

九龙江河口区夏季反硝化作用初探

陈能汪^{1,2}, 吴杰忠², 洪华生^{1,2}

(1. 厦门大学海洋与海岸带发展研究院, 福建省海陆界面生态环境联合重点实验室, 厦门 361005; 2. 厦门大学环境科学与工程系, 厦门 361005)

摘要:河口反硝化是削减入海河流氮污染的重要途径, 为探明地处亚热带的九龙江河口混合区的反硝化作用, 于 2010 年 7 月开展 13 个站位的面上调查, 利用 $N_2:Ar$ 法和膜进样质谱分析仪 (MIMS) 直接测定反硝化产物溶解 N_2 浓度, 用吹扫捕集-气相色谱法测定溶解 N_2O 浓度, 并估算二者净增量和水气交换通量. 结果表明, 溶解 N_2 和 N_2O 净增量有明显的区域变化, 从淡水端向海域减少, N_2 净增量为 $-9.9 \sim 66.8 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, N_2O 净增量为 $4.3 \sim 31.5 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$; N_2O 饱和度为 $170\% \sim 562\%$, 平均 352% ; N_2 水气通量为 $-2.9 \sim 53.2 \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, N_2O 水气通量为 $5.2 \sim 23.9 \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, N_2O 通量占总通量的 $0.03\% \sim 1.2\%$ (平均 0.25%). 温度和营养盐 (氮、磷) 是影响九龙江河口区反硝化作用的重要因子; 淡水端 (盐度 < 0.5) 反硝化作用及其空间分布主要受硝酸盐含量控制, 海水端溶解 N_2 与 N_2O 的增加主要来自淡水端的输送, 并受盐度梯度 (混合作用) 影响.

关键词:反硝化; $N_2:Ar$ 法; 氮; 水气通量; 九龙江河口

中图分类号: X171.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)11-3229-06

Preliminary Results Concerning Summer-time Denitrification in the Jiulong River Estuary

CHEN Neng-wang^{1,2}, WU Jie-zhong², HONG Hua-sheng^{1,2}

(1. Fujian Key Joint Laboratory of Coastal Ecology and Environmental Studies, Coastal and Ocean Management Institute, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. Department of Environmental Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Denitrification is an important process mitigating nitrogen (N) pollution in aquatic systems. Water samples in 13 sites throughout the Jiulong River Estuary were collected in July, 2010 in a preliminary investigation of the denitrification rate in this area. As end-products of denitrification, dissolved N_2 was measured by determining $N_2:Ar$ ratios using MIMS (HPR-40), while the concentration of nitrous oxide (N_2O) dissolved in water was determined by Purge and Trap-Gas Chromatography. The results showed significant spatial variance of net increase of dissolved N_2 (ranging between -9.9 and $66.8 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) and N_2O (ranging between 4.3 and $31.5 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$) in the Jiulong River Estuary. The net increase of dissolved N_2 and N_2O declined gradually from river sites to sea sites. Dissolved N_2O was supersaturated by $170\% - 562\%$. The air-water fluxes of N_2 ranged between -2.9 and $53.2 \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, and N_2O between 5.2 and $23.9 \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$. The N_2O yield shared only $0.03\% - 1.2\%$ (average 0.25%) of total N air-water flux. The results suggested that water temperature and nutrient (N and P) were the key factors influencing denitrification. The denitrification rate is controlled by nitrate level at fresh-water sites with salinity $< 0.5\text{‰}$. However, in salty waters, net increase in N_2 and N_2O mainly originated from denitrification occurring upstream of the estuary, and was dominated by the salinity gradient due to tidal mixing.

Key words: denitrification; $N_2:Ar$ method; nitrogen; air-water fluxes; Jiulong River Estuary

水体反硝化是重要的氮(N)循环过程,也是富营养化水体氮素去除的重要途径^[1].就全球范围而言,输入河口的总N约有50%通过反硝化作用被去除^[2].与此同时,反硝化过程产生 N_2O 温室气体,其温室效应是二氧化碳的300倍^[3].大气高 N_2 背景值和反硝化的高时空异质性使得反硝化定量研究十分困难^[4].受测定方法限制,针对河口区反硝化作用的研究还很少,代表性案例包括英国Colne河口、葡萄牙Tagus河口、芬兰Neva河口、法国Gironde河口、英国Humber河口和加拿大Lawrence河口

等^[5].国内学者主要通过观测 N_2O 或者培养实验来研究河口反硝化作用^[6-10].九龙江河口位于亚热带地区,在全球变化背景条件下,流域畜禽养殖、化肥施用等人类活动使得九龙江向河口海域输运的营养物质不断增加,加剧了九龙江河口区的富营养化问

收稿日期:2011-01-06;修订日期:2011-03-14

基金项目:国家自然科学基金项目(41076042);国家自然科学基金国际(地区)合作交流项目(40810069004)

作者简介:陈能汪(1976~),男,副教授,主要研究方向为流域、河口水环境过程,E-mail: nwchen@xmu.edu.cn

题^[11]. 本研究小组已建立基于 $N_2:Ar$ 原理直接测定反硝化产物溶解 N_2 的方法^[12]. 本研究于 2010 年 7 月开展九龙江河口区面上调查, 同步测定反硝化终产物溶解 N_2 和 N_2O 、水物理化学和气象参数, 初步分析了该河口区的反硝化作用及分布特征, 以期为后续深入研究河口区反硝化过程及调控机制奠定基础.

1 材料与方法

1.1 采样站点和采样时间

九龙江是福建省第二大河流, 流域总面积 1.47

$\times 10^4 \text{ km}^2$, 多年平均径流量为 $1.24 \times 10^{10} \text{ m}^3$, 由北溪、西溪和南溪 3 条支流组成. 九龙江河水主要沿河口南岸入海, 河口区的水文状况比较复杂, 除受九龙江水系的影响外, 主要受潮汐控制. 于 2010 年 7 月 5 日, 利用台湾海峡公开航次厦门大学科考船“海洋 2 号”, 开展九龙江河口区共 13 个站位的面上调查 (图 1), 采集表层 (距水面 0.5 m) 和底层 (距水底 0.5 ~ 1 m) 水样, 水深 < 4 m 的站位只采表层水样 (A7). 根据盐度将调查站位分为淡水端 (A8 及上游站点, 盐度 < 0.5) 与海水端 (A9-1 及以外站点, 盐度 ≥ 0.5) 2 组.

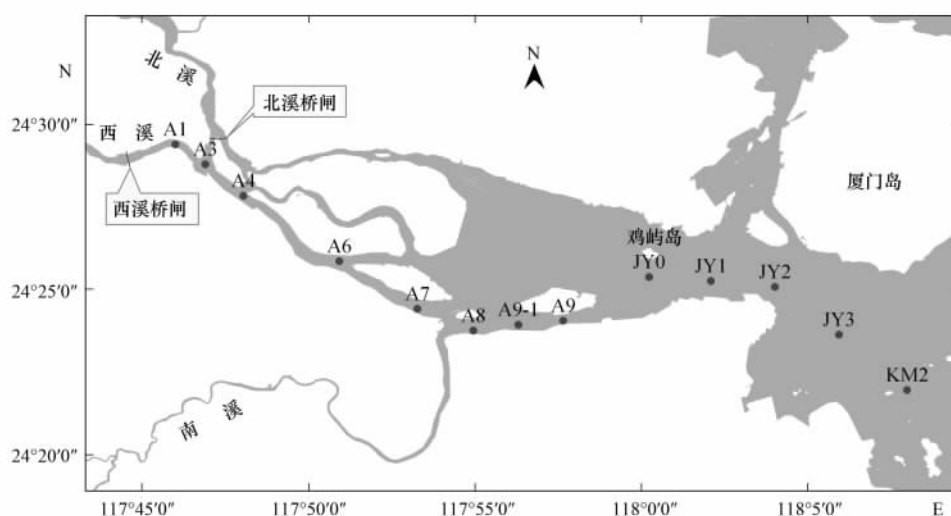


图 1 九龙江河口区反硝化观测站位示意

Fig. 1 Map of the Jiulong River Estuary and sampling sites

1.2 采样技术

对于溶解 N_2 和 N_2O , 用卡盖式采水器采集水样, 样品瓶选用气密性好的 40 mL 带橡胶垫片的细长型螺口瓶 (上海安谱公司供). 采样时, 使用硅胶管引流至样品瓶底部, 通过调整采样器水面与样品瓶高度差, 控制引流速度, 避免产生气泡和漩涡. 当水样装满整个样品瓶后应继续引流, 让其溢出样品瓶 1/2 体积以上, 然后缓慢抽出硅胶管. 每个样品 2 个平行, 每瓶滴加 0.1% 体积的饱和氯化汞溶液灭活. 小心旋紧瓶盖, 检查样品瓶内是否有气泡, 如有则丢弃重新采集. 将样品瓶放入恒温箱保存, 采样结束后运回实验室蜡封保存并在一周内测定. 同时, 采集水样用于测定营养盐 ($NO_3^- - N$ 、 $NO_2^- - N$ 、 $NH_4^+ - N$ 、DRP). 此外, 同步测定盐度、水温、DO、pH、气温、风速等参数, 用于反硝化水气通量估算及相关分析.

1.3 测定方法

溶解 N_2 浓度测定所用 MIMS 是英国 Hiden 公

司出产的 HPR-40 溶解气体质谱分析仪, 主要包括膜进样系统和质谱分析系统两大部分, 仪器原理、测定方法见文献^[12]. 溶解 N_2O 浓度测定采用吹扫捕集-气相色谱法^[13], 所用仪器装置为: 配有微池电子捕获检测器 (μECD) 和吹扫捕集装置 (Encon, 美国 EST 公司) 的 6890 气相色谱仪 (美国 Agilent 公司). 用于测定营养盐的水样经 $0.45 \mu m$ 醋酸纤维滤膜过滤后, 用营养盐自动分析仪 Bran-Luebbe III (SEAL Analytical GmbH, 德国) 测定.

1.4 水气交换通量估算

首先测定水中溶解的 N_2 和 N_2O 浓度, 结合现场测定的风速、温度等参数, 依据水-气界面的分子扩散模型和亨利定律, 分别估算向大气释放 N_2 和 N_2O 的通量, 加和得到反硝化产生的总水气通量 (注: 硝化作用可能也会产生 N_2O , 本研究暂不做区分). 以 N_2 为例, 水-气界面的气体交换通量 [$F, \text{mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$] 的计算见式 (1).

$$F = k \times [N_{2(\text{water})} - N_{2(\text{eq})}] \tag{1}$$

式中, $N_{2(\text{water})}$ 指观测到的表层水 N_2 浓度 ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$); $N_{2(\text{eq})}$ 指 N_2 水气平衡浓度, 根据实测温盐数据和 Weiss 方程^[14] 计算; k 为气体交换速度, 是风速和气体 S_c 数 (schmidt number) 的函数. 采用 Wanninkhof^[15] 提出的适于用短期风速或瞬时风速估算 k 值的计算公式 [式 (2)].

$$k = 0.31u_{10}^2(S_c/660)^{-1/2} \tag{2}$$

式中, u_{10} 为水面上方 10 m 高度处的风速 ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$). 而 S_c 数为水的动力黏度与待测气体分子扩散速率之比, 对于特定气体, S_c 数与水温、盐度等物理参数有关. Wanninkhof^[15] 提出海水中 N_2 、 $N_2\text{O}$ 气体 S_c 数与水温的关系式分别见式 (3) 和式 (4).

$$S_c = 2\,206.1 - 144.86 \times t + 4.541\,3 \times t^2 - 0.056\,988 \times t^3 \tag{3}$$

$$S_c = 2\,301.1 - 151.1 \times t + 4.736\,4 \times t^2 - 0.059\,431 \times t^3 \tag{4}$$

式中 t 为 $0\sim30^\circ\text{C}$.

$N_2\text{O}$ 通量的估算与 N_2 类似, 区别在于计算水气平衡浓度所用的 Weiss 等^[16] 的方程参数除温盐数据外, 还需要大气中 $N_2\text{O}$ 的气体摩尔分数 (文中采用 320×10^{-9} , 数据来源: NOAA 大气监测网 <http://www.cmdl.noaa.gov/>).

2 结果

2.1 溶解 N_2 和 $N_2\text{O}$ 净增量

为表征反硝化作用, 用实测的溶解气体浓度与理论平衡浓度差值计算表、底层溶解 N_2 和 $N_2\text{O}$ 净增量. 7 月航次九龙江河口区调查结果见图 2, 溶解

N_2 净增量为 $-9.9\sim66.8\,\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶解 $N_2\text{O}$ 净增量为 $4.3\sim31.5\,\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $N_2\text{O}$ 饱和度为 $170\%\sim562\%$, 平均 352% . 与淡水端相比, 海水端溶解 N_2 、 $N_2\text{O}$ 净增量有明显下降.

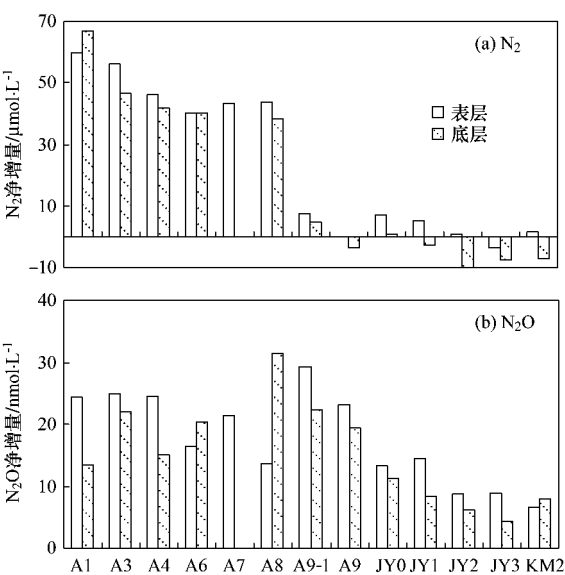


图 2 2010 年 7 月九龙江河口区各站位溶解 N_2 和 $N_2\text{O}$ 净增量
Fig. 2 Net increase of dissolved N_2 and $N_2\text{O}$ at various sites in the Jiulong River Estuary (July, 2010)

表 1 显示, 淡水端的 N_2 净增量与各形态营养盐 (氮和磷) 均显著正相关, 与盐度无相关关系; $N_2\text{O}$ 净增量与各指标均无相关关系. 海水端, 溶解 N_2 和 $N_2\text{O}$ 净增量与水化学指标显著正相关, 与盐度显著负相关. 比较表底层数据, 淡水端的溶解 N_2 、 $N_2\text{O}$ 净增量、盐度、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 DIN (三氮之和)、 DRP 等指标均无显著差异, 而海水端各类指标的表层和底层均有显著差异 (表 2).

表 1 溶解 N_2 和 $N_2\text{O}$ 净增量与水物理化学指标的皮尔逊相关系数¹⁾

Table 1 Pearson's correlation coefficient of net increase N_2 and $N_2\text{O}$ and physical chemistry parameters

组别	项目	水温	盐度	$\text{NO}_3^- - \text{N}$	$\text{NO}_2^- - \text{N}$	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	DIN	DRP
淡水端	N_2 净增量	0.916 **	-0.275	0.935 **	-0.735 **	0.768 **	0.916 **	0.888 **
	$N_2\text{O}$ 净增量	-0.057	0.346	-0.012	-0.278	-0.032	-0.025	0.038
海水端	N_2 净增量	0.906 **	-0.861 **	0.809 **	0.773 **	0.742 **	0.800 **	0.749 **
	$N_2\text{O}$ 净增量	0.777 **	-0.917 **	0.891 **	0.904 **	0.904 **	0.895 **	0.884 **

1) * 为 $P<0.05$, ** 为 $P<0.01$

表 2 各观测指标表、底层差异显著度 P 值¹⁾

Table 2 The P value of significant difference of relevant observations between surface and bottom sites

组别	N_2 净增量	$N_2\text{O}$ 净增量	水温	盐度	$\text{NO}_3^- - \text{N}$	$\text{NO}_2^- - \text{N}$	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	DIN	DRP
淡水端	0.430	0.951	0.045	0.688	0.312	0.905	0.739	0.417	0.467
海水端	0.002	0.015	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003

1) $P<0.05$, 表示该指标表层和底层差异显著; $P<0.01$, 表示该指标表层和底层差异极显著

2.2 水气交换通量

N_2 水气通量为 $-2.9 \sim 53.2 \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, 平均 $21.7 \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$; N_2O 水气通量为 $5.2 \sim 23.9 \text{ } \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, 平均 $14.5 \text{ } \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$. 淡水端 N_2 水气通量平均 $40.9 \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, 海水端 N_2 水气通量平均 $2.5 \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$; 淡水端 N_2O 水气通量平均 $17.3 \text{ } \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, 海水端 N_2O 水气通量平均 $12.0 \text{ } \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$. N_2O 通量占总水气通量的 $0.03\% \sim 1.2\%$ (平均 0.25%).

3 讨论

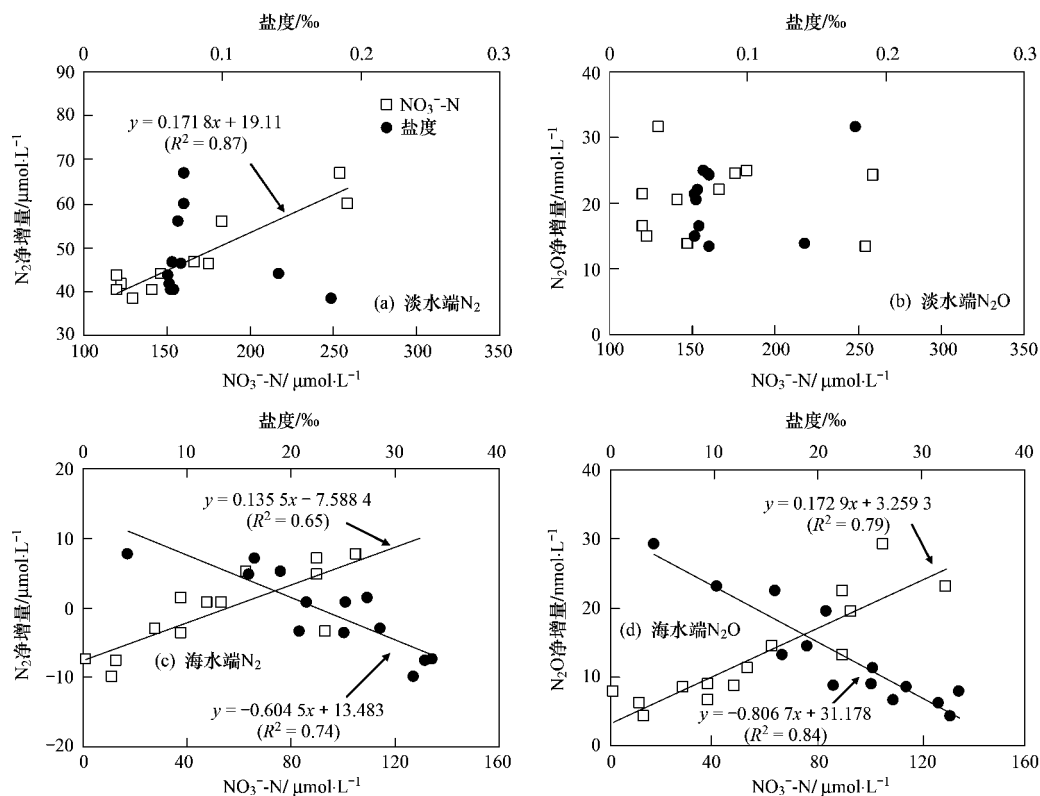
3.1 影响河口区反硝化作用的因子

溶解 N_2 净增量与水温极显著正相关 (表 1), 表明水温是影响九龙江河口区反硝化作用的重要因子. 影响反硝化的因子很多, 其中温度至关重要, 在不同温度下矿化和硝化速率以及 O_2 浓度不同, 进而影响反硝化作用^[17,18]. 通常认为反硝化作用会随温度的升高而增加, 如 Cavari 等^[19]报道在 $15 \sim 30^\circ\text{C}$ 范围温度每增高 10°C 反硝化速率增加 1.35 倍; Nowicki^[17]的研究也显示 $0 \sim 25^\circ\text{C}$ 时反硝化速率随温度升高呈指数增加. 除温度外, 硝酸盐、磷、有机

质、光照和水的滞留时间等也会影响水体反硝化作用. Pina-Ochoa 等^[20]总结不同水体数据发现, 反硝化速率与上覆水的硝酸盐浓度存在正线性关系 ($R^2 = 0.86, P = 0.001$). 本研究中, 淡水端 N_2 净增量与 $NO_3^- - N$ 显著正相关 (表 1), 说明反硝化作用受到反硝化底物浓度的影响. 磷对反硝化作用的影响机制还不太清楚, 总磷浓度低于 $0.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的河口有较高的反硝化速率, 这可能与较高的氮磷比有利于反硝化细菌新陈代谢进而促进反硝化作用有关^[20]. 九龙江河口区 N_2 净增量与 DRP 浓度呈显著正相关 (表 1), 表明该河口区磷的含量对反硝化有促进作用, 这是否与其较高的 DIN/DRP (平均 102) 有关尚待进一步调查研究.

3.2 淡水端和海水端的反硝化作用差异及其分布特征

淡水端 N_2 净增量与 $NO_3^- - N$ 显著正相关, 与盐度无相关关系 [表 1 和图 3(a)], 反映了反硝化作用空间上的差异主要受硝酸盐含量控制. 淡水端 N_2O 净增量与各水化学指标无相关关系 [表 1 和图 3(b)], 这可能与 N_2O 不同的形成机制有关 (除反硝化外, 硝化过程也可能产生 N_2O , 或者直接从地下水



$NO_3^- - N$ 数据来自翟惟东研究小组 (未发表)

图 3 溶解 N_2 、 N_2O 净增量与盐度和 $NO_3^- - N$ 的关系

Fig. 3 Relation between net increase of dissolved N_2 and N_2O and salinity and nitrate

输入)^[21]. 海水端 N_2 和 N_2O 净增量与盐度、 NO_3^- -N 均显著相关 ($P < 0.01$), 但与盐度的相关系数更大 (图 3). 此外, NO_3^- -N 与盐度显著负相关 ($R^2 = -0.86, P = 0.000$), 表明硝酸盐在海水端总体呈保守混合, 盐度梯度 (混合作用) 造成海水端反硝化通量与淡水端有明显差异.

九龙江河口混合区在涨落潮时存在“盐楔”现象 (特别是在夏季丰水期), 即高盐度、低营养盐的外海水向河口底层楔入^[22,23]. 淡水端表层之间 N_2 、 N_2O 净增量无显著差异, 而海水端 N_2 与 N_2O 净增量表层显著高于底层 (表 2), 说明海水端 N_2 与 N_2O 的增加主要来自淡水端的输送. 图 2 显示的 N_2 与 N_2O 净增量从淡水端向海水端减少的总体空间格局, 基本反映了淡水端反硝化作用产物向海域水平输送和海水混合作用的结果.

3.3 反硝化产物 N_2O 浓度及水气通量比较

与国内外不同河口区相比 (表 3), 九龙江河口区溶解 N_2O 浓度和通量与我国的长江口、胶州湾、西班牙的 Cadiz 湾、Childs 河口等相近, 低于珠江口、辽河口、Tama 河口和 Schelde 河口. 研究表明, 水体反硝化主要产生 N_2 , 产生温室气体 N_2O 通量并不高, 湖库和近海 N_2O 通量一般只占总通量的 0.1% ~ 1.0%, 最高达到 6%^[24], 采用添加示踪同位素方法观测到美国 72 条上游支流的反硝化作用产生的 N_2O 通量只占不到 1%^[21]. 此次调查中, 九龙江河口区 N_2O 水气通量平均仅占总通量的 0.25%. 尽管如此, 对于河口区反硝化过程及通量研究, 应同步观测反硝化的 2 个产物 N_2 和 N_2O , 并结合硝化过程研究, 以全面理解河口区氮“汇”过程和机制.

表 3 国内外不同河口区 N_2O 浓度及通量比较
Table 3 Comparison of dissolved N_2O and air-water flux in estuaries worldwide

地点	时间	N_2O 浓度/ $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$	饱和度/%	N_2O 通量/ $\mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$	文献
珠江口	2004-04	57.7 ~ 329.9	674 ~ 4 314	— ¹⁾	[6]
长江口	2006 年	4.71 ~ 21.3	101 ~ 365	0.33 ~ 66.4	[25]
胶州湾	2006 ~ 2007 年	8.10 ~ 32.26	122 ~ 294	11.16 ± 14.15	[26]
辽河口	2007-08	9.12 ~ 181.6	122 ~ 2 633	1.14 ~ 119.13	[9]
Cadiz 湾	2004-02 ~ 2004-09	12.7 ~ 50.7	191 ~ 843	30 ~ 70	[27]
Tama 河口	1996-05	150	1 580	30	[28]
Childs 河口	1993-03 ~ 1993-04	2 ~ 38	613	—	[29]
Schelde 河口	1978 ~ 1996 年	10 ~ 338	100 ~ 3 100	— 10 ~ 530	[30]
Adyar 河口	2004-12	7 ~ 55	—	84.96	[31]
九龙江河口	2010-07	10.50 ~ 38.27	165 ~ 562	5.2 ~ 23.9	本研究

1) “—”表示文章中没有相关数据

4 结论

(1) 应用 N_2 : Ar 比值法和膜进样质谱分析仪 (MIMS), 实现了对九龙江河口区反硝化终产物溶解 N_2 的直接测定, 初步探明九龙江河口区的夏季反硝化作用.

(2) 河口区溶解 N_2 、 N_2O 净增量有明显的区域变化, 从淡水端向海域方向减少. N_2 水气通量为 $-2.9 \sim 53.2 \text{ mmol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$, N_2O 水气通量为 $5.2 \sim 23.9 \mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$. 反硝化过程主要以产生 N_2 形成氮“汇”, 温室气体 N_2O 通量平均仅占总通量的 0.25%. 九龙江河口区溶解 N_2O 浓度和通量与我国的长江口和胶州湾相近, 低于珠江口和辽河口.

(3) 温度和营养盐 (氮、磷) 是影响九龙江河口区反硝化作用的重要因子. 淡水端反硝化作用及其空间分布主要受硝酸盐含量控制, 海水端溶解 N_2 与

N_2O 的净增加主要来自淡水端的输送, 并受盐度梯度 (混合作用) 影响.

致谢: 感谢近海海洋国家重点实验室 (厦门大学) 对本研究的支持. 2010 年度台湾海峡公开航次 CTD 组提供温盐数据, 翟惟东研究小组提供营养盐数据, 洪丽玉、林华、余翔翔、鲁婷、王龙剑、刘韬、章颖瑶等在采样和实验方面提供帮助, 在此一并致谢!

参考文献:

[1] Seitzinger S P, Harrison J A, Bohlke J K, *et al.* Denitrification across landscapes and waterscapes: a synthesis [J]. Ecological Applications, 2006, 16 (6): 2064-2090.
[2] Howarth R W, Billen G, Swaney D, *et al.* Regional nitrogen budgets and riverine N and P fluxes for the drainages to the North Atlantic Ocean - Natural and human influences [J]. Biogeochemistry, 1996, 35(1): 75-139.
[3] Ciceron R J. Changes in stratospheric ozone [J]. Science, 1987, 237(4810): 35-42.

- [4] Groffman P M, Altabet M A, Bohlke J K, *et al.* Methods for measuring denitrification: diverse approaches to a difficult problem [J]. *Ecological Applications*, 2006, **16** (6): 2091-2122.
- [5] 赵化德, 姚子伟, 关道明. 河口区域反硝化作用研究进展 [J]. *海洋环境科学*, 2007, **26** (3): 296-300.
- [6] 徐继荣, 王友绍, 殷建平, 等. 珠江口入海河段 DIN 形态转化与硝化和反硝化作用 [J]. *环境科学学报*, 2005, **25** (5): 686-692.
- [7] 王东启, 陈振楼, 许世远, 等. 长江口潮滩沉积物反硝化作用及其时空变化特征 [J]. *中国科学 (B 辑): 化学*, 2007, **37** (6): 604-611.
- [8] Hou L J, Liu M, Xu S Y, *et al.* The effects of semi-lunar spring and neap tidal change on nitrification, denitrification and N_2O vertical distribution in the intertidal sediments of the Yangtze estuary, China [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2007, **73** (3-4): 607-616.
- [9] 关道明, 赵化德, 姚子伟. 辽河口海域 N_2O 分布特征和海气通量研究 [J]. *海洋学报*, 2009, **31** (1): 85-90.
- [10] Wang H, Zhou H Y, Peng X T, *et al.* Denitrification in Qi'ao Island coastal zone, the Zhujiang Estuary in China [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2009, **28** (1): 37-46.
- [11] Chen N W, Hong H S, Zhang L P, *et al.* Nitrogen sources and exports in an agricultural watershed in Southeast China [J]. *Biogeochemistry*, 2008, **87** (2): 169-179.
- [12] 陈能汪, 吴杰忠, 段恒秩, 等. N_2 : Ar 法直接测定水体反硝化产物溶解 N_2 [J]. *环境科学学报*, 2010, **30** (12): 2479-2483.
- [13] 陈勇, 袁东星, 李权龙. 常温吹扫捕集-气相色谱法测定海水中氧化亚氮 [J]. *分析化学*, 2007, **35** (6): 897-900.
- [14] Weiss R F. The solubility of N_2 , O_2 and Ar in water and seawater [J]. *Deep-Sea Research*, 1970, **17** (4): 721-735.
- [15] Wanninkhof R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1992, **97** (C5): 7373-7382.
- [16] Weiss R F, Price B A. Nitrous oxide solubility in water and seawater [J]. *Marine Chemistry*, 1980, **8** (4): 347-359.
- [17] Nowicki B L. The effect of temperature, oxygen, salinity, and nutrient enrichment on estuarine denitrification rates measured with a modified nitrogen gas flux technique [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1994, **38** (2): 137-156.
- [18] Seitzinger S P. Denitrification in freshwater and coastal marine ecosystems: ecological and geochemical significance [J]. *Limnology and Oceanography*, 1988, **33** (4): 702-724.
- [19] Cavari B Z, Phelps G. Denitrification in Lake Kinneret in the presence of oxygen [J]. *Freshwater Biology*, 1977, **7** (4): 385-391.
- [20] Pina-Ochoa E, Alvarez-Cobelas M. Denitrification in aquatic environments: a cross-system analysis [J]. *Biogeochemistry*, 2006, **81** (1): 111-130.
- [21] Beaulieu J J, Tank J L, Hamilton S K, *et al.* Nitrous oxide emission from denitrification in stream and river networks [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2011, **108** (1): 214-219.
- [22] 张远辉, 王伟强, 黄自强. 九龙江口盐度锋面及其营养盐的化学行为 [J]. *海洋环境科学*, 1999, **18** (4): 1-7.
- [23] 张福星, 林建伟, 崔培, 等. 九龙江河口区三维盐度数值计算及分析 [J]. *台湾海峡*, 2008, **27** (4): 521-525.
- [24] Seitzinger S P, Kroeze C. Global distribution of nitrous oxide production and N inputs in freshwater and coastal marine ecosystems [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1998, **12** (1): 93-113.
- [25] 张峰. 黄海及长江口海域溶存氧化亚氮和甲烷的分布及海-气交换通量研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2007.
- [26] 李佩佩, 张桂玲, 赵静, 等. 胶州湾及周边海域大气和海水中 N_2O 和 CH_4 的分布及海气交换通量 [J]. *中国海洋大学学报*, 2009, **39** (4): 805-814.
- [27] Ferron S, Ortega T, Gomez-Parra A, *et al.* Seasonal study of dissolved CH_4 , CO_2 and N_2O in a shallow tidal system of the bay of Cadiz (SW Spain) [J]. *Journal of Marine System*, 2007, **66** (1-4): 244-257.
- [28] Usui T, Koike I, Ogura N. N_2O production, nitrification and denitrification in an estuarine sediment [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2001, **52** (6): 769-781.
- [29] LaMontagne M G, Duran R, Valiela L. Nitrous oxide sources and sinks in coastal aquifers and coupled estuarine receiving waters [J]. *Science of the Total Environment*, 2003, **309** (1): 139-149.
- [30] De Wilde H P J, De Bie M J M. Nitrous oxide in the Schelde estuary: production by nitrification and emission to the atmosphere [J]. *Marine Chemistry*, 2000, **69** (3-4): 203-216.
- [31] Nirmal-Rajkumar A, Barnes J, Ramesh R, *et al.* Methane and nitrous oxide fluxes in the polluted Adyar River and estuary, SE India [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2008, **56** (12): 2043-2051.