

长期监测水体可溶性有机碳变化趋势与 影响因子研究进展*

张 娜^{1,3}, 张心昱¹, 高鲁鹏^{1,2}

(1. 中国生态系统研究网络(CERN)水分分中心, 中国科学院 地理科学与资源研究所, 北京 100101; 2. 国家科技基础条件平台中心, 北京 100862; 3. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘 要:美国、欧洲等长期监测表明,地表水体可溶性有机碳(DOC)有逐渐增高的趋势,水体 DOC 增高将导致地表水有机酸增加、pH 变化缓冲能力增加、水体颜色增加、水体可见光和紫外光穿透能力降低等,也会对淡水养殖业、饮用水质量、河口和沿海生态系统、碳循环带来广泛的影响。大多数河流有机碳的浓度对水文过程响应非常敏感,流域的地质和岩石特征影响着河流体水的 DOC 含量。在空间分布上,DOC 同温度呈反相关,但在时间变化和特定监测点位,水中 DOC 同温度呈正相关。酸沉降、CO₂ 浓度增高和氮富集等变化也可能影响地表水体 DOC 的变化。中国生态系统研究网络(CERN)唯有三江湿地站从 2004 年开始监测地表水中 DOC 含量,其他关于水体 DOC 变化的长期监测和影响因子研究很少,在我国典型生态系统开展地表水、土壤水 DOC 长期监测与影响因子研究具有重要的意义。

关键词:可溶性有机碳; 长期监测; 变化趋势; 影响因子

中图分类号:X824;P342

文献标识码:A

文章编号:1005-3409(2009)03-0286-05

Overview on the Increasing Trends and Their Influencing Factors of Long-term Monitoring of Water Dissolved Organic Carbon

ZHANG Xin-yu¹, GAO Lu-peng^{1,2}

(1. The Sub-Center for Water Monitoring and Research, Chinese Ecosystem Research Network, Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, CAS, Beijing 100101, China; 2. National Science and Technology Infrastructure Center, Beijing 100862, China; 3. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: There are long-term increases in surface water dissolved organic carbon(DOC) on the American and the European long-term monitoring sites. Dissolved organic carbon affects the functioning of aquatic ecosystems through its influence on the increases in organic acid, acid neutralizing capacity, water colour, and on the decreases in penetrability of visible light and ultraviolet light. It also affects freshwater aquaculture, drinking water quality, estuarine and marine ecosystems, as well as a transfer of carbon from terrestrial to aquatic and marine ecosystems, forms a significant component of the global carbon cycle. The DOC concentrations in most of the rivers are very sensitive to the response of hydrological process, and to the background of watershed soil and geology. Spatially, there is a negative relationship between dissolved organic carbon and temperature. However, the influence of temperature on temporal variations at an individual site appears very different. It has been suggested that temperature, acid deposition change, atmospheric CO₂ and nitrogen enrichment were potential drivers of change in DOC in surface water. There are few long-term monitoring and research about surface water dissolved organic carbon in China except the Sanjiang wetland site of Chinese Ecosystem Research Network where monitoring the surface water dissolved organic carbon was launched in 2004. It is important to set up long-term monitoring and research of water dissolved organic carbon in typical ecosystems in China.

Key words: dissolved organic carbon; long term monitoring; variation trend; influencing factor

* 收稿日期:2008-08-06

基金项目:国家自然科学基金项目(30600091,40701186);中国科学院知识创新工程青年人才领域前沿项目(O7V70130SZ)

作者简介:张娜(1983-),女,河北保定人,硕士研究生,主要从事农田水循环方面研究。E-mail:zhang1028na@163.com

通信作者:张心昱(1973-),女,辽宁桓仁人,博士,主要从事环境地球化学方面研究。E-mail:zhangxy@igsrr.ac.cn

地表水体中可溶性有机碳(DOC)的含量水平对水质及水体生态系统具有重要影响。陆地生态系统影响水生生物代谢和流体化学的一个主要方面是流动水中含有可溶性有机碳(DOC),土壤和溪流中DOC浓度的上升对水质具有重要的影响。DOC增高将增加水体有机酸、增加pH变化缓冲能力、增加水体颜色、降低水体可见光和紫外光穿透能力^[1]。水体中的DOC会影响到水下光场,直接或间接地影响到水体中各种生物的生存和发展,从而影响浮游生物的数量,并影响到整个水体的生态系统,导致生态系统结构的变化和功能的退化^[2]。DOC中易被氧化的化合物可以充当化学和生物的需氧化合物,从而降低水中的氧浓度^[3]。如果DOC变化是温度驱动,未来气候变暖将导致历史空前的DOC浓度增高,给水生环境带来灾难^[1]。

DOC对污染物起着迁移载体的作用,是促进许多污染物向地表水体或地下水体迁移的重要因素。在含水多孔介质和地下含水层中,DOC对重金属淋溶的促进作用非常明显。含水砂层中微生物代谢产生的DOC仅10.0 mg/L便可分别使Cd、Pb的吸附能力降低。此种情况下,可能会加倍造成重金属毒害及其在环境中的扩散^[2,4]。酸沉降影响下土壤活性铝移动及其生态毒理已成为土壤学家、植物营养学家、生态学家和环境学家共同关注的问题。水中DOC与水体中活性铝结合成复合铝,降低铝对水生生物的毒害^[5]。

国外对DOC有着广泛的监测和研究^[1,5-9]。大量的国家尺度的监测项目发现,在过去的20多年里,河流和湖泊中DOC含量增加^[1,5-9]。Monteith等^[6]对北美的美国、加拿大、北欧的英国、芬兰、挪威等522个河流和湖泊1990-2004年网络监测数据进行分析,结果发现水体DOC增加的趋势与酸沉降有关,在过去几十年里,酸沉降导致的DOC增加可能导致了陆地输出到海洋碳的增加。我国对水体中DOC的研究较少^[10-11],在中国生态系统监测网络陆地生态系统台站中,只有三江平原沼泽湿地站从2004年开始进行地表水体DOC的监测工作,在DOC网络监测区域、监测频率方面同英国、美国等监测网络存在很大的差距。

1 水体可溶性有机碳含量

可溶性有机物(DOM)在自然水体中普遍存在,由于组分种类复杂,难以描述其化学组成,因此通过分析方法定义为所有可以通过0.45 μm微膜的有机物质^[1]。DOM通常可分为两类,一类是小分子碳水

化合物和氨基酸,另一类是大分子物质,统称为胡敏酸。胡敏酸是芳香族、脂肪族碳氢化合物的混合物,带有氨基、羧基、酮等功能团^[12]。在DOM的研究中,多为对可溶性有机碳(DOC)的研究。DOC被定义为可以通过0.45 μm微膜的所有有机碳,可以溶解在水中,也可以吸附在土壤或颗粒物上^[1]。DOC是由植物、动物或土壤微生物分解或分泌产生。

自然水体中的DOC含量很广,从<1 mg/L到>50 mg/L,海水、地下水、流经岩石或贫瘠土壤流域的河水、清澈湖水中DOC含量较低,而有机土壤孔隙水、湿地或草甸区域流出的河水中DOC含量较高^[1]。据估计全球每年经河流输送到海洋的有机碳约为0.45 × 10¹⁵ g,其中溶解有机碳(DOC)约占55%,颗粒有机碳(POC)约占45%^[13]。DOC是碳循环中最活跃、最敏感的指标,在碳循环中起重要作用^[7,14]。陆地生态系统每年通过河流向海洋输送的有机碳大致相当于全球陆地生态系统净初级生产力的1%~2%^[15]。而我国河流每年向海洋输送0.7亿t有机碳,约占我国陆地生态系统净初级生产力的3%左右^[16]。

2 长期监测水中可溶性有机碳的变化趋势

过去20多年监测数据表明,欧洲、北美都发现水中DOC浓度增高的趋势^[1,5-9]。世界众多对河流水体DOC含量的监测表明,近10~30a来,DOC含量有逐渐增高的趋势。英国AWMN(Acid Waters Monitoring Network)对酸沉降敏感的高地11条河流和11个湖泊近15a来的监测结果表明,DOC有明显增加的趋势^[1,7],从1988-2003年以来平均增加90%^[7]。Worrall等^[17]综合了英国水、林业和环境监测部门198个监测站的数据,结果表明有153个站点(77%)DOC显著增高,无站点DOC显著降低。Skjelkvale等^[18]在区域尺度对欧洲、北美12个区域189个地表水监测点1990-2001年间DOC的变化趋势进行了评价,其中6个区域DOC显著增加,11个区域DOC有增加趋势,只有中欧1个区域DOC变化趋势不明显。而中欧捷克斯洛伐克高地河流1969-2000年DOC监测结果表明,在80年代中期以前,DOC呈降低趋势,在80年代中期以后至2000年,DOC呈增加趋势^[19]。在美国北部和东部大范围的研究表明,在1990-2000年间,监测区域4/5面积的DOC显著增加,10a间保持每年10%的增加速度^[19]。

3 影响水中可溶性有机碳变化因子

迄今为止,水体 DOC 这种大区域范围内增高的影响机制还不清楚,增加原因仍不确定,水中 DOC 增高可能是气候变暖、降雨量和径流量模式改变,大气 CO_2 浓度升高、或者酸沉降降低引起^[6];也可能是酸沉降降低和气候变暖综合影响^[1,7]。已有分析表明,DOC 的变化同温度、径流、大气酸沉降密切相关^[9]。

3.1 水文过程

大多数河流有机碳的浓度对水文过程响应非常敏感^[7],ECN 在苏格兰高地河水长期监测结果表明,水中 DOC 含量同流量呈正相关^[20],长期汛期 DOC 浓度明显高于枯水期,如黄河、长江夏季 DOC 浓度明显高于冬季^[21-22];洪水过程直接影响 DOC 浓度的变化,如对伊春河连续监测表明,流域内每次降水期间,河口处 DOC 浓度与河水流量同步上升^[23];而台湾兰阳溪一次台风降水形成的洪峰中,DOC 浓度增加十分显著^[24],这一现象在一些小流域表现得更为典型^[25-26]。但也有对洪水过程监测表明,在洪水前、洪水期间和洪水过后 DOC 平均浓度逐渐降低^[10]。

3.2 流域地质与土壤背景

流域的地质和岩石特征影响着河流水体的 DOC 含量。在美国阿肯色州中北部 4 条流经不同地质和岩石背景的河流河水 DOC 含量监测中,流经黑页岩流域的河水 DOC 含量显著高于邻近流经石灰岩流域的河水 DOC 含量^[27]。这与不同地质背景下土壤 DOC 含量变化趋势一致^[28]。通过对单一降水事件分析表明,河流中 DOC 含量同流域壤中流 DOC 含量呈同时增高趋势,模型模拟表明,67% 的 DOC 变化是由壤中流和气温变化引起的^[9]。土壤溶液中的 DOC 与河流水体中的 DOC 有密切的耦合关系,并表现出相同的季节动态,即在早春时含量最低,在夏末秋初含量最高^[29]。另外,土地利用方式改变、耕作、施肥等管理方式的改变,影响土壤 DOC^[2],通过壤中流间接影响水中 DOC 的变化。有研究表明,湿地开发和植树造林可能是水体 DOC 含量增加的原因^[30]。

3.3 温度

在空间分布上,DOC 同温度呈反相关,最大的 DOC 浓度出现在北纬寒冷的以泥炭土为主的流域水体中^[15]。北极苔原-泰加林地区的河流 DOC 浓度最高,其次是热带地区的河流,温带地区的河流 DOC 浓度最低^[15]。但在时间变化和特定监测点

位,水中 DOC 同温度呈正相关^[1]。河流和湿地中 DOC 有明显的季节动态,同温度呈正相关关系^[9,11]。实验研究表明,随着温度的升高,土壤中的 DOC 增高^[31-32]。田间实验关于年内季节动态研究表明,土壤水中 DOC 同温度呈正相关^[33-35]。土壤置换实验也表明,将泥炭土置换到温暖、干燥的地方,土壤 DOC 淋失量增加^[36]。对荷兰一个流域范围内增温 4℃ 实验研究表明,流域径流中的 DOC 含量显著增加^[37]。长期监测表明,单由温度一项引起的 DOC 增加占增加量的 10%~20%。

3.4 酸沉降

有研究认为,当酸沉降中的无机酸增加时,土壤可能降低 DOC 释放,来缓冲酸沉降对径流酸度的影响,当酸沉降的阴离子降低时,地表水中的 DOC 将增加^[1,7]。对有机土壤实验室内培养研究表明,土壤 DOC 的释放同 pH 呈正相关,但对矿质灰化土的试验研究结果却正相反^[38]。在田间尺度,Schindler 等^[39]发现,增加湖泊和沼泽水塘中的酸沉降,DOC 含量降低。在美国流域范围内酸化控制试验表明,湖水和河水中的 DOC 含量无显著变化,在挪威流域内降低酸沉降的研究也未发现 DOC 的显著变化^[40]。Stoddard 等^[19]在美国地表水监测数据中,发现了 DOC 增加与酸沉降降低的趋势,但两者的反相关关系较弱。但欧洲和英国的监测数据表明,地表水中 DOC 与 SO_4^{2-} 含量呈较强的反相关关系^[1,7,18]。

3.5 大气 CO_2 浓度增高和氮富集

最近有研究认为,大气 CO_2 浓度增高促进了地表水 DOC 的增加。在单一降水事件分析和模型模拟中,7% 的 DOC 变化是由大气中 CO_2 浓度增加引起^[9]。在试验研究中,增加大气 CO_2 浓度 235 mg/kg 可以导致草甸泥碳土土壤溶液 DOC 增加 14%,在养分含量丰富的河边湿地泥碳土土壤溶液 DOC 可增加 61%,这可能是因为大气中 CO_2 浓度增高促进了初级生产力的提高,提高了植物分泌 DOC 的量^[41]。由于氮是陆地生态系统养分限制因子,有人认为氮沉降增加影响水中 DOC 的量。在北美长期施氮的森林土壤中,DOC 的输出显著增加^[42];通过¹⁴C 同位素分析研究输出 DOC 的来源及芳香族与酚类化合物的含量^[43]。但有研究表明施氮对土壤 DOC 输出几乎没有影响^[44]。虽然不排除长期氮素富集对 DOC 的影响,但在英国的研究表明,大气氮沉降^[45]与水体中 NO_3^- ^[46]含量同水体 DOC 无明显相关关系。

4 结 语

美国、欧洲等众多长期观测研究表明,水体DOC有逐渐增加的趋势。中国生态系统研究网络(CERN)目前对陆地生态系统土壤水、地表水、地下水水质进行2次/a的常规监测,但关于DOC的统一监测工作极少,只在三江湿地站从2004年开始对地表水中DOC进行2次/a的监测,在土壤水、地下水水体中没有对DOC进行监测。我国目前关于陆地生态系统水分DOC状况的报道很少^[10-11]。鉴于水体DOC对水体直接和间接影响,在我国典型生态系统开展地表水、土壤水中DOC长期监测具有重要的意义,同时结合流域特征,研究DOC长期变化趋势的影响因子,对流域水体合理管理和碳循环研究具有重要的意义。

参考文献:

- [1] Evans C D, Monteith D T, Cooper D M. Long-term increases in surface water dissolved organic carbon: observations, possible causes and environmental impacts[J]. *Environmental Pollution*, 2005, 137:55-71.
- [2] 柳敏,宇万太,姜子绍,等. 土壤溶解性有机碳(DOC)的影响因子及生态效应[J]. *土壤通报*, 2007, 38(4):758-764.
- [3] 李淑芬,俞元春,何昂. 土壤溶解有机碳的研究进展[J]. *土壤与环境*, 2002, 11(4):422-429.
- [4] 黄泽春,陈同斌,雷梅. 陆地生态系统中水溶性有机质的环境效应[J]. *生态学报*, 2002, 22(2):259-269.
- [5] McCartney A G, Harriman R, Watt A W, et al. Long-term trends in pH, aluminium and dissolved organic carbon in Scottish fresh waters; implications for brown trout (*Salmo trutta*) survival[J]. *The Science of the Total Environment*, 2003, 310:133-141.
- [6] Monteith D T, Stoddard J L, Evans C D, et al. Dissolved organic carbon trends resulting from changes in atmospheric deposition chemistry[J]. *Nature*, 2007, 450(22):537-541.
- [7] Evans C D, Chapman P J, Clark W M, et al. Alternative explanations for rising dissolved organic carbon export from organic soils[J]. *Global Change Biology*, 2006, 12:2044-2053.
- [8] Chapman P J, Clark J M, Reynolds B, et al. The influence of organic acids in relation to acid deposition in controlling the acidity of soil and stream waters on a seasonal basis[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 15(1):10-20.
- [9] Hejzlar J, Dubrovsky M, Buchtele J. The apparent and potential effects of climate change on the inferred concentration of dissolved organic matter in a temperate stream (the Malse River, South Bohemia)[J]. *The Science of the Total Environment*, 2003, 310:143-152.
- [10] 张永领,高全洲,黄夏坤,等. 西江溶解有机碳的输送对典型洪水过程的响应[J]. *环境科学学报*, 2007, 27(1):143-150.
- [11] 杨文燕,宋长春,张金渡. 沼泽湿地孔隙水中溶解有机碳、氮浓度季节动态及与甲烷排放的关系[J]. *环境科学学报*, 2006, 26(10):1745-1750.
- [12] Leenheer J A, Croue J P. Characterising aquatic dissolved organic matter[J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37:18-26.
- [13] Ludwig W, Probst J L, Kempe S. Predicting the oceanic input of organic carbon by continental erosion[J]. *Global Biogeochemical Cycle*, 1996, 10(1):23-41.
- [14] Worrall F, Burt T, Adamson J, et al. Predicting the future carbon budget of an upland peat catchment[J]. *Climatic Change*, 2007, 85:139-158.
- [15] Meybeck M. Carbon, nitrogen, phosphorus transport by world rivers[J]. *American Journal of Science*, 1982, 282:401-450.
- [16] 方精云,刘国华,徐崧龄. 中国陆地生态系统的碳循环及其全球意义[M]. 北京:中国环境出版社,1996.
- [17] Worrall F, Harriman R, Evans C D, et al. Trends in dissolved organic carbon in UK rivers and lakes[J]. *Biogeochemistry*, 2004, 70(3):369-402.
- [18] Skjelkvale B L, Stoddard J L, Jeffries D S, et al. Regional scale evidence for improvements in surface water chemistry 1990 - 2001[J]. *Environmental Pollution*, 2005, 137:165-176.
- [19] Stoddard J L, Karl J S, Deviney F A, et al. Response of surface water chemistry to the Clean Air Act Amendments of 1990[R]. 2003 Report EPA 620/R-03/001. United States Environmental Protection Agency, North Carolina.
- [20] Miller J D, Adamson J K, Hirst D. Trends in stream water quality in Environmental Change Network upland catchments: the first 5 years[J]. *The Science of the Total Environment*, 2001, 265:27-38.
- [21] Cauwet G, Mackenzie F T. Carbon input and distribution in estuaries of turbid rivers: the Yangtze river and Yellow River (China)[J]. *Marine Chemistry*, 1993, 43:235-246.
- [22] Zhang S, Gan W B, Ittekkot V. Organic matter in a turbid rivers: the Huanghe and its estuary[J]. *Marine Chemistry*, 1992, 58:53-68.
- [23] Tao S. Spatial and temporal variation in DOC in Yichun river[J]. *Water Research*, 1998, 32(7):2205-2210.

- [24] Kao S J, Liu K K. Flux of dissolved and nonfossil particulate organic carbon from Oceania small river (Lanyang Hsi) in Taiwan[J]. *Biogeochemistry*, 1997, 39:255-269.
- [25] Andera B, Franeese S. Seasonal variability of dissolved organic carbon in a Mediterranean stream. *Biogeochemistry*[J]. 2000, 51:303-321.
- [26] Vidal-Abaroa M R, Suarez M L, Guerrem C, et al. Dynamics of dissolved and Particulate organic carbon in a saline and semi arid stream of southeast Spain (Chicamo stream) [J]. *Hydrobiologia*, 2001, 455: 71-78.
- [27] Ogendi G M, Hannigan R E, Farris J L. Association of dissolved organic carbon with stream discharge and dissolved metals concentrations in black shale-draining streams[J]. *Developments in Environmental Sciences*, 2007, 5: 247-272.
- [28] 黄黎英, 曹建华, 周莉, 等. 不同地质背景下土壤溶解有机碳含量的季节动态及其影响因子[J]. *生态环境*, 2007, 16(4): 1282-1288.
- [29] Clark M J, Chapman P J, Adamso J K, et al. Influence of drought-induced acidification on the mobility of dissolved organic carbon in peat soils[J]. *Global Change Biology*, 2005, 11(5): 791-809.
- [30] Worrall F, Burt T, Shedden R. Long term records of riverine dissolved organic matter [J]. *Biogeochemistry*, 2003, 64: 165-178.
- [31] Andersson S, Nilsson S I, Saetre P. Leaching of dissolved organic carbon (DOC) and dissolved organic nitrogen (DON) in mor humus as affected by temperature and pH [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2000, 32:1-10.
- [32] Moore T R, Dalva M. Some controls on the release of dissolved organic carbon by plant tissues and soils [J]. *Soil Science*, 2001, 166:38-47.
- [33] Liechty H O, Kuusoeke E, Mroz G D. Dissolved organic carbon in Northern hardwood stands with differing acidic inputs and temperature regimes[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1995, 24:927-933.
- [34] Chapman P J, Reynolds B, Wheeler H S. The seasonal variation in soil water acid neutralising capacity in peaty podzols in mid-Wales[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1995, 85:1089-1094.
- [35] Michalzik B, Matzner E. Dynamics of dissolved organic nitrogen and carbon in a Central European Norway spruce ecosystem[J]. *European Journal of Soil Science*, 1999, 50:579-590.
- [36] Tipping E, Woof C, Rigg E, et al. Climatic influences on the leaching of dissolved organic matter from upland U K moorland soils, investigated by a field manipulation experiment [J]. *Environment International*, 1999, 25:83-95.
- [37] Wright R F, Jenkins A. Climate change as a confounding factor in reversibility of acidification: RAIN and CLIMEX projects [J]. *Hydrology and Earth System Sciences*, 2001, 5:477-486.
- [38] Kennedy J, Billett M F, Duthie D. Organic matter retention in an upland humic podzol; the effects of pH and solute type[J]. *European Journal of Soil Science*, 1996, 47:615-625.
- [39] Schindler D W, Curtis P J, Bayley S E, et al. Climate-induced changes in the dissolved organic carbon budgets of boreal lakes [J]. *Biogeochemistry*, 1997, 36:9-28.
- [40] David M B, Vance G, Kahl J. Chemistry of dissolved organic carbon at Bear Brook Watershed, Maine: stream water response to $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ additions[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 1999, 55: 149-163.
- [41] Freeman C, Fenner N, Ostle N J, et al. Export of dissolved organic carbon from peatlands under elevated carbon dioxide levels [J]. *Nature*, 2004, 430: 195-198.
- [42] Pregitzer K S, Zak D R, Burton A J, et al. Chronic nitrate additions dramatically increase the export of carbon and nitrogen from Northern hardwood ecosystems[J]. *Biogeochemistry*, 2004, 68:179-197.
- [43] Smemo K A, Zak D R, Pregitzer K S, et al. Characteristics of DOC exported from Northern Hardwood Forests Receiving Chronic Experimental NO_3^- Deposition[J]. *Ecosystems*, 2007, 10:369-379.
- [44] McDowell W H, Magill A H, Aitkenhead-Petersen J A, et al. Effects of chronic nitrogen amendment on dissolved organic matter and inorganic nitrogen in soil solution[J]. *Forest Ecology and Management*, 2004, 196:29-41.
- [45] Fowler D, Smith R, Muller J. Changes in the atmospheric deposition of acidifying compounds in the UK between 1986 and 2001[J]. *Environmental Pollution*, 2005, 137:15-25.
- [46] Davies J J L, Jenkins A, Monteith D, et al. Trends in surface water chemistry of acidified U K freshwaters, 1988 - 2002 [J]. *Environmental Pollution*, 2005, 137:27-39.