穆涛敏,马凯月,阮 鹏,等.典型农业流域河流和地下水 CO_2 浓度时空变异 [J]. 中国环境科学, 2025,45(7):3935-3943.
Mu T M, Ma K Y, Ruan P, et al. The temporal and spatiotemporal variation of CO_2 concentration in river and groundwater in typical agricultural watersheds [J]. China Environmental Science, 2025,45(7):3935-3943.

典型农业流域河流和地下水 CO_2 浓度时空变异

穆涛敏[1],马凯月[1],阮 鹏[1],谈欣睿[1],邬建红[1,2],张方方[1],何圣嘉[1,2*],姜培坤[1,2] (1.浙江农林大学环境与资源学院,碳中和学院, 浙江 杭州 311300；2.浙江农林大学,省部共建亚热带森林培育国家重点实验室, 浙江 杭州 311300)

摘要：于 2023 年 10 月~2024 年 9 月在临安南苕溪上游流域定期开展常规水质及河流和地下水 CO_2 浓度监测,定量研究该地区河流水体、地下水 CO_2 浓度时空变异特征.结果表明:河流水体和地下水 CO_2 浓度均呈现显著的时间变化.在月尺度上,两者的峰值均出现于 7 月,但其最小值并不同步,分别出现在 12 月和 1 月;就季节尺度而言,河流水体和地下水 CO_2 浓度由高到低依次为: 夏季 > 春季 >秋季 > 冬季.整体来看,地下水 CO_2 浓度均值高达 (152.04±35.15)μmol/L,是河流浓度均值(33.24±6.19)μmol/L)的 4.57 倍,表明地下水是该地区水体 CO_2 排放一个重要的潜在"源".农业活动密集区水体 CO_2 浓度(河流 68.47μmol/L,地下水 306.09μmol/L)与林地区域(河流 20.64μmol/L,地下水 73.93μmol/L)相比普遍较高,且河流和地下水 CO_2 浓度与农业相关水质指标(如 TN、TP、DOC)均呈显著正相关(P<0.01),而与 DO、pH 值和 WT 呈显著负相关(P<0.01).基于多元线性回归方法,得到南苕溪上游流域不同土地利类型组合(面积占比)对该地区河流水体、地下水 CO_2 浓度的最佳影响半径分别为 750m (R^2 = 0.88)和 1250m (R^2 = 0.58).相关性分析结果表明,尽管在最佳影响半径内河流水体 CO_2 浓度与人居地相关性最强(r = 0.90,P<0.01),但地下水 CO_2 浓度变化更易受耕地占比的影响(r = 0.83,P<0.05).由此推断集约化农业生产可能是导致农业流域地下水 CO_2 的"富集"的一个重要原因,而 CO_2 浓度较高的地下水将成为临安南苕溪上游流域水体 CO_2 排放的一个重要来源.

关键词：河流；地下水；CO_2 溶存浓度；时空变异；土地利用
中图分类号：X52 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)07-3935-09

The temporal and spatiotemporal variation of CO_2 concentration in river and groundwater in typical agricultural watersheds.

MU Tao-min[1], MA Kai-yue[1], RUAN Peng[1], TAN Xin-rui[1], WU Jian-hong[1,2], ZHANG Fang-fang[1], HE Sheng-jia[1,2*], JIANG Pei-kun[1,2] (1.Faculty of Environment and Resources, Faculty of Carbon Neutrality, Zhejiang A & F University, Hangzhou 311300, China；2.State Key Laboratory of Subtropical Silviculture, Zhejiang A & F University, Hangzhou 311300, China), *China Environmental Science*, 2025,45(7)：3935~3943

Abstract：From October 2023 to September 2024, regular monitoring of water quality parameters and CO_2 concentrations in river water and groundwater was conducted in the upstream watershed of the Nantiao River in Lin'an, to quantitatively investigate their spatiotemporal variability. Results showed that both riverine and groundwater CO_2 concentrations exhibited pronounced temporal fluctuations. On a monthly scale, peak CO_2 concentrations in both river water and groundwater occurred in July, whereas the minima were temporally asynchronous, observed in December for rivers and January for groundwater, respectively. And seasonally, CO_2 concentrations in both river water and groundwater followed the order:summer > spring > autumn > winter. Overall, groundwater CO_2 concentrations averaged (152.04 ± 35.15) μmol/L, approximately 4.57 times higher than those in river water (33.24 ± 6.19 μmol/L), indicating that groundwater may represent a significant potential source of aquatic CO_2 emissions in this region. CO_2 levels were markedly elevated in agricultural zones (river:68.47μmol/L; groundwater: 306.09μmol/L) compared to forested areas (river: 20.64μmol/L; groundwater: 73.93μmol/L). Significant positive correlations (P < 0.01) were observed between CO_2 concentrations and agricultural-related water quality indicators (e.g., TN, TP, DOC), whereas negative correlations were found with DO, pH, and water temperature. Multiple linear regression revealed that the optimal spatial scales of land-use type combination influence on CO_2 concentrations were 750m for river water (R^2 = 0.88) and 1250m for groundwater (R^2 = 0.58). Within these spatial buffers, riverine CO_2 concentrations were most strongly associated with residential land cover (r = 0.90, P < 0.01), while groundwater CO_2 was more influenced by cropland proportion (r = 0.83, P < 0.05). These findings suggest that intensive agricultural activities may significantly contribute to CO_2 enrichment in groundwater, which in turn serves as an important source of aquatic CO_2 emissions in the upstream watershed of the Nantiao River in Lin'an.

Key words：rivers；groundwater；CO_2 dissolved concentration；spatio-temporal variation；land use

收稿日期：2024-12-11
基金项目：国家自然科学基金项目(42277045,42201122);浙江农林大学科研发展基金项目(2024LFR075)

* 责任作者, 副教授, hesj86@sina.cn

内陆水体每年排放进入大气的 CO_2 量可达 2.1Pg (以碳计),是大气 CO_2 的一个重要来源[1-2].其中,河流作为陆地淡水系统重要组成部分,每年排放的 CO_2 约为 18 亿 t,约占内陆水体 CO_2 排放总量的 85.7%[2].与此同时,地下水作为全球最大的淡水储量[3],由于其与地表水的水力联系,基流排放常构成河道径流的重要组成部分[4-5].在高降雨量或灌溉频繁的地区,土壤中的 CO_2 容易被淋洗进入地下水,从而成为河流水体乃至大气 CO_2 排放的潜在、隐蔽来源[6-7].尽管河流 CO_2 排放的相关研究已取得显著进展,但地下水作为碳排放源的作用尚未得到充分评估,尤其是在农业流域,地下水碳循环过程及其与大气的交换机制仍然存在显著的不确定性[8].

地下水与大气之间的直接气体交换较为有限,但其通过基流形式输出的径流占河道总径流的比例可达 37%~70%[9-10].地下水不仅是枯水期河道径流的最主要来源,也是丰水期河道径流的重要组成部分[11].换言之,地下水以基流形式向地表迁移过程中,与大气充分接触并释放 CO_2,因而成为大气潜在的排放源[12-13].近年来,农业活动、土壤特性及土地利用方式对地下水 CO_2 浓度的影响受到广泛关注.集约化农业活动 (如施肥和灌溉) 往往加速地下水中有机质的分解,进而导致 CO_2 浓度升高[6].由于农业活动在全球范围内的广泛分布,地下水 CO_2 浓度的升高可能对区域乃至全球碳循环产生深远影响.然而,由于地下水系统的复杂性以及监测手段的局限,当前对地下水 CO_2 浓度的时空变异性及其排放机制仍存在较大的不确定性.尤其是在我国南方丘陵的农业流域,地下水气体交换系统的研究较为匮乏[14].这使得我们难以准确评估农业流域地下水在全球碳循环中的贡献.当前,对地下水 CO_2 排放通量的估算大多基于平均浓度值[12,15],但这种方法未能充分考虑时间和空间上的变异性,可能影响 CO_2 排放通量的准确估算.

南苕溪流域位于浙江省,是我国南方地区一个典型的农业流域,具有多样化的土地利用类型和高强度的农业活动.为更好地明确农业活动对区域水体碳循环的影响,本研究采用顶空平衡法和多元回归分析方法,研究流域尺度上河流水体、地下水中 CO_2 浓度的时空变异特征,并分析不同土地利用类型面积占比对水体 CO_2 浓度的影响.通过相关特征的识别与关联性分析,旨在为农业流域碳排放估算与土地利用管理提供基础数据和科学依据.

1 材料与方法

1.1 研究区位概况

南苕溪上游流域位于浙江省杭州市临安区(119°28′~119°45′E,30°11′~30°27′N,图 1),总面积约 342km^2,平均海拔为 337m.南苕溪穿越太湖源景区、里畈水库、太湖源镇和临安城区,最终注入青山湖水库.流域地形自上而下呈现山溪、耕地、果园、村庄和城镇的分布特征.南苕溪属山溪性河流,全长 63km,河道坡度大,流速快,年径流量约为 5.85 亿 m^3.该地区属于中亚热带湿润季风气候区,年平均气温为 17.1℃,年降雨量丰沛,日照充足,多年平均降雨日数为 161d,多年平均降雨量和蒸发量分别为 1636mm 和 971mm,降雨主要集中在 4 月~9 月,占全年降雨量的约 50%.

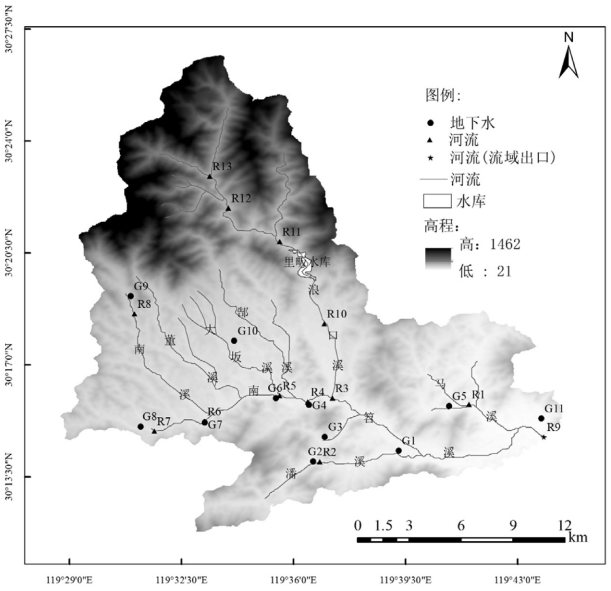


图 1 南苕溪上游流域位置和采样点示意

Fig.1 Geographical location and sampling site distribution in the upstream of the Nantiao River watershed

1.2 样品采集处理

本研究共布设 24 个采样点,其中河流水体采样点 13 个,地下水采样点 11 个(图 1),于 2023 年 10 月至 2024 年 9 月进行常规水质及 CO_2 浓度测定(频率为 1 次/月).

水样采集与分析:采集水样装于 2.5L 的聚乙烯

瓶内,封装后立即运回实验室,并在 4℃条件下冷藏保存,测定总氮(TN)、总磷(TP)、可溶性碳(DOC).水质测定:TN 采用过硫酸钾氧化—紫外分光光度法(GB11893-89)测定;TP 通过过硫酸钾消解法(GB11893-89)测定;可溶性有机碳(DOC)则采用总有机分析仪测定(Muli N/C 3100,德国).所有样品在 24h 内完成测定.其他水质指标,如 pH 值、电导率(EC)、溶解氧(DO)和温度(WT)则使用便携式水质分析仪在野外现场进行测定.

CO_2 气体采集与分析:使用卡盖式采水器在采样点采集水体,首先使用带有三通阀的 100mL 注射器进行润洗,再从采水器中缓慢抽取 50mL 水样到注射器中,再注入 50mL 的高纯氮气(浓度大于 99.999%),使气液体积比为 1:1,现场摇晃 10min,再静置 30min 至气液平衡,将上层平衡气体注入 50mL 气袋中储存.CO_2 气体测定:使用顶空平衡法分析计算水体 CO_2 浓度[16-17]—气相色谱仪(岛津 GC-2014plus).

1.3　河流、地下水 CO_2 浓度计算

本研究所采用的河流水体与地下水 CO_2 浓度计算公式如下[18]:

$$C = C_0\left[\left(\frac{\beta RT}{24.47}\right)+\frac{V_1}{V_2}\right] \tag{1}$$

式中:C、C_0 分别是水体 CO_2 浓度和平衡器内气—液平衡时气相中 CO_2 浓度,μmol/L;T 表示平衡过程中水体的温度,K;24.47 是气体摩尔体积,L/mol;R 则是理想气体状态常数,8.314J/(mol·K);V_1 和 V_2 别是平衡器中气体和水体的体积,mL;β为 Bunsen 系数, L/(L·Pa).

Bunsen 系数是在一个标准大气压的条件下,单位体积的溶存剂溶解气体溶质的最大体积, β 的计算公式如下[18]:

$$\beta = 22.4\times10^{-6}\times K_{\mathrm{H}} \tag{2}$$

式中:K_{H} 表示在采样时的水温和标准大气压的条件下,对于 CO_2 的 Henry 的常数μmol/(L·Pa),计算方式如下:

$$K_{\mathrm{H}} = K_{\mathrm{H}}^{\theta}\cdot\exp k_T\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T^{\theta}}\right) \tag{3}$$

式中: K_{H}^{θ} 是在 298.15K 和 101325Pa 条件下的 Henry 常数,根据 Sander[19]研究表明,将 CO_2 的 K_{H}^{θ} 取值为 0.35 μmol/(L·Pa);k_T表征 Henry 常数随温度变化的参数,通常 CO_2 的 k_T取值为为 2405; T 是水样的实际温度;T^{θ}是 Henry 常数的参考温度,取值为 298.15K.

1.4　土地利用组成对水体 CO_2 浓度最佳影响半径的确定

土地利用组成是指一定区域内不同土地利用类型的分布面积占比.一方面由于不同土地利用方式对水体 CO_2 浓度的影响存在显著差异:例如,农业用地因施肥和灌溉会增加水体有机质,促进 CO_2 释放[20];而居民用地通过地表径流携带污染物,也会导致 CO_2 浓度升高[21].另一方面,现实中某一采样点周边一定范围内通常包括了多种土地利用类型,且不同土地利用方式对于固定采样点位的污染物浓度的影响通常随着距离的增加而衰减.相关研究表明,以某一固定采样点为中心,以一定距离为半径建立缓冲区后,统计该区域内各种土地利用类型的占比,以此来分析不同土地利用类型对污染污染物的影响[22,25].与之相对应的,实际上能够最好地反映采样点周边不同土地利用类型对该采样点位污染物综合影响时的这个缓冲区半径即为最优影响半径.

本研究中采用多元线性回归模型来确定最优影响半径:以采样点为中心,在 50~1500m 范围内,分别提取 50,100,250,500,750,1000,1250,1500m 共 8 种不同半径的缓冲区,建立 CO_2 浓度与土地利用类型面积占比的多元线性回归模型 [公式(4)],以模型的最高拟合优度 (R^2) 来确定最佳影响半径[23]:

$$y = a_0 + a_1\cdot x_1 + a_2\cdot x_2 + \cdots + a_n\cdot x_n + \varepsilon \tag{4}$$

式中:y 为多变量;$x_1,x_2\cdots x_n$ 为自变量;a_0 为常数项;$a_1,a_2\cdots a_n$为回归系数;ε为常规项.

2　结果与讨论

2.1　水质参数

2023 年 10 月~2024 年 9 月,如图 2 所示,河流、地下水温度均呈现先下降再上升的变化趋势,且两者的最大值分别出现在 7 月(30℃)和 8 月(24℃),最低值则同步出现于 1 月.河流水体溶解氧均值为 9.66mg/L [图 2(a)],约为地下水均值(5.37mg/L)的 1.8 倍 [图 2(b)],由于地下水与大气接触面积有限,流动速度较慢且水流路径不同,导致其溶解氧浓度通常低于地表水[24].此外,该地区地下水电导率均值分别为 260.96 mS/cm [图 2(d)],而河流则为 148.51μS/cm [图 2(c)],主要原因是地下水长期与地质层接触,溶解了更多的矿物质,尤其是在富含矿物质的地质环境

中,地下水更易溶解和携带矿物质[25];相较之下,河流水由于持续的流动和稀释作用,矿物质含量相对较低,因此电导率值也较低[26].同时,河流水体和地下水的 pH 均值分别为 8.08 和 7.22,均呈现轻微碱性(pH>7).河流水体的pH值较高,主要受农业施肥的直接影响,导致碱性物质流入河道[27].

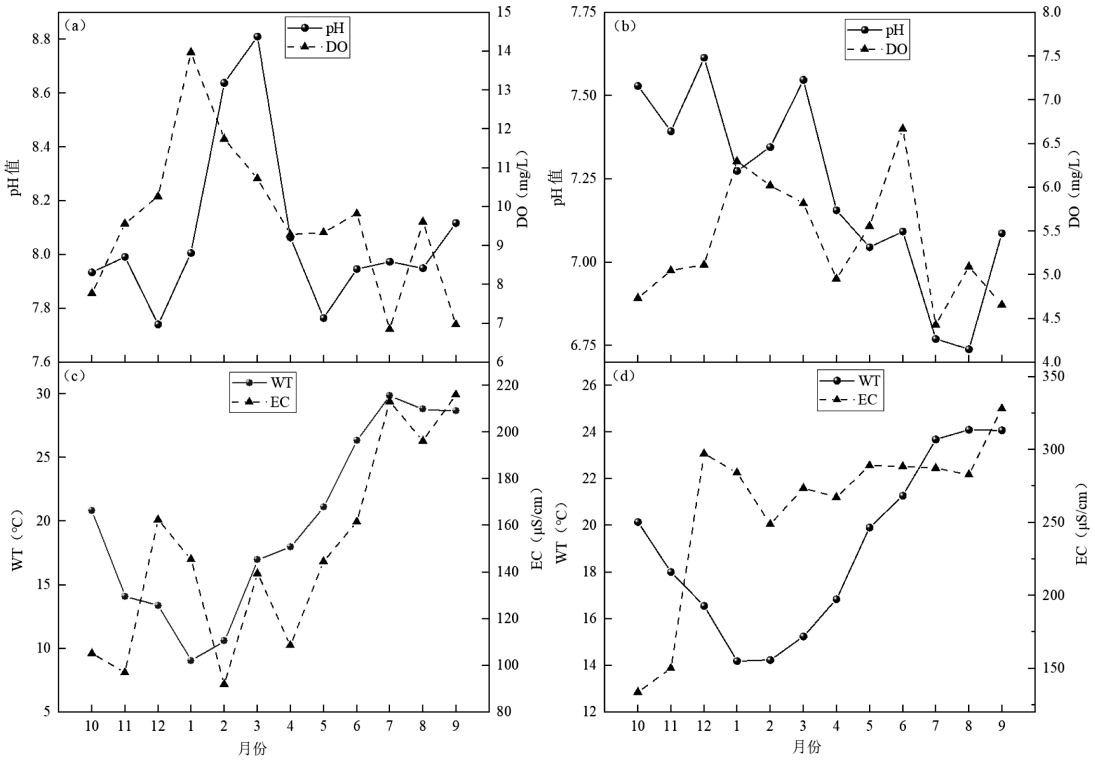


图 2 河流水体和地下水 pH 值、DO、WT 和 EC 月变化

Fig.2 Monthly variations of pH, DO, WT, and EC in river water and groundwater

2.2 水体 CO_2 浓度时间变化及其差异

如图 3 所示,研究区内河流水体和地下水的 CO_2 浓度均表现出显著的时间动态变化.月尺度上,河流水体的 CO_2 浓度在 7 月达到最大值 48.15μmol/L,最小值出现在 12 月(16.10μmol/L);地下水 CO_2 浓度在 7 月也达到峰值(278.69μmol/L),峰值是河流峰值的 5.79 倍,而其最低值(72.52μmol/L) 出现在 1 月 [图 3(a)].季节尺度上,河流水体 CO_2 浓度由高到低依次为夏(42.54μmol/L)>春(30.64μmol/L)>秋(29.15μmol/L)>冬(29.06μmol/L),且地下水的季节模式与河流相同,最高浓度是夏季,其浓度为 232.25μmol/L,最低则是冬季(108.65μmol/L).这种变化是由于温度变化和时间段内农作物施肥活动的影响所致[26,28].进一步分析表明,研究区内河流水体、地下水中 TN、TP 和 DOC 浓度存在显著差异(P<0.05,图 4),致使该区域地下水 CO_2 浓度明显高于河水,就平均浓度而言,前者 (152.04±35.15)μmol/L 约为后者 (33.24±6.19) μmol/L 的 4.57 倍.这种差异源于地下水与河流水体中营养物质分布的不同所导致,地下水通常受到地质结构和土壤层的过滤和吸附作用的影响,从而导致营养物质和有机物的累积[29].温度变化和农业施肥活动是影响水体 CO_2 浓度的两个关键因素,二者通过不同的机制导致 CO_2 浓度增加.温度变化主要通过调节微生物活性和有机物分解过程来影响水体 CO_2 浓度.具体而言,温度升高会显著加速微生物的代谢速率,优化其群落结构,从而促进有机物的分解和矿化,导致 CO_2 释放量增加[30].相反,温度降低则会抑制微生物活性,减缓有机物分解速率,进而减少 CO_2 的产生[32].

农业施肥活动则通过输入外源营养物质影响水体 CO_2 浓度[31].施肥后经过降雨冲刷,大量有机物质和无机营养盐 (如氮、磷化合物) 通过地表径流和地下渗透等途径进入水体.这些外源输入为水体微生物的生长繁殖提供了充足的底物,同时可能引

发水体富营养化.在富营养化条件下,藻类等浮游植物大量繁殖,其生命活动会暂时消耗水体中的 CO_2.然而,在藻华暴发后的衰亡期,大量藻类有机质的分解过程会显著增加 CO_2 浓度.这一过程通常伴随着水体溶解氧的消耗,形成厌氧环境,进一步促进 CO_2 的产生和释放.

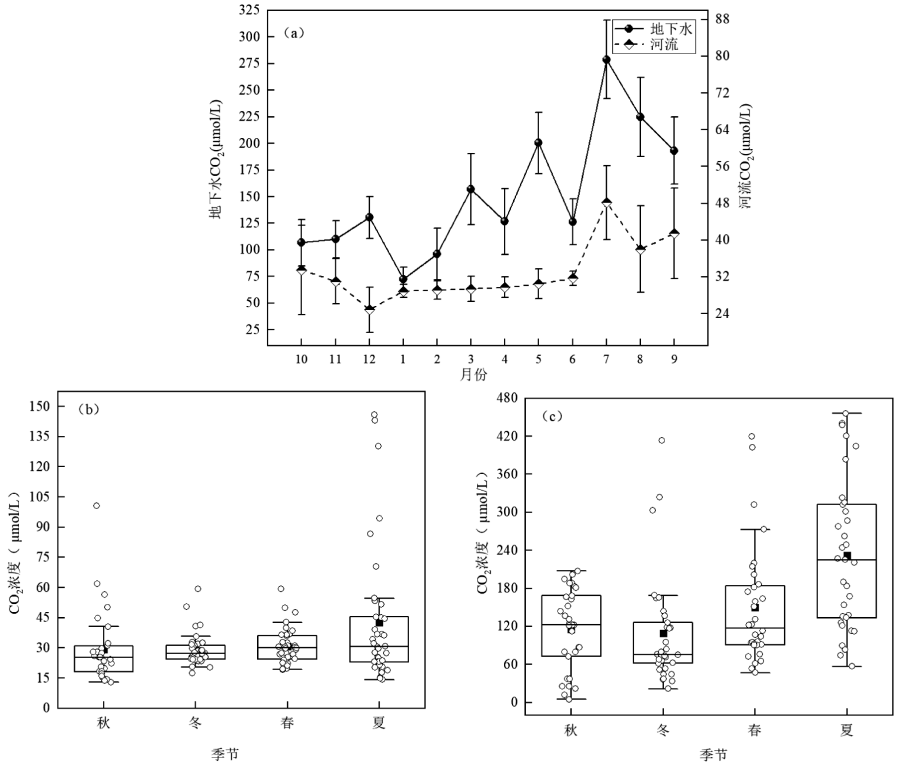


图 3　(a)河流水体和地下水 CO_2 浓度月变化、(b)河流和(c)地下水季节性变化

Fig.3　(a) Monthly variations of CO_2 concentration in river water and groundwater, (b) seasonal variations of river and (c) seasonal variations of groundwater

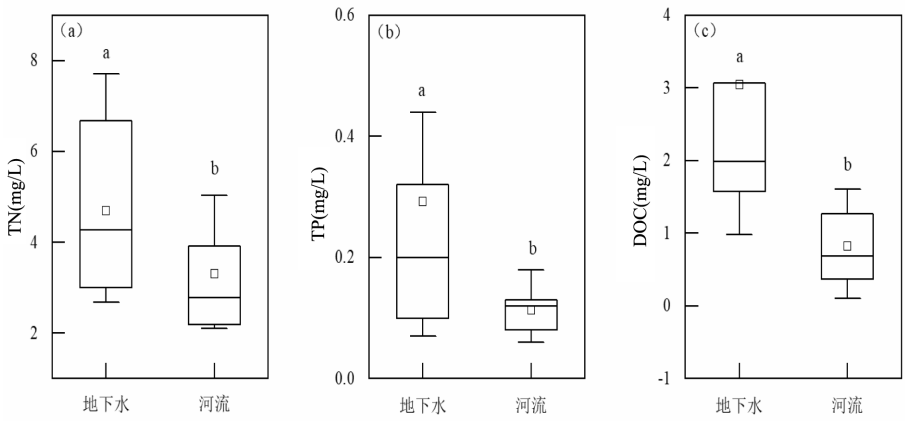


图 4　河流水体和地下水(a) TN, (b) TP 和(c) DOC 的差异

Fig.4　Differences in (a) TN, (b) TP, and (c) DOC between river water and groundwater

2.3　CO_2 浓度空间分布特征

南苕溪流域内不同水体 CO_2 浓度受到土地利用类型和人类活动等因素的影响,存在明显的空间变异.根据图 5a 所示,在农业活动较为集中的南溪上游(R8)和马溪中游(R1)区域,河流水体 CO_2 浓度分别为 68.47μmol/L 和 48.26μmol/L.这种较高的 CO_2 浓度主要归因于较高的 TN(3.85~6.39mg/L)、TP(0.12~0.18mg/L) 和 DOC(0.52~1.21mg/L) 浓度(图 5),然而林地富集区域的浪口溪上游 (R13) 区域 CO_2 浓度较低,农业活动较为集中区域的 CO_2 浓

度是其 2.34 倍(20.24μmol/L),其显示出较低的 TN(2.17mg/L)、TP(0.07mg/L)和 DOC(0.10mg/L)浓度.营养物质的富集促进了微生物的繁殖,进而增加了水体中的 CO_2 浓度[33-35].与此同时,地下水的 CO_2 浓度也表现出明显的空间变异,结果显示南苕溪中游(G3)和大坂西下游(G6)CO_2 浓度分别为 306.09μmol/L 和 204.42μmol/L,这主要受到农业活动和生活污水的影响,污染物通过土壤渗透进入地下水,从而增加了 TN、TP 和 DOC 浓度,分别在 4.28~6.68mg/L、0.19~ 0.27mg/L 和 2.23~10.75mg/L 之间.Johnson 等[36]研究同样得出农业活动和居民生活污水中营养物质和有机物渗透到地下水中会导致 CO_2 浓度饱和.农业活动集约区域 CO_2 浓度高于林地富集区域,形成其差异原因主要是林地在控制土壤侵蚀和减少营养物质流失方面起到了重要作用,并且较低的营养物质输入有效地限制了水体中 CO_2 浓度的增加[37-38].

相关性分析结果表明(表 1),水体中 CO_2 浓度与 TN($r = 0.54$, $P< 0.01$)、TP($r = 0.56$, $P < 0.01$)、DOC($r = 0.73$, $P < 0.01$)、电导率 ($r = 0.44$, $P < 0.05$)、气温($r = 0.80$, $P < 0.01$)和风速 ($r = 0.62$, $P < 0.05$)之间存在显著正相关,而与 pH 值($r = -0.85$, $P < 0.01$)、DO($r = -0.62$, $P < 0.01$)和 WT($r = -0.53$, $P < 0.01$)之间存在显著负相关.随着 DOC 浓度增加促进微生物和浮游植物的生长,从而导致水体中 CO_2 的积累[39-40].同时,在夏季气温较高时,水体容易发生分层现象,导致底层水体与大气的交换减弱,从而造成底层 CO_2 的积累;从整体水体的角度来看,CO_2 浓度可能随着气温的升高而呈现上升趋势[41].随着 pH 值的降低,水体中的碳酸平衡产生更多溶解的 CO_2 移动,因此低 pH 值环境下,水中 CO_2 的溶解态浓度会增加[40].此外,在富氧条件下,有机物的分解确实可能通过需氧呼吸加速 CO_2 的释放.然而,本研究中溶解氧与 CO_2 浓度显著负相关的结果表明,光合作用对水体中 CO_2 浓度的调控作用显著高于呼吸作用和有机物分解过程的贡献.更具体地,溶解氧浓度的升高通常与光合作用的增强相关,光合作用通过吸收 CO_2 来降低水体中的 CO_2 浓度,从而解释了两者之间的负相关性[42].尽管有机物分解和呼吸作用也会导致 CO_2 释放,但这些过程往往在溶解氧浓度较低时更为显著,因此在富氧环境下,它们对 CO_2 浓度的影响相对较小[43].由此可知,溶解氧浓度的升高主要反映光合作用过程对 CO_2 的有效消耗,而非有机物分解对 CO_2 的释放效应占主导地位[44].

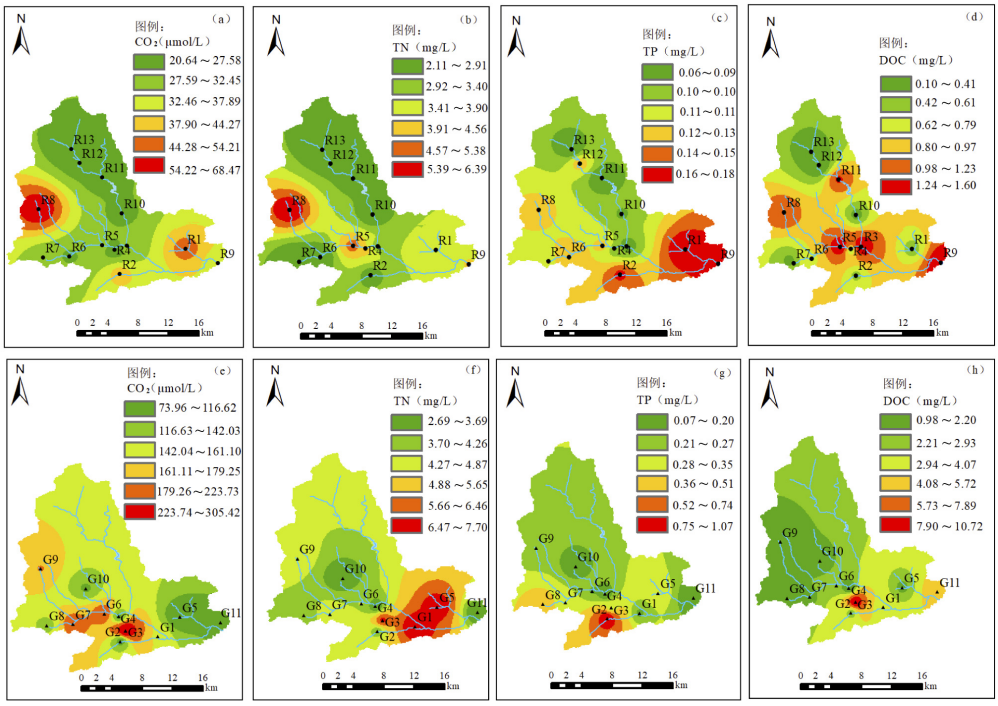


图 5 河流水体 CO_2、TN、TP、DOC 和地下水 CO_2、TN、TP、DOC 浓度的空间分布

Fig.5 Spatial distribution of CO_2, TN, TP, and DOC concentrations in river water, and CO_2, TN, TP, and DOC concentrations in groundwater

表 1　水体 CO_2 浓度与环境因子相关性

Table 1　Correlation between CO_2 concentration in water bodies and environmental factors

TN	TP	DOC	DO	pH 值	电导率	水温	气温	风速
0.54**	0.55**	0.73**	−0.61**	−0.85**	0.44*	−0.53**	0.80**	0.62*

注:*表示双尾检验在0.05级别显著相关,**表示双尾检验在0.01级别显著相关.

2.4　土地利用类型对 CO_2 浓度相关性分析

南苕溪上游流域的土地利用类型丰富,主要包括耕地(L1)、林地(L2)、草地(L3)、水域(L4)和居民地 (L5).以往研究,500m 半径的缓冲区应用较广,因为该半径内土地利用类型相对丰富,而分析方法较为简单.然而,越来越多的研究表明,由于地形、土壤条件等多种因素的影响,500m 半径并非适用于所有研究区域[45].鉴于此,本研究采用多元线性回归方法,通过不同土地利用类型组合对研究区域河流水体及地下水 CO_2 浓度的最优影响半径.确定了不同土地利用类型组合对该区域河流水体和地下水 CO_2 浓度的最优影响半径分别为 750m(R^2=0.88)和 1250m (R^2=0.58)(图 6).与传统的 500m 经验值相比差异显著,可能会引起研究结果的不确定性,因此本研究根据具体情况确定最适宜的影响半径.

由表 2 所示,河流水体 CO_2 浓度与 L1、L4 和 L5 呈现正相关,与 L2 和 L3 为负相关,其中,L5 产生生活污水排放是导致富营养化主要来源,所以与河流水体 CO_2 浓度相关性是显著强相关(r=0.90,P< 0.01).有研究表明,生活污水中含有高浓度有机物质,因而促进了河流水体中水生植物生长[46],导致河流水体 CO_2 浓度增加.且秋季期间植物根系分泌物和枯落物为微生物提供了丰富的碳源,其碳源经过微生物代谢过程转化为 CO_2,并释放到水体中,进一步增加了河流水体 CO_2 浓度.地下水 CO_2 浓度与 L2 呈现负相关,而与其他土地利用类型均呈现正相关.L1 与地下水 CO_2 浓度呈现显著正相关(r=0.83,P<0.05),主要由于农业活动(如耕作和施肥等)导致的污染物通过土壤渗透到地下水中,这些污染物中包括有机物质和肥料中碳源,使地下水 CO_2 浓度超饱和[36].此外,有研究表明农业区施肥和灌溉活动增加了可溶性有机碳浓度,从而促进了微生物活性,导致地下水 CO_2 浓度增加[47].L5 相关性小于 L1,可能由于 L5 区域硬质地表(如混凝土和沥青)减少了降水渗透,因此对地下水 CO_2 浓度影响较小.

随着人口增长与城市发展,居民地规模扩大,生活污水排放可能上升,若污水处理设施不足,河流水体 CO_2 浓度压力将增大].农业追求高产,化肥和灌溉用水增多,会使地下水 CO_2 浓度升高[48].不过,推广生态生活方式、创新污水处理技术、发展绿色农业,有望缓解或逆转这一趋势[49].

基于此,在实际应用中,城市规划需合理布局居民地,强化污水处理设施建设与管理,保证污水达标排放,降低对河流水体 CO_2 浓度的影响.农业生产应推行精准农业技术,按需施肥灌溉,减少农业活动对地下水 CO_2 浓度的影响,同时在耕地周边设生态缓冲带,种植净化植物,降低农业污染风险[50].

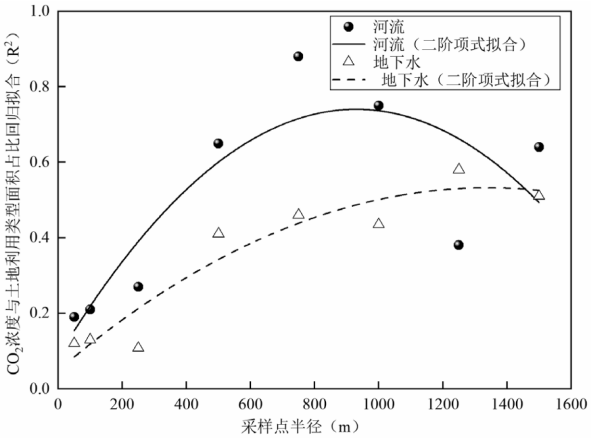


图 6　河流和地下水 CO_2 浓度与采样点不同半径缓冲区内土地利用类型组合的拟合优度

Fig.6　Goodness of fit between CO_2 concentrations in river water and groundwater and land use type combinations within different radius buffers of sampling points

表 2　河流和地下水 CO_2 浓度与土地利用类型面积占比相关性

Table 2　Correlation between CO_2 concentrations in river water and groundwater and land use type area proportions

水体	L1	L2	L3	L4	L5
河流	0.54	−0.58	−0.36	0.33	0.90**
地下水	0.83*	−0.83**	0.10	0.68*	0.56

注:*表示双尾检验在0.05级别显著相关,**表示双尾检验在0.01级别显著相关.

3　结论

3.1　南苕溪上游流域内河流水体和地下水 CO_2 浓度均呈现显著的时间变化.在月尺度上,两者的峰值

均出现于 7 月,但其最小值并不同步,分别出现在 12 月和 1 月;就季节尺度而言,河流水体和地下水 CO_2 浓度由高到低依次为:夏季>春季>秋季>冬季.整体来看,地下水 CO_2 浓度均值高达(152.04±35.15)μmol/L,是河流浓度均值(33.24±6.19)μmol/L 的 4.57 倍,表明地下水是该地区水体 CO_2 排放一个重要的潜在“源”.

3.2 农业活动密集区水体 CO_2 浓度(河流 68.47μmol/L,地下水 306.09μmol/L)与林地区域(河流 20.64μmol/L,地下水 73.93μmol/L) 相比普遍较高,且河流和地下水 CO_2 浓度与农业相关水质指标(如 TN、TP、DOC) 均呈显著正相关(P<0.01),与溶解氧、pH 值和温度显著负相关(P<0.01).

3.3 不同土地利用组合类型组合对临安南苕溪上游流域河流水体和地下水体CO_2浓度的最佳影响半径分别为 750m(R^2=0.88)和 1250m(R^2=0.58),在这些影响半径内,居民地是导致河流水体 CO_2 浓度增加的主要因素 (r=0.86,P<0.01),而耕地则是导致地下水 CO_2 浓度增加的主要原因(r=0.72,P<0.05).

参考文献:

[1] Montzka S A, Dlugokencky E J, Butler J H. Non-CO_2 greenhouse gases and climate change [J]. Nature, 2011,476(7358):43-50.

[2] Raymond P, Hartmann J, Lauerwald R, et al. Global carbon dioxide emissions from inland waters [J]. Nature, 2013,503(7476):355-359.

[3] De G I E, Rens L P H, Gleeson T, et al. A global-scale two-layer transient groundwater model: development and application to groundwater depletion [J]. Advances in Water Resources, 2017,102: 53-67.

[4] He S J, Lu J. Dissolved phosphorus export through baseflow in an intensively cultivated agricultural watershed of eastern China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021,28:32866-32878.

[5] Aboelnour M, Gitau M W, Engel B A. A Comparison of Streamflow and Baseflow Responses to Land-Use Change and the Variation in Climate Parameters Using SWAT [J]. Water, 2020,12(1):191.

[6] Worral F, Burt T P. The release of CO_2 from river waters-the contribution of excess CO_2 from groundwater [J]. Biogeochemistry, 2005,76(2):299-317.

[7] Li M, Peng C, Zhang K, et al. Headwater stream ecosystem:an important source of greenhouse gases to the atmosphere [J]. Water Research, 2021,190,116738.

[8] Taylor R G, Scanlon B, Döll P, et al. Ground water and climate change [J]. Nature Climate Change, 2013,3(4):322-329.

[9] Quan L, Liu C, Niu C et al. Analysis of variation trend and driving factors of baseflow in typical Yellow River Basins [J]. Water, 2023, 15(20):3647.

[10] Ren H, Wu G, Shu L et al. Hydrological modeling to unravel the spatiotemporal heterogeneity and attribution of baseflow in the yangtze river source area, China [J]. Water, 2024,16:2892.

[11] He S J, Yan Y, Yu K, et al. Baseflow estimation based on a self-adaptive non-linear reservoir algorithm in a rainy watershed of eastern China [J]. Journal of Environmental Management, 2023,332:117379.

[12] Sadat-Noori M, Maher D T, Santos I R. Groundwater discharge as a source of dissolved carbon and greenhouse gases in a subtropical estuary [J]. Estuaries and Coasts, 2016,39(3):639-656.

[13] Sadat-Noori M, Tait D R, Maher D T, et al. Greenhouse gases and submarine groundwater discharge in a Sydney Harbour embayment (Australia) [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2018,207:499-509.

[14] Sadat-Noori M, Glamore W, Rahman P, et al. Porewater exchange drives trace metal, dissolved organic carbon and total dissolved nitrogen export from a temperate mangrove wetland [J]. Science of the Total Environment, 2019,687:1340-1353.

[15] Sadat-Noori M, Rutlidge H, Andersen M S, et al. Quantifying groundwater carbon dioxide and methane fluxes to an urban freshwater lake using radon measurements [J]. Science of the Total Environment, 2021,797:149184.

[16] 高 洁,郑循华,王 睿,等.漂浮通量箱法和扩散模型法测定内陆水体 CH_4 和 N_2O 排放通量的初步比较研究 [J]. 气候与环境研究. 2014,19(3):290-302.
Gao J, Zheng X H, Wang R, et al. A preliminary comparative study on the determination of CH_4 and N_2O emission fluxes in inland water by floating flux box method and diffusion model method [J]. Climate and Environmental Studies. 2014,19(3):290-302.

[17] 肖启涛,胡正华,James Deng,等.杀菌剂对湖泊水体温室气体浓度分析的影响 [J]. 环境科学, 2014,35(1):356-364.
Xiao Q T, Hu Z H, James D, et al. Effect of microbial agents on the analysis of greenhouse gas concentrations in lake water [J]. Environmental Science, 2014,35(1):356-364.

[18] Wang R, Zhang H, Zhang W, et al. An urban polluted river as a significant hotspot water-atmosphere exchange of CH_4 and N_2O [J]. Environmental Pollution, 2020,264:114770.

[19] Sander R. Compilation of Henry's law constants(version 4.0) for water as solvent [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015,15(8):4399-4981.

[20] 史家宾,王圆媛,曹琰梅,等.农业小流域句容水库出入库水体 CO_2、CH_4 浓度与通量特征 [J]. 生态与农村环境学报, 2024,40(11):1485-1494.
Shi J B, Wang Y Y, Cao Y M, et al. CO_2 and CH_4 concentrations and flux characteristics of Jurong Reservoir in and out of Jurong Reservoir in agricultural watershed [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2024,40(11):1485-1494.

[21] 刘改过,曾 勇,闫铁柱.城市河流温室气体浓度及排放通量的时空特征 [J]. 中国环境科学, 2023,43(8):4409-4417.
Liu G G, Zeng Y, Yan T Z. Spatiotemporal characteristics of greenhouse gas concentration and emission flux in urban rivers [J]. China Environmental Science, 2023,43(8):4409-4417.

[22] 闫佰忠,肖长来,刘泓志,等.吉林市城区土地利用对地下水污染空间分布的影响 [J]. 中国环境科学, 2015,35(3):887-896.

Yan B Z, Xiao C G, Liu H Z, et al. Effects of urban land use on spatial distribution of groundwater pollution in Jilin city [J]. Chinese Environmental Science, 2015,35(3):887−896.

[23] Lee S M, Min K D, Woo N C et al. Statistical models for the assessment of nitrate contamination in urban groundwater using GIS [J]. Environmental Geology, 2003,44:210−221.

[24] Lu J & Wang Z. Oxygen dynamics in groundwater:a review [J]. Water Research, 2020,186,116386.

[25] Cao J, Huang S, Li M, et al. Spatial distribution and risk assessment of groundwater contamination in a rapid urbanization area [J]. Environmental Pollution, 2021,268,115832.

[26] Sheng J D, Zhong F Z, Hui D, et al. Spatiotemporal variations of riverine CO_2 partial pressure and its effect on CO_2 flux at the water−air interface in a Small Karst river [J]. Aquatic Geochemistry, 2022,28: 135−154.

[27] Li P, Wu J, & Qian H. Hydrogeochemistry and quality assessment of shallow groundwater in the southern part of the Yellow River alluvial plain (China) [J]. Environmental Earth Sciences, 2019,78(2):47.

[28] Laini A, Bartoli M, Castaldi S, et al. Greenhouse gases (CO_2, $CH_4$and N_2O) in lowland springs within an agricultural impacted watershed (Po River Plain, northern Italy) [J]. Chemistry and Ecology, 2011,27: 177−187.

[29] Li J, Chen Q, Wang T, et al. Hydrochemistry and nutrients determined the distribution of greenhouse gases in saline groundwater [J]. Environmental Pollution, 2021,286:117383.

[30] Yvon−Durocher G, Allen A P, Montoya J M, et al. Reconciling the temperature dependence of respiration across timescales and ecosystem types [J]. Nature, 2012,487(7408):472−476.

[31] Davidson E A, Janssens I A, Luo Y Q. Temperature sensitivity of soil carbon decomposition and feedbacks to climate change [J]. Nature, 2006,440(7081):165−173.

[32] Kirschbaum M U F. The temperature dependence of soil organic matter decomposition, and the effect of global warming on soil organic C storage [J]. Soil Biology and Biochemistry, 1995,27(6):753−760.

[33] Hao X, Rui H Y, Zhuang Z, et al. Greenhouse gas emissions from the water−air interface of a grassland river: a case study of the Xilin River [J]. Scientific Reports, 2021,11:1−14.

[34] 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, 2007,10:172−185.

[35] Liu Q, Liang Y, Cai W, et al. Changing riverine organic C:N ratios along the Pearl River: implications for estuarine and coastal carbon cycles [J]. Science of the Total Environment, 2020,709:136052.

[36] Johnson M S, Lehmann J, Couto E.G, et al. DOC and DIC in flow paths of Amazonian headwater catchments with hydrologically contrasting soils [J]. Biogeochemistry, 2006,81:45−57.

[37] Liu X, Wang X, Zhang L, et al. Impact of land use on shallow groundwater quality characteristics associated with human health risks in a typical agricultural area in Central China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021,28:1712−1724.

[38] Lee J W, Park S R, Lee S W. Effect of land use on stream water quality and biological conditions in multi−scale watersheds [J]. Water, 2023,15(24):4210.

[39] Xiao Q, Hu Z, Hu C, et al. A highly agricultural river network in Jurong Reservoir watershed as significant CO_2 and CH_4 sources [J]. science of the Total Environment, 2021,769:144558.

[40] Tang W, Jun X, Li S. Rapid urbanization effects on partial pressure and emission of CO_2 in three rivers with different urban intensities [J]. Ecological Indicators, 2021,125,107515.

[41] Sobek S, Tranvik L J, & Cole J J. Carbon cycling in large lakes of the world:A synthesis of production, burial, and lake−atmosphere exchange estimates [J]. Global Biogeochemical Cycles, 2005,19(3): GB3002.

[42] 梁佳辉,田琳琳,周钟昱,等.太湖流域上游南苕溪水系夏秋季水体溶存二氧化碳和甲烷浓度特征及影响因素 [J]. 环境科学, 2021, 42(6):2826−2838.
Liang J H, Tian L L, Zhou Z Y, et al. Characteristics and influencing factors of dissolved carbon dioxide and methane concentrations in the upper Nanxiao creek watershed of the Taihu Basin during summer and autumn [J]. Environmental Science, 2021,42(6):2826−2838.

[43] Yuan D N, Li S Y, Xu J, et al. Response of dissolved carbon dioxide and methane concentrations to environmental warming in shallow lakes [J]. Water Research, 2024,207:121116.

[44] 俞　焰,刘德富,杨正健,等.千岛湖溶解氧与浮游植物垂向分层特征及其影响因素 [J]. 环境科学, 2017,38(4):1393−1402.
Yu Y, Liu D F, Yang Z J, et al. Vertical stratification characteristics of dissolved oxygen and phytoplankton in thousand−island lake and their influencing factors [J]. Environmental Science, 2017,38(4):1393−1402.

[45] Johnson T D, Belitz K. Assigning land use to supply wells for the statistical characterization of regional groundwater quality: Correlating urban land use and VOC occurrence [J]. Journal of Hydrology, 2009, 370(1−4):100−108.

[46] Mayorga E, Aufdenkampe A K, Masiello C A, et al. Young organic matter as a source of carbon dioxide outgassing from Amazonian rivers [J]. Nature, 2005,436(7050):538−541.

[47] Hu Y, Lu Y, Edmonds J, et al. Irrigation alters source−composition characteristics of groundwater dissolved organic matter in a large arid river basin, Northwestern China [J]. Science of the Total Environment, 2021,767:144372.

[48] Reay D, Davidson E, Smith K, et al. Global agriculture and nitrous oxide emissions [J]. Nature Climate Change, 2012:410−416.

[49] Smith V H, Schindler D W. Eutrophication science:where do we go from here? [J]. Trends Ecology Evolution, 2009,24(4):201−207.

[50] Zhang W F, Zheng D X, He p, et al. New technologies reduce greenhouse gas emissions from nitrogenous fertilizer in China [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2013,112(13): 3910−3915.

作者简介：穆涛敏(1998−),女,贵州遵义人,浙江农林大学硕士研究生,研究方向为农业非点源污染及气候变化对水文水质过程影响.发表论文1篇.mutaomin@163.com.