

水源与饮用水保障

罗晓静, 秦宇, 李伟英, 等. 不同有机碳浓度对水体 CH_4 及 CO_2 释放影响试验[J]. 净水技术, 2025, 44(11): 43–52, 125.

LUO X J, QIN Y, LI W Y, et al. Experiment of effect of different organic carbon concentrations on CH_4 and CO_2 release in water bodies[J]. Water Purification Technology, 2025, 44(11): 43–52, 125.

不同有机碳浓度对水体 CH_4 及 CO_2 释放影响试验

罗晓静¹, 秦宇^{1,*}, 李伟英^{2,3}, 李文丽¹, 万鹏¹, 余宗泰¹

(1. 重庆交通大学河海学院, 重庆 400074; 2. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 3. 同济大学长江水环境教育部重点实验室, 上海 200092)

摘要 【目的】以长江流域内重庆市郭家沱段底泥为试验对象, 模拟水体有机碳浓度对碳源温室气体释放的影响。【方法】结合水质指标和碳稳定同位素值变化, 分析不同浓度碳源输入下甲烷(CH_4)及二氧化碳(CO_2)释放规律。【结果】不同有机碳浓度的输入对 CH_4 释放影响随时间变化趋势接近; 但 CO_2 与 CH_4 浓度变化趋势有一定不同, 除 C_0 组(0 mg/L)中 CO_2 浓度呈缓慢下降外, 其他组别的波动趋势总体呈上升趋势。外源有机碳输入会促进底泥沉积物中 CH_4 的产生, 也会加快底物的生物化学作用, 引起水体溶解氧下降, 从而降低甲烷的氧化速率, 使 CH_4 浓度上升。碳源输入改变了水体及底泥沉积物中的无机营养环境, 且 C_1 组(10 mg/L)碳源输入条件下对水体 CH_4 的产汇影响最为明显, 产甲烷菌产 CH_4 速率最快, 适宜甲烷功能菌生长。此外, 外源有机碳输入会使水体中微生物呼吸作用更加明显, 同时也会使有机质分解产生 CO_2 增多。 C_1 组(10 mg/L)碳源输入对 CH_4 、 CO_2 的产汇影响最为明显, 但更高浓度碳输入会使水体最终 CH_4 、 CO_2 浓度更高, 其碳素释放集中发生在前 8 h。【结论】因此, 试验认为 C_1 组(10 mg/L)碳源输入是最适合菌种生长的浓度。试验为探讨外源输入有机碳对碳源温室气体排放的影响、更好阐释河流碳循环过程提供理论依据。

关键词 有机碳 甲烷(CH_4) 二氧化碳(CO_2) 产甲烷菌 模拟试验

中图分类号: X52 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2025)11-0043-11

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2025.11.005

Experiment of Effect of Different Organic Carbon Concentrations on CH_4 and CO_2 Release in Water Bodies

LUO Xiaojing¹, QIN Yu^{1,*}, LI Weiying^{2,3}, LI Wenli¹, WAN Peng¹, YU Zongtai¹

(1. School of River and Ocean Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China;

2. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

3. Key Laboratory of Yangtze River Water Environment, Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract [Objective] Taking the bottom mud at Guojiatuo, section Chongqing City, Yangtze River as the research object, a simulation experiment is conducted on the effect of organic carbon concentration on greenhouse gas release from carbon sources. [Methods] By combining water quality indices with changes in carbon stable isotope values, we analyzed the release patterns of methane(CH_4) and carbon dioxide(CO_2) under different levels of organic carbon input. [Results] The influence of different organic carbon concentrations on CH_4 release exhibited similar temporal variation trends; however, the variation trends of CO_2 and CH_4 showed certain differences. Specifically, while CO_2 concentrations in the control group C_0 (0 mg/L) gradually decreased, those in the other treatment groups generally showed fluctuating but overall increasing trends. The addition of exogenous organic carbon stimulated CH_4

[收稿日期] 2024-06-11

[基金项目] 国家“十四五”重点研发计划项目(2021YFC3201304)

[作者简介] 罗晓静(1998—), 女, 硕士研究生, 研究方向为城市水务与水环境, E-mail: 283853341@qq.com。

[通信作者] 秦宇(1981—), 女, 教授, 硕士生导师, E-mail: qinyu@cjtu.edu.cn。

production in sediments and accelerated biochemical processes of substrates, leading to a decline in dissolved oxygen, which in turn reduced the oxidation rate of CH₄ and increased its concentration. Moreover, carbon input altered the inorganic nutrient environment in both the water column and sediments, with the group C₁ (10 mg/L) showing the most pronounced effect on CH₄ fluxes. Under this condition, methanogenic activity reached its highest rate, favoring the growth of methanogenic functional microorganisms. In addition, exogenous organic carbon input enhanced microbial respiration in the water column and promoted the decomposition of organic matter, resulting in increased CO₂ production. The group C₁ (10 mg/L) treatment exerted the most significant influence on both CH₄ and CO₂ fluxes; however, higher organic carbon concentrations ultimately led to greater CH₄ and CO₂ accumulation, with most carbon release occurring within the first 8 hours. [**Conclusion**] Therefore, this paper suggests that an organic carbon concentration of group C₁ (10 mg/L) provides the most favorable conditions for microbial growth. The study investigates exogenous input of organic carbon on the influence of carbon source of greenhouse gas emissions, provides theoretical basis for better interpretation of the riverine carbon cycle.

Keywords organic carbon methane (CH₄) carbon dioxide (CO₂) methanogen simulation experiment

全球大多数河流现在都受到高有机物负荷的严重污染,成为温室气体排放的热点^[1-2]。河流生态系统是连接陆地和海洋 2 个碳库的重要部分,全球河流向海洋的碳输入量约为 0.9 Pg/a^[3],是全球碳循环的重要结构单位^[4]。Drake 等^[5]预估,由于地表径流和地下径流,流入内陆水域的陆地碳通量为 5.1 Pg/a。现有数据研究^[6]表明,估计全球河流的甲烷(CH₄)排放量为 27 Tg/a,远低于湖泊和湿地的 CH₄ 排放量(为 15%~40%);然而,过去 10 年中溪流和河流的二氧化碳(CO₂)排放量仍然高度模糊,为 0.60~3.48 Pg/a^[7]。

河流中的有机物为碳源温室气体提供反应底物,直接影响着水气界面通量。有机碳不仅作为 CH₄ 生产的来源促进原位 CH₄ 的产生,而且在高有机碳水体中迅速消耗 O₂ 并减少 CH₄ 氧化^[8],外源有机碳的输入显著地刺激了河流中 CH₄ 的产生^[9]。研究^[10-11]报道,河流中的有机碳,主要以外来物质的形式从陆地生态系统中输入,有机碳输入会增加河流水体中的有机物浓度。随着有机物的分解,水体中的氧气消耗量增加,可能导致溶解氧(DO)水平下降,形成低氧或无氧环境,改变微生物群落结构,厌氧微生物可能在低氧环境中占据优势;也可以促进藻类和其他植物的生长,导致水体富营养化,进而引发藻华和水华现象,影响水质和生物多样性。Liu 等^[12]指出,上游地区水生植物是有机物的主要来源,而中游和下游地区的有机物主要来源是陆源土壤和城市污水。此外,底泥沉积物作为河流营养物的内负荷源,对河流碳排放过程同样有着相对重要的影响^[13],CH₄ 排放与沉积物中的有机碳关系密切^[14-15],大量有机碳输入可能导致有机物在河床上的积累,形成沉积物。有机碳分解会产生 CO₂ 和

CH₄,长期有机碳输入可能增加河流生态系统的温室气体排放,对气候变化产生影响。然而,以往文献对不同有机碳浓度对河流水体中 CH₄ 和 CO₂ 排放影响的研究不足。

本试验为探讨外源输入有机碳对碳源温室气体排放的影响,以长江流域内重庆市郭家沱段底泥沉积物为试验对象,进行了室内模拟试验,结合试验过程中 DO 浓度、无机氮浓度变化和碳稳定同位素值在不同浓度碳源输入背景下底泥与碳源温室气体进行分析,为更好阐释河流碳循环过程提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验区域概况

郭家沱处在三峡库区重庆主城段(江北区东部)地理位置,地区属于中亚热带湿润季风气候,年平均气温为 18.5℃,年平均降水量约为 1 000 mm,位于重庆市主城区最大的唐家沱、鸡冠石 2 座城市污水处理厂的下游,其中鸡冠石污水处理厂是重庆最大的污水处理厂,日污水处理量可达 80 万 t,大概占全重庆污水处理量的 55%;唐家沱污水处理厂接收了上游忠恕沱、溉澜溪、江北城、唐家沱 4 个区域排污系统排放的污水,日污水处理量达到了 40 万 t,这 2 座污水处理厂为郭家沱提供了大量的外源碳源。此外,郭家沱以前作为采砂场,拥有独特的水利特性,是一个大型回水湾,回水现象明显,存在泥沙淤积的现象,取样方便,底泥沉积物含有大量水沙,为产甲烷菌创造了良好的生存环境。课题组前期研究^[16]发现,此处底泥有较多的功能菌种,检测到 CH₄ 及 CO₂ 排放,因此本试验选取郭家沱(N29°34'28",E106°40'15")监测点位为采样区域,采样点地理位置如图 1 所示。



图1 采样点地理位置

Fig. 1 Geographical Location of Sampling Points

1.2 样品采样

采用挖泥器采集河道表层底泥用于后续实验室模拟试验。用采泥斗采取 20 kg 郭家沱底泥沉积物,装于密封袋中密封,并用黑色塑料袋打包后置于阴凉处搁置,带回实验室后立即放入 -4°C 冰箱冷藏室进行低温储存,以便进行后续实验室模拟试验,同期监测其理化性质等。

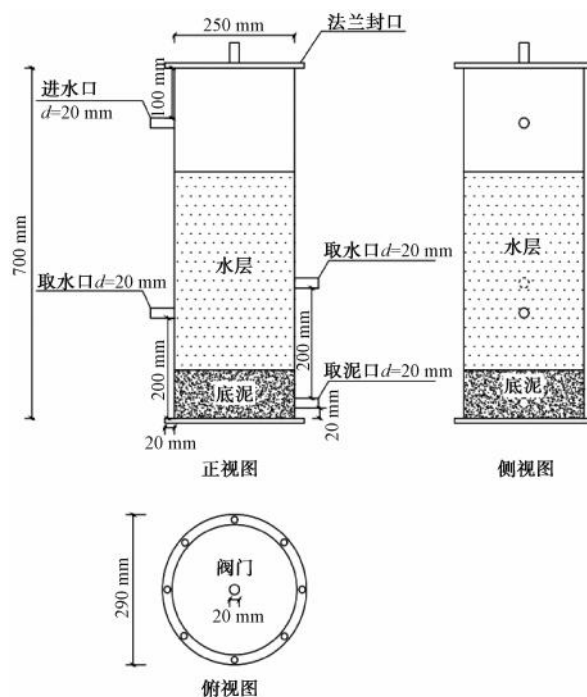
1.3 检测方法

水体中 CH_4 、 CO_2 浓度值和碳同位素值采用低标准浓度模式的 PICARRO 同位素检测仪测定。水体氨氮、硝氮 (NO_3^--N)、亚硝氮 (NO_2^--N)、测定水样指标测定参照《水和废水监测分析方法》(第四版)进行。水体中氨氮的测定采用纳氏试剂分光光度法, NO_3^--N 的测定采用紫外分光光度法, NO_2^--N 的测定采用 N-(1-萘基)-乙二胺光度法。

1.4 试验装置

本模拟试验设计 5 组结构相同的有机玻璃反应器。每个反应器主体为内径为 25 cm, 高为 70 cm, 主体底部有直径为 29 cm 底座, 外沿宽度为 2 cm。顶盖与底座设置相同, 顶盖与筒体之间用胶垫和法兰密封, 整个系统有较好的气密性。侧面设有进水口、出水口、取泥口以及取水口, 并配有胶塞密封。顶盖上方设有开口, 用于接入恒温棒、温度计、DO 测定仪等来对温度和 DO 进行精确测定与控制。试

验装置如图 2 所示。



注: d 为直径。

图2 试验装置图

Fig. 2 Diagram of the Experimental Set-Up

1.5 试验用水及反应器运行

适合产甲烷菌最佳温度值分别是 $30\sim 35^{\circ}\text{C}$ 和 $50\sim 65^{\circ}\text{C}$ ^[17], 但考虑到 CH_4 分馏系数值受到温度

的影响,温度越高分馏系数会越小^[18],且长江重庆主城段水体夏季温度值为 25~28℃,因此本次试验中通过恒温棒加热将 5 个反应器水体中的温度都控制为 25℃。

由于采样时郭家沱点位水深为 24 m,因此设定上覆水体 1 L 代表 1 m,最终泥样上覆水采用实验室制纯水体积为 25 L,实验室经过纯水机过滤改善后的纯水 pH 值为 7 左右,与野外实测 pH 值(7.42~8.13)比较接近。经过课题组前期调研^[16],长江重庆主城段水体中总碳质量浓度主要为 20~30 mg/L,因此本试验中碳源质量浓度梯度设定为 0、10、20、30、40 mg/L。在实验室 5 个模拟反应器中分别加入 25 L 纯净水,用恒温棒将温度稳定为 25℃后向每个反应器中加入 1 kg 采集的底泥沉积物,然后向水体中加入不同浓度的葡萄糖(C₆H₁₂O₆),使 5 组反应器中水体 C₆H₁₂O₆ 的质量浓度分别为 0、10、20、30、40 mg/L(C₆H₁₂O₆ 质量分别为 0、0.625、1.250、

1.875、2.500 g),分别标记为 C₀、C₁、C₂、C₃、C₄ 组。从加入葡萄糖开始,在第 2、4、6、8、10、12、24、36、48 h 时刻取出反应器中中层水样,记录每个时刻的 DO 浓度值及温度数据,同时做顶空处理后将所得气体用 200 mL 铝箔气袋保存,并用 PICARRO 稳定同位素分析仪测定水体中 CH₄、CO₂ 浓度及其稳定碳同位素。取出水样进行冷藏处理后测定其氨氮、NO₃⁻-N、NO₂⁻-N 浓度变化情况。数据取 3 个平行样的平均值。

1.6 数据处理方法

本试验所得数据全部用 MS Excel 做简单的处理后,由 SPSS Statistics 20.0 作进一步统计分析,然后用 Origin 2021 完成图表的绘制。

2 结果与分析

2.1 DO 浓度变化情况

5 组不同外源碳浓度条件下,反应器中水体 DO 浓度随时间变化关系如图 3 所示。

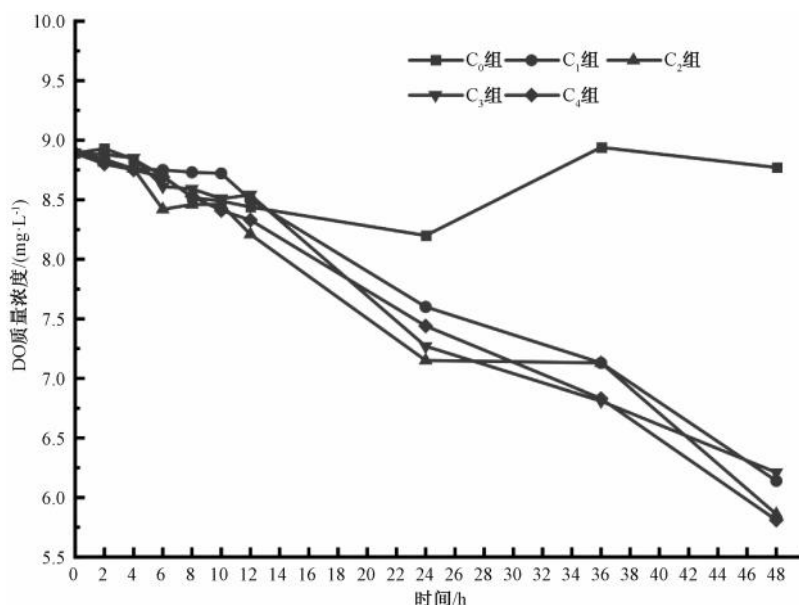


图3 水体中 DO 质量浓度随时间变化情况

Fig. 3 Changes of DO Mass Concentration in Water with Time

5 组反应器 DO 浓度变化趋势基本相同,最初水体 DO 浓度较高,在输入碳源的 10 h 内,DO 浓度开始缓慢下降。其中在 12 h 后,水体中的 DO 浓度持续剧烈下降,但 C₀ 组在 24~36 h 有一定上升的趋势,这有可能是由于 C₀ 组水体中没有加入外源有机碳,水体中营养物质较少,微生物好养反应速率较慢,消耗的 DO 浓度较少,水体

中 DO 浓度比其他 4 组反应器高。

2.2 无机氮浓度变化情况

CH₄ 氧化过程与 NO₂⁻-N、NO₃⁻-N 有关,NO₂⁻-N 氧化甲烷的过程是反硝化厌氧甲烷氧化菌以 CH₄ 为能量源,将 CH₄ 氧化成 CO₂ 获得能量,并将 NO₂⁻-N 还原成 N₂,NO₃⁻-N 氧化 CH₄ 是一个逆向产 CH₄ 途径耦合 NO₃⁻-N 部分还原与 CH₄ 的厌氧氧化过程,将

NO_3^- -N 还原为 NO_2^- -N^[19], 因此, 跟踪监测 5 组反应器水体 NO_2^- -N、 NO_3^- -N 变化情况, 如图 4 所示。

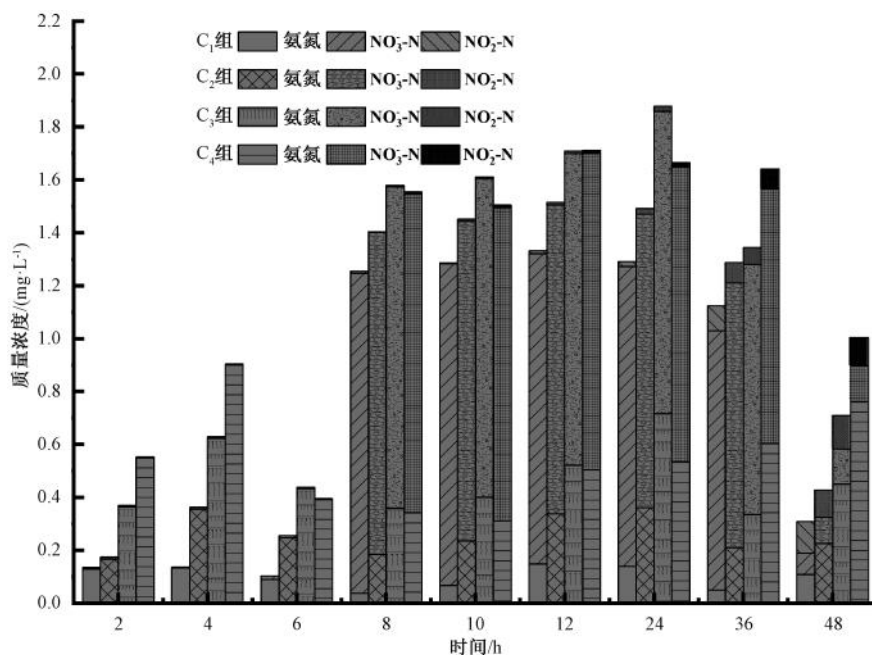


图 4 不同浓度下水体中氨氮、 NO_3^- -N、 NO_2^- -N 变化情况

Fig. 4 Changes of Ammonia Nitrogen、 NO_3^- -N、 NO_2^- -N in Water under Different Concentrations

由图 4 可知, 在不同碳源浓度输入条件下, 各组反应器中氨氮、 NO_3^- -N、 NO_2^- -N 变化趋势基本相同, 都处于波动状态。由于沉积物释放氮元素, 在加入外源碳前 8 h 内, 氮素明显升高, 之后趋于稳定。此外, 8 h 后出现大量硝氮, 说明硝化反应可能在此时开始。

2.3 CH_4 浓度变化情况

CH_4 多数情况产生于厌氧沉积物中, 其氧化过程对于水体 CH_4 浓度起到至关重要的作用。碳源的输入会加快底泥沉积物生物化学作用, 沉积物中生成的 CH_4 在释放上升过程中会被甲烷氧化菌氧化成 CO_2 , 并消耗水体中 DO 浓度, 从而降低 CH_4 氧化速率^[20]。本试验主要结合水体 DO 和稳定碳同位素 ^{13}C - CH_4 来对水体 CH_4 浓度变化情况做分析, CH_4 能消耗更多的 ^{12}C 进行氧化反应, 未被氧化的 CH_4 则含大量 ^{13}C ^[21], 因此以参考 ^{13}C - CH_4 的值的变化的情况来分析 CH_4 的氧化情况。本试验水体 CH_4 浓度、稳定碳同位素 ^{13}C - CH_4 变化情况如图 5 所示。

由图 5 可知, 5 组反应水体中 CH_4 浓度 ^{13}C - CH_4 同位素随时间变化趋势基本接近, 其变化情况大致为反应开始前 2 h 内 CH_4 浓度略微上升, 第 2~6 h

内 CH_4 浓度保持平稳或者略微波动, 第 6~8 h CH_4 浓度急剧上升并且达到了峰值, 第 8~24 h 内 CH_4 浓度先快速下降后再缓慢下降, 第 24~36 h 内 CH_4 浓度缓慢上升到一定程度后 CH_4 浓度就趋于稳定状态。而 ^{13}C - CH_4 同位素在前 10 h 内处于下降趋势, 但在 10~12 h 迅速上升, 之后随着时间增加基本处于下降状态。

2.4 CO_2 浓度变化情况

水体含有的 CO_2 主要是来源于水体中水生生物呼吸作用, 底泥沉积物的有机质分解过程累积, 以及碳酸盐风化产生和外源土壤输入携带等^[22]。水体中 CO_2 会被水生植物光合作用消耗, 也会被溶解矿物质的化学反应消耗, 但本次试验在室内模拟反应器进行, 无藻类及水生植物, 也无碳酸盐风化反应和外源土壤输入携带, 因此, 本试验只考虑底泥沉积物的有机物分解和 CH_4 氧化产生 CO_2 的情况。5 组反应器水体中 CO_2 浓度、 ^{13}C - CO_2 同位素随时间变化情况如图 6 所示。

与 CH_4 浓度变化趋势不同的是, 除 C_0 组中 CO_2 浓度呈缓慢下降以外, 其余组别的波动趋势相近。由图 6 可知, CO_2 浓度变化情况大致为在反应

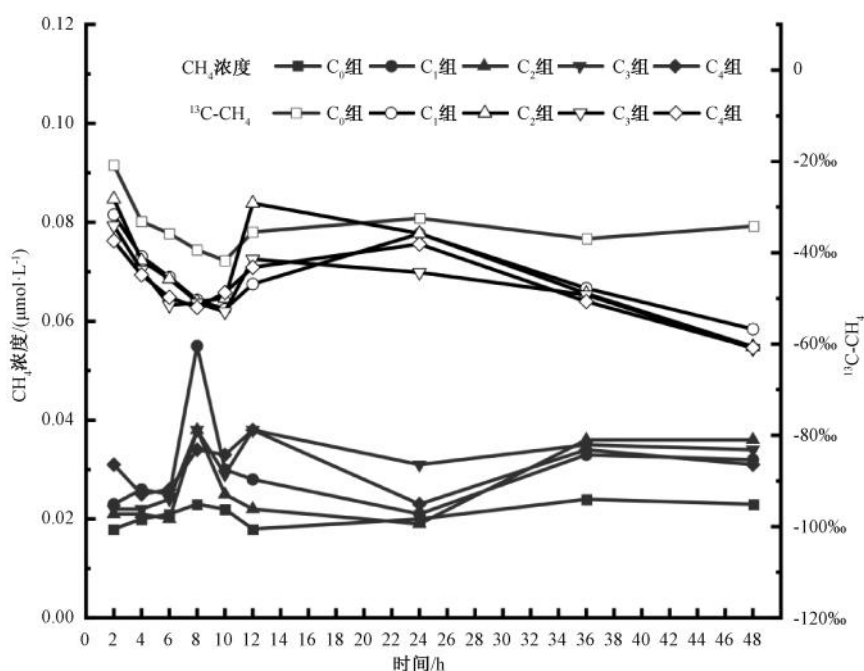


图5 水体中 CH_4 浓度、 $^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ 同位素随时间变化情况

Fig. 5 Changes of CH_4 Concentration and $^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ Isotope in Water with Time

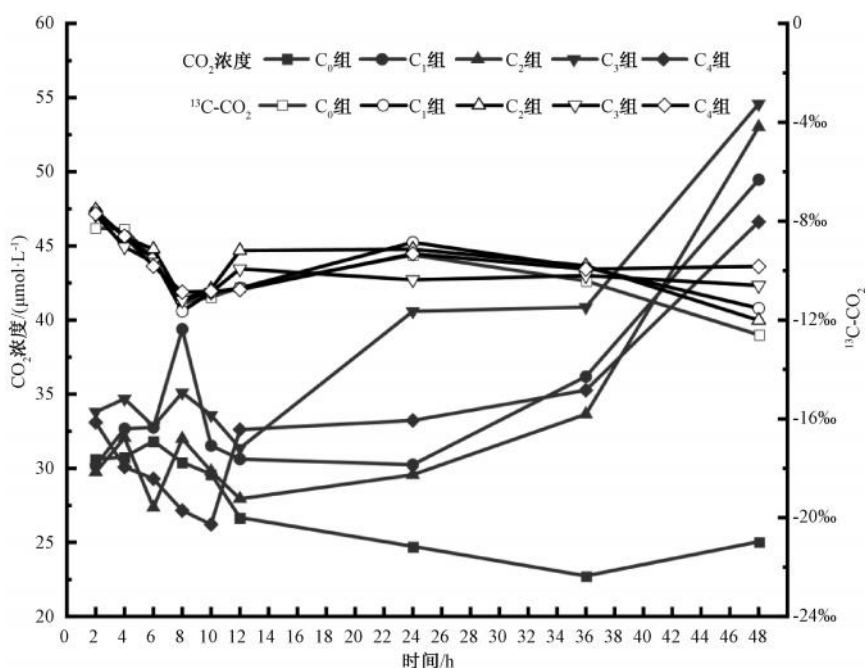


图6 水体中 CO_2 浓度、 $^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ 同位素随时间变化情况

Fig. 6 Changes of CO_2 Concentration and $^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ Isotope in Water with Time

开始前 6 h 内处于平稳阶段,第 6~8 h 内其浓度有小幅上升趋势,到第 8~12 h CO_2 浓度处于缓慢下降状态,12 h 以后有外源碳输入的组别其 CO_2

浓度都大幅度上升。而 $^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ 同位素在前 8 h 内处于下降趋势,第 8~12 h 内迅速上升,之后随着时间增加基本处于下降状态。

3 讨论

3.1 有机碳对 CH_4 的影响

Shi 等^[23] 研究中表明,产甲烷菌在低氧的环境下活性和丰度都比较大,因此在最初 6 h 内加入底泥样品和有机碳源后,由于水体中的 DO 较高,初始反应阶段饱和氧环境使产甲烷菌的厌氧反应受到一定影响。产甲烷菌可以产生 CH_4 ,但由于水体中 DO 浓度值较高,可能产甲烷菌活性并未达到较高水平,且即使底泥中产甲烷菌产出 CH_4 ,产生的 CH_4 在高 DO 条件下会部分被氧化。因饱和氧状态下 CH_4 氧化速率较低,只能氧化 CH_4 产量的 40%~60%^[24],所以前 6 h 各反应器中 CH_4 浓度总体较低,但有一定上升趋势。有机碳源的输入会加剧缺氧环境,从而导致 CH_4 氧化速率降低^[25]。 C_4 组初始有机碳质量浓度最高(40 mg/L),在最初 2 h 内 CH_4 浓度明显高于其他有机碳浓度组。由图 4 可知,这时氨态氮明显增加,无机氮浓度明显影响了产甲烷菌的产甲烷水平^[26],此时 $^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ 值反映出此时甲烷的氧化速率也在上升,因此,在 2~6 h 内 C_4 组 CH_4 浓度出现了一定的下降趋势,6 h CH_4 浓度值和其余组别相差不大。

在随后 6~8 h 内,水体中外源输入的有机碳比较充足,异养细菌分解有机物需要继续消耗水体中 DO,导致 DO 浓度下降,产甲烷菌生长阶段对甲烷产生速率的影响远高于 DO 对 CH_4 产生速率的影响^[24-27],产甲烷菌从饱和氧环境下的低活性逐渐转变成高活性。稳定碳同位素 $^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ 值显示,此时甲烷氧化速率低,产甲烷速率高于 CH_4 氧化速率,因此各反应器中 CH_4 浓度在此阶段出现了陡增趋势。此外, CH_4 浓度出现陡增还有可能是因为输入碳源后产甲烷菌在前 6 h 正处于适应阶段,由于产甲烷菌活性受 C、N、P 比值影响明显^[28],在 6~8 h 水体中好氧自养型微生物发生了硝化反应将氨氮转换成 NO_2^- -N 后再氧化为 NO_3^- -N,水体中的氨氮浓度明显下降, NO_3^- -N 增多,无机氮总量明显增多,碳氮比(C/N)值有所下降,产甲烷菌活性增强。此阶段水体中好氧自养型微生物将氨氮转化为 NO_3^- -N,水体中 NH_4^+ -N 被消耗到几乎不存在,水体中 DO 浓度下降。

在 8 h 后,随着输入的有机碳源被消耗, CH_4 的产生速率也逐渐降低, $^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ 值明显上升, CH_4 氧

化速率加快,总体上 CH_4 氧化速率高于 CH_4 生成速率^[29],因此,在 8~12 h 内 CH_4 浓度出现急速下降趋势。因水体中 DO 浓度下降较快, CH_4 氧化速率下降,但略高于 CH_4 的生成速率,所以 CH_4 浓度在 12~24 h 内呈缓慢下降趋势。经过 24 h 后,水体中 DO 浓度持续被消耗,低氧状态的甲烷氧化菌的活性受到抑制^[30], $^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ 呈下降趋势, CH_4 的氧化速率明显下降。在低氧环境下, CH_4 的活性和丰度都比较大^[26], CH_4 产生速率总体略高于它的氧化速率,因此水体中 CH_4 浓度开始呈缓慢上升的趋势,此时底泥沉积物中原始的氨氮开始释放出来,并且部分有机氮分解生成 NH_4^+ ,水体 NH_4^+ 浓度增加。到第 36 h 后, CH_4 的生成速率与氧化速率基本相同,处于微弱反应阶段,水体中 CH_4 浓度变化不明显,呈稳定趋势。

姜欢欢等^[31] 采集了黄河口潮滩湿地表层土壤样品进行了室内培养试验,结果表明,有机物输入在一定程度上促进了 CH_4 产生潜力。本试验总体上,加入外源有机碳的 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 组水体中的 CH_4 浓度在任何时刻都高于未加外源有机碳的 C_0 组。在反应开始的前 2 h 内,输入外源有机碳的浓度越高, CH_4 产生的速率越高。但 2 h 后 C_1 (10 mg/L) 组在反应最剧烈阶段(2~8 h),其 CH_4 浓度明显高于其他组别,由此说明外源碳输入并不是浓度越高对 CH_4 浓度影响越明显。产甲烷菌的活性会受到 C/N 值影响,并且产甲烷菌对无机营养盐的缺乏十分敏感^[32-33],外源有机碳的输入影响了水体环境和底泥沉积物中 C/N 值及无机营养盐环境,且输入外源碳浓度越高这种影响越明显,因此,可以认为 C_1 组(10 mg/L)是最适合菌种生长的条件,该条件下产甲烷菌产 CH_4 速率最快。试验进行第 36 h 后,5 组的 CH_4 浓度变化都趋于稳定,由此说明,外源碳的输入对 CH_4 产汇核心影响反应阶段发生在前 36 h,且产甲烷菌在前 8 h 的活性较高反应较强。对比同一时刻不同浓度组别之间可以发现,12 h 后 C_3 、 C_4 组中 CH_4 浓度都要高于 C_1 、 C_2 组,其平均值 C_3 组(0.030 $\mu\text{mol/L}$)、 C_4 组(0.031 $\mu\text{mol/L}$)与 C_1 组(0.030 $\mu\text{mol/L}$)浓度差别不大,但高于 C_2 组(0.026 $\mu\text{mol/L}$)和 C_0 组(0.021 $\mu\text{mol/L}$),由此说明除了 C_1 组浓度碳源输入更适合前期产甲烷菌产 CH_4 外,更高浓度的外源碳浓度输入在总体上更能

使水体的 CH_4 浓度上升,外源碳输入浓度越高对水体 DO 环境影响更显著。

3.2 有机碳对 CO_2 的影响

自养型 NAMO 细菌以 CH_4 为能量源,将 CH_4 氧化成 CO_2 , NO_2^- -N 还原成 N_2 并获得能量^[34]。外源有机碳输入会影响底泥各功能菌活性,在反应开始前 2 h 内 CO_2 浓度出现小幅度上升后到 6 h 时保持稳定状态或者小幅度波动,在短时间内能促进水体有机物分解产生一部分 CO_2 ^[35],并且也有水体中产甲烷菌产生的少量 CH_4 被氧化为 CO_2 , CO_2 浓度有一定增加,同时, ^{13}C - CO_2 浓度氧化速率升高。此时, CO_2 和 CH_4 的变化基本都比较稳定,底泥中微生物在前 6 h 还处于适应期,其活性并未达到较高水平。

反应进行到 6~8 h, CO_2 浓度出现了与 CH_4 浓度相同的上升变化趋势,这说明在此阶段底泥中的微生物逐渐恢复活性,异养微生物在第 8 h 分解有机物的能力明显增强,水体中释放出更多 CO_2 , ^{13}C - CO_2 浓度氧化速率急剧升高,此时水体中 DO 浓度较高,好氧自养型硝化细菌将氨氮转换为 NO_2^- -N 后再氧化为 NO_3^- -N^[36],由图 4 可知,水体中氨氮浓度出现明显下降, NO_3^- -N 浓度增多,无机氮含量明显增加。

因外源输入有机碳在前 8 h 内被大量消耗,在 8~12 h 内,水体中氨氮被氧化为 NO_3^- -N,水体中 NO_3^- -N 浓度急剧升高,氨氮浓度消耗至几乎不存在,此阶段无机氮含量保持稳定,此时水体中 DO 浓度下降,有机好氧分解速率减慢, ^{13}C - CO_2 浓度氧化速率降低, CO_2 浓度出现下降趋势。在 12 h 后,外源输入的有机碳被大量消耗,此时 CO_2 主要来源为微生物呼吸作用和极少部分有机质分解,以及 CH_4 氧化为 CO_2 ^[37],甲烷处于快速氧化阶段, ^{13}C - CO_2 浓度氧化速率升高, CO_2 浓度从而持续上升。但 C_0 组 CO_2 浓度持续下降,这可能是由于没有外源有机碳输入,微生物呼吸作用较弱,产生 CO_2 浓度较少。且在 12~24 h C_1 组的 CO_2 浓度出现略微下降,这是因为 C_1 组外源输入有机碳浓度较低,水体中微生物消耗有机碳较少,产生 CO_2 浓度较低。水体中微生物的呼吸作用和 CH_4 的氧化反应都使得 DO 浓度持续下降,水体环境逐渐变成厌氧环境,从图 4 无机氮浓度的变化来看,直到 36 h 后,反应已经显然进入

了反硝化阶段, NO_2^- -N 和氨氮浓度逐渐上升,且此时 CH_4 浓度较高,自养型细菌 NAMO 细菌以 CH_4 为能量源,将 CH_4 氧化成 CO_2 , ^{13}C - CO_2 浓度氧化速率升高,从而使 CO_2 浓度持续上升^[38-39]。

贺云龙等^[35]的试验结果表明,微生物对外界环境有着敏感的变化,在增加降水阶段添加葡萄糖促进了土壤 CO_2 累积释放量的显著增加^[40-41]。本试验外源有机碳输入的 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 组别水体 CO_2 浓度在 8 h 后都远高于未输入有机碳的 C_0 组,这说明外源碳输入会促进水体微生物进行呼吸作用分解有机质,产生更多的 CO_2 ,从而极大地提高了水体中 CO_2 浓度。此外, C_1 组(10 mg/L)的 CO_2 浓度在第 2~8 h 反应强烈阶段,基本都高于其他组别,这与 CH_4 浓度变化情况相同,并且在第 6~8 h 内 CO_2 浓度增长速率远高于其余组别,这说明,外源有机碳输入并不是浓度越高对 CO_2 浓度影响越明显。结合 CH_4 和 CO_2 浓度变化分析,本试验认为 C_1 组(10 mg/L)碳源输入是最适合菌种生长及微生物的各类反应的条件。在第 36 h 后,水体输入外源有机碳被大量消耗,进入到了反硝化阶段,自养型细菌不断将 CH_4 氧化成 CO_2 , CO_2 浓度持续升高。

4 结论

(1)不同有机碳浓度的输入对 CH_4 释放影响随时间变化趋势接近;但 CO_2 与 CH_4 浓度变化趋势有一定不同,除 C_0 组中 CO_2 浓度呈缓慢下降外,其他组别的波动趋势总体呈上升趋势。外源有机碳输入会促进底泥沉积物中 CH_4 产生,使水体中 CH_4 浓度升高,同时也会加快底泥沉积物生物化学作用,消耗水体 DO 浓度从而使 DO 值下降,降低了 CH_4 的氧化速率使 CH_4 浓度上升。

(2) C_1 组(10 mg/L)碳源输入条件下对水体 CH_4 的产汇影响最为明显,产甲烷菌产 CH_4 速率最高;外源有机碳输入会使水体中微生物呼吸作用更明显,也会使有机质分解产生 CO_2 使其浓度升高; C_1 组(10 mg/L)碳源输入对 CH_4 、 CO_2 的产汇影响明显,因此,本试验认为 C_1 组(10 mg/L)碳源输入是最适合菌种生长的浓度。

(3)输入有机碳源总体上使水体中 CH_4 、 CO_2 浓度在前期出现明显上升。在输入不同浓度有机碳源后 2 h 内,输入有机碳源浓度越高产生 CH_4 的速率越高,但 2 h 后该影响不明显;产甲烷菌在反应前

6 h 处于适应阶段,在第 6~8 h CH_4 浓度迅速升高最高并达到峰值,其碳素释放集中发生在前 8 h。

(4)对于水体碳源温室气体的分析,影响 CH_4 和 CO_2 的产汇因素较多,如不同菌落在不同浓度营养物质输入情况下的竞争优劣势不同,功能菌产能有差异性等,本试验中并未将其做细致分析,为了更准确地反映长江流域重庆市郭家沱段底泥与碳源温室气体的产汇关系,可对底泥微生物活性、群落结构和丰度及特性做进一步分析。

参考文献

- [1] LI S, LUO J, WU D, et al. Carbon and nutrients as indicators of daily fluctuations of pCO_2 and CO_2 flux in a river draining a rapidly urbanizing area[J]. *Ecological Indicators*, 2020, 109: 105821. DOI: 10.1016/j.ecolind.2019.105821.
- [2] WANG G Q, XIA X H, LIU S D, et al. Intense methane ebullition from urban inland waters and its significant contribution to greenhouse gas emissions[J]. *Water Research*, 2021, 189: 116654. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116654.
- [3] COLE J J, PRAIRIE T Y, CARACO N F, et al. Plumbing the global carbon cycle: Integrating inland waters into the terrestrial carbon budget[J]. *Ecosystems*, 2007, 10(1): 171–184.
- [4] COLE J J, CARACO N F, et al. Carbon in catchments: Connecting terrestrial carbon losses with aquatic metabolism[J]. *Marine and Freshwater Research*, 2001, 52(1): 101–110.
- [5] DRAKE W T, RAYMOND A P, SPENCER M G R. Terrestrial carbon inputs to inland waters: A current synthesis of estimates and uncertainty [J]. *Limnology and Oceanography Letters*, 2018, 3(3): 132–142.
- [6] STANLEY E H, CASSON N J, CHRISTEL S T, et al. The ecology of methane in streams and rivers: Patterns, controls, and global significance[J]. *Ecological Monographs*, 2016, 86(2): 146–171.
- [7] RAYMOND P A, HARTMANN J, LAUERWALD R, et al. Global carbon dioxide emissions from inland waters[J]. *Nature*, 2013, 503(7476): 355–359.
- [8] MAYORGA E, AUFDENKAMPE A K, MASIELLO C A, et al. Young organic matter as a source of carbon dioxide outgassing from Amazonian rivers[J]. *Nature*, 2005, 436(7050): 538–541.
- [9] JONES J B, HOLMES R M, FISHER S G, et al. Methanogenesis in Arizona, USA dryland streams [J]. *Biogeochemistry*, 1995, 31: 155 – 173. DOI: 10.1007/BF00004047.
- [10] LI M X, PENG C H, ZHANG K R, et al. Headwater stream ecosystem: An important source of greenhouse gases to the atmosphere[J]. *Water Research*, 2021, 190: 116738. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116738.
- [11] SUN H Y, LU X X, YU R H, et al. Eutrophication decreased CO_2 but increased CH_4 emissions from lake: A case study of a shallow Lake Ulansuhai [J]. *Water Research*, 2021, 201: 117363. DOI: 10.1016/j.watres.2021.117363.
- [12] LIU Y, WANG X Y, WEN Q, et al. Identifying sources and variations of organic matter in an urban river in Beijing, China using stable isotope analysis[J]. *Ecological Indicators*, 2019, 102: 783–790. DOI: 10.1016/j.ecolind.2019.03.023.
- [13] LI Z Y, ZHU Y M, WANG J. Some physical and chemical characteristics of sediment in West Lake, Hangzhou[J]. *Journal of Lake Sciences*, 1998, 10(1): 79–84.
- [14] BAULCH H M, DILLON P J, MARANGER R, et al. Diffusive and ebullitive transport of methane and nitrous oxide from streams: Are bubble-mediated fluxes important? [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2011, 116: G04028. DOI:10.1029/2011JG001656.
- [15] CRAWFORD J T, STANLEY E H, SPAWN S A, et al. Ebullitive methane emissions from oxygenated wetland streams [J]. *Global Change Biology*, 2014, 20(11): 3408–3422.
- [16] 秦宇, 李银波, 张媛媛, 等. 三峡水库重庆主城段汛期水-气界面 CO_2 与 CH_4 通量变化及其影响因素[J]. *武汉大学学报(理学版)*, 2024, 70(1): 27–38.
- QIN Y, LI Y B, ZHANG Y Y, et al. CO_2 and CH_4 fluxes variation across water-air interface and influencing factors in Chongqing's central urban area of the Three Gorges Reservoir during the flood season [J]. *Journal of Wuhan University (Natural Science Edition)*, 2024, 70(1): 27–38.
- [17] 李美群, 邓洁红, 熊兴耀, 等. 产甲烷菌的研究进展[J]. *酿酒科技*, 2009(5): 90–93.
- LI M Q, DENG J H, XIONG X Y, et al. Research progress in psychrophilic methanogenic bacteria [J]. *Liquor-Making Science & Technology*, 2009(5): 90–93.
- [18] 陈宇峰, 郑秀丽, 李晶, 等. 渤海沉积物中甲烷氧化速率及同位素分馏规律研究[J]. *岩矿测试*, 2018, 37(2): 164–174.
- CHEN Y F, ZHENG X L, LI J, et al. Study on oxidation rate and Isotope fractionation of methane in Bohai Sea[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(2): 164–174.
- [19] 聂文博. 反硝化厌氧甲烷氧化脱氮过程解析及其碳氮硫转化机制[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021.
- NIE W B. Denitrifying anaerobic methane oxidation for nitrogen removal and mechanism of carbon-nitrogen-sulfur conversion [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2021.
- [20] DJEMAI K, DRANCOURT M, TIDJANI A M. Bacteria and methanogens in the human microbiome: A review of syntrophic interactions[J]. *Microbial Ecology*, 2022, 83(3): 536–554.

- [21] CONRAD R, LIU P, CLAUS P. Fractionation of stable carbon isotopes during acetate consumption by methanogenic and sulfidogenic microbial communities in rice paddy soils and lake sediments[J]. *Biogeosciences*, 2021, 18(24): 6533–6546.
- [22] 李双, 王雨春, 操满, 等. 三峡库区库中干流及支流水体夏季二氧化碳分压及扩散通量[J]. *环境科学*, 2014, 35(3): 885–891.
- LI S, WANG Y C, CAO M, et al. Partial pressure and diffusion flux of dissolved carbon dioxide in the mainstream and tributary of the central Three Gorges Reservoir in summer[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(3): 885–891.
- [23] SHI Y, WANG Z Q, HE C G, et al. Using ¹³C isotopes to explore denitrification-dependent anaerobic methane oxidation in a paddy-peatland[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 40848.
- [24] 赵慧敏, 丁海兵, 吕丽娜, 等. 胶州湾海水甲烷氧化速率的水平与垂直变化初步研究[J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)*, 2016, 46(6): 90–99.
- ZHAO H M, DING H B, LÜ L N, et al. The preliminary study of horizontal and vertical variations of methane oxidation rates in the Jiaozhou Bay[J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2016, 46(6): 90–99.
- [25] 顾秋锦. 好氧甲烷氧化微生物群落的物种组成及功能研究[D]. 南京: 南京师范大学, 2021.
- GU Q J. Study on species composition and function of microbial groups oxidized by aerobic methane [D]. Nanjing: Nanjing Normal University, 2021.
- [26] 唐千, 薛校风, 王惠, 等. 湖泊生态系统产甲烷与甲烷氧化微生物研究进展[J]. *湖泊科学*, 2018, 30(3): 597–610.
- TANG Q, XUE X F, WANG H, et al. New knowledge of methanogens and methanotrophs in lake ecosystems[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2018, 30(3): 597–610.
- [27] 郝鲜俊, 洪坚平, 高文俊. 产甲烷菌的研究进展[J]. *贵州农业科学*, 2007(1): 111–113.
- HAO X J, HONG J P, GAO W J. Research advances in methanotrops[J]. *Guizhou Agricultural Sciences*, 2007(1): 111–113.
- [28] 张小元, 李香真, 李家宝. 微生物互营产甲烷研究进展[J]. *应用与环境生物学报*, 2016, 22(1): 156–166.
- ZHANG X Y, LI X Z, LI J B. Microbial syntrophic methanogenesis: A review[J]. *Chinese Journal of Applied and Environmental Biology*, 2016, 22(1): 156–166.
- [29] 李思琦, 臧昆鹏, 宋伦. 湿地甲烷代谢微生物产甲烷菌和甲烷氧化菌的研究进展[J]. *海洋环境科学*, 2020, 39(3): 488–496.
- LI S Q, ZANG K P, SONG L. Review on methanogens and methanotrophs metabolised by methane [J]. *Marine Environmental Science*, 2020, 39(3): 488–496.
- [30] STEINLE L, MALTBY J, TREUDE T, et al. Effects of low oxygen concentrations on aerobic methane oxidation in seasonally hypoxic coastal waters [J]. *Biogeosciences*, 2017, 14(6): 1631–1645.
- [31] 姜欢欢, 孙志高, 王玲玲, 等. 黄河口潮滩湿地土壤甲烷产生潜力及其对有机物和氮输入响应的初步研究[J]. *湿地科学*, 2012, 10(4): 451–458.
- JIANG H H, SUN Z G, WANG L L, et al. A preliminary study on methane production potential of soil in tidal wetlands of the Yellow River Estuary and its responses to organic matter and nitrogen import[J]. *Wetland Science*, 2012, 10(4): 451–458.
- [32] 高雪梅, 余冬立, 颜晓元, 等. 不同量碳源输入梯度下果园排水沟底泥氮素反硝化与 N₂O 排放研究[J]. *环境科学*, 2016, 37(7): 2731–2737.
- GAO X M, SHE D L, YAN X Y, et al. Denitrification loss and N₂O emission from different carbon inputs in orchard drains sediments[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(7): 2731–2737.
- [33] YUAN J, LI S Y, CHENG J, et al. Potential role of methanogens in microbial reductive dechlorination of organic chlorinated pollutants in situ [J]. *School of Chemistry and Chemical Engineering*, 2021, 55(9): 5917–5928.
- [34] HU B, LU J Y, QIN Y X, et al. A critical review of heterotrophic nitrification and aerobic denitrification process: Influencing factors and mechanisms[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 54: 103995. DOI: 10.1016/j.jwpe.2023.103995.
- [35] 贺云龙, 齐玉春, 彭琴, 等. 外源碳和氮输入对降水变化下土壤呼吸的短期影响[J]. *环境科学*, 2018, 39(4): 1934–1942.
- HE Y L, QI Y C, PENG Q, et al. Effects of short-term exogenous nitrogen and carbon input on soil[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(4): 1934–1942.
- [36] RAZA T, QADIR M F, KHAN K S, et al. Unrevealing the potential of microbes in decomposition of organic matter and release of carbon in the ecosystem[J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 344: 118529. DOI: 10.1016/j.jenvman.2023.118529.
- [37] 徐占林, 毕颖丽, 甄开吉. 甲烷催化二氧化碳重整合成气反应研究进展[J]. *化学进展*, 2000, 12(2): 121–130.
- XU Z L, BI Y L, ZHEN K J. Progress in studies of CO₂-reforming of methane to synthesis gas[J]. *Progress in Chemistry*, 2000, 12(2): 121–130.
- [38] COSTA R B, LENS P N L, FORESTI E. Methanotrophic denitrification in wastewater treatment: Microbial aspects and engineering strategies [J]. *Critical Reviews in Biotechnology*, 2022, 42(1): 145–161.

(下转第 125 页)

区=6:3:1时,可以确保 TN 质量浓度<11 mg/L, TP 质量浓度<0.5 mg/L。

参考文献

- [1] 杨平,周家中. 基于 MBBR 的 AAO 和 Bardenpho 工艺改造效果对比[J]. 中国给水排水, 2021, 37(7): 11-19.
YANG P, ZHOU J Z. Comparison of AAO and Bardenpho processes transformation effect based on MBBR [J]. China Water & Wastewater, 2021, 37(7): 11-19.
- [2] 王延萍. Bardenpho 工艺与多级 AO 工艺对比分析[J]. 天津建设科技, 2019, 29(6): 41-43.
WANG Y P. Comparative analysis of Bardenpho process and multi-level AO process [J]. Tianjin Construction Science and Technology, 2019, 29(6): 41-43.
- [3] 朱泽龙,王琴. 改良型 Bardenpho 工艺处理生活污水的效果分析[J]. 煤炭与化工, 2016, 39(12): 143-147.
ZHU Z L, WANG Q. Performance analysis of modified Bardenpho process for treatment of municipal wastewater [J]. Coal and Chemical Industry, 2016, 39(12): 143-147.
- [4] 姚伟涛,肖社明,张永祥. 改良 Bardenpho 工艺处理低 BOD₅/TN 混合污水工程设计[J]. 中国给水排水, 2018, 34(14): 67-70.
YAO W T, XIAO S M, ZHANG Y X. Project design of modified Bardenpho process for treatment of low BOD₅/TN mixed wastewater[J]. China Water & Wastewater, 2018, 34(14): 67-70.
- [5] 周子鹏. 低碳源污水同步脱氮除磷工艺应用研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2009.
- ZHOU Z P. Research on the application of simultaneous nitrogen and phosphorus removal process for low carbon source sewage [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2009.
- [6] 张义悦,韦伟,朱曙光. 低碳源城市污水脱氮处理方法研究进展[J]. 安徽建筑大学学报, 2021, 29(4): 58-63.
ZHANG Y Y, WEI W, ZHU S G. Research progress on denitrification of low carbon source municipal wastewater [J]. Journal of Anhui Jianzhu University, 2021, 29(4): 58-63.
- [7] 崔洪升,刘世德. 强化脱氮 Bardenpho 工艺碳源投加位置及内回流比的确定[J]. 中国给水排水, 2015, 31(12): 22-24.
CUI H S, LIU S D. Determination of carbon source addition position and internal reflux ratio in Bardenpho process for enhanced denitrification [J]. China Water & Wastewater, 2015, 31(12): 22-24.
- [8] 王敏,张智,陈杰云,等. 不同流量分配比对多级 A/O 工艺去除有机物及脱氮的影响[J]. 环境工程学报, 2013, 7(4): 1430-1434.
WANG M, ZHANG Z, CHEN J Y, et al. Influence of different influent flow distribution ratios on biological nitrogen and carbon removal by multi-stages A/O process [J]. Journal of Environmental Engineering, 2013, 7(4): 1430-1434.
- [9] 鲍任兵,高廷杨,宫玲,等. 污水生物脱氮除磷工艺优化技术综述[J]. 净水技术, 2021, 40(9): 14-20.
BAO R B, GAO T Y, GONG L, et al. Review of process optimization of biological denitrification and phosphorus removal in wastewater treatment [J]. Water Purification Technology, 2021, 40(9): 14-20.

(上接第 52 页)

- [39] ZHANG Y, WANG F, XIA W, et al. Anaerobic methane oxidation sustains soil organic carbon accumulation[J]. Applied Soil Ecology, 2021, 167: 104021. DOI: 10.1016/j.apsoil.2021.104021.
- [40] NA Q, DOUGLAS S, EVGENIA B, et al. Labile carbon retention compensates for CO₂ released by priming in forest soils [J]. Global Change Biology, 2014, 20(6): 1943-1954.
- [41] DARREL G J, AMITAVA C. Soil metabolic pulses: Water, substrate, and biological regulation. [J]. Ecology, 2012, 93(5): 959-966.