

丁冰岚, 李新举, 姜德娟. 河流水体中碳研究进展[J]. 人民珠江, 2020, 41(11): 37-47.

河流水体中碳研究进展

丁冰岚^{1,2,3}, 李新举¹, 姜德娟^{2,3}

(1. 山东农业大学资源与环境学院, 山东 泰安 271000;

2. 中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室, 山东 烟台 264003; 3. 中国科学院烟台海岸带研究所, 山东 烟台 264003)

摘要: 河流是陆地碳向海洋和大气传输的重要通道, 因此开展河流中碳的研究对理解全球碳循环具有重要意义。对河流水体中碳的研究进展进行了综述, 主要包括: ①河流碳含量时空分布、来源及影响因素; ②河流碳来源识别方法; ③河流碳通量估算方法; ④河流二氧化碳分压 p_{CO_2} 分布及影响因素。因所处气候条件及流经区域等的不同, 河流中碳的含量、来源及通量存在明显差异; 河流碳来源的识别方法主要包括碳氮比值、碳同位素、荧光光谱法和生物标志物法等, 这些方法均有各自的优缺点, 因此综合多种方法的应用通常可提高源解析结果的准确性; 河流碳通量采用浓度与径流量的乘积进行估算, 后人则根据当地河流特征对该方法进行了改进; 在由陆地向海洋输送的过程中, 河流碳也会以 CO_2 的方式释放到大气中, 因此了解河流 p_{CO_2} 分布对河流碳的生物地球化学循环过程研究具有重要意义。

关键词: 碳; 来源; 通量; p_{CO_2} ; 河流

中图分类号: P593 文献标识码: A 文章编号: 1001-9235(2020)11-0037-11

Research Progress on Carbon in River Waters

DING Binglan^{1,2,3}, LI Xinju¹, JIANG Dejuan^{2,3}

(1. College of Resources and Environment, Shandong Agricultural University, Tai'an 271000, China;

2. Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai 264003, China;

3. Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China)

Abstract: Rivers are an important channel for the transfer of terrestrial carbon to the ocean and atmosphere. Therefore, the study of river carbon is of great significance for understanding the global carbon cycle. This paper reviews the research progress of carbon in river water, including: Spatial and temporal distribution, sources and influencing factors of river carbon content; River carbon source identification method; River carbon flux estimation method; Distribution and influencing factors of river p_{CO_2} . Due to the different climatic conditions and flowing regions, carbon content, source and flux in rivers are obviously different. The identification methods of river carbon sources mainly include C/N ratio, carbon isotope, fluorescence spectrometry and biomarker, which have their own advantages and disadvantages. Therefore, the comprehensive application of multiple methods can improve the accuracy of source apportionment analysis results. River carbon flux is estimated by the product of river concentration and runoff, which is improved based on local river characteristics by later researcher. In the process of transport from land to sea, river carbon will also be released into the atmosphere in the form of CO_2 . Therefore, understanding the distribution of river p_{CO_2} is of great significance for the study of biogeochemical cycle of river carbon.

Keywords: carbon; source; flux; p_{CO_2} ; rivers

基金项目: 国家自然科学基金项目(41671473)

收稿日期: 2020-07-09

作者简介: 丁冰岚, 女, 主要从事河流碳同位素研究。E-mail: Tracyibo@163.com

通讯作者: 姜德娟, 女, 主要从事河流碳同位素研究。E-mail: djjiang@yic.ac.cn

近年来, CO₂、甲烷等温室气体的增加排放导致全球气候异常,并引发了一系列严重的环境问题,如海平面上升、洪水干旱频发等。这些问题逐渐引起了各国政府和科学家的高度重视。20 世纪 80 年代以来,国际科学联合会理事会(ICSU)等国际性科学组织实施了国际地圈-生物圈计划(IGBP)、世界气候研究计划(WCRP)、全球环境变化的人类因素计划(IHDP)、生物多样性计划(DIVERSITAS)等重大国际科学计划,其中碳的生物地球化学循环成为国际研究的热点和前沿。陆地和海洋生态系统是地球两大碳库,河流作为这两大碳库的重要环节,成为全球碳循环研究的一个重要组成部分。据估算,每年由河流输送至海洋的碳通量为 $1 \times 10^{15} \text{ g}^{[1-2]}$,与化石燃料燃烧释放的碳通量、海洋-大气间的碳交换通量基本处于同一数量级^[3],都是全球碳循环的重要组成部分。因此,研究河流碳的输送、来源及通量对于理解全球碳循环、应对全球环境变化具有重要意义。

1 河流碳含量的时空分布、来源及影响因素

1.1 河流碳含量的时空分布

河流水体中的碳主要有 4 种存在形式:溶解有机碳(DOC: dissolved organic carbon)、溶解无机碳(DIC: dissolved inorganic carbon)、颗粒有机碳(POC: particulate organic carbon)、颗粒无机碳(PIC: particulate inorganic carbon)。据报道,由河流输送入海的碳以 DIC 为主,约是碳通量的一半^[4-5];其次为 DOC,约占河流碳通量的 20% 左右^[6-7]。

DIC 在全球河流中的平均浓度为 $852 \mu\text{mol/L}^{[8-9]}$,但因气候条件和流经区域等的不同,河流 DIC 含量表现出明显的区域差异(图 1)。例如,黄河是全球 DIC 含量最高的河流,主要是因为黄河流经黄土高原,降水的冲刷侵蚀携带大量风化的碳酸盐和硅酸盐进入河流中,提高了河水中 DIC 浓度;美国密西西比河中 DIC 主要源自化学风化作用,因此含量也较高,为 24.56 mg/L 。对照而言,雅鲁藏布江 DIC 含量相对较低,主要是受孟加拉湾暖湿气流的影响,丰富的降水对河流 DIC 产生了稀释作用;而且河流位于高原,水体中氮磷营养盐含量不

高^[10],生物活性较差,种类较少,因此由呼吸作用产生的 DIC 较少。亚马逊河因河水流量大,且流域以硅酸盐岩为主, DIC 含量也相对较低。另外,受气候等因素的影响,河流中 DIC 含量也表现出明显的季节差异。例如 Reddy 等^[11]对汇入阿拉伯海的印度 70 条河流的研究发现,季风期 DIC 浓度明显低于季风前或季季后($P < 0.05$)。Duvert 等^[12]对澳大利亚北部霍华德河的研究发现,雨季受到降水稀释作用的影响,其 DIC 浓度($2.5 \pm 4.2 \text{ mg/L}$)明显低于旱季浓度($35.9 \pm 3.4 \text{ mg/L}$)。Chopakov 等^[13]对欧洲北部最大河流北地德维纳河的研究发现, DIC 浓度与河流流量呈负相关,因此其在春季洪水和秋季高流量期间的浓度最低。从形态分布来看,河流中 DIC 主要由 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 和溶解 CO_2 3 种化合态构成。当 pH 值低于 6.4 时,河水中 DIC 主要以 CO_2 为主^[14-15];河水 pH 值在 6.4~10.3 之间, HCO_3^- 是其主要组分;其后随着 pH 值的升高, CO_3^{2-} 成为河水中 DIC 的主要存在形态。

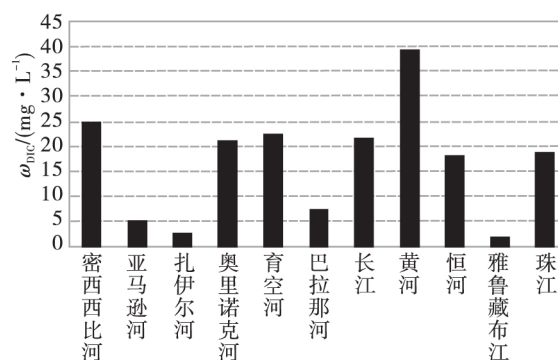


图 1 全球主要大型河流中 DIC 含量^[7,16-20]

DOC 和 POC 是河流有机碳的存在形式,其中, $\omega_{\text{DOC}}/\omega_{\text{POC}}$ 的比值可用于表示河流中 DOC 和 POC 的分布。与 DIC 类似,河流中 DOC 含量及 $\omega_{\text{DOC}}/\omega_{\text{POC}}$ 比值也因所处气候区域的不同而呈现明显差异。其中,位于季风区的黄河、珠江等河流,河流中有机碳主要以颗粒态形式存在,而对于非季风区的河流如亚马逊河、密西西比河,DOC 所占的比重较大(表 1)^[7,16-20]。造成这种差异的主要原因是亚洲季风区河流含沙量相对较高,因此由泥沙携带的颗粒碳相对较多,而欧美非季风区的河流由于受到一系列

物理生物化学过程的影响,泥沙含量相对较低。另外,刘冬梅等^[21]对黄河的研究发现,源头区($\omega_{\text{DOC}}/\omega_{\text{POC}} > 1$)而在中下游小于 1,主要是由中下游水土流失引起的;另外也发现,POC 浓度在 2003、2006 年 2 个秋季航次中表现出明显差异,原因是 2003 年秋

季仍为汛期,地表径流的冲刷使该时期 POC 浓度高于 2006 年。Panton 等^[22]对英格兰南海岸的雅芳河和斯图河的分析指出,夏季低流量期间 2 条河流 DOC 浓度都相对较低(小于 300 μm),而在春季和冬季的河水流量增加期间 DOC 浓度有所升高。

表 1 全球主要大型河流中 DOC 与 POC 含量

气候类型区	河流名称	河流长度/km	$\omega_{\text{DOC}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\omega_{\text{POC}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\omega_{\text{DOC}}/\omega_{\text{POC}}$	参考文献
非季风区	密西西比河	6 262	8.97	2.14	4.19	[16]
	亚马逊河	6 440	4.46	2.83	1.58	[17]
	扎伊尔河	4 700	7.25	2.00	3.63	[16]
	奥里诺克河	3 001	2.50	1.06	2.36	[19]
	育空河	3 185	4.14	1.33	3.11	[16]
	巴拉那河	5 290	8.68	1.69	5.14	[18]
季风区	长江	6 397	12.37	13.36	0.93	[16]
	黄河	5 464	6.25	190.63	0.03	[7]
	恒河	2 525	3.87	9.13	0.42	[18]
	雅鲁藏布江	2 057	3.89	5.22	0.75	[18]
	珠江	2 214	2.26	6.81	0.33	[20]

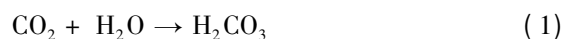
中国因东西、南北跨度大,河流碳的形态及浓度也呈现明显区域差异,但大多数河流中的碳以 DIC 为主。例如,汉江因受水生植物呼吸和光合作用的影响,河流 DIC 浓度(31.87 mg/L)远高于 DOC 浓度(3.07 mg/L)^[23];位于亚热带季风气候区和三峡库区的大宁河因流经区以碳酸盐矿物为主,DIC 浓度较高,而 DOC 浓度较低^[24]。另外,河流碳含量因受复杂的水文气候和环境等因素(如降水、径流、植被类型、土地利用方式、生物活性、海拔高度等)控制,也表现出明显的季节差异。例如,Shih 等^[25]对台湾西南部曾文河的研究发现,河流 DIC 平均浓度为 23.41 mg/L,因湿季降水多、河流流量大,因此湿季 DIC 含量明显低于旱季;Zhang 等^[26]对受东亚季风影响的桂江进行分析发现, HCO_3^- 浓度在夏季的平均值为(62.76 ± 31.88) mg/L,冬季平均值为(70.12 ± 33.39) mg/L,因此呈现冬季高于夏季的特征。然而,姚冠荣等^[27]研究则发现,西江 DIC 浓度湿季高于旱季,这是因为湿季流域发生的土壤有

机质降解、岩石溶蚀以及蒸发作用有所增强。

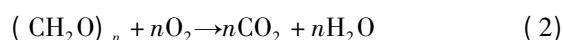
1.2 河流中碳的来源

河水中 DIC 的来源主要包括有机物的降解、碳酸盐矿物在土壤中的溶解、大气中 CO_2 溶解^[28-30] 等三类。土壤和大气中的 CO_2 既可经降水和地表径流溶解后渗透到河流水体中,也可经过岩石风化作用转化为水体中的 HCO_3^- 。而且,硫酸和其他酸类(如硝酸、有机酸)对碳酸盐岩的溶解也会增加水中的 DIC 含量。

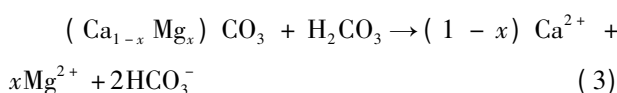
方程(1) — (4) 是水体中 DIC 的主要产生机制^[26]。其中, CO_2 的溶解方程为:



有机物的降解方程为:



碳酸盐岩被硫酸等酸类风化的方程为:





对小型河流而言,大气中 CO_2 对河流 DIC 的影响相对较小,因此河水中的 DIC 一般来自土壤有机物的降解和碳酸盐矿物的溶解。例如,Zou 等^[31]的研究发现,有机质氧化是北盘江 DIC 的主要来源,而土壤中碳酸盐矿物的溶解是南盘江 DIC 的主要来源。Zeng 等^[32]的研究表明,牡蛎壳和碎屑碳酸盐矿物是布拉索斯河下游 DIC 的重要来源。Niinikoski 等^[33]发现芬兰万塔河 DIC 主要来源于土壤呼吸作用,并通过基流和春季地表冰雪融水被带入河流。任梦梦等^[34]对漓江的 DIC 来源进行探究发现,河流水体中的 DIC 主要来源于土壤 CO_2 的溶解以及碳酸盐矿物的风化。

河水中有有机碳的来源通常包括外源和内源两部分,外源主要是陆地有机物的分解、土壤侵蚀作用和人为输入,内源来自于水生植物和微生物的自生生产。刘金科等^[35]对九龙江进行研究发现,河流中的 DOC 主要来源于浮游植物光合作用以及农业、生活污水。Ran 等^[36]对黄河干流的调查发现,因河水中 TSS 浓度较高,导致光利用率降低,所以水生生物对河流 DOC 的贡献可忽略不计,而河水中的 DOC 主要来源于陆上输入。Sun 等^[37]对中国东北松花江中的 POC 含量、TSS 浓度以及碳氮比值进行了系统研究,发现河流中 POC 主要来源于土壤。Wang 等^[38]的研究表明,长江 POC 来源主要为陆生植物。

1.3 河流中碳分布的影响因素

影响河流碳含量时空分布的因素可分为自然因素和人为因素。自然因素主要包括气候水文条件、地质地貌特征等。其中,气候水文条件会影响河流系统中碳的合成与分解效率,对河流碳通量起重要控制作用^[39]。例如,Shi 等^[40]通过分析长江 DOC 浓度和通量分别与降水/温度的关系发现,降水与 DOC 通量在干流和支流均存在正相关关系,而温度和 DOC 通量在干流表现出正相关关系。Ren 等^[41]通过模型的构建,对密西西比河未来 100 年 DIC 通量进行预测发现,在人口增长、经济发展和能源消耗较高的水平下,气温和降水将增加 $(0.53 \pm 0.03)^\circ\text{C}/(10\text{a})$ 和 $(12.1 \pm 3.7) \text{mm}/(10\text{a})$,大气中的 CO_2 和

耕地面积在 21 世纪末将分别增加 114% 和 32%,最终会导致 DIC 通量增加 65%。Liu 等^[42]的分析发现,2000—2003 年长江和黄河 DOC 月通量变化均受河流流量和含沙量等水文特征的影响,而且 DOC 通量与河流流量间呈显著的正相关关系。地质地貌则影响着河流系统所在流域的岩石组成、坡度、植被覆盖等特征,进而对土壤侵蚀等产生影响^[43]。例如, Ji 等^[44]的研究发现,长江流经喀斯特地区时的 DIC 浓度明显高于花岗岩地区。Gao 等^[45]的研究表明,西江河流 DIC 浓度的空间变化与碳酸盐岩的分布及其腐蚀强度一致,中上游因流经云贵高原,碳酸盐岩分布广泛,侵蚀强度高于下游,因此其 DIC 浓度明显高于下游。Campeau 等^[46]的分析发现,地质、岩性和植被的差异造成瑞典 4 个不同地理区域 236 条河流的 DIC 浓度也明显不同。流域坡度通过影响土壤中水分的停留时间,对 DOC 浓度和通量产生影响。例如, Shin 等^[47]对韩国 5 条主要河流的研究发现,DOC 浓度与流域平均坡度呈负相关关系 ($r^2 = 0.90$, $p = 0.01$),并指出可能因为研究区低于 1% 的湿地覆盖率导致 DOC 浓度低于世界其他河流。龚小杰等^[48]的研究发现,三峡入库河流黑水滩河总有机碳含量高于世界上大部分河流,主要是与强烈的土壤侵蚀及植被覆盖有关。

人为因素主要包括土地利用、城镇化扩展、污水排放、筑坝等方面。过去几十年经济的快速发展导致土地利用方式发生显著改变,进而深刻影响河流碳的输出^[49-50]。黄轶婧等^[51]对贵州喀斯特流域的 3 条河流(游鱼河、白岩河、金钟河)进行研究发现,其 DOC 浓度具有明显的空间差异,浓度由高到低依次为金钟河(7.40 mg/L)、白岩河(5.61 mg/L)、游鱼河(4.78 mg/L),造成这种差异的原因主要是流域的土地利用类型不同,金钟河主要流经建设用地区,而白岩河和游鱼河流经地区的土地利用类型主要为林地和农业用地。Li 等^[52]证明了森林砍伐和农业扩展等人类活动可以加速碎屑方解石的化学风化速率和土壤的物理侵蚀速率,从而引起湄公河碳通量的增加。大量研究表明,城镇化扩展以及城镇区域的污水排放通常导致河流具有较高的 DOC 浓

度^[53-55]。例如,曹昌丽等^[54]的分析发现,浙江宁波庐山 DOC 浓度与生活污水的 NH_4^+-N 、TP 浓度呈显著正相关,下游的生活和工业废水排放导致下游 DOC 浓度高于上游;陈昭宇等^[55]的研究表明,三峡库区河流(南河、普里河和桃花溪)的城镇化水平与 DOC 浓度一致,因此城镇化水平最高的桃花溪 DOC 浓度最高,而城镇化水平较低的普里河具有最低的 DOC 浓度,而且因为下游比上游具有更高的城镇化水平,因此具有更高的 DOC 浓度。筑坝则通过改变河流系统中的水文条件和物质循环,影响河流中碳的运输及通量^[56-59]。例如,长江三峡水库的修建使河流 DIC 的季节输出发生明显改变,5 月份三峡大坝放水导致下游 DIC 浓度明显升高;南水北调工程则使长江汇入东海的 DIC 通量减少 21.8%^[60]。尤其是中小型河流,筑坝可改变河流原有的水生生态系统,促进浮游植物生产,改变河流碳分布^[61]。孟凡勇等^[62]在长江的支流乌江采样研究发现,梯级筑坝的影响使研究河段末端水体中的 HCO_3^- 浓度比入库水体高 $300 \mu\text{mol/L}$,并且水体中 DIC 浓度呈现从上游到下游逐渐升高的变化趋势。

2 河流碳来源识别方法

河流中碳来源识别方法主要包括碳氮比值、碳同位素(^{13}C 和 ^{14}C)、荧光光谱法(三维荧光光谱技术)、生物标志物法(氨基酸、木质素、正构烷烃等)^[63]等。利用碳同位素技术并结合碳氮比值对河流碳来源识别的研究相对较多。通常认为,碳氮比值小于 12 表明有机碳主要来源于河流自生的水生植物,而碳氮比值大于 12 时,认为河流有机碳主要来源于陆地生态系统^[64-66]。

针对河流 DIC,通常采用碳同位素技术并结合同位素质量平衡模型(式(5)),对无机碳来源进行识别。如唐文魁等^[67]的研究发现,桂江所有采样点的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 值均分布在土壤碳酸盐岩风化的理论线附近,因此碳酸盐岩风化是河流 DIC 的主要来源;而河流中 DIC 又会被浮游生物的光合作用利用而成为河流 POC 的重要来源,其对河流 POC 的贡献率为 25.1%。Zhang 等^[68]的研究表明,碳酸盐岩风化是东江、北江和西江 DIC 的主要来源,其贡献比

例分别达 77%、75% 和 60%。程天雨等^[69]估算结果显示,赣江上游万安水库中 DIC 约有 48% 来源于碳酸盐风化,52% 来源于土壤 CO_2 。

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} = B\delta^{13}\text{C}_{\text{car}} + (1 - B)\delta^{13}\text{C}_{\text{soil}} \quad (5)$$

式中 B ——碳酸盐风化的贡献比例; $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ——河水实测 DIC 的碳同位素值; $\delta^{13}\text{C}_{\text{soil}}$ 、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{car}}$ ——土壤 CO_2 和碳酸盐岩的碳同位素值。

河流中有机碳主要采用碳氮比值、碳同位素、荧光光谱法和生物标志物法进行源识别。例如,Spencer 等^[70]通过对刚果河碳氮比值及 POC 中的 $\delta^{13}\text{C}$ 分析发现,POC 可能来源于土壤中的矿物有机质。Wu 等^[71]利用双同位素质量平衡模型和基于 ^{14}C 组分的二元混合模型对长江 POC 不同来源的贡献比率进行估算,发现长江 POC 主要来源于土壤有机碳,且贡献比率呈明显时空特征。

20 世纪 90 年代以来,三维荧光技术逐渐被应用于水体中 DOC 的荧光特性及来源研究,其原理是不同的荧光组分对应着不同来源的类蛋白质和类腐殖质,通过解析这些荧光组分,以及结合荧光指数(FI)、自生源指数(BIX)等指标可以追踪水体中的 DOC 来源^[72]。例如,Meknight 等^[73]研究发现,当 FI 接近 1.4 时,DOC 来源主要为陆源输入;当 FI 接近 1.9 时,DOC 主要来源于河流生物活动。闫金龙等^[74]对嘉陵江的研究发现,FI 值均小于 1.4,表明干流 DOC 以陆源输入为主;嘉陵江与涪江汇合处以及汇合后出现荧光 T 峰,说明 DOC 来源可能受人类活动影响较大。Huguet 等^[75]的研究表明,BIX 指标能反映河流水体中 DOC 的内源贡献,其值在 0.6 ~ 0.7 之间,指示河流 DOC 的内源贡献率很小;BIX 在 0.7 ~ 0.8 之间,表明内源贡献率为中等;BIX 在 0.8 ~ 0.9 之间,说明 DOC 的内源贡献率很大;BIX 值大于 1,表明 DOC 主要来源于水生细菌或者生物活动。

生物标志物法是从分子水平对有机碳的来源进行研究^[76],常用的生物标志物有木质素、正构烷烃和脂肪酸等,它们具有稳定、来源高度专一等特点。木质素是陆生维管植物的特有组分,不同维管植物的氧化降解产物也不同^[77],因此在研究河流有机碳

的来源时,可以作为陆源有机物的生物标志物;正构烷烃的链长、分子特征以及碳分布指数在不同的生物体中有明显区别,因此可以示踪河流有机碳来源;脂肪酸是生物细胞膜的重要组成成分,存在于真菌、原核生物和各种藻类中,可作为识别河流有机碳细菌来源方面的生物标志物^[78]。杨明星等^[79]结合水化学分析和生物标志物法(正构烷烃、甾醇、脂肪酸等参数),发现珠江有机碳主要来源于水生植物的光合作用。

总的来说,碳氮比值法成本低、操作简单,可以用来识别河流有机碳内外源的相对贡献;碳同位素技术不仅能追踪河流碳来源,还能对碳在河流中的迁移过程进行示踪。然而,这两种方法在来源识别时容易受微生物降解作用和腐殖化过程的干扰,因此其应用也有一定局限。特别是在碳来源比较复杂的河流,不同来源的贡献率不易确定。生物标志法和荧光光谱法相对比较准确、灵敏,特别是荧光光谱法从定性和半定量的角度追踪 DOC 来源,具有快速和不破坏样品原有结构的优点,而且不需要样品预处理即可检测到低浓度的荧光化合物。但这两种方法也存在不足之处,如生物标志物仅能指示特定来源,指标单一;荧光光谱法受操作、光谱分析手段、外界环境的影响比较大。鉴于各方法的优点和局限性,在进行河流有机碳的来源研究时,通常需要结合多种方法进行判别,以提高河流碳来源量化的准确性。例如,邱璐等^[80]通过碳氮比值、碳同位素技术以及木质素特征参数,分析得出黄河下游颗粒态有机碳的主要来源为土壤以及高等植物。张玉龙等^[81]根据颗粒有机碳碳氮比值为 7.3 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -28.3% 的平均值,认为珠江颗粒态有机碳主要来源于土壤和浮游生物;在此基础上,进一步根据氨基酸碳在总有机碳中的比例(22.6%~37.4%)以及氨基酸降解指数($-0.51 \sim 0.79$)和木质素降解参数(大多数 Ad/Al > 0.4 , 3,5-BD/V 比值范围 0.06~1.12),证实了其在分子水平上的来源,并利用三段元混合模型定量估算了河流碳来源的贡献。

3 河流碳通量估算方法

目前,关于河流碳通量研究,大多是根据河流径

流量和碳浓度的乘积进行估算^[82],因此估算结果的可靠性相对较低。后来学者根据研究河流的自身特征对碳通量估算方法进行了相应的改进,如方程(6)、(8)^[83],得到了较多的应用。例如 Ran 等^[36]应用改进的方程,提高了对黄河 2011 年 7 月至 2012 年 7 月碳通量的估算精度。Kang 等^[61]利用改进的估算方程对锦江和西金河的碳通量进行了估算,发现锦江 POC 和 DOC 的通量(平均值分别为 396.2、645.4 tC/a)均高于西金河(平均值分别为 0.25、4.20 tC/a)。Reddy 等^[11]利用每个季节(季风期、季风前、季风后)的 DIC 浓度乘以对应季节的加权径流量估算了印度西高止山脉的河流 DIC 通量,为 $175 \times 10^9 \text{ mol/a}$,其中季风期 DIC 有 85% 被输送至阿拉伯海。

$$\mu_y = \mu_x \frac{m_y}{m_x} \left(\frac{1 + \frac{1}{n} \frac{S_{xy}}{m_x m_y}}{1 + \frac{1}{n} \frac{S_x^2}{m_x^2}} \right) \quad (6)$$

$$S_{xy} = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n x_i y_i - n m_x m_y \quad (7)$$

$$S_x^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n x_i^2 - n m_x^2 \quad (8)$$

式中 μ_y ——碳通量的估算值; μ_x ——整个研究期间的平均河流径流量; m_y ——浓度测定日的平均碳通量; m_x ——浓度测定日的平均河流径流量; n ——样本的个数; x_i 、 y_i ——每个浓度测定日的河流径流量和碳通量。

将 S_{xy} 和 S_x^2 的结果代入方程(6)的括号中以消除估算中的偏差,方程(6)中的估计方法被称为无偏估计。

另外,Zhang 等^[60]研究发现,可以根据 DIC 浓度与河流径流量 Q 之间的幂函数关系估算河流碳通量: $\omega_{\text{DIC}} = 8066.9 Q^{-0.154}$ ($R^2 = 0.65$, $n = 97$),由该关系式估算的长江大同站 DIC 通量与观测的 DIC 通量在 5% 的误差范围内。Liu 等^[84]则基于流域特征变量(如人口密度、降水和河流悬浮泥沙浓度)建立了对中国主要入海河流(包括长江、黄河、珠江、松花江等十余条河流)DOC 和 POC 通量进行估算的方法。该方法估算结果表明,1953—2016 年,中

国入海河流的 DOC 通量随着人口密度的增加而增加,并随时间呈线性增长趋势 ($R^2 = 0.87$, $p < 0.005$);相反,POC 通量则随这些河流中水库容量的增加而降低,并随时间呈显著的线性下降趋势 ($R^2 = 0.73$, $p < 0.005$);其中,长江和黄河 POC 通量在所有河流中的贡献最大,分别为 $44.97 \pm 7.6\%$ 、 $27.46 \pm 13.92\%$ 。

4 河流 p_{CO_2} 分布及其影响因素

河流不仅将碳由陆地输送至海洋,而且还能以 CO_2 形式将碳释放到大气中,因此在对河流碳的时空分布及来源和输出的研究中,考虑河流 CO_2 排放显得尤为重要。据最新估计表明,每年由河流逃逸到大气中的 CO_2 为 1.8×10^5 g C,约占内陆水域碳脱气总量的 43%^[85]。河流中释放的 CO_2 主要来自陆地有机物的降解、地下水、湿地^[86]、污水排放及农业耕作等人类活动也会对 CO_2 动态产生影响。总体而言,受降水、气温、土地利用、土壤类型、水生生物等因素的影响,河流 p_{CO_2} 分布呈时空差异^[31]。

其中,气候条件和水文过程会通过影响气体的传输速度和 CO_2 的逃逸通量,进而导致 p_{CO_2} 时空分布的差异。例如,黄河地处温带季风气候区,夏季降水多,受降水稀释作用的影响, p_{CO_2} 呈现雨季小于旱季的特征;空间上, p_{CO_2} 受土壤侵蚀等因素的影响呈现中游大于下游的特征^[87]。Reiman 等^[88] 的研究表明,密西西比河 p_{CO_2} 与河流径流量、水温之间分别存在显著的正相关关系,其中湿季 p_{CO_2} 平均值比旱季高 82 Pa。钱伟等^[89] 对闽江进行研究发现,河流 p_{CO_2} 在夏季降到全年最低值,推测其主要原因是夏季河流中有大量雨水输入。

随着城市化的快速发展,人为污染物的排放会导致河流中的养分含量及碳循环发生变化,由此也会造成 p_{CO_2} 分布的差异。例如, Li 等^[90] 的研究表明,在城市化快速扩展的区域,河流中有机碳和养分含量的增加造成 p_{CO_2} 也相应较高。不同土地利用类型下土壤有机碳储量、水力特性的差异,对河流中 p_{CO_2} 的分布也会产生影响。Bodmer 等^[91] 的研究发现,河流 p_{CO_2} 与水中溶解的有机碳、氮、磷的浓度分

别呈显著正相关,而且河流流经农业用地的 p_{CO_2} 值明显高于森林用地。在欧洲默兹河,流经农业用地的河段比流经森林用地的河段具有更高的总悬浮物 (TSM: total suspended matter)、POC、DOC 浓度,因此具有较高的 p_{CO_2} ^[86]。Marescaux 等^[92] 对流域人口密集的塞纳河进行研究发现,塞纳河 p_{CO_2} 主要受城市污水、土地利用以及水文气候等的影响,其中下游由于城市化和污水处理厂的排放,呈现夏季 > 秋季 > 春季 > 冬季的明显季节特征。此外,水库和大坝的水量调节作用也会对 p_{CO_2} 产生影响^[91]。例如, Wang 等^[93] 在新安江的研究发现,水库表层的光合作用会吸收 CO_2 ,使水体中 p_{CO_2} 低于大气水平,但因水库的热力分层导致深水具有较高的 p_{CO_2} ;水力发电则会使得坝下水体具有较高的 p_{CO_2} 。

5 总结与展望

本文总结了国内外对河流碳含量时空分布、来源及影响因素等方面的研究动态,概括了河流碳源的主要识别方法以及河流碳通量的估算方法,并对河流 p_{CO_2} 分布及其影响因素等方面的研究动态进行了阐述。通过综述分析发现,受自然和人为等各种因素的影响,河流碳含量、来源及通量均表现出明显的时空差异。其中,关于对河流碳来源的识别,不同方法如碳氮比值、碳同位素、荧光光谱法和生物标志物法等均表现出了各自的优缺点,因此多方法的综合应用可提高源解析结果的准确性。河流碳通量通常应用碳含量与径流量的乘积进行估算,后人则发现结合当地河流特征能提高其估算精度。值得注意的是,碳在河流中的迁移输送过程中也会以 CO_2 的方式释放到大气中,因此关于河流 p_{CO_2} 分布及影响因素的研究也成为当前国际河流碳研究的热点和前沿之一。

通过综述也发现,当前国内外对河流碳的研究也存在许多不足,有待深入系统地研究,例如:①气候水文条件变化和人类活动影响河流碳生物地球化学循环的定量化研究有待加强,如气候水文、地质地貌以及人类活动对河流碳的周转时间以及不同碳库间交换速率的影响机理研究,气候变化和人类活动影响河流水生生物进而对河流碳转化的调控机制研

究^[94]; ②碳在地下水、降水、地表径流等多个关键水文过程中的耦合研究^[12]; ③充分考虑人类活动影响 构建生物地球化学模型、水文模型和河流碳通量估算模型相结合的耦合模型研究^[92]; ④加强高频监测下多界面过程(水-沉积物、水-气、水-陆界面)的河流碳汇聚和输移机制研究^[13]。

参考文献:

- [1] MEYBECK M. Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads[J]. *American Journal of Science*, 1987, 287(5): 401-428.
- [2] LI M X, PENG C H, WANG M, et al. The carbon flux of global rivers: A re-evaluation of amount and spatial patterns[J]. *Ecological Indicators*, 2017, 80: 40-51.
- [3] IPCC. Summary for Policymakers of Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Inter-governmental Panel on Climate Change[R]. Cambridge: Cambridge University, 2007.
- [4] SHIN W J, CHUNG G S, LEE D, et al. Dissolved inorganic carbon export from carbonate and silicate catchments estimated from carbonate chemistry and $\delta^{13}\text{C}$ (DIC) [J]. *Hydrology and Earth System Sciences*, 2011, 15(8): 2551-2560.
- [5] LI X Q, HAN G, LIU M, et al. Hydrochemistry and Dissolved Inorganic Carbon (DIC) Cycling in a Tropical Agricultural River, Mun River Basin, Northeast Thailand [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019, 16(18).
- [6] COLE J J, PRAIRIE Y T, CARACO N F, et al. Plumbing the Global Carbon Cycle: Integrating Inland Waters into the Terrestrial Carbon Budget[J]. *Ecosystems*, 2007, 10(1): 171-184.
- [7] ZHANG S, GAN W B, ITTEKKOT V. Organic matter in large turbid rivers: the Huanghe and its estuary [J]. *Marine Chemistry*, 1992, 38(1/2): 53-68.
- [8] ZHONG J, LI S L, TAO F X, et al. Sensitivity of chemical weathering and dissolved carbon dynamics to hydrological conditions in a typical karst river[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7.
- [9] VOSS B M, PEUCKER E B, EGLINTON T I, et al. Tracing river chemistry in space and time: Dissolved inorganic constituents of the Fraser River, Canada[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 124: 28-308.
- [10] QU B, KELLY S A, LI C L, et al. Greenhouse gases emissions in rivers of the Tibetan Plateau[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7.
- [11] REDDY S K, GUPTA H, REDDY V D. Dissolved inorganic carbon export by mountainous tropical rivers of the Western Ghats, India[J]. *Chemical Geology*, 2019, 530.
- [12] DUVERT C, HUTLEY L B, BIRKEL C, et al. Seasonal Shift From Biogenic to Geogenic Fluvial Carbon Caused by Changing Water Sources in the Wet-Dry Tropics[J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2020, 125(2).
- [13] CHOPAKOV A V, POKROVSKY O S, MOREVA O Y, et al. High resolution multi-annual riverine fluxes of organic carbon, nutrient and trace element from the largest European Arctic river, Severnaya Dvina[J]. *Chemical Geology*, 2020, 538.
- [14] WOLFGANG D. Processes in karst systems: physics, chemistry, and geology[M]. Springer Science & Business Media, 2012.
- [15] 刘再华, DREYBRODT W, 王海静. 一种由全球水循环产生的可能重要的 CO_2 汇[J]. *科学通报* 2007(20): 2418-2422.
- [16] LUWIG W, PROBST J L, KEMPE S. Predicting the oceanic input of organic carbon by continental erosion [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1996, 10(2): 161-175.
- [17] RICHEY J E, HEDGES J, DEVOL A H, et al. Biogeochemistry of Carbon in the Amazon River[J]. *Limnology and Oceanography*, 1990, 35(2): 352-371.
- [18] BIRD M I, ROBINSON R A J, WIN O N, et al. A preliminary estimate of organic carbon transport by the Ayeyarwady (Irrawaddy) and Thanlwin (Salween) Rivers of Myanmar [J]. *Quaternary International*, 2008, 186(1): 113-122.
- [19] LEWIS W M, SAUNDERS J F. Concentration and transport of dissolved and suspended substances in the Orinoco River [J]. *Biogeochemistry*, 1989, 7(3): 203-240.
- [20] 张连凯, 覃小群, 杨慧, 等. 珠江流域河流碳输出通量及变化特征[J]. *环境科学* 2013, 34(8): 3025-3034.
- [21] 刘冬梅, 张龙军. 黄河干流有机碳的时空分布特征[J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)* 2010, 40(12): 105-110.
- [22] PANTON A, COUCEIRO F, FONES G R, et al. The impact of rainfall events, catchment characteristics and estuarine processes on the export of dissolved organic matter from two lowland rivers and their shared estuary[J/OL]. *Science of the Total Environment*, 2020, 735. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139481>.
- [23] HAN X, CHENG X L, LI S Y, et al. Carbon concentrations and their stable isotopic signatures in the upper Han River, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(14): 14116-14127.
- [24] NI M F, LI S Y, LUO J C, et al. CO_2 partial pressure and CO_2 degassing in the Daning River of the upper Yangtze River, China[J]. *Journal of Hydrology*, 2019, 569: 483-494.
- [25] SHIH Y T, CHEN P H, LEE L C, et al. Dynamic responses of DOC and DIC transport to different flow regimes in a subtropical small

- mountainous river[J]. *Hydrology and Earth System Sciences*, 2019, 22(12): 6579 – 6590.
- [26] ZHANG T, LI J H, PU J B, et al. Carbon dioxide exchanges and their controlling factors in Guijiang River, SW China[J]. *Journal of Hydrology*, 2019, 578.
- [27] 姚冠荣, 高全洲, 王振刚, 等. 西江下游溶解无机碳含量的时空变异特征及其输出通量[J]. *地球化学* 2008(3): 258 – 264.
- [28] LI S L, LIU C Q, LI J, et al. Geochemistry of dissolved inorganic carbon and carbonate weathering in a small typical karstic catchment of Southwest China: Isotopic and chemical constraints[J]. *Chemical Geology*, 2010, 277(3/4): 301 – 309.
- [29] WACHNIEW P. Isotopic composition of dissolved inorganic carbon in a large polluted river: The Vistula, Poland[J]. *Chemical Geology*, 2006, 233(3/4): 293 – 308.
- [30] BARTH J A A, CRONIN A A, DUNLOP J, et al. Influence of carbonates on the riverine carbon cycle in an anthropogenically dominated catchment basin: evidence from major elements and stable carbon isotopes in the Lagan River (N. Ireland) [J]. *Chemical Geology*, 2003, 200(3/4): 203 – 216.
- [31] ZOU J Y. Sources and Dynamics of Inorganic Carbon within the Upper Reaches of the Xi River Basin, Southwest China[J]. *PLoS one*, 2016, 11(8). DOI: 10.1371/journal.pone.0160964.
- [32] ZENG F W, MASIELLO C A, HOCKADAY W C. Controls on the origin and cycling of riverine dissolved inorganic carbon in the Brazos River, Texas[J]. *Biogeochemistry*, 2011, 104(1/2/3): 275 – 291.
- [33] NIINIKOSKI P I A, KRAHU J A. Natural vs. anthropogenic effects in the composition of dissolved inorganic carbon in a boreal river with a seasonal base flow component[J]. *Hydrology Research*, 2017, 48(6): 1585 – 1593.
- [34] 任梦梦, 黄芬, 胡晓农, 等. 漓江流域碳氮同位素组成特征及其来源初探[J]. *地球科学* 2020, 45(5): 1830 – 1843.
- [35] 刘金科, 韩贵琳, 阳昆桦, 等. 九龙江流域河水溶解态碳的时空变化[J]. *长江流域资源与环境* 2018, 27(11): 2578 – 2587.
- [36] RAN L S, LU X X, SUN H G, et al. Spatial and seasonal variability of organic carbon transport in the Yellow River, China[J]. *Journal of Hydrology*, 2013, 498: 76 – 88.
- [37] SUN H G, HAN J T, LI D W, et al. Organic carbon transport in the Songhua River, NE China: Influence of land use [J]. *Hydrological Processes*, 2017, 31: 2062 – 2075.
- [38] WANG X C, MA H Q, LI R H, et al. Seasonal fluxes and source variation of organic carbon transported by two major Chinese Rivers: The Yellow River and Changjiang (Yangtze) River [J/OL]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2012, 26(2). <https://doi.org/10.1029/2011GB004130>.
- [39] 乔慧娟. 季节性降雨事件对河流溶解性有机碳的影响[D]. 南昌: 江西师范大学, 2016.
- [40] SHI G, PENG C, WANG M, et al. The Spatial and Temporal Distribution of Dissolved Organic Carbon Exported from Three Chinese Rivers to the China Sea [J/OL]. *Plos One*, 2016, 11. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0165039>.
- [41] REN W, TIAN H Q, TAO B, et al. Large increase in dissolved inorganic carbon flux from the Mississippi River to Gulf of Mexico due to climatic and anthropogenic changes over the 21st century [J]. *Journal of Geophysical Research Biogeosciences*, 2015, 120(4): 724 – 736.
- [42] LIU D, PAN D L, BAI Y, et al. Variation of dissolved organic carbon transported by two Chinese rivers: The Changjiang River and Yellow River[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 100(1): 60 – 69.
- [43] 金德生, 乔云峰, 杨丽虎, 等. 构造运动对冲积河流影响研究的回顾与展望[J]. *地理研究* 2015, 34(3): 437 – 454.
- [44] JI H B, JIANG Y B. Carbon flux and C, S isotopic characteristics of river waters from a karstic and a granitic terrain in the Yangtze River system[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2012, 57: 38 – 53.
- [45] GAO Q Z, WANG Z G. Dissolved inorganic carbon in the Xijiang River: concentration and stable isotopic composition [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 73(1): 253 – 266.
- [46] CAMPEAU A, WALLIN M B, GIESLER R, et al. Multiple sources and sinks of dissolved inorganic carbon across Swedish streams, refocusing the lens of stable C isotopes. [J]. *Scientific Reports*, 2017(7). DOI: 10.1038/s41598-017-09049-9.
- [47] SHIN Y, LEE E J, JEON Y J, et al. Hydrological changes of DOM composition and biodegradability of rivers in temperate monsoon climates[J]. *Journal of Hydrology*, 2016, 540: 538 – 548.
- [48] 龚小杰, 王晓锋, 刘婷婷, 等. 流域场镇发展下三峡水库典型入库河流水体碳、氮、磷时空特征及富营养化评价[J]. *湖泊科学*, 2020, 32(1): 111 – 123.
- [49] BARNES R T, RAYMOND P A. The contribution of agricultural and urban activities to inorganic carbon fluxes within temperate watersheds[J]. *Chemical Geology*, 2009, 266(3/4): 318 – 327.
- [50] 黄俊, 李晓东, 杨周, 等. 土地利用变化对贵州印江喀斯特小流域水体 DIC 含量及 $\delta^{13}C_{DIC}$ 的影响[J]. *地球与环境*, 2017, 45(1): 84 – 90.
- [51] 黄轶婧, 吴起鑫, 安艳玲, 等. 贵州阿哈湖喀斯特小流域 DOC 输出特征[J]. *长江流域资源与环境* 2020, 29(3): 706 – 713.
- [52] LI S Y, BUSH R T. Changing fluxes of carbon and other solutes from the Mekong River [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5. DOI: 10.1038/srep16005.
- [53] JITENDRA P, ANAND V S, RACHNA S, et al. Atmospheric

- deposition coupled terrestrial export of organic carbon in Ganga River (India): linking cross-domain carbon transfer to river DOC [J]. *International Aquatic Research*, 2015, 7(4): 273 – 285.
- [54] 曹昌丽, 梁梦琦, 何桂英, 等. 城镇化河流溶解性有机质的荧光特性与水质相关性: 以宁波市北仑区芦江为例 [J]. *环境科学*, 2018, 39(4): 1560 – 1567.
- [55] 陈昭宇, 李思悦. 三峡库区城镇化背景下河流 DOM 的吸收及荧光光谱特征 [J]. *环境科学*, 2019, 40(12): 5309 – 5317.
- [56] HU B Q, LI J, BI N S, et al. Effect of human-controlled hydrological regime on the source, transport, and flux of particulate organic carbon from the lower Huanghe (Yellow River) [J]. *Earth Surface Processes and Landforms*, 2015, 40: 1029 – 1042.
- [57] MIAO C Y, NI J R, BORTHWICK A G L. Recent changes of water discharge and sediment load in the Yellow River basin, China [J]. *Progress in Physical Geography: Earth and Environment*, 2010, 34(4): 541 – 561.
- [58] WALLING D E. Human impact on land-ocean sediment transfer by the world's rivers [J]. *Geomorphology*, 2006, 79(3/4): 192 – 216.
- [59] WU Y, ZHANG J, LIU S M, et al. Sources and distribution of carbon within the Yangtze River system [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2006, 71(1/2): 13 – 25.
- [60] ZHANG L J, XUE M, WANG M, et al. The spatiotemporal distribution of dissolved inorganic and organic carbon in the main stem of the Changjiang (Yangtze) River and the effect of the Three Gorges Reservoir [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2014, 119: 741 – 757.
- [61] KANG S, KIM J H, KIM D, et al. Temporal variation in riverine organic carbon concentrations and fluxes in two contrasting estuary systems: Geum and Seomjin, South Korea [J]. *Environment International*, 2019, 133. DOI: 10.1016/j.envint.2019.105126.
- [62] 孟凡勇, 肖晶, 仇晓龙, 等. 乌江梯级筑坝对河流碳酸氢根的影响机制 [J]. *地球与环境*, 2019, 47(6): 786 – 794.
- [63] 丁虎, 刘丛强, 郎赞超, 等. 河流水 – 气界面碳交换研究进展及趋势 [J]. *上海大学学报(自然科学版)*, 2015, 21(3): 275 – 285.
- [64] CIFUENTES L A, COFFINS R B, SOLORZANO L, et al. Isotopic and elemental variations of carbon and nitrogen in a mangrove estuary [J]. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 1996, 43(6): 781 – 800.
- [65] SAVOYE N, DAVID V, MORISSEAU F, et al. Origin and composition of particulate organic matter in a macrotidal turbid estuary: The Gironde Estuary, France [J]. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 2012, 108: 16 – 28.
- [66] SAVOYE N, AMINOT A, TREGUER P, et al. Dynamics of particulate organic matter $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ during spring phytoplankton blooms in a macrotidal ecosystem (Bay of Seine, France) [J]. *Marine Ecology Progress Series*, 2003, 255: 27 – 41.
- [67] 唐文魁, 陶贞, 高全洲, 等. 桂江主要离子及溶解无机碳的生物地球化学过程 [J]. *环境科学*, 2014, 35(6): 2099 – 2107.
- [68] ZHANG L K, QIN X Q, LIU P Y, et al. Estimation of carbon sink fluxes in the Pearl River basin (China) based on a water-rock-gas-organism interaction model [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 74: 945 – 952.
- [69] 程天雨, 周涛, 秦勇, 等. 河道型水库溶解无机碳同位素组成特征与来源——以万安水库为例 [J]. *生态学杂志*, 2018, 37(3): 661 – 666.
- [70] SPENCER R G M, HERNES P J, DINGA B, et al. Origins, seasonality, and fluxes of organic matter in the Congo River [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2016, 30: 1105 – 1121.
- [71] WU Y, EGLINTON T I, ZHANG J, et al. Spatiotemporal Variation of the Quality, Origin, and Age of Particulate Organic Matter Transported by the Yangtze River (Changjiang) [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2018, 123: 2908 – 2921.
- [72] 陈永娟, 胡玮璇, 庞树江, 等. 北运河水体中荧光溶解性有机物空间分布特征及来源分析 [J]. *环境科学*, 2016, 37(8): 3017 – 3025.
- [73] MCKNIGHT D M, BOYER E W, WESTEHRHOFF P K, et al. Spectrofluorometric Characterization of Dissolved Organic Matter for Indication of Precursor Organic Material and Aromaticity [J]. *Limnology and Oceanography*, 2001, 46(1): 38 – 48.
- [74] 闫金龙, 江韬, 高洁, 等. 两江交汇处水体溶解性有机质的吸收和荧光光谱特征: 以渠江 – 嘉陵江、涪江 – 嘉陵江为例 [J]. *环境科学*, 2015, 36(3): 869 – 878.
- [75] HUGUET A, VACHER L, RELEXANS S, et al. Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary [J]. *Organic Geochemistry*, 2009, 40(6): 706 – 719.
- [76] 周苗, 李思亮, 丁虎, 等. 地表流域有机碳地球化学研究进展 [J]. *生态学杂志*, 2018, 37(1): 255 – 264.
- [77] HEDGES J I, MANN D C. The characterization of plant tissues by their lignin oxidation products [J]. *Pergamon*, 1979, 43(11): 1803 – 1807.
- [78] WU Y P, MA B, ZHOU L, et al. Changes in the soil microbial community structure with latitude in eastern China, based on phospholipid fatty acid analysis [J]. *Applied Soil Ecology*, 2009, 43(2): 234 – 240.
- [79] 杨明星, 刘再华, 孙海龙, 等. 基于生物标志物法的珠江流域有机碳溯源及 DIC 施肥效应研究 [J]. *地球与环境*, 2017, 45(1): 46 – 56.
- [80] 邱璐, 姚鹏, 张婷婷, 等. 黄河下游颗粒有机碳的来源、降解与输运特征 [J]. *中国环境科学*, 2017, 37(4): 1483 – 1491.

- [81] 张玉龙, 冉勇. 珠江中下游颗粒有机质的碳氮¹³C 稳定同位素、氨基酸和木质素组成及其地球化学意义 [J]. 地球化学, 2014, 43(2): 114 - 121.
- [82] FERGUSON R J. Accuracy and precision of methods for estimating river loads [J]. *Earth Surface Processes and Landforms*, 1987, 12: 95 - 104.
- [83] BEALE B M L. Some uses of computers in operational research [J]. *Industrielle Organsation*, 1962, 31: 27 - 28.
- [84] LIU D, BAI Y, HE X Q, et al. Changes in riverine organic carbon input to the ocean from mainland China over the past 60 years [J/OL]. *Environment International*, 2020, 134. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105258>.
- [85] WEHRLI B. Biogeochemistry: Conduits of the carbon cycle [J]. *Nature*, 2013, 503: 346 - 347.
- [86] BORGES A V, DARCHAMBEAY F, LAMBERT T, et al. Effects of agricultural land use on fluvial carbon dioxide, methane and nitrous oxide concentrations in a large European river, the Meuse (Belgium) [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 610: 342 - 355.
- [87] RAN L, LE X X, RICHEY J E, et al. Long-term spatial and temporal variation of CO₂ partial pressure in the Yellow River, China [J]. *Biogeosciences*, 2015, 12: 921 - 932.
- [88] REIMAN J H, XU Y J. Dissolved carbon export and CO₂ outgassing from the lower Mississippi River-Implications of future river carbon fluxes [J/OL]. *Journal of Hydrology*, 2019, 578. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.124093>.
- [89] 钱伟, 陈莹, 杨柳明, 等. 闽江下游不同碳组分及其通量特征 [J]. *环境科学研究*, 2019, 32(4): 647 - 653.
- [90] LI S Y, LUO J C, WU D S, et al. Carbon and nutrients as indicators of daily fluctuations of pCO₂ and CO₂ flux in a river draining a rapidly urbanizing area [J/OL]. *Ecological Indicators*, 2020, 109. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2019.105821>.
- [91] BODMER P, HEINZ M, PUSCH M, et al. Carbon dynamics and their link to dissolved organic matter quality across contrasting stream ecosystems [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 553: 574 - 586.
- [92] MARESCAUX A, THIEU V, BORGES A V, et al. Seasonal and spatial variability of the partial pressure of carbon dioxide in the human-impacted Seine River in France [J]. *Scientific Reports*, 2018, 8. DOI: 10.1038/s41598-018-32332-2.
- [93] WANG F S, CAO M, WANG B L, et al. Seasonal variation of CO₂ diffusion flux from a large subtropical reservoir in East China [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, 103: 129 - 137.
- [94] WEISE L, ULRICH A, MOREANO M, et al. Water level changes affect carbon turnover and microbial community composition in lake sediments [J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2016, 92(5). DOI: 10.1093/femsec/fiw035.

(责任编辑: 向 飞)