

低等级河流 CO₂分压的时空变化及驱动因素 ——以汉江流域月河为例*

顾世杰^{1,2}, 李思悦^{3**}

(1: 重庆交通大学河海学院, 重庆 400074)

(2: 中国科学院重庆绿色智能技术研究院, 重庆 400714)

(3: 武汉工程大学环境生态与生物工程学院, 武汉 430205)

摘要: 河流 CO₂ 排放是全球碳循环的重要组成部分。以汉江上游流域低等级 (Strahler 等级 1~3) 河流月河为研究对象, 采样测定 2016 年 12 月和 2017 年 6 月的关键环境因子并计算河流 CO₂ 分压 ($p\text{CO}_2$)。利用统计学模型, 探讨不同等级河流水环境因子的时空变化及关键控制因素。结果表明, 月河流域低等级河流 CO₂ 约有 87% 的采样点过饱和, $p\text{CO}_2$ 变化范围是 135~5960 μatm , 不同等级河流环境因子和 $p\text{CO}_2$ 具有明显的时空差异, 且河流 $p\text{CO}_2$ 随着河流等级的增加而增加。利用 R 语言“ggpair”函数分析显示, 河流 $p\text{CO}_2$ 与建设用地占比、耕地占比和总氮 (TN)、总磷 (TP)、溶解性有机碳 (DOC) 浓度呈正相关, 与森林用地占比、溶解氧 (DO) 浓度及坡度呈负相关。对比分析不同等级河流的关键控制因素发现, 低等级河流 $p\text{CO}_2$ 受土地利用和环境因子共同控制, 且土地利用的影响随着河流等级的增加逐渐减小。进而建立了基于土地利用和养分的不同等级河流 $p\text{CO}_2$ 的回归模型, 旨在为区域及全球河流碳排放的估算提供参考。

关键词: 河流 $p\text{CO}_2$; 土地利用; 低等级河流; 长江; 控制因素

Spatiotemporal variations and drivers of the low order stream $p\text{CO}_2$ in the Yue River of the Han River Catchment*

Gu Shijie^{1,2} & Li Siyue^{3**}

(1: School of River and Ocean Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, P.R.China)

(2: Chongqing Institute of Green and Intelligent Technology, Chinese Academy of Sciences, Chongqing 400714, P.R.China)

(3: School of Environmental Ecology and Biological Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, P.R.China)

Abstract: Riverine carbon dioxide (CO₂) emission is an essential component of the global carbon budget. Here, environmental variables were measured in the Yue River of the upper Han River draining to the Yangtze River in the dry season (December 2016) and the rainy season (June 2017) to explore the dynamics and driving factors of the river $p\text{CO}_2$ in the low order streams. Results reveal that around 87% of samples have $p\text{CO}_2$ levels that are supersaturated. Riverine $p\text{CO}_2$ ranges from 135 μatm to 5960 μatm and shows a significant seasonal difference. The $p\text{CO}_2$ level constantly increases with the stream order increases. Correlation analysis shows that $p\text{CO}_2$ is positively related to construction and farmland proportion and TN, TP, DOC concentrations in the low order streams, while is negatively related to the forest land proportion, DO concentration and slope. The low order stream $p\text{CO}_2$ dynamics are driven by anthropogenic activities and environmental factors, as the influence of the former decreases with the stream order increases. We further develop multiple regression models to fit the different order streams $p\text{CO}_2$ using environmental factors and land use. Our results will provide insight into the accurate estimation of region and global carbon budget in the headwater rivers.

Keywords: Stream $p\text{CO}_2$; land use; low order stream; Yangtze River; driving factors

* 2022-01-18 收稿; 2022-05-08 收修改稿。

国家自然科学基金项目 (31670473) 和中国科学院高层次人才计划项目 (R53A362Z10) 联合资助。

** 通信作者; E-mail: syli2006@163.com。

近一个世纪以来,大气 CO₂浓度的快速升高(300~410 μatm)引发了一系列的生态环境问题,已经严重威胁到人类的生存环境^[1]。河流生态系统作为大气 CO₂的主要来源之一,河流 CO₂排放已成为温室气体的重要研究内容。研究发现,全球大多数河流 CO₂处于过饱和状态^[2],每年全球河流向大气中排放 CO₂约 0.65~3.20 Pg C/a^[3-5],其中约有 59%来自于低等级河流(Strahler 等级为 1~3)^[5]。由此可见,低等级河流对全球河流 CO₂排放估算至关重要,但值得注意的是,有关低等级河流 CO₂排放的研究较少。

CO₂分压($p\text{CO}_2$)是控制水体向大气扩散 CO₂的重要因素,受复杂的生物地球化学过程、环境因子及人类活动影响。Abril 等^[6]研究发现河流 $p\text{CO}_2$ 与营养物质如总氮(TN)、总磷(TP)存在显著的正相关关系。Le 等^[7]认为河流 $p\text{CO}_2$ 主要受溶解性有机碳(DOC)控制。温度、地形及降雨等环境、气候因子也被认为是重要的影响因素^[8]。土地利用是人为活动的集中体现,很多学者尝试探讨河流 $p\text{CO}_2$ 与人类活动的关系,结果发现,建设用和耕地通过有机碳及营养物质的输入能显著提升河流 CO₂浓度^[9-10],森林用地能降低河流 $p\text{CO}_2$ ^[7,11-13],并且具有明显的时空差异。因此,有关河流 $p\text{CO}_2$ 的关键驱动因素还需要进一步探索。

长江是世界第三长河,一直被视作非常重要的碳源^[14],月河是长江支流汉江重要的源头河流。近些年来,随着人类活动干扰的加剧,大量营养物质输入河流,致使河流水质变差及 CO₂浓度增加。而过去对汉江的研究集中在水质方面^[15-16],对河流 CO₂排放的研究很少。因此,本研究于 2016 年 12 月(旱季)及 2017 年 6 月(雨季)对月河的重要环境因子进行连续观测,通过模型计算河流 $p\text{CO}_2$,并利用统计学分析,研究低等级河流 $p\text{CO}_2$ 的月变化及关键驱动因素,以期为区域及全球 CO₂排放的计算提供新的视角及重要数据支撑。

1 材料与方法

1.1 研究区域

月河是汉江上游的重要的支流,位于秦岭山脉(32°28'~33°20'N,108°26'~109°00'E),月河流域面积 2830 km²,是典型的山区河流(图 1)。流域处于北亚热带季风气候区,6—10 月份为雨季,降雨量超过全年的 80%。主要支流有观音河、付家河、车坝河、沈坝河、中河、青泥河及恒河。流域内主要土地利用类型为林地,占比 79.2%,其次为耕地和建设用地,占比分别为 17.7%和 2.4%,其中耕地和建设用地集中分布在河流两岸,对河流干扰较大。

1.2 野外采样与实验分析

根据实地调查及资料分析,本研究共选取月河流域 26 个采样点,其中一、二、三等级河流采样点分别为 6、12、8 个(图 1),分别于 2016 年旱季的 12 月 9 日对采样点 1~8(从采样点 1 开始到采样点 8 结束)、12 月 10 日对采样点 9~14、21~26(从采样点 9 开始到采样点 26 结束)、12 月 11 日对采样点 15~20(从采样点 15 开始到采样点 20 结束)测定并收集水样,采样期间天气均为阴天;于 2017 年雨季的 6 月 17 日对采样点 1~13(从采样点 1 开始到采样点 13 结束)、6 月 18 日对采样点 20~26(从采样点 21 开始到采样点 20 结束)、6 月 19 日对采样点 14~19(从采样点 14 开始到采样点 19 结束)进行采样,采样时的天气均为晴天。采样时间集中在每天的上午 9:00—12:00 及下午的 2:00—6:00 以尽量减少正午极高温度的影响,并尽量保持时间的一致性。利用容量为 5 L 高密度聚乙烯瓶采集表层水体(0.2 m 以下)。现场使用多参数水质仪(Cyber Scan PCD 650)测定 pH、水温(T_{water})、溶解氧(DO)及便携式流速测速仪(LS300-A,华禹,中国)测定流速等数据。参照国内外研究中总碱度(Alk)测定方法^[2,7-8,17-19],在采样 7 h 内对水样完成标准盐酸(0.0200 mol/L)滴定 Alk,每个样本进行 3 次重复测量的不确定度小于 3%,并分别用 0.70 μm Whatman GF/F 玻璃纤维膜及 0.45 μm Millipore 硝酸纤维滤膜过滤,冰盒保存后送至实验室于 4℃的恒温冰箱内存放,用于溶解性有机碳(DOC)及总氮(TN)、总磷(TP)浓度测定。

实验室内通过利用钼酸铵分光光度法测定 TP 浓度(GB 11893—1989),采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法测定 TN 浓度(HJ 636—2012),利用德国的碳氮分析仪(Multi N/C 2100S)测定 DOC 浓度。重复测量表明 pH、DO、T 的准确度分别为±0.002、±0.01 mg/L、±0.05℃,TN、TP 的不确定度<3%,DOC 的方差系数<2%。

将土地利用数据分为建设用地、林地(森林、草地等)、水域(池塘、湖泊、河流等)、耕地及未利用地,根据土地利用数据来源,建设用地是指研究区内的不透水表面,主要包括城市用地、农村用地及工厂用地等^[18,20]。根据前人在不同空间尺度的土地利用对河流影响的研究结果^[21-22],本文提取了以采样点为边界上

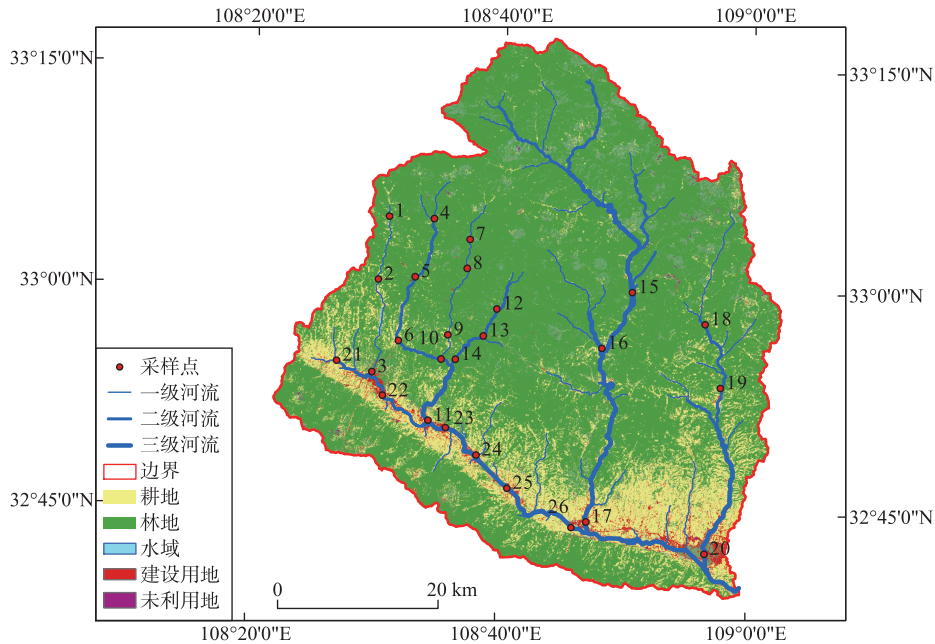


图1 汉江上游月河流域土地利用及采样点分布(第一等级河流采样点:1~3、7~9;第二等级河流采样点:4~6、10、12~15、18~19、21~22;第三等级河流采样点:11、16~17、20、23~26)

Fig.1 Land use/land cover and sample sites in the Yue River catchment draining to upper Han River (Samples in stream order 1:1-3,7-9; Samples in stream order 2:4-6,10,12-15,18-19,21-22; Samples in stream order 3:11,16-17,20,23-26)

游直径 1 km 的圆形的土地利用组成并分析土地利用对河流 $p\text{CO}_2$ 的影响。为保证不同土地利用地类面积提取的准确性,采样点经纬度根据高精度手持 GPS 定位仪测定,土地利用数据来源于清华大学宫鹏教授团队矫正后的 2017 年 10 m 高分辨率全球土地覆盖产品^[20]。利用研究区 30 m 分辨率 DEM 数据对河网分级。首先根据全国土地利用第二次调查的研究区河流边界点来确定河流流量的阈值,然后根据此流量阈值提取河网,同时提取河网的流域边界并计算面积且与真实测量面积校对,之后采用 Strahler 模型划分河流等级。坡度数据通过 DEM 计算。DEM 数据来自于地理空间数据云,河网分级及坡度计算操作都基于 ArcGIS 10.2 平台。

1.3 $p\text{CO}_2$ 与 CO_2 通量的计算

CO_2SYS 程序是由 Lewis and Wallace 基于 Henry's 定律开发的用于计算河流 $p\text{CO}_2$ 的模型,该模型广泛应用于在河流 $p\text{CO}_2$ 的计算上^[17,23-24]:

$$p\text{CO}_2 = \text{H}_2\text{CO}_3/\text{H}^+ = \text{HCO}_3^-/(K_1 \times K_0) \quad (1)$$

$$pK_0 = -7 \times 10^{-5}T^2 + 0.016T + 1.11 \quad (2)$$

$$pK_1 = 1.1 \times 10^{-4}T^2 - 0.012T + 6.58 \quad (3)$$

$$pK_2 = 9 \times 10^{-5}T^2 - 0.0137T + 10.62 \quad (4)$$

式中, $pK = -\lg K$, K_0 为 CO_2 溶解系数, K_1 、 K_2 为平衡常数, T 为水温。许多文献表明,在 pH 值大于 7 的水体中(本研究中 pH 最小值为 7.1), CO_2 占比很低,一般视 HCO_3^- 为碱度^[2,25]。

Fick 定律表明,水-气界面的 CO_2 通量主要依据水-气界面的 CO_2 的气压差及气体交换系数计算:

$$\text{FCO}_2 = K_g K_h (p\text{CO}_{2\text{water}} - p\text{CO}_{2\text{air}}) \quad (5)$$

$$K_h = 10^{-(1.11+0.0016T-0.00007T^2)} \quad (6)$$

式中, F_{CO_2} 为 CO_2 通量 ($mmol/(m^2 \cdot h)$), K_h 为不同温度下的亨利常数, K_x 为水气界面交换系数 (cm/h), pCO_{2water} 是河流中 CO_2 分压 (μatm), pCO_{2air} 是空气中 CO_2 的分压 (μatm), 参考长江流域相关研究^[17], 选取空气中 CO_2 的分压 $410 \mu atm$ 。

K_x 受流速、风速、流量、坡度等因素影响, 变化范围较大。因此, 本研究采用前人在长江流域验证后的气体交换系数经验公式计算河流 CO_2 通量:

$$K_x = K_{600}(S/600)^{-\frac{1}{4}} \quad (7)$$

$$K_{600} = 6.84 + 62.88w \quad (8)$$

$$S = 1911.1 - 118.11T + 3.4527T^2 - 0.04132T^3 \quad (9)$$

式中, S 是 $T^\circ C$ 下 CO_2 的 Schmidt 常数, w 为河流流速 (m/s), K_{600} 为六氟化硫的气体交换系数 (cm/h)。

1.4 统计学分析

利用 SPSS 24.0 软件的 Mann-Whitney 模型检验不同等级河流水环境因子及 pCO_2 的季节性差异, 并利用 OriginPro 22.0 作图。利用 R 语言 GGally 包中的“ggpair”函数计算不同等级河流 pCO_2 与环境因子、地形因子及土地利用的相关性。利用逐步回归分析模型拟合不同等级河流 pCO_2 与环境因素及土地利用的关系。

2 结果与分析

2.1 不同等级河流水环境因素及 pCO_2 的时空变化

月河水环境因子及 pCO_2 时空格局见图 2。不同等级河流的水温具有显著的月份差异 (6 月: $(25.5 \pm 2.4)^\circ C$, 12 月: $(9.5 \pm 1.1)^\circ C$); TN、TP 及 DOC 浓度随河流等级的增加而逐渐升高。其中 TN 浓度的范围为 $0.37 \sim 8.42 \text{ mg/L}$, 第一、二、三等级河流的 TN 浓度的平均值分别为 (0.99 ± 0.55) 、 (1.20 ± 0.64) 和 $(2.12 \pm 1.76) \text{ mg/L}$ 。

TP 浓度的变化范围为 $0.01 \sim 0.28 \text{ mg/L}$, 第一、二、三等级河流的 TP 平均值分别为 (0.06 ± 0.04) 、 (0.07 ± 0.05) 和 $(0.10 \pm 0.08) \text{ mg/L}$, 且在不同河流等级上 6 月份显著大于 12 月份; 第一、二、三等级河流的 DOC 的浓度平均值分别为 (2.62 ± 0.41) 、 (2.89 ± 0.68) 和 $(3.48 \pm 0.91) \text{ mg/L}$ 。与之相反的是, 河流 DO 的浓度随河流等级的增加而降低, 一、二、三等级河流的浓度分别为 (13.5 ± 2.3) 、 (11.2 ± 3.2) 、 $(10.0 \pm 2.6) \text{ mg/L}$, 且 12 月份显著大于 6 月份。

河流 pCO_2 的变化范围是 $135 \sim 5960 \mu atm$, 此结果与汉江流域金水河 pCO_2 的最小值类似^[17], 约有 87% 的样本水体 CO_2 过饱和 (空气 CO_2 : $410 \mu atm$), 不同等级河流 pCO_2 具有显著的月份差异 (图 2), 而且河流 pCO_2 随着河流等级的增加而增加, 其一、二、三等级河流的 pCO_2 均值分别为 (797 ± 549) 、 (1425 ± 1279) 和 $(2165 \pm 1757) \mu atm$ 。

第一等级河流水气界面交换系数稍低于第二、三等级河流, 其值分别为 12.64 、 15.55 和 15.15 m/d , 主要原因是第一等级河流的流量较少致使流速低于第二、三等级河流。低等级河流 CO_2 通量随着河流等级的增加显著增加, 第一、二、三等级河流 CO_2 通量值分别为 373.5 、 1207.1 和 $2035.8 \text{ mmol}/(m^2 \cdot d)$ 。

2.2 土地利用组成

以采样点为边界上游直径 1 km 圆形的建设用地占比随河流等级的增加而增加, 其均值分别为 $5.3\% \pm 7.0\%$ 、 $10.2\% \pm 17.9\%$ 、 $34.3\% \pm 18.7\%$; 耕地及水域占比也出现增加趋势; 而林地占比则相反, 随河流等级的增加而降低, 第一、二、三等级河流均值分别为 $76.1\% \pm 13.8\%$ 、 $64.7\% \pm 30.7\%$ 、 $15.8\% \pm 24.4\%$ 。不同等级的河流采样点上游 1 km 主要土地利用类型不同, 第一、二等级河流主要土地利用类型为林地, 而耕地是第三等级河流的主要类型。

2.3 不同等级河流 pCO_2 与环境因素和土地利用的相关性

采用 R 语言 ggpair 函数中的 Spearman 模型对月河流域不同等级河流 pCO_2 与环境因子、地形因子及土地利用的相关性进行分析, 结果如附图 I 所示。河流 pCO_2 与耕地占比、建设用地占比和 TN、TP 及 DOC 浓度呈显著正相关, 与 DO 浓度、坡度及森林用地占比呈显著负相关, 建设用地占比与 TN、TP 及 DOC 浓度呈正相关。

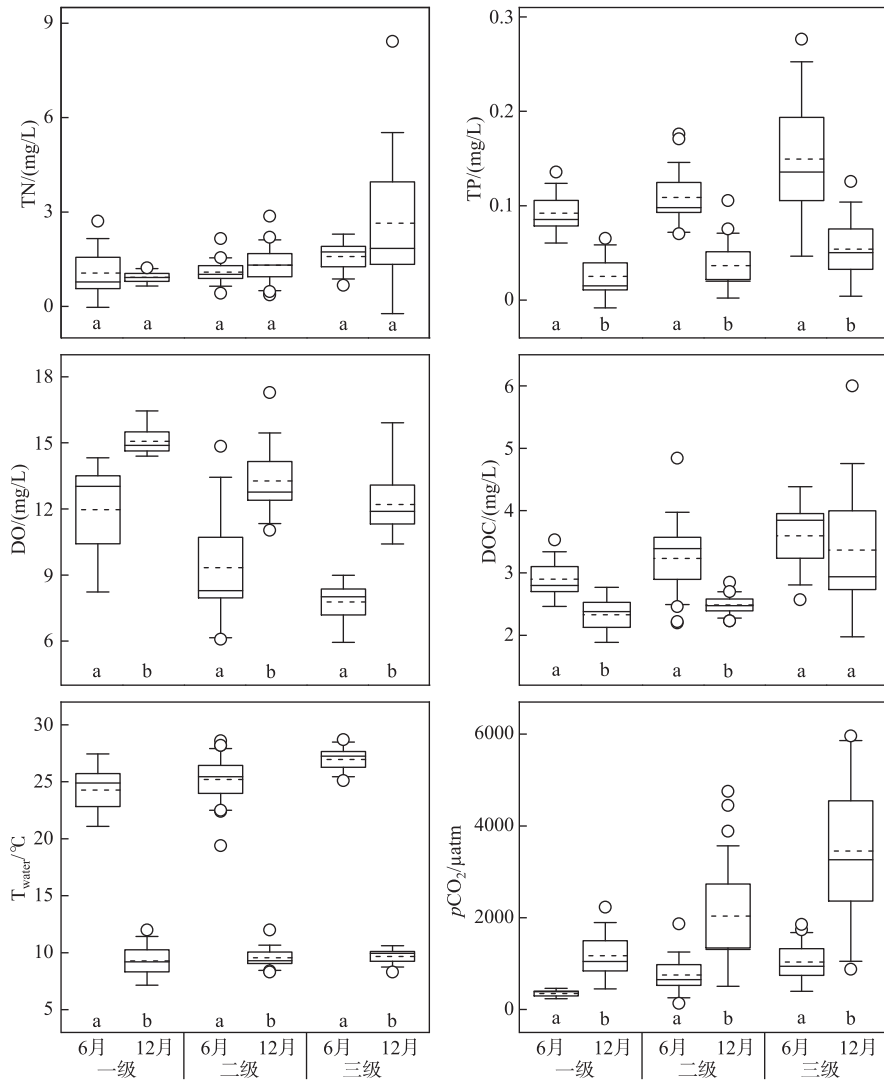


图2 不同等级河流水质及 pCO₂的月变化(图中不同字母代表在 0.05 水平上的显著性差异, 箱体中实线和虚线分别代表中位线和均值线,箱体的上限、上边界、下边界和下限分别代表数据的 5%、15%、75%和 95%的值)

Fig.2 Monthly variations of water quality and pCO₂(Different letters represent statistical differences at p<0.05; the solid line, dashed line, lower edge, upper edge, bars, dots refer to the median and mean values, 25th and 75th, 5th and 95th, percentiles of all data, respectively)

在第一等级河流上, pCO₂与 DOC 浓度不存在相关性,但与建设用地占比及 TN、TP 的浓度有较强的正相关关系,建设用地占比与 TN、TP 浓度也存在强烈的正相关关系;在第二等级河流上, pCO₂与建设用地占比、TN 浓度呈显著正相关,与森林用地占比及 DO 浓度呈负相关,建设用地占比与 TN 浓度具有正相关关系,森林用地占比与 TN 浓度呈负相关。在第三等级河流上, pCO₂与 TN、TP 的浓度呈正相关。对比不同等级河流间 pCO₂与环境因子、土地利用的相关性发现, pCO₂与建设用地占比、TN 浓度的相关性随河流等级的增加逐步减小。

3 讨论

3.1 河流 $p\text{CO}_2$ 时空变化的控制因素

河流 $p\text{CO}_2$ 主要来源于土壤 CO_2 的输入及水中微生物的呼吸作用和有机物的矿化等, 它受复杂的物理化学过程、人为活动及水文节律影响^[25]。已有研究表明低等级河流 CO_2 主要来自于径流引起的土壤 CO_2 的输入^[26], 受水文季节性差异控制^[18-19]。本研究结果显示, 在低等级河流中, 6 月河流 $p\text{CO}_2$ 显著低于 12 月(图 2)。Luo 等在对汉江上游金水河 $p\text{CO}_2$ 的研究中指出, 雨季的季风性集中降雨会稀释河流中 CO_2 的浓度, 进而降低河流 $p\text{CO}_2$ ^[27], 类似的结果也出现在长江上游的龙川江^[28]。这也是本研究同样位于汉江上游的低等级河流雨季 $p\text{CO}_2$ (6 月: 763 μatm) 显著小于旱季(12 月: 2234 μatm) 的原因(图 2)。研究区安康站监测的数据表明, 6 月降水量(116.1 mm) 是 12 月降水量(7.7 mm) 的 15 倍, 也能证明此结果。另一方面, 季风性降水造成有机碳在水中停留时间较短, 减弱水中微生物的碳呼吸作用。河流 $p\text{CO}_2$ 的最低值出现在 6 月的第 14 个采样点, 主要原因是第 14 个采样点上游直径 1 km 内林地占比 93.0%, 建设用地占地 1.2%, 人类干扰非常少; 另一个原因是采样前期季风性集中降雨的稀释作用。

随着河流等级的增加, 不同月份的 $p\text{CO}_2$ 均出现增加趋势(图 2), 这与 Congo 河的研究结果一致^[13], 但与美国的河流研究结果相反^[29-30], 主要原因是低等级河流 $p\text{CO}_2$ 受外源输入干扰较大, 如高比例的土壤水的横向输入、河岸带不同土壤类型等因素^[25]。河流 $p\text{CO}_2$ 随河流等级的增加而增加可能的原因: 一是较低河流等级的坡度较大, 有机物停留时间较短, Catalán 等发现有有机碳的衰减速率与在河流内停留的时间呈负相关^[31], 因此, 较短的停留时间未使低等级河流中的有机碳充分降解。二是人为活动致使大量有机物质输入河流, 经过沉积、输送等水文过程, 在较高等级河流出现累积^[25], 导致河流内 TN、TP、DOC 浓度随河流等级增加而增加(图 2), 进而提高水体中 CO_2 浓度。该解释与河流 $p\text{CO}_2$ 与 TN、TP、DOC 浓度的显著正相关关系一致(附图 I)。

3.2 不同等级河流 $p\text{CO}_2$ 的关键驱动因素

在第一等级河流上, $p\text{CO}_2$ 与建设用地占比以及 TN、TP 浓度具有强烈的正相关关系(附图 I); 同时, 河流中 TN、TP 浓度与建设用地占比也存在强烈的正相关关系。此结果说明, 河流中营养物质主要来自外界的输入, 受建设用地的影响较大。建设用地内的工厂污水、生活污水等通过径流和直接输入的方式进入河流, 不仅能增加河流中 CO_2 的输入, 同时也通过提高河流中营养物质(TN、TP)及有机碳浓度, 促进水中 DOC 的分解和微生物呼吸作用, 提高河流中 CO_2 浓度。而第一等级河流 $p\text{CO}_2$ 与水体中 DO 及 DOC 浓度不存在相关性, 说明水体中 CO_2 的部分来自于外源输入。由此说明, 第一等级河流 CO_2 主要受外源输入(外源 CO_2 及营养物质等)控制^[18, 32], 且建设用地是河流 CO_2 的关键影响因素。基于此, 本研究利用逐步多元回归模型, 通过输入建设用地占比、林地占比及 TN、TP 浓度等环境因素, 建立了河流 $p\text{CO}_2$ 与环境因子、土地利用的拟合模型(表 1)。结果显示, 建设用地对第一等级河流 $p\text{CO}_2$ 的解释度高达 95%。说明在第一等级河流中, 建设用地占比是预测河流 $p\text{CO}_2$ 关键的因素, 拟合模型中常数项的意义是在没有建设用地的影响下, 其它因素对河流 $p\text{CO}_2$ 的影响仍然使第一等级河流 CO_2 处于过饱和状态。此结果为估算区域及全球河流 $p\text{CO}_2$ 提供了重要的参数和模型。

表 1 低等级河流 $p\text{CO}_2$ 与环境因子和土地利用的线性拟合模型

Tab.1 Linear fitting equation of low order stream $p\text{CO}_2$ with environmental factors and land use

因变量	河流等级	自变量	回归方程模型	R^2	P
$p\text{CO}_2/\mu\text{atm}$	一级	建设用地占比	$p\text{CO}_2 = 22605 \times \text{建设用地占比} + 595$	0.95	0.01
	二级	TN、建设用地占比	$p\text{CO}_2 = 1029 \times \text{TN} + 1481 \times \text{建设用地占比} - 100$	0.75	0.00
	三级	TN、TP	$p\text{CO}_2 = 406 \times \text{TN} + 7345 \times \text{TP} + 132$	0.74	0.02

第二等级河流中, $p\text{CO}_2$ 与建设用地占比及 TN 浓度呈正相关关系, 建设用地占比与 TN 浓度呈正相关, 说明水体 CO_2 部分来自外源输入控制^[33], 受建设用地影响较大。林地与 $p\text{CO}_2$ 呈显著负相关, 主要原因是低

等级河流受外源因素影响较大,而林地能吸收和固定营养物质、有机质及无机碳等,减少河流 CO₂的输入和产生^[34]。同时,河流 pCO₂及 TN 与 DO 呈负相关,表明水体 CO₂与水体中的呼吸作用有关^[8,35]。因此,在第二等级河流中,水体 CO₂由外源输入及河流内源的呼吸作用共同控制,且受人为活动干扰较大,关键控制因素是建设用地、TN 及 DO 浓度。环境因子和土地利用对第二等级河流 pCO₂模拟预测分析(表 1)结果显示,将建设用地与环境因子同时加入预测模型,解释度 75%,具有较好的预测结果。

不同等级河流 CO₂的主要过程和控制因素不同。在第三等级河流中,pCO₂与土地利用和 DO 等其它环境因子不存在相关关系。此结果表明,河流 CO₂受多个过程影响,如土壤 CO₂的外源输入、水体中微生物的呼吸作用及有机物的矿化等^[36]。水中营养物质能促进水中微生物的呼吸作用,提升河流中 CO₂浓度^[17]。pCO₂与 TN、TP 浓度的正相关显示,在第三等级河流中水体中的呼吸作用是主要控制过程,且关键控制因素是水中 TN、TP 浓度。逐步多元线性回归分析结果显示,在第三等级河流上,水中营养物质(TN、TP)对河流 pCO₂有较好的拟合效果(表 1)。

低等级河流 pCO₂受复杂的环境因子及土地利用共同影响。研究结果显示,建设用地与河流 pCO₂的相关性随着河流等级的增加而逐渐降低,水体内部的碳呼吸随着河流等级增加而增加。此结果表明,建设用地对河流 pCO₂的影响随着河流等级的增加而逐渐降低,可能的原因是随着河流等级的增加河流水面面积及流量增大,稀释了土地利用对河流 pCO₂的影响;另一个原因是,较低等级河流,侧向输入的水量占水量的比例很高^[13],致使低等级河流受土地利用影响较大,这与 Congo 河流的研究一致^[13,26]。

3.3 研究中的局限性

由于水体中光合作用和呼吸作用的影响,不同时刻的河流 pCO₂值存在较大差异。研究表明,夜间河流 pCO₂显著大于白天^[37],夜间 CO₂的通量是白天的 1.3 倍^[38],区域河流 CO₂的通量平均值大约出现在 9:00 和 21:00^[39],且水体 CO₂浓度与一天内时间变化具有正弦函数关系。但由于本研究采样条件的局限性,采样时间设置未考虑全天内河流 pCO₂的变化,这可能导致研究区内河流 pCO₂的值偏低或偏高、及相关分析的不确定性,降低河流 CO₂通量估算结果的准确度。因此,未来研究应解决一天内不同采样点因采样时刻的差异产生的影响,通过消除和尽量减少时空分异性而提高河流碳排放的精确评估。

4 结论

1)月河表层水体 pCO₂变化范围为 135~5960 μatm,约有 87% 采样点过饱和。不同等级河流间 pCO₂具有显著的月变化,且随着河流等级的增加而显著增加。

2)不同等级河流 pCO₂的主要来源不同,受土地利用和环境因子共同控制,且随着河流等级的增加土地利用的影响逐渐减小。

3)随着河流等级的增加,河流 pCO₂预测因子由土地利用变为水体养分浓度。

5 附录

附图 I 见电子版(DOI: 10.18307/2023.0127)。

6 参考文献

- [1] Feistel R, Hellmuth O. Relative humidity: A control valve of the steam engine climate. *Journal of Human, Earth, and Future*, 2021, 2(2): 140-182. DOI: 10.28991/hef-2021-02-02-06.
- [2] Wang JL, Wang XF, Liu TT *et al.* pCO₂ and CO₂ evasion from two small suburban rivers: Implications of the watershed urbanization process. *Science of the Total Environment*, 2021, 788: 147787. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.147787.
- [3] Drake TW, Raymond PA, Spencer RGM. Terrestrial carbon inputs to inland waters: A current synthesis of estimates and uncertainty. *Limnology and Oceanography Letters*, 2018, 3(3): 132-142. DOI: 10.1002/lol2.10055.
- [4] Lauerwald R, Laruelle GG, Hartmann J *et al.* Spatial patterns in CO₂ evasion from the global river network. *Global Biogeochemical Cycles*, 2015, 29(5): 534-554. DOI: 10.1002/2014gb004941.
- [5] Raymond PA, Hartmann J, Lauerwald R *et al.* Global carbon dioxide emissions from inland waters. *Nature*, 2013, 503(7476): 355-359. DOI: 10.1038/nature12760.

- [6] Abril G, Bouillon S, Darchambeau F *et al.* Technical Note: Large overestimation of $p\text{CO}_2$ calculated from pH and alkalinity in acidic, organic-rich freshwaters. *Biogeosciences*, 2015, **12**(1): 67-78. DOI: 10.5194/bg-12-67-2015.
- [7] Le TPQ, Marchand C, Ho CT *et al.* CO_2 partial pressure and CO_2 emission along the lower Red River (Vietnam). *Biogeosciences*, 2018, **15**(15): 4799-4814. DOI: 10.5194/bg-15-4799-2018.
- [8] Varol M. CO_2 emissions from hydroelectric reservoirs in the Tigris River Basin, a semi-arid region of southeastern Turkey. *Journal of Hydrology*, 2019, **569**: 782-794. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2019.01.002.
- [9] das Neves Lopes M, Decarli CJ, Pinheiro-Silva L *et al.* Urbanization increases carbon concentration and $p\text{CO}_2$ in subtropical streams. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2020, **27**(15): 18371-18381. DOI: 10.1007/s11356-020-08175-8.
- [10] Borges AV, 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). *Science of the Total Environment*, 2018, **610/611**: 342-355. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.08.047.
- [11] Zeng SB, Jiang YJ. Impact of Land-Use and Land-Cover change on the carbon sink produced by karst processes: A review. *Carsologica Sinica*, 2016, **35**(2): 153-163. DOI: 10.11932/karst20160204. [曾思博, 蒋勇军. 土地利用对岩溶作用碳汇的影响研究综述. 中国岩溶, 2016, **35**(2): 153-163.]
- [12] Zhao RY, Lv XF, Jiang JJ *et al.* Factors affecting soil CO_2 and karst carbon cycle. *Acta Ecologica Sinica*, 2015, **35**(13): 4257-4264. DOI: 10.5846/stxb201412112460. [赵瑞一, 吕现福, 蒋建建等. 土壤 CO_2 及岩溶碳循环影响因素综述. 生态学报, 2015, **35**(13): 4257-4264.]
- [13] Borges A, 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. *Biogeosciences*, 2019, **16**(19): 3801-3834. DOI: 10.5194/bg-16-3801-2019.
- [14] Ran LS, Lu XX, Yang H *et al.* CO_2 outgassing from the Yellow River network and its implications for riverine carbon cycle. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2015, **120**(7): 1334-1347. DOI: 10.1002/2015jg002982.
- [15] Wang J, Yuan J, Tan X *et al.* Stable isotope composition of particulate organic matters and dissolved nitrate in the Jinshui River, Upper Han River Basin. *Acta Ecologica Sinica*, 2015, **35**(22): 7338-7346. DOI: 10.5846/stxb201404080670.
- [16] Li SY, Lu XX, Bush RT. CO_2 partial pressure and CO_2 emission in the Lower Mekong River. *Journal of Hydrology*, 2013, **504**: 40-56. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2013.09.024.
- [17] Ni MF, Li SY, Luo JC *et al.* CO_2 partial pressure and CO_2 degassing in the Daning River of the upper Yangtze River, China. *Journal of Hydrology*, 2019, **569**: 483-494. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2018.12.017.
- [18] Yi ZH, Li SY, Tang W *et al.* Dynamics and driving factors of the river $p\text{CO}_2$ in the Three Gorges Reservoir area with urbanization gradients. *J Lake Sci*, 2020, **32**(4): 1020-1028. DOI: 10.18307/2020.0411. [易子涵, 李思悦, 唐薇等. 三峡库区不同城镇化梯度下河流 $p\text{CO}_2$ 动态及驱动因素. 湖泊科学, 2020, **32**(4): 1020-1028.]
- [19] Luo JC, Mao R, Li SY. $p\text{CO}_2$ in the main rivers of the Three Gorges reservoir and its influencing factors. *Environmental Science*, 2018, **39**(7): 3134-3141. DOI: 10.13227/j.hjxx.201711098. [罗佳宸, 毛瑛, 李思悦. 三峡库区主要河流秋季 $p\text{CO}_2$ 及其影响因素. 环境科学, 2018, **39**(7): 3134-3141.]
- [20] Gong P, Liu H, Zhang MN *et al.* Stable classification with limited sample: Transferring a 30-m resolution sample set collected in 2015 to mapping 10-m resolution global land cover in 2017. *Science Bulletin*, 2019, **64**(6): 370-373. DOI: 10.1016/j.scib.2019.03.002.
- [21] Li SY, Bush RT, Santos IR *et al.* Large greenhouse gases emissions from China's lakes and reservoirs. *Water Research*, 2018, **147**: 13-24. DOI: 10.1016/j.watres.2018.09.053.
- [22] Shi P, Zhang Y, Li ZB *et al.* Influence of land use and land cover patterns on seasonal water quality at multi-spatial scales. *CATENA*, 2017, **151**: 182-190. DOI: 10.1016/j.catena.2016.12.017.
- [23] Humborg C, Mörth CM, Sundbom M *et al.* CO_2 supersaturation along the aquatic conduit in Swedish watersheds as constrained by terrestrial respiration, aquatic respiration and weathering. *Global Change Biology*, 2010, **16**(7): 1966-1978. DOI: 10.1111/j.1365-2486.2009.02092.x.
- [24] Telmer K, Veizer J. Carbon fluxes, $p\text{CO}_2$ and substrate weathering in a large northern river basin, Canada: Carbon isotope perspectives. *Chemical Geology*, 1999, **159**(1/2/3/4): 61-86. DOI: 10.1016/S0009-2541(99)00034-0.
- [25] Marx A, Dusek J, Jankovec J *et al.* A review of CO_2 and associated carbon dynamics in headwater streams: A global perspective. *Reviews of Geophysics*, 2017, **55**(2): 560-585. DOI: 10.1002/2016rg000547.
- [26] Hotchkiss ER, Hall Jr RO, Sponseller RA *et al.* Sources of and processes controlling CO_2 emissions change with the size of streams and rivers. *Nature Geoscience*, 2015, **8**(9): 696-699. DOI: 10.1038/ngeo2507.
- [27] Luo JC, Li SY, Ni MF *et al.* Large spatiotemporal shifts of CO_2 partial pressure and CO_2 degassing in a monsoonal headwater stream. *Journal of Hydrology*, 2019, **579**: 124135. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2019.124135.
- [28] Li SY, Lu XX, He M *et al.* Daily CO_2 partial pressure and CO_2 outgassing in the upper Yangtze River Basin: A case study of the Longchuan River, China. *Journal of Hydrology*, 2012, **466/467**: 141-150. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2012.08.011.

- [29] Liu SD, Raymond PA. Hydrologic controls on pCO₂ and CO₂ efflux in US streams and rivers. *Limnology and Oceanography Letters*, 2018, **3**(6): 428-435. DOI: 10.1002/lol2.10095.
- [30] Butman D, Raymond PA. Significant efflux of carbon dioxide from streams and rivers in the United States. *Nature Geoscience*, 2011, **4**(12): 839-842. DOI: 10.1038/ngeo1294.
- [31] Catalán N, Marcé R, Kothawala DN *et al.* Organic carbon decomposition rates controlled by water retention time across inland waters. *Nature Geoscience*, 2016, **9**(7): 501-504. DOI: 10.1038/ngeo2720.
- [32] Qin Y, Ouyang CY, Wang YX *et al.* Comparison between tributary and main stream and preliminary influence mechanism of CO₂ flux across water-air interface in Wanzhou in the Three Gorges reservoir area. *Environmental Science*, 2022, **43**(1): 377-386. DOI: 10.13227/j.hjxx.202104107. [秦宇, 欧阳常悦, 王雨潇等. 三峡库区万州段河流水-气界面 CO₂通量支干流对比及影响机制初探. 环境科学, 2022, **43**(1): 377-386.]
- [33] Li Q, Guo XH, Zhai WD *et al.* Partial pressure of CO₂ and air-sea CO₂ fluxes in the South China Sea: Synthesis of an 18-year dataset. *Progress in Oceanography*, 2020, **182**: 102272. DOI: 10.1016/j.pocean.2020.102272.
- [34] Gu SJ, Li SY, Santos IR. Anthropogenic land use substantially increases riverine CO₂ emissions. *Journal of Environmental Sciences*, 2022, **118**: 158-170. DOI: 10.1016/j.jes.2021.12.040.
- [35] Li L, Pu JB, Li JH *et al.* Variations of CO₂ exchange fluxes across water-air interface and environmental meaning in a surface stream in subtropical Karst area, SW China. *Environmental Science*, 2016, **37**(7): 2487-2495. DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.07.010. [李丽, 蒲俊兵, 李建鸿等. 亚热带典型岩溶溪流水气界面 CO₂交换通量变化过程及其环境影响. 环境科学, 2016, **37**(7): 2487-2495.]
- [36] Luo JC, Ni MF, Li SY. Water-air interface CO₂ exchange flux of typical lakes in a mountainous area of the western Chongqing and their influencing factors. *Environmental Science*, 2019, **40**(1): 192-199. DOI: 10.13227/j.hjxx.201805065. [罗佳宸, 倪茂飞, 李思悦. 重庆西部山区典型湖泊水-气界面 CO₂交换通量及其影响因素. 环境科学, 2019, **40**(1): 192-199.]
- [37] Yang RJ, Xu Z, Liu SL *et al.* Daily pCO₂ and CO₂ flux variations in a subtropical mesotrophic shallow lake. *Water Research*, 2019, **153**: 29-38. DOI: 10.1016/j.watres.2019.01.012.
- [38] Gómez-Gener L, Rocher-Ros G, Battin T *et al.* Global carbon dioxide efflux from rivers enhanced by high nocturnal emissions. *Nature Geoscience*, 2021, **14**(5): 289-294. DOI: 10.1038/s41561-021-00722-3.
- [39] Chen ZY. Diurnal variation of CO₂ and CH₄ concentration under high frequency observation in Xialaoxi Stream, Yichang City. *Yangtze River*, 2021, **52**(8): 50-55. [陈致远. 宜昌市下牢溪 CO₂和 CH₄浓度昼夜动态变化特征. 人民长江, 2021, **52**(8): 50-55.]