

溶解性有机碳耦合营养状态解析河流 CO₂ 动态及驱动因素*

张羿¹, 王晗^{1,3**}, 马永梅², 杜佳杰¹, 龙靖潇¹, 郎家锐¹, 倪茂飞^{1,3}

(1: 贵州民族大学生态环境工程学院, 贵阳 550025)

(2: 中国科学院重庆绿色智能技术研究院, 重庆 400714)

(3: 贵州省工程地质灾害防治工程研究中心(贵州民族大学), 贵阳 550025)

摘要: 为全面探索河流溶解性有机碳(DOC)与二氧化碳(CO₂)动态及驱动因素的相关关系,以我国三峡库区河流——澎溪河为对象,于雨季和旱季采集表层水体水样,分别通过原位和室内测定,明确水文参数(水温、pH、碱度和流速)、DOC浓度和营养元素(总氮(TN)和总磷(TP))浓度,并计算水体CO₂分压($p\text{CO}_2$)、水-气界面CO₂交换通量和营养元素化学计量比(DOC:TN、DOC:TP和TN:TP)。以河流CO₂、DOC和营养状态动态变化为基础,通过对DOC、TN、TP、营养元素化学计量比和荧光峰(B、T、A、M、C、D和N)与河流 $p\text{CO}_2$ 的多维分析建立及评估潜在的耦合关系,从而揭示特定区域河流CO₂的来源与驱动因素特征。结果显示,澎溪河水-气界面CO₂交换速率在3.75~22.9 m/d范围内,雨季((9.91±4.93) m/d) > 旱季((6.69±4.30) m/d), $p\text{CO}_2$ 在65.95~20642.41 μatm 范围内, F 平均值为(629.4±1426.8) mmol/(m²·d), 河流总体表现为大气CO₂源。水体DOC总体在1.42~7.88 mg/L范围内,且旱季((4.50±0.17) mg/L) > 雨季((2.87±0.18) mg/L), TN在0.176~1.917 mg/L范围内,旱季((1.205±0.353) mg/L) > 雨季((0.665±0.306) mg/L), TP在0.0003~0.169 mg/L范围内。在该流域雨季,类酪氨酸、类色氨酸和土壤富里酸占比显著高于旱季,而类腐殖质、微生物衍生腐殖质和生物生产力占比显著低于旱季。旱季水体 $p\text{CO}_2$ 与TP呈显著正相关,与营养元素化学计量比(TN:TP和DOC:TP)呈显著负相关,而雨季与生物生产力呈显著负相关,营养状态与 $p\text{CO}_2$ 存在季节耦合关系。生物代谢过程是河流CO₂饱和的主要原因,而降雨能够促进这一内在联系。

关键词: 三峡库区; 河流二氧化碳; 营养元素; 主成分分析; 荧光峰; 澎溪河

Deciphering riverine CO₂ dynamics and driving factors coupled with dissolved organic carbon and nutrient status*

Zhang Yi¹, Wang Han^{1,3**}, Ma Yongmei², Du Jiajie¹, Long Jingxiao¹, Lang Jiarui¹ & Ni Maofei^{1,3}

(1: College of Eco-Environmental Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, P.R.China)

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

(3: Guizhou Provincial Engineering Geological Disaster Prevention and Control Engineering Research Center of Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, P.R.China)

Abstract: This study focused on the Pengxi River in the Three Gorges Reservoir area of China to comprehensively explore the correlation between dissolved organic carbon (DOC) and carbon dioxide (CO₂) dynamics and their driving factors in rivers. Surface water samples were collected during the rainy and dry seasons. The parameters such as water temperature, pH, alkalinity and flow velocity, along with DOC concentration and nutrients (total nitrogen (TN) and total phosphorus (TP)) concentrations, were determined both *in-situ* and in the laboratory. The partial pressure of CO₂ in the water body ($p\text{CO}_2$), CO₂ flux across the water-air interface (F), and the stoichiometric ratios of nutrients (DOC:TN, DOC:TP, and TN:TP) were calculated. Based on the dy-

* 2023-09-07 收稿; 2023-11-16 收修改稿。

国家自然科学基金项目(4210709)、重庆市自然科学基金面上项目(CSTB2022NSCQ-MSX1046)、贵州省科技厅科学技术基金项目(黔科合基础-ZK[2021]一般226)和贵州省教育厅青年科技人才成长项目(黔教合KY字[2021]114)联合资助。

** 通信作者; E-mail: wanghan2202@163.com。

namics of CO₂, DOC, and nutrient status in the river, a multidimensional analysis was conducted to establish and evaluate potential coupling relationships between DOC, TN, TP, nutrient stoichiometric ratios, and fluorescence peaks (B, T, A, M, C, D, and N) with river pCO₂. This approach aimed to reveal the characteristics of CO₂ sources and driving factors in specific regional rivers. We showed that gas transfer velocity of CO₂ ranged from 3.75 to 22.9 m/d, which was higher in the wet season ((9.91±4.93) m/d) than that in the dry season ((6.69±4.30) m/d). River pCO₂ varied between 65.95–20642.41 μatm, yield an overall CO₂ flux of (629.4±1426.8) mmol/(m²·d). Aquatic DOC ranged within 1.42–7.88 mg/L, with a higher concentration in the dry season ((4.50±0.17) mg/L) in comparison to the wet season ((2.87±0.18) mg/L). Similarly, TN ranged from 0.176 to 1.917 mg/L, with a higher concentration in the dry season ((1.205±0.353) mg/L) compared to the wet season ((0.665±0.306) mg/L). The overall TP concentrations were in the range of 0.0003–0.169 mg/L. The proportions of tyrosine-like compounds, tryptophan-like compounds, and fulvic acids were significantly higher in the wet season than in the dry season, while we observed the higher humic acids, microbial-derived humic acids and biological productivity in the dry season compared to wet season. During the dry season, pCO₂ showed a significant positive correlation with TP, and a significant negative correlation with the stoichiometric ratios of nutrients (TN:TP and DOC:TP). In contrast, during the rainy season, there was a significant negative correlation with biological productivity. This indicated a seasonal coupling relationship between nutrient status and pCO₂. These observations highlight that biological metabolism highly constrain CO₂ supersaturation in the river, and seasonal rainfall modulate the causal relationship.

Keywords: Three Gorges Reservoir area; riverine carbon dioxide; nutrient elements; principal component analysis; fluorescence peaks; Pengxi River

河流运输碳元素的同时也贡献了大量的二氧化碳(CO₂)排放,在全球碳循环中发挥着重要作用^[1-2]。研究显示^[3],众多自然河流处于CO₂饱和状态,从而具有向大气排放CO₂的潜力。据统计,世界河流每年向大气中排放的CO₂约为1.8 Pg^[4]。河流CO₂分压(pCO₂)指示水—气界面CO₂的交换方向及量级大小,也潜在地揭示生物新陈代谢和CO₂动态的内在关系^[5-6]。一般认为,陆源CO₂输入和水体微生物呼吸作用是pCO₂量级增大的主要影响因素,而光合作用和碳酸盐风化过程能够快速地消耗pCO₂^[7-8]。然而,水体中的CO₂浓度在不同的区域和季节具有显著差异,其排放趋势和潜力也有所区别^[9-11]。三峡库区是中国重要的水利工程之一,具有独特而丰富的水文特点,大坝建成后,该区域的水文环境发生了显著的变化^[12-13],对河流pCO₂动态研究提供了一个理想研究样本。国内诸多学者对三峡库区河流的研究表明,该区域河流营养状态会受到水文变化影响^[14-15];对CO₂的排放潜力评估也表明水—气界面CO₂排放具有极大的时间差异^[16]。因此,了解特殊区域河流CO₂排放驱动因素对区域及全球碳循环具有重要意义。

河流DOC是水中生物化学过程的关键影响因子,引发一系列季节性反馈机制^[17]。在雨季,降水不仅加剧了土壤侵蚀,增加了河流中陆源DOC的输入,同时也带来了稀释效应,导致DOC浓度的降低。相对而言,旱季水体流动性变差,增强了DOC的微生物降解。据此,水体DOC季节性输入变化显著地驱动了pCO₂的动态变化^[18]。之前该区域河流pCO₂的研究表明,光合作用的时间差异极大程度上决定了pCO₂的时间格局^[19-20]。水体的营养状态主要依靠氮(N)元素和磷(P)元素来衡量,它们也是生物活动所需的基本物质,在一定程度上影响着水体pCO₂^[21]。同时,水体中营养元素支持初级生产者的生长,还直接影响微生物分解有机物的能力,进而影响DOC的浓度与组成^[22]。例如,水体富营养化通常会导致藻类和浮游植物过度生长,产生大量有机物,这不仅改变了微生物的新陈代谢过程,也影响了水体中pCO₂水平^[23]。富营养化导致藻类和水生植物快速生长在一方面通过增强光合作用降低水体pCO₂^[24]。另一方面,随着生物量的增加,死亡和分解的生物量也会增加,增强呼吸作用产生更多的CO₂,抵消了增加的初级生产力,进而增加水体pCO₂^[25]。综合河流DOC和营养元素状态对pCO₂的效应,二者对于pCO₂的协同效应尚未明确;Ni等^[26]揭示了河流DOC动态变化对pCO₂的驱动强度,然而营养元素与DOC之间的相互作用及二者在驱动pCO₂的耦合关系方面鲜有报道,急需补充。

据此,本文选取三峡库区典型河流—澎溪河作为研究对象,监测pCO₂并评估了雨季和旱季表层水体pCO₂量级及水—气界面CO₂交换通量。测定旱雨两季表层水体中营养元素含量(TN和TP)和DOC浓度,并计算化学计量比(DOC:TN、DOC:TP和TN:TP),采用特定区域荧光峰解析DOC组成及来源变化。利用多元统计分析方法,通过Spearman相关性分析和主成分分析(PCA),明确营养元素与DOC对pCO₂的贡献量,

探讨河流营养元素和 DOC 之间的相互作用及二者与河流 $p\text{CO}_2$ 的耦合关系, 识别影响特定区域河流 CO_2 排放的驱动因素, 为全球气候变化及区域碳循环规律提供新认识。

1 材料和方法

1.1 研究区域

研究对象为我国三峡库区典型河流——澎溪河, 其区域地理位置为 $31^\circ 00' \sim 31^\circ 42' \text{N}$, $107^\circ 56' \sim 108^\circ 54' \text{E}$, 采样点分布和流域土地利用情况如图 1 所示。

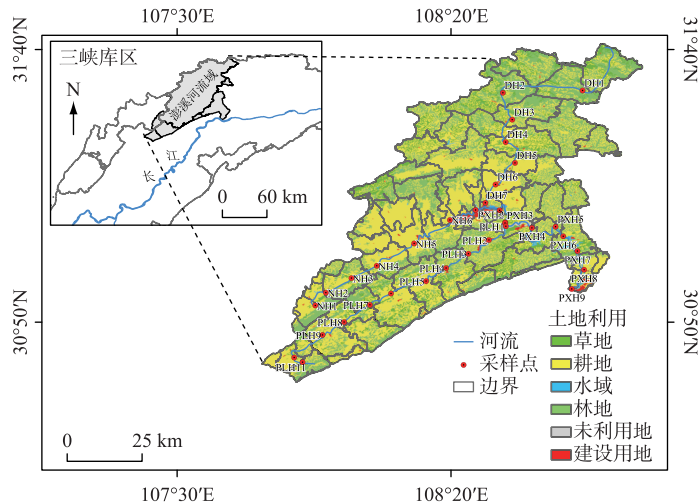


图 1 澎溪河采样点位置和土地利用现状
(普里河采样点 PLH-1~PLH-7, 澎溪河干流采样点 PXH-1~PXH-9,
东河采样点 DH-1~DH-11 和南河采样点 NH-1~NH-9)

Fig.1 Location of sampling sites and land use status in the Pengxi River

澎溪河流域面积约为 5172 km^2 。该区域位于亚热带湿润季风气候区, 呈现气候温和、四季分明、雨量充沛的特点。年平均气温 18.5°C , 年平均降水量为 $1100 \sim 1500 \text{ mm}$, 流域内 $60\% \sim 80\%$ 降水量集中在 6—9 月, 降水量较少的月份出现在 11 月至次年 3 月^[27]。岩石类型主要为碳酸盐岩, 主要包括广泛分布的白云岩和石灰岩。土地利用数据来源于中国科学院地理科学与资源研究所 (<http://www.resdc.cn>), 流域土地利用类型为耕地 (51.47%)、森林 (34.08%)、草地 (12.15%)、水体 (1.10%)、建设用地 (1.04%) 和未利用地 (0.15%)。

1.2 样品采集及分析

样品采集: 在澎溪河流域内设置呈均匀分布的 34 个样点, 分别于旱季 (2019 年 11 月) 和雨季 (2020 年 7 月) 开展野外采集工作, 共计 68 个样品。样点位置设置在河边水草和植被相对较少的地段, 避免样点周围的植被状况影响河流生态系统和水化学过程。使用水样采集器采集表层水 (深度 10 cm) 并保存于 1000 mL 的高密度聚乙烯瓶中。流速利用浮标法测定。水温和 pH 在原位通过 CyberScan PCD 650 多功能水质参数仪 (Eutech, 美国) 测定, 精度分别为 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 和 ± 0.002 。

样品预处理: 原水样采集当天通过玻璃纤维微纤维过滤膜 (GF/F 47 mm, $0.45 \mu\text{m}$, Whatman) 过滤, 并保存在高密度聚乙烯 (HDPE) 瓶 (50 和 100 mL) 中。在 4°C 下保存过滤水样直至实验室。 50 mL 过滤水样用 2 mol/L HCl 酸化至 $\text{pH} < 2$, 用于 DOC 测定。 100 mL 过滤水样用浓 H_2SO_4 进行酸化, 用于总氮 (TN) 和总磷 (TP) 的测定。另取 25 mL 过滤水样置于锥形瓶中, 采用 MColortest™ 碱度测定盒 (Merck, 德国) 进行碱度 (Alk) 测定。样品预处理在当天 8 h 内完成。

指标测定: 样品 TN 浓度采用碱性过硫酸钾消解—紫外分光光度法进行测定 (GB 11894—1989); TP 浓度采用过硫酸钾消解—钼酸铵分光光度法进行测定 (GB 11893—1989), TN 和 TP 测量误差均在 5% 以内。

样品 DOC 浓度采用 multi N/C 2100S 总有机碳分析仪 (Analytik Jena, 德国) 测定, 剔除异常值, DOC 测量值差异在 2% 以内。

1.3 数据处理及统计分析

1.3.1 河流 pCO₂ 及水-气界面 CO₂ 排放率计算 用 CO₂SYS 软件计算水体 pCO₂^[28]。该软件基于碳酸盐平衡 (T、Alk 和 pH) 进行计算。

采用理论模型 (薄边界层法) 计算水-气界面 CO₂ 交换通量 (F):

$$F = k \cdot K_h (p\text{CO}_{2\text{water}} - p\text{CO}_{2\text{air}}) \quad (1)$$

$$K_h = 10^{-(1.11+0.016T-0.00007T^2)} \quad (2)$$

式中, k 表示 CO₂ 的气体传输速率, m/d; $p\text{CO}_{2\text{water}}$ 和 $p\text{CO}_{2\text{air}}$ 分别为表层水体和空气中 CO₂ 分压, μatm , 其中, 澎溪河原位大气 $p\text{CO}_{2\text{air}}$ 为 410 μatm 左右; K_h 为通过公式 (2) 校正的 CO₂ 亨利常数, $\text{mmol}/(\text{m}^3 \cdot \mu\text{atm})$; T 为表层水体水温, $^{\circ}\text{C}$ 。

坡度、风速、流速和水深等是影响河流 k 值的重要因素, 其中, 湍流是导致 k 值不确定性的主要原因^[29]。之前研究显示河流流速与 k 关系密切, 并且得出了一系列关于河流 k 值的经验模型^[30], 该研究选取了适用于小尺度河流 k 值的估算方法为:

$$k_T = k_{600} \left(\frac{S_{CT}}{600} \right)^{-1} \quad (3)$$

$$S_{CT} = 1911.1 - 118.11T + 3.4527T^2 - 0.04132T^3 \quad (4)$$

$$k_{600} = 13.82 + 0.35w \quad (5)$$

式中, k_T 为 $T^{\circ}\text{C}$ 下校准的 k 值; S_{CT} 为 $T^{\circ}\text{C}$ 时的施密特常数, 无量纲; k_{600} 为 20°C 时的标准化 k_T 值, cm/h ; w 为流速。

1.3.2 DOC 光学参数分析 采用 F-7000 荧光光谱仪 (Hicachi, 日本) 测定荧光光谱; 扫描范围: 激发波长 (E_x) 为 200~450 nm, 发射波长 (E_m) 为 250~600 nm; 扫描间隔: E_x 为 5 nm, E_m 为 1 nm; 以 Milli-Q 超纯水作为空白对照, 扣除拉曼和瑞利散射。三维荧光选峰技术已在多项研究中得到应用, 在荧光光谱中, 根据 E_x 和 E_m 波长可以划分不同的荧光峰, 而不同的荧光峰可代表不同的 DOC 成分。采用荧光峰对河流 DOC 进行解析, 所采取的分析标准如下^[31-32]: B 峰代表类酪氨酸, E_x/E_m 为 275/305; T 峰代表类色氨酸, E_x/E_m 为 275/340; A 峰代表紫外范围类腐殖质, E_x/E_m 为 260/400; M 峰代表微生物衍生腐殖质类, E_x/E_m 为 (290~310)/(370~410); C 峰代表可见光范围腐殖质类物质, E_x/E_m 为 (320~360)/(420~460); D 峰代表类富里酸, E_x/E_m 为 390/509; N 峰代表生物生产力^[33-34], E_x/E_m 为 280/370。

1.3.3 统计方法 分别用 Kolmogorov-Smirnov test 和 Levene's test 检验数据的正态分布性和方差齐性, 用自然对数转换非正态分布的数据。单因素方差分析 (ANOVA) 用于检验各个指标在 0.05 置信水平上的季节 (雨季和旱季) 差异。Spearman 相关性用于确定 pCO₂ 和营养元素以及 DOC 荧光峰 (A.U. 占比数据) 之间的耦合关系。PCA 用以判别影响河流 CO₂ 动态的主要影响因子及其贡献率。Kaiser-Meyer-Olkin (KMO) 和 Bartlett 球度检验用于检验 PCA 数据的适用性。该研究统计分析基于 SPSS 26.0 和 MATLAB (R 2019b) 进行, 所有图形使用 OriginLab-OriginPro (2022) 绘制。

2 结果与分析

2.1 河流物理化学参数

澎溪河流域实测基础水文参数 (气温、水温、pH、Alk 和流速) 和计算参数 (K_h 、 S_{CT} 和 k) 统计结果如表 1 所示, 除 pH 和流速外, 各参数在不同季节均具有显著的统计性差异 ($P < 0.05$)。

澎溪河雨季和旱季的平均气温分别为 (30.0 ± 1.94) $^{\circ}\text{C}$ 和 (20.8 ± 1.47) $^{\circ}\text{C}$ 。水温在 14.6~28.2 $^{\circ}\text{C}$ 范围内变化, 雨季 (24.1 ± 2.40) $^{\circ}\text{C}$ 大于旱季 (18.0 ± 1.50) $^{\circ}\text{C}$, $P < 0.05$ 。水体 pH 处于 6.33~8.88 范围, 各季节平均值大于 7.00, 整体呈弱碱性。河流 Alk 变化范围较大, 在 268.10~3519.0 $\mu\text{eq}/\text{L}$ 范围内波动, 雨季 (1191.9 ± 293.8) $\mu\text{eq}/\text{L}$ 显著低于旱季 (2329.2 ± 522.8) $\mu\text{eq}/\text{L}$, $P < 0.05$ 。河流流速是 k 值的主要调控因素, 总体变化范围为 0.10~2.00 m/s。与雨季 (0.035 ± 0.003) $\text{mmol}/(\text{m}^3 \cdot \mu\text{atm})$ 相比, 旱季 (0.042 ± 0.002) $\text{mmol}/(\text{m}^3 \cdot$

μatm) 河流 K_h 值较高 ($P < 0.05$)。河流 S_{CT} 与 K_h 值具有相似变化, 即旱季 (666.2 ± 50.6) 显著高于雨季 (495.7 ± 60.4 , $P < 0.05$)。水体 k 值在 $3.75 \sim 22.9$ m/d 范围内波动, 雨季 (9.91 ± 4.93) m/d 大于旱季 (6.69 ± 4.30) m/d, $P < 0.05$)。

表 1 澎溪河流域物理化学参数

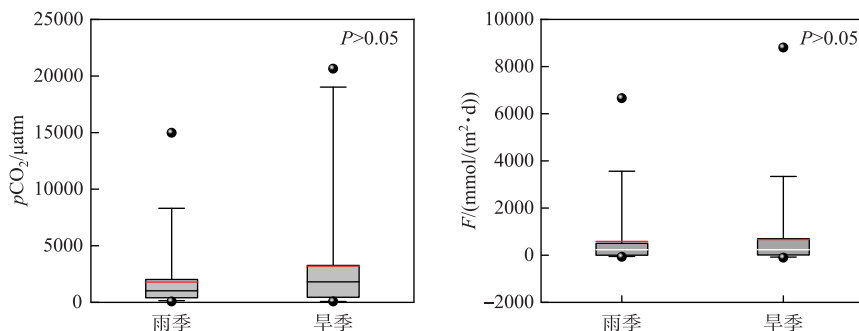
Tab.1 Physicochemical parameters of the Pengxi River Basin

时期	参数	最小值	最大值	中位值	平均值	标准偏差
雨季	气温/ $^{\circ}\text{C}$	24.3	33.6	30.0	30.0	1.94
	水温/ $^{\circ}\text{C}$	18.2	28.2	24.6	24.1	2.40
	pH	6.33	8.70	7.58	7.63	0.54
	Alk/($\mu\text{eq/L}$)	268.10	1651.0	1252.3	1191.9	293.8
	流速/(m/s)	0.10	2.00	0.50	0.67	0.52
	K_h /($\text{mmol}/(\text{m}^3 \cdot \mu\text{atm})$)	0.031	0.042	0.035	0.035	0.003
	S_{CT}	399.5	656.1	479.9	495.7	60.4
	k /(m/d)	3.98	22.9	8.40	9.91	4.93
旱季	气温/ $^{\circ}\text{C}$	17.5	23.9	20.9	20.8	1.47
	水温/ $^{\circ}\text{C}$	14.6	21.6	17.5	18.0	1.50
	pH	6.38	8.88	7.66	7.80	0.60
	Alk/($\mu\text{eq/L}$)	1209.1	3519.0	2320.5	2329.2	522.8
	流速/(m/s)	0.10	2.00	0.20	0.45	0.56
	K_h /($\text{mmol}/(\text{m}^3 \cdot \mu\text{atm})$)	0.038	0.048	0.043	0.042	0.002
	S_{CT}	554.4	794.1	680.1	666.2	50.6
	k /(m/d)	3.75	18.7	4.96	6.69	4.30

2.2 河流表层水体 $p\text{CO}_2$ 与水—气界面 CO_2 通量

澎溪河原位水体 $p\text{CO}_2$ 和 F 值如图 2 所示, 各季节无显著统计性差异 ($P > 0.05$)。

水体 $p\text{CO}_2$ 总体具有 3 个数量级的变化 ($65.95 \sim 20642.41$) μatm , 其雨季和旱季均值分别为 (1790.7 ± 2789.6) μatm 和 (3195.0 ± 4828.6) μatm , 季节差异不显著 ($P > 0.05$)。总体而言, 澎溪河表层水体约有 76% 样品的 $p\text{CO}_2$ 高于大气平衡值 (410 μatm), 具有向大气排放 CO_2 的潜力。表层水体 CO_2 排放通量 F 值总体在 $-73.0 \sim 8809.4$ $\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 范围内, 平均值为 (629.4 ± 1426.8) $\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。其中, 雨季和旱季的河流 F 平均值分别为 (589.8 ± 1253.7) $\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 和 (669.0 ± 1561.1) $\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 整体表现为大气 CO_2 源。

图 2 澎溪河表层水体 $p\text{CO}_2$ 与水—气界面 CO_2 通量 (F) 季节变化

(箱线图的黑线和红线分别指中值和平均值, 圆点表示在 5% 以下和 95% 以上的异常值)

Fig.2 Seasonal variations of surface water $p\text{CO}_2$ and water-air interface CO_2 flux (F) in the Pengxi River

2.3 河流表层水体营养状态

河流 DOC、TN 和 TP 及其化学计量比(DOC:TN、DOC:TP 和 TN:TP)如表 2 所示,除 DOC 和 TN 以外,其他参数不具有显著季节性差异($P>0.05$)。

水体 DOC 浓度在 1.42~7.88 mg/L 范围内波动,整体小于 10 mg/L,暗示人为输入源有限^[35]。澎溪河水体的 DOC 浓度呈现显著季节变化($P<0.05$),其中旱季(4.50 ± 0.17 mg/L)显著高于雨季(2.87 ± 0.18 mg/L, $P<0.05$)。河流 TN 浓度在 0.176~1.917 mg/L 范围内波动,季节变化表现为旱季(1.205 ± 0.353 mg/L)显著高于雨季(0.665 ± 0.306 mg/L, $P<0.05$)。河流 TP 浓度在 0.0003~0.169 mg/L 范围内波动,在雨季和旱季的平均值分别为(0.052 ± 0.033) mg/L 和(0.058 ± 0.041) mg/L。河流 DOC:TN 可以反映微生物群落的生长速率^[36],该比值处于 2.331~15.551 范围。类似地,DOC:TP 揭示了微生物群落生长情况,同时也反映水生生态系统的能量传输^[37],它具有 3 个数量级的变化(19.00~11057.3)。河流 TN:TP 表征水体的营养控制状态(磷或氮限制),有研究表明,水体 TN:TP 在 16 左右为稳定状态,而高于 25 则表现为 P 限制^[38-39]。澎溪河雨季和旱季 TN:TP 均值分别为 23.09 ± 26.97 和 128.7 ± 578.2 ,均表现为显著的 P 限制状态。

表 2 澎溪河营养物浓度和化学计量比(摩尔比)($n=34$)

Tab.2 Nutrient concentrations and stoichiometric ratios (molar ratios) in the Pengxi River ($n=34$)

	参数	最小值	最大值	中位数	平均值	标准差
雨季	DOC/(mg/L)	1.42	5.53	2.54	2.87	0.18
	TN/(mg/L)	0.176	1.907	0.622	0.665	0.306
	TP/(mg/L)	0.002	0.122	0.049	0.052	0.033
	DOC:TN	2.331	14.482	4.116	4.946	2.493
	DOC:TP	19.00	633.4	56.43	128.5	166.2
	TN:TP	8.154	131.1	13.26	23.09	26.97
旱季	DOC/(mg/L)	2.60	7.88	4.75	4.50	0.17
	TN/(mg/L)	0.250	1.917	1.228	1.205	0.353
	TP/(mg/L)	0.0003	0.169	0.047	0.058	0.041
	DOC:TN	2.611	15.551	3.710	4.168	2.210
	DOC:TP	29.08	11057.3	96.39	448.8	1851.4
	TN:TP	11.14	3448.7	25.77	128.7	578.2

2.4 河流表层水体 DOC 光学参数

水体 DOC 的荧光峰比例随季节变化如图 3 所示,其中除 C 峰外,其余 6 类荧光峰占比均具有显著季节性差异($P<0.001$)。

澎溪河 DOC 荧光成分以 A 峰(紫外范围类腐殖质)为主,占总体的 15%~33%,平均占比为 $27\%\pm 3\%$,且雨季($24\%\pm 4\%$)显著小于旱季($31\%\pm 3\%$), $P<0.001$)。B 峰(类酪氨酸)占比在雨季($9\%\pm 4\%$)显著高于旱季($5\%\pm 2\%$), $P<0.001$)。C 峰与可见光范围腐殖质类 DOC 有关,在雨季和旱季的平均占比分别为 $14\%\pm 2\%$ 和 $14\%\pm 1\%$,无显著季节变化($P>0.05$)。D 峰与土壤中的富里酸有关,其占比在雨季($3\%\pm 1\%$)显著高于旱季($2\%\pm 0.2\%$), $P<0.001$)。M 峰(微生物衍生腐殖质类)平均占比表现为雨季显著($16\%\pm 2\%$)低于旱季($19\%\pm 1\%$), $P<0.001$)。N 峰(生物生产力)与 M 峰相似,平均占比雨季($15\%\pm 1\%$)显著低于旱季($16\%\pm 1\%$), $P<0.001$)。T 峰为类色氨酸,表现为雨季($19\%\pm 5\%$)显著高于旱季($13\%\pm 3\%$), $P<0.001$)。总体而言,雨季 DOC 类酪氨酸、类色氨酸和土壤富里酸显著高于旱季($P<0.001$),而紫外范围类腐殖质、微生物衍生腐殖质和生物生产力显著低于旱季($P<0.001$)。

2.5 河流表层水体 pCO₂ 与 DOC 和营养状态的相关性分析

对三峡库区典型河流 pCO₂ 与 DOC、TN、TP 及其化学计量比和荧光峰进行相关性分析,结果如图 4 所示。

澎溪河 pCO₂ 与 DOC 浓度及其成分不具有显著相关关系($P>0.05$)。雨季河流 pCO₂ 与 TP 呈显著正相关,与 TN:TP 和 DOC:TP 呈显著负相关($P<0.05$)。而旱季这类耦合不显著,河流 pCO₂ 与 TN 呈显著正相

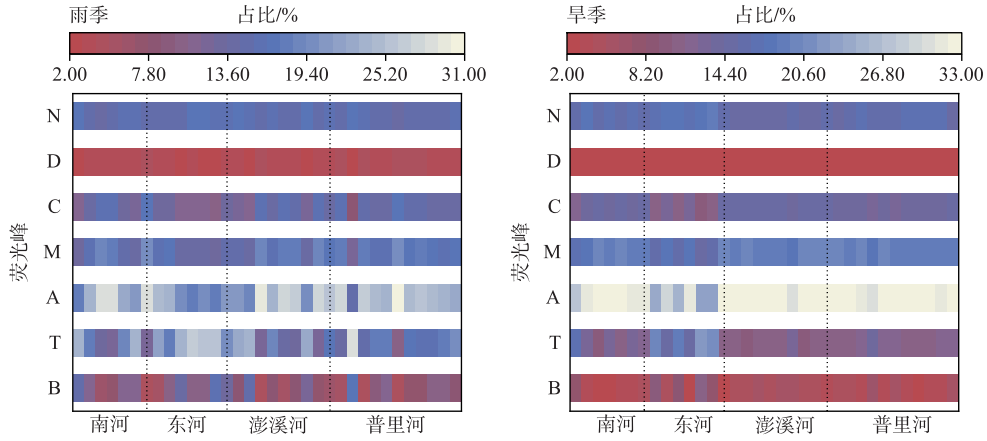


图3 澎溪河特定荧光峰占比季节变化

Fig.3 Seasonal variation in the proportion of fluorescence peaks in the Pengxi River

关,与生物生产力(N峰)呈显著负相关($P < 0.05$)。雨季河流TN与可见光范围腐殖质类(C峰)和土壤富里酸(D峰)呈显著正相关($P < 0.05$),然而在旱季与微生物衍生腐殖质类(M峰)呈显著正相关($P < 0.05$)。雨季河流TP与紫外范围类腐殖质(A峰)、可见光范围腐殖质类(C峰)和土壤富里酸(D峰)呈显著正相关($P < 0.05$),而在旱季出现断耦($P > 0.05$)。与之相似,雨季营养元素化学计量比(TN:TP)和(DOC:TP)分别与紫外范围类腐殖质、可见光范围腐殖质类和土壤富里酸呈显著正相关($P < 0.05$),在旱季出现断耦($P > 0.05$)。

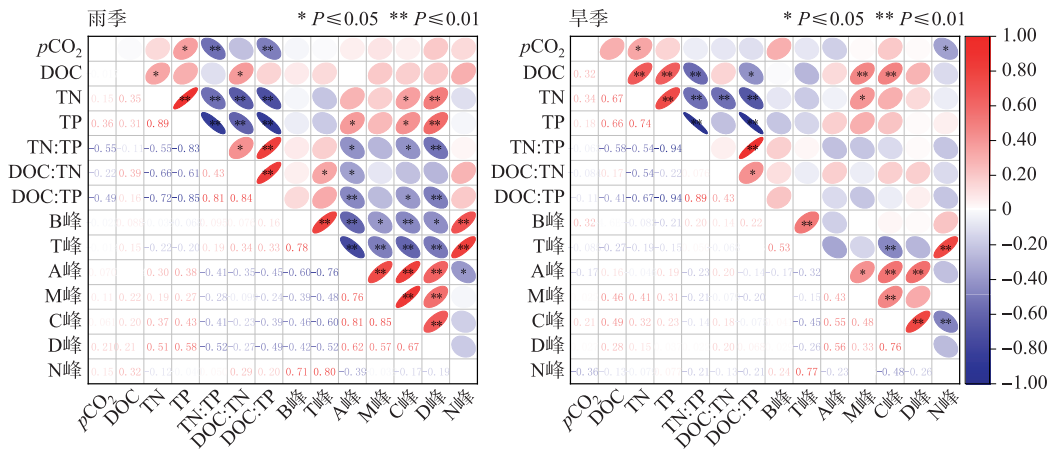


图4 雨季和旱季 pCO_2 与营养元素和 DOC 的相关性分析

Fig.4 Correlation analysis between pCO_2 , nutrient elements, and DOC during the rainy and dry seasons

3 讨论

3.1 三峡库区典型河流 CO_2 排放、DOC 和营养元素的动态变化

陆源 CO_2 输入和微生物新陈代谢过程是表层水体 pCO_2 的主要贡献因子,而碳酸盐风化和光合作用则会消耗水中 pCO_2 [40]。众多研究表明三峡库区河流总体表现为 CO_2 “源”特征(表3)。澎溪河不同季节 pCO_2 均值为 $(2492.8 \pm 3977.1) \mu atm$,具有向大气排放 CO_2 的潜力,与世界河流平均值相似 $(3100 \mu atm)$ 。之前有研

究表明澎溪河 $p\text{CO}_2$ 平均值为 $(1807.6 \pm 315.6) \mu\text{atm}$, 且具有显著季节性变化, 而 F 值平均值为 $(32.53 \pm 3.86) \text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ [9]。但在城市化进程中, 人类活动引起的陆源 CO₂ 输入的增加以及人为输入的有机质加速了生态系统的新陈代谢, 这些可能是近年来澎溪河 $p\text{CO}_2$ 增加以及 CO₂ 排放高出一个数量级的主要原因。随着城市化的加速, 河流周边的工业排放和居民活动导致了更多 CO₂ 和有机质排入河流, 这些因素共同促进了河流中 CO₂ 浓度的升高。本研究结果表明澎溪河 $p\text{CO}_2$ 无显著季节变化(图 2, $P > 0.05$)。这种差异可能源于观测时间、样点位置或环境条件的不同。澎溪河流域岩石类型主要为碳酸盐岩, 其溶解过程会导致水体 Alk 增大; 较大的 Alk 浓度会增强碳酸盐缓冲能力, 从而导致 $p\text{CO}_2$ 无显著季节变化。这可能与澎溪河生态系统在一定条件下的稳定性和对环境变化的抗干扰能力有关。然而, 集中降雨形成了稀释效应 [41], 这是雨季 Alk 浓度显著低于旱季(表 1, $P < 0.05$) 的原因。河流 F 值的季节变化与 $p\text{CO}_2$ 一致, 雨季和旱季分别有 74% 和 79% 的样品 CO₂ 饱和(图 2), 表现为大气 CO₂ 的源, 这与同区域湖泊结果并不一致 [42], 说明同作为内陆水体, 河流相对湖泊更容易释放 CO₂。

表 3 三峡库区不同河流 $p\text{CO}_2$ Fig.3 $p\text{CO}_2$ of different rivers in the Three Gorges Reservoir area

河流	研究时间	$p\text{CO}_2/\mu\text{atm}$	文献
澎溪河	2019 年 11 月	3195.0±4828.6	本研究
澎溪河	2020 年 7 月	1790.7±2789.6	本研究
澎溪河	2016 年 5 月—2017 年 2 月	1807.6±315.6	[9]
汝溪河	2018 年 8 月	1790±1210	[10]
南河	2018 年 8 月	2006±3546	[10]
桃花溪	2018 年 8 月	4094±4218	[10]
竹溪河	2016 年 7 月	850.7±76.0	[11]
竹溪河	2017 年 11 月	921.8±87.8	[11]
香溪河	2014 年 11 月—2015 年 1 月	3241.8±2483.4	[43]
全球估算值		3100	[4]

一般来说, 水体微生物呼吸矿化 DOC 产生 CO₂ 是 $p\text{CO}_2$ 饱和的主要原因 [44]。澎溪河 DOC 浓度总体在 1.42~7.88 mg/L 之间(表 2), 这与之前报道的亚热带流域 DOC 平均浓度水平一致 [45]。降水的稀释作用导致雨季 DOC 浓度显著低于旱季(表 2, $P < 0.05$)。有研究表明, 通过荧光峰分析划分 7 类 DOC 组分可初步确定 DOC 的内外来源 [46-47]。如腐殖质类(A、M 和 C 峰)DOC 既可以是陆源通过雨水冲刷进入水体的, 也可以是内源产生的。陆地环境中酪氨酸类和色氨酸类 DOC 不容易留存, 因此 B 峰和 T 峰可作为强烈的内源 DOC 信号。D 峰(富里酸类)在水体里不易产生, 可以作为强烈的陆源信号。因此, 计算各类荧光峰的占比, 可判定 DOC 的内外来源贡献率。腐殖质类 DOC(A、C 和 M 峰)是河流 DOC 的主要成分, 大约占河流 DOC 总量的 64%。环境中难以分解的组分通常会在河流中通过水文过程逐渐积聚。雨季降水虽然能促进土壤侵蚀, 增加陆源腐殖质输入, 但降雨带来的稀释作用可能是导致陆源腐殖质信号(A 峰)在雨季偏弱的原因之一(图 4, $P < 0.05$)。同时旱季降水减少, 河流有机物质更容易在水中积累, 这导致更高的微生物衍生腐殖质(C 峰)占比(图 4, $P < 0.05$)。由于雨季(7 月)更高的温度(表 1)和充足的光照, 因此高丰度的酪氨酸类 DOC(B 峰)可能与较强的光合作用有关, 代表着内源 DOC 的增加。而富里酸类 DOC(D 峰)一般存在于土壤中, 是强烈的陆源 DOC 信号, 降雨带来的雨水冲刷是导致雨季富里酸类 DOC 丰度更高的原因(图 4, $P < 0.05$)。先前 [48] 对太湖部分区域的氮素变化特征研究表明, 降雨带来的侵蚀和稀释会导致水体中营养元素浓度的剧烈变化。澎溪河雨季受稀释效应影响较强, 表现出较低的 TN 浓度(0.665 ± 0.306) mg/L, 表 2, $P < 0.05$)。水体 TP 浓度的季节性变化不明显, 可能是由于其来源和行为与 DOC 和 TN 不同。虽然单个营养元素浓度受季节影响, 但营养元素化学计量比保持相对稳定, 水体 DOC:TN、DOC:TP 和 TN:TP 无显著季节变化(表 2, $P > 0.05$)。这可能反映了河流内部生物地球化学过程的一种平衡状态。同时, 河流 DOC 的季节差异(图 3)也会对河流营养状态产生影响, 使它们的比例保持稳定。

3.2 三峡库区典型河流 CO₂ 排放驱动因素

澎溪河 pCO₂ 与 DOC 浓度无显著相关关系 ($P > 0.05$), 这可能是由于澎溪河 DOC 浓度较低, 其耦合关系被其他环境因子所掩盖。水体的氮输入改变及雨季降雨所致的“稀释效应”^[49] 可能是 pCO₂ 与 TN 的相关性具有季节性差异的主要影响因素。旱季河流中氮的人为来源(农业排放和城市污水等)更为集中和明显, 并伴随着水量减少而带来的浓缩效应。这些因素导致水体 TN 浓度增加(表 2), 并在水体中引发生物活性和碳矿化过程, 产生 CO₂, 从而使得 TN 与 pCO₂ 的相关性更加显著。同时氮是生物体合成蛋白质和核酸的关键元素之一, 旱季较高的 TN 浓度也会提高生物生产力。雨季 pCO₂ 与 TP 呈显著耦合关系, 表明它们具有相近的来源, TP 促进生物代谢从而调节 CO₂ 产生。澎溪河在雨季和旱季都有着较高的 TN:TP 比值, 说明河流以磷限制为主要的营养状态(表 2)。另一方面, 雨季 pCO₂ 与 TN:TP 和 DOC:TP 的负相关关系 ($P < 0.05$) 说明微生物矿化 DOC 是水体 CO₂ 饱和的主要原因^[50], 同样的结果也出现于同纬度长江支流^[51]。同时, 旱季 pCO₂ 与 TN:TP 和 DOC:TP 断耦合 ($P < 0.05$), 可能是降雨促进了陆地与河流的连接, 从而导致 pCO₂ 与营养元素之间的直接关系。营养元素与微生物代谢的相关性很大程度上受季节变化影响, 例如, 降雨增强土壤侵蚀或稀释效应导致雨季 TN 和 TP 与 D 峰(土壤富里酸)具有正相关关系而在旱季出现断耦。除此之外, 雨季(DOC:TP 和 DOC:TN)直接影响 DOC 成分(A、C 和 D 峰)。水体中的 pCO₂ 与荧光峰 N(生物生产力的指标)呈现负相关关系。这一关系可能反映了两种主要机制的作用: 一方面, 新生的生物代谢产物通常具有一定生物活性, 能够通过呼吸作用迅速矿化成 CO₂^[52], 从而与 pCO₂ 呈负相关。另一方面, 这种负相关关系也可能源于水生光合作用, 这一过程利用 pCO₂ 并产生新鲜有机质^[53]。这两种相反的机制导致 pCO₂ 与荧光峰 N(生物生产力)之间的负相关关系。

相关性分析能反映出 pCO₂ 与指标之间的相关程度, 但很难判断各指标的贡献程度, 为进一步探索三峡库区典型河流营养状态和 DOC 影响河流 pCO₂ 的机制, 本研究采用 PCA 计算营养元素与 DOC 对 pCO₂ 的贡献率(表 4)。雨季 PCA 统计确定了 3 个主成分, 共解释了 79.68% 的变量信息。PC1 解释了 43.17% 的变量,

表 4 澎溪河 pCO₂ 与营养元素和 DOC 的主成分分析*

Tab.4 Principal component analysis of pCO₂, nutrient elements, and DOC in the Pengxi River

变量	雨季			旱季		
	PC1	PC2	PC3	PC1	PC2	PC3
pCO ₂	-0.029	-0.030	0.679	-0.159	0.077	-0.343
DOC	-0.09	-0.164	0.536	0.225	0.696	-0.279
TN	-0.043	-0.826	-0.032	0.135	0.955	0.035
TP	0.138	-0.907	0.061	0.053	0.880	-0.245
TN:TP	-0.182	0.692	-0.491	-0.48	-0.039	0.818
DOC:TN	-0.109	0.714	0.533	-0.196	-0.607	-0.397
DOC:TP	-0.203	0.826	-0.298	-0.494	-0.074	0.798
B	-0.925	-0.085	-0.133	-0.854	-0.151	-0.019
T	-0.931	0.215	0.17	-0.959	-0.208	0.064
A	0.979	-0.097	-0.142	0.972	0.158	-0.038
M	0.982	-0.073	-0.066	0.939	0.255	-0.07
C	0.982	-0.134	-0.072	0.939	0.259	-0.097
D	0.932	-0.14	-0.011	0.852	-0.121	-0.081
N	-0.671	0.157	0.578	-0.643	-0.124	0.163
特征值	4.317	2.381	1.27	4.361	2.004	1.267
% 差异	43.17	23.81	12.70	43.61	20.04	12.67
累计占比/%	43.17	66.98	79.68	43.61	63.65	76.32

* 粗体表示强载荷 (>0.75), 斜体表示中等载荷 (0.50~0.75)。

由荧光峰(B、T、A、M、C、D、N)组成,可作为荧光 DOC 成分^[54]。PC2 解释了 23.81% 的变量,包括强载荷 TN、TP 和 DOC:TP 以及中等载荷 TN:TP 和 DOC:TN,可代表河流营养状况^[55]。PC3 解释了 12.7% 的变量,由中等载荷 pCO₂、DOC、DOC:TN 和荧光峰 N 组成,可代表为生物代谢矿化过程^[56]。雨季(夏季)更高丰度的生物信号(类酪氨酸和类色氨酸,图 3, P<0.001)可能与增强的初级生产力有关,这能够协同促进生物代谢^[57]。同时,雨水冲刷可能增强了陆地对河流的影响,导致水体中陆源物质(富里酸类,图 3, P<0.001)丰度显著升高。这表明,雨季陆地与河流联系更为紧密,形成了显著的陆源信号。与雨季相比,旱季 PCA 也确定了 3 个主成分,共解释了 76.32% 的变量信息。旱季 PC1 与雨季相似,解释了 43.61% 的变量;PC2 和 PC3 表征营养状态,共解释 32.71% 的变量,而雨季仅解释 23.81%。究其原因,可能是旱季水体生物活动减弱,减少了对氮和磷元素的利用,从而导致营养物质在水体中的停留时间更长,进而导致旱季河流营养状态对 pCO₂ 贡献比雨季高。总体来说,雨季 DOC 的内、外来源对 pCO₂ 有重要贡献(PC1),同时伴随着营养元素和生物代谢过程的贡献;而旱季主要表现为河流营养状况对生物代谢的调节并对 pCO₂ 的共同贡献。综上可知,生物过程是水体 pCO₂ 及 DOC 动态的主要驱动因素,该过程具有显著季节变化。

4 结论

1) 澎溪河表层水体表现出 CO₂ 源特征,其 pCO₂ 在 65.95~20642.41 μatm 范围内,河流 F 值为(629.4±1426.8) mmol/(m²·d),均无显著的季节性差异(P>0.05)。河流 DOC 浓度变化范围为 1.42~7.88 mg/L,且具有显著的季节变化(P<0.05)。其 DOC 成分以腐殖质类物质为主。

2) 雨季河流 pCO₂ 与 TP 及其相关化学计量比(TN:TP、DOC:TP)具有显著相关性(P<0.05),而旱季 pCO₂ 与 TN 和 N 峰关联(P<0.05),表明营养状态耦合生物过程是水体 pCO₂ 的主要驱动因素。

3) 河流的营养状态对水体 pCO₂ 的贡献比在旱季更高,占比达到了 32.71%,而雨季时这一贡献为 23.81%,表明营养状态是解析 pCO₂ 不容忽视的因素。

5 参考文献

- [1] Borges AV, Darchambeau F, Teodoru CR *et al.* Globally significant greenhouse-gas emissions from African inland waters. *Nature Geoscience*, 2015, **8**(8): 637-642. DOI: 10.1038/ngeo2486.
- [2] Cole JJ, Prairie YT, Caraco NF *et al.* Plumbing the global carbon cycle: Integrating inland waters into the terrestrial carbon budget. *Ecosystems*, 2007, **10**(1): 172-185. DOI: 10.1007/s10021-006-9013-8.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] Gong XJ, Wang XF, Yuan XZ *et al.* Effects of field towns development on the dissolved and diffusion fluxes of greenhouse gases in Heishuitan River Basin, Chongqing. *Acta Ecologica Sinica*, 2019, **39**(22): 8425-8441. DOI: 10.5846/stxb201810112205. [龚小杰, 王晓锋, 袁兴中等. 城镇快速发展对河流温室气体溶存及扩散通量的影响——以重庆市黑水滩河流域场镇为例. *生态学报*, 2019, **39**(22): 8425-8441.]
- [6] Mei HY, Wang FS, Yao CC *et al.* Diffusion flux of partial pressure of dissolved carbon dioxide in Wanan Reservoir in spring. *Environmental Science*, 2011, **32**(1): 58-63. DOI: 10.13227/j.hjkk.2011.01.008. [梅航远, 汪福顺, 姚臣谔等. 万安水库春季二氧化碳分压的分布规律研究. *环境科学*, 2011, **32**(1): 58-63.]
- [7] Li YY, Wang ZK, Olivier I *et al.* Spatial patterns of partial pressure of carbon dioxide and its exchange flux in Karst lakes and reservoirs in a metropolis. *China Environmental Science*, 2022, **42**(12): 5918-5927. [李元媛, 王志康, Irumva Olivier 等. 喀斯特城市湖库 pCO₂ 及 CO₂ 通量空间格局研究. *中国环境科学*, 2022, **42**(12): 5918-5927.]
- [8] Pu JB, Li JH, Khadka MB *et al.* In-stream metabolism and atmospheric carbon sequestration in a groundwater-fed Karst stream. *Science of the Total Environment*, 2017, **579**: 1343-1355. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.11.132.
- [9] Qin Y, Wang ZW, Li Z *et al.* CO₂ and CH₄ flux across water-air interface and environmental factors in Pengxi River of the Three Gorges Reservoir. *Journal of Earth Environment*, 2019, **10**(2): 177-189. DOI: 10.7515/JEE182071. [秦宇, 王紫薇, 李哲等. 三峡水库澎溪河水—气界面 CO₂ 与 CH₄ 通量特征及影响因素初探. *地球环境学报*, 2019, **10**(2): 177-189.]
- [10] Yi ZH, Li SY, Tang W *et al.* Dynamics and driving factors of the river pCO₂ 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.]
- [11] Luo JC, Li SY. Daily variation of CO_2 flux at water-air interface and analysis of its affecting factors in a typical river of the Three Gorges Reservoir. *Environmental Science*, 2018, **39**(11): 5217-5226. DOI: 10.13227/j.hjlx.201803059. [罗佳宸, 李思悦. 三峡库区典型河流水—气界面 CO_2 通量日变化观测及其影响因素分析. 环境科学, 2018, **39**(11): 5217-5226.]
- [12] Qin Y, Ouyang CY, Wang YX *et al.* Comparison between tributary and main stream and preliminary influence mechanism of CO_2 flux across water-air interface in Wanzhou in the Three Gorges Reservoir area. *Environmental Science*, 2022, **43**(1): 377-386. DOI: 10.13227/j.hjlx.202104107. [秦宇, 欧阳常悦, 王雨潇等. 三峡库区万州段河流水—气界面 CO_2 通量支干流对比及影响机制初探. 环境科学, 2022, **43**(1): 377-386.]
- [13] Zhang S, Li CM, Fu YC *et al.* Trophic states and nutrient output of tributaries bay in Three Gorges Reservoir after impoundment. *Environmental Science*, 2008, **29**(1): 7-12. DOI: 10.13227/j.hjlx.2008.01.026. [张晟, 李崇明, 付永川等. 三峡水库成库后支流库湾营养状态及营养盐输出. 环境科学, 2008, **29**(1): 7-12.]
- [14] Liu SS, Yuan XZ, Wang XF *et al.* Spatiotemporal distribution and influencing factors of nitrogen and phosphorus in water column of Hanfeng Lake and Gaoyang Lake. *China Environmental Science*, 2021, **41**(8): 3749-3757. [刘双爽, 袁兴中, 王晓锋等. 汉丰湖和高阳湖水体氮磷分布及影响因素研究. 中国环境科学, 2021, **41**(8): 3749-3757.]
- [15] Zhang J, Li SY, Dong RZ *et al.* Influences of land use metrics at multi-spatial scales on seasonal water quality: A case study of river systems in the Three Gorges Reservoir Area, China. *Journal of Cleaner Production*, 2019, **206**: 76-85. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.09.179.
- [16] Aufdenkampe AK, Mayorga E, Raymond PA *et al.* Riverine coupling of biogeochemical cycles between land, oceans, and atmosphere. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 2011, **9**(1): 53-60. DOI: 10.1890/100014.
- [17] Cao XY, Aiken GR, Spencer RGM *et al.* Novel insights from NMR spectroscopy into seasonal changes in the composition of dissolved organic matter exported to the Bering Sea by the Yukon River. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, **181**: 72-88. DOI: 10.1016/j.gca.2016.02.029.
- [18] Ni MF, Jiang SH, Li SY. Spectroscopic indices trace spatiotemporal variability of dissolved organic matter in a river system with Karst characteristic. *Journal of Hydrology*, 2020, **590**: 125570. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2020.125570.
- [19] Huang WM, Bi YH, Hu ZY *et al.* Spatio-temporal variations of GHG emissions from surface water of Xiangxi River in Three Gorges Reservoir region, China. *Ecological Engineering*, 2015, **83**: 28-32. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2015.04.088.
- [20] 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.
- [21] Pacheco F, Roland F, Downing J. Eutrophication reverses whole-lake carbon budgets. *Inland Waters*, 2014, **4**(1): 41-48. DOI: 10.5268/iw-4.1.614.
- [22] Jiang XT, Liu D, Li JL *et al.* Eutrophication and salinization elevate the dissolved organic matter content in arid lakes. *Environmental Research*, 2023, **233**: 116471. DOI: 10.1016/j.envres.2023.116471.
- [23] Rosemond AD, Benstead JP, Bumpers PM *et al.* Experimental nutrient additions accelerate terrestrial carbon loss from stream ecosystems. *Science*, 2015, **347**(6226): 1142-1145. DOI: 10.1126/science.aaa1958.
- [24] Sun HY, Lu XX, Yu RH *et al.* Eutrophication decreased CO_2 but increased CH_4 emissions from lake: A case study of a shallow Lake Ulan-suhai. *Water Research*, 2021, **201**: 117363. DOI: 10.1016/j.watres.2021.117363.
- [25] Xiao QT, Xu XF, Duan HT *et al.* Eutrophic Lake Taihu as a significant CO_2 source during 2000–2015. *Water Research*, 2020, **170**: 115331. DOI: 10.1016/j.watres.2019.115331.
- [26] Ni MF, Li SY, Santos I *et al.* Linking riverine partial pressure of carbon dioxide to dissolved organic matter optical properties in a dry-hot valley region. *Science of the Total Environment*, 2020, **704**: 135353. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.135353.
- [27] Zhang WS, Bu SF, Peng H *et al.* Prediction of non-point source pollution in Pengxi River Basin based on WRF model. *Water Resources Protection*, 2022, **38**(2): 160-167. DOI: 10.3880/j.issn.1004-6933.2022.02.022. [张万顺, 卜思凡, 彭虹等. 基于 WRF 模型的澎溪河流域非点源污染预测. 水资源保护, 2022, **38**(2): 160-167.]
- [28] Lewis E, Wallace D. Program developed for CO_2 system calculations. Berkeley: Environmental System Science Data Infrastructure for a Virtual Ecosystem, 1998. DOI: 10.15485/1464255.
- [29] 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.
- [30] Raymond PA, Zappa CJ, Butman D *et al.* Scaling the gas transfer velocity and hydraulic geometry in streams and small rivers. *Limnology and Oceanography: Fluids and Environments*, 2012, **2**(1): 41-53. DOI: 10.1215/21573689-1597669.
- [31] Ni MF, Li SY. Ultraviolet humic-like component contributes to riverine dissolved organic matter biodegradation. *Journal of Environmental Sciences*, 2023, **124**: 165-175. DOI: 10.1016/j.jes.2021.10.011.
- [32] Santos L, Pinto A, Filipe O *et al.* Insights on the optical properties of estuarine DOM-hydrological and biological influences. *PLoS One*,

- 2016, **11**(5): e0154519. DOI: 10.1371/journal.pone.0154519.
- [33] Yamashita Y, Panton A, Mahaffey C *et al.* Assessing the spatial and temporal variability of dissolved organic matter in Liverpool Bay using excitation-emission matrix fluorescence and parallel factor analysis. *Ocean Dynamics*, 2011, **61**(5): 569-579. DOI: 10.1007/s10236-010-0365-4.
- [34] Kida M, Kojima T, Tanabe Y *et al.* Origin, distributions, and environmental significance of ubiquitous humic-like fluorophores in Antarctic lakes and streams. *Water Research*, 2019, **163**: 114901. DOI: 10.1016/j.watres.2019.114901.
- [35] Zhao M, Zeng C, Liu ZH *et al.* Effect of different land use/land cover on Karst hydrogeochemistry: A paired catchment study of Chenqi and Dengzhanhe, Puding, Guizhou, SW China. *Journal of Hydrology*, 2010, **388**(1/2): 121-130. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2010.04.034.
- [36] Goldman JC, Caron DA, Dennett MR. Regulation of gross growth efficiency and ammonium regeneration in bacteria by substrate C:N ratio. *Limnology and Oceanography*, 1987, **32**(6): 1239-1252. DOI: 10.4319/lo.1987.32.6.1239.
- [37] Hessen DO. Determinants of seston C:P ratio in lakes. *Freshwater Biology*, 2006, **51**(8): 1560-1569. DOI: 10.1111/j.1365-2427.2006.01594.x.
- [38] Zhang XL, Zheng YR. Variation in leaf carbon, nitrogen, and phosphorus stoichiometric characteristics of *Populus euphratica* along a vertical riverbank gradient and associated environmental explanation in a desert riparian area in China. *Chinese Journal of Applied and Environmental Biology*, 2023, **29**(5): 1093-1099. [张晓龙, 郑元润. 荒漠河岸垂直沿河梯度上胡杨叶片碳氮磷化学计量变化特征及其环境解释. 应用与环境生物学报, 2023, **29**(5): 1093-1099.]
- [39] Chen L, Li CL, Zhao ZX *et al.* N/P ratio imbalance affects compositions of diatom bodies and nutrient concentration of culture. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2016, **47**(1): 9-15. DOI: 10.11693/hyhz20150300090. [陈蕾, 李超伦, 赵增霞等. N/P 比失衡对两种硅藻元素组成及水体中氮磷组成的影响. 海洋与湖沼, 2016, **47**(1): 9-15.]
- [40] Wang XF, He YX, Yuan XZ *et al.* pCO₂ and CO₂ fluxes of the metropolitan river network in relation to the urbanization of Chongqing, China. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2017, **122**(3): 470-486. DOI: 10.1002/2016jg003494.
- [41] Ni MF, Li SY. Partial pressure of carbon dioxide and its water-air exchange in a typical Karst river. *Quaternary Sciences*, 2023, **43**: 412-424. DOI: 10.11928/j.issn.1001-7410.2023.02.10. [倪茂飞, 李思悦. 典型喀斯特河流二氧化碳分压及交换通量季节变化. 第四纪研究, 2023, **43**: 412-424.]
- [42] Lou 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.hjcx.20180506. [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.]
- [43] Zhang JW, Lei D, Xiao SB *et al.* Partial pressure of carbon dioxide and methane from autumn to winter in Xiangxi Bay of the Three Gorges Reservoir. *Environmental Science*, 2016, **37**(8): 2924-2931. DOI: 10.13227/j.hjcx.2016.08.013. [张军伟, 雷丹, 肖尚斌等. 三峡库区香溪河秋末至中冬 CO₂ 和 CH₄ 分压特征分析. 环境科学, 2016, **37**(8): 2924-2931.]
- [44] 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.
- [45] Nguyen HTM, Billen G, Garnier J *et al.* Organic carbon transfers in the subtropical Red River system (Viet Nam): Insights on CO₂ sources and sinks. *Biogeochemistry*, 2018, **138**(3): 277-295. DOI: 10.1007/s10533-018-0446-x.
- [46] Carstea EM, Bridgeman J, Baker A *et al.* Fluorescence spectroscopy for wastewater monitoring: A review. *Water Research*, 2016, **95**: 205-219. DOI: 10.1016/j.watres.2016.03.021.
- [47] Wang XP, Zhang F, Kung HT *et al.* Evaluation and estimation of surface water quality in an arid region based on EEM-PARAFAC and 3D fluorescence spectral index: A case study of the Ebinur Lake Watershed, China. *CATENA*, 2017, **155**: 62-74. DOI: 10.1016/j.catena.2017.03.006.
- [48] Lian HZ, Liu HB, Li XD *et al.* Characteristics of nitrogen variation and its response to rainfall: A case study in Wuxi Port at Taihu Lake basin. *Environmental Science*, 2017, **38**(12): 5047-5055. DOI: 10.13227/j.hjcx.201704185. [连慧妹, 刘宏斌, 李旭东等. 典型入湖河流水体氮素变化特征及其对降雨的响应: 以太湖乌溪港为例. 环境科学, 2017, **38**(12): 5047-5055.]
- [49] Pu JB, Yuan DX, Hu ZY *et al.* High-resolution research on the NO₃⁻ changes of karst groundwater and its responses to the outside environmental variations. *Environmental Science*, 2011, **32**(3): 680-686. DOI: 10.13227/j.hjcx.2011.03.009. [蒲俊兵, 袁道先, 扈志勇等. 高分辨率监测岩溶地下水 NO₃⁻ 的动态变化及对外界环境的响应. 环境科学, 2011, **32**(3): 680-686.]
- [50] Wu J, Chen ST, Hu ZH *et al.* Soil microbial respiration under different soil temperature conditions and its relationship to soil dissolved organic carbon and invertase. *Environmental Science*, 2015, **36**(4): 1497-1506. DOI: 10.13227/j.hjcx.2015.04.050. [吴静, 陈书涛, 胡正华等. 不同温度下的土壤微生物呼吸及其与水溶性有机碳和转化酶的关系. 环境科学, 2015, **36**(4): 1497-1506.]
- [51] Liu R, Zhang J, Chen ZS *et al.* Water-air carbon dioxide exchange and nutritional controls in a typical Karst river. *Environmental Science*, 2021, **42**(2): 740-748. DOI: 10.13227/j.hjcx.202006173. [刘睿, 张静, 陈祖胜等. 典型喀斯特河流水—气界面二氧化碳交换特性及其营养调控因素. 环境科学, 2021, **42**(2): 740-748.]
- [52] Hu J, Wu JG, Qu XJ. Decomposition characteristics of organic materials and their effects on labile and recalcitrant organic carbon fractions

- in a semi-arid soil under plastic mulch and drip irrigation. *Journal of Arid Land*, 2018, **10**(1): 115-128. DOI: 10.1007/s40333-017-0035-1.
- [53] Han CH, Sun HL, Wei Y *et al.* Spatiotemporal variations of hydrochemistry in Karst dammed rivers and carbon fertilization effect of biological carbon pump: A case study of Pingzhai Reservoir and Lake Hongfeng in Guizhou Province. *J Lake Sci*, 2020, **32**(6): 1683-1694. DOI: 10.18307/2020.0610. [韩翠红, 孙海龙, 魏榆等. 喀斯特筑坝河流中生物碳泵效应的碳施肥及对水化学时空变化的影响——以贵州平寨水库及红枫湖为例. *湖泊科学*, 2020, **32**(6): 1683-1694.]
- [54] Para J, Coble PG, Charrière B *et al.* Fluorescence and absorption properties of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in coastal surface waters of the northwestern Mediterranean Sea, influence of the Rhône River. *Biogeosciences*, 2010, **7**(12): 4083-4103. DOI: 10.5194/bg-7-4083-2010.
- [55] Liu X, He HB, Liu ZH. Effects of CO₂ fertilization in aquatic ecosystems on the carbon sequestration and eutrophication mitigation. *Quaternary Sciences*, 2023, **43**(2): 573-585. DOI: 10.11928/j.issn.1001-7410.2023.02.22. [柳星, 贺海波, 刘再华. 水体 CO₂施肥及其碳增汇和富营养化缓解效应. *第四纪研究*, 2023, **43**(2): 573-585.]
- [56] Ni MF, Ge QS, Li SY *et al.* Trophic state index linked to partial pressure of aquatic carbon dioxide in a typical Karst Plateau Lake. *Ecological Indicators*, 2021, **120**: 106912. DOI: 10.1016/j.ecolind.2020.106912.
- [57] Hsieh SH, Yuan CS, Ie IR *et al.* In-situ measurement of greenhouse gas emissions from a coastal estuarine wetland using a novel continuous monitoring technology: Comparison of indigenous and exotic plant species. *Journal of Environmental Management*, 2021, **281**: 111905. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.111905.