



中国环境科学
China Environmental Science
ISSN 1000-6923, CN 11-2201/X

《中国环境科学》网络首发论文

题目: 鄂西喀斯特小流域河流溶存甲烷浓度时空变化特征
作者: 许浩霆, 陈敏, 肖尚斌, 虞之峰, 梁爽, 郑祥旺
DOI: 10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20210408.001
收稿日期: 2020-12-22
网络首发日期: 2021-04-08
引用格式: 许浩霆, 陈敏, 肖尚斌, 虞之峰, 梁爽, 郑祥旺. 鄂西喀斯特小流域河流溶存甲烷浓度时空变化特征. 中国环境科学.
<https://doi.org/10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20210408.001>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式 (包括网络呈现版式) 排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊 (光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊 (网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊 (网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物 (ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

鄂西喀斯特小流域河流溶存甲烷浓度时空变化特征

许浩霆¹, 陈敏^{1,2*}, 肖尚斌^{1,2,3**}, 虞之峰¹, 梁爽¹, 郑祥旺¹

(1. 三峡大学水利与环境学院, 宜昌 443002; 2. 三峡库区生态环境教育部工程研究中心, 宜昌 443002;
3. 三峡水库生态系统湖北省野外科学观测研究站, 宜昌 443002)

摘要: 本研究以宜昌境内喀斯特河流下牢溪为研究对象, 通过对流域内 15 个采样点为期一年间隔 2 周的水量、水质及 CH₄ 浓度同步监测, 探讨河流溶存 CH₄ 浓度时空变化规律及影响因素。结果表明: 下牢溪溶存 CH₄ 浓度变化范围为 0.002~1.492 μmol/L, 全年平均浓度 0.133 μmol/L, 整体表现为大气 CH₄ 的“源”。河流溶存 CH₄ 浓度呈现夏秋高、冬春低的变化特征, 主要受温度驱动。雨季 CH₄ 浓度受温度和降雨共同调控。温度越高, 产生流量稀释效应的降雨量阈值也越大。下牢溪 CH₄ 浓度空间分异性显著, 小型拦水坝前浓度最高, 最低值出现在河底比降大的天然峡谷型河道。人为活动不同程度的提高了相应河段的 CH₄ 浓度水平, 是小流域 CH₄ 浓度空间分布格局的重要影响因素。流域 CH₄ 浓度空间分布无明显时间稳定性特征, 这可能与陆源输入及水平、垂向输出等动态因素有关, 因此, 实施全流域采样监测对小型河流碳排放估算十分必要。

关键词: 小流域; 河流; CH₄; 溶存浓度; 时空变化

中图分类号: X142 文献标识码: A

Temporal and Spatial Pattern of Dissolved Methane Concentration in the River of a Small Karst Watershed in Western Hubei

XU Hao-ting¹, CHEN Min^{1,2*}, XIAO Shang-bin^{1,2,3**}, YU Zhi-feng¹, LIANG Shuang¹, ZHENG Xiang-wang¹
(1. College of Hydraulic and Environmental Engineering, China Three Gorges University, Yichang 443002, China;
2. Engineering Research Center of Eco-environment in Three Gorges Reservoir Region, Yichang 443002, China;
3. Hubei Field Observation and Scientific Research Stations for Water Ecosystem in Three Gorges Reservoir, Yichang 443002, China)

Abstract: This study focused on Xiaoxi, a karst river in Yichang, to explore the temporal and spatial pattern of dissolved methane concentration and its driving factors via biweekly measurements of flow, water quality and methane concentrations at 15 sampling sites in the watershed during a year. Results showed that dissolved CH₄ concentrations ranged between 0.002 and 1.492 μmol/L, and the mean concentration was 0.133 μmol/L, indicating a net source of methane to the atmosphere. The riverine CH₄ concentrations were relatively high in summer and autumn while lower in winter and spring, which was mainly driven by temperature. In wet season, the CH₄ concentration was jointly regulated by temperature and precipitation. The higher the temperature, the larger the threshold value of rainfall that could trigger the flow dilution effect. There was significant spatial heterogeneity in riverine CH₄ concentration, with the highest value observed in front of small dams, while the lowest in the natural canyon reach with a large bed slope. Human activities led to varying degrees of increase in riverine CH₄ concentration of relevant reaches. It was recognized as an important factor controlling the spatial pattern of dissolved CH₄ concentration in the small watershed. The spatial distribution of CH₄ concentration did not show significant temporal stability, which may be related to dynamics involved in processes of terrestrial inputs, horizontal and vertical outputs and so on. Accordingly, measurements across the whole watershed shall be necessary for an accurate estimation of carbon emission from a small river.

Key words: small watershed; river; methane; dissolved concentration; temporal and spatial variation

自南极有气象记录以来, 首次有站点气温超过 20℃, 全球变暖问题越来越严峻。CH₄ 作为主要温室气体之一, 虽然排放量小于二氧化碳, 百年尺度上 CH₄ 的增温潜势为 CO₂ 的

收稿日期: 2020-12-22

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41807513, 51979148); 湖北省自然科学基金创新群体项目 (2019CFA032)

*责任作者, 讲师, E-mail: minchen@ctgu.edu.cn; ** 教授, shangbinx@163.com

28~34 倍^[1]。淡水生态系统是全球碳循环的重要组成部分，不仅迁移转化了大量来自陆地的碳，同时也是全球 CH_4 的重要来源^[2]。目前，有关淡水生态系统 CH_4 排放的研究主要集中于湿地^[3]、湖库^[4]、池塘^[5]等静水环境，而对河流生态系统的关注相对不足^[6]。研究显示，世界上大部分河流水体 CH_4 处于过饱和状态，表现为大气 CH_4 的“源”^[6-8]。据估算，全球河流表面积仅占陆地表面积（不含冰川）的 0.58%^[9]，但河流 CH_4 年排放量达 26.8Tg^[10]，占内陆水体的 26%，河流对全球碳循环及温室效应的贡献不容小觑。

与湖泊水库不同，河流由于较好的曝气条件通常处于非严格厌氧状态，但河流水体仍具有较高的 CH_4 浓度^[11]。研究表明，河流 CH_4 排放呈现显著的时空变异性，导致全球河流碳排放量估算存在较大的误差^[12]。淡水生态系统广泛采用的通量箱法并不适用于流动水体条件^[13]，尤其是流速较快的山区河流或溪流。河流 CH_4 排放通常采用薄边界层模型估算，其可靠性依赖于河流溶存 CH_4 浓度的准确获取，因而对流域范围河流 CH_4 浓度时空分布规律的探讨显得十分必要。已有研究表明，河流溶存 CH_4 浓度存在一定的季节性特征，如丰水期多呈现出 CH_4 浓度低值，与流量稀释效应相关，河流 CH_4 浓度与流量表现为负相关^[14]。但在湿地、林地较为丰富的河流，丰水期大量植被和土壤被淹没形成 CH_4 产生源，会造成水体 CH_4 浓度的明显升高，流量和河流 CH_4 浓度变化表现出一致性^[14, 15]。空间上，同一流域内不同级别河流、不同河段水体 CH_4 浓度都呈现出较大差异。有研究表明，河流级别越高， CH_4 浓度越低^[8, 14]，但亦有研究发现，更高级别河流的 CH_4 浓度更高，或下游水体 CH_4 浓度显著高于上游^[16, 17]。河流 CH_4 浓度的空间差异性更可能与土地利用类型及人为活动影响有关，如 Borges 等^[8]在欧洲默兹河观测到农田、牧场附近水体 CH_4 浓度明显高于森林，赵强等^[18]观察到脱甲河水系 CH_4 浓度高值出现在上游有医院坐落的支流河段，而最低值出现在山间林区。

虽已有不少研究对河流溶存 CH_4 浓度时空变化特征进行了探讨，但多基于少数样点或特征时段的观测，对全流域范围河流 CH_4 浓度时空分布规律的认识仍不足。此外，目前关于河流 CH_4 排放或浓度特征的研究多集中于大江大河，对中小型河流、溪流的研究相对较少，而这些河流可能具有更大的碳排放潜力^[12, 19]。我国西南部是世界最大的喀斯特分布区之一，喀斯特地区因其特殊的地质背景和生态系统，是碳循环最为活跃的区域，且对人类活动敏感、具有生态脆弱性。本研究选取我国鄂西长江小流域——下牢溪为研究对象，该流域为典型喀斯特地貌，通过为期一年的水质水量及 CH_4 浓度同步监测，探讨河流溶存 CH_4 浓度时空变化规律及其影响因素，以丰富对喀斯特河流温室气体赋存情况的认识，并为河流生态系统碳排放估算提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区域及采样点布设

下牢溪是长江左岸的一级支流，位于湖北省宜昌市夷陵区，地理位置为 30°46'N~30°58'N，111°10'E~111°18'E。流域面积 130.98km²，流域平均高程约 550m，河床

坡降 1.7%。下牢溪地质属典型喀斯特地区，是一条山溪性河流。流域内多年平均气温 16.9℃，多年平均降水量 1215.6mm，多年平均径流量 0.6769 亿 m³。流域地处亚热带季风气候区，年内降水分布不均，4—10 月降水量占到年降水量的 86.6%。流域土地利用类型以林地（人工柏树林）为主，占比 85.30%，其他包括耕地（11.64%）、裸地（1.23%）、居民用地（1.82%）等。流域内无涵闸、泵站分布，拦（跨）河建筑物主要有 15 处拦水坝、3 处漫水桥。下牢溪是宜昌地区的避暑圣地之一，河流沿岸分布有居民，部分开设农家乐、户外烧烤、游泳池等，5—10 月为旅游旺季，冬季游客较少。

自上游向下游共布设 15 个观测点（图 1），于 2019 年全年每隔约 2 周进行 1 次采样监测，由于仪器故障，2 月缺测 1 次。13 号点所在西支为下牢溪干流，由于 13 号点上游难以采样，本文将 1~10 号点所在河道定义为主河道，11、12、13、14、15 号点分别为汇入支流采样点。15 个观测点中，1 号点为典型山区河道，河道狭窄，河底坡降大（10.02%），河底河岸均为岩石，无泥沙，两岸无居民与耕地；11 号点本身流量极小同时有密集堆积的石块导致水流成为缓流水体；12、13、5、10 号点设在拦水坝前，12、5 号点水位壅高明显，类似小型池塘；14 号点附近开设农家乐，河道夏秋季人为蓄水形成游泳池，春冬季为天然河流；其余采样点处为天然河道，河底比降 4.85%±3.13%。从土地利用情况来看，5~7 及 13、14、15 号点位于姜家庙村中心区域，河岸两旁居民及耕地分布较为集中（图 1）。

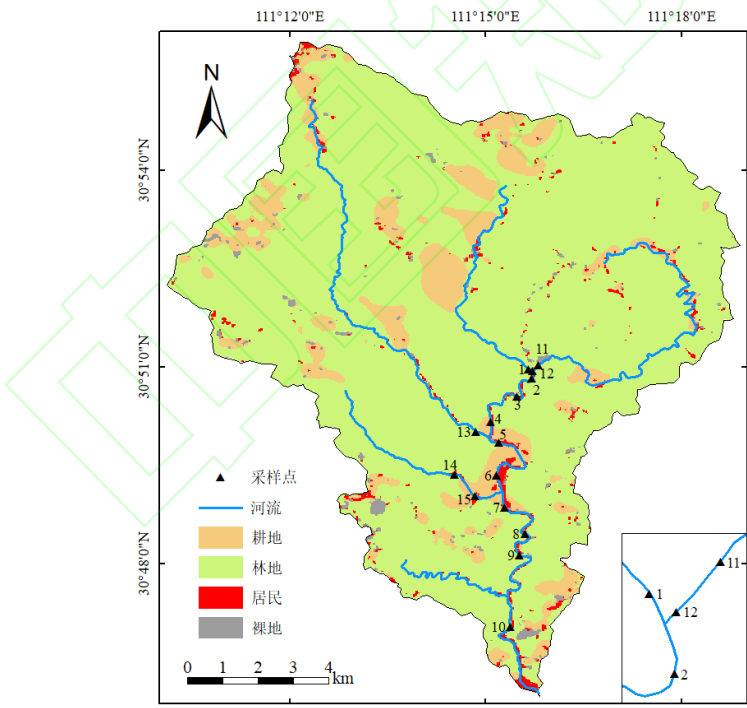


图 1 下牢溪流域观测点分布图

Fig.1 Map of Xiaolaoxi Watershed and the observation sites

1.2 样品采集与分析

每次采样利用卷尺对每个采样断面的河宽、河深进行测量，采用手持式流速仪测定断面流速，通过流速面积法计算断面流量（较规则断面近似为矩形，不规则断面分段测定和计算）；用多参数水质分析仪（HYDROLAB DS5，美国）对水温、溶解氧（DO）等指标进行测定。

降雨数据采用宜昌市水雨情系统下牢溪姜家庙站的逐小时雨量资料。

水样采集时，先将洗净的 500mL 聚乙烯瓶用少量河水润洗 2~3 次，每个观测点采集 3 个样，取表层水体，用于 CH₄ 浓度和各项水质参数的测定。水样密封后放入冷藏恒温箱(4℃)保存并带回实验室，于 48 小时内分析完毕。

采用自主专利的水-气 CH₄ 快速平衡装置（专利号：201810635867.2）及方法^[20]连接温室气体分析仪（G2201-i,Picarro）测定水样中的溶存 CH₄ 浓度。氨氮(NH₄⁺-N)采用纳氏试剂分光光度法测定（HJ 535-2009）；硝酸盐氮(NO₃⁻-N) 采用紫外分光光度法测定（HJ/T 346-2007）；总氮(TN) 采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法测定（GB 11894-89）；总磷(TP) 采用钼酸铵分光光度法测定（GB 11893-89）。

1.3 数据处理与统计分析

本文采用单因素方差分析(ANOVA)检验不同季节、不同点位 CH₄ 浓度是否存在显著差异（ $P=0.05$ ）；采用 Spearman 相关分析探求各水体理化因子与 CH₄ 浓度之间的相关性；通过系统聚类分析探讨流域内 CH₄ 浓度时间变化的空间一致性和差异性；采用时间稳定性分析^[21] 检验河流 CH₄ 浓度的空间分布在时间上是否具有持续性。除时间稳定性分析外，其它分析中 CH₄ 浓度均进行对数处理。

2 结果与分析

2.1 河流水文及水体理化因子

下牢溪年内水文及水体理化因子特征值如表 1 所示。主河道的平均流速略大于汇入支流，但最大值接近汇入支流的两倍，平均流量比汇入支流高 5 倍，汇流最大流量仅 0.615m³/s，主河道最大流量达 4 m³/s，受 2019 年长江中下游地区秋旱影响，秋冬流量较小，最小流量仅 0.002m³/s。全年水温变化范围为 5.81~30.81 ℃，主要受气温影响，主河道与支流差别不大。pH 值范围介于 7.36~9.16，干支流差别不大，均呈弱碱性。水体电导率变化范围在为 348~496μS/cm 之间。主河道中溶解氧饱和度均值为 111.4%，略高于汇入支流的 106.4%，但整条河流溶解氧最大值出现在支流，达 161.7%。主河道中氮素（NH₄⁺-N、NO₃⁻-N、TN)浓度水平均高于汇入支流。河流总磷浓度介于 0.001~0.464mg/L 之间，主河道与汇入支流浓度相差不大。

表 1 下牢溪水文及水体理化参数

Table 1 Hydrological and physicochemical properties of the Xialaoxi River											
类型	特征值	流速 (m/s)	流量 (m ³ /s)	水温 (℃)	pH 值	电导率 (μS/m)	溶解氧 饱和度 (%)	氨氮 (mg/L)	硝氮 (mg/L)	总氮 (mg/L)	总磷 (mg/L)
主河道	最小值	0.068	0.019	6.01	7.36	348	64.7	0.009	0.306	0.546	0.001
	平均值	0.568	0.578	18.10	8.45	427	111.4	0.124	1.235	1.468	0.023
	最大值	3.416	4.000	30.81	9.14	494	147.4	0.712	2.040	3.339	0.411
汇入支流	最小值	0.051	0.002	5.81	7.55	355	63.5	0.003	0.154	0.322	0.001
	平均值	0.470	0.112	17.89	8.36	434	106.4	0.117	1.224	1.453	0.018
	最大值	1.766	0.615	30.41	9.16	496	161.7	0.498	2.281	2.749	0.464

下牢溪表层水体溶存 CH₄ 浓度与各环境因子的相关分析结果如表 2 所示。从全年看，溶存 CH₄ 浓度与氨氮表现为显著正相关 ($P<0.05$)，与水温、pH、电导率、溶解氧饱和度、硝氮及总氮之间的相关性均达到极显著水平 ($P<0.01$)。河流 CH₄ 浓度与大多数环境因子的相关性表现出季节性差异，但与硝氮、总氮在四季均表现为显著负相关。

表 2 下牢溪溶存 CH₄ 浓度与各环境因子 Spearman 相关系数

Table 2 Spearman's correlation coefficients of dissolved CH₄ concentrations and environmental factors in Xialaoxi

	流速	流量	水温	pH 值	电导率	溶解氧饱和度	氨氮	硝氮	总氮	总磷
全年	0.09	-0.02	0.43**	-0.23**	-0.20**	0.29**	0.12*	-0.45**	-0.43**	0.09
春	0.14	0.10	0.23*	-0.06	-0.01	0.01	0.30**	-0.50**	-0.44**	-0.01
夏	0.24	-0.07	-0.04	-0.10	-0.25*	0.28**	0.27*	-0.62**	-0.54**	0.11
秋	0.13	-0.17	0.01	-0.23	0.09	-0.19	0.12	-0.49**	-0.54**	-0.07
冬	-0.19	-0.34**	0.42**	0.00	-0.14	0.26*	0.04	-0.59**	-0.66**	0.02

注：（1）*表示显著性水平达到 0.05，**表示显著性水平达到 0.01；
（2）采用气象划分法划定四季，即 3—5 月为春季、6—8 月为夏季、9—11 月为秋季、12—2 月为冬季。

2.2 水体溶存 CH₄ 浓度时空变化特征

下牢溪溶存 CH₄ 浓度变化范围在 0.002~1.492μmol/L 之间，全年平均浓度为 0.131μmol/L，受挡水影响明显的缓流水体平均 CH₄ 浓度达(0.245±0.321)μmol/L，而天然河道中的平均 CH₄ 浓度仅(0.093±0.118)μmol/L。除 1 号点冬季个别月份，下牢溪河流溶存 CH₄ 浓度均达到超饱和，表现为大气 CH₄ 的“源”。下牢溪溶存 CH₄ 浓度略低于长江下游徐六泾站全年平均浓度 0.168μmol/L^[22]，远低于全球河流平均浓度(1.35±5.16)μmol/L^[10]。

下牢溪表层水体溶存 CH₄ 浓度年内变化及采样间隔期降雨情况如图 2a 所示。全年 CH₄ 浓度与气温变化趋势基本一致，最高值出现在七月，最低值出现在一月。2019 年总降雨量 933mm，最大间隔期降雨出现在七月下旬，高达 189mm。具体而言，一月底 CH₄ 浓度降至最低，3 月春季回暖出现第一次小峰值后开始下降；4 月至 7 月，CH₄ 浓度呈现稳定上升趋势，7 月中旬出现全年峰值，其后迅速下降，降雨径流导致的流量稀释效应明显。秋季 CH₄ 浓度水平回升，之后随着温度降低，整体呈下降趋势，恢复至年初相近水平。

由下牢溪溶解 CH₄ 浓度空间分布情况（图 2b）可知，全流域最高值出现在拦水坝前 5 号点，而最低值出现在天然峡谷型河道 1 号点。受挡水影响明显的缓流水体溶存 CH₄ 浓度显著高于天然河道 ($P<0.01$)。从主河道 CH₄ 浓度沿程变化情况来看，2 号点较 1 号点浓度明显升高，2、3、4 号点逐渐降低，5 号点再次出现 CH₄ 浓度高值后，沿程逐步降低至 7 号采样点，其下游 8、9 号点略微回升，10 号点又一次下降。汇入支流上采样点处多为缓流水体，虽然 14 号点在缓流水体中具有较低的 CH₄ 浓度水平，但异常高值不可忽视；11、13 号点 CH₄ 浓度相差不大，但均低于下游临近处的 12、5 号点。

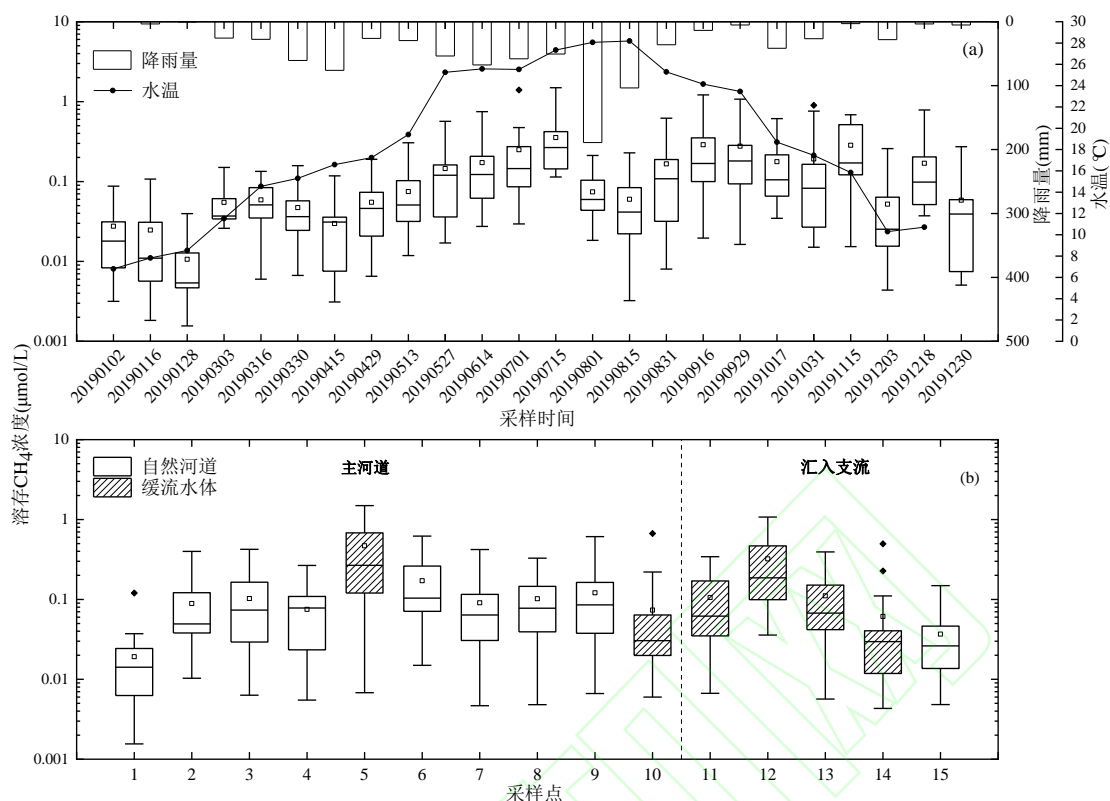


图 2 下牢溪 CH_4 浓度时空变化箱线图

Fig.2 Boxplots of temporal and spatial variations of CH_4 concentration in Xialaoxi

3 讨论

3.1 下牢溪 CH_4 浓度的主要影响因素

由相关性分析结果可知（表 2），下牢溪 CH_4 浓度受多重环境因子的影响。无论河流中 CH_4 是沉积物产生还是陆域土壤厌氧层的输入^[12]，随着温度上升，沉积物及土壤中产甲烷菌活性增强，导致水体中 CH_4 浓度的升高，下牢溪 CH_4 浓度与水温表现出极显著正相关关系，与已有研究结论一致^[23, 24]。下牢溪水体因碳酸盐岩溶蚀作用表现出明显的弱碱性，产甲烷菌最适宜生长环境是中性环境，pH 偏高或偏低均会抑制其生长^[25]，下牢溪 pH 值均在 7 以上，最高可达 9.16，因而溶存 CH_4 浓度与 pH 呈现出显著负相关。同时也可以推断，水体碱性较高可能是造成喀斯特河流 CH_4 浓度较低的主要原因。水体电导率高时，水中电子受体抑制 CH_4 产生，因而二者表现为负相关关系^[26]。DO 是湖库 CH_4 浓度及释放的主要影响因素^[27, 28]，然而对于河流而言（尤其是溪流），良好的曝气条件使河流水体溶氧超饱和，DO 并非好氧 CH_4 氧化的制约性因素，低浓度 CH_4 水体中的氧化活性主要受 CH_4 浓度限制^[29]。此外，溪流通常水深较浅，氧化过程受光辐射影响明显^[30]，一定程度上抑制了好氧甲烷氧化菌的活性。然而，相关分析结果显示，下牢溪夏冬两季的 DO 与 CH_4 浓度达到显著正相关，这是因为夏季水生植物、藻类光合作用增强，水体 DO 浓度升高，水体溶存 CH_4 浓度

受水温主导也呈现上升, 冬季则反之, 因此 DO 与 CH₄ 浓度恰好表现为正相关, 但 DO 并非溪流溶存 CH₄ 浓度的主要控制因子。

已有研究表明, 铵盐能被甲烷氧化酶氧化, 从而代替 CH₄ 消耗^[12], 因此二者通常表现为正相关。本研究 NO₃⁻ 与 CH₄ 浓度于全年四季均呈现极显著负相关, 与 Schade 等^[6]在美国 Lamprey 河流域源头溪流的研究发现一致。NO₃⁻ 一方面可作为电子受体抑制 CH₄ 产生^[31], 另一方面在缺氧条件下, 可受细菌作用直接氧化 CH₄^[32]。此外, NO₃⁻ 能够参与 CH₄ 厌氧氧化并提高土壤 CH₄ 氧化速率^[33]。下牢溪天然河道河床多为卵石, 且水浅、富氧等特征不具备水体中的 NO₃⁻ 影响条件, 很可能主要来自陆域土壤厌氧层的输入, 使 NO₃⁻ 与 CH₄ 浓度在水体中表现为负相关。由表 2 可知, NH₄⁺-N 在 TN 中占比较小, NO₃⁻-N 占比高达 84%, 所以 TN 与 CH₄ 之间的相关性由 NO₃⁻ 主导, 因此二者也表现出显著的相关性。P 元素对 CH₄ 氧化菌存在促进和抑制双重作用^[12], 二者未表现出明显相关性。

3.2 溶存 CH₄ 浓度年内变化规律及影响因素

由图 2a 可知, 下牢溪 CH₄ 浓度的年内变化趋势与温度大体一致, 受温度的驱动明显, 夏秋 CH₄ 浓度显著高于春冬水平($P<0.01$)。此外, 河流 CH₄ 浓度年内变化过程中, 降雨径流的调控性影响也较为显著。4 月与 8 月出现的 CH₄ 浓度下降, 正好对应于采样间隔期降雨量极值, 反映出明显的流量稀释效应。然而, 在雨热同期的气候条件下, 降雨和温度对河流 CH₄ 浓度的共同影响值得进一步探究。5 月中旬之前, 水温单调增加且低于 20℃, 三月末和四月中旬测定的 CH₄ 浓度出现连续下降, 这两次采样的前期降雨量均超过 60mm, 高出一至五月的其他间隔期降雨两倍以上。而当水温增至 25℃, 6 月中旬采样的间隔期降雨量同样达 60mm 以上, 但未能改变 CH₄ 浓度的上升趋势。由此可见, 当水温低于 20℃时, 60mm 以上降雨量能够对河流 CH₄ 浓度产生较为明显的稀释作用, 而随着水温进一步升高, 需要更大降雨量才能取代水温成为主要控制因子。5 月中旬至 8 月底, 水温超过 25℃期间, 8 月前后两次采样出现 CH₄ 浓度下降: 8 月初的间隔期降雨达 189mm, CH₄ 平均浓度陡降约 0.281μmol/L; 8 月中旬采样间隔期降雨 103.5mm, 浓度下降趋势平缓。有研究表明温度在 20~25℃时土壤 CH₄ 排放量可增加一倍^[34], 考虑到陆源横向输入是河流 CH₄ 的主要来源^[12], 推测当夏季水温达 25℃, 降雨量至少达 100mm (如一场大暴雨或梅雨期数日连续降雨) 才可能出现明显的流量稀释效应。

为探究流域内不同点位 CH₄ 浓度年内变化是否一致, 将浓度以 Pearson 相关系数为度量标准进行系统聚类分析, 反映不同点位时间序列变化趋势的相似性, 结果如图 3 所示。14 号点单独被分为一类, 这是由于 14 号点受人为活动的特殊影响 (搭建临时建泳池) 导致的, 夏秋季与春冬季的水力学特性截然不同, 因此 14 号点年内变化规律与其他点位差异最大。6 号点和 11、12 号点的变化趋势也与其他点位差异较大。虽然 6 号点位于主河道, 但其上游 300m 处有流域内最大的拦水坝 (坝长约 40m), 蓄水范围途经流域内人口、耕地分布最为密集的区域, 坝前水体 CH₄ 浓度特征应具有其特殊性, 而坝后 CH₄ 溶存浓度一定程度上受到坝前浓度变化以及拦水坝蓄泄水的影响^[28]。11、12 号点位于同一条汇入支流, 该支流上

游属另一村落，可能是居民生活情况不同导致的差异。总体来看，主河道 1、2、3、4、5、7、8、9 的变化情况一致，其中上游 2~4 号点和下游 7~9 号点所在河段同为天然河道，距离为 10 时被分为一大类，但距离为 5 时被细分为两类，说明二者整体趋势相同但存在细微差异。两河段年内动态变化主要差异出现在 1 月中下旬、3 月下旬以及 11 月下旬（图 4）。1 月中下旬上游开始上升时，下游却迅速下降，可能是因为冬季水温高于陆温，水体底部相较于土壤更适宜 CH_4 产生，因此上游 CH_4 得到 12 号点拦水坝前水体补充，而下游陆源输入较少，再经沿程脱气，水体 CH_4 浓度降低。3 月下旬和 11 月下旬均表现为下游增加、但上游波动变化不大，对照降雨变化情况（图 2a），这两次上升前均有半个月以上的少雨天气，下游河段附近耕地较多，土壤产 CH_4 量多于上游林地^[8]，经过超过半个月在土壤中的累积，下游 CH_4 浓度在土壤厌氧层潜流输入作用下上升^[11]。

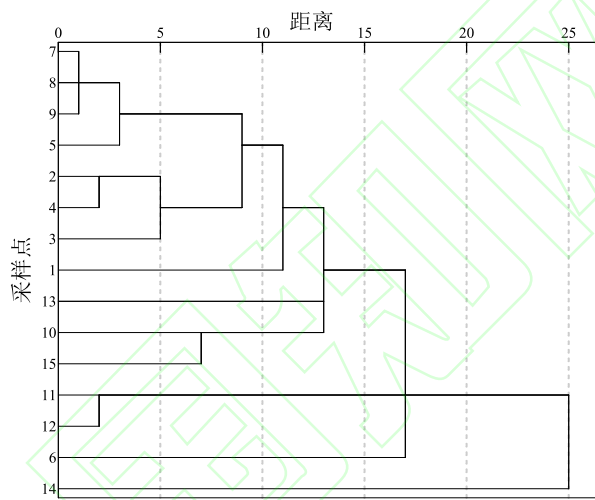


图 3 各采样点 CH_4 浓度年内变化聚类分析树状图

Fig.3 Dendrogram of cluster analysis on temporal dynamics of CH_4 concentrations in each sampling site during the year

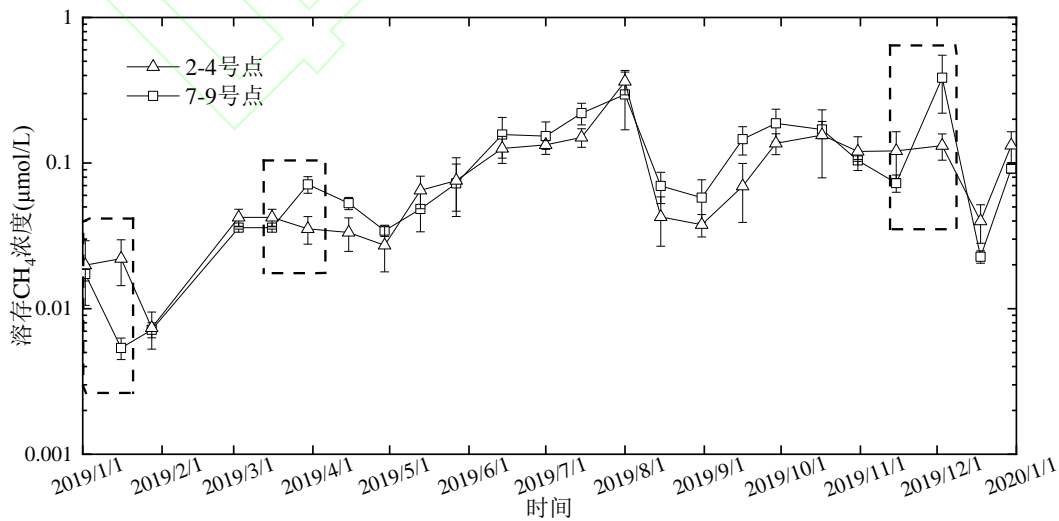


图 4 部分点位 CH_4 浓度年内变化误差条图

Fig.4 Error bar plots of CH_4 concentration variations in some sampling sites during the year

3.3 溶存 CH₄ 浓度空间分布规律及控制因素

由图 2b 可知, 1 号点全年浓度均处于较低水平, 这与该点位处特殊的地貌、水文条件密切相关。1 号点为天然峡谷型河道, 河岸、河床均为岩石, 缺乏横向输入条件, 喀斯特地下环境普遍被认为是大气 CH₄ 的“汇”^[35], 地下水排泄可能无法造成溪流水体较高浓度的 CH₄, 这与非喀斯特河流情况相异^[36]。此外, 1 号点处河底比降显著高于其他点位, 气体交换速率高^[37], 水流脱气作用亦使该处呈现较低浓度水平。主河道上 2 号点相较于 1 号点浓度迅速升高, 源于 11、12 号点支流较高浓度 CH₄ 的汇入。由于溶存 CH₄ 浓度达到超饱和, 伴随水流过程气体的释放, 3、4 号点逐渐降低。支流 13 号点附近夏秋季常有游客烧烤, 受人为干扰影响 CH₄ 浓度略高于 4 号点。6 号点的 CH₄ 浓度水平高于其他天然河道采样点, 很可能源自上游拦水坝下泄的高浓度 CH₄。支流 14 号点处平均 CH₄ 浓度并不高, 但异常高值反映出夏季临时游泳池搭建对溶存 CH₄ 的影响, 其下游 15 号点附近有大量耕地, 却未呈现出高浓度 CH₄, 可能受上游来流输出的影响更为显著, 即使在夏季, 14 号点的异常高值也未抵达 15 号点, 可能由于天然溪流河道水跌脱气导致。7 号采样点位于主河道上 14、15 号点所在支流汇入处下游, CH₄ 浓度水平介于 6 号和 15 号点之间。虽然与上游 3、4 号点同处于天然河道, 但 7~9 号点附近居民及耕地分布较为集中, 平均 CH₄ 浓度高于上游, 且沿程浓度逐渐上升, 源自沿程居民生活污水的排放以及河岸土壤的横向输入。下游耕地中的有机质含量高于上游林地^[38], 土壤产 CH₄ 量更高^[39], 陆源输入影响更为显著, 且沿程输入的“累积效应”使溶存 CH₄ 呈上升趋势。

本研究发现, 受挡水影响明显的缓流水体中 CH₄ 浓度显著高于天然河道 ($P<0.01$)。12、5 号点处的高浓度 CH₄ 突出反映了河流筑坝的影响, 一方面淹水后本被储存在植被和土壤中的碳, 以及上游有机物的拦截与蓄积, 为产甲烷菌提供充足的碳源^[40], 另一方面被壅高的水位为产甲烷菌创造适宜的底部厌氧环境。由于溪流流量较小, 蓄水深度较浅, 河流小型拦水坝与江河大坝对水体温室气体赋存及排放的影响存在差异。已有研究表明, 水深可能是影响坝前溶存 CH₄ 向大气释放的决定性因素^[41], 水深越深, 底部产生的高浓度 CH₄ 在向上扩散过程中被大量氧化^[29], 因此大型水库坝前 CH₄ 排放量反而低于下游河道的释放量^[42]。而溪流拦水坝坝前水深较浅, 且由于体量小对两岸人为活动的响应更为明显, 因此溪流拦水坝坝前水体具有较高的溶存 CH₄ 浓度。有研究表明面积小于 1000m² 的小型池塘 CH₄ 排放量占全球池塘 CH₄ 排放量的 40.6%^[43], 然而目前估算溪流碳排放量时, 通常将各级河流采样点 (多位于天然河道) CH₄ 浓度的中位数或平均值作为全河平均水平, 忽视了筑坝形成的高浓度 CH₄ 水域, 因此溪流受小型拦水坝影响形成的缓流水体很可能是被低估的温室气体排放源^[44]。综上所述, 农业活动、居民生活、休闲娱乐、筑坝拦水等均不同程度的提高了相应点位或河段的 CH₄ 浓度水平, 人为活动可以被认为是小流域 CH₄ 浓度空间分布格局的重要影响因素。

为探究河流 CH₄ 溶存浓度的空间分布在时间上是否具有持续性^[21], 本文引入土壤水研究领域的时间稳定性 (Temporal stability) 分析^[45], 该方法认为: 如果把所有点位的观测结

果从小到大排列起来，一些样点总能够很好地代表所有采样点的平均水平，而另外一些样点总是低于或高于平均水平，这种空间分布状况不随时间改变的相似性就称为时间稳定性现象。根据平均相对差从小到大的顺序点汇 15 个观测点溶存 CH_4 浓度的时间稳定性结果（图 5a），各点位平均相对差的标准差均较大，标准差最小的 1 号点也接近 10%，说明流域 CH_4 溶存浓度空间格局并不具有时间稳定性。然而，标准差较大的 5 号点 CH_4 浓度在全年 62.5% 时间内为所有采样点浓度的最高值，次高值占到 29.2%，其高浓度 CH_4 存在一定的时间稳定性特征，但由于受拦水坝影响的采样点（尤其 12、5 号点） CH_4 浓度高出其他点位近一个数量级，基于相对差分法的计算结果难以准确反映各点的时间稳定性，因此针对天然河道采样点进行进一步分析（图 5b）。根据代表性样点平均相对差接近零且标准差较小的原则，7 号点倾向于反映天然河道溶存 CH_4 浓度的平均水平，但其标准差仍较大（29.7%），且除 1 号点外，天然河道中样点的标准差平均达 41.4%，说明流域内河流溶存 CH_4 浓度空间分布在时间上并不持续，这可能与 CH_4 陆源输入及水平、垂向输出等动态、多变的因素的有关。鉴于此，开展全流域采样监测对于小型河流（尤其是溪流）碳排放估算是必要的。

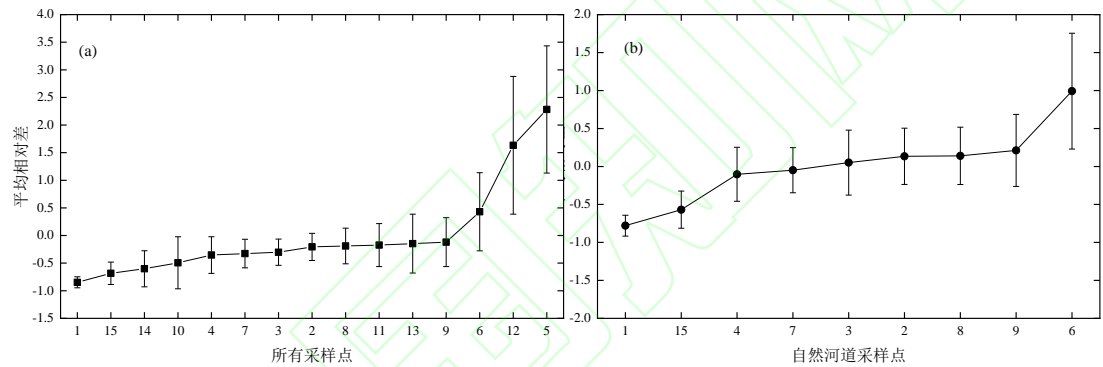


图 5 各点位 CH_4 浓度相对于平均 CH_4 浓度的相对差

Fig.5 Ranked intertemporal relative deviation from the mean CH_4 concentrations of each sampling point

4 结论

(一) 2019 年下牢溪溶存 CH_4 浓度变化范围为 $0.002\sim 1.492\mu\text{mol/L}$ ，全年平均浓度为 $0.133\mu\text{mol/L}$ ，整体上全年表现为大气 CH_4 的“源”。

(二) 河流溶存 CH_4 浓度呈现夏秋高、冬春低的年内变化特征，主要受温度驱动。雨季 CH_4 浓度受水温和降雨量的共同调控，采样间隔期降雨量较大时，流量稀释效应明显，且温度越高，产生流量稀释效应的降雨量阈值也越大。

(三) 全流域河流 CH_4 浓度呈现出显著的空间分异性，河底比降大的天然峡谷型河道溶存 CH_4 浓度处于较低水平，人类活动是影响小流域 CH_4 浓度空间分布格局的重要因素。流域 CH_4 空间分布不具有明显的时间稳定性特征，代表性样点监测在小流域碳排放估算中并不可行。

参考文献:

[1] IPCC. Climate Change 2013 – The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the

Intergovernmental Panel on Climate Change [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2013.

[2] Crawford J T, Striegl R G, Wickland K P, *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.

[3] 任艺洁, 邓正苗, 谢永宏, 等. 洞庭湖湿地洪水期甲烷扩散和气泡排放通量估算及水环境影响分析[J]. 湖泊科学, 2019, **31**(4): 1075-1087.

Ren Y J, Deng Z M, Xie Y H, *et al.* Estimation of methane diffusion and ebullition flux and water environmental controls during flooding period in Lake Dongting wetlands[J]. J. Lake Sci. 2019, **31**(4): 1075-1087.

[4] 彭文杰, 李强, 宋昂, 等. 五里峡水库初级生产力对水气界面二氧化碳和甲烷排放速率时空变化的影响[J]. 环境科学, 2018, **39**(6): 2673-2679.

Peng W J, Li Q, Song A, *et al.* Spatial-Temporal Variations of CO₂ and CH₄ Flux Through a Water-air Interface Under the Effect of Primary Productivity in Wulixia Reservoir[J]. Environmental Science, 2018, **39**(6): 2673-2679.

[5] 龙丽, 肖尚斌, 张成, 等. 亚热带浅水池塘水-气界面甲烷通量特征[J]. 环境科学, 2016, **37**(12): 4552-4559.

Long L, Xiao S B, Zhang C, *et al.* Characteristics of Methane Flux Across the Water-air Interface in Subtropical Shallow Ponds[J]. Environmental Science, 2016, **37**(12): 4552-4559.

[6] Schade J D, Bailio J, McDowell W H. Greenhouse gas flux from headwater streams in New Hampshire, USA: Patterns and drivers[J]. Limnology and Oceanography, 2016, **61**(S1): S165-S174.

[7] 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**(5): 952-964.

[8] Borges A, Darchambeau F, Lambert T, *et al.* Effects of agricultural land use on fluvial carbon dioxide, methane and nitrous oxide concentrations in a large European river, the Meuse (Belgium)[J]. Science of The Total Environment, 2018, **610-611**(1): 342-355.

[9] Allen G, Pavelsky T. Global extent of rivers and streams[J]. Science, 2018, **361**(6402): 585-588.

[10] Stanley E, Casson N, Christel S, *et al.* The ecology of methane in streams and rivers: patterns, controls, and global significance[J]. Ecological Monographs, 2015, **86**(2): 146-171.

[11] Hope D, Palmer S M, Billett M F, *et al.* Variations in dissolved CO₂ and CH₄ in a first-order stream and catchment: an investigation of soil-stream linkages[J]. Hydrological Processes, 2004, **18**(17): 3255-3275.

[12] 王晓锋, 袁兴中, 陈槐, 等. 河流 CO₂ 与 CH₄ 排放研究进展[J]. 环境科学, 2017, **38**(12): 5352-5366.

Wang X F, Yuan X Z, Chen H, *et al.* Review of CO₂ and CH₄ Emissions from Rivers. Environmental Science, 2017, **38**(12): 5352-5366.

[13] 赵炎, 曾源, 吴炳方, 等. 水库水气界面温室气体通量监测方法综述[J]. 水科学进展, 2011, **22**(1): 135-146.

Zhao Y, Zeng Y, Wu B F, *et al.* Review of methods for measuring greenhouse gas flux from the air-water interface of reservoirs[J]. Advances in Water Science, 2011, **22**(1): 135-146.

[14] Borges A V, Darchambeau F, Lambert T, *et al.* Variations in dissolved greenhouse gases (CO₂, CH₄, N₂O) in the Congo River network overwhelmingly driven by fluvial-wetland connectivity[J]. Biogeosciences, 2019, **16**(19): 3801-3834.

[15] Upstill-Goddard R C, Salter M E, Mann P J, *et al.* The riverine source of CH₄ and N₂O from the Republic of Congo, western Congo Basin[J]. Biogeosciences, 2017, **14**(9): 2267-2281.

[16] Marescaux A, Thieu V, Garnier J. Carbon dioxide, methane and nitrous oxide emissions from the human-impacted Seine watershed in France[J]. Science of the Total Environment, 2018, **643**: 247-259.

[17] Mach V, Bednařík A, Čáp L, *et al.* Seasonal Measurement of Greenhouse Gas Concentrations and Emissions Along the Longitudinal Profile of a Small Stream[J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2016, **25**(5): 2047-2056.

[18] 赵强, 吕成文, 秦晓波, 等. 脱甲河水系 CH₄ 关键产生途径及其稳定碳同位素特征[J]. 应用生态学报, 2018, **29**(5): 1450-1460.

Zhao Q, Lyu C W, Qin X B, *et al.* Key pathway of methane production and characteristics of stable carbon isotope of the Tuojia River waterbody[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2018, **29**(5): 1450-1460.

[19] Raymond P A, Hartmann J, Lauerwald R, *et al.* Global carbon dioxide emissions from inland waters[J]. Nature, 2013, **503**(7476): 355-359.

[20] Xiao S, Liu L, Wang W, *et al.* A Fast-Response Automated Gas Equilibrator (FaRAGE) for continuous in situ measurement of CH₄ and CO₂ dissolved in water[J]. Hydrol Earth Syst Sci, 2020, **24**(7): 3871-3880.

[21] 蔺鹏飞, 朱喜, 何志斌, 等. 土壤水分时间稳定性研究进展[J]. 生态学报, 2018, **38**(10): 3403-3413.

Lin P F, Zhu X, He Z B, *et al.* Research progress on soil moisture temporal stability[J]. Acta Ecologica Sinica, 2018, **38**(10): 3403-3413.

[22] 赵静, 张桂玲, 吴莹, 等. 长江中溶存甲烷的分布与释放[J]. 环境科学, 2011, **32**(1): 18-25.

Zhao J, Zhang G L, Wu Y, *et al.* Distribution and Emission of Methane from the Changjiang[J]. Environmental Science, 2011, **32**(1): 18-25.

- [23] Treat C C, Wollheim W M, Varner R K, *et al.* Temperature and peat type control CO₂ and CH₄ production in Alaskan permafrost peats[J]. *Global Change Biology*, 2014, **20**(8): 2674-2686.
- [24] Dinsmore K J, Billett M F, Dyson K E. Temperature and precipitation drive temporal variability in aquatic carbon and GHG concentrations and fluxes in a peatland catchment[J]. *Global Change Biology*, 2013, **19**(7): 2133-2148.
- [25] 刘亭亭, 曹靖瑜. 产甲烷菌的分离及其生长条件研究[J]. *黑龙江水专学报*, 2007, (4): 120-122.
- Liu T T, Cao J Y. Study on the Isolation and Growth Condition of Methanogen.[J]. *Journal of Heilongjiang Hydraulic Engineering College*, 2007, (4): 120-122.
- [26] 张羽, 李悦, 秦晓波, 等. 亚热带农业小流域水系溶存甲烷浓度和扩散通量研究[J]. *中国农业科学*, 2016, **49**(20): 3968-3980.
- Zhang Y, Li Y, Qin X B, *et al.* Dissolved Methane Concentration and Diffusion Flux in Agricultural Watershed of Subtropics[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2016, **49**(20): 3968-3980.
- [27] Barbosa P M, Melack J M, Amaral J H F, *et al.* Dissolved methane concentrations and fluxes to the atmosphere from a tropical floodplain lake[J]. *Biogeochemistry*, 2020, **148**(2): 129-151.
- [28] 程炳红, 郝庆菊, 江长胜. 水库温室气体排放及其影响因素研究进展[J]. *湿地科学*, 2012, **10**(1): 121-128.
- Cheng B H, Hao Q J, Jiang C S. Research Progress on the Emission of Greenhouse Gases from Reservoir and Its Influence Factors [J]. *WETLAND SCIENCE*, 2012, **10**(1): 121-128.
- [29] Lei D, Liu J, Zhang J W, *et al.* Methane Oxidation in the Water Column of Xiangxi Bay, Three Gorges Reservoir[J]. *Clean-Soil Air Water*, 2019, **47**(9).
- [30] Oswald K, Milucka J, Brand A, *et al.* Light-Dependent Aerobic Methane Oxidation Reduces Methane Emissions from Seasonally Stratified Lakes[J]. *Plos One*, 2015, **10**(7): e0132574.
- [31] Lovley D R, Coates J D, Blunt-Harris E L, *et al.* Humic substances as electron acceptors for microbial respiration[J]. *Nature*, 1996, **382**(6590): 445-448.
- [32] van Grinsven S, Sinninghe Damsté J S, Abdala Asbun A, *et al.* Methane oxidation in anoxic lake water stimulated by nitrate and sulfate addition[J]. *Environmental Microbiology*, 2020, **22**(2): 766-782.
- [33] 沈李东, 胡宝兰, 郑平. 甲烷厌氧氧化微生物的研究进展[J]. *土壤学报*, 2011, **48**(3): 619-628.
- Shen L D, Hu B L, Zheng P. Progress in study on microorganisms responsible for anaerobic oxidation of methane[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2011, **48**(3): 619-628.
- [34] 丁维新, 蔡祖聪. 温度对甲烷产生和氧化的影响[J]. *应用生态学报*, 2003, (4): 604-608.
- Ding W X, Cai Z C. Effect of temperature on methane production and oxidation in soils[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2003, (4): 604-608.
- [35] Webster K D, Drobnik A, Etiope G, *et al.* Subterranean karst environments as a global sink for atmospheric methane[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2018, **485**: 9-18.
- [36] Miyama T, Yoshimura K, Kominami Y, *et al.* CH₄ emissions from litter-covered sandbars and the edge of a mountain stream in a secondary deciduous broadleaf forest[J]. *Journal of Agricultural Meteorology*, 2011, **67**(1): 43-51.
- [37] Raymond P A, Zappa C J, Butman D, *et al.* Scaling the gas transfer velocity and hydraulic geometry in streams and small rivers[J]. *Limnology and Oceanography: Fluids and Environments*, 2012, **2**(1): 41-53.
- [38] Borges A V, Darchambeau F, Lambert T, *et al.* Effects of agricultural land use on fluvial carbon dioxide, methane and nitrous oxide concentrations in a large European river, the Meuse (Belgium)[J]. *Science of The Total Environment*, 2018, **610-611**(1): 342-355.
- [39] 丁维新, 蔡祖聪. 土壤有机质和外源有机物对甲烷产生的影响[J]. *生态学报*, 2002, (10): 1672-1679.
- Ding W X, Cai Z C. Effects of Soil Organic Matter and Exogenous Organic Materials on Methane Production in and Emission from Wetlands[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2002, **22**(10): 1672-1679.
- [40] Grinham A, Dunbabin M, Albert S. Importance of sediment organic matter to methane ebullition in a sub-tropical freshwater reservoir[J]. *Science of The Total Environment*, 2018, **621**(4): 1199-1207.
- [41] Marani L, Alvala P. Methane emissions from lakes and floodplains in Pantanal, Brazil[J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(8): 1627-1633.
- [42] Yang L. Contrasting methane emissions from upstream and downstream rivers and their associated subtropical reservoir in eastern China[J]. *Scientific Reports*, 2019, **9**.
- [43] Holgersson M A, Raymond P A. Large contribution to inland water CO₂ and CH₄ emissions from very small ponds[J]. *Nature Geoscience*, 2016, **9**(3): 222-226.
- [44] Ollivier Q R, Maher D T, Pitfield C, *et al.* Punching above their weight: Large release of greenhouse gases from small agricultural dams[J]. *Global Change Biology*, 2019, **25**(2): 721-732.
- [45] Van Pelt R S, Wierenga P J. Temporal Stability of Spatially Measured Soil Matric Potential Probability Density Function[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2001, **65**(3): 668-677.

作者简介：许浩霆（1996-），男，四川西昌人，硕士研究生，主要研究方向为淡水生态系统碳循环，E-mail：
xht543710264@gmail.com

