

巢湖二氧化碳排放特征及其潜在影响因素

李宇阳^{1,2}, 朱俊羽¹, 俞晓琴¹, 陈慧敏¹, 郭燕妮¹, 周永强^{1,3}, 周蕾^{1,3*} (1.中国科学院南京地理与湖泊研究所, 江苏 南京 210008; 2.南昌大学资源环境与化工学院, 鄱阳湖环境与资源利用教育部重点实验室, 江西 南昌 330031; 3.中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 为探讨浅水湖泊 CO₂ 排放的时空格局及与 CDOM 来源组成潜在关联机制, 于 1 月(枯水期)、4 月(平水期)、7 月(丰水期)不同水文情景下富营养浅水巢湖进行野外观测, 采用扩散系数-顶空瓶法观测表层水体 CO₂ 浓度(c_{CO_2})和通量(F_{CO_2}), 并探讨 CO₂ 排放的潜在驱动因素, 尤其是对 CDOM 来源组成的响应机制。结果表明, 巢湖全湖区 c_{CO_2} 均值表现为丰水期((51.9±71.8)μmol/L)>平水期((48.9±29.0)μmol/L)>枯水期((35.2±15.6)μmol/L), 对应 F_{CO_2} 均值丰水期((219.3±275.5)mg/(m²·d))与平水期((219.9±157.8)mg/(m²·d))无显著差异, 枯水期通量最低((-98.8 ± 20.1) mg/(m²·d))。丰水期 c_{CO_2} 与 F_{CO_2} 空间上均表现为西部>中部>东部湖区, 这与丰水季节巢湖西部十五里河与南淝河等主要入湖河口区外源有机质大量输入在此堆积并快速降解息息相关。DO 与 c_{CO_2} ($P<0.05$)、 F_{CO_2} ($P<0.001$) 在西部湖区均呈显著负相关; 全湖 DOC、Chl-a 浓度与 c_{CO_2} ($P<0.01$)、 F_{CO_2} ($P<0.001$) 均呈显著正相关。平行因子分析得出了四个荧光组分, 其中陆源性腐殖质组分 C1、C4 与 c_{CO_2} ($P<0.01$)、 F_{CO_2} ($P<0.001$) 均呈显著正相关; 全湖范围内类色氨酸组分 C2 及类酪氨酸组分 C3 与 c_{CO_2} 、 F_{CO_2} 均无显著相关。上述结果意味着水体营养水平对巢湖 CO₂ 产生有显著的促进作用, 而 CDOM 的来源和组成, 尤其是陆源类腐殖酸输入与积累在一定程度上也加剧 CO₂ 的排放。

关键词: 巢湖; 二氧化碳(CO₂); 通量; 有色可溶性有机物(CDOM); 平行因子分析(PARAFAC)

中图分类号: X143, X171 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2022)01-0425-09

Emission of carbon dioxide from Lake Chaohu and the potential influencing factors. LI Yu-yang^{1,2}, ZHU Jun-yu¹, YU Xiao-qin¹, CHEN Hui-min¹, GUO Yan-ni¹, ZHOU Yong-qiang^{1,3}, ZHOU Lei^{1,3*} (1.Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2.Key Laboratory of Poyang Lake Environment and Resource Utilization, Ministry of Education, School of Resources Environmental & Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China; 3.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China). *China Environmental Science*, 2022,42(1): 425~433

Abstract: Water samples from Lake Chaohu were collected in January (dry), April (wet-to-dry transition), and July (wet) to explore the variability of CO₂ emissions from the shallow lake and the corresponding linkage with the sources and optical composition of CDOM. We coupled diffusion coefficient and mass balance approaches to trace the variability of dissolved CO₂ concentration (c_{CO_2}) and CO₂ efflux (F_{CO_2}) from Lake Chaohu, and further explore the potential drivers, especially the potential linkage between CO₂ emissions and the optical composition of CDOM. Our results showed that the mean c_{CO_2} of the whole lake area in Chaohu was higher in the wet season ((51.9±71.8)μmol/L) than in the wet-to-dry transition season ((48.9±29.0)μmol/L), and further higher than in the dry season ((35.2±15.6)μmol/L). We observed a slight sink of CO₂ in the lake in the dry season ((-98.8±20.1)mg/(m²·d)), and there was no significant difference between the mean F_{CO_2} in the wet season ((219.3±275.5)mg/(m²·d)) and the wet-to-dry transition season ((219.9±157.8)mg/(m²·d)). We found higher mean c_{CO_2} and F_{CO_2} in the western than in the central and further higher than in the eastern area of Lake Chaohu. In the western area of Lake Chaohu, dissolved oxygen (DO) was negatively correlated with c_{CO_2} ($P<0.05$) and F_{CO_2} ($P<0.001$); and we further found that both c_{CO_2} and F_{CO_2} increased with increasing dissolved organic carbon (DOC) ($P<0.01$) and chlorophyll-a(Chl-a) ($P<0.001$). Parallel factor analysis coupled with excitation-emission matrices revealed four fluorescent components, and both c_{CO_2} and F_{CO_2} increased with increasing humic-rich components C1 ($P<0.01$) and C4 ($P<0.001$). No significant correlation was found between c_{CO_2} , F_{CO_2} and tryptophan-like C2, or between c_{CO_2} , F_{CO_2} and tyrosine-like C3. Our results suggested that elevated trophic level potentially drive the emission of CO₂ from Lake Chaohu, and the source and composition of CDOM, especially the input of terrestrial humic-rich substances, potentially favors the emission of CO₂ from the lake.

Key words: Lake Chaohu; carbon dioxide (CO₂); flux; chromophoric dissolved organic matter (CDOM); parallel factor analysis (PARAFAC)

收稿日期: 2021-05-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41807362);中国科学院青年创新促进会会员(2021312);江苏省自然科学基金资助项目(BK20181104);中国科学院南京地理与湖泊研究所青年科学家小组(E1SL002)

* 责任作者, 助理研究员, zhoulei16@mails.ucas.ac.cn

CO₂ 作为大气中最重要的温室气体成分^[1],其温室效应增温贡献占有所有温室气体总贡献的 60%。虽然湖泊总表面积只覆盖了全球陆地面积的 4%^[2],但湖泊的 CO₂ 排放却在流域碳循环中发挥着重要作用^[3]。湖泊作为内陆水体有机碳循环的要冲与枢纽,承接了流域大量有机碳汇入。由于人类城镇化规模扩大,在人口和农业集中地区,湖泊富营养化现象尤为严重^[4]。巢湖是长江中下游典型的富营养化湖泊,由于入湖河流的营养负荷高,大量外源有机碳从湖泊西部入湖河口汇入。有研究显示,富营养化一般会导致浮游植物聚集与堆积,其呼吸矿化与光合作用均会影响 CO₂ 的变化^[5],此外,富营养化也会增加藻生物量及藻源性有机质产生^[5-6],从而影响湖泊温室气体的产生与排放。

溶解性有机物(DOM)是由腐殖质、富里酸、脂肪族及芳香烃类物质组成的^[7],结构较为复杂,是天然有机质重要赋存形态和活性组分,富含有机碳、氮、磷、硫等生源要素^[8-9],对水生生态系统具有重要意义。由于其结构的复杂性,传统方法难以准确解析其组成。有色可溶性有机物(CDOM)是 DOM 中可强烈吸收紫外和可见光的部分^[10]。通过 CDOM 能强烈吸收紫外辐射且紫外激发后能发出荧光的特性得出的荧光组分峰团信息可有效表征 CDOM 的组成及来源,从而揭示 CDOM 的组成对温室气体排放的影响。三维荧光光谱(EEMs)结合平行因子(PARAFAC)能有效揭示 CDOM 荧光组分峰团信息^[7,10-11],由于富含 CDOM 来源组成“指纹”信息,因而被广泛应用于水生生态系统中天然有机质来源组成的表征。

CO₂ 排放是全球碳循环的热点环节。近年来,大多学者都在揭示传统水质要素对 CO₂ 排放的影响,对 CDOM 组成与生物可利用性与 CO₂ 的潜在关联研究较少。Lapierre 等^[12]研究表明,CDOM 不仅作为碳源供给微生物同化及呼吸,也会吸收紫外辐射降解为溶解性无机碳,从而在一定程度上促使 CO₂ 排放。Terhi 等^[13]也指出,CO₂ 通量与 CDOM 呈正相关,高 CDOM 的水体往往对应更高的 CO₂ 水平。但 CDOM 来源组成对 CO₂ 循环的潜在关系仍旧存在很大空白,因此本文将富营养巢湖作为研究对象,通过顶空瓶法测定水体溶解性 CO₂ 并计算 CO₂ 排放通量,用光谱吸收结合平行因子分析表征 CDOM 的来

源组成,分析巢湖水体 c_{CO_2} 与 F_{CO_2} 空间分布特征及与 CDOM 的潜在关联,旨在为巢湖碳循环和 CDOM 来源组成与 CO₂ 排放之间潜在关联机制提供参考。

1 材料与方法

1.1 样品采集

巢湖地属安徽省合肥市,水域面积 780km²,平均水深 2.89m,环湖河流约 33 条,西经合肥,东入长江,湖水主要由地表径流补给,入湖年平均流量最高的河流分别为杭埠河、南淝河、兆河、派河、柘皋河、白石天河、十五里河^[14-15]。

根据环巢湖河流分布与湖区水文特征,在巢湖西部、中部、东部湖区均匀设置 13 个采样点,其中包括 5 个细菌计数采样点,野外采样分别开展于 2018 年 1, 4, 7 月,共计 39 个表层水与气体样品(图 1)。水样采集完成后,用聚乙烯瓶装存,置于黑暗冷冻环境下转移至实验室。气体采集采用顶空瓶法,将水样灌装在事先装有 2g KCl (消除样品运输过程中潜在的微生物活动)的 61mL 棕色玻璃瓶中^[16-17],排除气泡后用铝盖密封,每次野外采样均在湖心位置取湖面上方 2m 处的大气背景样品注入真空密封棕色玻璃瓶中用以消除季节变化大气本底 CO₂ 浓度变化,一同转移至实验室。

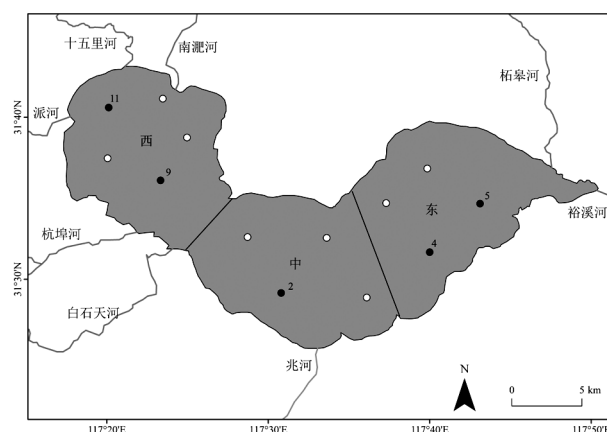


图 1 巢湖采样点分布

Fig.1 Location of sampling sites in Lake Chaohu

圆圈表示采样点,其中黑色对应细菌计数样品采集点

1.2 主要水质参数与总细菌数的测定

水样-22℃冻存,运至实验室后,以孔径 0.7μm Whatman GF/F 玻璃纤维滤膜过滤水样,滤后水用 Shimadzu TOC-L 总有机碳分析仪对水样中溶解性

有机碳(DOC)进行测定,测定时采用 NPOC 扫吹模式,且温度设定为 680℃^[18].用体积分数 90%的乙醇高温萃取留存滤膜,再用分光光度法测定波长 665 与 750nm 的吸光度值以计算叶绿素(Chl-a)浓度.留取 1mL 原水加入 60μL 无颗粒甲醛固定,4℃下低温保存,通过流式细胞仪对总细菌数进行测定.总氮(TN)、总磷(TP)采用紫外分光光度计(Shimadzu UV-2550UV-Vis),测量方法均参照文献[19].常规水质参数如表层水温(T),溶解氧(DO)均用多参数水质仪(YSI-EXO2)现场测定.

1.3 CDOM 紫外吸收光谱与三维荧光光谱的测定

以孔径 0.2μm Millipore 滤膜对水样进行过滤,留存 100mL 滤后水.吸收光谱测定时,使用 Shimadzu UV-2550UV-Vis,波长范围为 200~800nm,间隔 1nm,且通过扣除 700nm 吸光度以去除水样颗粒散射; a_{254} 为 CDOM 在波长 254nm 处的吸收系数,可用以表征 CDOM 相对丰度.三维荧光光谱 EEMs 测定时,使用 Hitachi F-7000 荧光光度计,以 Milli-Q 超纯水为空白,激发波长 230~450nm,间隔 5nm,发射波长 300~600nm,间隔 1nm.扫描完成后对数据进行内滤波效应校正,再扣除超纯水空白数据消除拉曼散射,用 drEEM 工具包消除扫描中的瑞利散射峰,处理完成后,将数据导入 MATLAB R2015b 软件,结合平行因子分析(PARAFAC)得出组分信息^[20].

腐殖化指数(HIX),生物鲜活指数(BIX)均为特定波长波段荧光强度积分比值,HIX 越大,CDOM 陆源来源信号越强;BIX 越大,CDOM 生物来源信号越强.比紫外吸收系数(SUVA₂₅₄)为 a_{254} 与 DOC 浓度的比值^[8],SUVA₂₅₄ 越大表明 CDOM 芳香程度越高^[21]. HIX 与 SUVA₂₅₄ 可表征 CDOM 的陆源信号强弱.

1.4 水体 CO₂ 浓度及 CO₂ 扩散通量

计算气体浓度测量时,用装有三通阀的针筒(5mL),打入 Agilent-7890B 气相色谱仪中,每次进样 5mL.通过 CO₂ 气体溶解平衡及亨利定律计算水样溶解性 CO₂ 浓度(c_{CO_2}),根据水气界面气体扩散模型计算 CO₂ 扩散通量(F_{CO_2}),计算公式为:

$$F_{\text{C}} = k_{\text{x}} \times (C_{\text{water}} - C_{\text{air}}) \quad (1)$$

式中: F_{C} 为水气界面扩散通量,mg/(m²·d), C_{water} 为水样中溶解性气体浓度; C_{air} 为采样时空气中气体浓度,μmol/L.

$$k_{\text{x}} = k_{600} \times \left(\frac{S_{\text{c}}}{600} \right)^{-x} \quad (2)$$

式中: k_{x} 为气体交换系数, cm/h; x 由风速决定,风速 <3m/s 时, $x=0.66$,风速>3m/s 时, $x=0.5$; S_{c} 是 CO₂ 施密特数,取决于温度 T ,℃.

$$S_{\text{c}} = 1911.1 - 118.11t + 3.4527t^2 - 0.04132t^3 \quad (3)$$

k_{600} 为 20℃ 淡水中 CO₂ 施密特数为 600 时标准值,由风速决定,计算公式为:

$$k_{600} = 2.07 + 0.215 \times U_{10}^{1.7} \quad (U_{10} < 3\text{m/s}) \quad (4)$$

$$k_{600} = 0.45 \times U_{10}^{1.7} \quad (3\text{m/s} < U_{10} < 5\text{m/s}) \quad (5)$$

$$k_{600} = 1.68 + 0.228 \times U_{10}^{2.2} \quad (U_{10} > 5\text{m/s}) \quad (6)$$

U_{10} 为水面上高程 10m 处的风速,根据实测高度风速 U_{x} 决定,计算公式为^[22]:

$$U_{10} = U_{\text{x}} \times \left[\frac{K_{10}^{\frac{1}{2}}}{P} \times \ln \left(\frac{10}{x} \right) + 1 \right] \quad (7)$$

式中: K_{10} 为水面高程 10m 处的风阻系数, 0.0013m/s; P 为冯卡门常数, 0.41.

1.5 水文情形的划分

根据巢湖流域地理水文特征及合肥市年均逐月降雨量(1961~2018 年),将巢湖水文情形划分为枯水期、平水期及丰水期 3 种水文情形,对应降雨量分别为 1 月(35.6mm)、4 月(90.9mm)、7 月(173.8mm).

1.6 数据处理

采样点与 c_{CO_2} 、 F_{CO_2} 空间分布采用 ArcGIS 10.2 进行绘制,三维荧光数据的处理采用 MATLAB R2015b 软件处理,CDOM 各组分与 c_{CO_2} 、 F_{CO_2} 相关性拟合,主成分分析均采用 Origin 2018.

2 结果与分析

2.1 巢湖表层水体 CO₂ 浓度与扩散通量时空变化特征

表 1 不同水文情景巢湖水体 CO₂ 浓度(c_{CO_2})与扩散通量(F_{CO_2})

Table 1 Variations of dissolved CO₂ concentration (c_{CO_2}) and CO₂ efflux (F_{CO_2}) in Lake Chaohu under different hydrological scenarios

月份	c_{CO_2} (μmol/L)	F_{CO_2} (mg/(m ² ·d))	全湖月通量 (t C/mon)
1 月	35.2 ± 15.6	-98.8 ± 20.1	-2389 ± 486
4 月	48.9 ± 29.0	219.9 ± 157.8	5146 ± 3693
7 月	51.9 ± 75.8	219.3 ± 275.5	5303 ± 6662

由表 1 可知,巢湖表层水体月均 c_{CO_2} 高值出现在 7 月($51.9\mu\text{mol/L}$),低值为 1 月($35.2\mu\text{mol/L}$).这是因为相较于冬季而言,春夏季水温高,生物活性较强,因而有机质能较快分解为无机碳.从空间分布来看,7 月巢湖湖区 c_{CO_2} 与 F_{CO_2} 自西向东有不断降低的趋势,高值主要分布于西部湖区即十五里河与南淝河入湖口,东部湖区 c_{CO_2} 总体较低(图 2),这与外源有机物的输入主要集中在西部湖区,该区域有机质以微生物降解及光化学降解等形式快速将有机碳转化为无机碳息息相关.巢湖水体月均 F_{CO_2} 高值为 4 月($219.9\text{mg}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$),低值为 1 月($-98.8\text{mg}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$),1 月全湖区 F_{CO_2} 均为负值,4 月整体 F_{CO_2} 较高且变化梯度不大,4 月中东部湖区 F_{CO_2} 高于 7 月,7 月西北湖区出现 F_{CO_2} 高值($824.8\text{mg}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$),空间分布与表层水体 c_{CO_2} 相似(图 2).

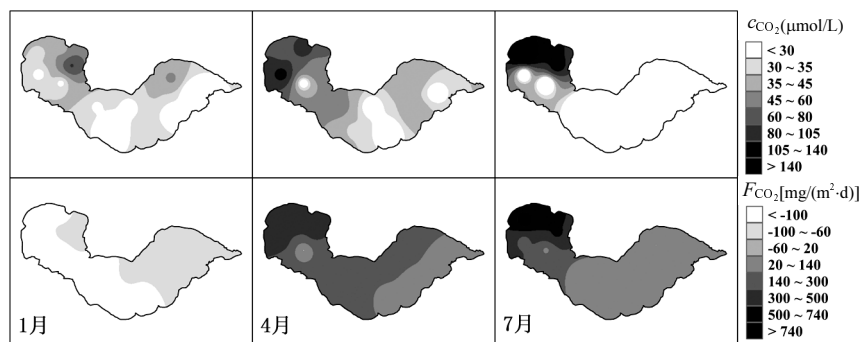


图 2 巢湖 1、4、7 月表层水体 c_{CO_2} 、 F_{CO_2} 空间分布

Fig.2 Spatial distribution of c_{CO_2} and F_{CO_2} in Lake Chaohu in January, April and July 2018

2.2 巢湖主要水质参数均值与标准差分析

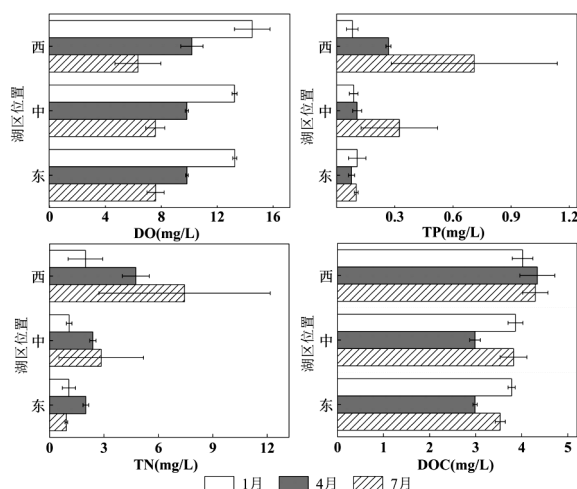


图 3 巢湖 1、4、7 月不同湖区 DO、TN、TP、DOC 变幅
Fig.3 Variability of DO, TN, TP and DOC in different lake zones of Lake Chaohu during January, April and July 2018

如图 3 所示,采样期间,巢湖 DO 实测值为 $4.7\sim 15.9\text{mg/L}$,月均 DO 高值与低值均出现在西部湖区,分别为 1 月(14.5mg/L)与 7 月(6.3mg/L),且随着月份的增加不断降低;湖区内 TN、TP、Chl-a 具有显著的季节差异,随月份的增加不断增加(表 2).由于巢湖独特的水文特征,湖区 TN 与 TP 有较为明显的季节与时空差异,从西部湖区到东部湖区逐渐降低,在西部与中部湖区,TN、TP 随着月份的变化显著升高,

高值均出现在西部湖区的 7 月份(7.4mg/L , 0.7mg/L),东部湖区 TN 4 月较高;DOC 从西到东也有逐渐降低的趋势,但变化不显著,在营养负荷较重的西部湖区 4 月和 7 月较高.

2.3 巢湖表层水体细菌丰度时空变化特征

通过流式细胞仪测定巢湖表层水体细菌丰度,结果表明,细菌总数大体上表现为 7 月>1 月>4 月,且在空间分布上大体表现为自西向东不断降低.高值出现在西部湖区的 7 月($2.6\times 10^7\text{cells/mL}$),低值为东部湖区的 4 月($0.9\times 10^6\text{cells/mL}$) (图 4).

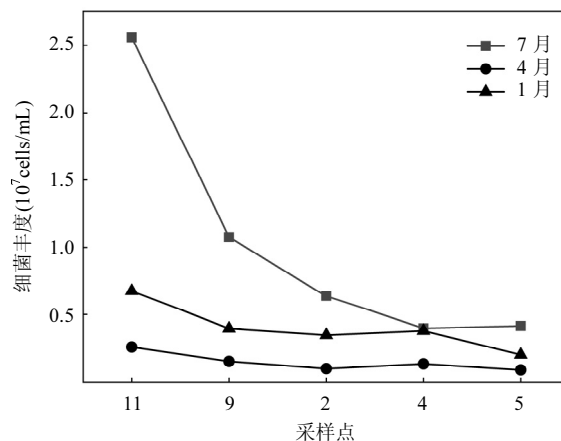


图 4 巢湖不同水文情景下细菌计数结果

Fig.4 Bacterial abundance in Lake Chaohu under different hydrological scenarios

2.4 巢湖表层水体 c_{CO_2} 、 F_{CO_2} 与 DO、DOC、lg(Chl-a)的相关性分析

在本研究中,巢湖 DO 与 c_{CO_2} 以及 F_{CO_2} 在西部湖区呈显著负相关($R^2=0.42$, $P<0.01$; $R^2=0.84$, $P<0.001$),外源有机碳从西部入湖河口汇入,有机质矿化降解为 CO_2 的同时也会急剧消耗 DO,此外,西部湖区外源有机质与营养盐的大量输入,也使得该区域藻生物量高,藻类降解也会大量消耗 DO 产生 CO_2 。相反,在营养水平较低的东部湖区,由于外源输入的有机质浓度低,加之该区域营养水平及藻生物量低,矿化所造成的 DO 消耗较少,所产生的 CO_2 同样较低。DOC 与 c_{CO_2} 呈显著正相关($R^2=0.18$, $P<0.01$),与

CO_2 扩散通量 F_{CO_2} 在中部湖区和东部湖区呈显著负相关($R^2=0.63$, $P<0.01$, $R^2=0.40$, $P<0.05$) (图 5), DOC 浓度直接反映外源有机质输入,西部湖区为外源输入的主要堆积区域,有机质的堆积与矿化直接导致西部湖区 c_{CO_2} 增高,这意味着 c_{CO_2} 高低与生物所需外源有机碳的输入息息相关。一般来说,浮游植物会通过光合作用来消减水体中溶解性 CO_2 ,然而藻源性有机质通常又能快速发生降解,Chl-a 浓度与 c_{CO_2} 和 F_{CO_2} 均有一定的正相关性($R^2=0.19$, $P<0.01$, $R^2=0.28$, $P<0.001$)(图 5),意味着藻死亡降解快速转化为藻源性有机质,这部分有机质活性通常较强,能快速分解为无机碳,直接导致 c_{CO_2} 和 F_{CO_2} 升高。

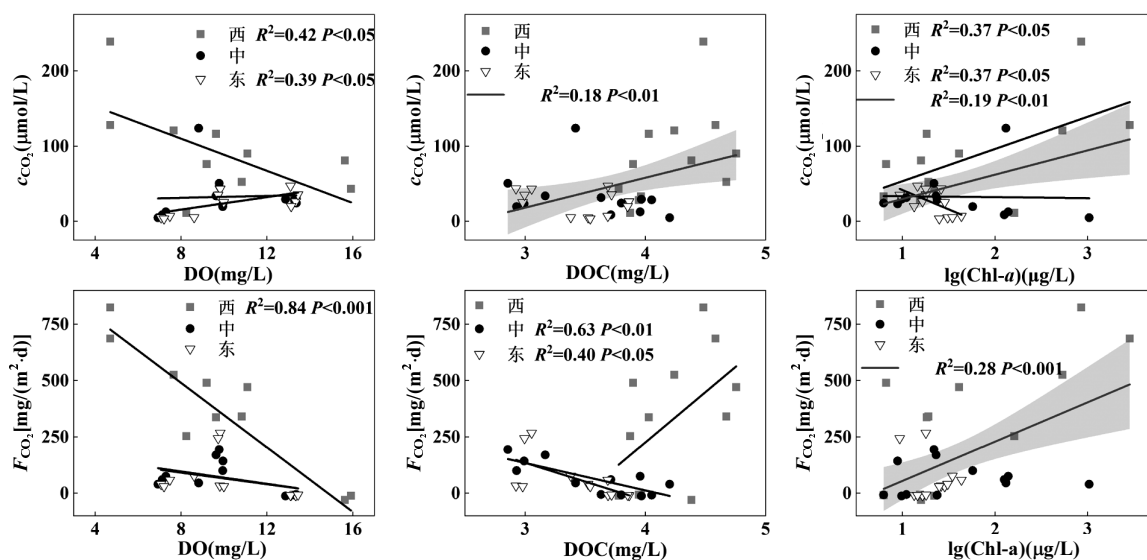


图 5 巢湖表层水体 c_{CO_2} 、 F_{CO_2} 与 DO、DOC、lg(Chl-a)的相关性
Fig.5 Correlations between c_{CO_2} , F_{CO_2} and DO, DOC, lg(Chl-a) in Lake Chaohu

2.5 巢湖表层水体可溶性有机物光谱组成特征以及各组分与 c_{CO_2} 、 F_{CO_2} 的相关性分析

用平行因子分析模型对巢湖表层水体可溶性有机物进行组分解,最终得出四种主要荧光峰团,分别为短波类腐殖质峰 C1(表征陆源类腐殖酸经微生物降解后产物,通常与入湖河流输入息息相关^[23])、类色氨酸峰 C2(藻降解的内源产生亦或生活污水新近产生^[24])、类酪氨酸峰 C3(生物降解内源产生或微生物矿化产物^[25])和长波类腐殖质峰 C4(外源地表有机碎屑输入^[20])。模型结果详尽情况可参见文献^[26]。

CDOM 不同的荧光峰一般被用来表征有机碳

的不同来源,腐殖质峰 C1、C4 通常被认为是陆生源 DOC 的一部分,即与陆源土壤淋溶有机质输入息息相关。在本研究中,巢湖表层水体 c_{CO_2} 与荧光峰 C1、C4 呈显著正相关($R^2=0.26$, $P<0.01$; $R^2=0.38$, $P<0.001$),巢湖 F_{CO_2} 与荧光峰 C1、C4 也有显著正相关关系($R^2=0.22$, $P<0.01$; $R^2=0.62$, $P<0.001$) (图 6)。类色氨酸峰 C2,类酪氨酸峰 C3 一般为自生源 CDOM,荧光峰 C2 在水质较好的东部湖区与 c_{CO_2} 呈显著正相关($R^2=0.56$, $P<0.01$),荧光峰 C3 与 F_{CO_2} 在中部湖区与东部湖区均为显著正相关($R^2=0.51$, $P<0.001$; $R^2=0.36$, $P<0.05$)(图 6)。

表2 巢湖1、4、7月主要水质要素与CDOM光学组分比较

Table 2 Comparisons between the mean (Mean ± SD) of CDOM optical indices and water quality parameters of Lake Chaohu in January, April, and July 2018

月份	TP(mg/L)	TN(mg/L)	Chl-a(μg/L)	荧光强度(R.U.)			
				C1	C2	C3	C4
1月	0.09 ± 0.04	1.39 ± 0.73	14.5 ± 5.3	0.84 ± 0.07	0.71 ± 0.16	0.26 ± 0.05	0.15 ± 0.02
4月	0.15 ± 0.09	3.10 ± 1.31	22.8 ± 13.8	0.75 ± 0.11	0.69 ± 0.16	0.34 ± 0.07	0.16 ± 0.02
7月	0.37 ± 0.37	3.67 ± 4.09	486.1 ± 785.8	0.76 ± 0.17	0.48 ± 0.07	0.25 ± 0.03	0.17 ± 0.05

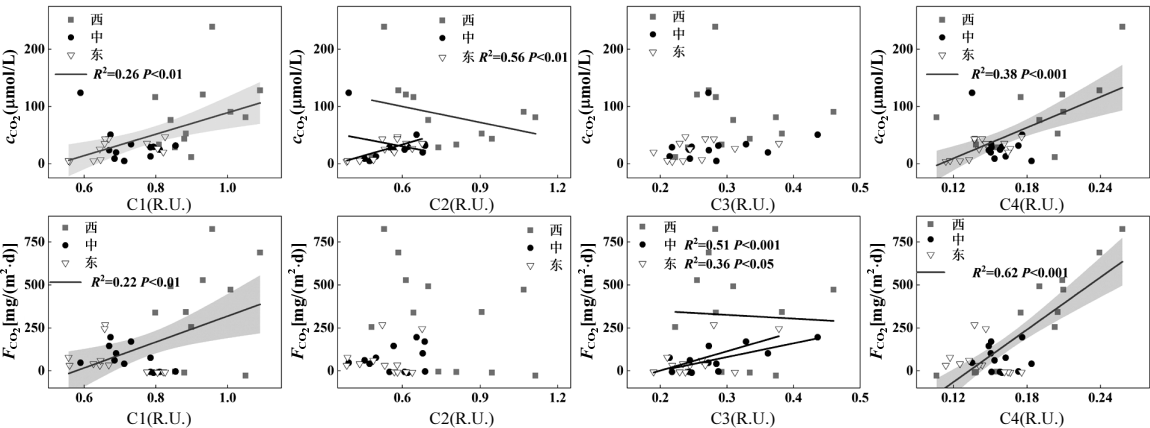


图6 巢湖表层水体 c_{CO_2} 、 F_{CO_2} 与四个荧光组分 C1-C4 相关性

Fig.6 Correlations between c_{CO_2} , F_{CO_2} and PARAFAC-derived fluorescent components C1-C4

2.6 巢湖主成分分析

对巢湖主要水质参数、CDOM 各荧光峰以及 CDOM 相关参数进行主成分分析,结果表明主成分 PC1、PC2 对所有指标解释率为 38.1%和 25.4%(图 7),即 2 种主成分可以代表所有变量的绝大多数信息.外源类腐殖质峰 C1,C4、CDOM 腐殖化指数 HIX、SUVA₂₅₄、*a*₂₅₄,受外源输入影响较大的水质参数 TP、TN、Chl-a、DOC 及 c_{CO_2} 、 CO_2

扩散通量均与 PC1 正相关;BIX、 $S_{275-295}$ 与 PC1 负相关,由于 BIX 代表内源性 CDOM,其值越大,内源性越高, $S_{275-295}$ 与 CDOM 分子量呈负相关,且西部湖区 PC1 值显著高于中部和东部湖区,即 PC1 与外源营养负荷呈正相关(图 7).自身源 CDOM 荧光峰 C2,C3、BIX、 FI_{370} 与微生物代谢活动息息相关,与主成分 PC2 正相关,即 PC2 与微生物呼吸关系密切(图 7).

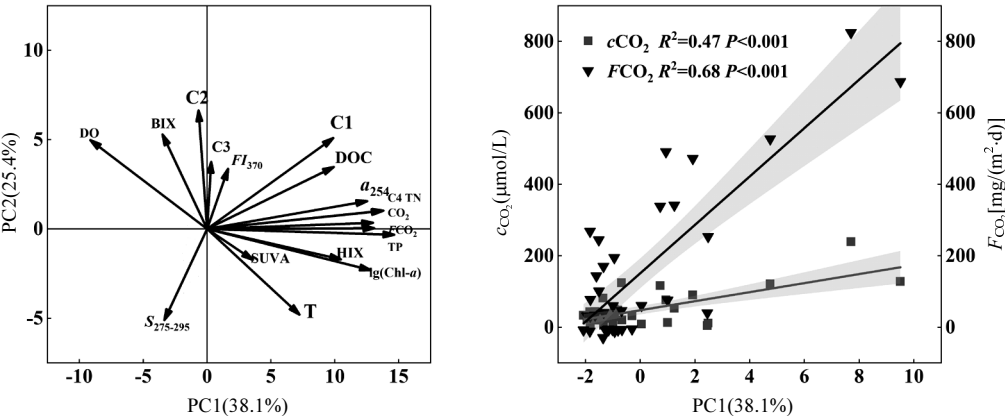


图7 巢湖环境因子主成分分析(a)及主成分 PC1 与 c_{CO_2} 、 F_{CO_2} 的相关性分析(b)

Fig.7 PCA factor loadings and scores for environmental variables of Lake Chaohu (a) and correlation between the scores of the first principal component PC1and c_{CO_2} , F_{CO_2} (b)

对 PC1 与 c_{CO_2} 和 F_{CO_2} 进行线性分析,也呈现显著正相关性($R^2=0.47$, $P<0.001$; $R^2=0.68$, $P<0.001$) (图 7).这也预示着巢湖湖区 c_{CO_2} 、 F_{CO_2} 与外源营养负荷输入高度关联.

3 讨论

3.1 巢湖富营养水平对 c_{CO_2} 、 F_{CO_2} 的影响

巢湖 c_{CO_2} 和 CO_2 扩散通量有显著的空间差异,高值主要分布于西部湖区,且自西向东不断降低,这与 TN、TP 等营养负荷指标有高度的一致性.巢湖是长江中下游典型的富营养化湖泊,近 80% 的营养负荷和来水量由十五里河、南淝河汇入^[2],经过巢湖主湖区的降解净化再由裕溪河流出,因此, TN、TP 大体上表现出由西向东不断减少的趋势,这与以往在巢湖的研究结果相一致^[22].由于西湾河流十五里河、南淝河流经合肥市,西部湖区的过高营养负荷使西部湖区富营养化频发,一般来说,浮游植物会通过光合作用来消减水体中 c_{CO_2} ^[3],有研究表明, Chl-a 浓度与水体 c_{CO_2} 呈显著负相关^[22],这与在水质较好的东部湖区观测结果相一致,但同时由于浮游生物的呼吸作用,亦或者是大量藻类衰减衍生有机质矿化分解, Chl-a 与 c_{CO_2} 在一定条件下也可能会呈现显著的正相关^[27-28],巢湖西部湖区夏季富营养化严重,水质较差,水体理化性质较复杂, CO_2 可能会由多方面产出,呼吸作用与光合作用的碳收支不平衡^[29-30], CDOM 的光降解或过饱和 CO_2 的外源河流输入^[13,31]均会弱化 Chl-a 浓度与 c_{CO_2} 关联性.

有研究表明, Chl-a 水平较高时, c_{CO_2} 变幅会增加^[29],蓝藻水华导致的藻类漂浮堆积会隔绝光照,降低浮游植物的光合速率及对水体中溶解态 CO_2 的消耗,致使区域内 c_{CO_2} 的升高,这也解释了在富营养水平较高的西部湖区与富营养水平较低东部湖区得出了相反的相关性.夏季 7 月西部湖湾高 F_{CO_2} 可能是由于温度升高,导致浮游生物活性提高,呼吸速率加快,且过高的营养负荷使得微生物大量繁殖. Zagarese 等^[4]在研究中指出,温度会加速新陈代谢,与光合速率相比,异养生物代谢对温度更敏感.从西部湖区到中部湖区,由于外源营养盐输入主要集中于西部湖区,向中东部湖区方向水体的营养水平不断降低,藻生物量大幅下降,因而藻源性有机质降解释放 CO_2 通量不断下降,这也可能是中东部湖区 c_{CO_2}

相较于西部湖区较低的原因之一.

3.2 巢湖水体 CDOM 来源组成对 c_{CO_2} 、 F_{CO_2} 的影响

自然湖泊 CDOM 主要来源于有机质的外源输入,即土壤植被有机质或动植物残体分解,亦或者是污水的排放^[32],也可能来源于浮游植物、微生物等一系列初级生产力降解分解产生.

从以往的研究来看,巢湖 CDOM 在 7 月主要来源于外源径流输入,且西部湖区受影响最大.呼吸作用是影响 CO_2 的主要因素之一, CDOM 作为细菌产能代谢原料,其组成来源与细菌代谢能力密不可分.外源 CDOM 进入湖区后,丰富了湖区碳源,经微生物作用,矿化分解为小分子有机物^[33-34],急剧消耗溶解氧的同时,也会产生大量的 CO_2 ,故巢湖表层水体细菌量在 7 月西部湖区最高,且自西向东不断降低(图 4),这与 c_{CO_2} 及 CDOM 的空间分布高度一致,此外表征外源输入主成分 PC1 与 DO 也观测到了显著的负相关. D'amario 等^[31]在研究中指出:分子量较大,结构复杂的 CDOM 更能对应较高的 CO_2 .一般来说,微生物通过利用较容易代谢的简单有机物来获能,以此分解较大、较复杂的有机物,而较大的 CDOM 也会通过光降解产生 CO_2 和较为简单的有机物^[12,35],所以陆源类腐殖质峰 C1、C4 与 c_{CO_2} 、 F_{CO_2} 存在正相关关系,且表征外源输入主成分 PC1 与 c_{CO_2} 、 F_{CO_2} 也有较好的正相关,7 月巢湖水温高,光照强,大量外源 CDOM 输入后迅速被微生物矿化与光解,直接导致陆源类腐殖质等组分被矿化为小分子有机物及无机碳,加剧了湖区 CO_2 的排放,这也与 7 月份西部湖区较高的 c_{CO_2} 和 F_{CO_2} 结果相一致(图 2).

巢湖 CDOM 在 4 月自身源信号较强,此时主要来源于生物降解, CDOM 的生物来源过程与微生物呼吸代谢密不可分,且 4 月水温较低,浮游植物的生物量与光合作用强度都不高,所以在 4 月的西部湖区与东部湖区观测到了较大的 F_{CO_2} (图 2).

DOC 作为呼吸作用的原料,通过微生物代谢分解产生 CO_2 ,所以通常 DOC 与 c_{CO_2} 会具有良好的正相关性(图 5),但在水质较好的中部湖区与东部湖区,却观测到了 DOC 与 F_{CO_2} 显著的负相关,这可能是由于 DOC 通过影响浮游植物生物量从而对 F_{CO_2} 产生影响. DO 是影响 CO_2 变化的另一重要指标,由于光合作用会消耗 CO_2 提升水体溶解氧,呼吸作用也会消耗溶解氧产生 CO_2 ,所以 DO 与 CO_2 通量往往呈显

著负相关^[36].但仅仅在西部湖区观测到负相关,这可能是中部湖区与东部湖区远离城市及入湖河口,外源有机碳浓度较低,因而矿化分解速率慢,较少消耗DO.

CDOM 来源组成对 CO_2 产生的影响还未被充分研究,但CDOM对 CO_2 的影响毋庸置疑.CDOM因能强烈吸收紫外辐射而快速被光降解产生 CO_2 ,同时由于对水体蓝光的强烈吸收从而直接影响浮游植物光合作用与呼吸作用及对 CO_2 的吸收与释放^[13,37].CDOM 中陆源腐殖质组分直接表征外源有机质的输入,能直接影响水体营养水平及有机物的积累与降解,进而促进 CO_2 排放,这也与主成分分析中的PC1结果相吻合,此外内源性组分由于生物活性强,与微生物新陈代谢过程息息相关,藻源性组分也可综合表征藻华的暴发与降解.基于此,今后可从CDOM来源组成与 CO_2 的潜在关联出发,以期对湖泊碳循环以及二氧化碳排放作出更准确的评价.

4 结论

4.1 巢湖 c_{CO_2} 均值表现为7月>4月>1月,空间上整体表现为西部湖区较高,中部湖区和西部湖区较低. F_{CO_2} 1月最低,且为弱汇,全湖月源汇总量为 $(-2389 \pm 486)\text{t C/mon}$,4,7月 F_{CO_2} 在西部湖区较高,4月整体 F_{CO_2} 较高,为强排放源,4,7月月源汇总量分别为 (5146 ± 3693) , $(5303 \pm 6662)\text{t C/mon}$.

4.2 主成分分析得到的PC1组分与外源营养负荷高度相关,且与 c_{CO_2} , F_{CO_2} 显著正相关,即外源营养负荷输入对 CO_2 产生有显著的促进作用且高富营养化可能会导致 CO_2 排放增加.

4.3 陆源类腐殖质组分C1、C4与 c_{CO_2} , F_{CO_2} 有显著的正相关性,且相关性高于DOC,此外也可用来表征外源营养负荷的输入,藻源类色氨酸组分C2,类酪氨酸组分C3与微生物呼吸代谢相关,也会影响 CO_2 排放.

参考文献:

- [1] Hyungseok P, Sewoong C, Sungjin K. Effect of buoyant turbulence and water quality factors on the CO_2 net atmospheric flux changes in a stratified reservoir [J]. *Science of the Total Environment*, 2021,776: 145940.
- [2] Zhang L, Liao Q J H, Gao R, et al. Spatial variations in diffusive methane fluxes and the role of eutrophication in a subtropical shallow

- lake [J]. *Science of the Total Environment*, 2020,759:143495
- [3] Xiao Q T, Xu X F, Duan H T, et al. Eutrophic Lake Taihu as a significant CO_2 source during 2000~2015 [J]. *Water Research*, 2020,170:115331.
- [4] Zagarese H E, Sagrario M, Wolf-Gladrow D, et al. Patterns of CO_2 concentration and inorganic carbon limitation of phytoplankton biomass in agriculturally eutrophic lakes [J]. *Water Research*, 2021,190(6):116715.
- [5] Xiao Q T, Duan H T, Qi T C, et al. Environmental investments decreased partial pressure of CO_2 in a small eutrophic urban lake: Evidence from long-term measurements [J]. *Environmental Pollution*, 2020,263:114433.
- [6] Zhou Y Q, Zhou L, Zhang Y L, et al. Autochthonous dissolved organic matter potentially fuels methane ebullition from experimental lakes [J]. *Water Research*, 2019,166:115048.
- [7] Singh S, D'sa E J, Swenson E M. Chromophoric dissolved organic matter (CDOM) variability in Barataria Basin using excitation-emission matrix (EEM) fluorescence and parallel factor analysis (PARAFAC) [J]. *Science of the Total Environment*, 2010,408(16): 3211-3222.
- [8] Zhang Y L, Zhou L, Zhou Y Q, et al. Chromophoric dissolved organic matter in inland waters: Present knowledge and future challenges [J]. *Science of the Total Environment*, 2021,759:143550.
- [9] Xenopoulos M A, Barnes R T, Boodoo K S, et al. How humans alter dissolved organic matter composition in freshwater: relevance for the Earth's biogeochemistry [J]. *Biogeochemistry*, 2021,154:323-348.
- [10] Clark C D, Bruyn W J D, Brahm B, et al. Optical properties of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) and dissolved organic carbon (DOC) levels in constructed water treatment wetland systems in southern California, USA [J]. *Chemosphere*, 2020,247: 125906.
- [11] Tao P R, Jin M, Yu X B, et al. Spatiotemporal variations in chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in a mixed land-use river: Implications for surface water restoration [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021,277:111498.
- [12] Lapierre J F, Guillemette F, Berggren M, et al. Increases in terrestrially derived carbon stimulate organic carbon processing and CO_2 emissions in boreal aquatic ecosystems [J]. *Nature Communications*, 2013,4(1): 2972-2979.
- [13] Terhi R, T P Y, A D G P. Large-scale patterns in summer diffusive CH_4 fluxes across boreal lakes, and contribution to diffusive C emissions [J]. *Global Change Biology*, 2015,21(3):1124-1139.
- [14] Wu Z S, Lai X J, Li K Y. Water quality assessment of rivers in Lake Chaohu Basin (China) using water quality index [J]. *Ecological Indicators*, 2021,121:107021.
- [15] 叶琳琳,吴晓东,刘 波,等.巢湖溶解性有机物时空分布规律及其影响因素 [J]. *环境科学*, 2015,36(9):3186-3193.
- [16] Striegl R G, Dornblaser M M, McDonald C P, et al. Carbon dioxide and methane emissions from the Yukon River system [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2012,26(4):GB00E05.

- [17] John T, Crawford, Robert G, et al. Emissions of carbon dioxide and methane from a headwater stream network of interior Alaska [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2013,118(2):482–494.
- [18] 俞晓琴,崔 扬,陈慧敏,等.城市不同类型水体有色可溶性有机物来源组成特征 [J]. *环境科学*, 2021,42(8):3719–3729.
Yu X Q, Cui Y, Chen H M, et al. Sources and optical dynamics of chromophoric dissolved organic matter in different types of urban water. *Environmental Science*, 2021,42(8):3719–3729.
- [19] Cui G N, Wang X, Li C H, et al. Water use efficiency and TN/TP concentrations as indicators for watershed land-use management: A case study in Miyun District, north China [J]. *Ecological Indicators*, 2018,92:239–253.
- [20] Zhou Y Q, Shi K, Zhang Y L, et al. Fluorescence peak integration ratio IC:IT as a new potential indicator tracing the compositional changes in chromophoric dissolved organic matter [J]. *Science of the Total Environment*, 2017,574:1588–1598.
- [21] Zhou Y Q, Liu M, Zhou L, et al. Rainstorm events shift the molecular composition and export of dissolved organic matter in a large drinking water reservoir in China: High frequency buoys and field observations [J]. *Water Research*, 2020,187:116471.
- [22] 齐天赐,肖启涛,苗雨青,等.巢湖水体二氧化碳浓度时空分布特征及其水-气交换通量 [J]. *湖泊科学*, 2019,31(3):766–778.
Qi T C, Xiao Q T, Miao Y Q, et al. Temporal and spatial variation of carbon dioxide concentration and its exchange fluxes in Lake Chaohu [J]. *Journal of Lake Sciences*, 2019,31(3):766–778.
- [23] 郭燕妮,李元鹏,石 玉,等.大型通江湖泊有色可溶性有机物对不同水文情景的响应 [J]. *环境科学*, 2020,41(5):2198–2209.
Guo Y N, Li Y P, Shi Y, et al. Response of Chromophoric dissolved organic matter dynamics to different hydrological scenarios in the two largest freshwater lakes connected to the Yangtze River [J]. *Environmental Science*, 2020,41(5):2198–2209.
- [24] 张柳青,彭 凯,周 蕾,等.南水北调东线中游枢纽湖泊有色可溶性有机物来源组成特征 [J]. *环境科学*, 2019,40(7):3018–3029.
Zhang L Q, Peng K, Zhou L, et al. Characterizing chromophoric dissolved organic matter in key lakes in the Middle Reaches of the East Route of the South-North Water Diversion Project [J]. *Environmental Science*, 2019,40(7):3018–3029.
- [25] 石 玉,周永强,张运林,等.太湖有色可溶性有机物组成结构对不同水文情景的响应 [J]. *环境科学*, 2018,39(11):491–524.
Shi Y, Zhou Y Q, Zhang Y L, et al. Response of chromophoric dissolved organic matter composition to different hydrological scenarios in large eutrophic Lake Taihu [J]. *Environmental Science*, 2018,39(11):491–524.
- [26] 李宇阳,郭燕妮,朱俊羽,等.不同水文情形下巢湖有色可溶性有机物来源及分布特征 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2021,41(10):3286–3293.
Li Y Y, Guo Y N, Zhu J Y, et al. Characterizing chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in Lake Chaohu in different hydrologic seasons [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021,41(10):3286–3293.
- [27] Amaral J H F, Borges A V, Melack J M, et al. Influence of plankton metabolism and mixing depth on CO₂ dynamics in an Amazon floodplain lake [J]. *Science of the Total Environment*, 2018,630:1381–1393.
- [28] Zhang W S, Li H P, Xiao Q T, et al. Urban rivers are hotspots of riverine greenhouse gas (N₂O, CH₄, CO₂) emissions in the mixed-landscape chaohu lake basin [J]. *Water Research*, 2021,189:116624.
- [29] Yang R J, Xu Z, Liu S L, et al. Daily pCO₂ and CO₂ flux variations in a subtropical mesotrophic shallow lake [J]. *Water Research*, 2019,153:29–38.
- [30] Karim A, Dubois K, Veizer J. Carbon and oxygen dynamics in the Laurentian Great Lakes: Implications for the CO₂ flux from terrestrial aquatic systems to the atmosphere [J]. *Chemical Geology*, 2011,281:133–141.
- [31] D'amario S C, Xenopoulos M A. Linking dissolved carbon dioxide to dissolved organic matter quality in streams [J]. *Biogeochemistry*, 2015,126(1/2):99–114.
- [32] Ruchi B, Osburn C L. Chromophoric dissolved organic matter composition and load from a coastal river system under variable flow regimes [J]. *Science of the Total Environment*, 2021,760:141414.
- [33] Grasset C, Sobek S, Schamweber K, et al. The CO₂-equivalent balance of freshwater ecosystems is non-linearly related to productivity [J]. *Global Change Biology*, 2020,26(10):5705–5715.
- [34] Zhao L Y, Li N, Huang T L, et al. Effects of artificially induced complete mixing on dissolved organic matter in a stratified source water reservoir [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2022,111:130–140.
- [35] Zhou Y Q, Li Y, Yao X L, et al. Response of chromophoric dissolved organic matter dynamics to tidal oscillations and anthropogenic disturbances in a large subtropical estuary [J]. *Science of the Total Environment*, 2019,662:768–778.
- [36] Varol M. CO₂ emissions from hydroelectric reservoirs in the Tigris River basin, a semi-arid region of southeastern Turkey [J]. *Journal of Hydrology*, 2019,569:782–794.
- [37] Yi Z, Blough N V. Photoproduction of one-electron reducing intermediates by chromophoric dissolved organic matter (CDOM): Relation to O₂⁻ and H₂O₂ photoproduction and CDOM photooxidation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016,50(20):11008–11015.

致谢: 感谢邹伟、施坤、李娜、叶小锐、张成英等同志在野外及室内实验过程中给予的帮助。

作者简介: 李宇阳(1997–),男,安徽淮南人,南昌大学硕士研究生,主要从事有色可溶性有机物循环与水污染治理.发表论文 2 篇。