

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.4

第40卷 第4期

目次

南京江北新区大气单颗粒来源解析及混合状态	于兴娜, 时政, 马佳, 李梅, 龚克坚(1521)
西安市 PM _{2.5} 中碳质气溶胶污染特征	牟臻, 陈庆彩, 王羽琴, 沈振兴, 华晓羽, 张梓萌, 孙浩堯, 王玛敏, 张立欣(1529)
太原市冬季 PM _{2.5} 化学组分特征与来源解析	刘素, 马彤, 杨艳, 高健, 彭林, 曹力媛, 逢妮妮, 张浩杰(1537)
郑州市大气细颗粒物中水溶性离子季节性变化特征及其源解析	闫广轩, 张靖雯, 雷豪杰, 黄海燕, 唐明双, 曹治国, 李云蓓, 樊静, 王跃思, 李怀刚(1545)
珠海市郊区大气 PM _{2.5} 中元素特征及重金属健康风险评价	杨毅红, 贾燕, 卞国建, 于晓巍, 钟昌琴, 全鼎余(1553)
一次沙尘事件对沿海及海洋大气气溶胶中金属粒径分布的影响	金同俊, 祁建华, 郝梓延, 林学辉(1562)
基于 SOA 转化机制的沧州市重点企业秋冬季大气污染模拟	高爽, 伯鑫, 马岩, 雷团团, 王刚, 李时蓓, 陆朝阳, 毛娜, 郝明亮, 黄向峰(1575)
京津冀大气污染变化规律及其与植被指数相关性分析	孙爽, 李令军, 赵文吉, 齐梦溪, 田欣, 李珊珊(1585)
2015~2017年北京及近周边平房燃煤散烧及其污染排放遥感测算	赵文慧, 李令军, 鹿海峰, 姜磊, 张立坤, 王新辉, 邱昀(1594)
基于地基遥感的杭州地区气溶胶光学特性	齐冰, 车慧正, 徐婷婷, 杜荣光, 胡德云, 梁卓然, 马千里, 姚杰(1604)
四川省人为源挥发性有机物组分清单及其臭氧生成潜势	周子航, 邓也, 谭钦文, 吴柯颖, 宋丹林, 黄凤霞, 周小玲(1613)
餐饮源挥发性有机物组成及排放特征	高雅琴, 王红丽, 许睿哲, 景盛翱, 刘跃辉, 彭亚荣(1627)
广州番禺大气成分站一次典型光化学污染过程 PAN 和 O ₃ 分析	邹宇, 邓雪娇, 李菲, 殷长泰(1634)
北京市典型道路扬尘化学组分特征及年际变化	胡月琪, 李萌, 颜旭, 张超(1645)
南昌市场尘 PM _{2.5} 中多环芳烃的来源解析及健康风险评价	于瑞莲, 郑权, 刘贤荣, 王珊珊, 赵莉斯, 胡恭任(1656)
道路扬尘排放因子建立方法与应用	樊守彬, 杨涛, 王凯, 李雪峰(1664)
现实工况下挖掘机电尾气排放特征分析	马帅, 张凯山, 王帆, 庞凯莉, 朱怡静, 李臻, 毛红梅, 胡宝梅, 杨锦锦, 王斌(1670)
雾-霾天人体平均呼吸高度处不同粒径气溶胶的微生物特性	杨唐, 韩云平, 李琳, 刘俊新(1680)
霾天能见度参数化方案改进及预报效果评估	赵秀娟, 李梓铭, 徐敬(1688)
支持向量机回归在臭氧预报中的应用	苏筱倩, 安俊琳, 张玉欣, 梁静舒, 刘静达, 王鑫(1697)
基于中国电网结构及一线典型城市车辆出行特征的 PHEV 二氧化碳排放分析	郝旭, 王贺武, 李伟峰, 欧阳明高(1705)
岩溶槽谷区地下河硝酸盐来源及其环境效应: 以重庆龙凤槽谷地下河系统为例	段世辉, 蒋勇军, 张远瞩, 曾泽, 王正雄, 吴韦, 彭学义, 刘九缠(1715)
胶州湾表层水体中邻苯二甲酸酯的污染特征和生态风险	刘成, 孙翠竹, 张智, 唐燎, 邹亚丹, 徐擎擎, 李锋民(1726)
湛江湾沉积物中六六六(HCHs)、滴滴涕(DDTs)有机氯农药的分布特征与风险评估	彭诗云, 彭平安, 孔德明, 陈法锦, 于赤灵, 李嘉诚, 梁宇钊, 宋建中(1734)
生态净化系统中 DOM 光学特性及影响因素分析: 以盐龙湖春季为例	马睿, 李璇, 王莲, 王家新, 马卫星, 丁成, 吴向阳(1742)
溶解性有机物(DOM)与区域土地利用的关系: 基于三维荧光-平行因子分析(EEM-PARAFAC)	李昀, 魏鸿杰, 王侃, 张招招, 于旭彪(1751)
汉丰湖流域农业面源污染氮磷排放特征分析	谢经朝, 赵秀兰, 何丙辉, 李章安(1760)
基于 RZWQM 模型模拟太行山低山丘陵区农田土壤硝态氮迁移及淋溶规律	郑文波, 王仕琴, 刘丙霞, 雷玉平, 曹建生(1770)
澜沧江流域梯级水库建设下水体营养盐和叶绿素 a 的空间分布特征	程豹, 望雪, 马金川, 杨正健, 刘德富, 马骏(1779)
福州地区海湾和河口潮汐沼泽湿地秋季上覆水营养盐分布特征	何露露, 杨平, 谭立山, 仝川, 黄佳芳(1788)
尾水受纳河流中 PhACs 在传统水相中的分布及环境风险	王硕, 刘建超, 郑超亚, 张吉琛, 许嘉诚, 徐莹莹, 陆光华(1797)
绿色屋顶雨洪调控能力与效益评价	李俊生, 尹海伟, 孔繁花, 陈佳宇, 邓金玲(1803)
超声活化过硫酸盐降解水中典型臭味	孙昕, 孙杰, 李鹏飞, 汤加刚, 杨晴, 唐晓(1811)
金属有机框架 MIL-53(Fe) 可见光催化还原水中 U(VI)	闫增元, 习海玲, 袁立永(1819)
覆盖材料对洱海不同湖区沉积物溶解态有机磷和无机磷释放影响及差异	龚佳健, 倪兆奎, 肖尚斌, 赵海超, 席银, 王圣瑞(1826)
氢氧化铜改性介孔稻壳生物炭除磷性能	许润, 石程好, 唐倩, 石稳民, 康建雄, 任拥政(1834)
改性污泥基生物炭的性质与重金属吸附效果	陈坦, 周泽宇, 孟瑞红, 王洪廷, 陆文静, 金军, 刘颖(1842)
纳米磁性磷酸二氢钙对 Cd 的吸附、回收与再生	李玉娇, 杨志敏, 陈玉成, 黄磊, 唐海燕(1849)
赤铁矿抑制硫酸盐废水厌氧消化产甲烷过程中硫化氢形成与机制	黄绍福, 叶捷, 周顺桂(1857)
微藻膜反应器处理海水养殖废水性能及膜污染特性	马航, 李之鹏, 柳峰, 徐仲, 尤宏, 王芳, 陈其伟(1865)
生活污水预沉淀-SNAD 颗粒污泥工艺小试	李冬, 崔雅倩, 赵世勋, 刘志诚, 张杰(1871)
生活污水与人工配水对好氧颗粒污泥系统的影响	李冬, 王樱桥, 李帅, 张杰, 王玉刚(1878)
硫磺/硫铁矿自养反硝化系统脱氮性能	周娅, 买文宁, 梁家伟, 代吉华, 牛颖, 李伟利, 唐启(1885)
异养硝化细菌 <i>Pseudomonas putida</i> YH 的脱氮特性及降解动力学	汪旭晖, 杨垒, 任勇翔, 陈宁, 肖倩, 崔坤, 鄯丹(1892)
污泥龄及 pH 值对反硝化除磷工艺效能的影响	韦佳敏, 黄慧敏, 程诚, 蒋志云, 刘文如, 沈耀良(1900)
盐度条件下 ANAMMOX-EGSB 反应器颗粒污泥微生物群落	王晗, 李瀚翔, 陈猷鹏, 郭劲松, 晏鹏, 方芳(1906)
内源碳 PHA 的贮存对混合菌耐低温特性的影响	杨建鹏, 张健, 田晴, 朱艳彬, 李方, Wolfgang Sand(1914)
中国市政污泥中磷的含量与形态分布	王超, 刘清伟, 耿音, 程柳, 王宁, 李彩丹, 毛宇翔(1922)
广州市售水产品中全氟烷基化合物的污染特征和安全风险评价	王旭峰, 王强, 黎智广, 黄珂, 李刘冬, 赵东豪(1931)
长江上游典型农业源溪流溶存氧化亚氮(N ₂ O)浓度特征及影响因素	田琳琳, 王正, 胡磊, 任光前, 朱波(1939)
内蒙古河套灌区不同盐碱程度土壤 CH ₄ 吸收规律	杨文柱, 焦燕, 杨铭德, 温慧洋(1950)
水稻光合碳在植株-土壤系统中分配与稳定对施磷的响应	王莹莹, 肖谋良, 张昀, 袁红朝, 祝贞科, 葛体达, 吴金水, 张广才, 高晓丹(1957)
土壤水分和温度对西南喀斯特棕色石灰土无机碳释放的影响	徐学池, 黄媛, 何寻阳, 王桂红, 苏以荣(1965)
黄土丘陵区侵蚀坡面土壤微生物量碳时空动态及影响因素	覃乾, 朱世硕, 夏彬, 赵允格, 许明祥(1973)
农用地土壤抗生素组成特征与积累规律	孔晨晨, 张世文, 聂超甲, 胡青青(1981)
生物发酵制药 VOCs 与臭味治理技术研究与进展	王东升, 朱新梦, 杨晓芳, 焦茹媛, 赵珊, 宋荣娜, 吕明哈, 杨敏(1990)
《环境科学》征订启事(1612)	《环境科学》征稿简则(1787)
信息(1663, 1796, 1833)	

长江上游典型农业源溪流溶存氧化亚氮(N_2O)浓度特征及影响因素

田琳琳^{1,2,3}, 王正^{1,2,4}, 胡磊^{1,2,4}, 任光前^{2,5}, 朱波^{1,2*}

(1. 中国科学院、水利部成都山地灾害与环境研究所, 成都 610041; 2. 中国科学院山地表生过程与生态调控重点实验室, 成都 610041; 3. 浙江农林大学省部共建亚热带森林培育国家重点实验室, 杭州 311300; 4. 中国科学院大学, 北京 100049; 5. 江苏大学环境与安全工程学院, 镇江 212013)

摘要: 随着农业非点源氮(N)污染的加剧, 农田周边溪流成为重要的活性N汇和潜在的氧化亚氮(N_2O)排放源。为查明长江上游农业源溪流中溶存 N_2O 浓度的全年动态变化特征, 于2014年12月~2015年10月开展紫色土丘陵区典型农田源头溪流 N_2O 浓度的连续采样观测, 采用水-气顶空平衡-气相色谱法测定顶空气体中 N_2O 浓度, 根据相关参数计算出本研究水体中的溶存 N_2O 浓度, 并同步测定溪流水体物理化学指标, 分析水中溶存 N_2O 浓度的主要影响因素。结果表明, 长江上游紫色土丘陵区的典型农业源溪流的硝态氮(NO_3^- -N)是最主要的活性N赋存形态(年均 $1.45 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 溪流水体溶存 N_2O 质量浓度(以N计)全年平均为 $0.57 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (范围 $0.26 \sim 1.28 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 冬、春、夏和秋季的均值分别为 0.63 、 0.45 、 0.53 和 $0.64 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 但季节间无显著差异。溪流水体溶存 N_2O 浓度全年都处于过度饱和状态(饱和度年平均为 203.9% , 范围 $109.7\% \sim 546.5\%$), 可见, 农业源溪流全年均为潜在的 N_2O 释放源。溪流溶存 N_2O 浓度的变化主要由水体 NO_3^- -N浓度决定, N_2O 的主要产生机制为反硝化作用; 溪流季节平均 N_2O 饱和度在夏、秋季显著高于冬、春季, 水中溶存 N_2O 饱和度的变化主要受水温和 NO_3^- -N浓度的共同影响。研究还发现农业源溪流中溶存 N_2O 浓度在4~10月(湿润季节)间波动明显, 较强降雨可促使其水中 NO_3^- -N浓度在雨后短期内升高, 进而促进水体反硝化作用, 导致雨后溪流中溶存 N_2O 浓度的增加。

关键词: 农业源溪流; 溶存氧化亚氮; 饱和度; 硝态氮(NO_3^- -N); 反硝化; 温度

中图分类号: X16 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)04-1939-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.201808251

Characteristics of the Dissolved Nitrous Oxide (N_2O) Concentrations and Influencing Factors in a Representative Agricultural Headwater Stream in the Upper Reach of the Yangtze River

TIAN Lin-lin^{1,2,3}, WANG Zheng^{1,2,4}, HU Lei^{1,2,4}, REN Guang-qian^{2,5}, ZHU Bo^{1,2*}

(1. Institute of Mountain Hazards and Environment, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China; 2. Key Laboratory of Mountain Surface Processes and Ecological Regulation, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China; 3. State Key Laboratory of Subtropical Silviculture, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, China; 4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 5. School of the Environment and Safety Engineering, University of Jiangsu, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: Headwater streams around agricultural farmlands can act as important sinks of active nitrogen (N) and potential sources of indirect nitrous oxide (N_2O) emissions, as well as aggravating agricultural non-point source N pollution. In this study, the dynamic characteristics of the dissolved N_2O concentration in an agricultural headwater stream in the hilly area of purple soil in the upper reach of the Yangtze River were observed during the period Dec. 2014-Oct. 2015 by measuring the headspace gaseous N_2O concentration using headspace equilibration-gas chromatography, and the dissolved N_2O concentration was calculated according to the related parameters. Simultaneously, the physical and chemical parameters of the stream water were also monitored to understand the factors that affect the dissolved N_2O concentration. The results showed that the dissolved N_2O concentration in the agricultural headwater stream ranged from 0.26 to $1.28 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ with an annual mean value of $0.57 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, with nitrate (NO_3^- -N, with an annual mean concentration of $1.45 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) as the predominant reactive N form. The seasonal mean concentrations of the dissolved N_2O in winter, spring, summer, and autumn were 0.63 , 0.45 , 0.53 , and $0.64 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively, without significant seasonal variations. The annual dynamics of the dissolved N_2O concentration were primarily governed by the concentration of NO_3^- -N in the stream water, with denitrification being the main process producing N_2O . The saturation levels of the dissolved N_2O in the stream water showed oversaturation, with an annual mean value of 203.9% ($109.7\% \sim 546.5\%$), with a seasonal pattern in which the saturation levels in the summer and autumn were higher than those in the winter and spring, indicating that the agricultural headwater stream can release indirect N_2O emissions throughout the year. The temporal variations in the saturation levels of the dissolved N_2O were mainly controlled

收稿日期: 2018-08-30; 修订日期: 2018-10-27

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFD0200105); 国家自然科学基金重点项目(41330744)

作者简介: 田琳琳(1987~), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为农业非点源污染控制及碳氮循环, E-mail: tianll@zafu.edu.cn

* 通信作者, E-mail: bzhu@imde.ac.cn

by the water temperature and the NO_3^- -N concentration of the stream water. During April-October, the concentration of dissolved N_2O in the stream fluctuated obviously as a result of heavy rainfall, which resulted in an increase of the concentration of NO_3^- -N in the stream water in the short term after the rain, which promoted denitrification and then increased the dissolved N_2O level correspondingly.

Key words: agricultural headwater stream; dissolved nitrous oxide; saturation; nitrate (NO_3^- -N); denitrification; temperature

氧化亚氮(N_2O)是一种强效且可破坏臭氧层的温室气体^[1],其在大气中的浓度自工业革命后持续增加(至2014年已高达 326×10^{-9})^[2].除了施用氮(N)肥后农田土壤的 N_2O 直接排放^[3],受农业非点源N污染水生态系统所产生的 N_2O 间接排放也有重要贡献^[4~8],前人统计指出,河网中 N_2O 间接排放量约占全球人为 N_2O 总排放量的10%^[9].农田中大量N肥的施入使得每年有高达30%的肥料N通过淋溶/径流从农田中流失,进而导致大量活性氮尤其是硝态氮(NO_3^- -N)进入农业源溪流^[5,10~12].农业源溪流是农田排污、泄洪及N素等(营养物质或污染物)迁移的重要水文通道,与农业生态系统有密切的水文连接性,已成为重要的N“汇”^[5,11,12].值得注意的是,农业源溪流通常具有的高度生物活性、较高的表面/体积比以及利于反硝化进行的生物地球化学条件,从而促使该系统中N素转化较为活跃^[11,12],成为重要的 N_2O 间接排放源^[5,7,13~15].在美国玉米种植区则发现,农业初级源头溪流中 N_2O 排放量可占其区域内河网总排放量的60%^[15].农田淋溶排水中常含有过度饱和的溶存 N_2O ^[16~18],可在汇入其周边农业源头溪流的过程中释放到大气^[7,19,20].同时,河流和溪流水体中溶存 N_2O 对其 N_2O 间接排放也有重要贡献^[17,21],农业区内非点源N污染在导致河流污染负荷增大的同时,也可引发其水体中溶存 N_2O 浓度及其扩散通量的急剧增加^[22,23],如流域内农业N肥的输入已经引起长江 N_2O 溶存浓度及其排放量的增加^[24].观测显示,我国长江^[24,25]、九龙江^[23,26]、巢湖^[26,27]、海河流域^[28]、长三角平原河网区^[29,30]、黄河下游^[2]等多条河流水体和长江口及近海^[31]中溶存 N_2O 浓度都较高并处于过饱和状态,而成为大气中潜在的 N_2O 排放源.然而,目前关于长江上游地区的此类研究还较少涉及.

在长江上游最重要的农业区——紫色土丘陵区,大规模的野外调查发现,随着农业源N素不断输入,农田中N素尤其是 NO_3^- -N流失严重^[10,32],该区农业源溪流呈现明显以硝态氮(NO_3^- -N)为主的水体富营养化问题并处于重度污染状态^[33], NO_3^- -N在小流域内进一步迁移可能会加剧长江上游水体的污染^[5,10],也可引起水体 N_2O 间接排放的产生^[4,5,32].雨季较强的降雨可促进该区农业源

溪流中 NO_3^- -N浓度在雨后短期内升高,可能促进水中 N_2O 排放通量的增加^[5].鉴于农业源溪流在农业活动和降雨等影响下,其溪流水体的N素具有较强的动态变化^[5,7,34],然而该区农业源溪流中N素和溶存 N_2O 浓度的全年动态变化特征还尚不明确,是否会对其水中 N_2O 排放产生贡献也不甚清楚.因此,笔者对长江上游紫色土丘陵区的农业源头溪流(为长江流域的次级源头溪流)进行为期近一年的原位观测,通过明确其水中N素和溶存 N_2O 的季节变化及影响因素,并尝试解决上述问题,以期为农业非点源N污染水体的N循环研究提供一定科学依据.

1 材料与方法

1.1 研究点背景

本文选择的农业源溪流($105^\circ 27' 11'' \text{E}$, $31^\circ 16' 22'' \text{N}$)位于中国科学院盐亭紫色土农业生态试验站的西南方约2 km处,地处四川盆地中北部的盐亭县林山乡的截流小流域内(详见图1).该地处于长江上游涪江支流的弥江、湍江的分水岭地带,为典型丘陵区地貌,海拔400~600 m;属中亚热带湿润季风气候,气候湿润,1981~2009年的平均年降雨量为826 mm,但降雨主要集中在夏季和早秋季节(春、夏、秋和冬的季节降雨可分别占全年的6%、66%、19%和9%)^[10],本地区雨季为5月底~9月;年均气温为 17.3°C (极端最低、最高气温分别为 -5.1°C 和 40°C).区域内有侏罗纪和白垩纪的紫色沙页岩、泥岩广泛出露,土壤为石灰性紫色土,平均土层厚度约60 cm;该区土地利用布局与地形密切相关,水田、旱地(主要为紫色土坡耕地)、林地主要分布在丘陵低洼处、中部和上部.该区农田轮作方式主要是玉米-小麦和水稻-油菜,在6~9月(本地雨季)种植玉米和水稻,10月底至次年5月种植小麦和油菜;林地的植被以桉木(*Alder cremastogyne*)和柏木(*Cypresses fineries*)为主.本研究所观测的溪流为长江上游的次级源头支流,位于小流域内的沟谷,其周边分布有紫色土耕地、稻田、蔬菜地等,溪流汇集了农田淋溶和地表径流排水,主要用于输送农田排水和洪水,其上游和沿途有若干条农田源头沟渠(区域内初级支流汇流沟)汇入,全年中都有水蜿蜒流动,水面宽度1~3

m, 水深 25 ~ 50 cm, 流速缓慢约 $0 \sim 1.0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 底泥深度约 20 cm, 是当地典型的农业源溪流. 该溪流中的水生植被较少, 但两岸分布的植被种类比较丰富, 均为自然状态下生长, 比较常见的有稗草 [*Echinochloa crusgalli* (L.) Beauv.]、过江龙

[*Diphasiastrum complanatum* (L.) Holub.]、水花生 [*Alternanthera philoxeroides* (Mart.) Griseb.]、黑麦草 (*Lolium perenne* L.)、三叶草 (*Trifolium repens* L.)、水草 [*Fimbristylis milliacea* (L.) Vahl.]、水蓼 (*Polygonum hydropiper*) 及部分杂草.

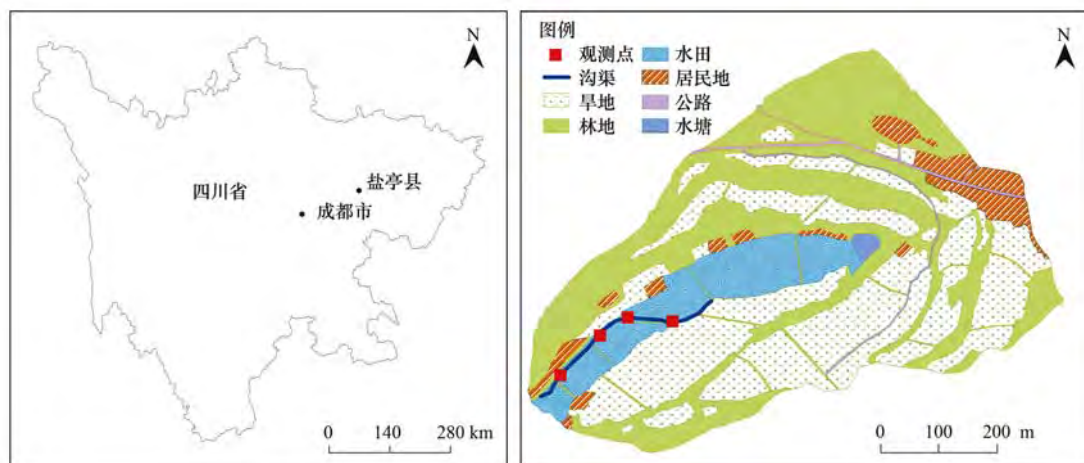


图1 野外观测点位置示意

Fig. 1 Location of the field observation site

1.2 样品采集与分析

在本研究的农业源头溪流中游河段位置随机取 4 个观测点(作为重复, 同步采样观测), 每个点位均采集 3 个样品作为重复, 每个观测点间隔约 50 ~ 100 m, 观测河段的两岸都有紫色土旱地、稻田、蔬菜地分布, 避免因河段两岸的农田类型单一而引起空间差异等, 因此观测的河段具有一定的代表性. 气体样品采集自 2014 年 12 月至 2015 年 10 月底, 常规的采样频率为每周 1 ~ 2 次(但春节假期和作物收割期间由于多种原因采样频率降低或无采样), 于降雨(连续降雨日的累积量 > 9 mm)结束后当日或次日及时(48 h 内)在常规采样频率基础上增加采样一次. 根据张军伟等^[35]报道上午 09:00 水体中溶存气体浓度可反映其全天的变化, 因此, 本实验中各观测点每次采样均在该时间段进行.

采用水-气顶空平衡-气相色谱法^[31,36]测定该溪流的溶存 N_2O 浓度, 野外采样和室内处理均与高洁等^[36]所采用的方法一致: 用带有三通阀的 50 mL 医用注射器作为平衡器, 在 0 ~ 10 cm 深的表层水体中缓慢匀速抽取水样 30 mL(该过程不能有气泡混入注射器, 以免引起测定结果产生较大误差); 之后用装有水样的注射器从充有高纯氮气(纯度 99.999%)的气袋(5 L, 中国大连德霖气体包装有限公司)中抽取 20 mL 氮气(该过程需要用氮气多次冲洗其进入注射器的通道, 避免有外界空气混入而影响最终测定结果), 使注射器的上方形成气室; 在室温条件下将注射器水平放置在震荡器上剧烈振

荡 5 min, 之后使平衡器内气-液两相达到平衡后, 于 2 h 内将上层平衡气体注入气相色谱中测定平衡器内气室中的 N_2O 浓度. 需要指出的是, 鉴于 Harrison 等^[37]和肖启涛等^[38]的研究结果, 添加杀菌剂(如硫酸铜和氯化汞溶液)对 24 h 内测定的水中溶存 N_2O 浓度无影响, 但需要在水-气平衡后于当天完成 N_2O 气体浓度测定, 本研究可确保 N_2O 气体浓度测定的时效性, 因此, 本研究在室内处理使水-气平衡过程中没有添加杀菌剂(若样品放置较长时间后才进行溶存 N_2O 浓度的测定, 则依然需要在采样后及时注入少量杀菌剂来抑制其水样中的微生物活动^[31,35,38]). 其 N_2O 浓度测定则使用 Agilent 7890B 气相色谱仪(GC, 美国安捷伦公司), 检测器、分离柱内填充料和检测温度控制等条件均与文献[6]一致.

同时也采集该溪流水样约 500 mL 装入洁净塑料瓶中, 密封后迅速带回实验室后于 24 h 内测定以下指标: 可溶性有机碳(DOC)、铵态氮(NH_4^+-N)、 $NO_3^- -N$ 、亚硝态氮($NO_2^- -N$)、可溶性总氮(TDN)、总氮(TN)浓度. 如水样不能当天测定, 则先存放在低于 4℃ 的冰箱中(加入 1 mL 浓硫酸以酸化保存并及时测定). 上述指标测定方法: 所采集的水样用 0.45 μm 微孔滤膜过滤后, 取一定体积的滤液用 AA3 流动分析仪(Auto Analyzer3HR, 德国 SEAL 公司)测定其 DOC、 NH_4^+-N 、 $NO_3^- -N$ 、 $NO_2^- -N$ 浓度; 而 TDN 和 TN 的浓度则是取一定量体积水样的原液和过滤液, 加入过硫酸钾溶液经高温高压消煮后, 再

取一定体积的清澈消煮液经流动分析仪测定. 可溶性有机氮 (DON) 浓度则采用计算公式 $\text{DON} = \text{TDN} - \text{NH}_4^+ - \text{NO}_3^- - \text{NO}_2^-$ 得到^[39].

1.3 环境因子测定

同步于采样测定溪流的溶解氧 (DO, 单位 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 因仪器采购原因, 仅在最后 3 个月测定)、pH、约 10 cm 深处的水温 (表中用 WT 表示)、水面上空的气温和气压 (hPa) 等环境因子, 使用便携式温度计 (JM624, 上海自动化仪表公司) 测定水温和水面上空气温 ($^{\circ}\text{C}$). 降水量、日平均气温 (表中用 AT 表示) 等气象数据信息则从中国科学院盐亭紫色土农业生态试验站的气象站获得 (离本观测点 1 km 左右).

1.4 数据计算与分析

1.4.1 水中溶存 N_2O 浓度

单位体积水中溶存的 N_2O 浓度 (以 N 计, 单位 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) 则用以下公式计算^[36,40]:

$$c_{\text{obs}} = c_0 \left(\frac{\beta R T_{\text{obs}}}{22.4} + \frac{V_{\text{eq}}}{V_{\text{水}}} \right)$$

式中, c_{obs} 为待测的溪流水中溶存 N_2O 浓度, 单位 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (本文根据需要则将最终结果转换为 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$); c_0 为注入氮气的平衡器内气-水平衡后所测定的气室中的 N_2O 浓度 ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); R 为理想气体状态常数 [$8.31 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$]; T_{obs} 为平衡过程中的实际水温 (K); 22.4 是气体摩尔体积 ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$); V_{eq} 为平衡器内气室的体积 (mL); $V_{\text{水}}$ 为平衡器内水样体积 (mL); β 为用体积分数表示的气体溶解度, 即 N_2O 气体溶质在溶剂外维持标准大气压 (101 325 Pa) 的条件下, 单位体积的纯溶剂溶解气体溶质的最大体积, 根据 Henry 定律, β 值可由以下公式计算得出^[36]:

$$\beta = 22.4 \times 10^{-6} \times K_{\text{H}} \times p_{\text{g}}$$

式中, p_{g} 为 N_2O 的纯气压 (即标准大气压), K_{H} 为野外采样时水温及标准大气压条件下的气体 Henry 常数 ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 其值由以下公式计算得出^[36,41]:

$$K_{\text{H}} = K_{\text{H}}^0 \cdot e^{k_{\text{T}} \left(\frac{1}{T_{\text{K}}} - \frac{1}{T^0} \right)}$$

式中, K_{H}^0 为 298 K 和标准大气压条件下的 Henry 常数 (N_2O 为 $24\,714 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), k_{T} 为表征 Henry 常数随温度而变化的参数 [根据 Sander^[41] 在 2015 年统计的结果, 笔者选取的 N_2O 平均值为 2740 (无量纲), 而高洁等^[36] 取值为 2 675 是基于 Sander^[42] 较早报道的平均值], T_{K} 为实际绝对温度 (K), $T^0 = 298 \text{ K}$, 从公式中可看出 K_{H} 与水温负相关, 与亨利定律的结果一致^[43]. 而实际水温条件下, 大气中的气体分压与实际 (采样时测定) 水温条件下的纯水

达到平衡时水中的 N_2O 溶存浓度 ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 下文中记为 c_{eq}), 则根据亨利定律以下公式计算得出^[36]:

$$c_{\text{eq}} = K_{\text{H}} \times p_{\text{A}}$$

式中, K_{H} 为采样时水温条件下的气体 Henry 常数, p_{A} 为 N_2O 气体的大气分压, 根据笔者所测定的盐亭地区大气成分状况计算, 约为 0.334×10^{-6} .

此外, 水中的 N_2O 饱和度 [本文中用 $R(\text{N}_2\text{O})$ 表示] 为 c_{obs} 与 c_{eq} 的比值 (%)^[23].

1.4.2 数据统计与分析

采用 Microsoft Excel 2010 软件进行实验数据处理与计算, 用 SPSS 20.0 软件 (SPSS, Inc., USA) 进行统计分析. 采用 ANONA 单因素方差分析及多重比较 (Tukey 检验, $P < 0.05$ 表示有显著性) 对比不同形态 N 素 ($\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、DON) 浓度的显著性差异, 同时用 ANONA 单因素方差分析及多重比较 (Hochberg's GT2 检验, $P < 0.05$ 表示有显著性) 对比分析四季间差异的显著性 (12 ~ 次年 2 月为冬季、3 ~ 5 月为春季、6 ~ 8 月为夏季、9 ~ 10 月为秋季), 采用 Spearman 系数法进行相关性分析 ($P < 0.05$ 代表显著相关). 主要用线性回归分析 4 ~ 10 月间的连续降雨日内累积降雨量 ($> 9 \text{ mm}$) 和雨后 (降雨结束后 48 h 内) 溪流中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度、雨后溪流中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度和溶存 N_2O 浓度之间关系. 采用 Origin 8.0 绘图, 文中所示误差, 如无特别说明, 则代表 4 个点位重复测量的标准误差 ($n = 4$).

2 结果与分析

2.1 降雨和温度

本研究期内的年降雨量为 945.3 mm, 冬、春、夏和秋季的累积降雨量分别为 17.5、152.8、496.2 和 278.8 mm, 夏季和秋季占观测期总降雨量的 82.0% [图 2 (a)]. 观测期内日平均气温

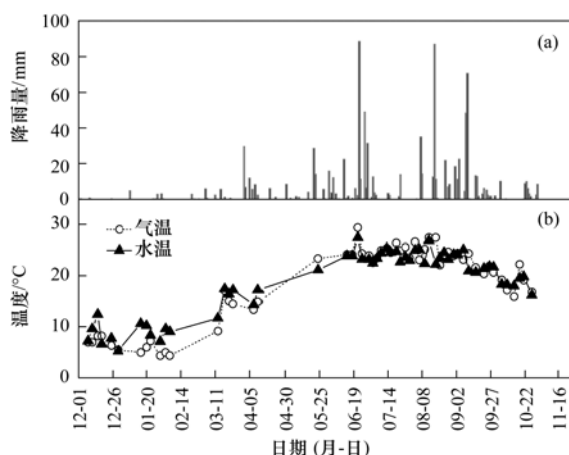


图 2 观测期内降雨量和温度

Fig. 2 Rainfall and temperature during the observation period

(AT)的均值(范围)为 17.3℃ (1.5 ~ 29.3℃), 冬、春、夏和秋季中观测的季节平均气温分别为 6.2、15.3、24.8 和 20.5℃; 所观测水温的年均值(范围)为 18.8℃ (5.2 ~ 27.4℃), 冬、春、夏和秋季的平均水温分别为 8.6、16.5、24.0 和 20.4℃, 气温和水温四季间均有显著差异($P < 0.05$) [图 2(b)和表 1].

2.2 水中辅助指标的变化

如图 3(a)和表 1, 观测期内溪流中NH₄⁺-N浓度平均(范围)为 0.07 mg·L⁻¹ (0 ~ 0.15 mg·L⁻¹), 季节间无显著差异($P > 0.05$). NO₃⁻-N浓度平均(范围)为 1.45 mg·L⁻¹ (0.25 ~ 4.01 mg·L⁻¹), 春季平均值最低、秋季最高、冬季和春季居中, 四季差异比较明显($P < 0.05$); 可溶性无机氮(DIN)的季节变化趋势与NO₃⁻-N一致. 大多数(占采样次数 89.1%)采集的水样中NO₂⁻-N浓度都检测不到(只有 6 次测得为 0.02 ~ 0.08 mg·L⁻¹). TDN 浓度平均(范围)为 2.02 mg·L⁻¹ (0.65 ~ 4.45 mg·L⁻¹); TN

浓度平均(范围)为 2.54 mg·L⁻¹ (1.11 ~ 5.09 mg·L⁻¹). 研究期内, NO₃⁻-N浓度显著高于NH₄⁺-N、NO₂⁻-N和 DON 浓度($P < 0.05$); NO₃⁻-N占 DIN 的比例平均(范围)为 92.5% (72.2% ~ 98.1%), NO₃⁻-N占 TDN 的比例平均(范围)为 67.4% (29.4% ~ 92.5%), NO₃⁻-N占 TN 的比例平均(范围)为 53.3% (18.7% ~ 83.8%); DIN 占 TDN 的比例平均(范围)为 72.3% (37.2% ~ 95.2%), DIN 占 TN 的比例平均(范围)为 57.0% (23.1% ~ 85.5%); 由此说明本研究的溪流水中NO₃⁻-N是最主要的 N 素赋存形态.

观测期内该溪流水中 DOC 浓度平均(范围)为 3.16 mg·L⁻¹ (1.58 ~ 5.38 mg·L⁻¹), 除了冬季平均值较低($P < 0.05$), 其他季节的 DOC 浓度都比较稳定 [图 3(b)和表 1]. 期间水中的 pH 平均(范围)为 7.79 (7.08 ~ 8.31), 冬季的平均值高于其他季节($P < 0.05$, 表 1). 在 2015 年 8 月 ~ 10 月间测定的 DO 平均值(范围)是 7.06 mg·L⁻¹ (5.58 ~ 8.42 mg·L⁻¹).

表 1 溪流水体理化化学指标和溶存N₂O 浓度的季节差异¹⁾

季节	c_{obs} /μg·L ⁻¹	c_{eq} /μg·L ⁻¹	$R(N_2O)$ /%	WT /℃	DOC /mg·L ⁻¹	NO ₃ ⁻ -N /mg·L ⁻¹	DIN /mg·L ⁻¹	TDN /mg·L ⁻¹	pH
冬季	0.633	0.394 d	161.6 a	8.62 a	2.02 a	1.70 b	1.78 b	2.24 bc	8.07 b
春季	0.446	0.308 c	144.2 a	16.5 b	3.69 b	0.78 a	0.85 a	1.21 a	7.81 a
夏季	0.528	0.237 a	222.5 b	24.0 d	3.42 b	1.22 ab	1.29 ab	1.74 ab	7.72 a
秋季	0.640	0.266 b	242.3 b	20.4 c	3.47 b	2.00 b	2.13 b	2.77 c	7.65 a

1) 冬、春、夏和秋季的采样次数(n)分别为 12、7、23 和 13 次; c_{obs} 和 c_{eq} 分别为溪流水中观测的溶存N₂O 浓度和水中平衡时(观测时大气中的气体分压与水温条件下的纯水达到平衡)的溶存N₂O 浓度; $R(N_2O)$ 为溪流水中溶存N₂O 的饱和度; WT 为水温; 同一列中不同小写字母表示同一指标季节平均值的显著差异($P < 0.05$), 而 c_{obs} 列无小写字母标注则表示其季节均值无显著差异

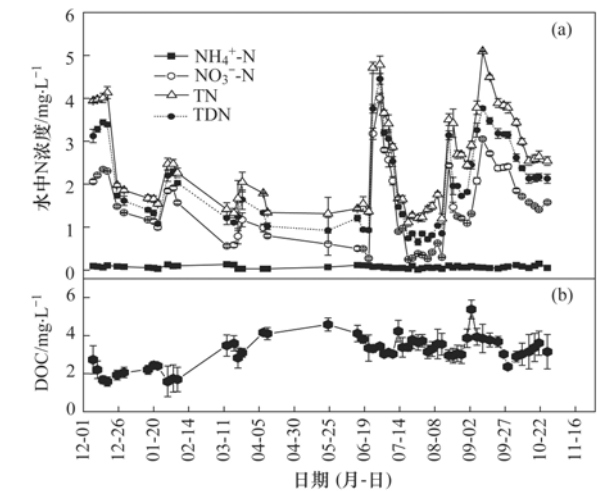


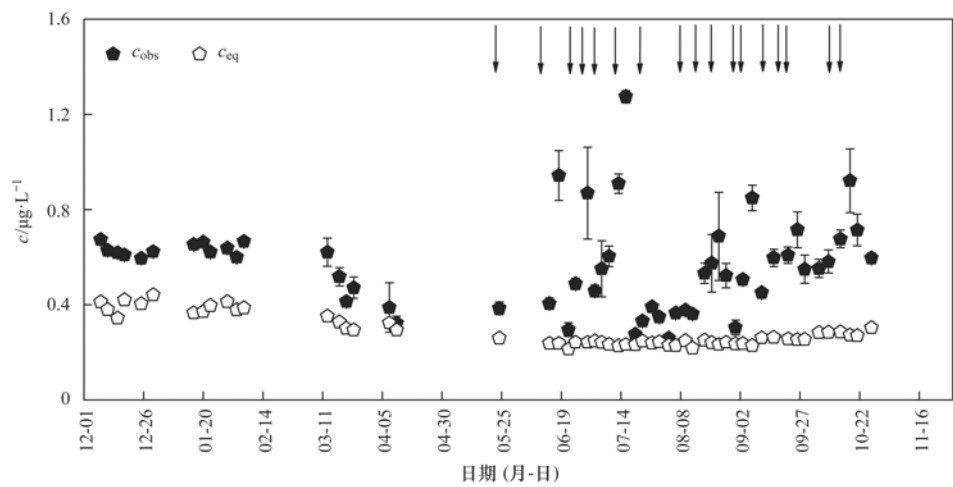
图 3 溪流水体活性碳氮浓度变化

Fig. 3 Concentrations of DOC and reactive N in the stream water during the observation period

2.3 溶存N₂O浓度与饱和度的变化特征

如图 4, 观测期内溪流水中 c_{obs} 的平均值(范围)为 0.57 μg·L⁻¹ (0.26 ~ 1.28 μg·L⁻¹), 冬、春、

夏和秋季节内平均值分别为 0.63、0.45、0.53 和 0.64 μg·L⁻¹, 冬季、夏季和秋季的平均值分别为春季的 1.42、1.18 和 1.43 倍, 其四季平均值大小的变化趋势与水中NO₃⁻-N浓度一致, 但统计分析显示四季差异不显著($P > 0.05$, 表 1). 所有观测的 c_{obs} 值均高于溪流中平衡时的溶存N₂O 浓度值(c_{eq}), 即本研究的水体中溶存N₂O 浓度全年中都处于过度饱和状态, 其饱和度平均值(范围)为 203.9% (109.7% ~ 546.5%), 说明该水体全年都是N₂O 的潜在释放源. 分析发现其溶存N₂O 的饱和度具有明显的季节变化, 夏季和秋季显著高于冬季和春季($P < 0.05$, 表 1). 值得注意的是, 在 2015 年 4 ~ 10 月间, 该溪流水中的 c_{obs} 变化较大并有多次峰值出现和波动, 核对观测期内的降雨则发现, 在一些强降雨后(48 h 采样)可观测到 c_{obs} 的峰值, 如 2015 年的 6 月 30 日(0.87 μg·L⁻¹)、9 月 7 日和 26 日(0.85 μg·L⁻¹ 和 0.72 μg·L⁻¹), 均观测到 c_{obs} 峰值的出现, 上述对应观测日前均有明显降雨出现 [图 2



图中黑色向下箭头代表降雨事件(降雨发生日连续或日期较近的降雨事件只用一个箭头标注)

图 4 溪流水中N₂O浓度变化

Fig. 4 Dynamics of the N₂O concentration in the stream

(a)], 说明强降雨可引起本研究水中 c_{obs} 的升高和明显波动.

2.4 溶存N₂O浓度与饱和度的影响因素

相关分析发现(表 2), 该溪流水中 c_{obs} 与 $R(\text{N}_2\text{O})$ ($r=0.70$, $P<0.01$)、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ ($r=0.44$, $P<0.01$)、 DIN ($r=0.46$, $P<0.01$)、 TN 和 TDN ($r=0.41$ 和 0.45 , $P<0.01$)、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 与 TDN 和 TN

的比值 ($r=0.38$ 和 0.48 , $P<0.01$) 均显著正相关, 而与水温 ($r=-0.29$, $P<0.05$)、气温 ($r=-0.39$, $P<0.01$) 显著负相关. 多元回归分析显示: $c_{\text{obs}}=0.46+0.073\times\text{NO}_3^- - \text{N}$ ($R^2=0.34$, $P<0.05$), 说明 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度是影响研究水体全年中 c_{obs} 的最主要因素, 并可解释观测期内 34% 的 c_{obs} 变化.

表 2 溪流水中溶存N₂O浓度、饱和度与其影响因素的相关性¹⁾

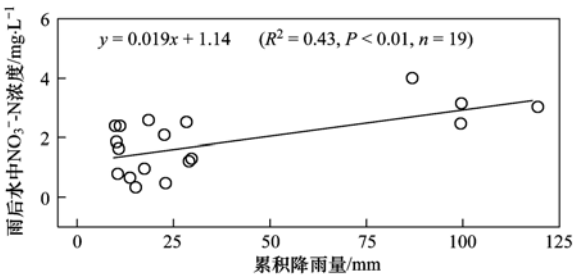
	$R(\text{N}_2\text{O})$	WT	AT	$\text{NO}_3^- - \text{N}$	DIN	TDN	TN	$\text{NO}_3^- / \text{TDN}$	$\text{NO}_3^- / \text{TN}$	pH
c_{obs}	0.70**	-0.29*	-0.39**	0.44**	0.46**	0.45**	0.41**	0.38**	0.48**	/
$R(\text{N}_2\text{O})$	/	0.28*	/	0.48**	0.49**	0.50**	0.51**	/	0.30*	-0.45**

1) c_{obs} 和 $R(\text{N}_2\text{O})$ 分别为溪流水中溶存N₂O浓度和饱和度; WT和AT分别为水温和气温; 观测样本数 $n=55$; *表示 $P<0.05$, **表示 $P<0.01$, “/”表示无相关性

本研究水中 $R(\text{N}_2\text{O})$ 与水温 ($r=0.28$, $P<0.05$)、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ ($r=0.48$, $P<0.01$)、 DIN ($r=0.49$, $P<0.01$)、 TDN 和 TN ($r=0.50$ 和 0.51 , $P<0.01$)、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 与 TN 的比值 ($r=0.30$, $P<0.05$) 均显著正相关, 而与水中 pH 显著负相关 ($r=-0.45$, $P<0.01$). 分析也发现, 溪水中平衡时的 c_{eq} 与水温极度负相关 ($r=-1.00$, $P<0.01$), 而其 c_{eq} 则与 $R(\text{N}_2\text{O})$ 显著负相关 ($r=-0.28$, $P<0.05$), 这与水温和 $R(\text{N}_2\text{O})$ 的相关关系完全相反, 说明水温越高其 c_{eq} 值越低, 因此观测的水温与 c_{eq} 值的季节变化趋势完全相反(表 1). 同时, 多元回归分析发现: $R(\text{N}_2\text{O})=28.8\times\text{NO}_3^- - \text{N}+5.33\times\text{WT}$ ($R^2=0.70$, $P<0.01$), 说明 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度 ($R^2=0.30$) 和水温 ($R^2=0.40$) 是影响本研究水体中全年 $R(\text{N}_2\text{O})$ 变化的最主要因素, 二者共同解释观测期内 70% 的 $R(\text{N}_2\text{O})$ 变化.

4月5日至10月27日, 在19次比较明显的连

续降雨日或降雨事件后(采样前3d内的累积降雨量 $>9\text{ mm}$), 观测了该溪流中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度和 c_{obs} , 回归分析后发现, 上述较强的降雨可促使该溪流雨后的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度随其测定前降雨量的增加而升高 ($R^2=0.43$, $P<0.01$; 图 5), 在雨后该溪流 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓



图中 $P<0.05$ 表示显著性相关, 下同
图 5 采样前 3 d 内的累积降雨量和雨后测定的溪流中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度的回归分析

Fig. 5 Regression analyses of 3-day accumulated precipitation prior to measuring $\text{NO}_3^- - \text{N}$ and the measured $\text{NO}_3^- - \text{N}$ concentration in the stream after the rain

度的升高也可促使其水中 c_{obs} 的增加 ($R^2 = 0.49$, $P < 0.001$; 图 6)。

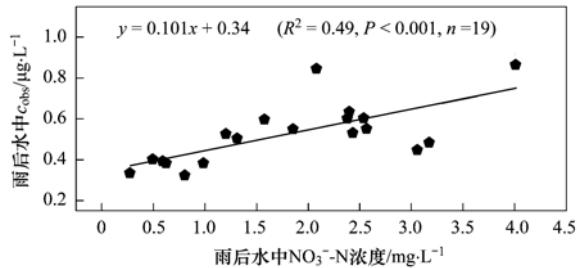


图 6 雨后测定的溪流水中 c_{obs} 和 NO_3^- -N 浓度的回归分析
Fig. 6 Regression analyses of the measured c_{obs} and NO_3^- -N concentration in stream after the rain

3 讨论

3.1 溶存N₂O浓度与饱和度的比较

如表 3, 本研究的 c_{obs} 均值远低于英国、日本、德国的农田排水沟中的结果 (平均值 3.1 ~ 100 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 也低于英国的 3 条河流、新西兰的 5 条河流、美国的 High Plains Aquifer 地下水和 San Joaquin River、瑞典的农田源头溪流及中国的丰乐河、巢湖流域农业源污染河流、环渤海 15 条河流 (枯水期) 和脱甲河小流域水系的观测平均值 (0.83 ~ 4.20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 但高于美国 Iroquois River 和 Millstone River、新西兰的 Ashburton River、非洲农

表 3 与其他河流溪流中 c_{obs} 和 $R(\text{N}_2\text{O})$ 的比较¹⁾
Table 3 Comparison of c_{obs} and $R(\text{N}_2\text{O})$ with other rivers and streams

研究地点	$c_{\text{obs}}/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$R(\text{N}_2\text{O})/\%$	文献
农田排水沟, 英国	100	/	[16]
农业排水沟渠, 日本	13 ~ 109	/	[17]
High Plains Aquifer, 美国	0.83 (0 ~ 26.3)	270 (<10 ~ 9 690)	[45]
Hudson River, 美国	0.53 (0.31 ~ 0.95)	185 (125 ~ 385)	[46]
农田排水沟, 日本	38 (0.06 ~ 95.2)	/	[47]
农田排水沟, 英国 Bush Estate	0.3 ~ 2.0	/	[18]
农田排水沟, 日本	44 (19.3 ~ 189)	/	[48]
Colne River, 英国	1.24	273	[49]
Iroquois River, 美国	0.29 (0.19 ~ 0.39)	174 (134 ~ 209)	[50]
Millstone River, 美国	0.18 (0.16 ~ 0.19)	110 (104 ~ 123)	[50]
农田排水沟, Aberdeenshire, 英国	32.9 (8.1 ~ 77)	/	[19]
农田排水沟, Midlothian, 英国	3.1 (约 2 ~ 4)	/	[20]
农田排水沟, 德国	11.5	/	[51]
Spring-fed river, 新西兰	1.03 (0.43 ~ 1.89)	306	[21]
Llŷr River, 新西兰	1.60 (1.30 ~ 2.00)	570 (402 ~ 664)	[43]
农业源溪流, 美国	0.81 (0.15 ~ 5.13)	236 (45 ~ 1358)	[14]
3 条河流, 北岛, 新西兰	2.90 (0.25 ~ 18.1)	/	[52]
丰乐河, 中国	1.19 (0.49 ~ 3.79)	713	[53]
杭埠河, 中国	0.44 (0.27 ~ 0.62)	254	[53]
Ashburton River, 新西兰	0.34 ^a	114	[54]
农田排水沟, 英国 Norfolk	3.2	/	[8]
River Thurne, 英国 Norfolk	1.74	/	[8]
长江, 中国	0.49 (0.34 ~ 0.72)	212 (116 ~ 339)	[24]
San Joaquin River, 美国	0.91 (0.31 ~ 1.60)	362 (186 ~ 729)	[55]
农业流域小河, 中国东部	0.52	/	[44]
非洲农业区河流	0.12	/	[56]
长江、九龙江流域河流, 中国	0.51 (0.15 ~ 1.07)	216 ^b , 311 ^c (144 ~ 967)	[26]
农田源头溪流, 瑞典	2.84 (0.16 ~ 10.28)	674 (40 ~ 2 701)	[13]
农田排水沟, 英国 Norfolk	4.49	/	[7]
溪流, 英国 Norfolk	1.43	/	[7]
太湖, 中国	0.36 (0.19 ~ 0.78)	/	[29]
大运河吴县河段, 中国	11.3 (0.56 ~ 63.0)	/	[29]
夏季长三角平原河网, 中国	(0.39 ~ 12.2)	(175 ~ 4 914)	[30]
长江徐六泾段, 中国	0.54	213	[25]
上海河网区 (冬季), 中国	(1.03 ~ 19.3)	(202 ~ 3 419)	[57]
天津河网区 (冬季), 中国	(0.27 ~ 2.94)	(70 ~ 741)	[57]
巢湖流域农业源污染河流, 中国	1.20	497	[27]
枯水期环渤海 15 条河流, 中国	2.89 (0.60 ~ 16.11)	935 (203 ~ 4 961)	[28]
长江口及近海 (春季), 中国	0.37 (0.26 ~ 1.37)	112 (87 ~ 351)	[31]
长江口及近海 (夏季), 中国	0.30 (0.20 ~ 0.78)	156 (112 ~ 396)	[31]
黄河下游, 中国	0.46 (0.33 ~ 0.76)	191 (101 ~ 343)	[2]
脱甲河小流域水系, 中国	4.20 (0.17 ~ 38.6)	1 550 (62 ~ 13821)	[22]
长江上游紫色土区农业源溪流, 中国	0.57 (0.26 ~ 1.28)	203.9 (109.7 ~ 546.5)	本研究

1) 括号外左边数值表示平均值、括号内表示范围 (只有范围无平均值则无括号); “/”表示文献中无相关数据; a 表示统计计算时去掉其 9、10 号观测点的数据结果; b 表示长江的平均值; c 表示九龙江的平均值

业区河流和中国的杭埠河、太湖、长江口及近海的结果(平均值 $0.12 \sim 0.44 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), 而接近于美国 Hudson River 和农业源溪流、中国长江、九龙江及黄河下游的观测平均值($0.46 \sim 0.81 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$). 对比发现:就全球范围农业区内的水体来说, 农田淋溶后排水中的 c_{obs} 值居于最高水平(其均值为本研究均值的 $5.4 \sim 175.4$ 倍), 本研究溪流中的 c_{obs} 值在农业源污染地表水体中处于中下游水平; 此外, 本研究结果也低于部分受污染城市河流(如上海河网区、大运河吴县河段)的 c_{obs} 水平(表 3). 同时, 河流中 c_{obs} 季节平均值的变化趋势也不尽相同, 本研究溪流在秋季具有较高的 c_{obs} 观测值($0.64 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), 与英国 Norfolk 地区农业源溪流中秋季均值最高的结果一致^[7], 而中国东部的句容水库农业流域小河夏季的平均值最高($0.61 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)^[44], 在黄河下游水中则发现秋季均值低于冬、春、夏季的^[2]. 综上, 说明不同河流中 c_{obs} 的范围、均值和季节变化趋势均呈现较大的区域差异, 需加强此类 c_{obs} 的观测, 进而丰富其全球数据、探索其时空分异规律.

本研究溪流中 $R(\text{N}_2\text{O})$ 的年均值接近美国 Hudson River 和农业源溪流、中国长江、黄河下游的观测结果($185\% \sim 236\%$), 低于美国 High Plains Aquifer 地下水和 San Joaquin River、英国 Colne River、新西兰 LII River 和泉水补给河流、瑞典的农田源头溪流的平均值($270\% \sim 674\%$), 也低于中国的丰乐河、杭埠河、九龙江流域河流、冬季上海河网区、巢湖流域农业源污染河流、枯水期环渤海 15 条河流和脱甲河小流域水系的研究结果(平均值 $254\% \sim 1550\%$), 但高于美国 Iroquois River 和 Millstone River、新西兰 Ashburton River、中国长江口及近海的观测均值($110\% \sim 174\%$). 总体而言, 本研究的农业源溪流中 $R(\text{N}_2\text{O})$ 在全球同类水体中居于中低水平(表 3), 但是鉴于其 $R(\text{N}_2\text{O})$ 全年基本上都处于过度饱和状态(图 4), 而促使该水体成为潜在的 N_2O 排放源^[23].

3.2 溶存 N_2O 浓度与饱和度的影响因素与产生机制

相关分析发现, 该溪流中 c_{obs} 与水中 NO_3^- -N、DIN、TDN 和 TN 浓度正相关, 同时也与 NO_3^- -N/TDN 的比值和 NO_3^- -N/TN 的比值都正相关(表 2), 而 NO_3^- -N 是该水体中最主要的活性氮赋存形态. 因此, 该水体的 NO_3^- -N 是影响 c_{obs} 的最主要 N 素形态, 溪流中 NO_3^- -N 浓度增加可促进其 c_{obs} 的升高(表 2 和图 6), 多元线性回归分析也发现, 该水体全年的 c_{obs} 变化主要由 NO_3^- -N 浓度所主导, 最终表现为二

者季节平均值的数值变化趋势一致(表 1). 需要特别指出的是, 该溪流水中 NO_3^- -N 浓度是 DIN 中仅有的可促进 c_{obs} 的 N 素形态, 与美国 High Plains Aquifer 水中^[45] 和多条溪流^[9]、中国长江^[24] 的 c_{obs} 随 NO_3^- -N 浓度增加而升高的结果一致. 同时, NO_3^- -N 是水中反硝化作用产生 N_2O 的必备底物^[9,58], 而溪流水中较为丰富的 DOC(年均 $3.16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 为反硝化提供了稳定的碳源(反硝化微生物能量来源)和电子供体^[34,58,59], 以及适宜的 pH(年均 7.79)^[37] 和温度条件(年均 18.8°C)^[60,61], 都为该溪流水体的反硝化作用发生提供了相当有利的条件^[34,59]. 该溪流底泥中丰富的 DOC 含量(年均 $63.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 可为水体中提供相对稳定的 DOC 浓度^[60] [图 3(b)], 但其浓度与 c_{obs} 不相关, 因此 DOC 可能不是该溪流水中 c_{obs} 变化的影响或限制因素. 本研究溪流水中 8~10 月间的 DO 浓度低于 Clough 等在新西兰 LII River ($7.5 \sim 15.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)^[43] 和 Braided River(平均 $10.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、范围 $6.9 \sim 13.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)^[54] 的观测结果, 上述两条河流中均可发生同步硝化-反硝化作用, 进而对其水中 c_{obs} 的变化具有重要影响, 因而本溪流比上述河流中产生硝化作用的可能性应该更小(遗憾的是, 本研究中 12 月~次年 7 月对 DO 观测数据的部分缺失, 给全年溪流水体 c_{obs} 变化的影响和产生机制的分析探讨带来一定的不足或局限性). 同时, 鉴于该溪流水体全年主要的 N 赋存形态及 NO_3^- -N 与 c_{obs} 的正相关关系, 且 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 浓度全年都很低, 因此该溪流水中的硝化作用可能较弱从而更适于发生反硝化作用, 因此, 产生 N_2O 的主要机制应为反硝化作用. 在反硝化过程中 NO_3^- -N 比 N_2O 更易于获得电子, 水中 NO_3^- -N 浓度的升高会使 NO_3^- -N 比 N_2O 更容易被还原(在活性 C 源充足时), 同时也可抑制 N_2O 还原酶的活性^[6,9], 进而促进 N_2O 产生速率增加^[34,59], 最终使 c_{obs} 随 NO_3^- -N 浓度的升高而增加^[9,37].

有研究还发现, 强降雨可促使该区农田 N 素(主要是 NO_3^- -N)通过径流和淋溶迁移出农田而汇入周边的溪流等水体^[4,10,32], 4~10 月的观测也发现累积降雨量(采样前 3 d 内累积降雨量 $> 9 \text{ mm}$)增加可促使雨后该溪流 NO_3^- -N 浓度升高(图 5), 这也进一步验证前期研究的结果. 也有报道指出, 水体 NO_3^- -N 浓度升高而引发的反硝化及其产生 N_2O 过程的持续时间比较短(如 Hill 等^[62] 和 Moseman-Valtierra 等^[63] 认为在 48 h 以内). 鉴于其过程的短期时效性, 笔者在雨后及时采样观测, 发现该水体

NO_3^- -N浓度在雨后短期内升高的同时[图 2(a)、图 3(a)和图 5], 其 NO_3^- -N浓度的骤升也可促进雨后短期(48 h)内水中 c_{obs} 的增加(图 6). 不可忽略的是, 2015 年 4~10 月间所研究的水体中 c_{obs} 波动变化剧烈(变异系数为 40.3%, 最大值为最小值的 4.9 倍), 而该期间的水温则处于适宜反硝化过程的范围(14.3~27.4℃), 因此温度不可能是该期间内影响水中 c_{obs} 的关键因素^[5,37]. 这说明在比较温暖的 4~10 月间, 较强降雨导致溪流中 NO_3^- -N浓度在雨后短期内升高, 进而促进该水体 c_{obs} 的增加(图 5 和图 6), 才是引起该期间内水体 c_{obs} 波动的主要原因. 同时, 也说明该期间内产生 N_2O 和影响 c_{obs} 的主要过程为反硝化作用(图 6). 然而, 由于人员、仪器等多种因素的限制, 在 4~10 月湿润季节中对降雨后该水体中 NO_3^- -N浓度和 c_{obs} 动态变化的观测频率还有待提高, 在未来应该加强对其动态变化的监测.

本研究还发现溪流中 c_{obs} 和水温负相关(表 2), 也符合二者在理论上的相关关系^[43,54,64], 这是因为采样时水温条件下的亨利常数(K_H)可随水温升高而降低, 而 K_H 是计算 N_2O 在水中溶解浓度的必备指标, 因此在水中其他化学指标(如 DOC、 NO_3^- -N、 NH_4^+ -N)相对稳定时^[37], 水温升高可降低水中 c_{obs} 的值^[31,43]; 但水温升高的同时(如 Herrman 等^[60]实验温度为 8℃ vs. 30℃, Jenni 等^[61]控制温度为 10~30℃), 可通过促进微生物的活性^[60,61]和降低水中 DO 进而加速反硝化速率进而产生更多 N_2O ^[37,54]; 综上, 推测水温可能对 c_{obs} 具有双重影响^[31]. 同时 c_{eq} 则随水温升高而降低, 促使本研究的水体中 $R(N_2O)$ 与水温显著正相关, 本研究的溪流中较高的 $R(N_2O)$ 季节均值出现在水温较高的夏秋季(表 1), 这与美国 Hudson River^[46]在水温较高时具有较高 N_2O 饱和度的结果一致. 多元线性回归分析显示, $R(N_2O)$ 的变化主要受水温和水中 NO_3^- -N浓度的共同决定, 其 $R(N_2O)$ 与 NO_3^- -N浓度正相关, 这与在新西兰 Ashburton River^[54]的研究结果一致. 然而, 本研究溪流中 c_{obs} 的季节变化不明显, 与新西兰 LII River^[21]和美国 Hudson River^[46]的研究结果一致. 上述结果说明该溪流中 NO_3^- -N及微生物过程(如反硝化)也对其溶存 N_2O 浓度及饱和度(潜在 N_2O 的释放)有重要影响^[37,43,65].

4 结论

(1) 长江上游的紫色土丘陵区农业源溪流中 NO_3^- -N是最主要的活性氮赋存形态. 冬、春、夏、

秋季的水体溶存 N_2O 浓度间无显著差异, 溪流中溶存 N_2O 浓度(c_{obs})全年均处于过度饱和状态, 表明该农业源溪流全年均为潜在的 N_2O 释放源.

(2) 长江上游农业源溪流中全年的 c_{obs} 变化主要由 NO_3^- -N浓度决定, 水体中产生 N_2O 和影响溶存 N_2O 浓度的主要机制为反硝化作用. 季节平均溶存 N_2O 饱和度在夏、秋季显著高于冬、春季, 全年溶存 N_2O 饱和度的变化主要受水温和水中 NO_3^- -N浓度的共同影响.

(3) 长江上游农业源溪流中溶存 N_2O 浓度在 4~10 月间波动变化剧烈, 较强降雨可促使溪流水体 NO_3^- -N浓度在雨后短期内升高, 进而促进水中反硝化作用, 并导致雨后农业源溪流溶存 N_2O 浓度的增加.

参考文献:

- [1] Ravishankara A R, Daniel J S, Portmann R W. Nitrous oxide (N_2O): The dominant ozone-depleting substance emitted in the 21st century[J]. *Science*, 2009, **326**(5949): 123-125.
- [2] 王岚, 叶旺旺, 宋达, 等. 黄河下游垦利站溶解 N_2O 浓度和通量的季节变化及其调控因子分析[J]. *环境科学学报*, 2016, **36**(6): 1917-1927.
Wang L, Ye W W, Song D, *et al.* Seasonal variation of dissolved nitrous oxide concentration and flux in the downstream Yellow River and their regulating factors [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36**(6): 1917-1927.
- [3] De Klein C, Novoa R S A, Ogle S, *et al.* Volume 4: Agriculture, Forestry and Other Land Use. Chapter 11: N_2O emissions from managed soils, and CO_2 emissions from lime and urea application [A]. In: *Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories*, prepared by the National Greenhouse Gas Inventories Programme [C]. Hayama, Japan: Institute for Global Environmental Strategies (IGES), 2006. 11.5-11.7.
- [4] Tian L L, Zhu B, Akiyama H. Seasonal variations in indirect N_2O emissions from an agricultural headwater ditch [J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2017, **53**(6): 651-662.
- [5] 田琳琳, 王正, 朱波. 长江上游农业源溪流雨季中 N_2O 间接排放特征[J]. *环境科学*, 2018, **39**(12): 5391-5399.
Tian L L, Wang Z, Zhu B. Indirect nitrous oxide emissions from an agricultural headwater stream during a rainy season in the upper reach of Yangtze River [J]. *Environmental Sciences*, 2018, **39**(12): 5391-5399.
- [6] 田琳琳, 朱波, 汪涛, 等. 川中丘陵区农田源头沟渠玉米季中氧化亚氮排放及其影响因素[J]. *环境科学*, 2017, **38**(5): 2074-2083.
Tian L L, Zhu B, Wang T, *et al.* Nitrous oxide emissions and its influencing factors from an agricultural headwater ditch during a maize season in the hilly area of Central Sichuan Basin [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(5): 2074-2083.
- [7] Hama-Aziz Z Q, Hiscock K M, Cooper R J. Indirect nitrous oxide emission factors for agricultural field drains and headwater streams [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(1): 301-307.
- [8] Outram F N, Hiscock K M. Indirect nitrous oxide emissions from surface water bodies in a lowland arable catchment: A significant contribution to agricultural greenhouse gas budgets? [J]. *Environmental Science and Technology*, 2012, **46**(15): 8156-

- 8163.
- [9] 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 of the United States of America*, 2011, **108**(1): 214-219.
- [10] Zhu B, Wang T, Kuang F H, *et al.* Measurements of nitrate leaching from a hillslope cropland in the Central Sichuan Basin, China [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2009, **73**(4): 1419-1426.
- [11] Peterson B J, Wollheim W M, Mulholland P J, *et al.* Control of nitrogen export from watersheds by headwater streams [J]. *Science*, 2001, **292**(5514): 86-90.
- [12] Mulholland P J, Helton A M, Poole G C, *et al.* Stream denitrification across biomes and its response to anthropogenic nitrate loading [J]. *Nature*, 2008, **452**(7184): 202-205.
- [13] Audet J, Wallin M B, Kyllmar K, *et al.* Nitrous oxide emissions from streams in a Swedish agricultural catchment [J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2017, **236**: 295-303.
- [14] Beaulieu J J, Arango C P, Hamilton S K, *et al.* The production and emission of nitrous oxide from headwater streams in the Midwestern United States [J]. *Global Change Biology*, 2008, **14**(4): 878-894.
- [15] Turner P A, Griffis T J, Lee X H, *et al.* Indirect nitrous oxide emissions from streams within the US Corn Belt scale with stream order [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2015, **112**(32): 9839-9843.
- [16] Dowdell R J, Burford J R, Crees R. Losses of nitrous oxide dissolved in drainage water from agricultural land [J]. *Nature*, 1979, **278**(5702): 342-343.
- [17] Minami K, Fukushima S. Methods for measuring N_2O flux from water surface and N_2O dissolved in water from agricultural land [J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 1984, **30**(4): 495-502.
- [18] Reay D S, Smith K A, Edwards A C. Nitrous oxide emission from agricultural drainage waters [J]. *Global Change Biology*, 2003, **9**(2): 195-203.
- [19] Reay D S, Edwards A C, Smith K A. Determinants of nitrous oxide emission from agricultural drainage waters [J]. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus*, 2004, **4**(6): 107-115.
- [20] Reay D S, Smith K A, Edwards A C. Nitrous oxide in agricultural drainage waters following field fertilisation [J]. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus*, 2004, **4**(2-3): 437-451.
- [21] Clough T J, Bertram J E, Sherlock R R, *et al.* Comparison of measured and EF_{50} -derived N_2O fluxes from a spring-fed river [J]. *Global Change Biology*, 2006, **12**(2): 352-363.
- [22] 张羽, 秦晓波, 廖育林, 等. 亚热带农业小流域水系 N_2O 扩散通量及其影响因素 [J]. *农业工程学报*, 2016, **32**(7): 215-223.
- Zhang Y, Qin X B, Liao Y L, *et al.* Diffusion flux of N_2O and its influencing factor in agricultural watershed of subtropics [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2016, **32**(7): 215-223.
- [23] Chen N W, Wu J Z, Zhou X P, *et al.* Riverine N_2O production, emissions and export from a region dominated by agriculture in Southeast Asia (Jiulong River) [J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2015, **208**: 37-47.
- [24] Yan W J, Yang L B, Wang F, *et al.* Riverine N_2O concentrations, exports to estuary and emissions to atmosphere from the Changjiang River in response to increasing nitrogen loads [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2012, **26**(4): GB4006, doi: 10.1029/2010GB003984.
- [25] 赵静, 张桂玲, 吴莹, 等. 长江溶存氧化亚氮的分布与释放 [J]. *环境科学学报*, 2009, **29**(9): 1995-2002.
- Zhao J, Zhang G L, Wu Y, *et al.* Distribution and emission of nitrous oxide from the Changjiang River [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, **29**(9): 1995-2002.
- [26] Wang J N, Chen N W, Yan W J, *et al.* Effect of dissolved oxygen and nitrogen on emission of N_2O from rivers in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **103**: 347-356.
- [27] 蔡林颖. 巢湖流域不同污染类型河流 N_2O 溶存浓度及释放通量研究 [D]. 保定: 河北农业大学, 2014.
- Cai L Y. Concentration and flux of N_2O in different types of pollution rivers in Chaohu Basin [D]. Baoding: Agricultural University of Hebei, 2014.
- [28] 蔡林颖, 杨丽标, 刘树庆, 等. 枯水期环渤海 16 条河流 N_2O 释放通量研究 [J]. *环境科学与技术*, 2014, **37**(12): 89-95.
- Cai L Y, Yang L B, Liu S Q, *et al.* Emission flux of N_2O in 16 rivers flowing into bohai sea during dry season [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **37**(12): 89-95.
- [29] 熊正琴, 邢光熹, 沈光裕, 等. 太湖地区湖水与河水中溶解 N_2O 及其排放 [J]. *环境科学*, 2002, **23**(6): 26-30.
- Xiong Z Q, Xing G X, Shen G Y, *et al.* Dissolved N_2O concentrations and N_2O emissions from aquatic systems of lake and river in Taihu Lake Region [J]. *Environmental Science*, 2002, **23**(6): 26-30.
- [30] 孙玮玮, 王东启, 陈振楼, 等. 长江三角洲平原河网水体溶存 CH_4 和 N_2O 浓度及其排放通量. *中国科学 B 辑: 化学*, 2009, **39**(2): 165-175.
- [31] 王岚, 张桂玲, 孙明爽, 等. 春、夏季长江口及其邻近海域溶解 N_2O 的分布和海-气交换通量 [J]. *环境科学*, 2014, **35**(12): 4502-4510.
- Wang L, Zhang G L, Sun M S, *et al.* Distributions and air-sea fluxes of dissolved nitrous oxide in the Yangtze River estuary and its adjacent marine area in spring and summer [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(12): 4502-4510.
- [32] Tian L L, Akiyama H, Zhu B, *et al.* Indirect N_2O emissions with seasonal variations from an agricultural drainage ditch mainly receiving interflow water [J]. *Environmental Pollution*, 2018, **242**: 480-491.
- [33] 汪涛, 龙虹竹, 赵原, 等. 川中丘陵区自然沟渠水体氮磷污染状况评价 [J]. *山地学报*, 2016, **34**(2): 150-156.
- Wang T, Long H Z, Zhao Y, *et al.* An evaluation of nitrogen and phosphorus pollution in a natural ditch in the hilly area of Central Sichuan Basin [J]. *Mountain Research*, 2016, **34**(2): 150-156.
- [34] Beaulieu J J, Arango C P, Tank J L. The effects of season and agriculture on nitrous oxide production in headwater streams [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2009, **38**(2): 637-646.
- [35] 张军伟, 雷丹, 肖尚斌, 等. 三峡库区香溪河秋末至中冬 CO_2 和 CH_4 分压特征分析 [J]. *环境科学*, 2016, **37**(8): 2924-2931.
- Zhang J W, Lei D, Xiao S B, *et al.* Partial pressure of carbon dioxide and methane from autumn to winter in Xiangxi Bay of the Three Gorges Reservoir [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(8): 2924-2931.
- [36] 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.* Preliminary comparison of the static floating chamber and the diffusion model methods for measuring water-atmosphere exchanges of methane and nitrous oxide from inland water bodies [J]. *Climatic and Environmental*

- Research, 2014, **19**(3): 290-302.
- [37] Harrison J, Matson P. Patterns and controls of nitrous oxide emissions from waters draining a subtropical agricultural valley [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2003, **17**(3): 1080, doi: 10.1029/2002GB001991.
- [38] 肖启涛, 胡正华, Deng J, 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, Deng J, *et al.* Effects of antiseptic on the analysis of greenhouse gases concentrations in lake water [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(1): 356-364.
- [39] Gao Y, Zhu B, Yu G R, *et al.* Coupled effects of biogeochemical and hydrological processes on C, N, and P export during extreme rainfall events in a purple soil watershed in southwestern China [J]. *Journal of Hydrology*, 2014, **511**: 692-702.
- [40] Johnson K M, Hughes J E, Donaghy P L, *et al.* Bottle-calibration static head space method for the determination of methane dissolved in seawater [J]. *Analytical Chemistry*, 1990, **62**(21): 2408-2412.
- [41] 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.
- [42] Sander R. Compilation of henry's law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry (version 3) [R]. Mainz, Germany, Air Chemistry Department Max-Planck Institute of Chemistry, 1999. 6-7.
- [43] Clough T J, Buckthought L E, Kelliher F M, *et al.* Diurnal fluctuations of dissolved nitrous oxide (N_2O) concentrations and estimates of N_2O emissions from a spring-fed river: implications for IPCC methodology [J]. *Global Change Biology*, 2007, **13**(5): 1016-1027.
- [44] Xia Y Q, Li Y F, Ti C P, *et al.* Is indirect N_2O emission a significant contributor to the agricultural greenhouse gas budget? A case study of a rice paddy-dominated agricultural watershed in eastern China [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, **77**: 943-950.
- [45] McMahon P B, Bruce B W, Becker M F, *et al.* Occurrence of nitrous oxide in the central High Plains aquifer, 1999 [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, **34**(23): 4873-4877.
- [46] Cole J J, Caraco N F. Emissions of nitrous oxide (N_2O) from a tidal, freshwater river, the Hudson River, New York [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**(6): 991-996.
- [47] Sawamoto T, Kusa K, Hu R G, *et al.* Dissolved N_2O , CH_4 , and CO_2 in pipe drainage, seepage, and stream water in a livestock farm in Hokkaido, Japan [J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 2002, **48**(3): 433-439.
- [48] Sawamoto T, Kusa K, Hu R G, *et al.* Dissolved N_2O , CH_4 , and CO_2 emissions from subsurface-drainage in a structured clay soil cultivated with onion in central Hokkaido, Japan [J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 2003, **49**(1): 31-38.
- [49] Dong L F, Nedwell D B, Colbeck I, *et al.* Nitrous oxide emission from some English and Welsh rivers and estuaries [J]. *Water, Air, & Soil Pollution: Focus*, 2004, **4**(6): 127-134.
- [50] Laursen A E, Seitzinger S P. Diurnal patterns of denitrification, oxygen consumption and nitrous oxide production in rivers measured at the whole-reach scale [J]. *Freshwater Biology*, 2004, **49**(11): 1448-1458.
- [51] Well R, Flessa H, Jaradat F, *et al.* Measurement of isotopomer signatures of N_2O in groundwater [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2005, **110**(G2): G02006, doi: 10.1029/2005JG000044.
- [52] Wilcock R J, Sorrell B K. Emissions of greenhouse gases CH_4 and N_2O from low-gradient streams in agriculturally developed catchments [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2008, **188**(1-4): 155-170.
- [53] Yang L B, Yan W J, Ma P, *et al.* Seasonal and diurnal variations in N_2O concentrations and fluxes from three eutrophic rivers in Southeast China [J]. *Journal of Geographical Sciences*, 2011, **21**(5): 820-832.
- [54] Clough T J, Buckthought L E, Casciotti K L, *et al.* Nitrous oxide dynamics in a Braided River system, New Zealand [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2011, **40**(5): 1532-1541.
- [55] Hinshaw S E, Dahlgren R A. Dissolved nitrous oxide concentrations and fluxes from the eutrophic San Joaquin River, California [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(3): 1313-1322.
- [56] Borges A V, Darchambeau F, Teodoru C R, *et al.* Globally significant greenhouse-gas emissions from African inland waters [J]. *Nature Geoscience*, 2015, **8**(8): 637-662.
- [57] 胡蓓蓓, 谭永洁, 王东启, 等. 冬季平原河网水体溶存甲烷和氧化亚氮浓度特征及排放通量 [J]. *中国科学: 化学*, 2013, **43**(7): 919-929.
Hu B B, Tan Y J, Wang D Q, *et al.* Methane and nitrous oxide dissolved concentration and emission flux of plain river network in winter [J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2013, **43**(7): 919-929.
- [58] Rivett M O, Buss S R, Morgan P, *et al.* Nitrate attenuation in groundwater: a review of biogeochemical controlling processes [J]. *Water Research*, 2008, **42**(16): 4215-4232.
- [59] Stow C A, Walker J T, Cardoch L, *et al.* N_2O emissions from streams in the Neuse River Watershed, North Carolina [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(18): 6999-7004.
- [60] Herman K S, Bouchard V, Moore R H. Factors affecting denitrification in agricultural headwater streams in Northeast Ohio, USA [J]. *Hydrobiologia*, 2008, **598**(1): 305-314.
- [61] Jenni S, Mohn J, Emmenegger L, *et al.* Temperature dependence and interferences of NO and N_2O microelectrodes used in wastewater treatment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(4): 2257-2266.
- [62] Hill A R, Sanmugadas K. Denitrification rates in relation to stream sediment characteristics [J]. *Water Research*, 1985, **19**(12): 1579-1586.
- [63] Moseman-Valtierra S, Gonzalez R, Kroeger K D, *et al.* Short-term nitrogen additions can shift a coastal wetland from a sink to a source of N_2O [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, **45**(26): 4390-4397.
- [64] Weiss R F, Price B A. Nitrous oxide solubility in water and seawater [J]. *Marine Chemistry*, 1980, **8**(4): 347-359.
- [65] Beaulieu J J, Shuster W D, Rebholz J A. Nitrous oxide emissions from a large, impounded river: the Ohio River [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(19): 7527-7533.

CONTENTS

Source Apportionment and Mixing State of Single Particles in the Nanjing Jiangbei New Area	YU Xing-na, SHI Zheng, MA Jia, <i>et al.</i> (1521)
Characteristics of Carbonaceous Aerosol Pollution in PM _{2.5} in Xi'an	MU Zhen, CHEN Qing-cai, WANG Yu-qin, <i>et al.</i> (1529)
Chemical Composition Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} During Winter in Taiyuan	LIU Su, MA Tong, YANG Yan, <i>et al.</i> (1537)
Seasonal Variation and Source Analysis of Water-soluble Inorganic Ions in Fine Particulate Matter in Zhengzhou	YAN Guang-xuan, ZHANG Jing-wen, LEI Hao-jie, <i>et al.</i> (1545)
Elemental Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric PM _{2.5} in a Suburb of Zhuhai City	YANG Yi-hong, JIA Yan, BIAN Guo-jian, <i>et al.</i> (1553)
Impact of a Dust Event on the Size Distribution of Metal Elements in Atmospheric Aerosols at a Coastal Region and over the Ocean	JIN Tong-jun, QI Jian-hua, XI Zi-yan, <i>et al.</i> (1562)
CALPUFF Modeling of the Influence of Typical Industrial Emissions on PM _{2.5} in an Urban Area Considering the SOA Transformation Mechanism	GAO Shuang, BO Xin, MA Yan, <i>et al.</i> (1575)
Variation in Pollutant Concentrations and Correlation Analysis with the Vegetation Index in Beijing-Tianjin-Hebei	SUN Shuang, LI Ling-jun, ZHAO Wen-ji, <i>et al.</i> (1585)
Estimation of Coal Consumption and the Emission of Related Contaminants in the Plain Area Around Beijing During 2015-2017	ZHAO Wen-hui, LI Ling-jun, LU Hai-feng, <i>et al.</i> (1594)
Column-integrated Aerosol Optical Properties Determined Using Ground-based Sun Photometry Measurements in the Hangzhou Region	QI Bing, CHE Hui-zheng, XU Ting-ting, <i>et al.</i> (1604)
Speciated VOCs Emission Inventory and Ozone Formation Potential in Sichuan Province	ZHOU Zi-hang, DENG Ye, TAN Qin-wen, <i>et al.</i> (1613)
Characterization of Volatile Organic Compounds from Cooking Emissions	GAO Ya-qin, WANG Hong-li, XU Rui-zhe, <i>et al.</i> (1627)
Analysis of Peroxyacetyl Nitrate and Ozone During a Typical Photochemical Pollution Process at the Panyu Atmospheric Composition Station	ZOU Yu, DENG Xue-jiao, LI Fei, <i>et al.</i> (1634)
Characteristics and Interannual Variation of Chemical Components in Typical Road Dust in Beijing	HU Yue-qi, LI Meng, YAN Xu, <i>et al.</i> (1645)
Sources Analysis and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the PM _{2.5} Fraction of Fugitive Dust in Nanchang City	YU Rui-lian, ZHENG Quan, LIU Xian-rong, <i>et al.</i> (1656)
Methods and Application of Road Fugitive Dust Emission Factor Localization	FAN Shou-bin, YANG Tao, WANG Kai, <i>et al.</i> (1664)
Characterization of Tailpipe Emissions from in-use Excavators	MA Shuai, ZHANG Kai-shan, WANG Fan, <i>et al.</i> (1670)
Microbial Properties of Different Size Aerosols at Human Average Respiratory Height During Fog-haze Days	YANG Tang, HAN Yun-ping, LI Lin, <i>et al.</i> (1680)
Modification and Performance Tests of Visibility Parameterizations for Haze Days	ZHAO Xiu-juan, LI Zi-ming, XU Jing (1688)
Application of Support Vector Machine Regression in Ozone Forecasting	SU Xiao-qian, AN Jun-lin, ZHANG Yu-xin, <i>et al.</i> (1697)
Analysis of PHEV CO ₂ Emission Based on China's Grid Structure and Travelling Patterns in Mega Cities	HAO Xu, WANG He-wu, LI Wei-feng, <i>et al.</i> (1705)
Sources of Nitrate in Groundwater and Its Environmental Effects in Karst Trough Valleys: A Case Study of an Underground River System in the Longfeng Trough Valley, Chongqing	DUAN Shi-hui, JIANG Yong-jun, ZHANG Yuan-zhu, <i>et al.</i> (1715)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Phthalate Esters (PAEs) in the Surface Water of Jiaozhou Bay	LIU Cheng, SUN Cui-zhu, ZHANG Ge, <i>et al.</i> (1726)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Sediments of Zhanjiang Bay	PENG Shi-yun, PENG Ping-an, KONG De-ming, <i>et al.</i> (1734)
Analysis of the Optical Properties and Factors Influencing DOM in an Ecological Purification System: A Case Study of Yanlong Lake in Spring	MA Rui, LI Xuan, WANG Lian, <i>et al.</i> (1742)
Analysis of the Relationship Between Dissolved Organic Matter (DOM) and Watershed Land-use Based on Three-dimensional Fluorescence-Parallel Factor (EEM-PARAFAC) Analysis	LI Yun, WEI Hong-jie, WANG Kan, <i>et al.</i> (1751)
Analysis of the Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Emissions from Agricultural Non-point Sources on Hanfeng Lake Basin	XIE Jing-chao, ZHAO Xiu-lan, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (1760)
Simulation of the Migration and Leaching of Nitrate Nitrogen in the Farmland Soil Profile in a Hilly Area of Taihang Mountain with the RZWQM Model	ZHENG Wen-bo, WANG Shi-qin, LIU Bing-xia, <i>et al.</i> (1770)
Spatial Distribution Characteristics of Nutrients and Chlorophyll A in the Lancang River Basin Under Cascade Reservoirs	CHENG Bao, WANG Xue, MA Jin-chuan, <i>et al.</i> (1779)
Nutrient Distribution of Overlying Water in Tidal Marshes in Five Estuaries and Bays of the Fuzhou Region in Autumn	HE Lu-lu, YANG Ping, TAN Li-shan, <i>et al.</i> (1788)
Distribution and Environmental Risk of Pharmaceutically Active Compounds in the Traditionally Aqueous Phase of Effluent-receiving Rivers	WANG Shuo, LIU Jian-chao, ZHENG Chao-ya, <i>et al.</i> (1797)
Effects of a Green Roof on Stormwater Regulation and Cost-benefit Analysis	LI Jun-sheng, YIN Hai-wei, KONG Fan-hua, <i>et al.</i> (1803)
Ultrasonically Activated Persulfate Degrades Typical Odors in Water	SUN Xin, SUN Jie, LI Peng-fei, <i>et al.</i> (1811)
Metal Organic Framework MIL-53(Fe) as a Photocatalyst for Visible-light Catalytic Reduction of U(VI) in Aqueous Solution	YAN Zeng-yuan, XI Hai-ling, YUAN Li-yong (1819)
Effects and Differences of the Release of Dissolved Organic and Inorganic Phosphorus in Different Sediments Covered by Different Materials of Erhai Lake	GONG Jia-jian, NI Zhao-kui, XIAO Shang-bin, <i>et al.</i> (1826)
Phosphate Removal Using Rice Husk Biochars Modified with Lanthanum Hydroxide	XU Run, SHI Cheng-hao, TANG Qian, <i>et al.</i> (1834)
Characteristics and Heavy Metal Adsorption Performance of Sewage Sludge-derived Biochar from Co-pyrolysis with Transition Metals	CHEN Tan, ZHOU Ze-yu, MENG Rui-hong, <i>et al.</i> (1842)
Adsorption, Reclaim, and Regeneration of Cd by Magnetic Calcium Dihydrogen Phosphate Nanoparticles	LI Yu-jiao, YANG Zhi-min, CHEN Yu-cheng, <i>et al.</i> (1849)
Effect of Hematite on the Inhibition of Hydrogen Sulfide Formation and Its Mechanism During Anaerobic Digestion and Methanogenesis of Sulfate Wastewater	HUANG Shao-fu, YE Jie, ZHOU Shun-gui (1857)
Pollutant Removal Performance and Membrane Fouling Characteristics in Marine Aquaculture Wastewater Treatment by a Microalgae Membrane Reactor	MA Hang, LI Zhi-peng, LIU Feng, <i>et al.</i> (1865)
Pre-precipitation of Sewage-SNAD Granular Sludge Process Test	LI Dong, CUI Ya-qian, ZHAO Shi-xun, <i>et al.</i> (1871)
Impact of Actual Domestic Sewage and Simulated Wastewater on an Aerobic Granular Sludge System	LI Dong, WANG Ying-qiao, LI Shuai, <i>et al.</i> (1878)
Nitrogen Removal Performance of a Sulfur/Pyrite Autotrophic Denitrification System	ZHOU Ya, MAI Wen-ning, LIANG Jia-wei, <i>et al.</i> (1885)
Nitrogen Removal by Heterotrophic Nitrifying Bacterium <i>Pseudomonas putida</i> YH and Its Kinetic Characteristics	WANG Xu-hui, YANG Lei, REN Yong-xiang, <i>et al.</i> (1892)
Effect of Sludge Retention Time and pH on the Denitrifying Phosphorus Removal Process	WEI Jia-min, HUANG Hui-min, CHENG Cheng, <i>et al.</i> (1900)
Microbial Community of Granular Sludge in an ANAMMOX-EGSB Reactor Under Saline Conditions	WANG Han, LI Han-xiang, CHEN You-peng, <i>et al.</i> (1906)
Effect of Intracellular Carbon Source (PHA) Storage on the Mixed Growth Microbial Community Resistance to Low Temperature	YANG Jian-peng, ZHANG Jian, TIAN Qing, <i>et al.</i> (1914)
Contents and Forms of Phosphorus in the Municipal Sewage Sludge of China	WANG Chao, LIU Qing-wei, ZHI Yin, <i>et al.</i> (1922)
Contamination Characteristics and Safety Risk Assessment of Perfluorinated Alkylated Substances in Aquatic Products from Guangzhou	WANG Xu-feng, WANG Qiang, LI Zhi-guang, <i>et al.</i> (1931)
Characteristics of the Dissolved Nitrous Oxide (N ₂ O) Concentrations and Influencing Factors in a Representative Agricultural Headwater Stream in the Upper Reach of the Yangtze River	TIAN Lin-lin, WANG Zheng, HU Lei, <i>et al.</i> (1939)
CH ₄ Uptake in Different Saline-alkaline Soils in Hetao Irrigation District, Inner Mongolia	YANG Wen-zhu, JIAO Yan, YANG Ming-de, <i>et al.</i> (1950)
Allocation and Stabilization Responses of Rice Photosynthetic Carbon in the Plant-Soil System to Phosphorus Application	WANG Ying-ying, XIAO Mou-liang, ZHANG Yun, <i>et al.</i> (1957)
Effect of Soil Moisture and Temperature on the Soil Inorganic Carbon Release of Brown Limestone Soil in the Karst Region of Southwestern China	XU Xue-chi, HUANG Yuan, HE Xun-yang, <i>et al.</i> (1965)
Temporal and Spatial Dynamics of Soil Microbial Biomass Carbon and Its Influencing Factors on an Eroded Slope in the Hilly Loess Plateau Region	QIN Qian, ZHU Shi-shuo, XIA Bin, <i>et al.</i> (1973)
Composition, Characteristics, and Accumulation of Antibiotics in the Soil in Agricultural Land	KONG Chen-chen, ZHANG Shi-wen, NIE Chao-jia, <i>et al.</i> (1981)
VOCs and Odors Control and Development in Pharmaceutical Fermentation Industry	WANG Dong-sheng, ZHU Xin-meng, YANG Xiao-fang, <i>et al.</i> (1990)