

吴红宝, 秦晓波, 吕成文, 等. 脱甲河流域水体溶解有机碳时空分布特征[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(10): 1968–1976.

WU Hong-bao, QIN Xiao-bo, LÜ Cheng-wen, et al. Spatial and temporal distribution of dissolved organic carbon in Tuojia River watershed[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(10): 1968–1976.

## 脱甲河流域水体溶解有机碳时空分布特征

吴红宝<sup>1,2</sup>, 秦晓波<sup>2\*</sup>, 吕成文<sup>1</sup>, 李玉娥<sup>2</sup>, 廖育林<sup>3</sup>, 万运帆<sup>2</sup>, 高清竹<sup>2</sup>, 李勇<sup>4</sup>

(1.安徽师范大学国土资源与旅游学院, 安徽 芜湖 241000; 2.中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所/农业部农业环境重点实验室, 北京 100081; 3.湖南省农业科学院土壤肥料研究所, 长沙 410125; 4.中国科学院亚热带农业生态研究所/亚热带农业生态过程重点实验室, 长沙 410125)

**摘要:**以亚热带脱甲河农业小流域为研究对象,利用高温催化氧化法和顶空平衡-气相色谱法对脱甲河水系4级河段(S1、S2、S3和S4)溶解有机碳(DOC)浓度与环境因子进行了1年周期(2014年12月至2015年11月)的连续观测,并初步探讨了DOC浓度与环境因子间的相关关系。结果表明:脱甲河DOC浓度范围在0.46~9.54 mg·L<sup>-1</sup>之间,均值为3.09±0.01 mg·L<sup>-1</sup>;在季节变化上,DOC浓度表现为夏季>春季>冬季>秋季;在空间分布上各级河段DOC浓度随河流级别的增加逐渐增大,变化范围为(1.36±0.07)~(4.25±0.21)mg·L<sup>-1</sup>,4级河段间DOC浓度出现了显著差异( $P<0.01$ ),表明外源输入可能是不同河段DOC浓度变异的主要原因;DOC浓度与河水溶存二氧化碳(CO<sub>2</sub>)浓度、盐度、温度、溶解总固体(TDS)及电导率(EC)呈极显著正相关( $P<0.01$ ),与溶解氧(DO)呈显著负相关( $P<0.05$ ),而与pH值变化无显著关系。研究表明,不同强度的水体理化性质及外源输入是造成DOC浓度差异的主要原因,研究结果可供亚热带其他农业小流域水系DOC浓度时空分布及影响因素研究参考。

**关键词:**溶解性有机碳;时空分布;环境因子;脱甲河

中图分类号:X143 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2016)10-1968-09 doi:10.11654/jaes.2016-0495

### Spatial and temporal distribution of dissolved organic carbon in Tuojia River watershed

WU Hong-bao<sup>1,2</sup>, QIN Xiao-bo<sup>2\*</sup>, LÜ Cheng-wen<sup>1</sup>, LI Yu-e<sup>2</sup>, LIAO Yu-lin<sup>3</sup>, WAN Yun-fan<sup>2</sup>, GAO Qing-zhu<sup>2</sup>, LI Yong<sup>4</sup>

(1. College of Territorial Resources and Tourism, Anhui Normal University, Wuhu 241000, China; 2. Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences/Key Laboratory of Agricultural Environment, Ministry of Agriculture, Beijing 100081, China; 3. Soil and Fertilizer Initializer of Hunan Province, Changsha 410125, China; 4. Key Laboratory of Agro-ecological Processes in Subtropical Region, Institute of Subtropical Agriculture, Chinese Academy of Sciences, Hunan 410125, China)

**Abstract:** To discover the characteristics of dissolved organic carbon (DOC) in water in small scale agricultural watershed and its relationship with the environment variables, a one-year's continuous survey (from December 2014 to November 2015) was conducted to observe the variation of DOC concentration and environmental factors in 4 different reaches of Tuojia River (S1, S2, S3 and S4) by the Gas Chromatography and high temperature catalytic oxidation method (HTCO). Results showed that the concentration of DOC ranged from 0.46 to 9.54 mg·L<sup>-1</sup>, with an average value of 3.09 mg·L<sup>-1</sup> in the four reaches water of Tuojia River. Moreover, the spatial distribution of DOC concentration increased gradually from 1.36 to 4.25 mg·L<sup>-1</sup> with the river levels (from S1 to S4), and the DOC concentration presented the significant differences among 4 reaches ( $P<0.01$ ), which demonstrates that the exogenous contamination may lead to the variation of DOC concentration in different reaches. Additionally, the DOC has a positive correlation with the dissolved carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) concentration, salinity, temperature, TDS and EC ( $P<0.01$ ), while DOC concentration showed a negative correlation with the dissolved oxygen ( $P>0.05$ ). The results of our study indicated that the intensity of different physical and chemical properties of water and exogenous contamination are the main reason

收稿日期:2016-04-12

基金项目:国家自然科学基金面上项目(41475129);国家973计划专项(2012CB417106)

作者简介:吴红宝(1988—),男,安徽蚌埠人,硕士研究生,从事湿地温室气体排放方面的研究。E-mail:554350484@qq.com

\*通信作者:秦晓波 E-mail:qinxiaobo@caas.cn

for spatial and temporal variation of DOC concentration in Tuojia River. This research may provide important reference for further understanding and research on the source and control of DOC load in small agricultural watershed in subtropical China.

**Keywords:** dissolved organic carbon; spatial and temporal distribution; influence factors; Tuojia River

溶解有机碳(DOC)是河水中有机碳的重要组成部分,在全球碳循环中是最活跃、最敏感的指标<sup>[1]</sup>。据估计,陆地生态系统每年通过河流径流输送到海洋中的有机碳达 $4\times10^{14}$  g<sup>[2]</sup>,相当于全球陆地生态系统净生产力的1%~2%<sup>[3]</sup>,其中溶解有机碳约为 $2.5\times10^{14}$  g,占60%左右<sup>[2]</sup>。河流DOC既可以表征河水中有机物含量和生物活动水平,反映水质污染程度,又能记录人类活动如植被破坏、农田灌溉、修建水利设施等对流域环境的改变<sup>[4-5]</sup>。因此,研究河流DOC浓度及其分布,对掌握流域内自然状况具有显著的环境意义。

河流DOC主要来源于土壤侵蚀、人类生产排放的有机废弃物、废水和河水中浮游植物的分泌物<sup>[6-7]</sup>,受流域内河流水质状况、地质与土壤背景、水文过程、植被状况及气候变暖等因素的影响<sup>[8]</sup>,不同地区不同季节河流DOC浓度具有一定的差异。研究发现,泰加林地区河流DOC浓度约是阿尔卑斯山地区河流的20倍<sup>[9]</sup>。受降水“冲刷效应”影响<sup>[9]</sup>,长江<sup>[10]</sup>、西江<sup>[11]</sup>、伊春河<sup>[12]</sup>及台湾兰阳溪<sup>[13]</sup>汛期DOC浓度高于枯水期。近年来,农业化肥施用、工业和生活污水的注入,河流水体富营养化日益严重<sup>[14]</sup>,引起水体DOC浓度呈增高的趋势。Skjelkvale等<sup>[15]</sup>对欧美12个水域DOC浓度进行监测,发现11个区域DOC浓度增加。目前国内外对河流DOC浓度研究多从流域降水强度响应、流量季节变化及水温差异等方面展开,对河流水体pH值、溶解氧、盐度、电导率和溶解性总固体等理化性质强度及水体CO<sub>2</sub>浓度变化对其产生的影响研究较少。因此,本文以脱甲河农业小流域为例,对河流水体DOC浓度进行研究。农业小流域的碳排放通量对全球碳循环有显著贡献,理解河流对全球碳循环的影响效应不能忽视农业小流域的研究,但是目前国内外针对农业小流域水系DOC变异规律及影响机制的研究却鲜有报道。

作为典型农业丘陵地带的脱甲河流域,人类生产活动频繁,河流水质受“农—工—牧”多重综合叠加因素的潜在影响很大,使得脱甲河流域DOC分布变得更加复杂。本文选取脱甲河各级水系为研究对象,从2014年12月至2015年11月对其溶存DOC浓度进行了为期1年的连续观测,旨在分析河流DOC浓度时空分异特性以及环境因子对其的影响,以期为典型

亚热带农业丘陵区域河流对全球碳循环的贡献提供科学支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区概况

研究对象脱甲河是湘江的二级支流,位于湖南省长沙县东北部金井镇境内,东经 $112^{\circ}56' \sim 113^{\circ}36'$ ,北纬 $27^{\circ}55' \sim 28^{\circ}40'$ ,流域面积 $52.12\text{ km}^2$ ,海拔56.0~434.8 m,呈现北高南低的趋势。

脱甲河流域属亚热带季风气候区,具有典型的中亚热带季风气候特点,雨热同期,四季分明。年平均气温17.2℃,年平均降水量1200~1400 mm,且集中在春夏两季。区内土壤类型主要以红壤和水稻土为主,植被以杉树和茶树等人工林为主。脱甲河流域土地利用类型主要有山区林地、耕地、茶园、城镇居民用地,土地利用类型的变迁导致污染负荷也随之发生变化,脱甲河中下游农业生产及城镇居民生活、工业污染已成为影响河流水质及土壤养分流失的重要隐患。

### 1.2 采样与分析

经过对脱甲河小流域的实地考察,根据流域水系分级特征,选择了4级河段作为研究对象:S1、S2、S3、S4,其中S1为源头支流,S2和S3分别为2级和3级支流,S4则属于脱甲河干流及流域出口所在河段。S1土地利用方式为林地,S3河段则以稻田为主,而S2与S4河段则是城镇居民住宅区与稻田复合分布。针对每级河段,分别在其上游、中游和下游设定1个观测点,每个观测点设置3个重复,采样频率为每周1次,周年连续观测,每次试验样品总计 $4\times3\times3=36$ 个。采样点的分布及其位置如图1所示<sup>[12]</sup>。

每次试验采集各观测点表层0~20 cm水样。为避免上游来水对下游水样的影响,采样自下游到上游顺序进行。采集水样时,尽量避免搅动底泥,以减少河底泥沙悬浮对水样的影响。采集的水样装在预先消毒过的棕色塑料瓶内,加入1滴饱和氯化汞溶液抑制微生物活动,低温保存。取得的水样在3 h内迅速转移到实验室进行低温冷藏(4℃)。DOC测定通过总有机碳分析仪(TOC-vwp,岛津公司)采用高温催化氧化法进行分析<sup>[5]</sup>。

CO<sub>2</sub>测定:采样时,用60 mL医用注射器从水样

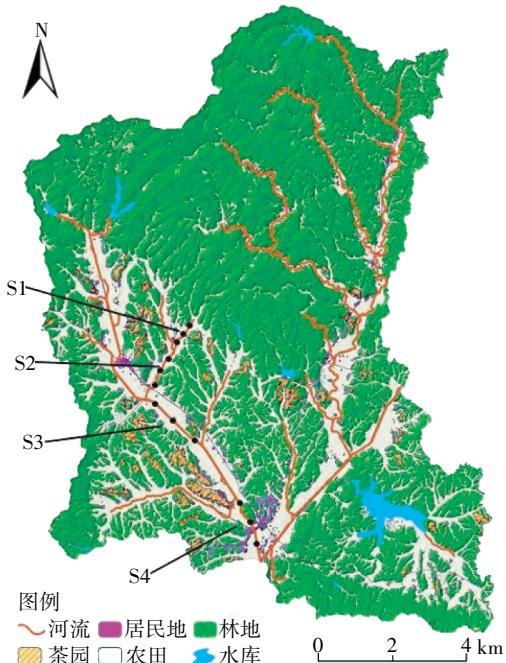


图1 脱甲河流域及采样点分布图

Figure 1 Tuojia River and sampling stations

采集器中抽取 30 mL 水样;在实验室对野外采集水样抽取 30 mL 高纯氦气(纯度 99.999%)进行氦气置换,使注射器水样上方形成气室;接着将注射器装入滤网袋放入振荡器中剧烈振荡 5 min,使水样中溶解的 CO<sub>2</sub> 气体析出进入注射器上端,静置 10 min,使气液两相达到平衡;最后将注射器上端的气体推入 12 mL 真空瓶,利用气相色谱仪分析 CO<sub>2</sub> 浓度(Agilent 7890A,美国)<sup>[12]</sup>。

环境因子由多功能便携式多参数水质仪(Thermo Scientific 公司,新加坡)现场测定,原位水质参数包括溶解氧(DO)、水温、pH 值、盐度、电导率(EC)和溶解性总固体(TDS)。

### 1.3 数据处理

利用 SPSS 17.0 软件对数据进行统计分析与处理,通过单因素 ANOVA 分析 DOC 浓度及水质参数的时空变异,并提供了 DOC 浓度与各影响因子间的 Pearson 相关系数。利用 Excel 2010 对试验数据进行均值和标准误差处理并进行绘图。

## 2 结果与分析

### 2.1 脱甲河环境因子变化特征

脱甲河水体环境因子变化特征见表 1 和图 2。脱甲河水温均值在季节上除春秋季(S3 与 S4)河段无差异外,其余时间均表现出显著差异性( $P<0.05$ )。水体 pH 值在春夏季较低,呈弱酸性(分别为  $6.66\pm0.04$  和  $6.47\pm0.07$ ),在秋冬季较高,呈弱碱性(分别为  $7.31\pm0.07$  和  $7.75\pm0.05$ ),见图 2(a)、图 2(d)。

水体溶解氧(DO)和溶解性总固体(TDS)浓度范围分别为  $2.39\sim12.24 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $17.06\sim194 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,均值分别为  $7.87\pm0.09 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $82.92\pm1.41 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。其中 DO 从 S1 至 S4 河段呈逐渐降低趋势,而 TDS 则出现大幅波动上升,变化幅度分别为  $-1.15$ 、 $2.28 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。TDS 浓度均值低于世界河流均值  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,属低矿化度水( $<200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),见图 2(b)、图 2(f)。

水体盐度变化范围在 0.01~0.14 之间,均值为  $0.06\pm0.001$ ,水体盐度最大值和最小值分别出现在 S4 和 S1 河段,河段上差异显著( $P<0.01$ )。水体 EC 为  $23.97\sim290.33 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,均值为  $125.19\pm2.11 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,见图 2(e)、图 2(c)。

水体溶存 CO<sub>2</sub> 浓度均值为  $3841.76\pm116.53 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ ,高值区出现在春夏两季,低值在冬季,二者之间存在显著差异( $P<0.01$ )。河段 S2 浓度最高,其次为 S3 与 S4,但差异细微,S1 段浓度最低,见图 2(g)。

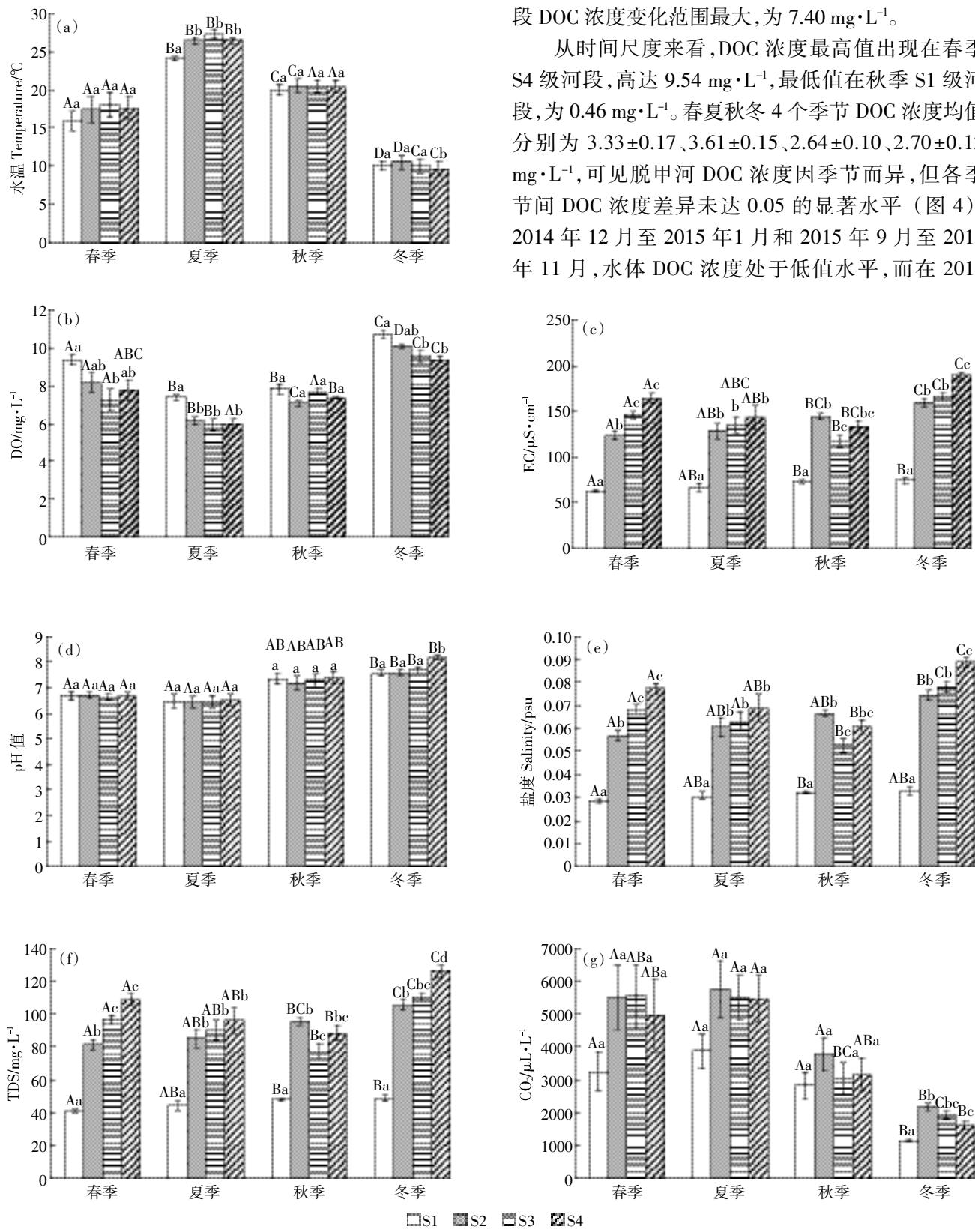
### 2.2 河流 DOC 浓度变化特征

图 3 显示,在研究期内,脱甲河 DOC 浓度变化范围为  $0.46\sim9.54 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,均值为  $3.09\pm0.07 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,远低于世界河流 DOC 的平均值( $5.75 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )<sup>[2]</sup>。从各级河段 DOC 浓度的平均值来看,S1 段 DOC 浓度最低,随着水体向下游迁移,DOC 浓度逐渐上升,到 S4 段浓度达最大值,变化范围为  $(1.36\pm0.07)\sim(4.25\pm0.13) \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,4 级河段间 DOC 浓度差异显著( $P<0.01$ ),表明外源污染可能是不同河段间 DOC 浓度上升的主要原因。就 DOC 浓度变化范围而言,由 S1 至 S4 河段,DOC 浓度变化范围呈逐步上升的规律。具体来说,S1 河段 DOC 浓度变化幅度最小,为  $5.33 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;S4 河

表 1 脱甲河环境因子变化特征

Table 1 Variation characteristics of environment factors in Tuojia River

| 参数<br>Parameter | 温度/℃<br>Temperature | 溶解氧 DO/<br>$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | 电导率 EC/<br>$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ | pH 值<br>pH value | 盐度<br>Salinity | 溶解总固体<br>TDS/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | 二氧化碳<br>$\text{CO}_2/\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ |
|-----------------|---------------------|--|---|------------------|----------------|---|---|
| 范围<br>Arrange   | 4.57~30.43          | 2.39~12.24                               | 23.97~290.33                                | 5.10~8.92        | 0.01~0.14      | 17.06~194                                   | 249.51~12 511.11                                    |
| 均值<br>Mean      | $18.41\pm0.30$      | $7.87\pm0.09$                            | $125.10\pm2.11$                             | $7.00\pm0.04$    | $0.06\pm0.001$ | $82.92\pm1.41$                              | $3841.76\pm116.53$                                  |



段 DOC 浓度变化范围最大,为  $7.40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

从时间尺度来看,DOC 浓度最高值出现在春季 S4 级河段,高达  $9.54 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,最低值在秋季 S1 级河段,为  $0.46 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。春夏秋冬 4 个季节 DOC 浓度均值分别为  $3.33 \pm 0.17$ 、 $3.61 \pm 0.15$ 、 $2.64 \pm 0.10$ 、 $2.70 \pm 0.12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,可见脱甲河 DOC 浓度因季节而异,但各季节间 DOC 浓度差异未达 0.05 的显著水平(图 4)。2014 年 12 月至 2015 年 1 月和 2015 年 9 月至 2015 年 11 月,水体 DOC 浓度处于低值水平,而在 2015

图 2 脱甲河环境因子均值时空变化特征

Figure 2 Spatial and temporal variation characteristics of environment factors mean in Tuojia River

Lower case letters represent significant differences for different reaches( $P<0.05$ ) and up case letters represent significant differences for different seasons( $P<0.05$ )

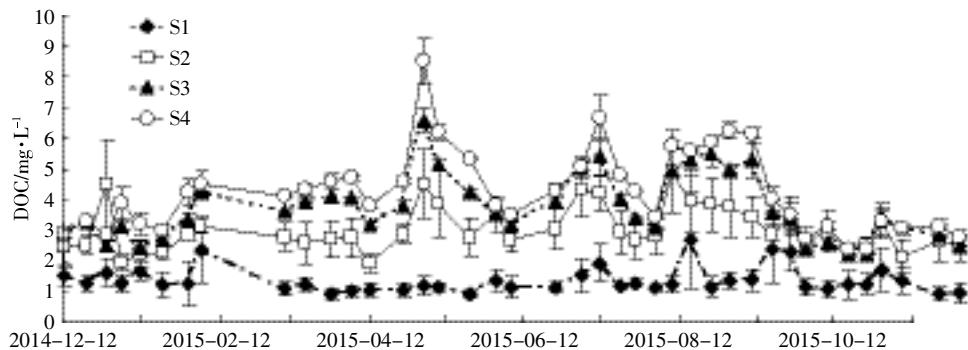
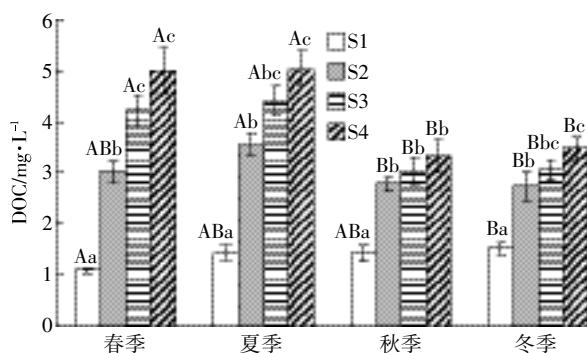


图3 脱甲河DOC浓度变化特征

Figure 3 Variation characteristics of DOC in Tuojia River



小写字母表示不同河段间差异显著( $P<0.05$ )，大写字母表示不同季节间差异显著( $P<0.05$ )  
Lower case letters represent significant differences for different reaches( $P<0.05$ ) and up case letters represent significant differences for different seasons( $P<0.05$ )

图4 脱甲河DOC均值时空变化特征

Figure 4 Spatial and temporal variation characteristics of DOC mean in Tuojia River

年5月、7月初和8月中下旬，水体DOC浓度分别出现高值。从图3可见，4级河段间峰值变化总体上呈现同步趋势，而且在5月中旬，S2、S3与S4均出现极大值，S1则变化不明显。

### 3 讨论

#### 3.1 脱甲河DOC浓度时空变异分析

脱甲河各河段河水溶存DOC浓度变化范围为 $(1.36\pm0.07)\sim(4.25\pm0.13)\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，均值为 $3.09\pm0.07\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，与王亮<sup>[17]</sup>2009年在黄河青藏高原段( $3.06\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )和张连凯等<sup>[18]</sup>2012年在东江博罗段( $2.97\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )所测得的DOC浓度接近，高于长江口、黄河口及西江水体DOC浓度<sup>[19-21]</sup>(表2)。脱甲河地处亚热带农业小流域，水稻种植面积达32%，化肥氮的施用引起土壤有机质含量较高( $11.4\sim22.1\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )<sup>[22]</sup>，在降水作

表2 世界各地河流DOC浓度  
Table 2 The concentration of DOC in the world rivers

| 区域 Area                   | DOC/mg·L⁻¹            |               | 文献来源<br>References |
|---------------------------|-----------------------|---------------|--------------------|
|                           | 浓度范围<br>Concentration | 均值 Mean       |                    |
| 脱甲河 Tuojia River          | 0.46~9.54             | $3.09\pm0.07$ | 本文                 |
| 东江 Dongjiang              | —                     | 2.97          | [18]               |
| 长江口 Yangtze River Estuary | 1.09~1.92             | $1.59\pm0.21$ | [19]               |
| 黄河口 Huanghe River Estuary | 1.97~4.83             | —             | [20]               |
| 西江 Xijiang                | 0.53~1.18             | 0.86          | [21]               |
| 鸭绿江口 Yalvjiang Estuary    | 2.10~2.88             | 2.45          | [30]               |
| Mississippi River         | 0.60~5.35             | —             | [31]               |
| Niger River               | 2.10~6.60             | 3.5           | [32]               |
| 世界河流均值 World mean         | 1.0~20.0              | 5.75          | [2]                |

用下引起水稻耕作层DOC淋溶量达 $200\text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ <sup>[23]</sup>，丰富的外源输入是脱甲河DOC浓度较高的主要原因。

本试验发现脱甲河DOC浓度季节变化与大多数文献报道河流水体DOC浓度汛期高于枯水期结果一致<sup>[10-13]</sup>。脱甲河属于亚热带季风气候区，降水量主要集中在春夏季，处于汛期；秋冬季降水相对较少，处于枯水期<sup>[22]</sup>。脱甲河DOC浓度春夏季明显高于秋冬季，与陶澍等<sup>[12]</sup>对伊春河水体有机碳研究发现的夏季降水期间DOC浓度显著上升一致。降水过后，流域内表层土壤中的有机质在径流冲刷下进入河流水体，并分解产生大量DOC。尽管降水对水体具有一定的稀释作用，但在土壤有机质含量较高的地区，汛期阶段外源输入DOC远远大于雨水稀释量<sup>[24]</sup>。

脱甲河DOC浓度变化还呈现较明显的空间变异，从S1到S4河段DOC浓度逐渐升高，与此同时，S1到S4河段海拔高度逐渐降低。这与Hedges等<sup>[25]</sup>研究发现河流海拔高度越高，河流DOC浓度越低趋于

一致。脱甲河 S1 段源头处( $28^{\circ}35'N, 113^{\circ}21'E$ )DOC 平均浓度最低,仅为  $1.36 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,主要是因为该处位于深山丛林中,地形起伏坡度大,导致降水在土壤表层滞留时间短,淋溶作用受到限制。此外,该段植被生态系统净出生产力低,且受人类生产生活干扰影响小也是造成 DOC 浓度较低的原因之一。值得注意的是,S2 河段 DOC 浓度是 S1 河段的 2.23 倍,在地缘上,S2 与 S1 地理位置较近,S2 河段出现高值与该区域地表坡度起伏小及附近村民在此河段圈养家禽有关。本研究对脱甲河水质监测发现,该河段铵态氮浓度为  $1.43\pm0.25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,硝态氮浓度为  $1.72\pm0.24 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,铵态氮和硝态氮浓度分别是 S1 河段的 3.25 倍和 2.05 倍。根据国家地表水环境质量标准(GB 3838—2002)<sup>[26]</sup>,S2 河段水质已接近Ⅳ类水标准,表明饲料和家禽粪便直接排入使水体受到了严重污染。且该河段水体较浅,家禽的圈养会产生涡动使沉积物中 DOC 再悬浮。本试验采样点周边土地利用方式从 S1 河段到 S4 河段有明显的变化(图 1),进入 S3 与 S4 河段后,稻田分布面积剧增,河道变宽,特别是 S4 河段经过金井镇,居民人口从 S3 河段的 2000 人<sup>[27]</sup>骤增至 63 296 人,养殖密度高达  $0.92 \text{ AU}\cdot\text{hm}^{-2}$ <sup>[28]</sup>。因此,水体 DOC 浓度显著增高的主要原因,一方面是人类生产生活向河流中排放大量废弃有机物和废水等直接影响河流 DOC 浓度,另一方面是人类通过改变土地利用方式使地表有机质和组分发生变化,以及农业生产中修建沟渠、水坝、水库等基础设施改变自然水流的方向,进而影响河流 DOC 浓度的变化<sup>[5,19,29]</sup>。由此可见,脱甲河农业小流域城镇居民生产生活及河流水质状况对 DOC 浓度升高具有重要影响,故科学引导和合理安排农业生产活动及家禽养殖,减少流域外源污染是降低 DOC 浓度的重要举措。

### 3.2 河流环境因子对 DOC 浓度的影响

河水水质、气象条件、水体溶存  $\text{CO}_2$  含量、流域内土壤类型及人类活动等因素都会影响水体 DOC 浓度的变化。

盐度常用来评价水体中 DOC 是否具有保守行为。由表 3 可知,脱甲河 DOC 浓度与盐度呈极显著正相关( $r=0.668, P<0.01$ ),表明盐度是驱动水体 DOC 变化的主要因子,即 DOC 浓度随盐度增加而增加。这与王江涛等<sup>[28]</sup>在鸭绿江河口发现当盐度在 0~1.6 范围内,DOC 含量与盐度间呈正相关的结果一致。盐度在 5 以内的水域,盐度的变化会引起水体氧化还原电位发生相应变动,进而导致水体悬浮物表面矿物结构发

表 3 脱甲河 DOC 浓度与影响因子间的相关性

Table 3 Relationship between DOC concentration and influence factors

| 参数 Parameter       | 相关系数 Correlation coefficient |           |           |           |           |
|--------------------|------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|                    | 春季 Spring                    | 夏季 Summer | 秋季 Autumn | 冬季 Winter | 全年 Annual |
| 盐度 Salinity        | 0.880**                      | 0.635**   | 0.796**   | 0.808**   | 0.668**   |
| 温度 Temperature     | 0.433**                      | 0.471**   | 0.400**   | -0.262    | 0.243**   |
| 溶解性总固体 TDS         | 0.803**                      | 0.639**   | 0.741**   | 0.814**   | 0.654**   |
| 电导率 EC             | 0.878**                      | 0.606*    | 0.740**   | 0.817**   | 0.642**   |
| 二氧化碳 $\text{CO}_2$ | 0.507**                      | 0.069     | 0.258     | 0.264     | 0.378**   |
| 溶解氧 DO             | -0.489**                     | -0.625**  | -0.503**  | -0.500**  | -0.309**  |
| pH                 | 0.250                        | 0.008     | -0.134    | 0.161     | -0.139    |

注:\* 表示显著相关  $P<0.05$ , \*\* 表示极显著相关  $P<0.01$ 。

Note: \* represent significant correlation  $P<0.05$ , \*\* represent highly significant correlation  $P<0.01$ .

生变化<sup>[33]</sup>,使吸附在颗粒物上的异氧细菌分解富含有机物的颗粒解析出大量 DOC<sup>[34]</sup>。本试验测得脱甲河水体盐度在 0.01~0.14 之间,通过相关分析发现 DOC 浓度与盐度间呈非保守行为,可能是复杂的外源输入引起 DOC 在向水体输送过程中发生化学反应及水体冲刷作用破坏了 DOC 的保守性<sup>[35]</sup>,与 Abril 等<sup>[36]</sup>对 Sado 河、Columbic 河及 Servais 等<sup>[37]</sup>对 Humber 河的研究吻合。此外,细菌分解颗粒有机碳(POC)也是造成盐度与 DOC 具有非保守行为的一大原因<sup>[38]</sup>。

$\text{CO}_2$  浓度主要通过对水体中植物、微生物等的作用影响水体 DOC 浓度和分布,是影响水体 DOC 动态变化的潜在因素之一。 $\text{CO}_2$  浓度升高促进了根系生物量及植物对碳吸收和同化同时增加,相应地湿地土壤微生物量碳和 DOC 也会随之增加。单一降水模拟及稳定同位素法试验均发现, $\text{CO}_2$  浓度增加会引起 DOC 含量上升<sup>[39~40]</sup>,表明  $\text{CO}_2$  浓度与 DOC 含量间存在一定的线性正相关关系<sup>[41]</sup>。脱甲河水体溶存  $\text{CO}_2$  浓度是影响 DOC 变化的显著因子( $r=0.378, P<0.01$ ), $\text{CO}_2$  浓度增高促进了水生植物初级生产力的提高,加速了植物、微生物等分泌 DOC 的量<sup>[42]</sup>。

温度是驱动植被光合作用、微生物活性及分解速率的主要因素,这些又进一步控制水体 DOC 含量。通过 Pearson 相关分析发现,脱甲河 DOC 浓度与温度间呈极显著正相关( $r=0.243, P<0.01$ ),表明温度是影响水体 DOC 浓度变化的重要因子。本试验测得脱甲河 DOC 浓度随温度变化趋势与娄雪冬等<sup>[43]</sup>对若尔盖泥炭地的 DOC 变化趋势非常接近,即春季开始回升,到 7—8 月达到峰值,之后又逐渐下降。4 月是脱甲河流

域早稻栽种季,随着气温逐渐上升,水稻及地表植被初级生产力增加。7—8月是早稻收割和晚稻栽种的交替季节,早稻稻田化肥及秸秆残留和晚稻栽种施用基肥导致水稻田有机质含量丰富<sup>[22]</sup>,在降水促使下,通过吸附/解析作用<sup>[43]</sup>引起水稻田耕作层 DOC 淋溶量达200 kg·hm<sup>-2</sup><sup>[44]</sup>,丰富的外源输入促进了河流 DOC 浓度增加。此外,春夏季水温开始逐渐回温,该时段是水华高发期<sup>[5]</sup>,微生物活性及分解速率加强,水华过程释放的生物有机碳也是导致春夏季 DOC 浓度高值的一个原因。

DO、EC 和 TDS 是衡量水质污染程度的重要指标,脱甲河水体 DOC 浓度与 DO( $r=-0.309, P<0.01$ )呈负相关,而与 EC( $r=0.642, P<0.01$ )和 TDS( $r=0.654, P<0.01$ )呈正相关,在较高的 DO 条件下,水体好氧微生物活动消耗了部分 DOC,减少了 DOC 含量,而 EC 和 TDS 的增加,表明水体离子强度和水质污染负荷上升<sup>[45]</sup>,有机废弃物的外源输入携带的 DOC 增加河流 DOC 含量。DOC 中的酸性部分在 pH 值较高(pH>6)的条件下,容易与其他物质发生中和反应,使 DOC 含量降低<sup>[46]</sup>。在本研究中发现脱甲河 DOC 浓度与 pH 值相关性微弱( $P>0.05$ ),可能与研究期内 pH 值变化较小有关。通过对脱甲河 DOC 浓度与影响因子的相关性分析可见,不同强度的水体理化性质是造成 DOC 浓度差异的主要原因,加强脱甲河水质监测对掌握流域内水体 DOC 动态及区域可持续发展具有重要的环境意义,同时可对我国亚热带其他典型河流水系 DOC 时空分布特征的研究提供科学参考。

#### 4 结论

(1) 脱甲河水体溶存 DOC 均值为  $3.09\pm0.07 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , DOC 浓度具有明显的季节和空间变异,夏季最高,秋季最低,且随河流级别的增加,水体溶存 DOC 浓度逐渐上升,各级河段间差异显著( $P<0.01$ ),表明外源污染物迁移可能是不同河段间 DOC 浓度上升的主要原因。

(2) 脱甲河水体溶存 DOC 浓度受环境因子影响显著,其中 TDS、EC、温度、盐度和 CO<sub>2</sub> 浓度与其呈显著正相关关系,而溶解氧浓度则与 DOC 表现出显著负相关关系,表明不同强度的水体理化性质是造成 DOC 浓度差异的原因之一。

#### 参考文献:

- [1] Evans C D, Chapman P J, Clark W M, et al. Alternative explanations for rising dissolved organic carbon export from organic soils[J]. *Global Change Biology*, 2006, 12(11): 2044–2053.
- [2] Meybeck M. Carbon nitrogen, and phosphorus transport by world rivers[J]. *American Journal of Science*, 1982, 282(4): 401–450.
- [3] Ludwig W, Probst J L, Kempe S. Predicting the oceanic input of organic carbon by continental erosion[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1996, 10(1): 23–41.
- [4] 高全洲,陶贞.河流有机碳的输出通量及性质研究进展[J].应用生态学报, 2003, 14(6): 1000–1002.  
GAO Quan-zhou, TAO Zhen. Advances in studies on transported flux and properties of riverine organic carbon[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2003, 14(6): 1000–1002.
- [5] 王敏,张龙军,桂祖胜.长江干流有机碳的时空运输特征及三峡工程对其影响[J].中国海洋大学学报, 2011, 41(1/2): 117–124.  
WANG Min, ZHANG Long-jun, GUI Zu-sheng. Spatial and temporal transport of organic carbon in Changjiang mainstream and influence of Three Gorges Project[J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2011, 41(1/2): 117–124.
- [6] Hedges J I. Global biogeochemical cycles: Progress and problems[J]. *Marine Chemistry*, 1992, 39(1): 67–93.
- [7] Hope D, Billett M L, Gresser M S. Exports of organic carbon in two river systems in NE Scotland[J]. *Journal of Hydrology*, 1997, 193(1): 61–82.
- [8] 张娜,张心昱,高鲁鹏.长期监测水体可溶性有机碳变化趋势与影响因子研究进展[J].水土保持研究, 2009, 16(3): 286–290.  
ZHANG Na, ZHANG Xin-yu, GAO Lu-peng. Overview on the increasing trends and their influencing factors of long-term monitoring of water dissolved organic carbon[J]. *Research of Soil and Water Conservation*, 2009, 16(3): 286–290.
- [9] Meybeck M. Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world rivers[J]. *American Journal of Science*, 1982, 282(4): 401–450.
- [10] Wu Y, Dittmar T, Ludwichowski K, et al. Tracing suspended organic nitrogen from the Yangtze River catchment into the East China Sea[J]. *Marine Chemistry*, 2007, 107(3): 367–377.
- [11] 孙会国,汉景泰,张淑荣,等.“05—06”江西特大洪水对河流碳输出通量的影响[J].科学通报, 2006, 53(23): 2773–2779.  
SUN Hui-guo, HAN Jing-tai, ZHANG Shu-rong, et al. influence of Xijiang River flood on carbon flux from 05 to 06[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2006, 53(23): 2773–2779.
- [12] 陶澍,梁涛,徐尚平,等.伊春河河水溶解态有机碳含量和输出通量的时空变化[J].地理学报, 1997, 52(3): 254–261.  
TAO Su, LIANG Tao, XU Shang-ping, et al. Temporal and spatial distribution of dissolved organic carbon and its flux in Yichun River[J]. *Acta Geographica Sinica*, 1997, 52(3): 254–261.
- [13] Kao S J, Liu K K. Flux of dissolved and nonfossil particulate organic carbon from Oceania small river(Lanyang His) in Taiwan[J]. *Biogeochemical*, 1997, 39(3): 255–269.
- [14] Seitzinger S P, Kroeze C. Global distribution of nitrous oxide production and N inputs in freshwater and coastal marine ecosystems[J]. *Global Biogeochemistry Cycles*, 1998, 12: 93–113.
- [15] Stoddard J L, Jeffries D S, et al. Regional scale evidence for improvements in surface water chemistry 1990—2001[J]. *Environmental Pollution*

- tion, 2005, 137: 165–176.
- [16] 张 羽, 秦晓波, 廖育林, 等. 亚热带农业小流域 N<sub>2</sub>O 扩散通量及其影响因素[J]. 农业工程学报, 2016, 32(7): 215–223.  
ZHANG Yu, QIN Xiao-bo, LIAO Yu-lin, et al. Diffusion flux of N<sub>2</sub>O and its influencing factor in agricultural watershed of subtropics [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2016, 32(7): 215–223.
- [17] 王 亮. 黄河干流碳输运及人类活动对其影响[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.  
WANG Liang. Impact of human activities on carbon transport in the Yellow River[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014.
- [18] 张连凯, 覃小群, 杨 慧, 等. 珠江流域河流碳输出通量及变化特征[J]. 环境科学, 2013, 34(8): 3015–3034.  
ZHANG Lian-kai, TAN Xiao-qun, YANG Hui, et al. Transported fluxes of the riverine carbon and seasonal variation in Pearl River Basin[J]. *Environmental Sciences*, 2013, 34(8): 3015–3034.
- [19] 林 晶, 吴 莹, 张 经, 等. 长江有机碳通量的季节变化及三峡工程对其影响[J]. 中国环境科学, 2007, 27(2): 246–249.  
LIN Jing, WU Ying, ZHANG Jing, et al. Seasonal variation of organic carbon fluxes in the Yangtze River and influence of Three-Gorges engineering[J]. *China Environmental Science*, 2007, 27(2): 246–249.
- [20] 张向上. 黄河口有机碳的时空分布及影响因素研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2004.  
ZHANG Xiang-shang. Temporal and spatial distribution of organic carbon and its influence aspects in Yellow River Estuary[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2004.
- [21] 张永领, 高全洲, 黄夏坤, 等. 西江溶解有机碳的输送对典型洪水过程的响应[J]. 环境科学学报, 2007, 27(1): 143–150.  
ZHANG Yong-ling, GAO Quan-zhou, HUANG Xia-kun, et al. The response of dissolved organic carbon export to the typical flood event in the Xijiang River[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27(1): 143–150.
- [22] 宋立芳, 王 蓪, 吴金水, 等. 水稻种植对中亚热带红壤丘陵区小流域氮磷养分输出的影响[J]. 环境科学, 2014, 35(1): 150–156.  
SONG Li-fang, WANG Yi, WU Jin-shui, et al. Impact of rice agriculture on nitrogen and phosphorus exports in streams in hilly red soil earth region of central subtropics[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(1): 150–156.
- [23] 盛 浩, 周 萍, 袁 红, 等. 亚热带不同稻田土壤溶解性有机碳的剖面分布特征[J]. 生态学杂志, 2013, 32(7): 1698–1702.  
SHENG Hao, ZHOU Ping, YUAN Hong, et al. Profile distribution characteristics of dissolved organic carbon in different types of subtropical paddy soils[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2013, 32(7): 1698–1702.
- [24] 张向上. 黄河口碳输运过程及其对莱州湾的影响[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2007.  
ZHANG Xiang-shang. The transport of inorganic and organic carbon in the Yellow River estuary and its effect on Laizhou Bay[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2007.
- [25] Hedges J I, Mayorga E, Tsamakis E, et al. Organic matter in Bolivian tributaries of the Amazon River: A comparison to the lower mainstream[J]. *Limnology and Oceanography*, 2000, 45(7): 1449–1466.
- [26] GB 3838—2002, 地表水环境质量标准[S].
- [27] 杨 峰, 王鹏举, 杨珊珊, 等. 城郊农业区小流域土地利用结构对氮素输出的影响[J]. 环境科学, 2012, 33(8): 2652–2658.  
YANG Feng, WANG Peng-ju, YANG Shan-shan, et al. Influence of land use structure on nitrogen output in the watershed of suburban agriculture regions[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(8): 2652–2658.
- [28] 宋立芳. 长沙县金井镇流域氮磷养分输出特征及其影响因素[D]. 武汉: 华中农业大学, 2014.  
SONG Li-fang. Characteristics and influencing factors of nitrogen and phosphorus export in the Jinjing Town in the Changsha County[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2014.
- [29] 郁 敏, 吕宪国. 三江平原湿地多级沟渠系统底泥可溶性有机碳的分布特征[J]. 生态学报, 2007, 27(4): 1434–1441.  
XI Min, LU Xian-guo. Distribution characteristics of dissolved organic carbon in the sediment of multistage canal and ditch systems in wetlands of the Sanjiang Plain[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2007, 27(4): 1434–1441.
- [30] 王江涛, 于志刚, 张 经. 鸭绿江口溶解有机碳的研究[J]. 青岛海洋大学学报, 1998, 28(3): 471–475.  
WANG Jiang-tao, YU Zhi-gang, ZHANG Jing. Study on dissolved organic carbon in the estuary of the Yalujiang River[J]. *Journal of Ocean University of Qingdao*, 1998, 28(3): 471–475.
- [31] Wang X C, Chen R F, Gardner G B. Sources and transport of dissolved and particulate organic carbon in the Mississippi River estuary and adjacent coastal waters of the northern Gulf of Mexico[J]. *Marine Chemistry*, 2004, 89(1): 241–256.
- [32] Martins O, Probst J L. Biogeochemistry of Major African Rivers: Carbon and Mineral Transport[C]//Degens E T, Kempe S, Richey J E (edited). SCOPE42—Biogeochemistry of Major World Rivers. 1991.
- [33] 张龙军, 宫 萍, 张向上. 河口有机碳研究综述[J]. 中国海洋大学学报, 2005, 35(5): 737–744.  
ZHANG Long-jun, GONG Ping, ZHANG Xiang-shang. A review of the study of estuarine organic carbon [J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2005, 35(5): 737–744.
- [34] Shiller A M. The effect of recycling traps and upwelling on estuarine chemical flux estimates[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, 60(17): 3177–3185.
- [35] 刘志媛. 黄河口碳的输运过程及通量[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.  
LIU Zhi-yuan. Carbon transport and flux in the Yellow River estuary[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014.
- [36] Abril G, Etcheber H, Le Hir P, et al. Oxidative/anoxic oscillations and organic carbon mineralization in an estuarine maximum turbidity zone (The Gironde, France)[J]. *Limnology and Oceanography*, 1999, 44(5): 1304–1315.
- [37] Servais P, Billen G, Hascoët M C. Determination of the biodegradable fraction of dissolved organic matter in waters[J]. *Water research*, 1987, 21(4): 445–450.
- [38] Alvarez-Salgado X A, Miller A E J. Dissolved organic carbon in a large macrotidal estuary (the Humber, UK): Behaviour during estuarine mixing[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1999, 37(3): 216–224.
- [39] Hejzlar J, Dubrovsky M, Buchtele J. The apparent and potential effects

- of climate change on the inferred concentration of dissolved organic matter in a temperate stream (the Malse River, South Bohemia)[J]. *The Science of the Total Environment*, 2003, 310(1): 143–152.
- [40] 孔凡亭, 李 悅, 郜 敏, 等. 湿地土壤溶解性有机碳研究进展[J]. 青岛理工大学学报, 2013, 34(3):64–70.
- KONG Fan-ting, LI Yue, XI Min, et al. Research on dissolved organic carbon in wetland soils[J]. *Journal of Qingdao Technological University*, 2013, 34(3):64–70.
- [41] Akira W, Kunio M, Hiromu S, et al. Contributions of humic substances to the dissolved organic carbon pool in wetlands from different climates[J]. *Chemosphere*, 2012, 88(10):1265–1268.
- [42] Freeman C, Fenner N, Ostle N J, et al. Export of dissolved organic carbon from peatlands under elevated carbon dioxide levels[J]. *Nature*, 2004, 430(6996):195–198.
- [43] 娄雪冬, 翟生强, 康 冰, 等. 若尔盖泥炭地溶解有机碳季节变化特征及其影响因素[J]. 中国环境研究, 2014, 27(2): 157–163.
- LOU Xue-dong, ZHAI Sheng-qiang, KANG Bing, et al. Seasonal dynamic characteristics of dissolved organic carbon in Zoige Peatland and its impact factors[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2014, 27(2): 157–163.
- [44] 盛 浩, 周 萍, 袁 红, 等. 亚热带不同稻田土壤溶解性有机碳的剖面分布特征[J]. 生态学杂志, 2013, 32(7):1698–1702.
- SHENG Hao, ZHOU Ping, YUAN Hong, et al. Profile distribution characteristics of dissolved organic carbon in different types of subtropical paddy soils[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2013, 32(7):1698–1702.
- [45] 解晨骥. 东江流域化学风化的碳汇效应及河流溶解碳的输出过程[D]. 广州: 中山大学, 2014.
- XIE Chen-ji. Carbon sink effect of chemical weathering and export process of dissolved carbon in Dongjiang River basin[D]. Guangzhou: Sun Yat-sen University, 2014.
- [46] 黄黎英, 曹建华, 周 莉, 等. 不同地质背景下土壤溶解有机碳含量的季节动态及其影响因子[J]. 生态环境, 2007, 16(4):1282–1288.
- HUANG Li-ying, CAO Jian-hua, ZHOU Li, et al. Seasonal change and the influence factors of soil dissolved organic carbon at different geological background[J]. *Ecology and Environment*, 2007, 16(4):1282–1288.