

文章编号:1004-8227(2009)04-0373-06

猫跳河流域梯级水库 夏季 N₂O 的产生与释放机理

刘小龙^{1,2}, 刘丛强^{1*}, 李思亮¹, 汪福顺³, 王宝利¹, 灌瑾¹, 杨妍⁴

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳, 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京, 100039;
3. 上海大学环境与化工学院, 上海, 201800; 4. 贵州大学资源与环境工程学院, 贵州 贵阳, 550003)

摘要: 为了研究河流筑坝对河流氮生物地球化学循环的影响,在夏季水体分层期间对猫跳河梯级水库坝前分层采集水样进行了相关地球化学分析。结果显示,在上游的两座水库存在2个明显的温度分层现象,并影响到了水体 N₂O 的产生和分布。红枫水库整个剖面的氮分布主要受硝化作用控制,而百花湖、修文及红岩水库则表现为上层水体为硝化作用,中层为硝化反硝化共同作用。所有水库表层水和下泄水高饱和度的 N₂O 含量表明这些水体为大气 N₂O 的源。百花湖底层反硝化作用强烈,中间产物 N₂O 大量消耗。底层泄水的方式对于温室气体释放影响重大,因此不同水库下泄水的 N₂O 含量在时间和空间上的变化与水库运行和调蓄模式有关。研究结果表明,梯级水库过程对 N₂O 的排放影响很大,在水电开发的环境保护中应当引起重视。

关键词: 氧化亚氮; 富营养化; 源汇效应; 梯级水库

文献标识码: A

氧化亚氮(N₂O)是一种重要的温室气体,同时也是破坏大气臭氧层的物质之一。由人类活动导致的 N₂O 年排放量正以平均每年约 0.25% 的速率增加^[1]。河流生态系统作为陆地氮汇之一,其 N₂O 的释放量也随着河流含氮量的增加而相应地增加。在全球尺度上,目前河流每年产生的 N₂O 量约为 1.8 TgN,已占到全球 N₂O 释放量的 25% 左右^[2]。而湖泊并没有被认为是一个重要的大气 N₂O 的源^[3]。1988 年 Seitzinger 对 Ernest 和 Lacawac 湖的扩散通量研究结果为 0.35 μmol/m²·h 和 0.045 μmol/m²·h, Baldeggersee 湖的扩散通量为 0.3~0.7 μmol/m²·h^[2,3]。显然,湖泊、水库的温室气体释放仍是不可忽视的。

长期以来水电一直被认为是清洁能源。但最近的研究发现:水库修建后产生了更多的温室气体,如 N₂O、CH₄、CO₂^[4,5]。在梯级开发的河流上,由于水量、物质等的上下承接关系,可能表现出更为复杂的累积效应。对于水库的温室气体研究以往只注重外源输入,而近几年内源的影响也开始受到关注。

坝区温室气体形成机理和水库温室气体产生和源汇效应的研究,已经受到越来越多的重视^[6]。

本文通过对猫跳河全流域夏季氧化亚氮的产生与释放机理,温室气体的源汇效应研究,探讨了水坝拦截对于氧化亚氮排放的影响。研究结果对于认识水坝建设的环境影响提供了新的认识。

1 采样与分析

1.1 研究区域

猫跳河流域属长江流域乌江水系,是乌江的一级支流,是我国最早完成梯级开发的河流。全长 180 km,流域面积 3 195 km²。全流域分六级开发,其中红林和窄巷口水电站由于引水方式不同渐渐地失去了水库的特点。猫跳河流域内的地层多为以石灰岩或白云岩为主的碳酸盐岩地层,实际上是一个典型的喀斯特流域。本文选取了红枫湖、百花湖、修文水库和红岩水库作为研究对象。红枫水库为一级水库,红岩水库为第六级水库,样点分布见图 1。

收稿日期:2008-07-30;修回日期:2008-11-12

基金项目:国家自然科学基金(90610037 和 40603005)、国家重点基础研究发展计划(2006CB403205)及中国科学院创新团队国际合作伙伴计划联合资助。

作者简介:刘小龙(1985~),男,安徽省固镇人,博士研究生,主要研究方向为环境地球化学。E-mail:liuxiaolong9527@163.com

* 通讯作者 E-mail:liucongqiang@vip.skleg.cn

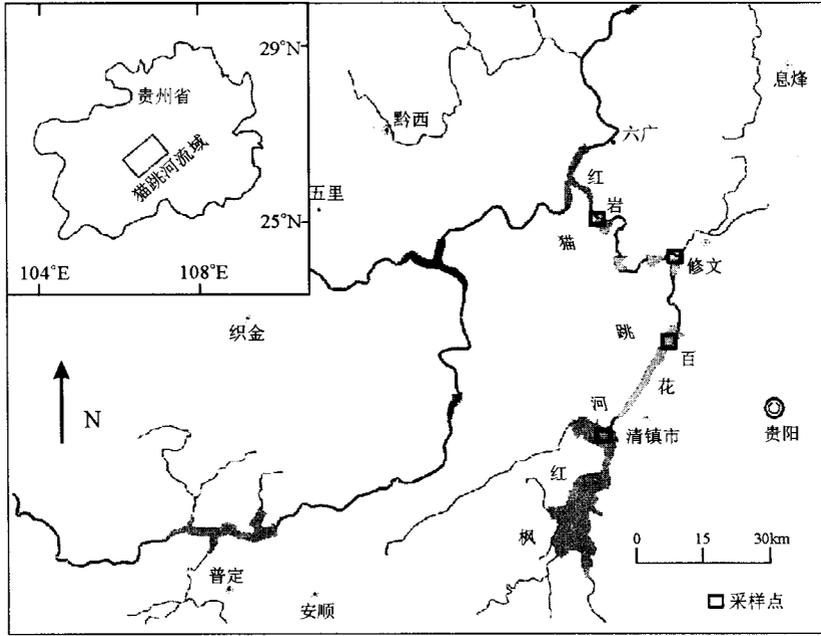


图 1 猫跳河的位置和采样点位图

Fig. 1 Map Showing Locations of Maotiao River and Sampling Sites

1.2 样品的采集与分析测试

在 2007 年 8 月对猫跳河流域梯级开发各水库坝前采集分层水,坝后采集下泄水,同时利用水质参数仪 YSI-6600(美国金泉公司生产)原位测定了水样的温度(T),溶解氧(DO)等参数,YSI-6600 是一款适用于多点采样测量、长期现场监测与剖面分析的多参数仪器,溶解氧传感器无流速依赖性,不需搅拌,可真实反映静止生态水体的过饱和现象。利用离子色谱(ICS-90)测定样品的 NO₃⁻ 含量,并利用高效气相色谱测定了其中 N₂O 含量。

2 结果与讨论

2.1 结果

(1) 温度(T)和 NO₃⁻

红枫湖和百花湖均存在 2 个温度分层现象,即 PDL(Primary Discontinuity Layer)和 SDL(Sec-ondary Discontinuity Layer),如图 2。出现 2 个温度分层直接影响着化学物质的分配和变化,各化学参数也在这 2 个分层区发生了明显不同的变化规律,这与王世禄等^[7]发现的现象一致。百花湖底层

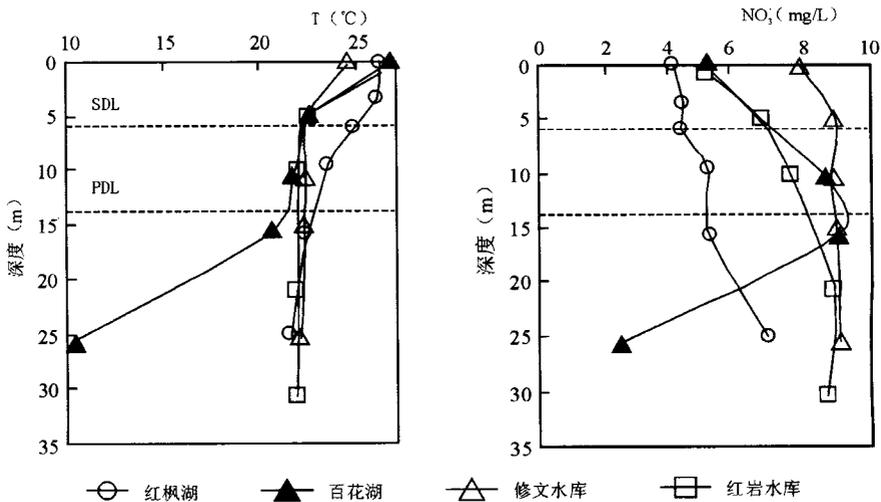


图 2 猫跳河四级水库各物理化学参数垂直变化

Fig. 2 Vertical Distribution of T and NO₃⁻ in Four Reservoirs of Maotiao River

温度变化较大,是由于主要水源为红枫湖下泄水,没有支流汇入,且百花湖库容相对较大,15 m 以下水体不易与上覆水体发生能量和物质交换。而库容更小的修文和红岩水库则没有发现 2 个温度分层。百花湖 PDL 层以上,NO₃⁻ 含量呈现递增趋势,之后含量急剧降低,在接近底部的区域,含量下降到 2 mg/L。红枫湖表层水体 NO₃⁻ 含量变化不大。修文水库表层水体的 N₂O 含量随深度逐渐升高,在 SDL 层到底部变化不大,只是靠近底部水体中的

NO₃⁻ 有所降低。红岩水库的 NO₃⁻ 变化在两个不连续层上的变化特点很清晰,SDL 层之上持续增加,在两层之间增加趋势变缓,在 PDL 之下浓度降低。

(2) DO 与 N₂O

如图 3 所示,四级水库中 DO 均从 2.5 m 深处开始迅速下降,在 8~10 m 水深以下下降到最低值。由于溶解氧含量可作为评价水是否受有机物污染的间接指标^[8],因此从图 3 可以看出,猫跳河梯级水库有机负荷仍然很高。

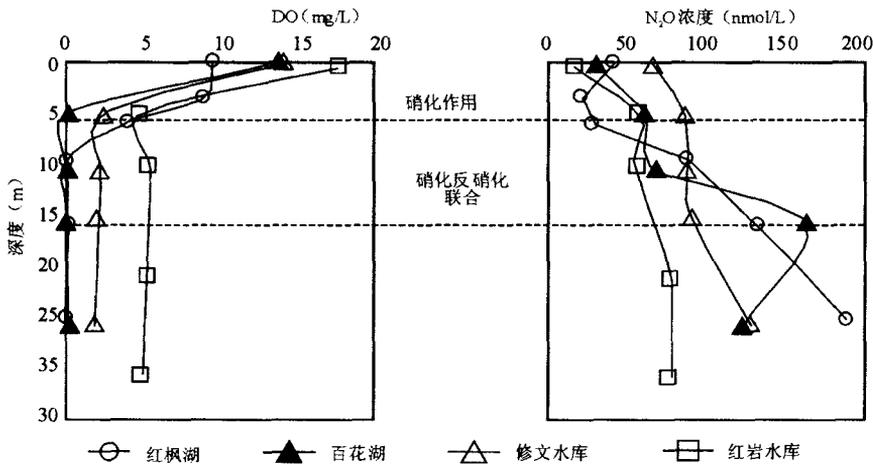


图 3 猫跳河流域四级水库 N₂O 的垂直分布

Fig. 3 Vertical Distribution of DO and N₂O in Four Reservoirs of Maotiao River

红枫湖 N₂O 含量在 21.20~189.29 nmol/L,平均值为 83.52 nmol/L。百花湖 N₂O 含量为 30.88~162.33 nmol/L,平均值为 89.28 nmol/L。修文水库含量在 66.11~128.73 nmol/L,平均值为 92.05 nmol/L。红岩水库 N₂O 含量为 17.19~77.68 nmol/L,平均值为 57.26 nmol/L。最后一级水库红岩水库的 N₂O 含量较前 3 座水库含量明显减少。观测表明,河流 N₂O 含量要低于水库含量,由于受水库影响,红枫水库支流中除一条 N₂O 含量相对过高外,其余河流 N₂O 含量基本在 17 nmol/L 左右,其中修文河是修文水库的支流,其 N₂O 含量只有 8.72 nmol/L。

2.2 讨论

2.2.1 湖泊氧化亚氮产生的影响因素

红枫、百花水库在 SDL 层以下,溶解氧迅速降低到 0.1 mg/L 的极端缺氧水平,表明相对于其他水库,这 2 座水库的富营养程度更高(图 3)。有机质降解产生的 NH₄⁺ 经过硝化作用转化为 NO₃⁻,在消耗 DO 的同时 NO₃⁻ 含量随深度迅速升高^[9,10]。

如在红枫湖,水体中的硝化作用对于 N₂O 的产生起到主要的作用,在 6~15 m 溶解氧逐渐降低

至 0,表明硝化和反硝化共同作用的结果。由于夏季雨水充沛,红枫湖有多条支流汇入,水动力较强,红枫湖 5 m 表层水体 N₂O 表现为随深度而降低。而百花湖 15 m 以下 N₂O 含量随深度增加而减少,且都是严重缺氧生境,表明彻底反硝化使部分 N₂O 转化成 N₂ 而消耗 N₂O。对于百花湖来说 PDL 层以上主要是硝化和反硝化共同作用共同产生从而在该层位形成了一个过渡层。

从图 4 可知,各座水库中 N₂O 与 DO 和 T 呈负相关关系,而与 NO₃⁻ 呈正相关,说明产生 N₂O 的主要作用是硝化作用。修文和红岩水库受 DO, T 和 NO₃⁻ 含量的影响较为相似,在表层水体光照强烈的条件下,随深度递增的溶氧水平和 NO₃⁻ 含量也同样说明了硝化作用是主导作用。在物理不连续层以下,NO₃⁻ 和溶解氧、温度等变化不大,水体 N₂O 含量变化较小,说明本层水体属于硝化和反硝化联合作用的结果。

由于四级水库表层水中 N₂O 的含量处于过饱和状态,所以是大气 N₂O 的一个源。在百花湖缺氧的底层湖水里,反硝化作用把 N₂O 转化成为 N₂,一定程度上减少了 N₂O 的产生^[11]。

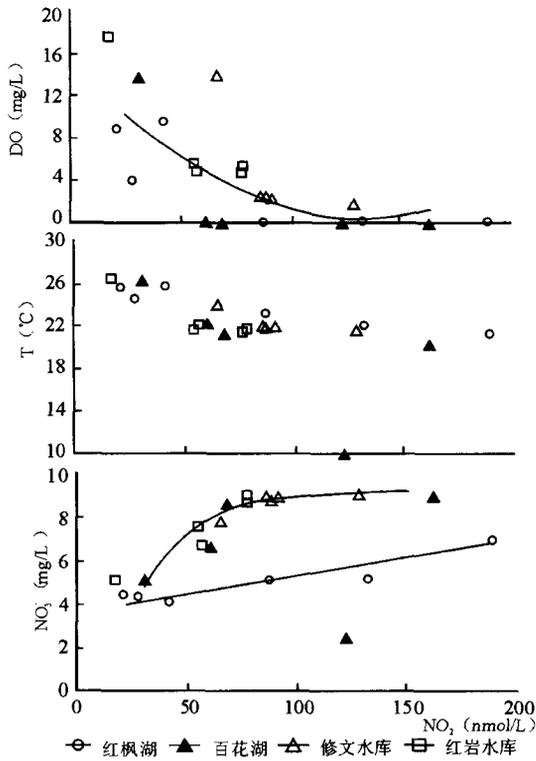


图 4 N₂O 与各参数的相关分析

Fig. 4 Correlations of N₂O Versus Water Chemical Parameters in Reservoirs of Maotiao River

2.2.2 N₂O 产生和消耗的地球化学机理

N₂O 的饱和度 (ΔN_2O) 与表观耗氧量 (AOU, Apparent Oxygen Utilization) 之间的关系可以用以探讨 N₂O 的形成机理。其中:

$$\Delta N_2O = [N_2O]_{\text{测量值}} - [N_2O]_{\text{饱和值}}$$

$$AOU = [O_2]_{\text{饱和值}} - [O_2]_{\text{测量值}}$$

图 5 显示了猫跳河流域四级水库 ΔN_2O 与 AOU 之间的关系图。红枫、修文和红岩水库在 15 m 以上水深, 也即 PDL 之上, ΔN_2O 与 AOU 之间具有显著的正相关关系。由于硝化作用过程中, 氧气的消耗量和 ΔN_2O 的产出量呈正比关系, 所以这三座水库上层水体中 ΔN_2O 的产生主要是因为水体中的硝化作用^[12,13]。根据溶解氧和 N₂O 剖面图也可以明显看出, 表层受硝化作用为主, 下层受反硝化作用为主。猫跳河四级水库 ΔN_2O 对 AOU 的回归系数分别为 0.360 8, 0.165 2, 0.086 和 0.122, 这与世界上海洋和湖泊 N₂O 的研究结果相似^[3,14,15]。

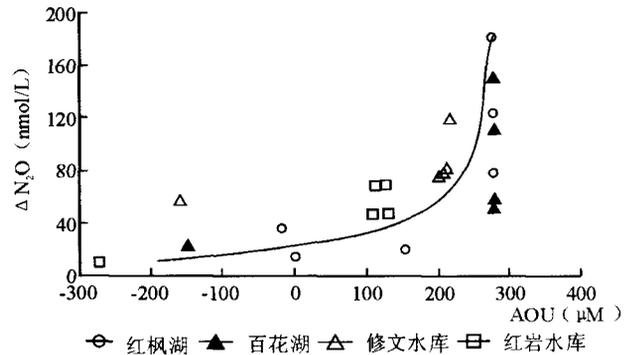


图 5 猫跳河流域四级水库 ΔN_2O 与 AOU 关系图
Fig. 5 Correlations of ΔN_2O Versus AOU in Reservoirs of Maotiao River

2.2.3 猫跳河梯级开发对于 N₂O 的影响

图 6 是随着水流方向 N₂O 含量变化示意图, 上游 4 条红枫支流 N₂O 含量都很低, 除第一个点含量由于靠近湖区, 其余 3 条支流和入修文水库的支流 N₂O 含量都较低, 平均只有 11.25 nmol/L, 这与世

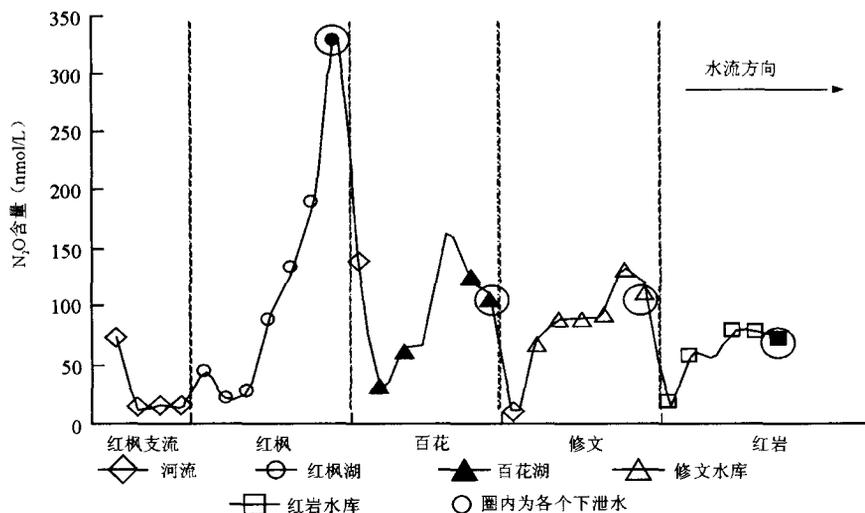


图 6 四级水库 N₂O 含量变化图

Fig. 6 Variation of N₂O in Cascade Reservoirs from Upstream to Downstream

界其他河流及海洋表层水 N_2O 含量相一致^[3],因为较强的水动力条件加速了 N_2O 向大气扩散的速率,河水中的 N_2O 是一直接近饱和的,饱和度不高。

已有的研究表明水库比自然河流产生更多的温室气体^[16]。在本研究中,入库河水的浓度一般较上一水库下泄水含量有很大降低,但进入库区后 N_2O 含量又开始升高。河流水坝的建设破坏了河流的连续性,使河流产生严重的片段化。一方面,河流筑坝完全改变了河流原来的物理化学环境,以及水体物理化学性质;另一方面由于大坝建设,水位抬升,被淹没的陆地植被以及河流来源的有机质在水库中逐渐降解,为进一步硝化作用和反硝化作用奠定了物质基础。

由于猫跳河四级水库均采用下层泄水方式,下泄水体因此含有相当高的 N_2O 。下一座水库入库水体中 N_2O 比上一座水库中的下泄水 N_2O 较低(图6),说明水体与大气接触面积增多,水动力增强使水体 N_2O 大量排入大气,到下一座水库 N_2O 又逐渐增加,说明水库改变了原来河流的 N_2O 含量的产生及迁移途径,并增加了流域尺度的 N_2O 排放总量。由于底层水含有大量的 N_2O ,Megnis^[3] 等人认为世界上部分水库的 N_2O 含量甚至达到了1330 nmol/L,如此之高的温室气体含量,在坝后以下泄水方式进入河流,在较短的时间内就会扩散到大气中,造成水库后下泄水温室气体的大量释放。所以底层泄水的方式对于温室气体释放具有显著影响。

本研究表明,猫跳河梯级水库开发增加了全流域 N_2O 的释放,但是导致水库向大气释放 N_2O 的原因有很多,如营养盐输入、污染性水体的影响等。大坝拦截对于 N_2O 的释放影响研究还需要进行更多的工作。

3 结论

(1) 在夏季猫跳河流域的四级水库中,红枫和百花水库,在6 m和15 m左右存在两个不连续的温度层,直接影响着水库中T,DO和 NO_3^- 的分布,进而对 N_2O 的产生和分布发生了重要的影响。在PDL层以上 N_2O 主要是由于硝化作用而产生,除红枫湖在底部仍受硝化作用影响较大外,其他3个湖泊底部已经有明显的反硝化作用。

(2) 全流域四级水库的 ΔN_2O 与AOU具有较好的相关性,水库的 N_2O 产生机理与海洋和其他自然湖泊相类似。在各水库中 N_2O 一般随着 NO_3^- 升

高而增加,表明硝化作用是产生 N_2O 的主要过程,产生的 N_2O 使得湖泊表层水体过饱和,这使得水体成为大气 N_2O 的源。而对于百花湖来说,湖泊底部发生的彻底反硝化作用又能够把 N_2O 转化成为 N_2 ,减少了 N_2O 的源效应,这可能是由于不同生境的微生物作用引起的。

(3) 在流域内,湖区和下泄水底层水中高含量的 N_2O 在排放时会迅速扩散到大气中,而在下一水库又重新富集,说明水库不仅改变了原来河流的 N_2O 含量的分配,同时也增加了同流域水体 N_2O 的产生与排放。对于梯级开发水库来说,选择泄水层位对于温室气体的排放至关重要。一般表层水体的 N_2O 含量较少,较低的排放会大大减轻水库 N_2O 对于环境的影响。

参考文献:

- [1] KHALIL M A K, RASMUSSEN R A. The global sources of nitrous oxide[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1992, 97: 14 651~14 660.
- [2] SEITZINGER S P, KROEZE C. Global distribution of nitrous oxide production and N inputs in freshwater and coastal marine ecosystems[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1998, 12: 93~113.
- [3] MENGIS M, GACHTER R, WEHERI B. Sources and Sinks of nitrous oxide in deep lakes[J]. *Biogeochemistry*, 1997, 38: 281~301.
- [4] FEARNSIDE P F. Greenhouse gas emissions from hydroelectric dams; reply to Rosa et al[J]. *Climatic Change*, 2006, 75 (1-2): 103~109.
- [5] FEARNSIDE P F. Do hydroelectric dams mitigate global warming? The case of Brazil's curua-una dam[J]. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 2005, 10: 675~691.
- [6] 刘丛强. 生物地球化学过程与地表物质循环——西南喀斯特流域侵蚀与生源要素循环[M]. 北京: 科学出版社, 2007: 517~521.
- [7] 王仕禄, 刘丛强, 万国江, 等. 贵州百花湖分层晚期有机质降解过程与溶解 N_2O 循环[J]. *第四纪研究*, 2004, 24(5): 569~577.
- [8] ELKINS J M, WOFYSY S, MCELROY M B, et al. Aquatic sources and sinks for nitrous oxide[J]. *Nature*, 1978, 275: 602~606.
- [9] KNUMBEIN W E, SWART P K. The microbial carbon cycle [M]//Krumbein W E(ed.) *Microbial geochemistry*. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1983: 5~62.
- [10] CCLE J J, CARACO N F. Emission of nitrous oxide(N_2O) from a tidal, freshwater river, the Hudson River, New York [J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35: 991~996.
- [11] YOSHINARI T. Nitrous oxide in the sea[J]. *Marine Chemistry*, 1976, 4: 189~202.

- [12] LEMON E, LEMON D. Nitrous oxide in freshwaters of the Great Lakes Basin[J]. *Limnology & Oceanography*, 1981, 26: 867~897.
- [13] KNOWLES R, LEAN DRS, CHAN Y K. Nitrous oxide concentrations in lakes: Variations with depth and time[J]. *Limnology & Oceanography*, 1981, 26(5): 855~866.
- [14] COHEN Y, GORDON L. Nitrous oxide production in the ocean[J]. *J Geophys Res*, 1979, 84: 347~353.
- [15] OUTDOT C, ANDRIE C, MONTEL Y. Nitrous oxide production in the tropical Atlantic Ocean[J]. *Deep-Sea. Res.*, 1990, 37: 183~202.
- [16] 晏维金, 王 蓓, 李新艳, 等. 河流溶存 N_2O 的环境化学过程及其在水-气界面交换过程的研究[J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(1): 15~22.

PRODUCING AND RELEASING MECHANISM OF N_2O IN CASCADE RESERVOIRS OF MAOTIAO RIVER IN SUMMER

LIU Xiao-long^{1,2}, LIU Cong-qiang¹, LI Si-liang¹, WANG Fu-shun³,
WANG Bao-li¹, GUAN Jin¹, YANG Yan⁴

(1. The State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China; 3. School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai 201800, China; 4. Department of Resources and Environment, Guizhou University, Guiyang 550003, China)

Abstract: In order to make clear that what kind of impacts the cascade reservoirs play on the nitrogen biogeochemistry circle in the river, we sampled water by different layers in front of the each dam and outflow water in the cascade reservoirs of Maotiao River, Guizhou Province, Southwest China. The water chemistry of the cascade reservoirs is discussed in terms of the physical and chemical parameters, together with N_2O distribution in summer. The results indicate that discontinuity layers of temperature plays an important role in production and distribution of N_2O in reservoirs of Maotiao River. The N_2O distribution in the layer above the SDL (secondary discontinuity layer) in the four cascade reservoirs is dominated by nitrification, while between the SDL and PDL (primary discontinuity layer) is controlled by both of nitrification and denitrification. As two main processes that affect the production of the N_2O , nitrification and denitrification change the distribution of N_2O in cascade reservoirs. The contents of N_2O in reservoirs are higher than that in the atmospheres. This suggests that high contents of the N_2O in the reservoir are the N_2O source of the atmosphere. However, N_2O contents decrease at depth below 15 m with low contents of DO indicates that denitrification produced N_2 by consuming a large part of N_2O . The water discharge from bottom of cascade reservoirs along Maotiao River released large amount of N_2O into atmosphere, which should be taken into account for improving environmental protection of waters in cascade reservoirs when hydroelectric power will be developed.

Key words: nitrous oxide; eutrophication; source-sink effects; cascade reservoirs