

DOI: 10.5846/stxb201810112205

龚小杰, 王晓锋, 袁兴中, 刘婷婷, 侯春丽. 重庆市黑水滩河流域场镇发展对河流温室气体溶存及扩散通量的影响. 生态学报, 2019, 39(22): - .
Gong X J, Wang X F, Yuan X Z, Liu T T, Hou C L. 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): - .

重庆市黑水滩河流域场镇发展对河流温室气体溶存及扩散通量的影响

龚小杰^{1,2}, 王晓锋^{1,2,*}, 袁兴中^{1,2,4}, 刘婷婷^{1,2}, 侯春丽^{1,3}

1 长江上游湿地科学研究重庆市重点实验室, 重庆 401331

2 重庆师范大学地理与旅游学院, 重庆 401331

3 重庆师范大学生命科学学院, 重庆 401331

4 重庆大学建筑城规学院, 重庆 400030

摘要:场镇发展是西南山区城镇发展的重要模式,且大部分场镇沿河分布,快速城镇发展给河流水环境及生物地化过程带来了一系列影响,然而其对河流温室气体排放时空格局的影响及机制尚不清楚。本研究选择流域场镇发展特征明显的黑水滩河为研究对象,于2014年9月、12月、2015年3月、6月,对流域内干、支流水体温室气体浓度及扩散通量进行分析,旨在阐明流域场镇式发展下河流温室气体排放时空特征及关键驱动因素。研究表明,黑水滩河干、支流水体年均二氧化碳分压($p\text{CO}_2$)及甲烷(CH_4)、一氧化二氮(N_2O)浓度均处于过饱和状态,是大气温室气体的净排放源;流域内干、支流水体流经不同场镇区前后水体碳、氮、磷及叶绿素 a 含量均不同程度增加,从上游向下游呈现明显的污染累积;水体溶存 $p\text{CO}_2$ 、 CH_4 、 N_2O 浓度及扩散通量在不同场镇前后也呈现显著增加的趋势,三种温室气体扩散通量平均增幅分别为 25.88%、55.22%、99.64%;河流水体 $p\text{CO}_2$ 与 N_2O 浓度及通量秋季高于其他季节, CH_4 浓度及扩散通量春季最高,秋季次之,夏、冬季最低,温室气体浓度及排放的季节变化主要受温度和降雨格局共同影响。相关分析表明, $p\text{CO}_2$ 与水温和 pH 关系密切,而水体 CH_4 和 N_2O 浓度与水体碳、氮、磷等生源要素均呈显著的正相关关系,水体 CH_4 与 N_2O 浓度对生源要素输入极为敏感,流域场镇发展带来的河流污染负荷的增加可能对水体 CH_4 与 N_2O 排放产生明显的激发效应。本研究认为,山区河流流域内沿河串珠状场镇分布对河流水体生源要素及其他理化性质产生累积影响,进而改变了水体温室气体的产生与排放时空格局。

关键词:场镇发展;黑水滩河;温室气体;时空特征

Effects of field towns development on the dissolved and diffusion fluxes of greenhouse gases in Heishuitan River basin, Chongqing

GONG Xiaojie^{1,2}, WANG Xiaofeng^{1,2,*}, YUAN Xingzhong^{1,2,4}, LIU Tingting^{1,2}, HOU Chunli^{1,3}

1 Chongqing Key Laboratory of Wetland Science Research Center of the Upper Reaches of the Yangtze River, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China

2 College of Geography and Tourism, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China

3 College of Life Science, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China

4 Faculty of Architecture and Urban Planning, Chongqing University, Chongqing 400030, China

Abstract: Watershed field town development along the river, an important mode of urban development in mountainous areas in southwest China, has brought a series of environmental problems for river and impacted the riverine biogeochemical

基金项目:国家自然科学基金项目(41807321);重庆市科委基础研究与前沿探索(cstc2018jcyjAX0672);重庆市科委基础研究与前沿探索(cstc2016jcyjA0921);重庆市教委科学技术研究项目(KJQN201800530)联合资助

收稿日期:2018-10-11; 网络出版日期:2019-00-00

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: xiaofeng6540@163.com

process. However, the effect of field towns development on the spatial-temporal pattern of riverine greenhouse gas emissions are not clear. In this study, the Heishuitan river, whose watershed is undergoing rapid town development, was selected to investigate greenhouse gas concentration and diffusion fluxes in the surface water of main stream and its tributaries from September, 2014 to June, 2015. The results showed that annual average of partial pressure of carbon dioxide ($p\text{CO}_2$), methane (CH_4), and nitrous oxide (N_2O) concentrations in the main stream and tributaries were all oversaturated, which indicated that Heishuitan river was the net emission source of atmospheric greenhouse gases. The concentrations of carbon, nitrogen, phosphorus, and chlorophyll a in water increased to different extents before and after it flowed through different towns. This suggests obvious accumulation of pollutants due to the pattern of town distribution in Heishuitan basin. Meanwhile, CO_2 , CH_4 , and N_2O concentrations and diffusion fluxes from Heishuitan river also showed significant increases before and after different towns with average increase ratio of diffusion fluxes of 25.88%, 55.22%, and 99.64%, respectively. $p\text{CO}_2$ and N_2O concentration were found higher in autumn than in other seasons, while the concentrations and diffusion fluxes of CH_4 was the highest in spring, followed by autumn, the lowest in summer and winter. The seasonal pattern was co-regulated by both water temperature and precipitation pattern. Correlation analysis showed that $p\text{CO}_2$ was closely related to water temperature and pH, while CH_4 and N_2O concentrations were positively correlated with the biological elements such as carbon, nitrogen, and phosphorus, reflecting that the concentration of CH_4 and N_2O in water body of biological elements input was extremely sensitive. The pollution load increase due to the watershed town development may have a significant excitation effect on the CH_4 and N_2O emission from rivers. In this study, the distribution of the beaded field towns along the river in mountainous areas would have cumulative impacts on the river water biogenic element and other physical and chemical properties, thus changing the spatial and temporal pattern of the greenhouse gas generation and emission.

Key Words: field town; Heishuitan river; greenhouse gas; spatial-temporal characteristics

淡水水生生态系统(河流、湖泊、库塘等)是地球上重要的生态系统类型,在全球碳、氮元素的生物地化循环中发挥重要作用^[1-4]。河流作为连接陆地与海洋物质交换、能量传输的主要通道,每年向海洋输送大约0.9 Pg C yr⁻¹^[5],成为生物圈物质循环的关键环节。陆源碳、氮物质进入河流,一部分随水流输送至海洋,一部分沉积下来并埋藏形成沉积层,还有一部分参与河流内部的生物地球化学循环,最终形成 CO_2 、 CH_4 、 N_2O 等排入大气,成为大气温室气体的自然排放源。当前研究表明,全球河流每年向大气排放 1.8 Pg CO_2 ^[2]、1.5—26.8 Tg CH_4 ^[6-7],以及 0.9Tg N_2O ^[8],对全球碳、氮循环具有重要贡献。随着全球变化和人类活动不断加剧,河流水体温室气体排放研究已经成为生态学和环境科学研究的全球热点。

河流温室气体排放是一个复杂的动态过程,受到河流内部和流域生态过程的广泛影响^[9],具有显著的时空变异特征,成为当前精确估算全球河流排放总量的主要阻力。尤其近年来研究发现,流域人类活动(包括污水排放、农业活动、城市化、河道改造、筑坝等),特别是城市发展导致污水集中排放,已经成为河流温室气体排放的重要驱动因子^[10-14]。Rajkumar 等^[15]在 Adyar River 的研究中指出,城市污水排放导致河流下游水体 CH_4 浓度比未受城市影响的上游河段高 28 倍。Burgos 等^[12]对 Guadalete River 的研究表明,河流温室气体溶存浓度由于城市污水的直接输入,从河流河口朝内部呈逐渐增加趋势,直至接近污水处理厂的排放,其 CH_4 和 N_2O 浓度变化范围为:21.8—3483.4 nmol/L 和 9.7—147.6 nmol/L。我国研究者对天津、上海、南京、重庆等城市市区河流温室气体排放研究结果均表明,城市污水集中排放导致河流温室气体排放通量远高于自然河流^[3,16-19]。在对重庆温室气体排放清单的核算中,也将河流对温室气体的贡献并入废弃物(生活、工业污水)中进行考虑^[20-21]。人工干扰下的河流已经成为间接的人为排放热源,受到广泛关注。

场镇是我国川渝地区镇域经济、社会、文化的中心,也是一个介于城市与农村之间的过渡状态^[22],成为西南山地区域,特别是重庆地区城乡统筹发展的重要模式^[23]。同时,西南地区河网众多,场镇发展也多沿河设

立,在流域内形成了一系列村镇人口、资源、经济等快速集中区,加大了河流生态环境威胁。场镇作为一种特殊的人类活动聚集点,尽管规模较小,但由于其污水处理能力有限,加之在流域内分布密集,形成一系列点状城镇污染源,对小流域水体造成累积污染,这种影响也必然带来河流生物地化和碳氮循环时空格局的改变。然而,当前研究大多关注大城市内部河流水环境及碳氮循环研究,对流域场镇式发展影响的相关研究尚较缺乏。在未来城乡统筹发展与乡村振兴战略的带动下,关注流域场镇式发展带来的河流生态系统功能的影响对认识“人工-自然”二元系统过程至关重要。

目前,流域内场镇式发展模式对河流水环境影响已经受到少量关注,而该发展模式下河流水体温室气体排放的空间格局及其调控因素尚不清楚。因此,本研究选择重庆市北碚区黑水滩河作为研究对象,根据流域场镇分布特征设置调查断面,开展黑水滩河干、支流表层水体理化性质和溶存温室气体浓度的监测,并进一步估算 CO_2 、 CH_4 和 N_2O 扩散排放通量,探讨了流域场镇分布及发展对河流温室气体排放的时空特征的影响及其关键驱动因素,阐明场镇分布对河流温室气体排放时空特征的影响机制,为人类活动影响下河流温室气体排放研究提供参考,弥补了小规模场镇分布对河流温室气体排放影响的研究。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

黑水滩河属嘉陵江左岸一级支流,位于重庆市北碚区东部($\text{E}106^\circ32' - 42'$, $\text{N}29^\circ55' - 30^\circ07'$),发源于华蓥山宝顶南坡华秦乡华云村,南流穿胜天湖水库,经金刀峡镇、三圣镇、复兴镇,在水土镇东南狮子口注入嘉陵江。流域内有流经柳荫镇和静观镇的二级支流柳荫河和静观河注入(图 1)。黑水滩河属典型的山地河流,流域内沿河分布场镇众多,近年来受场镇发展影响,下游水体不断变差。流域处于亚热带季风气候区,雨量充沛,年均温度 19.4°C 。

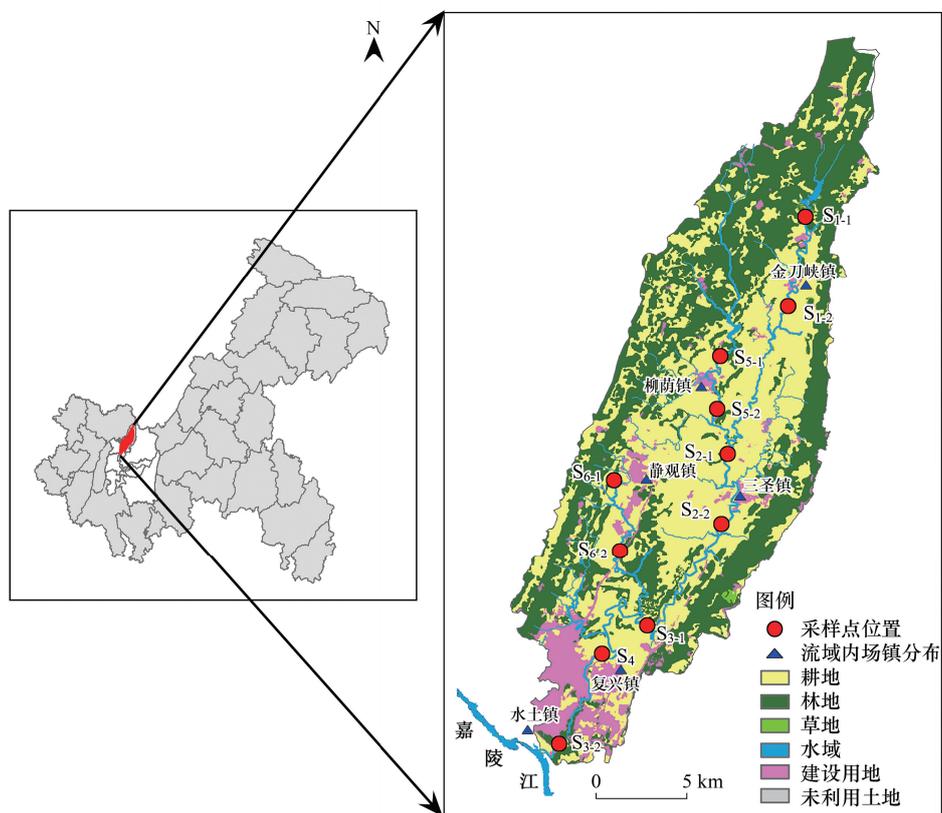


图 1 黑水滩河采样断面布设位置

Fig.1 Location of sampling points in the Heishuitan river

1.2 采样点设计

依据流域场镇分布特征,分别在黑水滩河干、支流流经不同场镇前、后设置采样断面,位置分别为:黑水滩河干流流经金刀峡镇前后(S_{1-1} 、 S_{1-2})、三圣镇前后(S_{2-1} 、 S_{2-2})、复兴镇前(S_{3-1})、水土镇后(S_{3-2})、复兴镇(S_4);支流柳荫河流经柳荫镇前后(S_{5-1} 、 S_{5-2});支流静观河流经静观镇前后(S_{6-1} 、 S_{6-2}),共设 11 个采样断面(见图 1)。采样断面河段宽度范围在 7.2—66.7m,流速范围为 $0.3—1.5\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$,水深范围为 0.5—3.2m。每个采样断面设置 3 个平行采样点进行样品采集和现场环境因子的监测。

1.3 样品采集

分别于 2014 年 9 月(秋季)、12 月(冬季)和 2015 年 3 月(春季)、6 月(夏季)进行野外样品采集。首先利用有机玻璃采样器采集 500ml 水样装入塑料瓶中,用于水体理化参数分析。同时,用采样器采集表层水样($<20\text{cm}$),装入 100 mL 样品瓶,确定完全密封后注入 0.5 mL 的饱和氯化汞(HgCl_2)溶液以抑制和杀死水体微生物活性,用于水体碱度测定和 $p\text{CO}_2$ 计算。然后,用气密性水体采样器采集表层 20cm 深度的河水,迅速用 100mL 注射器吸取无气泡水样注入 200mL 铝箔气体采样袋中,并注入 0.5mL 饱和 HgCl_2 ,用于分析水体溶存 CH_4 和 N_2O 浓度。最后,利用真空采气袋采集河流水面上空 1m 处大气样 180 mL,用于测定采样点大气 CH_4 和 N_2O 浓度背景值。每个采样点均采集河道中心和左右两侧 1m 处 3 个重复样,所有水样和大气样均于 4°C 低温保存,带回实验室。现场采样时,利用校正的多参数水质分析仪 Manta™2 (Eureka Company, USA) 测定原位表层水体水温(WT)、pH、溶解氧(DO)、浊度(Turb)和叶绿素 a(Chl-a)。

1.4 样品分析

本研究测定的水质参数包括总氮(TN)、硝态氮(NO_3^- -N)、氨氮(NH_4^+ -N)、总磷(TP)、溶解性总磷(DTP)、正磷酸盐(PO_4^{3-} -P)、总有机碳(TOC)、溶解性有机碳(DOC)。TN 采用过硫酸钾消解-紫外分光光度法测定; NO_3^- -N 用过 $0.45\mu\text{m}$ 微孔滤膜的水样直接进行紫外分光光度法测定; NH_4^+ -N 的测定采用水杨酸-次氯酸盐分光光度法;TP、DTP 采用过硫酸钾消解-钼酸铵分光光度法,DTP 测定所用水样为 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤水样; PO_4^{3-} 测定用 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤水样直接进行钼酸铵比色;DOC 的测定采用哈希 TOC 分析仪。

本研究利用顶空平衡法对水体溶存 CH_4 和 N_2O 浓度进行测定。首先,将 80mL 高纯度 N_2 注入装有 100mL 水样的铝箔气体采样袋中,形成顶部空间,然后剧烈震荡气体采样袋 5min,使水中溶存 CH_4 和 N_2O 扩散,静置 5min,待气袋内水-气平衡后,利用 10mL 真空管抽取顶空气体,通过气相色谱仪进行分析,同时利用 10mL 真空管抽取气体采样袋中大气样用于检测 CH_4 和 N_2O 背景浓度。

研究通过 PE Clarus 500 气相色谱仪(Inc USA)进行 CH_4 和 N_2O 浓度分析。其中 CH_4 检测器为离子火焰化检测器(FID),工作温度为 200°C 。采用 Porapak60/80(2mm)色谱柱分离 CH_4 ,工作温度为 40°C ,载气为高纯度 N_2 ,流量为 $20\text{mL}/\text{min}$ 。 N_2O 检测器为电子捕获检测器(ECD),工作温度 350°C ,运用 Porapak80/100(2mm)色谱柱分离 N_2O ,工作温度为 35°C ,载气为高纯度 N_2 ,流量为 $30\text{mL}/\text{min}$ 。

1.5 数据计算与分析

1) 数据计算

本研究利用顶空平衡法对水体溶存 $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}$ 浓度进行测定,采用温度校正的布氏系数法进行水体实测温室气体浓度(C_w)的计算。水体温室气体溶解饱和度(S)是实测水体气体浓度(C_w)除以大气气体浓度(C_a)与原位水环境参数下平衡时的水体温室气体饱和溶解度(C_s)^[24-26]:

$$S = C_w \div C_s \quad (1)$$

$$C_w = (C_{a1} \times V_a + a \times C_{a1} \times V) \div V_w \quad (2)$$

$$C_s = a \times C_a \quad (3)$$

式中 S 表示水体 $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}$ 饱和度(%); C_w 表示水体 $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}$ 浓度($\mu\text{mol}/\text{L}$); C_a 指采样中采集的大气 $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}$ 背景浓度($\mu\text{mol}/\text{L}$); C_{a1} 是实验室达到气体平衡时顶空气体样品中 $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}$ 浓度($\mu\text{mol}/\text{L}$); V_a 是指气体采样袋中顶空空气体积(0.06 L); V_w 代表顶空瓶中水体体积(0.12 L); a 指布森系数

(g/L)。

由于水体 CO_2 溶解度较高,运用顶空平衡法测定浓度误差较大。因此,本研究同时利用 CO_2SYS 程序(基于碱度、pH 与温度的 $p\text{CO}_2$ 计算程序^[27])计算水体 $p\text{CO}_2$ 。

本研究利用边界层模型法对水-气界面温室气体扩散速率进行计算,该方法被广泛的应用于淡水系统水-气界面气体交换速率计算,计算公式:

$$F = k \times (C_w - C_s) \quad (4)$$

式中, k 为基于风速和施密特数^[28]所计算的气体交换系数(m/d),具体计算方法参考王晓锋等^[26]的研究。

2) 数据分析

原始数据在 Excel 2010 中进行标准化处理与计算,应用 SPSS 19(SPSS Inc., Chicago, IL, USA) 中的相关分析、方差分析、回归分析等进行统计分析,所有统计显著性水平为 $P < 0.05$ 。全文均采用 Excel 2010 和 Sigmaplot 12.0 进行制图。

2 结果与分析

2.1 水环境参数

黑水滩河干、支流各采样断面水体温度和叶绿素 a 年均值变化范围为 17.03—20.94℃ 和 1.54—21.16 $\mu\text{g/L}$, 沿着水流方向均表现为逐渐升高的趋势,而 pH 和溶解氧的含量分布却恰恰相反,表现为沿着水流逐渐降低的趋势(表 1)。表层水体 TOC、DOC 的变化较大,平均值为 17.23 \pm 8.6 mg/L、14.0 \pm 7.1 mg/L,两者沿着水流方向不断增加,且不论干流、支流,水流经过不同场镇前后水体 TOC、DOC 均较显著升高(表 1)。静观河水体各形态碳含量均高于柳荫河与黑水滩河干流。河流各采样断面水体含氮、磷物质存在显著差异。流域水体 TN 最高年均值出现在 S_{3-2} 断面(3.61 \pm 1.48mg/L), NO_3^- -N 平均含量和 NH_4^+ -N 平均含量的最大值在 S_{6-2} 断面,两者流域平均值为 2.27 \pm 0.99mg/L 和 0.343 \pm 0.174mg/L。黑水滩河干、支流水体 TP、DTP、 PO_4^{3-} 含量年均值分别为 0.206 \pm 0.091mg/L、0.124 \pm 0.069 mg/L 和 0.072 \pm 0.046 mg/L,均在 S_{6-2} 断面最大。全流域水体氮磷含量均在流经场镇后出现不同程度的增加。

表 1 黑水滩河流域各监测断面水体理化参数年均值

Table 1 Average physical and chemical parameters of water body at the monitoring section of Heishuitan river

理化参数 Physical and chemical parameters	黑水滩河 Heishuitan river							柳荫河 Liuyin river		静观河 Jingguan river	
	S_{1-1}	S_{1-2}	S_{2-1}	S_{2-2}	S_{3-1}	S_{3-2}	S_4	S_{5-1}	S_{5-2}	S_{6-1}	S_{6-2}
水温 WT/℃	17.03	17.14	18.18	20.35	20.43	20.94	20.84	19.72	20.48	18.73	19.58
pH	8.45	8.40	8.28	8.18	8.11	8.18	8.44	8.11	7.75	8.42	8.18
叶绿素 a Chl-a/($\mu\text{g/L}$)	1.54	1.62	1.81	3.20	2.83	21.16	17.01	3.20	8.53	1.53	2.02
溶解氧 DO/(mg/L)	10.84	8.58	8.20	7.32	7.68	6.76	8.77	8.00	6.80	9.33	7.76
总有机碳 TOC/(mg/L)	7.53	12.15	11.65	16.41	16.57	23.18	22.13	8.32	10.72	26.09	34.73
溶解性有机碳 DOC/(mg/L)	6.47	10.20	9.27	13.44	13.49	17.98	17.76	6.42	8.52	21.56	28.48
总氮 TN/(mg/L)	1.505	3.683	2.769	3.829	3.555	5.718	4.514	1.900	2.905	4.120	5.237
硝态氮 NO_3^- -N/(mg/L)	1.083	2.787	1.867	2.234	2.307	2.575	2.212	1.417	1.548	2.701	4.242
铵态氮 NH_4^+ -N/(mg/L)	0.142	0.310	0.316	0.388	0.363	0.478	0.437	0.136	0.184	0.367	0.649
总磷 TP/(mg/L)	0.133	0.201	0.165	0.186	0.174	0.269	0.219	0.116	0.140	0.281	0.383
溶解性总磷 DTP/(mg/L)	0.096	0.136	0.089	0.097	0.087	0.172	0.133	0.057	0.069	0.180	0.244
正磷酸盐 PO_4^{3-} -P/(mg/L)	0.053	0.088	0.041	0.063	0.043	0.098	0.077	0.036	0.037	0.111	0.148

2.2 黑水滩河流域水体 $p\text{CO}_2$ 与 CO_2 排放

本研究中,黑水滩河流域各采样断面 $p\text{CO}_2$ 变化幅度较大(范围为 100—3346.29 μatm),平均值(930.89 \pm 794.51 μatm)为大气平衡值(380 μatm)的 2.45 倍,表明该河流域水体是大气 CO_2 的持续排放源。如图 2-a, $p\text{CO}_2$

在季节动态上存在显著差异,河流各采样断面秋季 $p\text{CO}_2$ (平均值 $2175.72 \pm 555.64 \mu\text{atm}$) 远高于其他季节 (冬季: $606.60 \pm 153.58 \mu\text{atm}$; 春季: $380.56 \pm 204.33 \mu\text{atm}$; 夏季: $561.67 \pm 237.37 \mu\text{atm}$)。空间分布上,柳荫河 S_{5-2} 出现年均最高 $p\text{CO}_2$ ($1261.9 \pm 1205.8 \mu\text{atm}$), 而静观河 S_{6-1} 最低 ($649.97 \pm 622.35 \mu\text{atm}$), 波动较大。在三圣镇、柳荫镇和静观镇水体 $p\text{CO}_2$ 场镇后高于场镇前 (图 2-c), 增幅范围为 38.3%—66.1% (图 3-a), 相反, 在金刀峡镇和复兴镇-水土镇场镇后却低于场镇前, 分别降低 211.58、159.33 μatm 。

利用边界层模型计算 CO_2 扩散通量, 代入 $p\text{CO}_2$ 和 k_0 (2.617—3.773 cm/h) 得出流域各采样断面 CO_2 扩散通量为 16.0 ± 34.6 — $52.7 \pm 77.8 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, 最大值和最小值分别出现在 S_{5-2} 和 S_{6-1} 断面, 总平均值为 $29.9 \pm 46.5 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (图 2-d)。 CO_2 扩散通量的空间趋势与 $p\text{CO}_2$ 相似, 在三圣镇、柳荫镇和静观镇场镇后 CO_2 扩散通量比场镇前增幅 105.1%—156.9%, 而在金刀峡镇和复兴镇-水土镇场镇后比场镇前降幅 20.6% 和 31.5% (图 3-b)。另外, CO_2 扩散通量季节差异与 $p\text{CO}_2$ 相同, 秋季远高于其他季节 (图 2-b)。

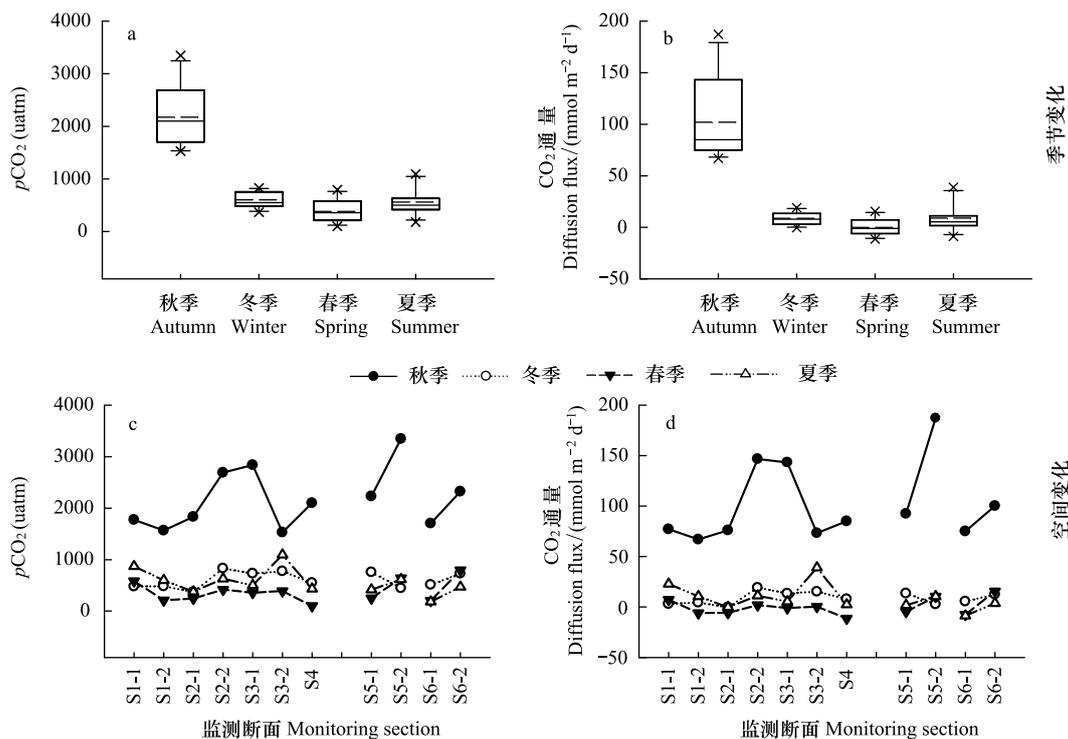


图 2 黑水滩河 $p\text{CO}_2$ 与 CO_2 扩散通量时空变化 (虚线为均值, 实线为中位数)

Fig. 2 Spatial and temporal variations of $p\text{CO}_2$ and CO_2 diffusion flux in the Heishuitan river (dotted line is mean, solid line is median)

2.3 CH_4 浓度和扩散通量

黑水滩河干、支流各监测断面溶存 CH_4 浓度相对于大气均是过饱和的, 其浓度范围为 29.3—248.6 nmol/L (饱和度为: 310%—10185%), 平均值 $115.1 \pm 59.0 \text{ nmol/L}$ (饱和度为: 2962% \pm 2385%)。河流各采样断面的 CH_4 浓度存在显著差异, 在不同场镇均表现为场镇后高于场镇前, 增加 CH_4 浓度范围 29.6—66.2 nmol/L, 增幅 25.9%—86.5% (图 3-a), 总体上从上游向下游沿场镇分布呈现阶梯增长, 表现出明显的场镇影响的累积效应 (图 4-c)。所有采样断面中, 静观河河口 S_{6-2} 断面水体溶存 CH_4 浓度最高 ($187.8 \pm 39.0 \text{ nmol/L}$), 黑水滩河上游 S_{1-1} 断面水体 CH_4 浓度 ($45 \pm 14 \text{ nmol/L}$) 最低。季节变化中春季最高 ($180.0 \pm 57.3 \text{ nmol/L}$), 秋季次之 ($113.1 \pm 41.2 \text{ nmol/L}$), 冬季和夏季较低 ($88.9 \pm 44.8 \text{ nmol/L}$; $78.2 \pm 25.5 \text{ nmol/L}$) (图 4-a)。

本研究基于风速模型估算各断面气体交换系数 k_0 的范围为 3.876—5.386 cm/h, 基于此, 计算 CH_4 扩散通量变化范围为 77.7—1085.3 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (平均值为 $499.5 \pm 271.4 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$)。 CH_4 扩散通量空间动态与水体溶存 CH_4 浓度相同, 沿着水流方向增加, 并在干、支流所有场镇均表现为场镇后高于场镇前 (图 4-d), 增加

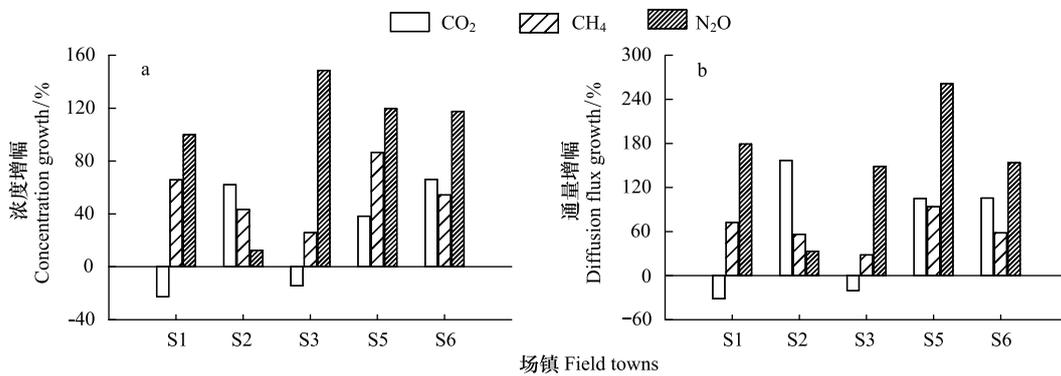


图3 黑水滩河场镇前后 CO₂、CH₄、N₂O 浓度及扩散通量增幅百分比

Fig.3 Increase percentage of CO₂, CH₄ and N₂O concentration and diffusion flux before and after the field town of Heishuitan river

浓度范围为 S₁₋₂ 的 122 μmol m⁻² d⁻¹ 到 S₆₋₂ 的 303.5 μmol m⁻² d⁻¹, 平均增幅 61.8% (范围: 28.0%—93.8%, 图 3-b)。如图 4-b, CH₄ 扩散通量春季最高 (761.2 ± 268.3 μmol m⁻² d⁻¹), 秋季次之 (557.1 ± 223.2 μmol m⁻² d⁻¹), 夏冬季最低 (360.8 ± 127.0 与 318.9 ± 182.0 μmol m⁻² d⁻¹)。

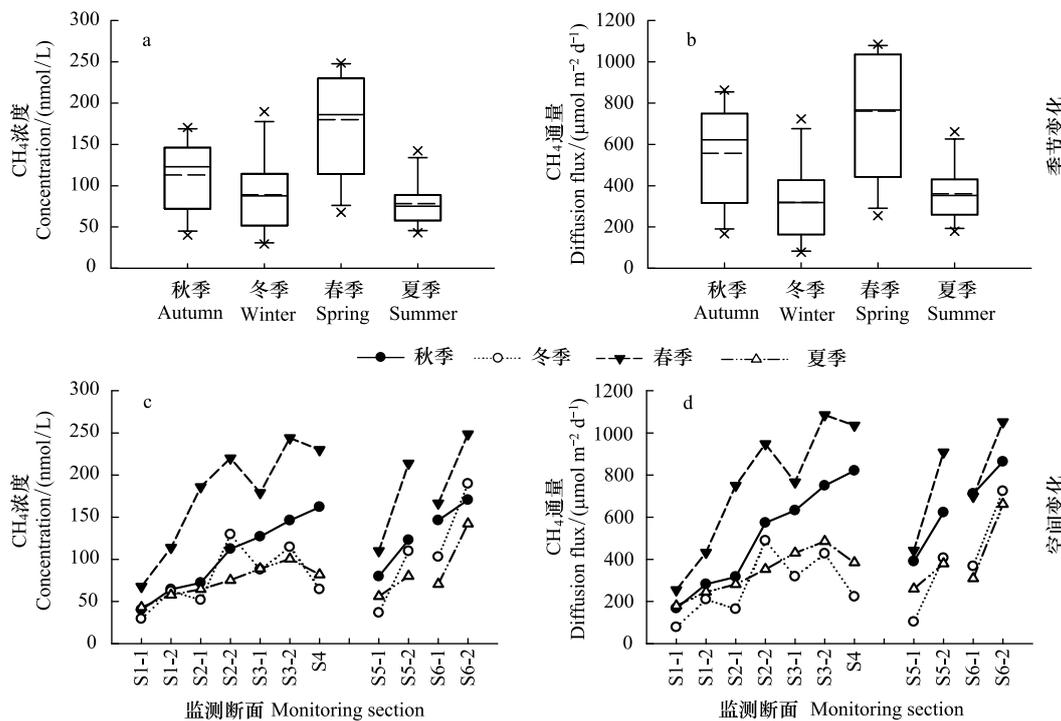


图4 黑水滩河 CH₄ 浓度和扩散通量时空差异

Fig.4 Spatial and temporal differences in CH₄ concentration and diffusion flux in the Heishuitan river

2.4 N₂O 浓度和扩散通量

黑水滩河流域干、支流水体溶存 N₂O 浓度范围为 11.6—89.9 nmol/L, 平均值为 32.01 ± 19.72 nmol/L (图 5-a), 与平衡大气相比饱和度为 472% ± 299%, 水体 N₂O 浓度均呈现过饱和, 是大气的自然排放源。黑水滩河干、支流各采样断面相比, 水体 N₂O 浓度波动明显, 在 S₁₋₂、S₃₋₂、S₄、S₅₋₂、S₅₋₂ 等断面均表现为较高的 N₂O 浓度 (图 5-c), 这些断面大多位于场镇后 (图 1)。其中, S₆₋₂ 断面水体溶存 N₂O 浓度 (65.60 ± 18.05 nmol/L) 最高。无论干、支流水体, 流经不同场镇后水体 N₂O 浓度均高于场镇前, 增加浓度范围 2.57—36.68 nmol/L, 增幅比例 12.0%—149% (图 3-a)。采样断面季节分布上, 秋季和春季溶存 N₂O 浓度较高 (分别为 39.38 ± 21.33 和

39.03±24.28 nmol/L), 夏季和冬季较低(分别为 25.00±11.91 和 24.62±12.73 nmol/L)。

基于 k_0 (范围: 2.073—2.879 cm/h), 计算黑水滩河流域水体 N_2O 扩散通量范围为 9.7—202.1 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, 平均值 62.30±51.34 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ (图 5-d)。与 N_2O 浓度一致, S_{6-2} 断面水体年平均 N_2O 扩散通量 (144.9±48.6 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) 最高, S_{1-1} 为最低 (19.1±7.4 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$)。如图 3-b, 河流水体流经场镇区后, N_2O 扩散通量显著增高, 增幅幅度达到 33.1%—261.4% (平均值 155.2%)。 N_2O 扩散通量时间差异也较明显 (图 5-b), 秋季最高 (90.1±62.2 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$), 春季次之 (74.0±56.9 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$), 夏冬季最低 (46.0±29.8 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, 39.0±28.6 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$)。

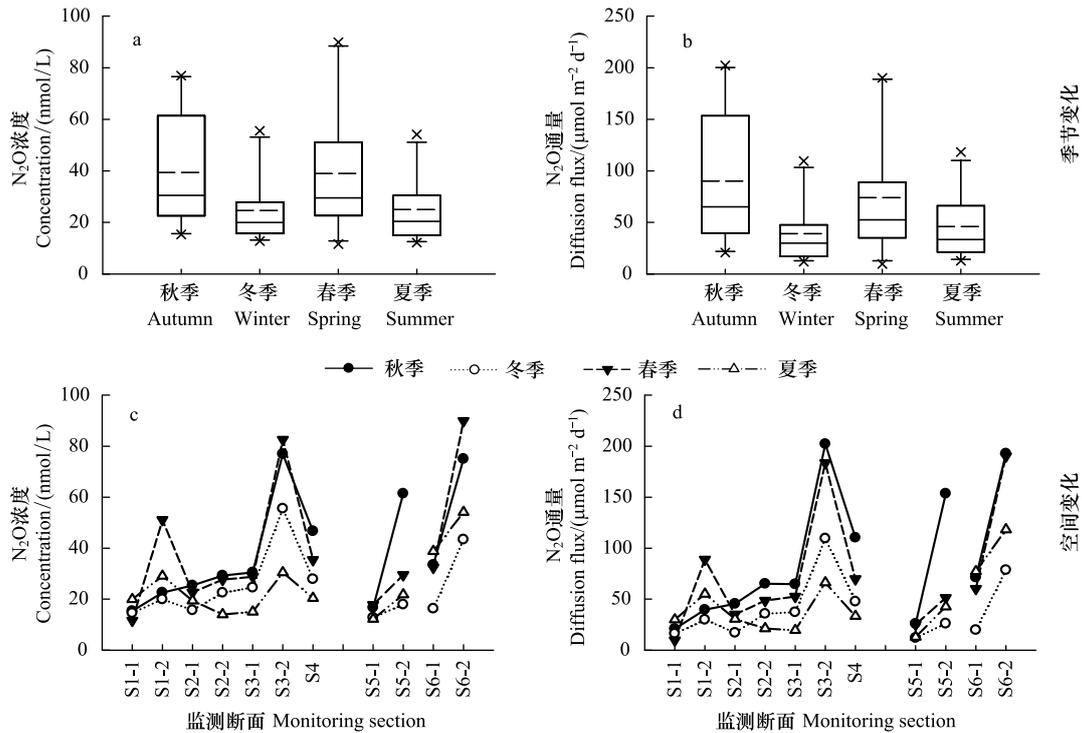


图 5 黑水滩河 N_2O 浓度和扩散通量时空特征

Fig.5 Spatial and temporal characteristics of N_2O concentration and diffusion flux in the Heishuitan river

2.5 关键影响因素分析

黑水滩河水体温室气体浓度及扩散通量与水环境参数之间具有明显的相关性 (表 2)。 $p\text{CO}_2$ 和 CO_2 扩散通量与水体温度和 pH 显著相关 ($P < 0.01$); 水体溶解 CH_4 浓度及扩散通量与表层水体氮 (TN、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$)、碳 (TOC、DOC)、磷 (TP、DTP、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$) 以及叶绿素 a 含量均成显著的正相关关系 ($P < 0.01$), 且皮尔逊相关系数 > 0.3 ; N_2O 浓度及扩散通量与叶绿素 a 含量、碳素 (TOC、DOC) 以及全部营养盐 (N 和 P) 显著相关, 可见水体 CH_4 与 N_2O 浓度变化受到水体生源要素影响显著, 在人类活动影响梯度不断累积的情况下, 水环境要素与水体温室气体浓度存在显著的预测关系 (图 6、7 所示)。

本研究进一步运用主成分分析方法 (PCA) 分析环境变量之间的联系 (表 3), 结果输出的 3 个成分共解释 77.6% 的环境因素的变异。主成份 1 解释了 50.1% 的变异, 与水体碳、氮、磷含量相关性最强, 表征水体生源要素特征和受到外源污染的影响。主成份 2 占据 17.3% 的方差, 包括水温、pH 和 DO, 表达了水体的代谢条件。主成份 3 只解释了 10.2% 的方差, 仅有叶绿素 a 属于这一成份, 表征水体的富营养状态。

利用各主成分的得分, 通过多元逐步回归分析得出各主成分与水体温室气体排放的关系如表 4。可见主成份 1 显著影响 CH_4 与 N_2O 的浓度和通量 ($P < 0.001$), 成份 2 显著影响水体 CO_2 的排放 ($P < 0.001$), 成份 3 对 N_2O 的排放具有显著影响 ($P < 0.05$)。

表 2 温室气体($p\text{CO}_2$, CH_4 和 N_2O)浓度和扩散通量与环境变量之间的相关性(通过运用相关分析计算皮尔逊系数得出)

Table 2 Correlation between concentration and diffusion flux of greenhouse gases ($p\text{CO}_2$, CH_4 and N_2O) and environmental variables (obtained by calculating Pearson's coefficient by using correlation analysis)

	水温 WT	pH	叶绿素 a Chl-a	溶解氧 DO	总有机碳 TOC	溶解性 有机碳 DOC	总氮 TN	硝态氮 NO_3^- -N	铵态氮 NH_4^+ -N	总磷 TP	溶解性 总磷 DTP	正磷酸盐 PO_4^{3-} -P
CO_2 分压	R	-0.487	0.116	-0.066	0.119	0.132	-0.245	-0.233	-0.062	-0.190	-0.258	-0.196
$p\text{CO}_2$	P	0.000	0.452	0.670	0.440	0.393	0.109	0.129	0.690	0.216	0.091	0.202
CO_2 扩散通量	R	-0.473	0.126	-0.064	0.101	0.111	-0.262	-0.254	-0.068	-0.187	-0.250	-0.188
CO_2 diffusion flux	P	0.000	0.413	0.678	0.512	0.475	0.086	0.096	0.661	0.225	0.102	0.221
CH_4 浓度	R	-0.087	0.330	-0.011	0.591	0.562	0.419	0.370	0.765	0.718	0.585	0.556
CH_4 concentration	P	0.842	0.029	0.946	0.000	0.000	0.005	0.013	0.000	0.000	0.000	0.000
CH_4 扩散通量	R	0.228	-0.127	-0.084	0.611	0.584	0.364	0.333	0.732	0.681	0.540	0.512
CH_4 diffusion flux	P	0.137	0.410	0.589	0.000	0.000	0.015	0.027	0.000	0.000	0.000	0.000
N_2O 浓度	R	0.221	-0.097	-0.108	0.697	0.669	0.478	0.442	0.659	0.713	0.653	0.615
N_2O concentration	P	0.149	0.532	0.487	0.000	0.000	0.001	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000
N_2O 扩散通量	R	0.338	-0.136	-0.140	0.691	0.665	0.428	0.391	0.615	0.647	0.575	0.540
N_2O diffusion flux	P	0.025	0.378	0.364	0.000	0.000	0.004	0.009	0.000	0.000	0.000	0.000
n	44	44	44	44	44	44	44	44	44	44	44	44

"R"表示皮尔逊系数,"P"表示显著性水平。当P值<0.05时两个因素表现为显著相关,而当P值<0.01时表现为高度显著相关

表 3 黑水滩河表层水体环境量主成分分析(PCA)结果

Table 3 PCA results of surface water environmental variables in the Heishuitan river.

环境变量 Environment variable	水温 WT	pH	叶绿素 a Chl-a	溶解氧 DO	总有机碳 TOC	溶解性 有机碳 DOC	总氮 TN	硝态氮 NO_3^- -N	铵态氮 NH_4^+ -N	总磷 TP	溶解性 总磷 DTP	正磷酸盐 PO_4^{3-} -P	解释变量/% Explanatory variable
主成份 1 Principal component 1	-0.017	0.04	0.039	0.01	0.147	0.143	0.126	0.128	0.148	0.157	0.148	0.142	50.1
主成份 2 Principal component 2	-0.374	0.324	-0.166	0.37	-0.134	-0.13	-0.085	-0.024	-0.032	0.042	0.112	0.121	17.3
主成份 3 Principal component 3	0.244	0.259	0.625	0.346	0.106	0.102	-0.16	-0.353	0.067	0.015	-0.015	-0.065	10.2

表 4 3 种主成分与 CO₂、CH₄、N₂O 浓度及扩散通量的回归方程Table 4 Regression equation of the three principal components and CO₂, CH₄, N₂O concentration and diffusion flux

	回归方程 Regression equation	R	F 值 F Values
CO ₂ 分压 pCO ₂	$Y = 930.9 - 427.2X_2$	0.532	16.543
CO ₂ 扩散通量 CO ₂ diffusion flux	$Y = 29.9 - 24.5X_2 + 12.8X_3$	0.588	10.822
CH ₄ 浓度 CH ₄ concentration	$Y = 115.1 + 39.8X_1$	0.668	33.829
CH ₄ 扩散通量 CH ₄ diffusion flux	$Y = 499.5 + 174.5X_1 - 80.1X_2$	0.699	19.618
N ₂ O 浓度 N ₂ O concentration	$Y = 32 + 14.3X_1 - 6.1X_2 + 4X_3$	0.806	24.644
N ₂ O 扩散通量 N ₂ O diffusion flux	$Y = 62.3 + 34.4X_1 - 20.6X_2 + 13.8X_3$	0.816	26.609

1) 参加回归的主成分包括: X_1 为主成分 1, X_2 为主成分 2, X_3 为主成分 3

3 讨论

3.1 场镇分布影响河流温室气体排放空间格局

场镇发展是西南山区城乡统筹发展的重要模式,而场镇快速发展带来的生态环境问题并未受到重视。本研究基于对黑水滩河干、支流水体在流经不同场镇前后水环境因子调查发现,场镇发展显著影响水环境质量,特别是水体碳、氮、磷等生源要素在场镇前后均有大幅增加的趋势(表 1),这与大部分城市河流研究结果一致^[3,11,19],主要因为场镇发展带来的城镇污水集中排放。本研究还发现,流域自上游向下游系列场镇的分布,对流域水环境质量的影响具有明显的累积效应^[11]。水环境不断恶化以及外源生源要素的输入将显著影响水体内部的生物地化过程^[13],进而改变流域水体温室气体排放的空间分布格局。

本研究黑水滩河干、支流各断面水体年均 $p\text{CO}_2$ 均高于大气平衡值 ($380\mu\text{atm}$),并且年均 CH₄ 浓度和 N₂O 浓度均为过饱和状态,表明流域水体是大气温室气体重要排放源。黑水滩河流域水体年均 $p\text{CO}_2$ 明显低于全球河流的 $p\text{CO}_2$ 平均值 ($3100\mu\text{atm}$)^[2],与长江都市区段研究结果一致 ($981.1\mu\text{atm}$)^[26]。空间变化上看,黑水滩河干流流经不同场镇前后水体 $p\text{CO}_2$ 变化规律不同,而两条支流均呈现场镇后显著高于场镇前(图 2-c)。研究表明,水体 CO₂ 分压一方面来源于河流内部的有机质的微生物降解,另一方面源于陆域土壤及植物根系呼吸产生的 CO₂ 随地表径流或壤中流汇入^[26,29],两个过程共同决定了河流水体 $p\text{CO}_2$ 的时空变异特征。本研究中,不同季节干流三圣镇断面 (S_2) 及支流柳荫河(冬季除外)、静观河水体流经场镇后水体 CO₂ 浓度均显著升高,可能主要源于流域场镇发展后生活污水输入增加,既刺激原位 CO₂ 产生,又带来不稳定的有机物和 DIC 直接输入^[11,30-31](据统计,北碚区 2016 年城镇生活源污水排放量高达 5935.02 万吨);而相反,在干流水体流经金刀峡镇后各季节均呈降低趋势,可能受到陆域 CO₂ 输入、水文过程及排放过程等综合因素的影响^[32];另外, S_3 位于复兴镇和水土镇复合地区,水体营养物含量积累较多,加之流速减慢,导致水体藻类繁殖,光合作用引起水体 CO₂ 浓度降低^[2,18]。回归分析也表明主成分 3(叶绿素 a)显著影响水体 CO₂ 扩散通量(表 4)。综上,流域场镇发展改变了水体营养状况,促使了大部分断面水体在流经场镇后 $p\text{CO}_2$ 和扩散通量增加,同时也可能诱发水体富营养化而增加 CO₂ 的固定。

CH₄ 和 N₂O 的百年尺度温室效应潜势是 CO₂ 的 25 倍和 300 倍,河流水体中溶存的 CH₄ 主要源于沉积层厌氧产甲烷菌代谢^[7,33-34],而 N₂O 主要源于河流氮代谢(包括厌氧反硝化作用、硝化作用以及硝化-反硝化复合作用等)^[21,35]。作为典型的山地河流,黑水滩河水体年均 CH₄ 浓度 ($115.1 \pm 59.0 \text{ nmol/L}$) 和 N₂O 浓度 ($32.01 \pm 19.72 \text{ nmol/L}$) 远低于全球河流平均水平^[7] 以及大部分平原区河流^[14,17,24,36],主要由于山地河流多以卵石、基岩、沙石河床为主,流速较快,跌水曝气较多,不利于厌氧环境形成和气体的富集^[26,37]。然而,由于人类活动影响,黑水滩河部分断面 CH₄ 和 N₂O 浓度升高(图 4-c, 5-c),甚至超过了一些平原河流^[3,14]。本研究黑水滩河干、支流水体 CH₄ 和 N₂O 浓度均表现为从上游向下游显著升高,且河水流经不同场镇前后 CH₄ 和 N₂O 浓度均存在显著差异 ($P < 0.05$),场镇后与场镇前相比平均增幅达到 55.22% 和 99.64% (图 3-a),表明场镇分布显

著影响了水体 CH_4 和 N_2O 浓度空间格局。相同季节内,流域气温、降水、风速等因素差异较小,水环境参数的差异可能是导致 CH_4 和 N_2O 浓度具有显著性差异的主要原因(表 1)。流域场镇地区大量污水流入造成河流营养盐等不断增多^[38],河流呈现出高氮负荷及缺氧特征,增强产甲烷过程及反硝化作用,造成场镇地区水-气界面 CH_4 和 N_2O 扩散通量增强^[39]。PCA 分析结果也表明,水体污染状况是导致河流 CH_4 和 N_2O 空间变异的关键因素(表 4)。大量研究表明,受到污染的河流,特别是城市区河流 CH_4 和 N_2O 排放远高于自然河流,成为大气温室气体的潜在排放源^[17,26,36,40]。韩洋等^[41]研究认为,在富含有机物质的水体中,微生物代谢所产生的 CH_4 和 N_2O 显著高于低有机质水体,因此形成气体过饱和现象。黑水滩河水体 TOC 含量受场镇发展影响显著(表 1),加之外源氮、磷输入解除了微生物代谢的营养限制,因此促使水体内源 CH_4 和 N_2O 产生。特别是在污染严重的静观河下游($S_{6.2}$), CH_4 和 N_2O 浓度和扩散通量均高于其他河段。此外,对于山地河流而言,上游流速较快、水面波动较大,不利于 $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}$ 等积累,而下游水流减缓,沉积过程加强,有利于 $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}$ 的原位产生和积累^[38,42],加之系列场镇发展对水环境污染物输入表现出累积效应(表 1),因此,从上游向下游水体 $\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}$ 浓度呈急剧升高的趋势。随着场镇式发展模式在西南山区的推进,大量山地河流流域内的碳、氮、磷输入格局改变,进而对河流温室气体排放空间格局产生重要影响,且对自然河流温室气体排放空间变异强度可能有加强作用。未来需要进一步开展流域场镇发展下水体生源要素及温室气体来源辨析,量化温室气体内源产生及城镇污水外源带入的相对贡献,阐明人类活动对河流碳氮循环过程的影响。

3.2 黑水滩河水体温室气体浓度及排放的季节变化特征

季节变化是自然过程的基本规律,也是影响河流水体温室气体年扩散通量估算的关键。黑水滩河干、支流表层水体 $p\text{CO}_2$ 季节波动较大,主要表现为秋季 $p\text{CO}_2$ 远高于其他季节,这与大部分河流 $p\text{CO}_2$ 研究结果相似,这种季节模式主要受到降雨和高温的调控^[43-44]。一方面,高温多雨季节导致流域附近潮湿的土壤中细菌活性增强,提高土壤呼吸速率,同时频繁的径流过程增加了流域土壤 CO_2 向河流的输入,导致了河流 $p\text{CO}_2$ 的升高^[45];另一方面,高温可以刺激水体原位 CO_2 生成^[44]。然而,本研究中虽然夏季(2015 年 6 月)也属于高温降雨条件,但调查期间重庆发生了连续 22 天的降雨可能对水体无机碳组成和浓度产生稀释作用^[46],使得该季节 $p\text{CO}_2$ 较低。相似的稀释现象在长江^[47]、西江^[48] 的研究中也有发现,同样也是夏季河流水体 CH_4 和 N_2O 浓度较低的重要因素。分析表明,黑水滩河流域水体 CH_4 浓度季节变化春季最高,秋季次之,冬季和夏季最低,与 Wang 等^[18]对重庆都市区河网研究的季节模式一致,但与 Marescaux 等^[13]关于 Seine River 的研究结果不同。一般认为,春季降雨较少,流量较低,加之气温升高,水体微生物代谢开始活跃;同时,春季也是亚热带区域富营养水体中浮游生物繁殖的时期,对水体 CH_4 浓度的积累具有一定的促进作用^[4,49]。本研究中黑水滩河下游 $S_{3.2}$ 和 S_4 断面有水华现象,其他断面水体并未发现明显藻类繁殖,因此春季高的 CH_4 浓度可能归因于低的降雨和较高的温度(表 1);夏季与秋季虽然温度较高,但高流量的水体扰动较大,不利于气体的积累。同时山地河流夏季至秋季常有山洪,高的流速和扰动增加了水体曝气,促使水体 CH_4 的氧化和排放^[41,50],因此表现出较低的溶存浓度。Zhang 等^[51]认为降雨可能引起气体质量发生流动交换,增强水-气界面 CH_4 排放。最后,降雨对水体溶存温室气体的稀释效应成为一些低营养河流夏季 CH_4 排放较低的重要原因^[37,52]。与 CH_4 相似,黑水滩河流域水体溶存 N_2O 浓度也呈现春秋季节高于冬夏季的规律(图 5-a)。本研究认为,水体温室气体浓度季节变化主要受到降雨、温度以及水文波动等过程的综合影响,同时在场镇发展影响下,导致下游河流水体营养盐积累,水体藻类繁殖加快,对 $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}$ 浓度的季节变化有一定的影响,但需要更高时间分辨率的调查进行验证。另外,三种温室气体浓度夏季均较低,而高温条件下,夏季洪水期间是否存在温室气体短期高速排放仍待进一步的研究验证。

3.3 影响因素分析

黑水滩河干、支流各采样断面温室气体排放呈现较大的空间波动,这种高度的空间变异性与复杂的环境因子变化密切相关^[53]。水系统中有机碳的初级生产(光合作用)和原位呼吸作用被认为是河流水体 CO_2 浓度的两个主要调节因子^[43,54]。因此,水温是影响水-气界面温室气体排放的重要因素。一方面,水温上升有利于

水体有机质分解和微生物代谢;另一方面,温度影响气体溶解度和水体碳酸盐体系平衡,进而影响水体 CO_2 浓度^[21,41];同时,水温升高可能促进部分水体初级生产,降低水体 $p\text{CO}_2$ 。本研究中,流域水体 $p\text{CO}_2$ 和 CO_2 扩散通量均与水温呈显著正相关($R=0.708, R=0.715$) (表 2), 主要因为温度刺激了外源碳、氮、磷的微生物代谢,与光合作用的关系不大^[21]。同时水体 CO_2 浓度还与 pH 呈显著负相关($R=-0.487$) (表 2), 这与大多数河流研究结论一致^[41,44]。水体 pH 值影响水体碳酸盐的组成从而影响 $p\text{CO}_2$ ^[55], 两者之间具有强烈的预测关系。

在大多研究中,河流水体 CH_4 浓度与水环境质量,特别是碳、氮、磷等生源要素关系密切^[11,18]。Wang 等^[16]对重庆河网的研究表明,河流水体 CH_4 浓度与水体 N、P 含量具有显著正相关关系;Hu 等^[3]对天津河网的研究也表明,水体 CH_4 浓度与 NH_4^+ 呈正相关关系。本研究中,黑水滩河水体 CH_4 浓度与 TOC、DOC、 NH_4^+ 、TP、DTP 和 PO_4^{3-} 等参数均密切相关(表 2),且回归分析发现,DOC、 NH_4^+ 、TP 对 CH_4 浓度的变异特征的解釋量较高,是影响黑水滩河水体 CH_4 排放的关键因素(图 6)^[41,56-57]。水体 DOC 为甲烷菌生长提供碳源和产甲烷的底物^[9,55]。 NH_4^+ 表征水体外源污染状况,场镇分布明显增加了水体人为源污染物的输入(表 1),而污水中含 N 营养盐的输入减轻水体甲烷菌的氮限制,直接刺激微生物的活性,导致 CH_4 浓度的增高^[58],同时,高浓度 NH_4^+ 可能通过增加渗透压降低甲烷氧化菌对水体溶解性 CH_4 的氧化^[34,58]。研究表明,外源磷的输入同样刺激微生物繁殖,于此同时促进了浮游生物生长,这些浮游生物代谢和残体能够提供小分子碳,促进了 CH_4 的生成^[49]。本研究中,黑水滩河流域水体磷浓度相对较低(表 1),是水体生物代谢的主要限制,因此场镇发展带来的不同形态磷的输入成为 CH_4 浓度及扩散排放通量的关键控制因子(表 2),对水体 CH_4 浓度的变异预测性较强。

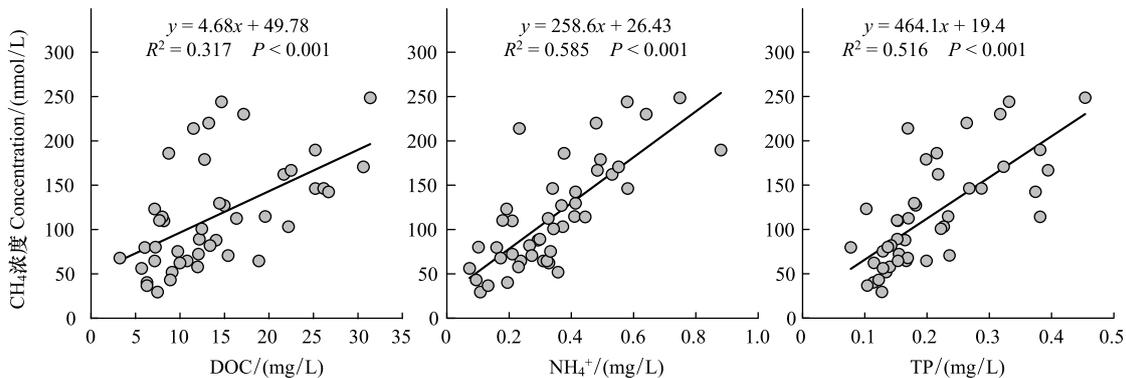


图 6 各监测断面水体 CH_4 浓度和 DOC、 NH_4^+ 、TP 的关系(线性回归分析)

Fig.6 Relation between CH_4 concentration in river water and DOC, NH_4^+ and TP in each monitoring point (linear regression analysis)

水体 N_2O 主要源于氮素的微生物代谢过程,不仅受底物浓度影响,也受到其他多种因素的调控。以往研究多认为水温、DO、 NO_3^- 是水体 N_2O 产生的重要影响因素^[59-63]。然而,在本研究中发现水温、DO 与 N_2O 浓度并无显著联系,这可能因为黑水滩河属典型的山地河流,水体 DO 含量均较高,而且山区河流雨季多出现流量异常等干扰有关。本研究发现,水体 N_2O 浓度与水体碳、氮、磷以及叶绿素 a 含量均成显著正相关关系(图 7)。可见,在污染较低的山地河流中,水体 N_2O 浓度对水体生源要素含量敏感性较高,而人类活动引起水体污染负荷加剧,可能改变整个流域 N_2O 排放强度^[26,63]。如图 3 所示,水体 N_2O 浓度及扩散通量在源头河段 S1 处较敏感。因此,尽管场镇污染负荷比城市低,但由于其所在流域本身敏感性较强,系列场镇发展对流域水体 N_2O 排放的激发效应不容忽视。在污染梯度明显的河流中,不同因子对 N_2O 浓度都有一定的预测能力, Hinshaw 等^[61]就建立了 NO_3^- 为 N_2O 扩散通量的预测关系,并指出高浓度的 NO_3^- 可以抑制 N_2O 还原为 N_2 ,从而提高 N_2O 的产量。Yang 等^[49]中也指出 TP 和叶绿素 a 对 N_2O 浓度具有较强的预测关系。本研究针对场镇发展影响下的流域建立了水体 N_2O 溶存浓度与水体关键环境参数的预测关系(图 7),为流域 N_2O 排放热点

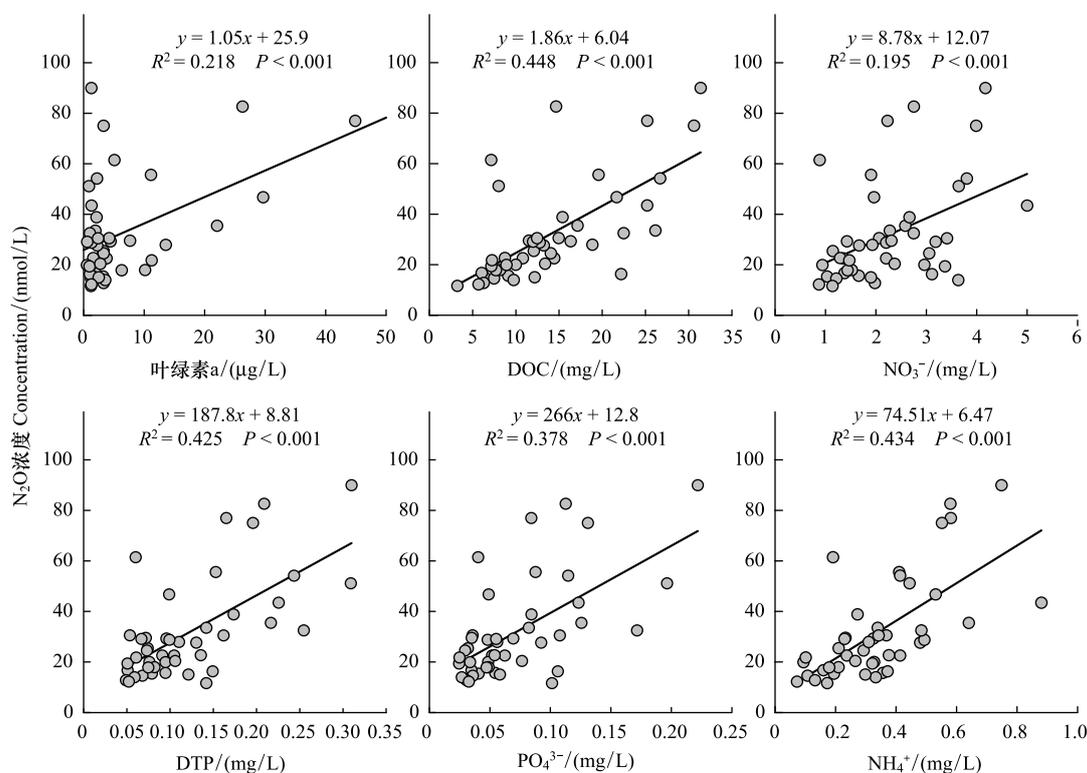


图7 各监测断面水体 N₂O 浓度和叶绿素 a、DOC、NO₃⁻、NH₄⁺、DTP 和 PO₄³⁻ 的关系

Fig.7 Relations between N₂O concentration and chlorophyll a, DOC, NO₃⁻, NH₄⁺, DTP and PO₄³⁻ in the water of each sampling sites

预测提供依据。

3.4 与国内外河流温室气体排放通量的比较

国内外部分河流关于温室气体扩散排放通量如表 5 所示。本研究中黑水滩河干、支流 CO₂、CH₄ 扩散通量年均值均低于全球河流平均水平^[7,69], 反映出山地河流频繁的跌水曝气不利于温室气体的积累的特征。同时, 黑水滩河地处亚热带, 全年气温较高, 导致 CO₂、CH₄ 扩散通量高于天津城市河网^[3], 加之流域场镇发展带来生源要素的积累, 水体 CO₂、CH₄ 扩散通量甚至高于印度的部分热带河流^[66] 和非洲热带河流^[52], 但仍然低于更高污染负荷的重庆^[26] 和上海^[39] 城市河流。黑水滩河水体 N₂O 扩散通量高于热带 Adyar River^[15] 和温带 Guadalete River^[12], 以及亚热带地区的 Brisbane River^[65] 和天津河网^[3], 但低于城市河流苏州河^[39] 和污染严重的梁滩河^[64]。总的来说, 黑水滩河温室气体扩散通量较部分城市河流低, 但高于大多数的自然河流, 在场镇发展影响持续增强的背景下, 生源要素的积累将进一步增强河流温室气体排放, 并逐渐成为大气温室气体重要热源。

4 结论

(1) 流域内场镇发展显著影响河流水环境质量, 包括水体碳、氮、磷及叶绿素 a 含量均不同程度增加, pH 和溶解氧减小, 水环境质量呈累积恶化的趋势; 黑水滩河干、支流水体三种温室气体浓度均高于大气平衡浓度, 表现为一个明显的温室气体排放源; 大部分断面水体在流经场镇后 pCO₂ 和扩散通量增加, 个别断面由于水体营养盐的积累诱发水体富营养化而表现为场镇前后 CO₂ 的降低; 河流流经不同场镇区后水体溶存 CH₄ 与 N₂O 浓度均显著增加, 平均增幅达到 55.22% 和 99.64%。总体上流域场镇发展显著改变了河流温室气体排放的空间格局。

表 5 国内外部分河流温室气体扩散通量对比/($\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$)

Table 5 Comparison of greenhouse gases diffusion fluxes of some rivers at home and abroad

河流 River	地区 Region	气候 Climate	CO ₂	CH ₄	N ₂ O	参考文献 References
黑水滩河 Heishuitan River	中国	亚热带	29.9±46.5	0.5±0.27	0.062±0.051	本研究
重庆都市区河网 Metropolitan River network in Chongqing			446.58	1.4	—	[16,26,44]
梁滩河 Liang Tan Rive			-6.1—786.9	0.31—27.62	0.06—1.08	[64]
天津河网 River network in Tianjin			7.5—24.9	0.134—1.62	0.009—0.08	[3]
上海河网 River network in Shanghai						
苏州河 Suzhou River			161.96	2.04	0.38	[39]
淀浦河 Dianpu River			71.5	0.23	0.015	
龙川江 Longchuan River			304.1	—	—	[47]
猫跳河 Maotiao River			295.9	—	—	[54]
Brisbane River	澳大利亚		—	0.02—1.74	0.006—0.213	[65]
Adyar River	印度	热带	—	0.002—59.09	0.0002—0.122	[15]
印度河流 India's rivers			19.865	0.9±3.1	—	[66]
Amazon	巴西		189	—	—	[67]
Comoé River	非洲		—	0.288±0.107	—	[52]
Bia River			—	0.155±0.038	—	
Tanoé River			—	0.241±0.091	—	
Guadalete River	西班牙	温带	—	0.496	0.093	[12]
Rivers of Québec	加拿大	寒带	—	0.36—3.53	—	[68]
全球河流 Global rivers			93	—	—	[69]
			—	8.22±25.5	—	[7]

(2) 流域水体温室气体浓度的空间变异特征受水环境因素的影响显著,其中 $p\text{CO}_2$ 受水温与 pH 的变化影响显著,对水体营养盐浓度变化响应不显著;而水体 CH_4 与 N_2O 浓度与水体碳、氮、磷等生源要素均呈显著的正相关关系,本研究认为对于水污染较低的河流而言,水体 CH_4 与 N_2O 浓度对生源要素输入极为敏感,尽管流域场镇污染负荷较城市低,但其带来的生活污水的集中排放可能对流域水体 CH_4 与 N_2O 排放产生明显的激发效应,促使河流向高温温室气体排放源转变。

(3) 本研究中,黑水滩河干、支流表层水体 $p\text{CO}_2$ 与 N_2O 浓度及扩散通量秋季高于其他季节;水体 CH_4 浓度及通量在春季最高,秋季次之,冬季和夏季均较低;季节性变化主要受降雨、温度以及山地河流水文波动等因素综合影响,在场镇发展影响下,河流下游水体藻类繁殖加快,对 $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}$ 浓度的季节变化有一定的影响。

随着西南山区场镇发展的不断推进,河流水体碳氮循环过程愈加复杂,未来需要进一步开展流域场镇发展下水体生源要素及温室气体来源研究,量化温室气体内源产生及城镇污水外源输入的相对贡献,阐明人类活动对河流碳氮循环过程的影响。水体温室气体浓度季节变化受到降雨、高温及水文波动等过程的综合影响,夏季气温较高,温室气体浓度均较低,洪水过程是否导致温室气体短期高速排放仍需进一步研究。在这种自然-人工二元干扰下,河流生物地化关键过程的改变将对河流生态系统功能产生重要影响,未来在水科学研究中给予更多关注。

参考文献 (References):

- [1] Duc N T, Silverstein S, Lundmark L, Reyier H, Crill P, Bastviken D. Automated flux chamber for investigating gas flux at water-air interfaces. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(2): 968-975.
- [2] Raymond P A, Hartmann J, Lauerwald R, Sobek S, McDonald C, Hoover M, Butman D, Striegl R, Mayorga E, Humborg C, Kortelainen P,

- Dürr H, Meybeck M, Ciais P, Guth P. Global carbon dioxide emissions from inland waters. *Nature*, 2013, 503(7476): 355-359.
- [3] Hu B B, Wang D Q, Zhou J, Meng W Q, Li C W, Sun Z B, Guo X, Wang Z L. Greenhouse gases emission from the sewage draining rivers. *Science of the Total Environment*, 2018, 612: 1454-1462.
- [4] West W E, Coloso J J, Jones S E. Effects of algal and terrestrial carbon on methane production rates and methanogen community structure in a temperate lake sediment. *Freshwater Biology*, 2012, 57(5): 949-955.
- [5] Cole J J, Prairie Y T, Caraco N F, McDowell W H, Tranvik L J, Striegl R G, Duarte C M, Kortelainen P, Downing J A, Middelburg J J, Melack J. Plumbing the global carbon cycle: integrating inland waters into the terrestrial carbon budget. *Ecosystems*, 2007, 10(1): 172-185.
- [6] Bastviken D, Tranvik L J, Downing J A, Crill P M, Enrich-Prast A. Freshwater methane emissions offset the continental carbon sink. *Science*, 2011, 331(6013): 50.
- [7] Stanley E H, Casson N J, Christel S T, Crawford J T, Loken L C, Oliver S K. The ecology of methane in streams and rivers: patterns, controls, and global significance. *Ecological Monographs*, 2016, 86(2): 146-171.
- [8] Rosamond M S, Thuss S J, Schiff S L. Dependence of riverine nitrous oxide emissions on dissolved oxygen levels. *Nature Geoscience*, 2012, 5(10): 715-718.
- [9] 王晓锋, 袁兴中, 陈槐, 何奕忻, 罗珍, 刘恋, 何宗苒. 河流 CO₂ 与 CH₄ 排放研究进展. *环境科学*, 2017, 38(12): 5352-5366.
- [10] Vörösmarty C J, Mcintyre P B, Gessner M O, Dudgeon D, Prusevich A, Green P, Glidden S, Bunn S E, Sullivan C A, Liermann C R, Davies P M. Global threats to human water security and river biodiversity. *Nature*, 2010, 467(7315): 555-561.
- [11] 侯翠翠, 张芳, 李英臣, 王奇博, 刘赛. 卫河新乡市区段春季溶解 CH₄ 与 N₂O 浓度特征. *环境科学*, 2016, 37(5): 1891-1899.
- [12] Burgos M, Sierra A, Ortega T, Forja J M. Anthropogenic effects on greenhouse gas (CH₄ and N₂O) emissions in the Guadalete River Estuary (SW Spain). *Science of the Total Environment*, 2015, 503-504: 179-189.
- [13] Marescaux A, Thieu V, Garnier J. Carbon dioxide, methane and nitrous oxide emissions from the human-impacted Seine watershed in France. *Science of the Total Environment*, 2018, 643: 247-259.
- [14] 蔡林颖. 巢湖流域不同污染类型河流 N₂O 溶存浓度及释放能量研究[D]. 河北: 河北农业大学, 2014.
- [15] Rajkumar A N, Barnes J, Ramesh R, Purvaja R, Upstill-Goddard R C. Methane and nitrous oxide fluxes in the polluted Adyar River and estuary, SE India. *Marine Pollution Bulletin*, 2008, 56(12): 2043-2051.
- [16] Wang X F, He Y X, Chen H, Yuan X Z, Peng C H, Yue J S, Zhang Q Y, Zhou L L. CH₄ concentrations and fluxes in a subtropical metropolitan river network: Watershed urbanization impacts and environmental controls. *Science of the Total Environment*, 2018, 622-623: 1079-1089.
- [17] Wang D Q, Tan Y J, Yu Z J, Li Y J, Chang S Q, Deng H G, Hu B B, Chen Z L. Nitrous oxide production in river sediment of highly urbanized area and the effects of water quality. *Wetlands*, 2015, 35(6): 1213-1223.
- [18] Wang X F, He Y X, Yuan X Z, Chen H, Peng C H, Yue J S, Zhang Q Y, Diao Y B, Liu S S. Greenhouse gases concentrations and fluxes from subtropical small reservoirs in relation with watershed urbanization. *Atmospheric Environment*, 2017, 154: 225-235.
- [19] 周兴. 南京市受污染水体甲烷和氧化亚氮排放研究[D]. 南京: 南京信息工程大学, 2012.
- [20] 杨谨, 鞠丽萍, 陈彬. 重庆市温室气体排放清单研究与核算. *中国人口·资源与环境*, 2012, 22(3): 63-69.
- [21] 韩洋, 郑有飞, 吴荣军, 尹继福, 徐静馨, 徐盼. 南京典型水体春季温室气体排放特征研究. *中国环境科学*, 2013, 33(8): 1360-1371.
- [22] 李瑜. 统筹城乡背景下乡镇政府场镇发展职能研究——以渝东某镇为例[D]. 重庆: 重庆大学, 2010.
- [23] 王长生. 重庆市城乡统筹发展模式研究[D]. 长春: 东北师范大学, 2012.
- [24] 孙玮玮, 王东启, 陈振楼, 胡蓓蓓, 许世远. 长江三角洲平原河网水体溶存 CH₄ 和 N₂O 浓度及其排放通量. *中国科学 B 辑: 化学*, 2009, 39(2): 165-175.
- [25] Yamamoto S, Alcauskas J B, Crozier T E. Solubility of methane in distilled water and seawater. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1976, 21(1): 78-80.
- [26] 王晓锋. 大都市区河网体系碳排放研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2017.
- [27] Lewis E and Wallace D W R. Program developed for CO₂ system calculations. Report No. ORNL/CDIAC-105, United States: US Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee, 1998.
- [28] Raymond P A, Cole J J. Gas exchange in rivers and estuaries: choosing a gas transfer velocity. *Estuaries*, 2001, 24(2): 312-317.
- [29] Abril G, Martinez J M, Artigas L F, Moreira-Turcq P, Benedetti M F, Vidal L, Meziane T, Kim J H, Bernardes M C, Savoye N, Deborde J, Souza E L, Albéric P, Landim de Souza M F, Roland F. Amazon River carbon dioxide outgassing fuelled by wetlands. *Nature*, 2014, 505(7483): 395-398.
- [30] Hosen J D, McDonough O T, Febria C M, Palmer M A. Dissolved organic matter quality and bioavailability changes across an urbanization gradient in headwater streams. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(14): 7817-7824.
- [31] Williams C J, Frost P C, Morales-Williams A M, Larson J H, Richardson W B, Chiandet A S, Xenopoulos M A. Human activities cause distinct

- dissolved organic matter composition across freshwater ecosystems. *Global Change Biology*, 2016, 22(2): 613-626.
- [32] Lilley M D, de Angelis M A, Olson E J. Methane concentrations and estimated fluxes from Pacific Northwest rivers. *Internationale Vereinigung für Theoretische und Angewandte Limnologie: Mitteilungen*, 1996, 25(1): 187-196.
- [33] Brooker M R, Bohrer G, Mouser P J. Variations in potential CH₄ flux and CO₂ respiration from freshwater wetland sediments that differ by microsite location, depth and temperature. *Ecological Engineering*, 2014, 72: 84-94.
- [34] Bodelier P L E, Steenbergh A K. Interactions between methane and the nitrogen cycle in light of climate change. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, 2014, 9-10: 26-36.
- [35] Beaulieu J J, Tank J L, Hamilton S K, Wollheim W M, Hall R O Jr, Mulholland P J, Peterson B J, Ashkenas L R, Cooper L W, Dahm C N, Dodds W K, Grimm N B, Johnson S L, McDowell W H, Poole G C, Valett H M, Arango C P, Bernot M J, Burgin A J, Crenshaw C L, Helton A M, Johnson L T, O'Brien J M, Potter J D, Sheibley R W, Sobota D J, Thomas S M. Nitrous oxide emission from denitrification in stream and river networks. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2011, 108(1): 214-219.
- [36] 胡蓓蓓, 谭永洁, 王东启, 邓焕广, 李扬杰, 虞中杰, 陈振楼. 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. *中国科学: 化学*, 2013, 43(7): 919-929.
- [37] Sawakuchi H O, Bastviken D, Sawakuchi A O, Krusche A V, Ballester M V R, Richey J E. Methane emissions from Amazonian Rivers and their contribution to the global methane budget. *Global Change Biology*, 2014, 20(9): 2829-2840.
- [38] 韩洋, 郑有飞, 吴荣军, 尹继福, 孙霞. 南京河流夏季水-气界面 N₂O 排放通量. *环境科学*, 2014, 35(1): 348-355.
- [39] 常思琦, 王东启, 俞琳, 任名成, 胡蓓蓓, 陈振楼. 上海城市河流温室气体排放特征及其影响因素. *环境科学研究*, 2015, 28(9): 1375-1381.
- [40] Yang L B, Yan W J, Ma P, Wang J N. Seasonal and diurnal variations in N₂O concentrations and fluxes from three eutrophic rivers in Southeast China. *Journal of Geographical Sciences*, 2011, 21(5): 820-832.
- [41] 温志丹, 宋开山, 赵莹, 邵田田, 李思佳. 长春城市水体夏秋季温室气体排放特征. *环境科学*, 2016, 37(1): 102-111.
- [42] Wilcock R J, Sorrell B K. Emissions of greenhouse gases CH₄ and N₂O from low-gradient streams in agriculturally developed catchments. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2008, 188(1/4): 155-170.
- [43] Li Z, Zhang Z Y, Xiao Y, Guo J S, Wu S J, Liu J. Spatio-temporal variations of carbon dioxide and its gross emission regulated by artificial operation in a typical hydropower reservoir in China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2014, 186(5): 3023-3039.
- [44] Wang X F, He Y X, Yuan X Z, Chen H, Peng C H, Zhu Q A, Yue J S, Ren H Q, Deng W, Liu H. 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.
- [45] Shi W Y, Tateno R, Zhang J G, Wang Y L, Yamanaka N, Du S. Response of soil respiration to precipitation during the dry season in two typical forest stands in the forest-grassland transition zone of the Loess Plateau. *Agricultural and Forest Meteorology*, 2011, 151(7): 854-863.
- [46] Finlay J C. Controls of stream water dissolved inorganic carbon dynamics in a forested watershed. *Biogeochemistry*, 2003, 62(3): 231-252.
- [47] Li S Y, Lu X X, He M, Zhou Y, Li L, Ziegler A D. Daily CO₂ partial pressure and CO₂ outgassing in the upper Yangtze River basin: a case study of the Longchuan River, China. *Journal of Hydrology*, 2012, 466-467: 141-150.
- [48] Yao G R, Gao Q Z, Wang Z G, Huang X K, He T, Zhang Y L, Jiao S L, Ding J. Dynamics of CO₂ partial pressure and CO₂ outgassing in the lower reaches of the Xijiang River, a subtropical monsoon river in China. *Science of the Total Environment*, 2007, 376(1/3): 255-266.
- [49] Yang H, Andersen T, Dörsch P, Tominaga K, Thrane J E, Hessen D O. Greenhouse gas metabolism in Nordic boreal lakes. *Biogeochemistry*, 2015, 126(1/2): 211-225.
- [50] Duc N T, Crill P, Bastviken D. Implications of temperature and sediment characteristics on methane formation and oxidation in lake sediments. *Biogeochemistry*, 2010, 100(1/3): 185-196.
- [51] Zhang T P, Huang X Y, Yang Y, Li Y L, Dahlgren R A. Spatial and temporal variability in nitrous oxide and methane emissions in urban riparian zones of the Pearl River Delta. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(2): 1552-1564.
- [52] Koné Y J M, Abril G, Delille B, Borges A V. Seasonal variability of methane in the rivers and lagoons of Ivory Coast (West Africa). *Biogeochemistry*, 2010, 100(1/3): 21-37.
- [53] Wang S L, Liu C Q, Yeager K M, Wan G J, Li J, Tao F X, Lü Y C, Liu F, Fan C X. The spatial distribution and emission of nitrous oxide (N₂O) in a large eutrophic lake in eastern China: anthropogenic effects. *Science of the Total Environment*, 2009, 407(10): 3330-3337.
- [54] Wang F S, Wang B L, Liu C Q, Wang Y C, Guan J, Liu X L, Yu Y X. Carbon dioxide emission from surface water in cascade reservoirs-river system on the Maotiao River, southwest of China. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(23): 3827-3834.
- [55] 杨平, 全川. 淡水水生生态系统温室气体排放的主要途径及影响因素研究进展. *生态学报*, 2015, 35(20): 6868-6880.
- [56] Chen H, Wu Y Y, Yuan X Z, Gao Y H, Wu N, Zhu D. Methane emissions from newly created marshes in the drawdown area of the Three Gorges Reservoir. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2009, 114(D18): D18301.

- [57] Wang D Q, Chen Z L, Sun W W, Hu B B, Xu S Y. Methane and nitrous oxide concentration and emission flux of Yangtze Delta plain river net. *Science in China Series B: Chemistry*, 2009, 52(5): 652-661.
- [58] Liu L L, Greaver T L. A review of nitrogen enrichment effects on three biogenic GHGs: the CO₂ sink may be largely offset by stimulated N₂O and CH₄ emission. *Ecology Letters*, 2009, 12(10): 1103-1117.
- [59] Laursen A E, Seitzinger S P. Diurnal patterns of denitrification, oxygen consumption and nitrous oxide production in rivers measured at the whole-reach scale. *Freshwater Biology*, 2004, 49(11): 1448-1458.
- [60] Yu Z J, Deng H G, Wang D Q, Ye M W, Tan Y J, Li Y J, Chen Z L, Xu S Y. Nitrous oxide emissions in the Shanghai river network: implications for the effects of urban sewage and IPCC methodology. *Global Change Biology*, 2013, 19(10): 2999-3010.
- [61] Hinshaw S E, Dahlgren R A. Dissolved nitrous oxide concentrations and fluxes from the eutrophic San Joaquin River, California. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(3): 1313-1322.
- [62] Tian L L, Akiyama H, Zhu B, Shen X. Indirect N₂O emissions with seasonal variations from an agricultural drainage ditch mainly receiving interflow water. *Environmental Pollution*, 2018, 242: 480-491.
- [63] 袁淑方, 王为东. 太湖流域源头溪流氧化亚氮(N₂O)释放特征. *生态学报*, 2012, 32(20): 6279-6288.
- [64] 刘婷婷, 王晓锋, 袁兴中, 龚小杰, 侯春丽. 快速城市化区河流温室气体排放的时空特征及驱动因素. *环境科学*, 2019, (6): 1-18.
- [65] Musenze R S, Werner U, Grinham A, Udy J, Yuan Z G. Methane and nitrous oxide emissions from a subtropical estuary (the Brisbane River estuary, Australia). *Science of the Total Environment*, 2014, 472: 719-729.
- [66] Panneer Selvam B, Natchimuthu S, Arunachalam L, Bastviken D. Methane and carbon dioxide emissions from inland waters in India-implications for large scale greenhouse gas balances. *Global Change Biology*, 2014, 20(11): 3397-3407.
- [67] Richey J E, Melack J M, Aufdenkampe A K, Ballester V M, Hess L L. Outgassing from Amazonian Rivers and wetlands as a large tropical source of atmospheric CO₂. *Nature*, 2002, 416(6881): 617-620.
- [68] Campeau A, Lapierre J F, Vachon D, Giorgio P A. Regional contribution of CO₂ and CH₄ fluxes from the fluvial network in a lowland boreal landscape of Québec. *Global Biogeochemical Cycles*, 2014, 28(1): 57-69.
- [69] Cole J J, Caraco N F. Carbon in catchments: connecting terrestrial carbon losses with aquatic metabolism. *Marine and Freshwater Research*, 2001, 52(1): 101-110.