

山东大沽河溶解性碳的时空分布及影响因素

丁冰岚, 姜德娟, 李新举, 夏云

引用本文:

丁冰岚, 姜德娟, 李新举, 夏云. 山东大沽河溶解性碳的时空分布及影响因素[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(3): 670-680.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0166>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

巢湖圩区再生稻田甲烷及氧化亚氮的排放规律研究

王天宇, 樊迪, 宋开付, 张广斌, 徐华, 马静

农业环境科学学报. 2021, 40(8): 1829-1838 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0181>

九龙江河口养虾塘氧化亚氮排放通量及影响因素

金宝石, 谢建国, 闫鸿远, 杨平, 曾从盛

农业环境科学学报. 2021, 40(9): 2031-2038 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0248>

大沽河溶解态无机氮时空分布特征及来源探讨

夏云, 张波涛, 姜德娟

农业环境科学学报. 2020, 39(1): 182-190 <https://doi.org/10.11654/jaes.2019-0809>

土壤外源钴对大麦根伸长的毒害及其预测模型

李金瓶, 王学东, 马虹, 马义兵

农业环境科学学报. 2020, 39(12): 2771-2778 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0685>

气候变化对谷子生育期土壤碳氮磷转化相关酶活性的影响

王雪松, 郑粉莉, 王婧, 焦健宇, 赵苗苗

农业环境科学学报. 2021, 40(7): 1591-1600 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1442>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

丁冰岚, 姜德娟, 李新举, 等. 山东大沽河溶解性碳的时空分布及影响因素[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(3): 670–680.

DING B L, JIANG D J, LI X J, et al. Tempo-spatial distribution and its influencing factors of dissolved carbon in the Dagu River, Shandong Province[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(3): 670–680.



开放科学 OSID

山东大沽河溶解性碳的时空分布及影响因素

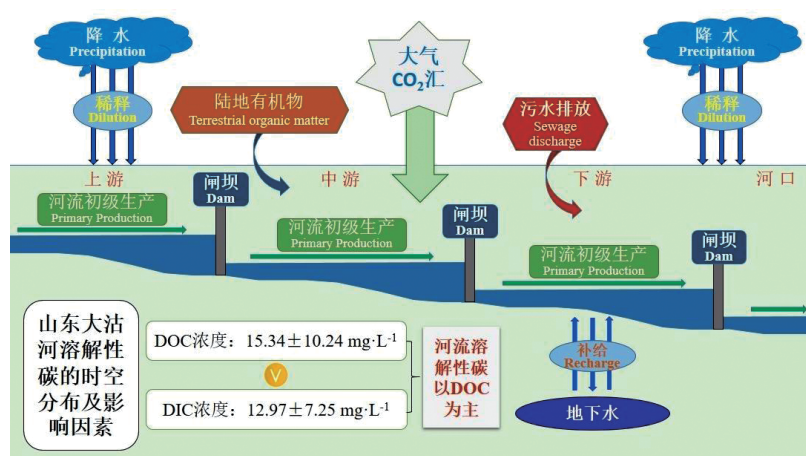
丁冰岚^{1,2}, 姜德娟^{1*}, 李新举^{2*}, 夏云³

(1. 中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室, 中国科学院烟台海岸带研究所, 山东 烟台 264003; 2. 山东农业大学资源与环境学院, 山东 泰安 271018; 3. 西北农林科技大学资源环境学院, 陕西 杨凌 712100)

摘要:为认识河流生态系统中的碳动态分布及生物地球化学过程, 基于2018—2019年的现场监测与水样分析数据, 揭示山东半岛大沽河河流溶解性碳[包括溶解性无机碳(DIC)和溶解性有机碳(DOC)]浓度的季节和空间特征; 在此基础上, 对河流CO₂分压(pCO₂)分布及影响因素进行了初步探讨。结果表明: 大沽河DIC浓度分布在2.55~34.08 mg·L⁻¹之间, 均值为(12.97±7.25) mg·L⁻¹; 受流域地质环境、气候水文条件、梯级筑坝等因素的影响, DIC呈明显的时空差异特征(P<0.05), 其在冬季最高, 自上游至下游呈显著增加趋势。DOC浓度范围为4.22~62.62 mg·L⁻¹, 均值为(15.34±10.24) mg·L⁻¹, 高于DIC含量, 因此大沽河溶解性碳总体以DOC为主; 受人类活动(土地利用方式、污水排放、河流筑坝等)的强烈影响, DOC未表现出明显的时空差异。大沽河有35%的河流样点表现为大气CO₂的源; pCO₂上游明显高于中下游, 夏秋季高于秋冬季(P<0.05)。研究表明, 大沽河光合作用总体比较强烈, 导致水体中DOC浓度较高, pCO₂较低, 因此大沽河总体表现为大气CO₂的汇。

关键词: 溶解性无机碳(DIC); 溶解性有机碳(DOC); 时空分布; CO₂分压(pCO₂); 大沽河

中图分类号: X143 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2022)03-0670-11 doi:10.11654/jaes.2021-0166



Tempo-spatial distribution and its influencing factors of dissolved carbon in the Dagu River, Shandong Province

DING Bingle^{1,2}, JIANG Dejuan^{1*}, LI Xinju^{2*}, XIA Yun³

(1. Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Restoration, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China; 2. College of Resources and Environment, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, China; 3. College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

Abstract: To understand the dynamic distribution and biogeochemical processes of carbon in rivers, seasonal and spatial characteristics of

收稿日期: 2021-02-08 录用日期: 2021-09-30

作者简介: 丁冰岚(1996—), 女, 山东青岛人, 硕士研究生, 主要从事河流碳同位素研究。E-mail: Tracyibo@163.com

*通信作者: 姜德娟 E-mail: djjiang@yic.ac.cn; 李新举 E-mail: lxj0911@126.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(72050001, 41671473)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(72050001, 41671473)

dissolved carbon (DIC and DOC) concentrations in the Dagu River, Shandong Peninsula, were investigated based on water samplings and analysis from 2018 to 2019. Distribution and its influencing factors of $p\text{CO}_2$ were evaluated. The results showed that: the DIC concentration in the Dagu River ranged from $2.55 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ to $34.08 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ with an average of $(12.97 \pm 7.25) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. The DIC concentration was affected by geological environment, climatic and hydrological conditions, and cascade damming, which significantly varied over time and space ($P < 0.05$); DIC was highest during winter and increased towards the downstream. The DOC concentration ranged from $4.22 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ to $62.62 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ with an average of $(15.34 \pm 10.24) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. The DOC concentration exceeded the DIC concentration, indicating that dissolved carbon was dominated by DOC rather than DIC in the Dagu River. Moreover, there was no obvious seasonal and spatial variation for DOC, mainly owing to intense human activities, such as land use type, sewage discharge, and river damming. Thirty-five percent of the samples indicated as a source of atmospheric CO_2 . $p\text{CO}_2$ was higher in the upper reaches than in the middle and lower reaches, and higher in summer and autumn than in spring and winter ($P < 0.05$). In general, strong photosynthesis in the Dagu River resulted in high DOC level but low $p\text{CO}_2$. Therefore, the Dagu River generally displayed atmospheric CO_2 sink.

Keywords: dissolved inorganic carbon (DIC); dissolved organic carbon (DOC); tempo-spatial distribution; CO_2 partial pressure ($p\text{CO}_2$); Dagu River

全球变暖已成为当前世界性的重要环境问题,遏制全球变暖也成为21世纪人类社会面临的最严峻挑战之一。尤其是20世纪末以来,强烈的人类活动使温室气体(主要为 CO_2 和 CH_4)含量不断增长,导致地表温度不断升高,气候变暖趋势日趋严重,严重威胁人类生存环境。因此,全球碳循环过程及影响研究成为全球气候变化、地球系统科学、环境科学、海洋科学、生命科学等研究领域共同关注的热点和焦点。河流是全球碳循环的重要组成部分,其在陆海生态系统的碳循环过程中起重要纽带作用^[1-4]。一方面,河流可将陆源碳物质直接输送至海洋;另一方面,河流会通过水-气交换界面将 CO_2 释放到大气中^[5]。为进一步研究自然水体中 CO_2 交换机制, CO_2 分压($p\text{CO}_2$)概念被引入并用以表征水-气界面 CO_2 的交换方向及量级^[6-7]。据估算,由河流逃逸到大气中的 CO_2 为 $1.8 \text{ Pg} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[5,8],约占内陆水域碳脱气总量的43%^[8-9]。因此,研究河流碳的生物地球化学循环对理解和认识全球碳循环、应对全球环境变化具有重要意义。

河流生态系统中的碳主要由溶解性无机碳(Dissolved inorganic carbon, DIC)、溶解性有机碳(Dissolved organic carbon, DOC)、颗粒有机碳(Particulate organic carbon, POC)和颗粒无机碳(Particulate inorganic carbon, PIC)组成。其中,河流溶解性碳(包括DIC和DOC)是河流碳通量的重要组成部分,也是分析陆海碳循环的关键^[10-11]。据报道,每年由河流向海洋输送约 1 Pg 的碳^[12-13],其中,DIC约占碳通量的一半^[14],其次为DOC,约20%^[11,15]。总体来说,河流溶解性碳的分布及循环因受到自然(如气候水文条件、地质地貌特征)和人为(如土地利用、污水排放、河流筑坝)等不同因素的影响,而呈明显的时空差异特征。例如,

CAMPEAU等^[11]对瑞典4个不同地理区域236条河流的研究发现,地质、岩性和植被的差异会造成不同河流DIC浓度呈现出不同的空间特征。另外,河流中 CO_2 浓度也会影响河流中溶解性碳的分布及通量^[9,16]。

早期研究表明,中小型河流由于体量小而对外界干扰的响应和反应较快,因此,开展中小型河流的碳研究对认识碳循环过程及人类活动影响具有不可比拟的优势^[17-18]。本文的研究区——大沽河是位于山东半岛的中小型河流,该河也是青岛市的“母亲河”、胶州湾“环湾保护、拥湾发展”战略需重点保护和防污控制的入海河流。近年来,因受土地利用、污水排放和河流筑坝等人为活动的强烈影响,流域生态环境遭到严重破坏,河道常年断流、水质退化、河流/河口湿地萎缩、海水入侵和陆海生态连通性消失等问题日趋严峻,导致河流碳分布、循环及入海通量也发生显著变化。孔凡亭^[19]对大沽河下游DOC含量的时空变化及原因分析发现:流域土地利用方式及河流流量和闸坝拦蓄导致河流DOC在通量和性质等方面存在明显的地区和季节差异,但该研究的对象仅为大沽河下游。另也有针对河口沉积物DOC的研究,如LI等^[20]。总体来说,截至目前尚未有针对整个大沽河进行河流溶解性碳(DIC和DOC)的系统性研究。为此,本研究基于2018—2019年的野外调查和水样采集分析数据,揭示大沽河溶解性碳(DIC和DOC)的时空分布及其影响因素,并对河流 $p\text{CO}_2$ 分布及成因进行探讨。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

大沽河位于山东半岛,是胶州湾最大的入海河

流,河长 179.9 km,流域面积为 6 131.3 km²(图 1)。该河流经招远、栖霞、莱州、莱阳、莱西、即墨、平度、城阳、胶州九县(市、区),最终在胶州市码头村汇入胶州湾。大沽河流域地形复杂,北部多为山区,南部则以山麓平原为主。流域属于典型的温带大陆性季风气候,多年平均降水量为 688.2 mm,且时空分布不均,其中季风期(6—9月)降水约占年降水量的 80%,多年平均径流量为 6.3×10⁸ m³。流域植被类型主要包括落叶阔叶林、针叶林、草甸、盐生植被和灌丛等。土壤类型主要为褐土和砂姜黑土,其次为棕壤、潮土和砂质壤土等。流域约有 71% 的面积为耕地,其次是农村居民点、林地、草地和城镇用地等^[21](图 1)。

1.2 样品采集与分析

1.2.1 样品采集

分别于 2018 年 4 月(春季)、8 月(夏季)、10 月(秋季)和 2019 年 1 月(冬季)在大沽河进行野外调查和水样采样工作,主要包括大沽河干流、主要支流及地下

水(深度 7~8 m)的样品采集。每个季节采样 1 次,每个点位采集 3 个样品,并在瓶上做好点位标记,其中干流样品 12 个(用“S”标记)、支流 8 个(用“T”标记)、地下水 5 个(图 1)。河水均在河流中泓线及两侧靠近岸边处采集,采集处为表层水以下 0.5 m。同时,采用 YSI 水质分析仪(YSI6600V2)现场测定采样点的温度、盐度、pH、TDS(溶解性总固体)、DO(溶解氧)、EC(电导率)和 ORP(氧化还原电位)等参数。为认识降水和污水排放对河流溶解性碳分布的影响,本研究分别在南村和马连庄(图 1)设置降雨采集点,收集了 2018 年 6 月—2019 年 1 月的降水样品,并于 2018 年 5 月收集污水样品 3 个。所有样品采集后即刻放于 4℃ 下冷藏保存,并迅速带回实验室进行测试分析。

在室内,将每个点位采集到的 3 个样品混合后通过孔径为 0.45 μm 的醋酸纤维膜过滤,过滤后样品采用总有机碳分析仪(Shimadu, 日本)对 DIC 和 DOC 浓度进行测定,测量的相对标准偏差<1.5%。 $\delta^{13}\text{C}$ -DIC 同位素值采用 MAT 253 稳定同位素质谱仪(Thermo Fisher, USA)测定,测定精度为±2%。另外,采用过硫酸钾氧化法测定未过滤样品中 TN 浓度,用于 C/N 比值的计算。河流中 $p\text{CO}_2$ 通过式(1)进行计算:

$$p\text{CO}_2 = \frac{[\text{C}]}{K_0 \times \left(1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1 \times K_2}{[\text{H}^+]^2}\right)} \quad (1)$$

式中:[C]为 DIC 浓度,μmol·L⁻¹;[H⁺]为 H⁺活性; K_0 、 K_1 、 K_2 均是与水温相关的平衡常数, K_0 是二氧化碳溶解度常数, K_1 、 K_2 分别是碳酸的一、二级解离常数,3 个常数可分别通过式(2)~式(4)进行计算^[22]。

$$P_{K_0} = -7 \times 10^{-5} T^2 + 0.016 T + 1.11 \quad (2)$$

$$P_{K_1} = 1.1 \times 10^{-4} T^2 - 0.012 T + 6.58 \quad (3)$$

$$P_{K_2} = 9 \times 10^{-5} T^2 - 0.0137 T + 10.62 \quad (4)$$

式中: P_{K_0} 、 P_{K_1} 、 P_{K_2} 分别为 K_0 、 K_1 、 K_2 的负对数; T 为水温,℃。

另外,流域降雨量、气温等气象数据从中国气象数据网获取,时间为 2018—2019 年。

1.2.2 分析方法

利用约克海-塔帕斯特拉多样本非参检验(Jonckheere-Terpstra test)对大沽河溶解性碳浓度及 $p\text{CO}_2$ 的时空差异进行检验,采用皮尔逊相关分析方法对河流碳浓度、 $p\text{CO}_2$ 分别与其影响因子进行相关性分析。利用 ArcGIS 10.2 进行空间数据处理,应用 IBM SPSS 19.0、Excel 2010 等进行数据分析及图表绘制。

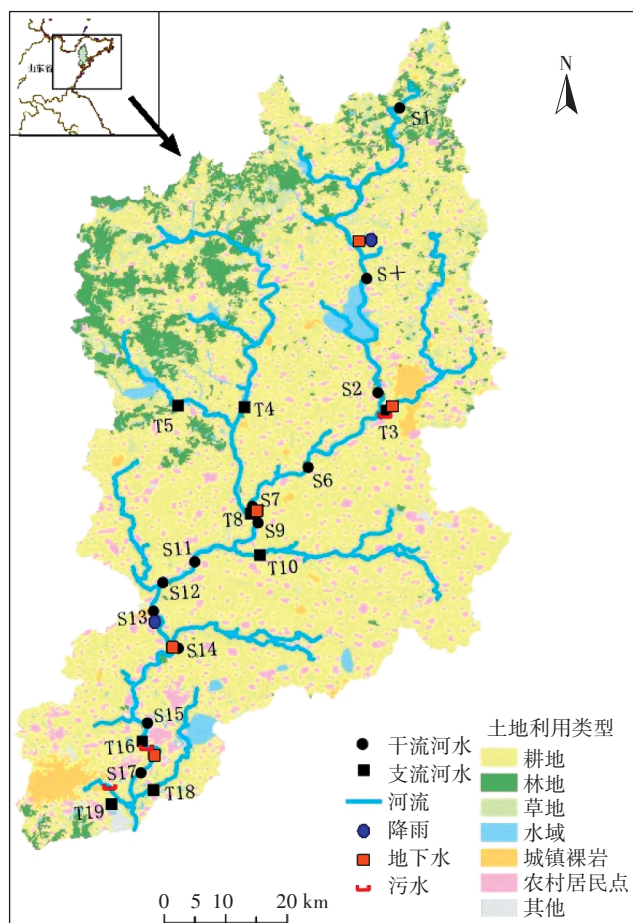


图 1 大沽河采样点位置示意图及流域土地利用分布图

Figure 1 Location map of sampling sites and land use map of the Dagou River basin

2 结果与分析

2.1 河流溶解性碳的季节特征

大沽河 DIC 浓度范围为 2.55~34.08 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均值为 $(12.97 \pm 7.25) \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 呈现出明显的季节特征 ($P < 0.05$), 其在冬季最高, 秋季次之, 春夏相当 (表 1)。DOC 的浓度范围为 4.22~62.62 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均值 $(15.34 \pm 10.24) \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 总体上比 DIC 含量高, 说明大沽河溶解性碳以 DOC 为主。季节上, DOC 浓度由高到低依次为秋季、春季、夏季和冬季, 但未表现出明显的季节差异 ($P > 0.1$)。

2.2 河流中溶解性碳的空间特征

与季节特征相似, 大沽河 DIC 浓度在空间上也表现出显著差异 ($P < 0.05$), 但 DOC 的空间差异仅在夏季显著 ($P < 0.05$)。总体上, DIC 和 DOC 浓度下游比上游偏高 (图 2), 二者在上游的均值均为 $11.94 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 在下游的均值分别为 $14.68 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $16.57 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.3 河流 $p\text{CO}_2$ 的时空分布

大沽河 $p\text{CO}_2$ 呈现出显著的季节和空间差异特征 ($P < 0.05$)。其中, 夏秋季 $p\text{CO}_2$ 均高于大气中 CO_2 浓度 (40.53 Pa)^[23], 表现为大气 CO_2 的源, 而春冬季河流 $p\text{CO}_2$ 低于大气中 CO_2 浓度, 表现为大气 CO_2 的汇 (表 1)。空间上, 有 35% 的河流样点表现为大气 CO_2 的源, 大多集中在上游 (图 2)。因此, 大沽河总体上表现为大气 CO_2 的汇。

3 讨论

3.1 河流溶解性碳的主要来源

河流中 DIC 通常以 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 和溶解的 CO_2 3 种形态存在。当河流 pH 值范围为 6.4~10.3 时, HCO_3^- 是 DIC 的主要组成成分^[4, 24-25]。大沽河 pH 值位于 7.4~10.1 之间, 均值为 (8.45 ± 0.49) (表 2), 因此河流 DIC 应该主要以 HCO_3^- 形式存在。早期研究表明, HCO_3^- 主要来自碳酸盐岩^[4], 说明大沽河 DIC 可能主要来自碳酸盐岩矿物的溶解。稳定同位素技术 ($\delta^{13}\text{C}$ -DIC) 可帮助更好地示踪河流中 DIC 来源^[12, 26-28], 为此本研究对大沽河河水中 $\delta^{13}\text{C}$ -DIC 值进行了测定。大沽河所有样点的 $\delta^{13}\text{C}$ -DIC 值均在 -126.0% 以上, 均值为 $(-60.1\% \pm 28.3\%)$ (图 3), 表明大沽河 DIC 主要来源于碳酸盐岩的风化过程^[28]。同时, 河流 $\delta^{13}\text{C}$ -DIC 值也受河流与大气间 CO_2 交换、水体光合作用和呼吸作用的影响^[26], 因此结合多方法进行河流 DIC 来源识别十分必要。

值得注意的是, 地下水补给也可能是河流 DIC 的来源之一^[16, 29]。在大沽河, 地下水主要来自降水的补给, 但其 DIC 浓度 ($20.27 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 远高于降水 ($7.42 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 这是因为地下水主要来自夏季降水的补给^[30], 其在接受降水补给后, 会与碳酸盐岩更充分地接触, 促进碳酸盐岩的溶解, 因此地下水中 DIC 浓度相对较高, 约是河水 DIC 浓度 ($12.97 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 1.6 倍。总体来说, 地下水 DIC 的季节分布与河水相似, 也

表 1 大沽河 DIC、DOC 及 $p\text{CO}_2$ 的季节特征

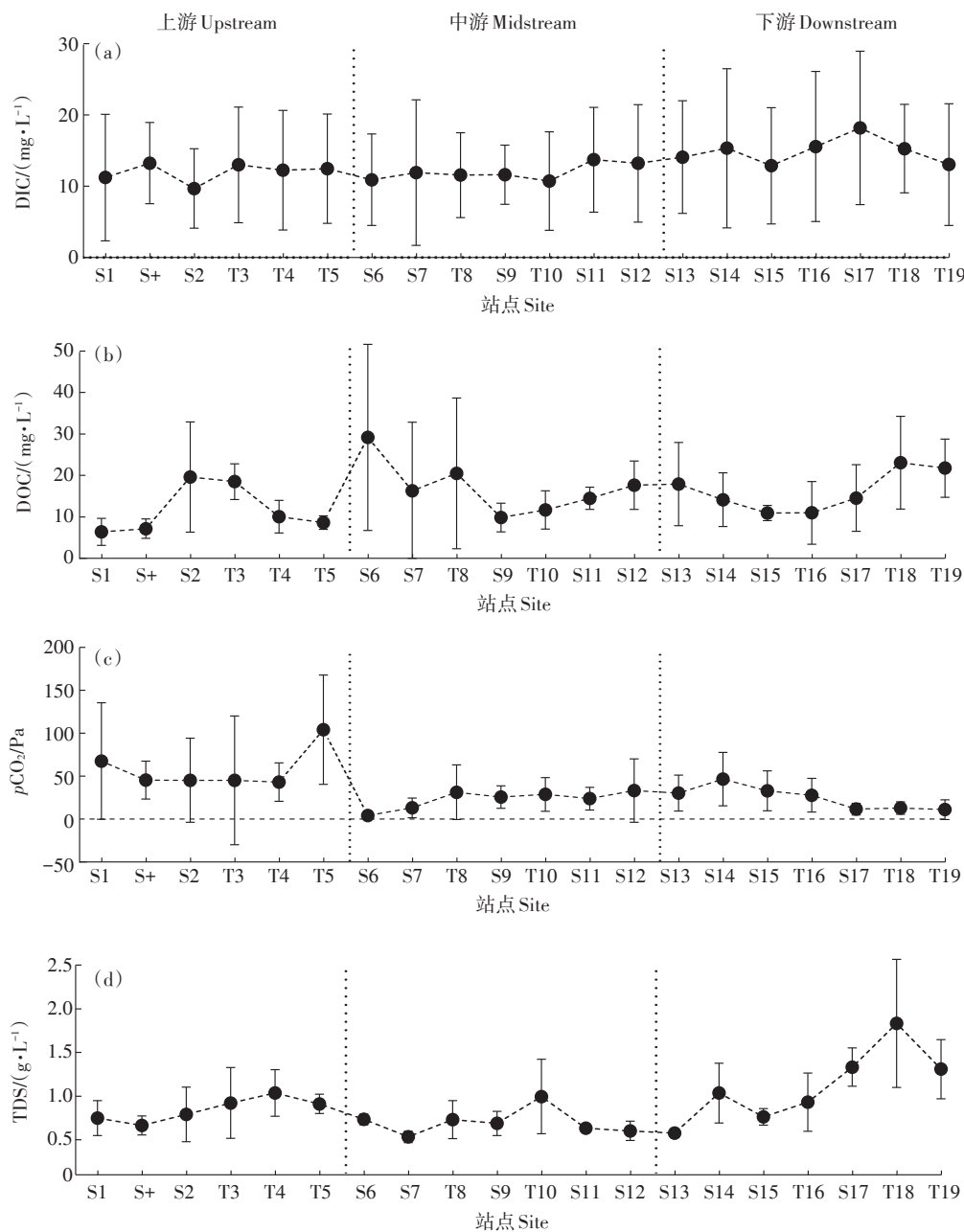
Table 1 Seasonal variations of DIC, DOC and $p\text{CO}_2$ in the Dagū River

季节 Season	DIC 浓度 DIC concentration/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)				DOC 浓度 DOC concentration/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)				$p\text{CO}_2/\text{Pa}$			
	平均值	最大值	最小值	标准差	平均值	最大值	最小值	标准差	平均值	最大值	最小值	标准差
春季	6.51	13.58	2.55	3.01	15.27	34.44	4.33	8.49	10.23	24.07	1.43	6.44
夏季	7.66	15.44	3.67	2.85	13.29	29.03	4.63	7.34	47.80	179.60	0.71	52.55
秋季	16.33	26.34	4.66	5.27	19.42	62.62	4.52	15.59	45.58	157.88	0.13	38.66
冬季	20.81	34.08	13.82	4.73	13.27	27.68	4.22	6.00	32.47	112.46	7.47	25.48
年	12.97	34.08	2.55	7.25	15.34	62.62	4.22	10.24	34.15	179.60	0.13	37.50

表 2 大沽河水体理化参数值

Table 2 The average values of physical and chemical parameters in the Dagū River

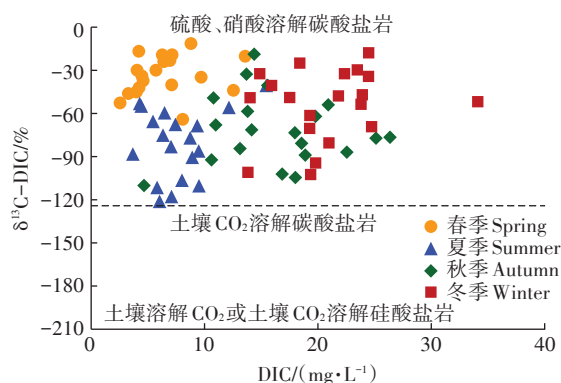
季节 Season	温度 Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	pH	TDS/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	DO/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	EC/($\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)	ORP/mV	盐度 Salinity/($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)
春季	13.76	8.53	0.88	12.58	1.01	—	0.69
夏季	28.71	8.29	0.71	11.78	1.19	447.79	0.55
秋季	18.68	8.46	0.72	12.56	0.97	453.09	0.55
冬季	3.22	8.52	0.87	22.34	0.79	626.99	0.67
年	15.96	8.45	0.79	14.88	0.99	510.33	0.61

图2 大沽河溶解性碳、 $p\text{CO}_2$ 及TDS的空间分布Figure 2 Spatial distribution of dissolved carbon, $p\text{CO}_2$ and TDS in the Daguer River

是秋冬季相当(分别为 $29.99 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $29.34 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 夏季次之($14.92 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 春季最低($2.33 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。其中, 春秋冬3季, 大沽河降水较少, 河流水位下降, 河水-地下水间的交互作用增强^[30], 可能地下水对河水的侧向补给会相应提升秋冬季河水 DIC 浓度, 相反会导致春季河水 DIC 浓度偏低(表1)。夏季, 河水更多接受降水的补给^[30], 因此夏季河水 DIC 浓度较低。

河流中 DOC 来源可以采用 C/N 比值、碳同位素、

荧光光谱法和生物标志物法进行源识别^[24]。研究表明, 当河流 $\text{C/N} > 12$ 时, 河流 DOC 主要来自陆地生态系统, 而当 C/N 位于 $4 \sim 12$ 之间时, 河流 DOC 主要来源于河流自生水生植物, 当河流 $\text{C/N} < 4$ 时, 说明河流受到污水排放的影响^[31-32]。通过对大沽河 C/N 比值计算发现(图4, 春季缺 TN 数据), C/N 比值 < 4 、 $4 \sim 12$ 之间、 > 12 的样点均存在(图4), 这说明陆地有机物、河流初级生产力和污水排放均是大沽河河流中 DOC 的来

图3 大沽河 DIC 浓度与 $\delta^{13}\text{C}$ -DIC 值的散点图Figure 3 Scatter plots of DIC concentration versus $\delta^{13}\text{C}$ -DIC value in the Dagu River

源。其中,夏秋季约50%的河流样点C/N比值位于4~12之间,说明这两个季节气温高,生物活动强烈,水生植物是大沽河DOC的主要来源。部分河流样点的C/N比值低于4(图4),特别是冬季,说明大沽河DOC含量也受农业活动、污水排放等人为输入的影响。

3.2 河流溶解性碳季节差异的主要影响因素

河流碳浓度时空分布受自然因素和人为因素的共同影响。其中,自然因素主要包括气温、降水、流域的岩石特性等。气温和降水会通过影响河流碳的合成和分解而对河流碳浓度的季节分布产生影响,也会通过对植物生长、凋落物凋谢、土壤湿度、有机物分解和根系呼吸作用的影响,而影响河流碳分布^[24,33-35]。人为因素主要包括生产生活造成的污水排放、土地利用方式及河流筑坝等^[26,34,36-37]。

大沽河DIC浓度春夏季偏低、秋冬季偏高,主要是受降水、气温、地质岩性及地下水补给等多因素的综合影响,这与SHIH等^[29]对台湾省曾文河、姚冠荣等^[38]对西江省的研究相似。分析其原因主要包括:

(1)夏季河流更多接受降水的补给^[30],导致河流DIC浓度与降水量呈负相关关系,尽管不显著(表3),但夏季降水的稀释作用会降低河流DIC浓度;(2)夏季丰富的降水会降低岩石矿物与河水的反应时间,也会造成夏季DIC浓度低于其他季节^[33];(3)河流DIC与水温呈显著的负相关关系(表3),水温升高会刺激浮游植物生长,引起强烈的光合作用,造成更多的DIC被吸收利用^[26,39],这也是夏季河水DIC浓度较低的一个原因;(4)如前文所述,春秋冬3季河流可能更多接受地下水的补给,从而导致河流DIC在秋冬季偏高,而在春季偏低;(5)春季气温上升,光合作用增强,水生生物会大量吸收DIC,因此河水中DIC浓度较低,而 $\delta^{13}\text{C}$ -DIC值较高^[16](图3)。另外,本研究还发现河水中DIC与DO呈显著的正相关关系,这与姚冠荣等^[38]、吕迎春等^[40]的研究结论相反,但与李木桂等^[41]的研究结果一致,主要是因为短期内光合作用可导致DIC与DO表现出负相关关系,但长期内,大气对河水DIC的补充起主导作用,这与前面提到的大沽河主要表现为大气 CO_2 的汇的研究结论相符。

大沽河DO浓度较高,且DOC与DO、pH值均呈显著正相关关系(表2和表3),说明大沽河光合作用较强。其中,春秋季水温适宜,浮游植物繁殖较快^[42],产生的大量颗粒有机碳(POC)会通过微生物分解转化为DOC^[26],因此春秋季DOC浓度相对较高。夏季温度高,生物固碳作用比较强烈,导致POC含量增加,进而会转化为DOC。但温度高也会促进细菌和微生物生长,提高其对DOC的分解和利用,从而导致DOC含量下降^[43]。而且夏季降水丰富,降水的稀释作用也会降低河流DOC浓度。总体来说,可能是降水稀释与生物分解的共同作用超过了生物固碳作用,最终导致DOC浓度在夏季偏低。冬季河流DOC含量较

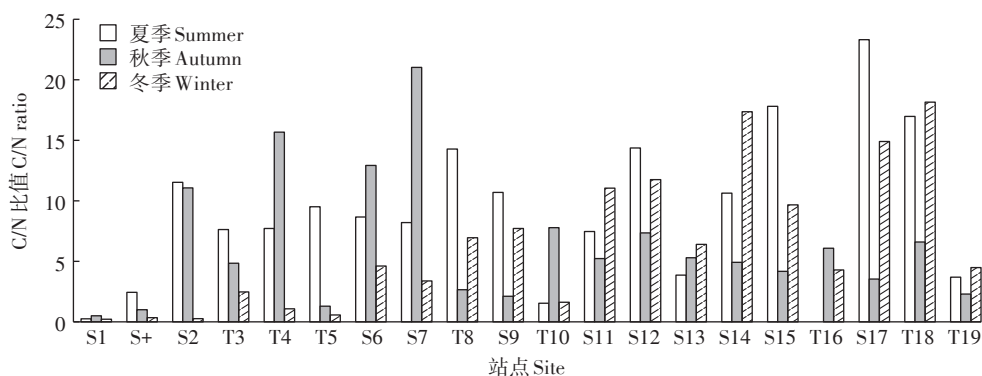


图4 大沽河C/N比值的空间分布

Figure 4 The C/N ratio of the Dagu River

表3 河流溶解性碳、 $p\text{CO}_2$ 分别与水体理化参数、水文气象参数的相关性分析Table 3 Correlations between dissolved carbon concentration, $p\text{CO}_2$ in rivers and physical and chemical parameters of water bodies as well as hydrometeorological parameters

项目 Item	DIC	DOC	DO	pH	TDS	EC	T	ORP	盐度 Salinity	降水量 Precipitation	气温 Temperature
DIC	—	0.16	0.36**	0.06	0.13	-0.10	-0.54**	0.30**	0.10	-0.79	-0.67
DOC	0.16	—	0.30**	0.51**	0.06	0.08	0.08	-0.06	0.08	-0.40	0.08
$p\text{CO}_2$	0.19	-0.17	-0.38**	-0.75**	-0.18	-0.14	0.10	0.12	-0.20	0.25	0.50

注:**表示在0.05水平(双侧)上显著相关。

Note:** indicates the significance at the 0.05 level(bilateral).

低,主要是冬季水温低,生物固碳作用降低,微生物活动受到抑制。另外,流域的污水排放也会影响DOC的季节分布。大沽河流域工厂、企业较多,大量废水、污水的排放是河流DOC的主要来源之一^[19-21]。其中,夏季虽有更多污水被排入河流,但降水稀释作用和强烈的微生物活动可能更为显著,导致夏季DOC浓度并不高。如上所述,冬季降水稀释作用较弱,受污水的影响较显著,但冬季固碳作用和微生物作用均较弱,最终导致冬季DOC浓度也较低。

3.3 河流溶解性碳空间差异的主要影响因素

早期研究结果表明,DIC浓度的空间差异主要归因于流域地质环境的差异,DIC浓度的空间分布与流域碳酸盐岩的分布及腐蚀强度一致^[1,16,28,31,44]。大沽河DIC浓度自上游向下游呈明显的增加趋势可能与流域碳酸盐岩的分布密切相关^[45]。而且,该趋势与TDS浓度分布基本一致(图2),说明大沽河DIC浓度受碳酸盐岩分布的影响^[46]。其中,河流上游主要表现为 CO_2 的源,因此 CO_2 从河流中逃逸也会造成上游DIC含量较低^[44]。另外,河水与地下水之间的水力联系也会影响DIC的分布,未来希望通过加密地下水样点的采集对河水-地下水间关系影响河流DIC时空分布做进一步探讨。

大沽河DOC浓度空间差异不显著,可能是受人为因素的影响更为显著。大沽河流域土地多为人为利用,其中耕地、农村居民点、城镇用地面积占到流域总面积比例的80%以上^[30]。流域内特别是中下游农村居民点和城镇分布密集(图1),城镇和农村生活污水的大量排放会提升河流DOC浓度(本研究采集的污水样点中DOC浓度均值高达 $25.15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。其中,DOC浓度在下游最高,主要是因为该区域工厂、企业分布较多,污水排放量较大(青岛市2018年工业废水排放总量达5 527万t)。这与曹昌丽等^[47]的研究结果相似,他们认为下游生活和工业废水排放导致DOC浓度高于上游。另外,大沽河属于典型的农业

流域,强烈的农田耕作活动也会影响河流DOC分布。LI等^[20]对大沽河口的研究发现,工业、城镇扩展、农业活动和水产养殖对河口DOC的贡献很大。因此,大沽河DOC分布受人类活动影响比较强烈,呈现出明显外源输入的特点。

另外,河流筑坝通过改变河流水循环动态也会影响碳的生物地球化学过程。在大沽河,14座大中型水库和20多座闸坝被修建在河道以满足当地人的用水需求。通常情况下,闸坝仅在夏季洪水发生时开闸放水,其他时期则基本处于关闭状态。因此,大沽河自1980s以来成为典型的季节性河流^[30]。河流筑坝后,水体滞留时间、水动力条件、水团混合方式等均发生显著变化,进而会影响河流中溶解性碳的分布^[26-27,48]。DIC浓度自上游向下游总体呈升高趋势,可能是受大沽河梯级筑坝的累积影响^[27]。为进一步揭示筑坝对大沽河溶解态碳分布的影响,将所有河流样点分为闸坝与非闸坝样点进行比较分析。结果发现,大沽河闸坝样点DOC浓度和 $\delta^{13}\text{C}$ -DIC值均显著高于非闸坝处样点(表4),这可能是因为河流筑坝促进了水生生物的光合作用^[26],导致水体中DIC被浮游植物吸收利用,从而使得pH值和 $\delta^{13}\text{C}$ -DIC显著升高,而使水体中EC、盐度和TDS显著下降(表4),其中光合作用产生的POC会进一步通过微生物分解生成DOC,因此闸坝处DOC含量明显偏高。这与陈吉吉等^[28]的研究结果相似,他们也发现河流筑坝对水力停留时间的增加有利于水体中POC和DIC转化为DOC,从而使库区或坝前DOC浓度得到提升^[28]。值得注意的是,河流筑坝也会促进反硝化作用的发生^[49-50],使电子供体DOC被大量消耗而产生DIC,从而导致 $\delta^{13}\text{C}$ -DIC值偏负^[51]。但总体来说,河流筑坝对光合作用的增加潜力在大沽河应为主要优势,最终导致闸坝处DOC浓度和 $\delta^{13}\text{C}$ -DIC值显著高于非闸坝处,而 $p\text{CO}_2$ 显著低于非闸坝处,这与WANG等^[52]对新安江水库的研究结果一致。

表4 大沽河各监测指标在闸坝与非闸坝样点间的比较

Table 4 Comparison of various indices at sampling sites within dam or not

河流样点 River sample	项目 Item	DO/ (mg·L ⁻¹)	pH	EC/ (mS·cm ⁻¹)	盐度 Salinity/(ng·L ⁻¹)	ORP/mV	T/°C	TDS/ (g·L ⁻¹)	DIC/ (mg·L ⁻¹)	DOC/ (mg·L ⁻¹)	pCO ₂ /Pa	δ ¹³ C-DIC/%
非闸坝 样点	平均值	15.39	8.35	1.10	0.71	524.90	15.30	0.91	12.42	14.26	42.01	-67.1
	最大值	62.94	10.09	4.38	2.05	1 381.42	31.68	2.55	24.72	46.69	179.60	-17.8
	最小值	2.26	7.35	0.00	0.28	66.90	0.43	0.37	2.55	4.22	0.13	-121.1
	标准差	13.17	0.55	0.71	0.38	248.50	9.20	0.46	6.79	10.10	42.97	29.7
闸坝 样点	平均值	14.40	8.55	0.88	0.52	496.25	16.58	0.68	13.50	16.36	26.68	-53.4
	最大值	39.79	9.27	2.10	1.23	1 008.74	31.77	1.55	34.08	62.62	157.28	-11.4
	最小值	2.91	7.46	0.38	0.29	249.45	1.18	0.39	3.28	5.28	1.43	-117.7
	标准差	6.70	0.41	0.41	0.24	146.35	9.70	0.29	7.71	10.39	30.11	25.6
显著性水平			**	**	**			**		*	*	**

注:*表示在0.1水平(双侧)上显著;**表示在0.05水平(双侧)上显著。

Note:* indicates the significance at the 0.1 level(bilateral);** indicates the significance at the 0.05 level(bilateral).

3.4 大沽河pCO₂的影响因素

河流中pCO₂与水体中特定的物理化学环境紧密相关。因此,将大沽河pCO₂与各种理化参数进行了皮尔逊相关分析(表3),发现大沽河pCO₂与DO、pH值呈显著负相关关系,这表明水体中pCO₂受水生生物光合作用和呼吸作用的共同影响。水生生物的光合作用会吸收C并释放O₂,导致水体中pH值、DO浓度增加^[26-27,52]。由CO₂在水中的溶解平衡方程(CO₂+H₂O⇌HCO₃⁻+H⁺)可知,平衡反应向左移动,氢离子浓度降低,pH值升高。而呼吸作用会消耗O₂,分解有机质,使DIC浓度升高,同时产生CO₂,导致平衡反应向右进行,离子浓度增加,pH值、DO浓度降低^[40]。总体来说,大沽河DO浓度和pH值均相对较高(表2),说明河流中水生生物的光合作用较强,导致大量DIC消耗,水中pCO₂降低^[53],因此大沽河总体表现为大气CO₂的汇。

另外,水体中的pCO₂也受人类活动的影响。其中,农业耕作会促进土壤呼吸,促使土壤CO₂向河流输入,提升河流pCO₂^[3,13]。大沽河上游较高的pCO₂可能是由强烈的农业活动造成的。河流上游具有较高的营养盐水平^[21],也是pCO₂偏高的原因之一^[54]。另外,如前面所述,河流筑坝对pCO₂也有影响:一方面,筑坝会增加水力停留时间,截留和累积有机物质,为原位呼吸提供物质,增加水体中CO₂,提升pCO₂;另一方面,筑坝为浮游生物和藻类的生长创造条件,导致其光合作用增强,可吸收更多的溶解性CO₂,而降低水体中CO₂浓度和pCO₂,提高pH值^[13,55]。大沽河闸坝处DOC、δ¹³C-DIC、pH值均比非闸坝处高,但pCO₂低(表4),说明筑坝对光合作用的增强作用可能超过了对呼吸作

用的提升作用,从而导致闸坝处CO₂浓度和pCO₂偏低,这与前文的分析结果一致。

3.5 大沽河与世界河流的比较

以往研究表明,全球大多河流中溶解性碳以DIC形式为主^[38],主要是因为河流大而人为排放的有机物少。然而,大沽河比较例外,其DIC浓度仅处于全球中等水平,明显低于DOC浓度,因此大沽河溶解性碳总体以DOC为主。另外,大沽河DOC浓度也明显高于全球河流DOC的平均值(5.75 mg·L⁻¹)^[56],分析其原因主要在于:(1)大沽河流域土地利用类型以耕地为主,农业耕作活动强烈且频繁,农作物的凋落物、秸秆、腐烂物以及土壤有机质,易通过降雨径流被携带至河流^[34];(2)大沽河流域是典型的农业流域,大量生活污水、畜禽粪便的排放及土壤侵蚀会导致河流中DOC浓度较高;(3)受梯级筑坝拦蓄影响,大沽河大部分时间处于断流状态,由此可促进DOC在河流中累积;(4)大沽河位于华北暖温带沿海湿润季风区,该区降水量偏少,且集中于夏季,因此碳酸盐岩的化学风化作用不是很强烈,导致河流中DIC浓度较低;(5)大沽河径流量少、水深较浅,易促进水生生物的光合作用,促进对水体中DIC和CO₂的吸收利用,导致水体中DIC、CO₂浓度均较低,而DOC浓度较高。

4 结论

(1)大沽河DIC主要来源于碳酸盐岩溶解,平均浓度为(12.97±2.55) mg·L⁻¹,在世界河流中处于中等水平;DOC浓度主要来源于陆地有机物、河流初级生产力和污水排放,平均值为(15.34±10.24) mg·L⁻¹,明显高于全球河流平均值,也高于DIC浓度。因此,大

沽河溶解性碳总体以DOC为主。

(2)河流中DIC浓度呈显著的时空差异特征,主要是受地质环境、气候水文条件、河流筑坝等因素的影响;季节上,DIC浓度为冬季>秋季>夏季>春季;空间上,DIC浓度自上游至下游总体呈递增趋势。

(3)河流中DOC浓度未表现出明显的季节和空间差异,可能是受到人类活动(土地利用方式、污水排放、河流筑坝等)的影响更为显著。

(4)河流中 $p\text{CO}_2$ 与水体中的理化参数紧密相关,且受农业耕作及河流筑坝等人为活动的影响,导致 $p\text{CO}_2$ 上游高于中下游,夏秋季高于春冬季,总体上表现为大气 CO_2 的汇。

参考文献:

- [1] LI S Y, BUSH R T. Changing fluxes of carbon and other solutes from the Mekong River[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 16005.
- [2] ZHANG T, LI J H, PU J B, et al. River sequesters atmospheric carbon and limits the CO_2 degassing in karst area, southwest China[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 609: 92–101.
- [3] NI M F, LI S Y, LUO J C, et al. CO_2 partial pressure and CO_2 degassing in the Daning River of the upper Yangtze River, China[J]. *Journal of Hydrology*, 2019, 569: 483–494.
- [4] HAN X, CHENG X L, LI S Y, et al. Carbon concentrations and their stable isotopic signatures in the upper Han River, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26: 14116–14127.
- [5] RAYMOND P A, HARTMANN J, LAUERWALD R, et al. Global carbon dioxide emissions from inland waters[J]. *Nature*, 2013, 503(7476): 355–359.
- [6] 龚小杰, 王晓峰, 袁兴中, 等. 城镇快速发展对河流温室气体溶存及扩散通量的影响——以重庆市黑水滩河流域场镇为例[J]. *生态学报*, 2019, 39(22): 8425–8441. GONG X J, WANG X F, YUAN X Z, et al. Effects of field towns development on the dissolved and diffusion fluxes of greenhouse gases in Heishuitan River basin, Chongqing[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2019, 39(22): 8425–8441.
- [7] 刘睿, 张静, 陈祖胜, 等. 典型喀斯特河流水-气界面二氧化碳交换特性及其营养调控因素[J]. *环境科学*, 2021, 42(2): 740–748. LIU R, ZHANG J, CHEN Z S, et al. Water-air carbon dioxide exchange and nutritional controls in a typical karst river[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(2): 740–748.
- [8] WEHRLI B. Biogeochemistry: Conduits of the carbon cycle[J]. *Nature*, 2013, 503(7476): 346–347.
- [9] ZOU J Y. Sources and dynamics of inorganic carbon within the upper reaches of the Xi River basin, southwest China[J]. *PLoS One*, 2016, 11(8): e0160964.
- [10] 钱伟, 陈莹, 杨柳明, 等. 闽江下游不同碳组分及其通量特征[J]. *环境科学研究*, 2019, 32(4): 647–653. QIAN W, CHEN Y, YANG L M, et al. Carbon fractions and fluxes in the lower reach of Minjiang River[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2019, 32(4): 647–653.
- [11] CAMPEAU A, WALLIN M B, GIESLER R, et al. Multiple sources and sinks of dissolved inorganic carbon across Swedish streams, refocusing the lens of stable C isotopes[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 9158.
- [12] LIU J, ZHONG J, DING H, et al. Hydrological regulation of chemical weathering and dissolved inorganic carbon biogeochemical processes in a monsoonal river[J]. *Hydrological Processes*, 2020, 34: 2780–2792.
- [13] RAN L, LU X X, RICHEY J E, et al. Long-term spatial and temporal variation of CO_2 partial pressure in the Yellow River, China[J]. *Biogeosciences*, 2015, 12(4): 921–932.
- [14] LI X Q, HAN G L, LIU M, et al. Hydrochemistry and dissolved inorganic carbon(DIC) cycling in a tropical agricultural river, Mun River Basin, northeast Thailand[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019, 16(18): 3410.
- [15] DAI M H, YIN Z Q, MENG F F, et al. Spatial distribution of riverine DOC inputs to the ocean: An updated global synthesis[J]. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, 2012, 4: 170–178.
- [16] 闫慧, 李中轩, 陈杰. 花溪河水溶解无机碳同位素的季节变化[J]. *地球与环境*, 2011, 39(3): 300–304. YAN H, LI Z X, CHEN J. Seasonal variations in dissolved inorganic carbon and $\delta^{13}\text{C}$ of the Huaxi River[J]. *Earth and Environment*, 2011, 39(3): 300–304.
- [17] CRAWFORD J T, DORNBLASER M M, STANLEY E H, et al. Source limitation of carbon gas emissions in high-elevation mountain streams and lakes[J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2015, 120: 952–964.
- [18] BENSTEAD J P, LEIGH D S. An expanded role for river networks[J]. *Nature Geoscience*, 2012, 5: 678–679.
- [19] 孔凡亭. 大沽河溶解性有机碳时空分布特征和通量研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2014. KONG F T. Study on temporal-spatial distribution and the flux of dissolved organic carbon in Dagou River[D]. Qingdao: Qingdao University, 2014.
- [20] LI M M, KONG F L, LI Y, et al. Ecological indication based on source, content, and structure characteristics of dissolved organic matter in surface sediment from Dagou River estuary, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27: 45499–45512.
- [21] 夏云, 张波涛, 姜德娟. 大沽河溶解态无机氮时空分布特征及来源探讨[J]. *农业环境科学学报*, 2020, 39(1): 182–190. XIA Y, ZHANG B T, JIANG D J. Spatial-temporal characteristics and sources of dissolved inorganic nitrogen in the Dagou River[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(1): 182–190.
- [22] LI S Y, LU X X, HE M, et al. Daily CO_2 partial pressure and CO_2 outgassing in the upper Yangtze River basin: A case study of the Longchuan River, China[J]. *Journal of Hydrology*, 2012, 466/467: 141–150.
- [23] 郝珍珍, 黄延吉, 董春肖, 等. 青岛近海冬末春初海水碳酸盐体系的特征[J]. *海洋湖沼通报*, 2016(4): 29–37. HAO Z Z, HUANG Y J, DONG C X, et al. Characteristics of carbonate system in the coastal sea off Qingdao in late winter[J]. *Transactions of Oceanology and Limnology*, 2016(4): 29–37.
- [24] 丁冰岚, 李新举, 姜德娟. 河流水体中碳研究进展[J]. *人民珠江*, 2020, 41(11): 37–47. DING B L, LI X J, JIANG D J. Research

- progress on carbon in river waters[J]. *Pearl River*, 2020, 41(11):37–47.
- [25] 程天雨, 周涛, 秦勇, 等. 河道型水库溶解无机碳同位素组成特征与来源——以万安水库为例[J]. *生态学杂志*, 2018, 37(3):661–666. CHENG T Y, ZHOU T, QIN Y, et al. Characters and sources of dissolved inorganic carbon isotope in channel reservoir: A case of Wan-an Reservoir[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2018, 37(3):661–666.
- [26] HAN Q, WANG B L, LIU C Q, et al. Carbon biogeochemical cycle is enhanced by damming in a karst river[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 616/617:1181–1189.
- [27] 孟凡勇, 肖晶, 仇晓龙, 等. 乌江梯级筑坝对河流碳酸氢根的影响机制[J]. *地球与环境*, 2019, 47(6):786–794. MENG F Y, XIAO J, QIU X L, et al. Effects of cascade dams on bicarbonate contents in the Wujiang River[J]. *Earth and Environment*, 2019, 47(6):786–794.
- [28] 陈吉吉, 郭婧, 徐赫士, 等. 北京密云水库流域水体夏季DOC和DIC质量浓度及同位素组成初探[J]. *环境科学*, 2020, 41(11):4905–4913. CHEN J J, GUO J, XU S S, et al. Concentration and carbon isotope composition of DOC and DIC in the Miyun Reservoir Watershed in summer[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(11):4905–4913.
- [29] SHIH Y T, CHEN P H, LEE L C, et al. Dynamic responses of DOC and DIC transport to different flow regimes in a subtropical small mountainous river[J]. *Hydrology and Earth System Sciences*, 2018, 22:6579–6590.
- [30] JIANG D J, LI Z, LUO Y M, et al. River damming and drought affect water cycle dynamics in an ephemeral river based on stable isotopes: The Dagu River of north China[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 758:143682.
- [31] 邢建伟, 线薇薇, 绳秀珍. 2012年夏季长江口颗粒有机碳、氮分布特征及其来源[J]. *环境科学*, 2014, 35(7):2520–2527. XING J W, XIAN W W, SHENG X Z. Distribution and source of particulate organic carbon and particulate nitrogen in the Yangtze River Estuary in summer 2012[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(7):2520–2527.
- [32] BALAKRISHNA K, PROBST J L. Organic carbon transport and C/N ratio variations in a large tropical river: Godavari as a case study, India[J]. *Biogeochemistry*, 2005, 73:457–473.
- [33] 乔慧娇. 季节性降雨事件对河流溶解性有机碳的影响[D]. 南昌: 江西师范大学, 2016. QIAO H J. Influence of agricultural landscape on riverine dissolved organic carbon loading rates during storm events[D]. Nanchang: Jiangxi Normal University, 2016.
- [34] WEN Z D, SONG K S, LIU G, et al. Characterizing DOC sources in China's Haihe River basin using spectroscopy and stable carbon isotopes[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 258:113684.
- [35] 马小亮, 刘桂民, 吴晓东, 等. 三江源高寒草甸下溪流溶解性有机碳的季节性输移特征[J]. *长江流域资源与环境*, 2018, 27(10):2387–2394. MA X L, LIU G M, WU X D, et al. Seasonal transport characteristics of dissolved organic carbon in streams under an alpine meadow in the Three-River Headwaters[J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2018, 27(10):2387–2394.
- [36] REBECCA T B, PETER A R. The contribution of agricultural and urban activities to inorganic carbon fluxes within temperate watersheds[J]. *Chemical Geology*, 2009, 266:318–327.
- [37] 黄俊, 李晓东, 杨周, 等. 土地利用变化对贵州印江喀斯特小流域水体DIC含量及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 的影响[J]. *地球与环境*, 2017, 45(1):84–90. HUANG J, LI X D, YANG Z, et al. Effects of land use change on DIC content and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values of surface water in a small karst catchment in Yinjiang County, Guizhou Province[J]. *Earth and the Environment*, 2017, 45(1):84–90.
- [38] 姚冠豪, 高全洲, 王振刚, 等. 西江下游溶解无机碳含量的时空变异特征及其输出通量[J]. *地球化学*, 2008, 37(3):258–264. YAO G R, GAO Q Z, WANG Z G, et al. Seasonal and spatial variations of dissolved inorganic carbon in the lower reaches of the Xijiang River and its export flux[J]. *Geochimica*, 2008, 37(3):258–264.
- [39] 王万发, 钟君, 李彩, 等. 喀斯特地区梯级水库建造对水化学分布的影响[J]. *湖泊科学*, 2020, 32(3):713–725. WANG W F, ZHONG J, LI C, et al. The influence of cascade reservoir construction on water chemistry distribution in Karst area[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2020, 32(3):713–725.
- [40] 吕迎春, 刘丛强, 王仕禄, 等. 红枫湖夏季分层期间 pCO_2 分布规律的研究[J]. *水科学进展*, 2008, 19(1):106–110. LÜ Y C, LIU C Q, WANG S L, et al. Distribution of pCO_2 in Hongfeng Lake in summer stratification[J]. *Advances in Water Science*, 2008, 19(1):106–110.
- [41] 李木柱, 潘伟斌. 水体中溶解性无机碳检测方法及其影响因素研究[J]. *广东化工*, 2012, 39(10):41–42. LI M G, PAN W B. The research of detection methods and influencing factors of dissolved inorganic carbon in water[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2012, 39(10):41–42.
- [42] 韩增磊, 肖敏, 王中良. Landsat数据在解析太湖水体溶解性有机碳影响机制中的应用[J]. *生态学杂志*, 2020, 39(7):2446–2455. HAN Z L, XIAO M, WANG Z L. Application of Landsat data in analyzing the influence mechanism of dissolved organic carbon in Taihu Lake[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2020, 39(7):2446–2455.
- [43] 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 H B, QIN X B, LÜ C W, et al. Spatial and temporal distribution of dissolved organic carbon in Tuojiang River watershed[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(10):1968–1976.
- [44] CAI W J, GUO X H, CHEN C T A, et al. A comparative overview of weathering intensity and HCO_3^- flux in the world's major rivers with emphasis on the Changjiang, Huanghe, Zhujiang (Pearl) and Mississippi Rivers[J]. *Continental Shelf Research*, 2008, 28(12):1538–1549.
- [45] 王奎峰. 山东半岛资源环境承载力综合评价与区划[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2015. WANG K F. Comprehensive evaluation and division of resources and environment carrying capacity in Shandong Peninsula[D]. Xuzhou: Chinese University of Mining and Technology, 2015.
- [46] GAO Q Z, WANG Z G. Dissolved inorganic carbon in the Xijiang River: Concentration and stable isotopic composition[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 73:253–266.
- [47] 曹昌丽, 梁梦琦, 何桂英, 等. 城镇化河流溶解性有机质的荧光特性与水质相关性: 以宁波市北仑区芦江为例[J]. *环境科学*, 2018,

- 39(4):1560–1567. CAO C L, LIANG M Q, HE G Y, et al. Fluorescent dissolved organic matter and its correlation with water quality in a urban river: A case study of the Lujiang River in Beilun, Ningbo[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(4):1560–1567.
- [48] 刘丛强, 汪福顺, 王雨春, 等. 河流筑坝拦截的水环境响应——来自地球化学的视角[J]. 长江流域资源与环境, 2009, 18(4):384–396. LIU C Q, WANG F S, WANG Y C, et al. Response of aquatic environment to river damming: From the geochemical view[J]. *Resources and Environment in the Yangtze Basin*, 2009, 18(4):384–396.
- [49] LIN J, CHEN N W, YUAN X, et al. Impacts of human disturbance on the biogeochemical nitrogen cycle in a subtropical river system revealed by nitrifier and denitrifier genes[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 746:141139.
- [50] MAAVARA T, CHEN Q W, VAN METER K, et al. River dam impacts on biogeochemical cycling[J]. *Nature Reviews Earth & Environment*, 2020, 1:103–116.
- [51] PUIG R, SOLER A, WIDORY D, et al. Characterizing sources and natural attenuation of nitrate contamination in the Baix Ter aquifer system (NE Spain) using a multi-isotope approach[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 580:518–532.
- [52] WANG F S, CAO M, WANG B L, et al. Seasonal variation of CO₂ diffusion flux from a large subtropical reservoir in east China[J]. *Atmospheric Environment*, 2015, 103:129–137.
- [53] 袁希功, 黄文敏, 毕永红, 等. 香溪河库湾春季pCO₂与浮游植物生物量的关系[J]. 环境科学, 2013, 34(5):1754–1760. YUAN X G, HUANG W M, BI Y H, et al. Relationship between pCO₂ and algal biomass in Xiangxi Bay in spring[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(5):1754–1760.
- [54] 周梅, 叶丽菲, 张超, 等. 广东新丰江水库表层水体CO₂分压及其影响因素[J]. 湖泊科学, 2018, 30(3):770–781. ZHOU M, YE L F, ZHANG C, et al. Partial pressure of carbon dioxide in the Xinfengjiang Reservoir of Guangdong Province and its influencing factors[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2018, 30(3):770–781.
- [55] WANG X F, HE Y X, YUAN X Z, et al. Greenhouse gases concentrations and fluxes from subtropical small reservoirs in relation with watershed urbanization[J]. *Atmospheric Environment*, 2017, 154:225–235.
- [56] MEYBECK M. Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world rivers[J]. *American Journal of Science*, 1982, 282:401–450.