的浮箱法、离线实验分析的浮箱法及浮箱自动监测仪法 5 种传统方法中, 前 4 者虽然实验过程简单、快捷, 但由于设计原理的限制, 在测量 CH_4 、 CO_2 等温室气体中无法满足精度高、效率高等要求, 所以可行不可取, 在以后的研究中次要考虑, 甚至被淘汰。而 NDIR 或 FTIR 法能在尽量短的时间内在尽可能多的位置抽取试样且具有较高的精度, 可行又可取, 但在以后的研究中还需尽可能地降低前期投入成本并提高精度, 使之达到最优化。

表 3 水库水域生态系统中 7 种测量温室气体排放技术之间的比较

Table 3 The Comparison of the measuring techniques with greenhouse gas emission from reservoir aquatic ecosystem

方法名称	优点	缺点	改进建议	方法的可行性	
测量水中溶解温室气体浓度	薄边界层法	简便、速度快; 每天可以轻松测量 20 至 40 个点	水试样不稳定且需要运输到离线实验室进行分析; 计算公式在低、高风速时不适用; 测量结果比实验室分析的浮箱方法测出的通量高; k 值因不同水体而异	在低风速与高风速时不进行测量, 减少风速误差	可行, 不可取
	同位素分析法	科学准确, 精度高; 可在野外长期监测, 不受其他种类气体和气压变化的干扰; 应用前景广阔	传统的同位素样品制备 - 仪器测量方法步骤复杂, 耗时较长; 同位素质谱仪测量方法有待改进	采用新型的 CO_2 、 CH_4 同位素分析仪 (如 ICOS 温室气体分析系统), 简化同位素测量方法	可行, 可取
测量水表面上方温室气体的累积浓度	基于 TDLAS 的开放式长光程监测法	高灵敏度、高分辨性、可快速的或长期在线监测; 调校简单; 监测范围广、不需要气体会采样、不受环境地形限制	TDLAS 对等测气体进行高灵敏探测时, 对各种噪声十分敏感; 气体检测下限可进一步降低	采用波形拟合降低噪声提高检测精度; 选择合适功率的激光器和探测器, 可实现更长光程和区域的气体监测, 进一步降低检测限	可行, 可取
	涡度相关法	观测环境不会造成扰动, 能够得到长期连续的通量数据; 可以用来测定较大尺度的下垫面通量	受限于一一些环境条件: 上风向没有足够的下垫面, 晚间大气比较稳定, 湍流较弱, 测定仪器下方存在点源, 从而造成精确性的降低; 观测结果在评价该系统碳收支中都存在不确定性	加强对其测定结果不确定性及误差来源的分析, 提高精度	可行, 不可取

方法名称	优点	缺点	改进建议	方法的可行性
在线实验分析的浮箱法	试样稳定性好;能很快知晓测量结果;允许取样几天后再回到现场再次进行通量的测量	需要在现场建立一个实验室;在野外仪器维修比较复杂;现场需增加一名实验室分析员;取样时间较长,一天只能测量 2 到 4 个点	—	可行,不可取
测量穿过水-气界面的温室气体浓度	不需要在现场建立一个实验室;采用 GC-MS 进行分析,精度比其他检测器高;选用的标准试样与实际测量范围相近	试样稳定性没有在线实验分析好;试样需要运输到离线实验室;测量结果不能立即知晓;取样时间较长,一天只能测量 2 至 4 个点	—	可行,不可取
浮箱自动监测仪法	可实时观察到测量到的浓度及浮箱中浓度的升高;测量结果能够很快知道;FTIR 可以同时测量 CO ₂ , CH ₄ 和 N ₂ O;测量速度快,每天可以测量 10 至 20 个点	先期投入成本大;必须准备备用仪表,以防止仪表损坏;NDIR 只能用来测量 CO ₂ 通量;测量结果比用实验室分析的浮箱方法测出的通量高	尽可能地降低先期投入成本;进一步提高仪表的精度	可行,可取

同位素分析法与基于 TDLAS 的开放式长光程监测法是测量水库水域生态系统中温室气体比较新颖的技术,不仅精度效率高,而且科学准确,监测范围广,受外界影响小,为长期监测水域系统中 CO₂, CH₄ 等温室气体的通量提供了有效的方法。总而言之,NDIR 或 FTIR 法、同位素分析法以及基于 TDLAS 的开放式长光程监测法是笔者等以后研究水库水域系统温室气体通量的优选方法。

6 结语

水库水域生态系统是温室气体的排放源或汇目前存在广泛争议,但是现在几乎很难找到一个完美的方法来精确测量水库中温室气体的通量。相对而言,同位素分析法、基于 TDLAS 的开放式长光程监测法与浮箱自动监测仪(NDIR 或 FTIR)法应用前景广阔,具有很好的发展潜力。未来水库水域系统的温室气体通量测量分析技术中,这三种方法分别能够精确有效地测量水中溶解温室气体浓度、水表面上方温室气体的累积浓度和穿过水-气界面的温室气体浓度。

在未来的水库水域系统温室气体研究中,如果能够对同位素分析法、基于 TDLAS 的开放式长光程监测法与浮箱自动监测仪(NDIR 或 FTIR)法加以改进及完善,水库水域系统温室气体的测量工作会取得较好的效果。在同位素分析法中,可以增加对 CO₂, N₂O 中 O, N 同位素¹⁸O, ¹⁵N 的研究,同时还可以进行示踪研究;基于 TDLAS 的开放式长光程监测

法技术在未来的研究中,可以用来测量森林、湿地和沼泽等其他表面的温室气体的微小通量,同时一些受关注的工业、农业等排放的其他痕量气体(H₂S, HX, HF, 甲醛等)也可以加入到该系统中;浮箱自动监测仪法可以开发新型的仪表以提高精度,同时可以对浮箱进行改造创新。除此之外,还可以将温室气体测量工作与气象学相结合,从而获得测量区域的特征资料,大大降低风速等引起的结果不确定性。这些改进可以优化水库水域系统中同步监测温室气体浓度及 C, H, O, N 同位素的研究方法,从而获得更为全面、详尽的高精度与高频度监测数据,为全面揭示我国水库水域生态系统中温室气体的释放特征及环境效应提供必要的技术支持,有助于研究水库水域系统中温室气体产生与排放的各种过程,有利于全面评价水电工程的环境效应。

参考文献

- [1] 世界气象组织和联合国规划环境署(IPCC). 气候变化 2007 综合报告[R]. 日内瓦: 世界气象组织和联合国规划环境署, 2008
- [2] 《气候变化国家评价报告》编写委员会. 气候变化国家评价报告[P]. 北京: 科学出版社, 2007
- [3] 赵小杰, 赵同谦, 郑华, 等. 水库温室气体排放及其影响因素[J]. 环境科学, 2008, 29(8): 2377 - 2384
- [4] Rudd J W M, Harris R, Kelly C A, et al. Are hydroelectric reservoirs significant sources of greenhouse gases? [J]. AMBIO, 1993, 22(4): 246 - 248
- [5] Fearnside P M. Greenhouse gas emissions from hydroelectric dams: reply to Rosa et al [J]. Climatic Change, 2006, 75(1 -

- [6] 陈小燕,戴会超,蒋定国,等. 水库温室气体排放过程中若干问题的研究[J]. 水电能源科学,2009,27(5): 37 - 39
- [7] Cole J J, Caraco F C, Kling G W, et al. Carbon dioxide supersaturation in the surface waters of lakes [J]. Science,1994, 265: 1568 - 1570
- [8] Borges A V, Frankignoulle M. Distribution and air - water exchange of carbon dioxide in the Scheldt plume off the Belgian coast [J]. Biogeochemistry, 2002, 59: 41 - 67
- [9] McCull P. Loosening the hydro industry's grip on reservoir greenhouse gas emissions research [R]. Berkeley: International Rivers Network, 2006: 1 - 25
- [10] Canuel R, Duchemin E, Lucotte M. Handbook on greenhouse gases sampling and analytical techniques [R]. Brazil: International Workshop on Greenhouse Gases, 1997
- [11] Liss P S, Slater P G. Flux of gases across the sea - air interface [J]. Nature, 1974, 247: 181 - 184
- [12] Carignan R. Automated determination of carbon dioxide, oxygen, and nitrogen partial pressures in surface waters [J]. Limnol Oceanogr, 1998, 43(5): 969 - 975
- [13] 朱 玫,田洪海,唐孝炎. 同位素方法在大气甲烷研究中的应用[J]. 环境与开发,1998,13(2): 1 - 6
- [14] 何 莹,张玉钧,阚瑞峰,等. 基于激光吸收光谱开放式大气 CO₂ 的在线监测[J]. 光谱学与光谱分析,2009,29(1): 10 - 13
- [15] 阚瑞峰,刘文清,张玉钧,等. 基于可调谐激光吸收光谱的大气甲烷监测仪[J]. 光谱学与光谱分析,2006,26(3):67 - 70
- [16] Tremblay A, Lambert M, Gagnon L. Do hydroelectric reservoirs emit greenhouse gases? [J]. Environmental Management, 2004, 33(1): S509 - S517
- [17] Raymond P A, Caraco N F, Cole J J. Carbon dioxide concentration and atmospheric flux in the Hudson river [J]. Estuaries, 1997, 20: 381 - 390
- [18] 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 [J]. Environ Sci Tech,1999, 33: 350 - 357
- [19] 李利锋,杨 青,朱林泉. TDLAS 技术在环境大气检测中的应用[J]. 机械管理开发,2009,24(2): 109 - 110
- [20] 阚瑞峰,刘文清,张玉钧,等. 可调谐二极管激光吸收光谱法监测大气痕量气体中的浓度标定方法研究[J]. 光谱学与光谱分析,2006,26(3): 392 - 395
- [21] 王晓梅,张玉钧,刘文清,等. 可调谐二极管吸收光谱痕量气体浓度算法的研究[J]. 光学技术,2006,32(5): 717 - 720
- [22] Lambert M. Campagne déchantillonnage sur les émissions de gaz à effet de serre des réservoirs et des lacs environnants [R]. Montréal: Hydro - Québec, 2002
- [23] 宋 霞,刘允芬,徐小锋. 箱法和涡度相关法测碳通量的比较研究[J]. 江西科学,2003,21(3): 206 - 210
- [24] 于海青,丁国安,刘晶森. 条件采样法测量大气垂直通量 [J]. 气象科技,2002,30(4): 237 - 240
- [25] Smeets C J P P, Holzinger R, Vigano I, et al. Eddy covariance methane measurements at a Ponderosa pine plantation in California [J]. Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, 2009, 1(26): 5201 - 5229
- [26] 鲁中明,戴民汉. 海气 CO₂ 通量与涡动相关法应用研究进展 [J]. 地球科学进展, 2006, 21(10): 1046 - 1057
- [27] Goldenfum, Joel A. UNESCO/IHA Greenhouse Gas (GHG) Research Project [M]. Canada: Field Measurements and Data Analysis Workshop, 2009
- [28] Tremblay A, Varfalvy L, Roehm C, et al. Greenhouse gas Emissions - Fluxes and Processes; hydroelectric reservoirs and natural environments [M]. Berlin: Springer, 2004

The measuring techniques of greenhouse gas emission from reservoir aquatic ecosystem

Dai Huichao¹, Li Hua², Zheng Tiegang¹

(1. College of Water Conservancy and Hydropower, Hohai Univ., Nanjing 210098, China;

2. College of Environment and Hydraulic, Three Gorges Univ., Yichang, Hubei 443002, China)

[Abstract] Based on the research of global greenhouse gases at home and abroad, by means of summarizing and analyzing the methods for measuring fluxes of greenhouse gases from reservoir aquatic ecosystem, the applicability of various monitoring methods and optimization measures are compared and analyzed, which will offer an important reference guide for the reservoir system on our water ecosystem greenhouse gas monitoring technology, and provide an important technical support for the sustainable development of hydraulic and hydropower construction and green hydropower.

[Key words] reservoir aquatic ecosystem; greenhouse gas; flux; measuring techniques