

## 乌江梯级水库碳氮耦合的生物地球化学循环

王宝利<sup>1</sup>, 刘丛强<sup>1</sup>, 汪福顺<sup>2</sup>, 刘小龙<sup>3</sup>, 彭希<sup>1</sup>, 赵颜创<sup>1</sup>

(1. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002;

2. 上海大学环境与化学工程学院, 上海 200444;

3. 天津师范大学天津市水资源与水环境重点实验室, 天津 300387)

**摘要:** 以乌江梯级水库及相关河段为研究对象, 对溶解 CO<sub>2</sub> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 含量的时空变化特征进行了研究. 溶解 CO<sub>2</sub> 平均值为 (113.6±105.7) μmol·L<sup>-1</sup>, 变化为 1.6~934.6 μmol·L<sup>-1</sup>; NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 平均值为 (163.0±104.9) μmol·L<sup>-1</sup>, 变化为 0.4~632.0 μmol·L<sup>-1</sup>. 水库采样点溶解 CO<sub>2</sub> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的含量以及振幅均小于相应河流采样点. 由于来源及影响因素不同, 河流采样点 CO<sub>2</sub> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 不存在显著性相关. 筑坝建库后, 水库浮游植物生物作用增强, 成为影响物质循环的重要因素. 光合作用和呼吸作用将 C 和 N 的生物地球化学循环耦合在一起, 致使水库 CO<sub>2</sub> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 表现出显著性相关. 研究表明, 梯级水电开发显著改变了原始河流 C 和 N 的生物地球化学循环特征.

**关键词:** 碳氮耦合; 浮游植物; 呼吸作用; 水电开发; 乌江

**中图分类号:** X 142

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1007-2861(2015)03-0294-07

## Carbon and nitrogen coupled biogeochemical cycle in cascade reservoirs of the Wujiang River

WANG Bao-li<sup>1</sup>, LIU Cong-qiang<sup>1</sup>, WANG Fu-shun<sup>2</sup>,

Liu Xiao-long<sup>3</sup>, PENG Xi<sup>1</sup>, ZHAO Yan-chuang<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

3. Tianjin Key Laboratory of Water Resources and Environment, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China)

**Abstract:** Concentrations of dissolved CO<sub>2</sub> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> were investigated in cascade reservoirs and related river reaches along the Wujiang River to understand temporal and spatial variations. The average of dissolved CO<sub>2</sub> were (113.6±105.7) μmol·L<sup>-1</sup>, ranging from 1.6 to 934.6 μmol·L<sup>-1</sup>. The average of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> were (163.0±104.9) μmol·L<sup>-1</sup>, ranging from 0.4 to 632.0 μmol·L<sup>-1</sup>. Averages and amplitudes of dissolved CO<sub>2</sub> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> in the reservoirs are less than those in the rivers. Due to different resources and influencing factors, no significant correlation was found between dissolved CO<sub>2</sub> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> in rivers. After damming, the activity of phytoplankton was enhanced, and became an important factor controlling material cycle in reservoirs. Photosynthesis and respiration couple C and N biogeochemical

收稿日期: 2015-04-20

基金项目: 国家重大科学研究计划资助项目(2013CB956703); 国家自然科学基金资助项目(41473082); 中国科学院“西部之光”人才培养计划

通信作者: 王宝利(1976—), 男, 副研究员, 博士, 研究方向为环境地球化学. E-mail: baoliwang@163.com

cycle, and dissolved  $\text{CO}_2$  and  $\text{NO}_3^-$  in reservoirs were significantly correlated. The results indicate that C and N biogeochemical cycles in the original rivers are changed by cascade hydropower exploitation.

**Key words:** C-N coupling; phytoplankton; respiration; hydropower exploitation; the Wujiang River

河流梯级水电开发是目前影响河流自然属性的重要人为扰动事件. 筑坝拦截扰乱了自然河流的洪水脉动周期以及依靠洪水过程塑造的河流水环境自然特性和作用过程(如营养补给、河床形态)<sup>[1]</sup>. 由于水量、物质等的上下承接关系, 河流梯级水库表现出更为复杂的累积效应. 水库既具有水体温度、营养盐分层等湖沼学特点, 又具有底层泄水和反季节蓄水等水电站人为调控的特点<sup>[2-3]</sup>, 最终演化形成了特有的元素的生物地球化学循环.

本工作调查研究了  $\text{NO}_3^-$  和溶解  $\text{CO}_2$  在乌江梯级水库中的时空分布特征, 并以此为例探讨了 C 和 N 生物地球化学循环的耦合机制, 以期更好地理解梯级水电开发河流的物质循环规律, 为流域水资源的合理开发提供科学依据.

## 1 研究区域概况

乌江是贵州省第一大河, 是长江上游右岸的一级支流, 全长 1 037 km, 径流量 534 亿  $\text{m}^3$ , 落差 2 124 m. 乌江梯级水电开发较早, 是中国西电东输工程的主要河流之一. 研究区为亚热带季风湿润气候区, 年平均气温为 12.3  $^{\circ}\text{C}$ , 最高气温 35.4  $^{\circ}\text{C}$ , 最低气温 -10.1  $^{\circ}\text{C}$ , 最冷月(1月)平均气温为 3.5  $^{\circ}\text{C}$ , 最热月(7月)平均气温为 26  $^{\circ}\text{C}$ . 年均降雨量为 1 100~1 300 mm, 主要集中在 5—10 月, 其降雨量约占全年总降雨量的 75%. 乌江流域属于喀斯特岩溶地貌, 其水化学由碳酸盐矿物风化控制, 主要离子为  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$ <sup>[4]</sup>.

## 2 样品采集与分析

采集时间为 2007 年 7 月—2008 年 6 月, 采集地点为乌江中上游的 11 个采样点(见图 1), 每月 1 次进行了水样采集. 入库河流点(W1, W2 和 M1~M4)仅采集表层水样, 而水库采样点(W3~W5 和 M5, M6)则分层采集水样. 分层水样用 5 L 的 Niskin 采样器收集. 洪家渡水库(W3)、东风水库(W4)和乌江渡水库(W5)采样深度分别为 0, 5, 15, 30, 60 m, 红枫水库(M5)采样深度分别为 0, 3, 6, 10, 15, 25 m, 百花水库(M6)采集深度分别为 0, 5, 10, 15, 20 m.

用水质参数仪 YSI-6600(美国金泉公司生产)原位测定酸碱度(pH)、水体温度、溶解氧(dissolved oxygen, DO), 并用盐酸现场滴定水样碱度. 采集的水样用 0.70  $\mu\text{m}$  的玻璃纤维滤膜(Whatman GF/F)过滤并分装于相应的容器中, 用于测定阴阳离子. 在用于测定阳离子( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  和  $\text{Na}^+$ )的水样中加入超纯  $\text{HNO}_3$ , 并酸化至  $\text{pH} < 2$ ; 用于测定阴离子( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  和  $\text{NO}_3^-$ )的样品直接封装后冷藏保存. 阴离子采用 ICS-90 型离子色谱仪(美国 Dionex 公司生产)进行测定, 检测限为 0.01 mg/L; 阳离子用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)进行测定, 检测限为 0.01 mg/L.

水样溶解  $\text{CO}_2$  的浓度利用碱度、pH 和解离常数计算获得, 其中各种常数用温度和离子强度进行校正, 具体计算方法见文献[5-7].

## 3 结果

### 3.1 基本参数

水体温度为 5.5~30.2  $^{\circ}\text{C}$ , 平均值为 16.2  $^{\circ}\text{C}$ ; pH 值为 6.93~9.29, 平均为 7.85. 乌江干流的

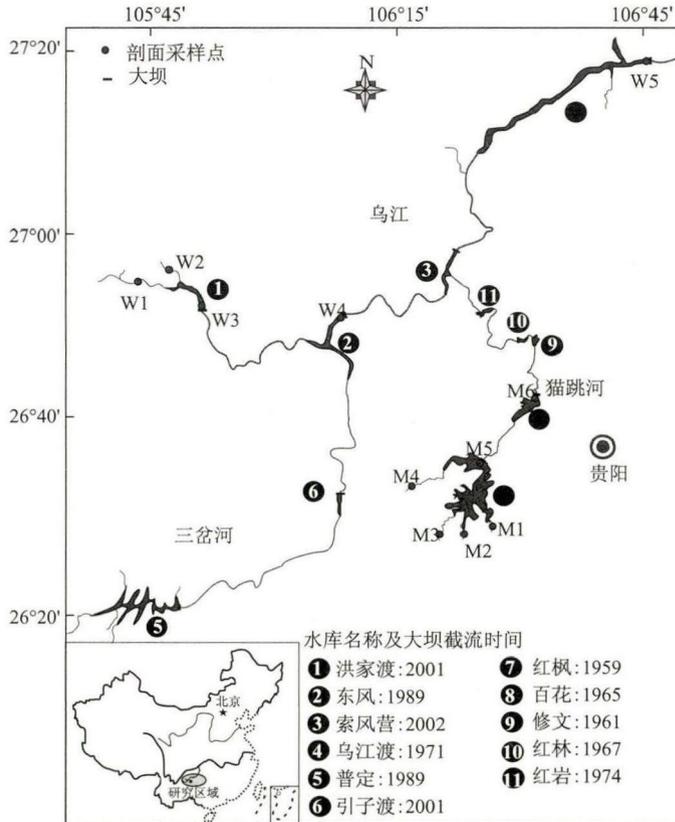


图 1 乌江采样点位图

Fig. 1 Map showing sampling locations and sample numbers in the Wujiang River

水体温度和 pH 值均略高于支流猫跳河, 但相应河流点和水库点的平均值并未发现有显著差异(见表 1). DO 为  $0\sim 482.2\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 平均值为  $206.2\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . 乌江干流和支流 DO 平均值无显著性差异, 但水库点 DO 表现出更大的变化幅度(见表 1). 各水库点溶解氧在秋季均发生了明显的分层现象(见图 2).

表 1 研究区域水化学基本概况

Table 1 Basic water chemistry in the studied area

河流	区域	水体温度/ $^{\circ}\text{C}$	pH 值	DO/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$\text{CO}_2$ / $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$\text{NO}_3^-$ / $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$
乌江干流	河流点(W1, W2)	$18.3^{\text{a}}\pm 5.3^{\text{b}}$ ( $8.3^{\text{c}}$ , $28.6^{\text{d}}$ )	$7.75\pm 0.30$ (7.15, 8.49)	$118.2\pm 104.8$ (32.5, 390.3)	$116.9\pm 77.3$ (13.5, 329.2)	$339.2\pm 160.3$ (121.3, 632.0)
	水库点(W3~W5)	$16.7\pm 4.5$ (10.3, 30.0)	$7.89\pm 0.34$ (7.20, 9.29)	$242.7\pm 72.7$ (2.2, 482.2)	$88.7\pm 55.6$ (2.0, 302.3)	$225.3\pm 49.9$ (40.9, 381.9)
猫跳河支流	河流点(M1~M4)	$16.7\pm 6.4$ (5.6, 30.2)	$7.67\pm 0.33$ (6.93, 8.49)	$205.4\pm 96.7$ (33.7, 344.1)	$200.7\pm 195.7$ (15.0, 934.6)	$85.2\pm 80.9$ (0.4, 341.8)
	水库点(M5, M6)	$15.1\pm 6.2$ (5.5, 26.7)	$7.87\pm 0.52$ (6.99, 9.16)	$170.6\pm 119.9$ (0.0, 458.4)	$115.3\pm 97.9$ (1.6, 431.7)	$75.8\pm 38.5$ (0.4, 348.3)

注: <sup>a</sup>表示平均值, <sup>b</sup>表示标准差, <sup>c</sup>表示最小值, <sup>d</sup>表示最大值;其他数据表达的意义相同。

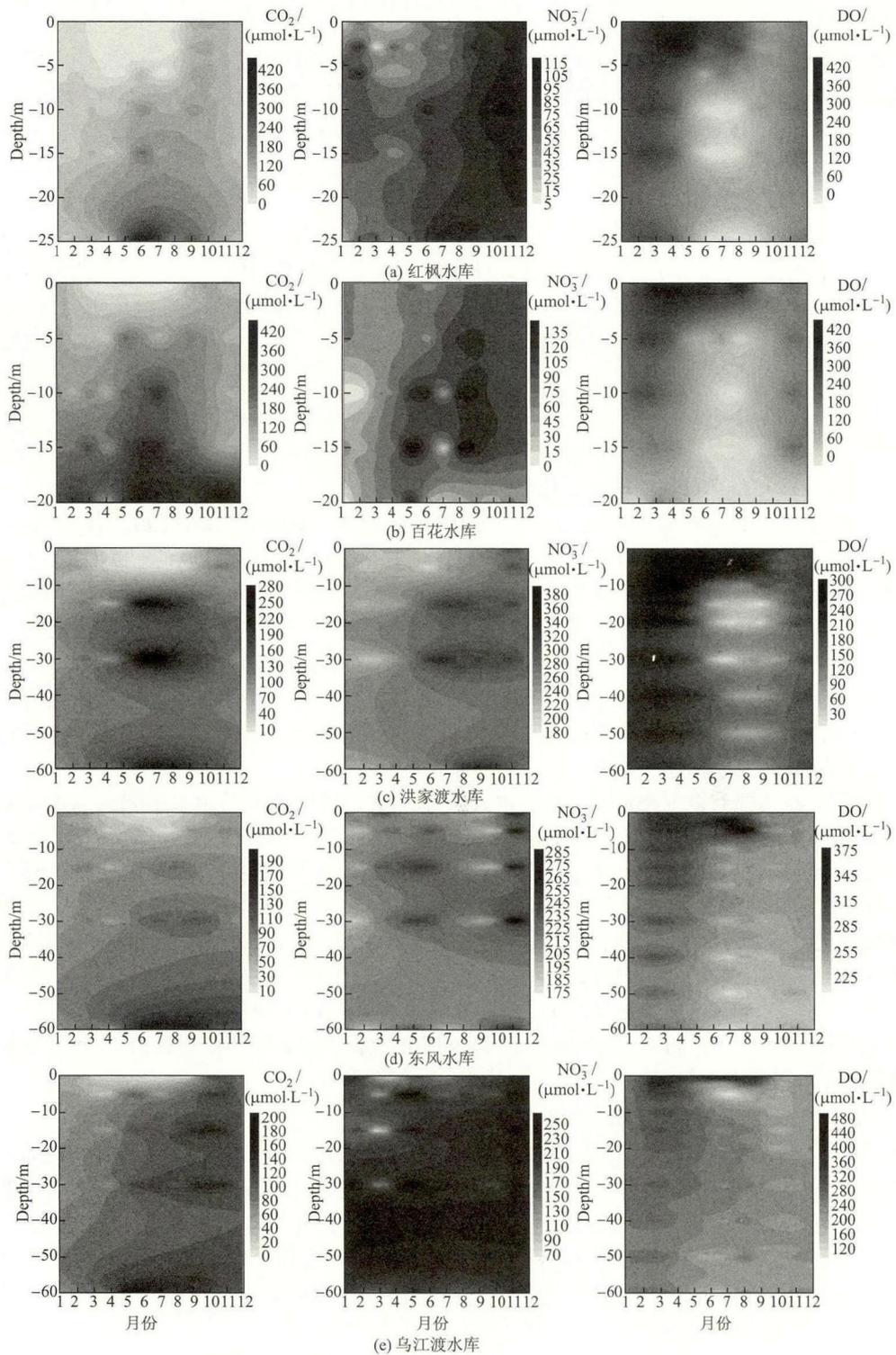


图 2 水库剖面上溶解  $CO_2$ ,  $NO_3^-$  及 DO 的月变化

Fig. 2 Monthly depth profiles of dissolved  $CO_2$ ,  $NO_3^-$  and DO in the reservoirs

### 3.2 溶解CO<sub>2</sub>的时空变化

水体溶解CO<sub>2</sub>为1.6~934.6 μmol·L<sup>-1</sup>,平均值为113.6 μmol·L<sup>-1</sup>.乌江干流CO<sub>2</sub>平均值低于支流猫跳河;水库CO<sub>2</sub>平均值和波动比相应的河流点要低(见表1).CO<sub>2</sub>在水库剖面发生了明显的化学分层,表层浓度远低于底层;分层作用在夏、秋两季较为明显,且支流水库CO<sub>2</sub>剖面变化明显大于干流水库(见图2).

### 3.3 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的时空变化

水体NO<sub>3</sub><sup>-</sup>为0.4~632.0 μmol·L<sup>-1</sup>,平均值为163.0 μmol·L<sup>-1</sup>.乌江干流NO<sub>3</sub><sup>-</sup>平均值明显高于支流猫跳河;水库NO<sub>3</sub><sup>-</sup>平均值和波动比相应的河流点要低(见表1).NO<sub>3</sub><sup>-</sup>在水库剖面发生了明显的化学分层,分层作用在夏、秋两季较为明显(见图2).发生化学分层现象时,各水库NO<sub>3</sub><sup>-</sup>剖面变化并不都是从表层到底层浓度逐渐升高,其中百花水库和乌江渡水库在最底层出现了NO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度的急剧下降.

## 4 讨论

### 4.1 河流溶解CO<sub>2</sub>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的来源及影响因素

河流溶解CO<sub>2</sub>主要有以下来源:①河道内有机质的降解生成的CO<sub>2</sub>;②土壤水中的CO<sub>2</sub>(通过地表径流进入河流);③岩石风化生成的HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>转化生成的CO<sub>2</sub>(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>+H<sup>+</sup>⇌H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>⇌H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub>);④大气CO<sub>2</sub>(通过交换进入水体).有机质降解生成的CO<sub>2</sub>为河流溶解CO<sub>2</sub>的主要来源.有机质降解会产生大量的CO<sub>2</sub>,致使河流表层CO<sub>2</sub>分压远大于大气CO<sub>2</sub>分压<sup>[8]</sup>.河流是以呼吸作用为主,从而不断向大气排放CO<sub>2</sub>,成为大气CO<sub>2</sub>的源.地质地貌、植被类型、土地利用方式等影响到河流有机质的种类和数量,进而影响到河流溶解CO<sub>2</sub>的浓度.此外,水流、风速和温度等水文地球化学参数影响河流气界面CO<sub>2</sub>交换,容易引起河流溶解CO<sub>2</sub>浓度的剧烈波动.

河流NO<sub>3</sub><sup>-</sup>主要有以下来源:①流域内人为排放(包括农田及生活污水);②污水中NH<sub>3</sub>经过氧化生成的NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(NH<sub>3</sub>+2O<sub>2</sub>→HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O);③岩石风化生成的NO<sub>3</sub><sup>-</sup>;④大气干湿沉降.流域内的人为排放为国内河流NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的主要来源.乌江流域化肥使用及污水灌溉污染比较严重,硝酸盐含量较高<sup>[9]</sup>.因此,农业化肥使用及生活污水排放是影响河流NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的主要因素.暴雨事件影响了地表径流,可能会造成小流域NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的急剧变化<sup>[10]</sup>.因此,降雨事件可能是造成乌江河流点NO<sub>3</sub><sup>-</sup>浓度宽幅波动(见表1)的重要原因.

乌江干支流河流点的CO<sub>2</sub>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>不存在显著性相关(见图3(a)),这表明河流溶解CO<sub>2</sub>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>不存在耦合关系.由河流溶解CO<sub>2</sub>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的来源及影响因素可以看出,二者缺乏耦合的物质基础和地球化学过程.

### 4.2 水库溶解CO<sub>2</sub>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>耦合的生物地球化学机制

河流经过大坝拦截,形成水库.相对河流而言,水库水流减缓,水深加大,营养物质滞留时间增长.这些环境变化有利于浮游植物的生长,从而使光合作用逐渐成为影响水库物质循环的主要生物作用.表层浮游植物通过光合作用,吸收CO<sub>2</sub>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>合成有机质(organic matter, OM),同时放出氧气(O<sub>2</sub>).合成的有机质在向底部的沉降过程中,经微生物分解,发生呼吸作用最终生成CO<sub>2</sub>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>,同时消耗O<sub>2</sub>(见图4).浮游植物驱动的物质循环消减了河流CO<sub>2</sub>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的宽幅波动(见表1),成为控制水库C、N循环的主导因素.

乌江干支流水库剖面CO<sub>2</sub>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>表现出显著的正相关关系(见图3(b)和(c)),这说明剖面的光合作用和呼吸作用将二者正向耦合在一起.呼吸作用消耗O<sub>2</sub>,当O<sub>2</sub>浓度小于62.5 μmol·L<sup>-1</sup>时,O<sub>2</sub>已经不足以支持有机质继续进行有氧呼吸<sup>[12-13]</sup>,这样有机质转而开始无

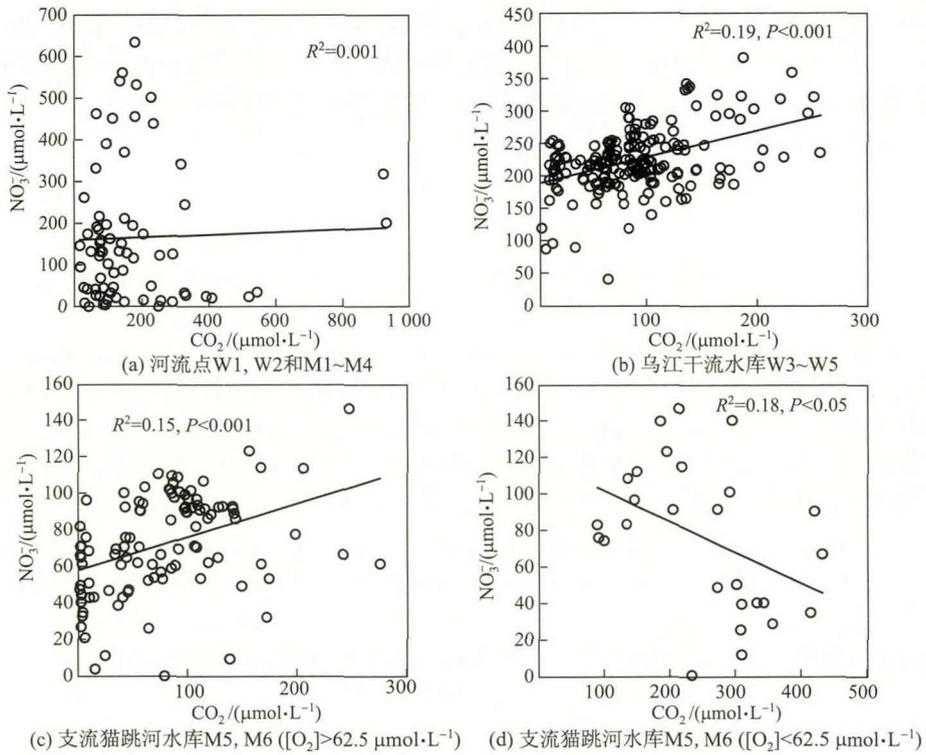


图 3 溶解CO<sub>2</sub>与NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的关系  
Fig. 3 Dissolved CO<sub>2</sub> versus NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

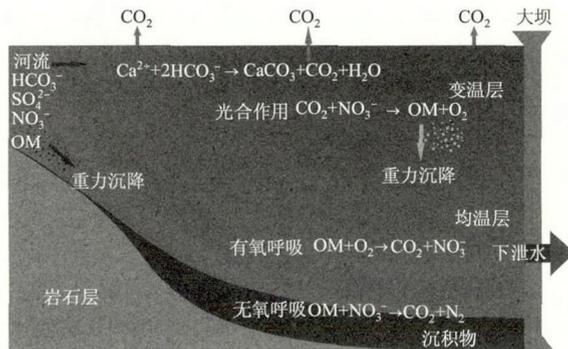


图 4 水库碳循环示意图

Fig. 4 Sketch map for carbon biogeochemical cycle in a reservoir

氧呼吸, 消耗 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 生成 CO<sub>2</sub> ((CH<sub>2</sub>O)<sub>106</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>16</sub>(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) + 84.8HNO<sub>3</sub> → 106CO<sub>2</sub> + 42.4N<sub>2</sub> + 16NH<sub>3</sub> + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), 从而使二者表现出显著的负相关关系(见图 3(d)). 无氧呼吸因水库不同而不同, 其中乌江干流水库仅有 2.8% 的数据点 O<sub>2</sub> 浓度小于 62.5 μmol·L<sup>-1</sup>; 而支流猫跳河水库则有 21.5% 的数据点 O<sub>2</sub> 浓度小于 62.5 μmol·L<sup>-1</sup>. 支流猫跳河红枫水库和百花水库均处于富营养化状态, 而干流只有乌江渡水库处于富营养化状态<sup>[14]</sup>, 这使得支流水库底部的无氧呼吸远多于干流水库, 因此不能忽略不计.

### 5 结束语

乌江溶解 CO<sub>2</sub> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 在河流点和水库剖面点显示出不同的生物地球化学循环特征. 溶

解  $\text{CO}_2$  和  $\text{NO}_3^-$  在剖面上表现出明显的化学分层, 分层现象在夏、秋两季最为显著. 河流点溶解  $\text{CO}_2$  和  $\text{NO}_3^-$  不存在显著的相关关系. 河流筑坝截流形成水库, 浮游植物生物作用增强, 表层的光合作用和底层的呼吸作用将  $\text{CO}_2$  和  $\text{NO}_3^-$  的生物地球化学循环耦合在一起, 从而使二者表现出显著的相关关系.

### 参考文献:

- [1] BAYLEY P B. The flood pulse advantage and the restoration of river-floodplain systems [J]. *Regulated Rivers: Research and Management*, 1991, 6: 75-86.
- [2] WANG F S, YU Y X, LIU C Q, et al. Dissolved silicate retention and transport in cascade reservoirs in Karst area, Southwest China [J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(7): 1667-1675.
- [3] 刘丛强, 汪福顺, 王雨春, 等. 河流筑坝拦截的水环境响应——来自地球化学的视角 [J]. *长江流域资源与环境*, 2009, 18(4): 384-397.
- [4] HAN G, LIU C Q. Water geochemistry controlled by carbonate dissolution: a study of the river waters draining karst-dominated terrain, Guizhou Province, China [J]. *Chemical Geology*, 2004, 204: 1-21.
- [5] MABERLY S C. Diel, episodic and seasonal changes in pH and concentration of inorganic carbon in a productive lake [J]. *Freshwater Biology*, 1996, 35: 579-598.
- [6] BARTH J A C, VEIZER J. Carbon cycle in St. Lawrence aquatic ecosystems at Cornwall (Ontario), Canada: seasonal and spatial variations [J]. *Chemical Geology*, 1999, 159: 107-128.
- [7] PENG X, LIU C Q, WANG B L, et al. The impact of damming on geochemical behavior of dissolved inorganic carbon in a karst river [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2014, 59(19): 2348-2355.
- [8] WANG F S, WANG Y C, ZHANG J, et al. Human impact on the historical change of  $\text{CO}_2$  degassing flux in River Changjiang [J/OL]. *Geochemical Transactions*, 2007, 8: 7[2007-08-09]. <http://www.geochemicaltransaction.com/cortent/8/1/7>. DOI:10.1186/1467-4866-8-7.
- [9] 郑丙辉, 曹承进, 秦延文, 等. 三峡水库主要入库河流氮营养盐特征及其来源分析 [J]. *环境科学*, 2008, 29(1): 1-6.
- [10] YUE F J, LI S L, LIU C Q, et al. Sources and transport of nitrate constrained by the isotopic technique in a karst catchment: an example from Southwest China [J]. *Hydrological Processes*, 2015, 29(8): 1883-1893.
- [11] WANG B L, LIU C Q, WANG F S, et al. A decrease in pH downstream from the hydroelectric dam in relation to the carbon biogeochemical cycle [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 73(9): 5299-5306.
- [12] CANFIELD D E, JORGENSEN B B, FOSSING H, et al. Pathways of organic carbon oxidation in three continental margin sediments [J]. *Marine Geology*, 1993, 113(1/2): 27-40.
- [13] HU X P, CAI W J. An assessment of ocean margin anaerobic processes on oceanic alkalinity budget [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2011, 25(3): GB3003.
- [14] WANG B L, LIU C Q, WANG F S, et al. The distributions of autumn picoplankton in relation to environmental factors in the reservoirs along the Wujiang River in Guizhou Province, SW China [J]. *Hydrobiologia*, 2008, 598(1): 35-45.

本文彩色版可登陆本刊网站查询: <http://www.journal.shu.edu.cn>