

太湖流域上游南苕溪水系夏秋季水体溶存二氧化碳和甲烷浓度特征及影响因素

梁佳辉^{1,2}, 田琳琳^{1,3}, 周钟昱^{1,3}, 张海阔^{1,2}, 张方方², 何圣嘉², 蔡延江^{1,2*}

(1. 浙江农林大学省部共建亚热带森林培育国家重点实验室, 杭州 311300; 2. 浙江农林大学环境与资源学院, 杭州 311300; 3. 浙江农林大学林业与生物技术学院, 杭州 311300)

摘要: 内陆水体是重要的活性碳(C)汇和温室气体潜在排放源。为查明太湖流域上游南苕溪水系夏秋季水体溶存二氧化碳(CO₂)和甲烷(CH₄)浓度特征及影响因素,于2019年7~11月进行水样采集,采用水-气顶空平衡-气相色谱法测定水体溶存CO₂浓度 [$c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$] 和CH₄浓度 [$c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$]。同步测定水体物理化学指标,分析水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 和 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 变化的主要影响因素。结果表明,观测期内南苕溪水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 及其饱和度 [$R(\text{CO}_2)$] 和 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 及其饱和度 [$R(\text{CH}_4)$] 的均值分别为 $(505.47 \pm 16.99) \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $(256.31 \pm 8.32) \%$ 和 $(1.88 \pm 0.09) \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $(5218.74 \pm 264.30) \%$; 所有观测点位 $R(\text{CO}_2)$ 和 $R(\text{CH}_4)$ 均大于100%,表明南苕溪水体为CO₂和CH₄的潜在释放源。农业区水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 最高、居民点区次之、森林区最低,3种土地利用类型区水体间差异显著;居民点区水体 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 显著高于农业区与森林区。水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 、 $R(\text{CO}_2)$ 、 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 和 $R(\text{CH}_4)$ 均与氧化还原电位(ORP)负相关($P < 0.01$)、与电导率(EC)正相关($P < 0.01$)。叶绿素a(Chl-a)、硝态氮(NO_3^--N)、总氮(TN)浓度和EC的差异是造成不同土地利用类型区水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 显著差异的主要原因;农业区和居民点区水体中较高的氮污染物浓度还可促进浮游植物生长并产生更活跃的呼吸作用,最终使两类型区水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 显著较高。居民点区水体中较高的可溶性有机碳(DOC)和铵态氮(NH_4^+-N)浓度及水温(WT)是导致该类型区水体 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 较高的主要原因。降雨对流域内不同土地利用类型区水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 和 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 都产生一定的影响,雨后农业区水体氮污染物浓度增大和居民点区水体DOC浓度增加分别是造成农业区水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 和居民点区水体 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 较高的主要原因。

关键词: 南苕溪; 不同土地利用类型; 溶存二氧化碳浓度; 溶存甲烷浓度; 空间差异

中图分类号: X16 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)06-2826-13 DOI: 10.13227/j.hjkk.202009095

Characteristics and Drivers of Dissolved Carbon Dioxide and Methane Concentrations in the Nantiaoxi River System in the Upper Reaches of the Taihu Lake Basin During Summer–Autumn

LIANG Jia-hui^{1,2}, TIAN Lin-lin^{1,3}, ZHOU Zhong-yu^{1,3}, ZHANG Hai-kuo^{1,2}, ZHANG Fang-fang², HE Sheng-jia², CAI Yan-jiang^{1,2*}

(1. State Key Laboratory of Subtropical Silviculture, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, China; 2. College of Environment and Resources, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, China; 3. College of Forestry and Biotechnology, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, China)

Abstract: Inland waters are vital sinks for active carbon (C) and potential sources of greenhouse gas emissions. In this study, the characteristics of dissolved carbon dioxide (CO₂) and methane (CH₄) concentrations in the Nantiaoxi River system in the upper reaches of the Taihu Lake basin were observed between Jul. 2019 and Nov. 2019 (summer and autumn) using headspace equilibration-gas chromatography. Simultaneously, physical and chemical parameters were also determined to understand the factors influencing dissolved CO₂ and CH₄ concentrations. The results showed that the mean dissolved CO₂ concentrations and saturation levels in water were $(505.47 \pm 16.99) \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ and $(256.31 \pm 8.32) \%$, respectively, and the corresponding values for CH₄ were $(1.88 \pm 0.09) \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ and $(5218.74 \pm 264.30) \%$, respectively. The saturation levels of dissolved CO₂ and CH₄ at all observation points were greater than 100%, indicating that the Nantiaoxi River system is a potential source of CO₂ and CH₄. The highest mean dissolved CO₂ concentrations in water were found in agricultural areas followed by residential and forest areas, and there were significant differences among the three land-use types. The mean dissolved CH₄ concentrations in the water in residential areas were significantly higher than those in agricultural area forest areas. The dissolved CO₂ concentrations, saturation levels of CO₂, dissolved CH₄ concentrations, and saturation levels of CH₄ in water were all negatively correlated with oxidation reduction potential (ORP) ($P < 0.01$) and positively correlated with electrical conductivity (EC) ($P < 0.01$). The discrepancies in chlorophyll (Chl-a), nitrate (NO_3^--N), total nitrogen (TN), and EC were the main reasons for differences in dissolved CO₂ concentrations among the different

收稿日期: 2020-09-09; 修订日期: 2020-11-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(41907268, 41807154); 长江水利委员会长江科学院开放基金项目(CKWV2019760/KY); 浙江农林大学校科研发展基金项目(2018FR005, 2018FR006, 2018FR061)

作者简介: 梁佳辉(1995~),男,硕士研究生,主要研究方向为非点源氮污染和水体温室气体排放, E-mail: jhliang2018@163.com

* 通信作者, E-mail: yjcail@zafu.edu.cn

land use types. Phytoplankton growth could be promoted by the higher input of nitrogen pollutants into rivers in agricultural and residential areas, and respiration could be also enhanced, resulting in higher dissolved CO_2 concentrations. The higher concentrations of dissolved organic carbon (DOC) and ammonium nitrogen ($\text{NH}_4^+ - \text{N}$) in the water, and the water temperature in residential areas, were probably the main causes of the higher dissolved CH_4 concentrations. Rainfall also had some influence on dissolved CO_2 and CH_4 concentrations in the water associated with the different land use types. Specifically, higher concentrations of nitrogen pollutants and the enhancement of DOC were the main drivers of high dissolved CO_2 concentrations in agricultural areas as well as the higher dissolved CH_4 concentrations in residential areas following rainfall events.

Key words: Nantiaoxi River; different land use types; dissolved CO_2 concentration; dissolved CH_4 concentration; spatial difference

二氧化碳(CO_2)和甲烷(CH_4)是对全球气候变暖影响最大的两种温室气体,大气中的 CO_2 和 CH_4 浓度(体积分数)现已分别达到 411.28×10^{-6} (2020年10月)和 1.872×10^{-6} (2020年7月)^[1],分别比工业革命前高出41%和160%,其对温室效应的贡献率则分别为63%和18%^[2].陆地地表水生态系统碳(C)循环是全球C循环的重要组成部分,气候变暖诱导水循环(尤其是降雨)的增强可增加径流,促使溪流和小型河流接收更多的陆源C,进而影响内陆水体C“汇”^[3].由于溪流系统分散分布且长度和面积难以统计,在以往的C循环研究中常被忽略,然而研究表明,溪流和小型河流对区域尺度C循环的影响不容忽视^[4,5].河流生态系统不仅是陆地和海洋C循环的“连接通道”,也是C生物地球化学循环过程的重要场所和活跃的“生物反应器”^[6,7].尽管溪流和小型河流的面积远小于海洋,但该类生态系统可与陆地生态系统进行强烈的物质、能量、信息交换,且受人为活动影响极大,从而成为不可忽视的温室气体排放源^[8~14].有研究发现,多数溪流和河流等地表水体中溶存 CO_2 和 CH_4 的浓度通常都处于过度饱和状态,在大气C循环中扮演着释放“源”的角色^[4,15~20].全球范围内,每年经水生生态系统向外界迁移的总C量为3.0 Pg,其中内陆地表水域每年向大气中释放的C为2.1 Pg,而溪流与河流年释放的C量可达到1.8 Pg^[8].Borges等^[14]的研究发现,内陆水体向大气中排放的 CO_2 几乎相当于全球海洋和陆地C汇的总和;撒哈拉以南非洲12条河流每年排放的 CO_2 当量约为0.4 Pg,相当于之前已报道的非洲陆地C汇总量的2/3.水体 CO_2 的产生和排放通常会受到水温、pH、溶解氧(DO)和叶绿素a等环境因子的影响^[21,22].此外,水体溶存 CO_2 浓度也可受到碳酸盐热力学平衡、光合作用、呼吸作用及分解作用等物理、化学和生物过程的共同影响,而这些过程同时又受到全球变暖和人为活动的双重影响,使得 CO_2 的产生和排放过程变得更加复杂^[7,23].

河流水体 CH_4 的产生过程主要是在沉积层中,产甲烷菌以乙酸盐、 CO_2 或氢气为底物,在厌氧环

境中经过一系列的发酵过程产生^[24];沉积物中产生的 CH_4 通过分子扩散运动、冒泡或植物的茎干传输排放到上覆水体或大气^[13].当沉积物被淹没且处于缺氧条件下, CH_4 由产甲烷作用产生^[24],而在氧气充足的条件下, CH_4 可被微生物介导的氧化作用消耗^[17].乙酸发酵型产甲烷作用是目前已发现的最主要产 CH_4 方式^[7,25].河流中 CH_4 的产生主要受产甲烷菌丰度和厌氧环境以及反应所需要底物的影响^[25],也可受温度及水体中碳、氮、磷浓度和外源污染物输入的共同驱动^[26~28].据报道,全球淡水生态系统每年向大气排放103 Tg的 CH_4 ^[13];而Stanley等^[24]的研究发现全球河流每年向大气中排放26.8 Tg的 CH_4 ,约相当于湿地和湖泊排放量的15%~40%.尽管河流系统通过 CH_4 排放的C仅占全球淡水生态系统气体C排放的一小部分,但鉴于其百年尺度上的全球增温潜势(GWP)约为 CO_2 的25倍,其对大气 CH_4 浓度的增加及全球淡水生态系统温室气体的排放仍具有重要贡献(约占全球陆地中温室气体排放总量的25%)^[13,14,24].源头溪流和小型河流(如宽度小于10 m)的总长度在流域内河网中通常占相当高的比例(可高达85%)^[29],然而,由于不能明确内陆初级溪流支流水体系统的表面积、气体溶存浓度和扩散通量等参数,溪流和小型河流 CO_2 和 CH_4 总排放量的估算仍存在较大不确定性^[8].再者,对农业主导地区溪流和小型河流系统直接测量的相对不足、对估算过多依赖于假设也是全球河流系统 CO_2 排放量估算存在误差的重要原因^[30].因此,全球 CO_2 和 CH_4 排放量数据库的完善和精确也亟需补充更多溪流和小型河流中该方面的相关数据.

水体溶存 CO_2 和 CH_4 浓度对区域人类活动和河流两岸土地利用方式十分敏感^[28,31].有研究发现,农业区河流中具有较高浓度的 CO_2 ,甚至比森林区的溪流高出5倍^[31~33];Bodmer等^[32]的研究也发现德国和波兰农业区河流水体 CO_2 分压(CO_2 气体分压为溶存 CO_2 浓度与亨利定律常数的比值^[22])通常是森林区河流的3~4倍,而农业和森林区河流水体 CH_4 分压无显著差异.居民点区污染物的排放

对河流水体 CH_4 浓度也有重要影响: 如法国巴黎的生活污水的输入可导致塞纳河水体 CH_4 浓度增加^[34]; 中国重庆都市区及城郊河网比农村河网水体 CH_4 浓度高 3 ~ 13 倍^[35]; 澳大利亚热带河口上游较高的 CH_4 浓度出现在农田、生活废水排放的河段中^[28]. 此外, Tian 等^[36] 的研究发现雨后河流中可溶性有机碳(DOC) 浓度可随降雨量增加而升高, 进而可能影响河流水体溶存 CO_2 和 CH_4 浓度^[37]. Wallin 等^[38] 的研究也发现农业区溪流河流水体 CO_2 浓度可随降雨而产生迅速变化, 因降雨强度和持续时间不同, 降雨后 36 ~ 72 h 内对溪流水体的影响也有一定差异^[36, 37].

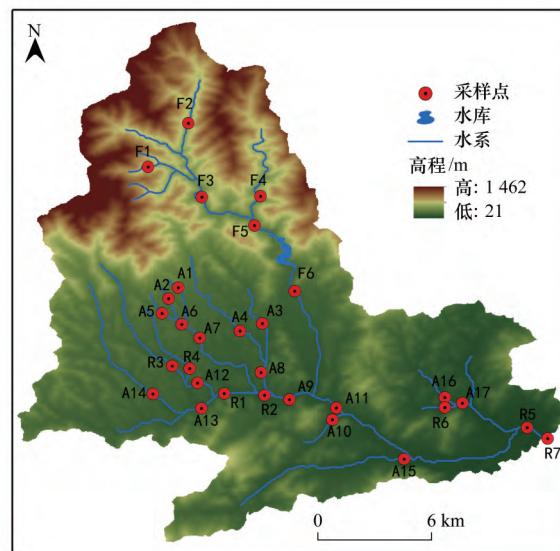
太湖为我国第三大淡水湖, 其流域面积为 36 900 km^2 , 属湿润的北亚热带气候区, 由于太湖重要的社会经济价值和生态系统服务价值, 近年来一直是众多学者研究的热点地区. 作为太湖流域上游的最大支流, 南苕溪水系因处在流域内暴雨区, 每年可汇入太湖约 30 亿 m^3 水资源, 占太湖入湖水量的 70%, 其中南苕溪年径流量多年平均为 1.88 亿 m^3 ^[39], 且流域内存在复杂多样的土地利用类型. 目前在太湖流域的研究大多集中在大型河流及其下游入湖口. 对于流域内上游溪流水体溶存 CO_2 和 CH_4 浓度方面的研究较少, 流域内不同土地利用类型对河水中溶存 CO_2 和 CH_4 浓度的影响效应也尚不清楚. 因此, 本文选择太湖流域上游的南苕溪水系为研究对象, 通过对降雨事件集中的夏秋季内不同土地利用类型区河段水体溶存 CO_2 和 CH_4 浓度和水体理化性质等进行测定, 以查明研究区内不同土地利用类型区河段水体 CO_2 和 CH_4 溶存浓度的时空变异特征, 并通过各环境因子的相关分析, 探讨其主要影响因素及产生机制, 以期为流域内水体 C 循环及 CO_2 和 CH_4 排放量数据库的完善提供一定的数据支撑和研究基础.

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

研究区域位于浙江省杭州市临安区, 采样点位于南苕溪流域水系($119^\circ 32' 52.44'' \sim 119^\circ 44' 21.96'' \text{E}$, $30^\circ 13' 49.07'' \sim 30^\circ 23' 35.52'' \text{N}$). 南苕溪属山溪性河流, 坡陡流急, 流域全长 63 km, 流域面积 720 km^2 , 平均比降 12.3‰; 自上游至下游依次经过太湖源景区、里畈水库、太湖源镇、杨岭乡、临安城区至河口段最后汇入青山湖水库(图1); 源头溪流区以山溪为主, 上游主要分布竹林和农田, 中游主要分布农田、果园和村镇, 下游则主要分布城镇^[40]. 该区地处中亚热带季风气候区南缘, 年降雨量充沛、

日照充足, 夏季炎热多雨、秋季多雷暴雨、冬季寒冷湿润; 多年平均降雨日 161 d, 年平均降雨量 1 561 mm, 降水时空分布不均, 年际变化较大, 降水相对集中于 4 ~ 9 月, 约占全年降雨量的 50% 左右^[41]; 5 月中旬至 7 月中旬为梅汛期, 其后至 10 月中旬为台汛期. 研究区多年平均气温 15.2℃, 7 ~ 9 月为年内温度最高月份^[42].



F、A 和 R 分别代表 3 种土地利用类型中的森林区、农业区和居民点区

图1 采样点位分布示意

Fig. 1 Distribution of sampling points

1.2 样品采集与处理

于 2019 年 1、5 和 6 月对汇入青山湖水库入湖口以上的南苕溪流域进行多次实地考察, 并查阅相关的水系环境背景资料, 在流域内多处河段及支流汇合处设置 30 个采样点. 根据采样点所在河段的主要土地利用类型, 将其划分为森林区(F 区, $n=6$)、农业区(A 区, $n=17$) 和居民点区(R 区, $n=7$) 水体观测点. 于 2019 年 7 ~ 11 月间采集各观测点水样, 7、8 和 9 月出现连续降雨天气, 每月进行 2 次采样, 10 和 11 月内降雨次数相对较少, 每月仅在无降雨时采集 1 次水样. 水样采集时在每个样点用水桶打水 4 次, 其中第一次润洗采样器和水样瓶, 之后 3 次打水集满水样装入 250 mL 聚四氟乙烯白色塑料瓶. 测定气体溶存浓度的水样采集具体步骤为: 先用水桶中河水润洗带有三通阀的 60 mL 医用注射器, 之后在水桶中缓慢匀速抽取水样 30 mL 于注射器中(该过程不能有气泡混入注射器, 以免引起测定结果产生较大误差, 该方法与高洁等^[43]和田琳琳等^[44]所采用的方法一致); 每一处采样点均为每打水一次抽取水样到一个针筒中、共用针筒采集 3 次(每个采样点重复 3 次). 在上述采样过程中, 使用

便携式水质测量仪(YSI-ProDSS,美国)现场测定相关的水质指标,包括:DO、pH、水温(WT)、电导率(EC)、叶绿素a(Chl-a)、蓝绿藻(BGA)和氧化还原电位(ORP);同时采集一份水面以上2 m处大气样品于密封的注射器中保存,用以测定水气界面的大气中CO₂和CH₄的浓度,并同步使用便携式电子温度计(Smart Meter,中国)测定气温(AT)。野外采样时两组同时开始,确保上午09:00~11:00间所有样品采集完毕,水样采集完毕后放入装有冰袋的便携式保温箱中保存,之后迅速带回实验室进行处理与分析。在实验室分析测定时,分别采用靛酚蓝比色法、双波长比色法、碱性过硫酸钾消煮后双波长比色法测定水体铵态氮(NH₄⁺-N)、硝态氮(NO₃⁻-N)、可溶性全氮(TDN)和全氮(TN)浓度;使用TOC总有机碳分析仪(Multi N/C 3100,德国)测定水体可溶性有机碳(DOC)浓度;采用水-气顶空平衡-气相色谱法测定水体溶存CO₂和CH₄浓度,该方法主要参考高洁等^[43]和肖启涛等^[45]所采用的方法,具体为用装有水样的注射器从充有高纯氮气(纯度为99.999%)的气袋(中国大连德霖气体包装有限公司)中抽取30 mL氮气(该过程需要用高纯氮气多次冲洗气体进入注射器的通道,避免有外界空气混入而引起较大测定误差),使注射器的上方形成气室,在25℃条件下将注射器水平放置在振荡器上剧烈振荡5 min,之后静置2 h使注射器(平衡器)内气-液两相达到平衡后,将上层平衡气体注入密封的真空气瓶中(12 mL,英国),使用Agilent 7890B气相色谱仪(安捷伦,美国)于24 h内完成测定。有研究表明,添加杀菌剂(如2%质量分数的硫酸铜与饱和氯化汞溶液)对采样后24 h内用顶空平衡法测定的水体溶存CH₄浓度无显著影响,却能显著增加溶存CO₂的浓度(因为添加的杀菌剂通过改变水样pH致使碳酸氢根转化成CO₂或使水中溶解性C增多进而导致更多的CO₂生成)^[45]。考虑到本实验中测定溶存气体浓度的时效性比较有保障(采样后12 h内已经测定完毕),因此本研究中测定溶存气体浓度时均未添加杀菌剂。用气相色谱仪测定CO₂和CH₄时的检测器为离子化火焰检测器(FID),FID温度为250℃,两种温室气体同时测定(每个样品4.5 min),采用高纯氮气(纯度≥99.999%,上海浦江特种气体有限公司)做载气,辅助气(10% CO₂)分压为0.4 MPa,色谱柱温度为375℃。标准气体由中国计量科学研究院国家标准物质研究中心提供。

1.3 数据计算与分析

1.3.1 溶存CO₂和CH₄浓度

水中溶存CO₂和CH₄浓度由以下公式计算所

得^[43,46,47]:

$$c_{\text{obs}} = c_0 \left[\frac{\beta R T_{\text{obs}}}{22.4} + \left(\frac{V_{\text{气}}}{V_{\text{水}}} \right) \right] \times M_{\text{C}}$$

式中, c_{obs} 为水中溶存气体的浓度(以C计, $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$); c_0 为注入氦气的平衡器内气-液平衡后气室中的气体浓度($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); R 为理想气体状态常数,即 $8.31 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$; T_{obs} 为平衡过程中的实际水温(K);22.4是标准状况下的气体摩尔体积($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$); $V_{\text{气}}$ 为平衡器内气室的体积(mL); $V_{\text{水}}$ 为平衡器内水样体积(mL); M_{C} 为CO₂和CH₄中C的摩尔质量($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$); β 为Bunsen系数 $[\text{L} \cdot (\text{L} \cdot \text{Pa})^{-1}]$ ^[22,35],即气体溶质在溶剂外维持标准大气压(101 325 Pa)的条件下,单位体积的纯溶剂溶解气体溶质的最大体积^[43]。根据Wang等^[47]的研究, β 值可由以下公式计算得出:

$$\beta = 22.4 \times 10^{-6} \times K_{\text{H}}$$

式中, K_{H} 为野外采样时水温及标准大气压条件下的气体Henry常数 $[\mu\text{mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{Pa})^{-1}]$,其值由以下公式计算得出,

$$K_{\text{H}} = K_{\text{H}}^{\theta} \cdot \exp \left(k_{\text{T}} \left(\frac{1}{T_{\text{K}}} - \frac{1}{T^{\theta}} \right) \right)$$

式中, K_{H}^{θ} 为298.15 K和101 325 Pa条件下的Henry常数 $[\mu\text{mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{Pa})^{-1}]$; k_{T} 为表征Henry常数随温度而变化的参数(无量纲),根据Sander^[48]在2015年统计的结果,CO₂的 K_{H}^{θ} 和 k_{T} 平均值分别为35 233/101 325 $\mu\text{mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{Pa})^{-1}$ 和2 405,笔者选取的CH₄的 K_{H}^{θ} 和 k_{T} 平均值分别为1 482/101 325 $\mu\text{mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{Pa})^{-1}$ 和1 744,而高洁等对CH₄的取值为1 308/101 325 $\mu\text{mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{Pa})^{-1}$ 和1 750^[43],是基于Sander^[49]报道的结果, T_{K} 为实际绝对温度(K), $T^{\theta} = 298.15 \text{ K}$ 。从公式可看出 K_{H} 与水温负相关,与亨利定律的结果一致^[44]。大气中的CO₂和CH₄气体分压与实际水温(采样时测定)条件下的纯水达到平衡时的水体温室气体饱和溶解度($C_{\text{eq}}, \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。则根据亨利定律由以下公式计算得出^[43]:

$$C_{\text{eq}} = K_{\text{H}} \times P_{\text{A}}$$

式中, K_{H} 为采样时水温条件下的气体Henry常数, P_{A} 为上述两种气体在水气界面大气中的浓度,根据笔者所测定的研究区大气中相应CO₂和CH₄的浓度(体积分数)结果,CO₂和CH₄分别约为 437.150×10^{-6} 和 2.009×10^{-6} 。此外,水中的溶存气体饱和度[本文中用 $R(\text{CH}_4)$ 和 $R(\text{CO}_2)$ 表示]为 c_{obs} 与 C_{eq} 的比值(%)^[28]。

1.3.2 数据统计与分析

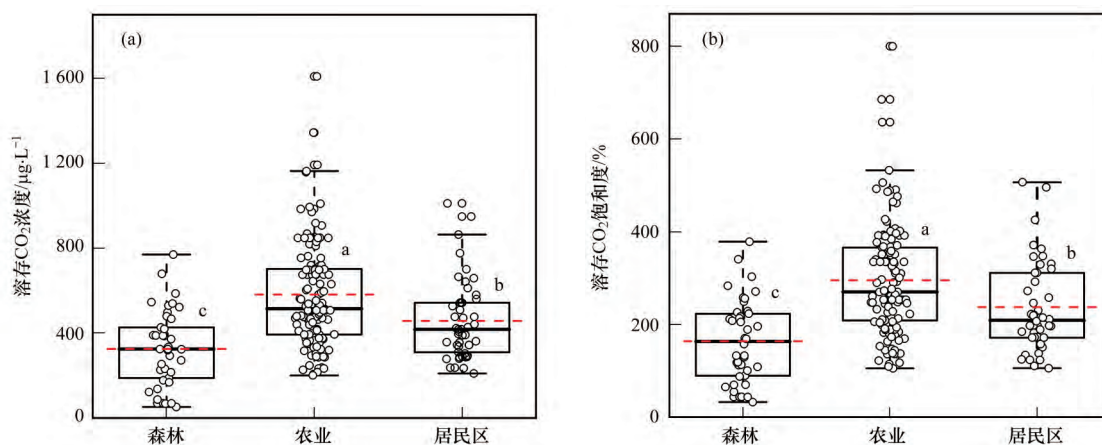
用Microsoft Excel 2010软件进行实验数据处理与计算,用SPSS 20.0软件(SPSS Inc., USA)进行数

据结果的统计分析. 采用 ANOVA 单因素方差分析及多重比较 (Hochberg's GT2 检验, $P < 0.05$ 表示有显著性差异) 对比同期内 3 种类型土地利用类型区的河流水体、同一土地利用类型区不同月份间河流水体溶存气体浓度和饱和度的显著性差异, 采用多因素方差分析方法分析土地利用类型、月份及两者交互作用对水体溶存气体浓度与饱和度的影响, 采用 Spearman 相关系数法进行数据相关性分析 ($P < 0.05$ 代表有相关性), 数据结果采用 Origin 8.0 绘图, 采用 ArcGIS 10.1 进行采样点位分布图的绘制.

2 结果与分析

2.1 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 与 $R(\text{CO}_2)$

观测期内, 流域内水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 变化范围为



森林、农业和居民点区河水的样本数分别为 42、119 和 49, 不同小写字母表示 3 种土地利用类型区间

有显著性差异 ($P < 0.05$) 红色虚线为均值线, 黑色直线为中值线

图 2 3 种土地利用类型区河段水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 与 $R(\text{CO}_2)$

Fig. 2 The $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ and $R(\text{CO}_2)$ for river water from three land use types

流域内水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 在 7、8 和 9 月的均值间无显著差异, 分别为 (367.90 ± 21.42) 、 (474.44 ± 30.98) 和 $(463.31 \pm 22.27) \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 10~11 月的均值 [分别为 (638.28 ± 51.89) 和 $(656.28 \pm 57.20) \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$] 显著高于 7~9 月的 [$P < 0.05$, 图 3(a)]; 7 月水体的 $R(\text{CO}_2)$ 显著低于 8、10 和 11 月 ($P < 0.05$), 8~11 月间的水体 $R(\text{CO}_2)$ 无显著差异 [$P > 0.05$, 图 3(c)]. F 区水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 均值和 R 区水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 均值自 7~10 月总体有上升趋势, 10 月达到峰值后, 11 月开始降低; A 区水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 自 7~11 月总体有上升趋势, 在 11 月到达最大 [图 3(b)]. F 区水体 $R(\text{CO}_2)$ 的变化与 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 变化趋势相同 [图 3(d)].

观测期间, 连续 3 个降雨日后的采样共有 4 次, 分别为: ①7 月 6 日、②7 月 15 日、③8 月 12 日和 ④9 月 3 日, 4 次采样前 72 h 内累积降雨量分别为 12.8、154.9、161.2 和 39.6 mm [图 4(b)、4(d)、7

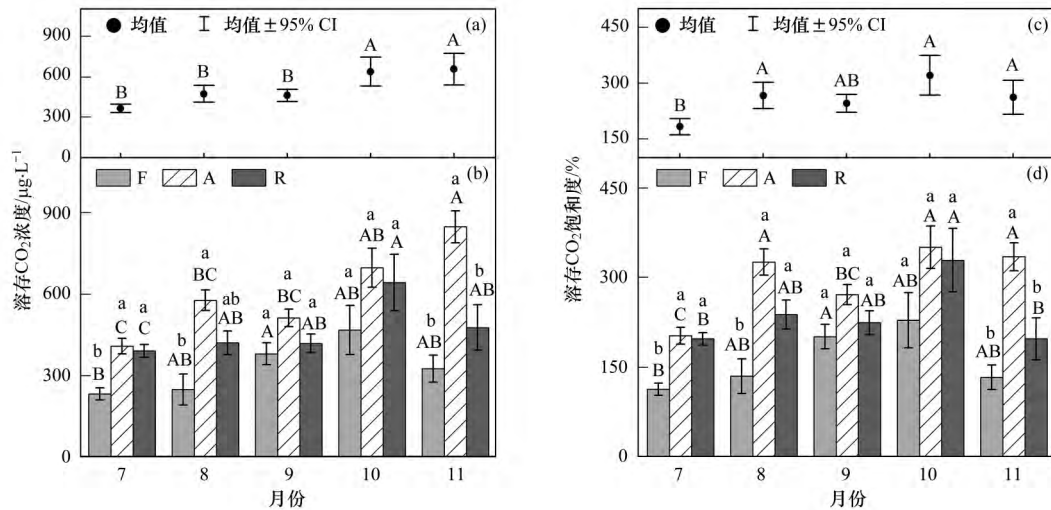
51.58 ~ 1 608.78 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ [均值 $(505.47 \pm 16.99) \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$] 其中 F、A 和 R 区水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 均值分别为 (325.25 ± 27.12) 、 (589.93 ± 23.00) 和 $(454.83 \pm 26.36) \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 随土地利用方式变化显著, A 区的最高、显著高于 F 区和 R 区的 ($P < 0.05$), A 区和 R 区水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 分别为 F 区的 1.81 和 1.40 倍 [图 2(a)]. 观测期内水体 $R(\text{CO}_2)$ 的变化范围为 32.17% ~ 799.70%, 均值为 $(256.31 \pm 8.32) \%$, 水体 CO_2 溶存溶度均处于过饱和状态, F、A 和 R 区水体 $R(\text{CO}_2)$ 均值分别为 $(325.25 \pm 27.12) \%$ 、 $(589.93 \pm 23.00) \%$ 和 $(454.83 \pm 26.36) \%$, 且 3 种类型区之间有显著差异 ($P < 0.05$), A 区和 R 区水体 $R(\text{CO}_2)$ 分别为 F 区的 1.82 和 1.44 倍 [图 2(b)].

(b) 和 7(d)]. 7 月 6 日流域内水体的 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 和 $R(\text{CO}_2)$ 值都显著高于其他 3 次降雨后的值 [图 4(a) 和 4(c)]. 第①次雨后 F 区水体的 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 和 $R(\text{CO}_2)$ 值最高, 第②、③和④次雨后 A 区水体的 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 和 $R(\text{CO}_2)$ 值最高 [图 4(b) 和 4(d)].

2.2 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 与 $R(\text{CH}_4)$

F、A 和 R 区水体 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 均值 (范围) 分别为 $(1.21 \pm 0.19) (0.02 \sim 3.99)$ 、 $(1.60 \pm 0.09) (0.40 \sim 4.63)$ 和 $(2.65 \pm 0.20) (0.41 \sim 5.17) \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, R 区和 A 区水体 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 均值分别为 F 区的 2.19 和 1.32 倍, 其中 R 区的显著高于 F 和 A 区的 [$P < 0.05$, 图 5(a)]. F、A 和 R 区水体 $R(\text{CH}_4)$ 均值分别为 $(3380.28 \pm 557.80) \%$ 、 $(4466.87 \pm 255.89) \%$ 和 $(7343.25 \pm 548.15) \%$, 不同类型区间的差异性与 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 一致 [图 5(b)].

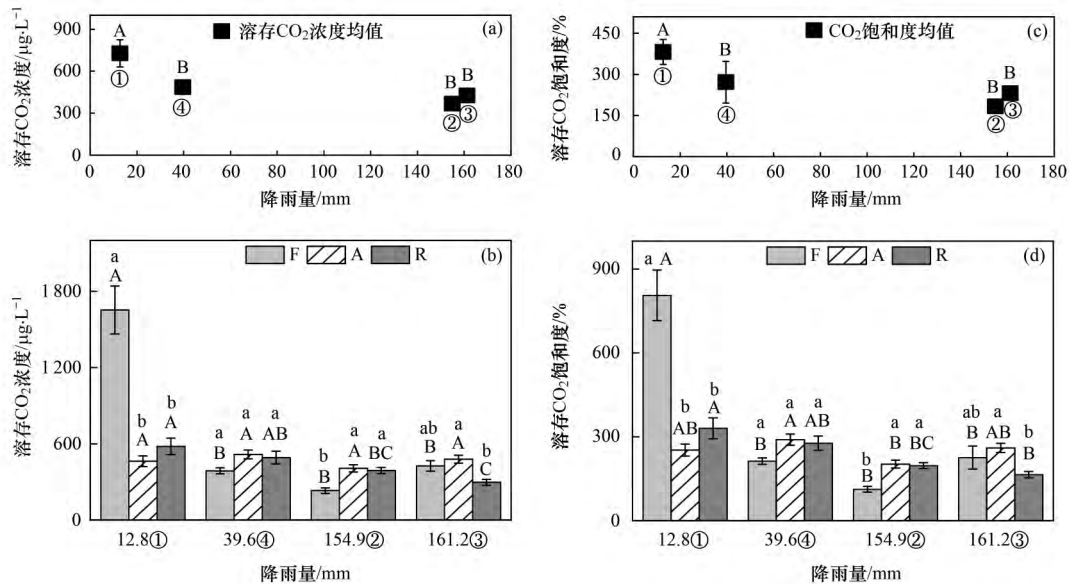
流域内水体 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 月均值的最高值 [$(2.96 \pm 0.11) \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$] 出现在 8 月, 最低值 [$(0.86 \pm$



不同大写字母表示流域内[图 3(a) 和 3(c)]及相同土地利用类型区[图 3(b) 和 3(d)]水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 和 $R(\text{CO}_2)$ 均值在各月间有显著性差异 ($P < 0.05$); 不同小写字母表示同一月份内不同土地利用类型区的水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 和 $R(\text{CO}_2)$ 均值有显著性差异 ($P < 0.05$)

图 3 流域内及 3 种土地利用类型区河段水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 和 $R(\text{CO}_2)$ 的月均值

Fig. 3 Mean monthly $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ and $R(\text{CO}_2)$ for river water within the basin and from three land use types



①、②、③和④表示雨后采样日期 不同大写字母表示流域内[图 4(a) 和 4(c)]及相同土地利用类型区内[图 4(b) 和 4(d)]水体的 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 和 $R(\text{CO}_2)$ 均值在不同降雨后的差异性显著 ($P < 0.05$); 不同小写字母表示同一次降雨后不同土地利用区水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 和 $R(\text{CO}_2)$ 均值间的差异性显著 ($P < 0.05$)

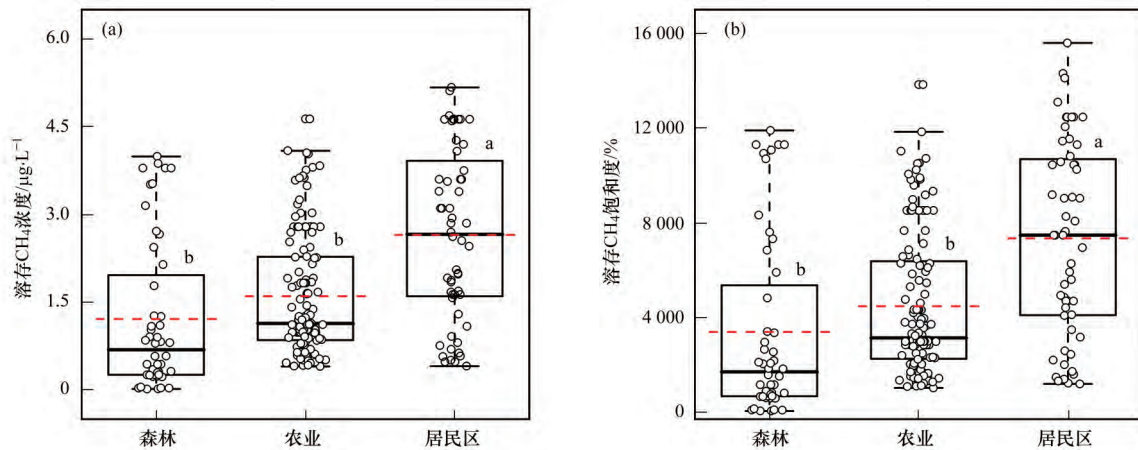
图 4 降雨后流域内及 3 种土地利用类型区河段水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 和 $R(\text{CO}_2)$

Fig. 4 The $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ and $R(\text{CO}_2)$ for river water within the basin and from three land use types after rainfall

0.08) $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$] 出现在 7 月, 9~11 月间[各月的均值分别为 (1.40 \pm 0.14)、(1.77 \pm 0.31) 和 (1.94 \pm 0.23) $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$] 无显著差异 ($P > 0.05$), 各月份水体 $R(\text{CH}_4)$ 均值的显著差异性、变化趋势与 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 相似[图 6(a) 和 6(c)]. 7、9、10 和 11 月内 3 种类型区水体的 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 均值均为 R 区最高、F 区最低, 且 7 月和 10 月内 3 种类型区水体间存在显著差异 ($P < 0.05$), 而在 8 月 3 种类型区水体间无显著差异; F 区与 A 区水体 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 均值在 8 月最高,

而 R 区水体的 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 均值在 10 月最高[图 6(b)]. 观测期流域内及 F、A 和 R 区的水体 $R(\text{CH}_4)$ 均值全部大于 100%, 其变化趋势与 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 的基本相同[图 6(c) 和 6(d)].

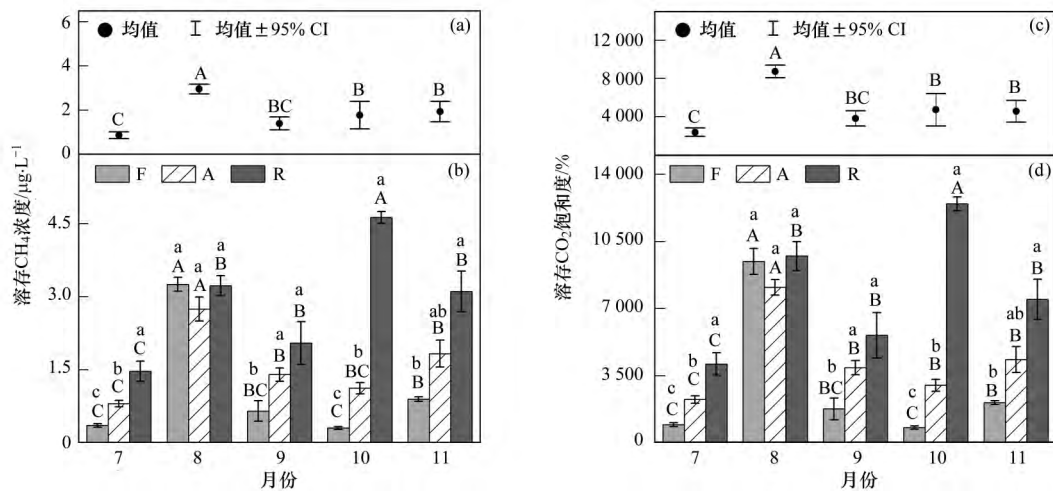
整个流域内 4 次连续降雨日后的观测以 8 月 12 日(第③次降雨后)水体的 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 均值显著高于其他 3 次雨后的[图 7(a)], 雨后水体 $R(\text{CH}_4)$ 值的变化趋势与 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 值相同[图 7(c)]. 第③次雨后 F、A 和 R 区水体 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 和 $R(\text{CH}_4)$ 均值显



森林、农业和居民点区河水的样本数分别为 42、119 和 49 不同小写字母表示 3 种土地利用类型区间有显著性差异 ($P < 0.05$) 红色虚线为均值线 黑色直线为中值线

图 5 3 种土地利用类型区河段水体 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 与 $R(\text{CH}_4)$

Fig. 5 The $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ and $R(\text{CH}_4)$ for water from three land use types



不同大写字母表示流域内[图 6 (a) 和 6 (c)]及相同土地利用类型区[图 6 (b) 和 6 (d)]水体 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 和 $R(\text{CH}_4)$ 均值在各月间有显著性差异 ($P < 0.05$) ; 不同小写字母表示相同月份内不同土地利用类型区的水体 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 和 $R(\text{CH}_4)$ 均值有显著性差异 ($P < 0.05$)

图 6 流域内及 3 种土地利用类型区河段水体 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 和 $R(\text{CH}_4)$ 的月均值

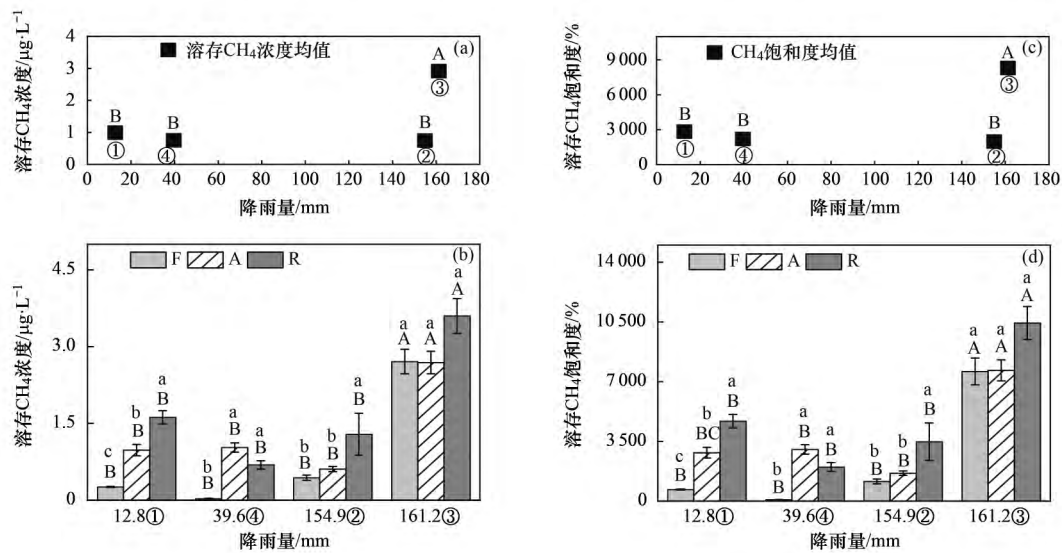
Fig. 6 Mean monthly $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ and $R(\text{CH}_4)$ for river water within the basin and from three land use types

著高于其它雨后的观测值,第①~③次降雨后 3 种土地利用类型区水体 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 和 $R(\text{CH}_4)$ 的值均表现为 R 区水体最高 [$P < 0.05$, 图 7 (b) 和 7 (d)].

2.3 环境因子及其与水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 、 $R(\text{CO}_2)$ 、 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 和 $R(\text{CH}_4)$ 的相关性

观测期内(表 1),A 区和 R 区水体 EC、Chl-a、DOC 和 NH_4^+-N 浓度显著高于 F 区水体 ($P < 0.05$),水体 NO_3^--N 、TDN 和 TN 浓度均为 A 区最高、F 区最低,且三类型区水体间差异显著 ($P < 0.05$). 雨后的结果显示 A 区和 R 区水体的 EC、 NO_3^--N 、TDN 和 TN 浓度均显著高于 F 区的值 ($P < 0.05$); 水体 DOC 浓度为 R 区最高、F 区最低,不同类型区水体间无显著差异 ($P > 0.05$); NH_4^+-N 浓度为 R 区最高,显著高于 A 区和 F 区水体 ($P < 0.05$).

多因素方差分析显示(表 2),土地利用类型(L)、月份(M)、 $L \times M$ (土地利用类型 \times 月份)均可显著影响水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 、 $R(\text{CO}_2)$ 、 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 和 $R(\text{CH}_4)$. 相关性分析则显示(表 3),水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 与 EC ($r = 0.33$, $P < 0.01$) 和 Chl-a ($r = 0.14$, $P < 0.05$) 均显著正相关,与降雨量 ($r = -0.37$, $P < 0.01$)、WT ($r = -0.18$, $P < 0.01$) 和 ORP ($r = -0.25$, $P < 0.01$) 显著负相关; $R(\text{CO}_2)$ 与 EC ($r = 0.32$, $P < 0.01$) 和 Chl-a ($r = 0.18$, $P < 0.01$) 均显著正相关,而与降雨量 ($r = -0.42$, $P < 0.01$) 和 ORP ($r = -0.20$, $P < 0.01$) 显著负相关. 水体 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 与 WT ($r = 0.26$, $P < 0.01$)、降雨量 ($r = 0.43$, $P < 0.01$)、EC ($r = 0.34$, $P < 0.01$)、pH ($r = 0.17$, $P < 0.01$)、AT ($r = 0.39$, $P < 0.01$)、Chl-a ($r = 0.25$, $P < 0.01$)、



①、②、③和④表示雨后采样日期 不同大写字母表示流域内[图 7(a) 和 7(c)]及相同土地利用类型区内[图 7(b) 和 7(d)]水体的 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 和 $R(\text{CH}_4)$ 均值在不同降雨后的差异性显著 ($P < 0.05$)；不同小写字母表示同一次降雨后不同土地利用区水体 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 和 $R(\text{CH}_4)$ 均值间的差异性显著 ($P < 0.05$)

图 7 降雨后流域内及 3 种土地利用类型区河段水体的 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 与 $R(\text{CH}_4)$

Fig. 7 The $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ and $R(\text{CH}_4)$ for river water within the basin and from three land use types after rainfall

表 1 3 种土地利用类型区水体主要环境因子¹⁾

Table 1 Main environmental factors of water from three land use types

水中指标	土地利用类型区					
	F	A	R	F(雨后)	A(雨后)	R(雨后)
WT/℃	22.77 ± 0.70a	23.36 ± 0.42a	24.02 ± 0.66a	23.38 ± 0.53b	24.86 ± 0.31ab	25.46 ± 0.48a
DO/mg·L ⁻¹	8.25 ± 0.14a	8.69 ± 0.12a	8.51 ± 0.18a	8.19 ± 0.12a	8.02 ± 0.08a	7.91 ± 0.15a
EC/μS·cm ⁻¹	73.84 ± 3.55b	202.37 ± 4.19a	193.82 ± 6.79a	54.20 ± 0.36b	177.84 ± 4.84a	160.42 ± 5.84a
pH	8.25 ± 0.07a	8.25 ± 0.05a	8.26 ± 0.09a	7.92 ± 0.08a	8.03 ± 0.05a	8.08 ± 0.11a
ORP/mV	97.72 ± 7.15a	101.63 ± 4.60a	102.07 ± 7.71a	122.20 ± 5.07b	141.28 ± 2.93a	146.04 ± 4.96a
Chl-a/g·L ⁻¹	0.47 ± 0.12b	2.16 ± 0.11a	2.55 ± 0.17a	0.79 ± 0.23b	1.83 ± 0.08a	2.13 ± 0.15a
BGA/g·L ⁻¹	-0.05 ± 0.02b	0.07 ± 0.02a	0.09 ± 0.03a	0.01 ± 0.03a	0.08 ± 0.02a	0.08 ± 0.03a
DOC/mg·L ⁻¹	2.55 ± 0.32b	3.97 ± 0.28a	4.20 ± 0.44a	3.65 ± 0.39a	5.19 ± 0.41a	5.49 ± 0.65a
NH ₄ ⁺ -N/mg·L ⁻¹	0.02 ± 0.00b	0.04 ± 0.00a	0.10 ± 0.04a	0.03 ± 0.01b	0.04 ± 0.00b	0.08 ± 0.01a
NO ₃ ⁻ -N/mg·L ⁻¹	1.65 ± 0.09c	4.61 ± 0.29a	3.41 ± 0.26b	1.40 ± 0.12b	5.84 ± 0.41a	4.54 ± 0.31a
TDN/mg·L ⁻¹	1.99 ± 0.13c	4.95 ± 0.29a	3.72 ± 0.26b	2.13 ± 0.21b	6.41 ± 0.42a	5.09 ± 0.32a
TN/mg·L ⁻¹	2.15 ± 0.15c	5.24 ± 0.31a	4.11 ± 0.32b	2.24 ± 0.22b	6.87 ± 0.44a	5.88 ± 0.42a

1) 观测期内 F、A 和 R 区水体的样本数 n 分别为 48、136、56(雨后 3 土地利用区内水体的样本数 n 分别为 24、68 和 28) 同一行中不同小写字母表示同一指标在 3 种土地利用类型区间有显著差异 ($P < 0.05$) 数据表示均值 ± 标准误差

表 2 水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 、 $R(\text{CO}_2)$ 、 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 和 $R(\text{CH}_4)$ 的多因素方差分析¹⁾

Table 2 Multivariate analysis of variance for $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$, $R(\text{CO}_2)$, $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$, and $R(\text{CH}_4)$ in water

因素	df	$c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$		$R(\text{CO}_2)$		$c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$		$R(\text{CH}_4)$	
		F	P	F	P	F	P	F	P
土地利用类型(L)	2	6.78	0.001	5.720	0.004	64.58	<0.001	64.80	<0.001
月份(M)	4	5.61	<0.001	4.429	0.002	51.05	<0.001	62.23	<0.001
L × M	8	8.64	<0.001	7.335	<0.001	10.84	<0.001	9.84	<0.001

1) 多因素方差分析 $P < 0.05$ 时代表有显著性 df 表示自由度 F 为 F 统计量

<0.01) 和 DOC($r = 0.18$, $P < 0.01$) 均显著正相关 (表 3), 与 ORP($r = -0.24$, $P < 0.01$) 和 BGA($r = -0.22$, $P < 0.01$) 显著负相关。水体 $R(\text{CH}_4)$ 和 WT($r = 0.34$, $P < 0.01$)、降雨量($r = 0.42$, $P < 0.01$)、EC($r = 0.33$, $P < 0.01$)、pH($r = 0.15$, $P < 0.05$)、AT($r = 0.43$, $P < 0.01$)、Chl-a($r = 0.26$, $P < 0.01$) 和 DOC($r = 0.21$, $P < 0.01$) 均显著正相关, 与 DO($r = -0.14$, $P < 0.01$)、ORP($r = -0.22$, $P < 0.01$) 和

BGA($r = -0.25$, $P < 0.01$) 显著负相关.

表3 水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 、 $R(\text{CO}_2)$ 、 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 和 $R(\text{CH}_4)$ 与环境因子的相关性¹⁾

Table 3 Correlation coefficients between $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$, $R(\text{CO}_2)$, $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$, and $R(\text{CH}_4)$ and environmental factors in water

指标	$c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$	$R(\text{CO}_2)$	$c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$	$R(\text{CH}_4)$
WT	-0.18**	0.07	0.26**	0.34**
AT	-0.08	0.04	0.39**	0.43**
DO	0.05	-0.06	-0.10	-0.14**
EC	0.33**	0.32**	0.34**	0.33**
pH	0.12	0.08	0.17**	0.15*
ORP	-0.25**	-0.20**	-0.24**	-0.22**
Chl-a	0.14*	0.18**	0.25**	0.26**
BGA	0.05	-0.02	-0.22**	-0.25**
DOC	-0.01	0.08	0.18**	0.21**
NO ₃ ⁻	-0.06	-0.03	-0.15*	-0.14*
降雨量	-0.37**	-0.42**	0.43**	0.42**

1) 观测样本数 $n = 240$ (雨后 $n = 120$) ; * 表示 $P < 0.05$, **表示 $P < 0.01$

3 讨论

3.1 与其他研究结果对比

本研究观测期间南苕溪水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 均值明显低于沙颍河和句容水库农业小流域水体的 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 值; 而本研究中水体 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 均值与长江徐六泾段、长江干流和雅鲁藏布江(雅江,丰水期)等河流的水体 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 值相似,且显著低于受到农业影响较大的脱甲河小流域和受到人为活动影响的城市河流水体 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 值(表4). 总体而言,南苕溪夏秋季水体的 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 和 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 在同类水体中处于较低水平,但都处于过度饱和状态,因而南苕溪水体在夏秋季为潜在的 CO_2 和 CH_4 排放源.

表4 与其他溪流 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 、 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 及二者饱和度的比较¹⁾

Table 4 Comparison of $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$, $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$, $R(\text{CO}_2)$, and $R(\text{CH}_4)$ with other streams

研究地点	$c_{\text{obs}}(\text{CO}_2) / \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$R(\text{CO}_2) / \%$	$c_{\text{obs}}(\text{CH}_4) / \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$R(\text{CH}_4) / \%$	文献
黄浦江上游河网(松江)	/	/	13.62	1 895	[50]
崇明岛河网	/	/	15.90	2 291	[50]
北京市小月河	/	/	86.40	181 500	[47]
脱甲河农业小流域(夏季)	/	/	6.60	22 151.04	[51]
脱甲河农业小流域(秋季)	/	/	8.04	22 490.15	[51]
长江 徐六泾段	/	/	2.01	/	[52]
梁滩河 杨家沟段	/	/	18.69	/	[26]
梁滩河 虎溪河段	/	/	10.90	1 377 ~ 177 627	[26]
梁滩河 干流	/	/	7.10	/	[26]
雅鲁藏布江枯水期(6月)	/	/	2.23	/	[53]
雅鲁藏布江丰水期(9月)	/	/	1.36	/	[53]
新乡卫河	/	/	5.32 ~ 109.76	147.59 ~ 2 667.85	[27]
印度 Adyar 河下游	/	/	180	/	[54]
长江	/	/	0.24 ~ 11.28	/	[52]
上海长江三角洲河网	/	/	10.32	758	[55]
句容水库农业小流域 2016	2 333.28	/	3.06	/	[56]
句容水库农业小流域 2017	1 332.96	/	4.18	/	[56]
澳大利亚布里斯班河口	/	/	0.37 ~ 6.94	/	[28]
撒哈拉以南非洲 12 条河流	/	/	0.02 ~ 755.59	/	[57]
中国台湾北部淡水河上游	/	/	0.09 ~ 2.36	/	[58]
中国台湾北部淡水河中游	/	/	0.50 ~ 48.02	/	[58]
中国台湾北部淡水河下游	/	/	0.18 ~ 35.34	/	[58]
黄河	/	/	0.24	/	[59]
长江	/	/	1.72	/	[59]
珠江口	/	/	0.28 ~ 35.81	/	[60]
南苕溪水系	505.47	256.31	1.88	5 218.74	本研究

1) /表示文献中无数据

3.2 不同土地利用类型对水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 和 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 的影响

本研究发现南苕溪流域内不同土地利用类型对区域内河流水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 有重要影响. 农业区水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 为森林区的 1.81 倍,但低于 Borges 等^[31] 和 Bodmer 等^[32] 的研究发现的农业区溪流比森林区溪流高出 3 ~ 5 倍的结果. 河流表层水体溶存 CO_2

通常有两个来源,即外源和内源. 外源主要指陆源有机碳分解和植物根系呼吸产生的 CO_2 通过壤中流或地表径流进入河流,也包括地下水中溶解性 CO_2 的汇入以及少量碳酸盐沉降等^[7,61]; 河流内源 CO_2 主要来自水体或沉积物中有机碳的分解和水生生物(主要是浮游生物和水生植物)呼吸作用所产生的 CO_2 ^[10,66]. 农业区河流可接收大量的陆源 C,同时受

到农业活动(如耕作和施肥等)影响,进而使大量非点源污染物汇入河流中^[62],促进河流中浮游植物和水生植物的生长^[16 21],其水生生物呼吸作用的增强也可增加河水中溶存 CO_2 的浓度. 水体 Chl-a 浓度是浮游植物数量的重要指标,其浓度可随浮游植物的增加而升高^[22],可直接反映出水体的初级生产力^[63]. Jia 等^[64]的研究发现控制水体中氮污染的负荷可有效调节藻类数量变化,提高初级生产力. 值得注意的是, Hall 等^[65]的研究发现美国中西部多条初级河流和溪流中初级生产速率/呼吸速度 < 1.0 , 且发现河流级别越小该比率越低. 本研究期内森林区水体 Chl-a 浓度显著低于农业区和居民点区的,同时其 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 TN 浓度均低于农业区和居民点区的(表 1). 综上,推测该农业和居民点区河水中浮游植物可能吸收到更丰富的氮素营养,从而促进浮游植物的生长(全流域内水体 Chl-a 与 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 TN 浓度均显著正相关, $P < 0.05$, $n = 240$) 并产生更活跃的呼吸作用,进而使两类型区水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 较高. 居民点区水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 低于农业区的值,可能的原因:居民点区水体 Chl-a 浓度为农业区的 1.18 倍,但 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 TN 浓度均显著低于农业区水体(表 1),水中浮游植物的增加可能导致水体 DO 浓度降低(居民点区水体 DO 浓度为农业区的 97%,表 1),进而可能使水中 CO_2 的产生受到抑制^[23 66]. 本研究整个流域内水体 DOC 浓度与 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 和 $R(\text{CH}_4)$ 显著正相关(表 3),与 Stanley 等^[24]的研究结果一致;这可能是因为 DOC 作为 CH_4 产生的重要底物来源,其浓度升高可促进原位 CH_4 产生,且水体 DOC 浓度升高可加速 DO 的消耗,水体 DO 的降低可进一步减少水体中 CH_4 的氧化^[17 24]. 有研究发现^[27],污染严重的城市河流中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度与 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 显著正相关,因为 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 能够为甲烷产生菌提供氮源,也会影响 CH_4 的消耗过程,水体较高的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度可促使其被甲烷氧化菌优先利用,从而抑制 CH_4 的氧化而利于 CH_4 的产生^[27 67]. 再者, CH_4 产生过程有较高的温度依赖性,水温升高可促进水体 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 增加^[18]. 居民点区河水中较高的 DOC 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度(其水体 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度分别为农业区和森林区的 2.94 和 5.15 倍)、较高的水温(居民点区水体温度高于农田区和森林区河水的,表 1)共同为 CH_4 产生创造了有利的环境条件. 本研究中水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 和 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 均与 EC 正相关(表 3),居民点区和农业区水体 EC 显著高于森林区水体(分别高出 162% 和 174%). 有研究表明, EC 作为水体盐度的度量指标,在一定程度上可反映营养盐的富集

情况,且 EC 与流域内土地利用方式密切相关^[68],如 Leland 等^[69]的研究发现,人类活动和农业活动可显著提高区域内水体的 EC . 营养盐对于河流溶存 CO_2 浓度的影响主要是通过改变水生生态系统初级生产和呼吸作用平衡,如营养盐的增加主要促进水体中浮游植物生长^[35],从而影响河流中 CO_2 的产生和消耗^[70]. 本研究中,森林区河水可能受到人为扰动较小,其水体 EC 较低,可能也是该区水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 和 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 值较低的重要原因.

河流水体溶存 CO_2 和 CH_4 浓度变化会受到降雨的影响^[38 71],降雨是大气湿沉降的主要形式,且会加速大气中温室气体的沉降速度,使水体溶解温室气体的量快速增加^[56]. 本研究发现第②、③和④次雨后均为农业区水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 最高,森林区的最低(图 4). 雨后农业区水体的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 TDN 和 TN 浓度均高于森林和居民点区水体,且 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 与 Chl-a 浓度表现为显著正相关($r = 0.45$, $P < 0.01$, $n = 240$),因此,雨后农业区水体氮污染物浓度的增加,可使该区水体 Chl-a 浓度升高进而促使其水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 值较高. Wang 等^[35]的研究发现,营养盐输入 C 浓度较高的河流中能够缓解微生物的生长限制,进而促进水中 CO_2 的产生. 本研究中,雨后农业区、居民点区水体的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 TDN 、 TN 和 DOC 浓度显著高于森林区水体,因此降雨后水体中碳氮污染物浓度的差异可能是森林区水体的 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 值低于农业区和居民点区水体的主要原因. 第①、②和③次雨后居民点区水体的 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 均为最高,原因可能为降雨会对陆地表面进行冲刷,居民点区附近排水管道密集,可促使大量人为活动排放的 C 进入河流中,大量增加产生 CH_4 所需的 C 源^[36]. 本研究中雨后居民点区水体 DOC 的浓度高于森林区和农业区的值,最终使雨后居民点区水体 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 和 $R(\text{CH}_4)$ 的值较高[图 7(b) 和 7(d)]. 此外,雨后居民点区水体 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度也较高,可能比较有助于其水体中 CH_4 的产生^[27 67]. 产甲烷菌最适生长环境是中性环境^[72],雨后居民点区水体 pH 均值为 8.01,因而可能较有利于产甲烷菌生长,进而促进水体中 CH_4 的生成.

4 结论

(1) 南苕溪流域夏秋季水体的溶存 CO_2 和 CH_4 饱和度均大于 100%,表明南苕溪流域水体夏秋季节为 CO_2 和 CH_4 的潜在释放源.

(2) 流域内 3 种土地利用类型区水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 的差异显著,农业区、居民点区、森林区水体的

$c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 值依次递减; 不同土地利用类型区水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 的变化主要受到水体氮污染物和 Chl-a 浓度与 EC 的影响, 农业区和居民点区河水中较高的氮污染物浓度可促进浮游植物的生长, 在水体中较高 EC 的综合作用下, 最终使农业区和居民点区水体的 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 都显著高于森林区水体的. 居民点区水体中较高的 DOC 和 NH_4^+-N 浓度及水温为其较高的 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 创造了有利的环境条件. 降雨对流域内不同土地利用类型区水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 和 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 都产生一定的影响: 降雨后农业区水体中氮污染物浓度的增加和 Chl-a 浓度的升高是促使农业区水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 较高的主要原因; 雨后居民点区水体中较高的 DOC、 NH_4^+-N 浓度和较为适宜的 pH 条件可能是其水体 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 较高的主要原因.

参考文献:

- [1] NOAA. Trends in atmospheric carbon dioxide [EB/OL]. <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends>, 2020-11-16.
- [2] Ciais P, Sabine C, Bala G, et al. Carbon and other biogeochemical cycles[A]. In: Stocker T F, Qin D, Plattner G K, et al (Eds.). Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change[M]. New York, USA: Cambridge University Press, 2013.
- [3] Soares A R A, Lapierre J F, Selvam B P, et al. Controls on dissolved organic carbon bioreactivity in river systems[J]. Scientific Reports, 2019, 9(1), doi: 10.1038/s41598-019-50552-y.
- [4] Campeau A, Lapierre J F, Vachon D, et al. Regional contribution of CO_2 and CH_4 fluxes from the fluvial network in a lowland boreal landscape of Québec[J]. Global Biogeochemical Cycles, 2014, 28(1): 57-69.
- [5] 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.
- [6] Benstead J P, Leigh D S. An expanded role for river networks[J]. Nature Geoscience, 2012, 5(10): 678-679.
- [7] 王晓锋, 袁兴中, 陈槐, 等. 河流 CO_2 与 CH_4 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 CO_2 and CH_4 emissions from rivers[J]. Environmental Science, 2017, 38(12): 5352-5366.
- [8] Raymond P A, Hartmann J, Lauerwald R, et al. Global carbon dioxide emissions from inland waters[J]. Nature, 2013, 503(7476): 355-359.
- [9] Butman D, Stackpole S, Stets E, et al. Aquatic carbon cycling in the conterminous United States and implications for terrestrial carbon accounting[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2016, 113(1): 58-63.
- [10] Cole J J, Prairie Y T, Caraco N F, et al. Plumbing the global carbon cycle: integrating inland waters into the terrestrial carbon budget[J]. Ecosystems, 2007, 10(1): 172-185.
- [11] Battin T J, Kaplan L A, Findlay S, et al. Erratum: biophysical controls on organic carbon fluxes in fluvial networks[J]. Nature Geoscience, 2009, 2(8), doi: 10.1038/ngeo602.
- [12] 邓焕广, 张智博, 刘涛, 等. 城市湖泊不同水生植被区水体温室气体溶存浓度及其影响因素[J]. 湖泊科学, 2019, 31(4): 1055-1063.
Deng H G, Zhang Z B, Liu T, et al. Dissolved greenhouse gas concentrations and the influencing factors in different vegetation zones of an urban lake[J]. Journal of Lake Sciences, 2019, 31(4): 1055-1063.
- [13] Bastviken D, Tranvik L J, Downing J A, et al. Freshwater methane emissions offset the continental carbon sink[J]. Science, 2011, 331(6013), doi: 10.1126/science.1196808.
- [14] Borges A V, Darchambeau F, Teodoru C R, et al. Globally significant greenhouse-gas emissions from African inland waters[J]. Nature Geoscience, 2015, 8(8): 637-642.
- [15] Cole J J, Caraco N F, Kling G W, et al. Carbon dioxide supersaturation in the surface waters of lakes[J]. Science, 1994, 265(5178): 1568-1570.
- [16] Richey J E, Melack J M, Aufdenkampe A K, et al. Outgassing from Amazonian rivers and wetlands as a large tropical source of atmospheric CO_2 [J]. Nature, 2002, 416(6881): 617-620.
- [17] Belger L, Forsberg B R, Melack J M. Carbon dioxide and methane emissions from interfluvial wetlands in the upper Negro River basin, Brazil[J]. Biogeochemistry, 2011, 105(1): 171-183.
- [18] Campeau A, del Giorgio P A. Patterns in CH_4 and CO_2 concentrations across boreal rivers: major drivers and implications for fluvial greenhouse emissions under climate change scenarios[J]. Global Change Biology, 2014, 20(4): 1075-1088.
- [19] Huang W M, Bi Y H, Hu Z Y, et al. Spatio-temporal variations of GHG emissions from surface water of Xiangxi River in Three Gorges Reservoir region, China[J]. Ecological Engineering, 2015, 83: 28-32.
- [20] Wilcock R J, Sorrell B K. Emissions of greenhouse gases CH_4 and N_2O from low-gradient streams in agriculturally developed catchments[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2008, 188(14): 155-170.
- [21] Mayorga E, Aufdenkampe A K, Masiello C A, et al. Young organic matter as a source of carbon dioxide outgassing from Amazonian rivers[J]. Nature, 2005, 436(7050): 538-541.
- [22] 张军伟, 雷丹, 肖尚斌, 等. 三峡库区香溪河秋末至中冬 CO_2 和 CH_4 分压特征分析[J]. 环境科学, 2016, 37(8): 2924-2931.
Zhang J W, Lei D, Xiao S B, et al. Partial pressure of carbon dioxide and methane from autumn to winter in Xiangxi bay of the Three Gorges Reservoir[J]. Environmental Science, 2016, 37(8): 2924-2931.
- [23] 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.
- [24] Stanley E H, Casson N J, Christel S T, et al. The ecology of methane in streams and rivers: patterns, controls, and global significance[J]. Ecological Monographs, 2016, 86(2): 146-171.
- [25] Avery G B, Shannon R D, White J R, et al. Controls on methane production in a tidal freshwater estuary and a peatland: methane production via acetate fermentation and CO_2 reduction[J]. Biogeochemistry, 2003, 62(1): 19-37.
- [26] 刘婷婷, 王晓锋, 袁兴中, 等. 快速城市化区河流温室气体排放的时空特征及驱动因素[J]. 环境科学, 2019, 40(6):

- 2827–2839.
- Liu T T, Wang X F, Yuan X Z, *et al.* Spatial-temporal characteristics and driving factors of greenhouse gas emissions from rivers in a rapidly urbanizing area [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(6): 2827–2839.
- [27] 侯翠翠, 张芳, 李英臣, 等. 卫河新乡市区段春季溶解 CH_4 与 N_2O 浓度特征 [J]. *环境科学*, 2016, **37**(5): 1891–1899.
- Hou C C, Zhang F, Li Y C, *et al.* Characteristics of dissolved CH_4 and N_2O concentrations of Weihe river in Xinxiang section in spring [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(5): 1891–1899.
- [28] Musenze R S, Werner U, Grinham A, *et al.* Methane and nitrous oxide emissions from a subtropical estuary (the Brisbane River estuary, Australia) [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **472**: 719–729.
- [29] Peterson B J, Wollheim W M, Mulholland P J, *et al.* Control of nitrogen export from watersheds by headwater streams [J]. *Science*, 2001, **292**(5514): 86–90.
- [30] Osborne B, Saunders M, Walmsley D, *et al.* Key questions and uncertainties associated with the assessment of the cropland greenhouse gas balance [J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2010, **139**(3): 293–301.
- [31] 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**: 342–355.
- [32] Bodmer P, Heinz M, Pusch M, *et al.* Carbon dynamics and their link to dissolved organic matter quality across contrasting stream ecosystems [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **553**: 574–586.
- [33] Wallin M B, Campeau A, Audet J, *et al.* Carbon dioxide and methane emissions of Swedish low-order streams—a national estimate and lessons learnt from more than a decade of observations [J]. *Limnology and Oceanography Letters*, 2018, **3**(3): 156–167.
- [34] Garnier J, Vilain G, Silvestre M, *et al.* Budget of methane emissions from soils, livestock and the river network at the regional scale of the Seine basin (France) [J]. *Biogeochemistry*, 2013, **116**(1): 199–214.
- [35] Wang X F, He Y X, Chen H, *et al.* CH_4 concentrations and fluxes in a subtropical metropolitan river network: watershed urbanization impacts and environmental controls [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **622–623**: 1079–1089.
- [36] Tian Y Q, Yu Q, Feig A D, *et al.* Effects of climate and land-surface processes on terrestrial dissolved organic carbon export to major U. S. coastal rivers [J]. *Ecological Engineering*, 2013, **54**: 192–201.
- [37] Welsh M K, Vidon P G, McMillan S K, *et al.* Changes in riparian hydrology and biogeochemistry following storm events at a restored agricultural stream [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2019, **21**(4): 677–691.
- [38] Wallin M B, Audet J, Peacock M, *et al.* Carbon dioxide dynamics in an agricultural headwater stream driven by hydrology and primary production [J]. *Biogeosciences*, 2020, **17**(9): 2487–2498.
- [39] 袁淑方, 王为东, 董慧怡, 等. 太湖流域源头南苕溪河口生态工程恢复及其初期水质净化效应 [J]. *环境科学学报*, 2013, **33**(5): 1475–1483.
- Yuan S F, Wang W D, Dong H Y, *et al.* Ecological engineering restoration at the confluence of South Tiaoxi Stream in the upper Taihu Lake and its water quality improvement [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, **33**(5): 1475–1483.
- [40] 徐兵兵. 南苕溪青山湖流域水污染特征分析 [D]. 杭州: 浙江农林大学, 2011. 11–12.
- Xu B B. Analysis on water pollution character of South Tiaoxi river Qingshan Lake Basin [D]. Hangzhou: Zhejiang A&F University, 2011. 11–12.
- [41] 周维, 王晓欣, 叶龙. 临安南苕溪流域综合治理思路及布局 [J]. *水利规划与设计*, 2018, **5**(8): 9–12.
- [42] 袁淑方, 王为东. 太湖流域源头溪流氧化亚氮(N_2O)释放特征 [J]. *生态学报*, 2012, **32**(20): 6279–6288.
- Yuan S F, Wang W D. Characteristics of nitrous oxide (N_2O) emission from a headstream in the upper Taihu Lake Basin [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2012, **32**(20): 6279–6288.
- [43] 高洁, 郑循华, 王睿, 等. 漂浮通量箱法和扩散模型法测定内陆水体 CH_4 和 N_2O 排放通量的初步比较研究 [J]. *气候与环境研究*, 2014, **19**(3): 290–302.
- Gao J, Zheng X H, Wang R, *et al.* Preliminary comparison of the static floating chamber and the diffusion model methods for measuring water-atmosphere exchanges of methane and nitrous oxide from inland water bodies [J]. *Climatic and Environmental Research*, 2014, **19**(3): 290–302.
- [44] 田琳琳, 王正, 胡磊, 等. 长江上游典型农业源溪流溶存氧化亚氮(N_2O)浓度特征及影响因素 [J]. *环境科学*, 2019, **40**(4): 1939–1949.
- Tian L L, Wang Z, Hu L, *et al.* Characteristics of the dissolved nitrous oxide (N_2O) concentrations and influencing factors in a representative agricultural headwater stream in the upper reach of the Yangtze River [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(4): 1939–1949.
- [45] 肖启涛, 胡正华, Deng J, 等. 杀菌剂对湖泊水体温室气体浓度分析的影响 [J]. *环境科学*, 2014, **35**(1): 356–364.
- Xiao Q T, Hu Z H, Deng J, *et al.* Effects of antiseptic on the analysis of greenhouse gases concentrations in lake water [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(1): 356–364.
- [46] Johnson K M, Hughes J E, Donaghay P L, *et al.* Bottle-calibration static head space method for the determination of methane dissolved in seawater [J]. *Analytical Chemistry*, 1990, **62**(21): 2408–2412.
- [47] Wang R, Zhang H, Zhang W, *et al.* An urban polluted river as a significant hotspot for water-atmosphere exchange of CH_4 and N_2O [J]. *Environmental Pollution*, 2020, **264**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.114770.
- [48] Sander R. Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**(8): 4399–4981.
- [49] Sander R. Compilation of Henry's law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry (version 3) [R]. Germany: Mainz, Germany, Air Chemistry Department Max-Planck Institute of Chemistry, 1999. 6–7.
- [50] 孙玮玮, 王东启, 陈振楼, 等. 长江三角洲平原河网水体溶存 CH_4 和 N_2O 浓度及其排放通量 [J]. *中国科学 B 辑: 化学*, 2009, **39**(2): 165–175.
- [51] 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.
- [52] 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.
- [53] 叶润成, 吴起鑫, 赵志琦, 等. 雅鲁藏布江河水中 CH_4 和 N_2O 气体浓度及释放特征[J]. 生态学杂志, 2019, **38**(3): 791–798.
- Ye R C, Wu Q X, Zhao Z Q, *et al.* Concentrations and emissions of dissolved CH_4 and N_2O in the Yarlung Tsangpo River[J]. Chinese Journal of Ecology, 2019, **38**(3): 791–798.
- [54] Rajkumar A N, Barnes J, Ramesh R, *et al.* Methane and nitrous oxide fluxes in the polluted Adyar River and estuary, SE India[J]. Marine Pollution Bulletin, 2008, **56**(12): 2043–2051.
- [55] 胡蓓蓓, 谭永洁, 王东启, 等. 冬季平原河网水体溶存甲烷和氧化亚氮浓度特征及排放通量[J]. 中国科学: 化学, 2013, **43**(7): 919–929.
- Hu B B, Tan Y J, Wang D Q, *et al.* Methane and nitrous oxide dissolved concentration and emission flux of plain river network in winter[J]. Scientia Sinica Chimica, 2013, **43**(7): 919–929.
- [56] 卞航. 句容水库农业小流域水体中 CO_2 、 CH_4 、 N_2O 浓度与通量研究[D]. 南京: 南京信息工程大学, 2018. 56–58.
- Bian H. Research on the concentration and flux of CO_2 、 CH_4 、 N_2O in agricultural watershed of Jurong Reservoir[D]. Nanjing: Nanjing University of Information Science & Technology, 2018. 56–58.
- [57] Borges A V, Darchambeau F, Lambert T, *et al.* Variations in dissolved greenhouse gases (CO_2 , CH_4 , N_2O) in the Congo River network overwhelmingly driven by fluvial-wetland connectivity[J]. Biogeosciences, 2019, **16**(19): 3801–3834.
- [58] Yang S S, Chen I C, Ching-Pao L, *et al.* Carbon dioxide and methane emissions from Tanswei River in Northern Taiwan[J]. Atmospheric Pollution Research, 2015, **6**(1): 52–61.
- [59] 顾培培. 典型河流、河口溶存甲烷和氧化亚氮的分布、释放及产生和转化[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012. 32–36.
- Gu P P. Distribution, fluxes, production and transformation of CH_4 and N_2O in representative rivers and estuaries [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2012. 32–36.
- [60] Chen C T A, Wang S L, Lu X X, *et al.* Hydrogeochemistry and greenhouse gases of the Pearl River, its estuary and beyond[J]. Quaternary International, 2008, **186**(1): 79–90.
- [61] Johnson M S, Lehmann J, Riha S J, *et al.* CO_2 efflux from Amazonian headwater streams represents a significant fate for deep soil respiration[J]. Geophysical Research Letters, 2008, **35**(17), doi: 10.1029/2008GL034619.
- [62] Veum K S, Goynes K W, Motavalli P P, *et al.* Runoff and dissolved organic carbon loss from a paired-watershed study of three adjacent agricultural Watersheds [J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2009, **130**(3–4): 115–122.
- [63] 费尊乐, 李宝华. 叶绿素 a 与初级生产力之间的相关关系[J]. 青岛海洋大学学报, 1990, (1): 73–80.
- Fei Z L, Li B H. Relation between chlorophyll-a and primary productivity[J]. Journal of Ocean University of Qingdao, 1990, (1): 73–80.
- [64] Jia J J, Gao Y, Zhou F, *et al.* Identifying the main drivers of change of phytoplankton community structure and gross primary productivity in a river-lake system [J]. Journal of Hydrology, 2020, **583**, doi: 10.1016/j.jhydrol.2020.124633.
- [65] Hall Jr R O, Tank J L, Baker M A, *et al.* Metabolism, gas exchange, and carbon spiraling in rivers[J]. Ecosystems, 2016, **19**(1): 73–86.
- [66] Sawamoto T, Kusa K, Hu R G, *et al.* Dissolved N_2O , CH_4 , and CO_2 in pipe drainage, seepage, and stream water in a livestock farm in Hokkaido, Japan[J]. Soil Science and Plant Nutrition, 2002, **48**(3): 433–439.
- [67] Khalil M I, Baggs E M. CH_4 oxidation and N_2O emissions at varied soil water-filled pore spaces and headspace CH_4 concentrations [J]. Soil Biology and Biochemistry, 2005, **37**(10): 1785–1794.
- [68] 王瑞, 代丹, 张弛, 等. 太湖不同介质电导率时空变化特征[J]. 环境科学, 2019, **40**(10): 4469–4477.
- Wang R, Dai D, Zhang C, *et al.* Temporal and spatial variations in the conductivity in different media in Taihu Lake, China[J]. Environmental Science, 2019, **40**(10): 4469–4477.
- [69] Leland H V. Distribution of phyto-benthos in the Yakima River basin, Washington, in relation to geology, land use and other environmental factors [J]. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 1995, **52**(5): 1108–1129.
- [70] Li S Y, Lu X X, Bush R T. CO_2 partial pressure and CO_2 emission in the Lower Mekong River[J]. Journal of Hydrology, 2013, **504**: 40–56.
- [71] Butman D, Raymond P A. Significant efflux of carbon dioxide from streams and rivers in the United States [J]. Nature Geoscience, 2011, **4**(12): 839–842.
- [72] 李思琦, 臧昆鹏, 宋伦. 湿地甲烷代谢微生物产甲烷菌和甲烷氧化菌的研究进展[J]. 海洋环境科学, 2020, **39**(3): 488–496.