

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第12期

Vol.39 No.12

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次(卷终)

中国燃煤电厂大气污染物排放的健康影响特征	秦雨, 张强, 李鑫, 赵红艳, 同丹, 郑逸璇, 耿冠楠, 贺克斌	(5289)
基于 LUR 模型的中国 PM _{2.5} 时空变化分析	刘炳杰, 彭晓敏, 李继红	(5296)
长三角淳安地区二次颗粒物污染形成机制	黄丹丹, 周敏, 余传冠, 朱书慧, 王裕成, 乔利平, 楼晟荣, 陶士康, 杨强, 李莉	(5308)
春季沙尘过程北京市不同粒径大气气溶胶污染特征及来源分析	杨阳, 李杏茹, 陈曦, 刘水桥, 刘雨思, 徐静, 王莉莉, 陶明辉, 王格慧	(5315)
成都双流夏秋季环境空气中 VOCs 污染特征	邓媛元, 李晶, 李亚琦, 吴蓉蓉, 谢绍东	(5323)
佛山市典型铝型材行业表面涂装 VOCs 排放组成	李霞, 苏伟健, 黎碧霞, 龙森, 黎丽莉, 张洲, 于跃刚, 王云鹏, 王新明	(5334)
四川省人为源大气污染物排放清单及特征	周子航, 邓也, 谭钦文, 吴柯颖, 杨欣悦, 周小玲	(5344)
炼焦工序颗粒物排放特征	王彦辉, 赵亮, 孙文强, 叶竹, 蔡九菊	(5359)
小流域大气氮干湿沉降特征	王焕晓, 庞树江, 王晓燕, 樊彦波	(5365)
流域氮素主要输出途径及变化特征	李文超, 雷秋良, 翟丽梅, 刘宏斌, 胡万里, 刘申, 任天志	(5375)
生物炭配施缓控释肥对稻田田面水氮素动态变化及径流流失的影响	斯林林, 周静杰, 吴良欢, 胡兆平	(5383)
长江上游农业源溪流雨季中 N ₂ O 间接排放特征	田琳琳, 王正, 朱波	(5391)
不同氮污染特征河流 N ₂ O 浓度、释放通量与排放系数	王森, 李亚峰, 雷坤, 杨丽标	(5400)
多种同位素手段的硝酸盐污染源解析: 以会仙湿地为例	彭聪, 潘晓东, 焦友军, 任坤, 曾洁	(5410)
典型岩溶槽谷区土壤水 δD 和 δ ¹⁸ O 时空分布特征: 以重庆市中梁山岩溶槽谷为例	吴韦, 蒋勇军, 贾亚男, 彭学义, 段世辉, 刘九缠, 王正雄	(5418)
沁河冲洪积扇地下水水化学特征及成因分析	刘江涛, 蔡五田, 曹月婷, 蔡月梅, 边超, 吕永高, 陈远铭	(5428)
2017 年最大降水对再生水受水河道径流组成的影响	廖安然, 宋献方, 张应华, 杨丽虎, 卜红梅, 马英, 韩冬梅, 秦文婧, 杨胜天	(5440)
周村水库主库区水体热分层形成过程中沉积物间隙水 DOM 的光谱演变特征	周石磊, 张艺冉, 黄廷林, 李再兴, 罗晓	(5451)
三峡库区沉积物中镍污染特征评价	张伟杰, 殷淑华, 徐东昱, 高丽, 高博	(5464)
四面山大洪湖底泥/水界面汞的迁移转化规律	郭攀, 孙涛, 杨光, 马明	(5473)
大兴安岭南麓湿地类型对土壤中甲基汞分布的影响	周心功, 刘玉荣, 李晶, 周志峰	(5480)
模拟三峡库区消落带土壤有机磷酸酯类水释放特征	杨婷, 何明靖, 杨志豪, 魏世强	(5487)
典型旅游城市河流水体及污水厂出水中全氟烷基酸类化合物的空间分布及其前体物的转化	王世亮, 孙建树, 杨月伟, 张敏	(5494)
4 种不同工况生物滤池净化效能与微生物特性分析	江肖良, 李孟, 张少辉, 张世羊	(5503)
微量元素锰对威氏海链藻生长及叶绿素荧光的影响	王木兰, 姜玥璐	(5514)
广东省水库拟柱胞藻 (<i>Cylindropermopsis raciborskii</i>) 的分布特征及影响因子分析	雷敏婷, 彭亮, 韩博平, 雷腊梅	(5523)
磁性壳聚糖接枝聚丙烯酰胺去除水体中腐殖酸	尤雯, 刘海成, 曹家玮, 沈耀良, 陈卫	(5532)
臭氧-生物活性炭对微污染原水中典型持久性有机物的去除效果	兰亚琼, 刘锐, 马正杰, 陈吕军	(5541)
水解酸化/AO 组合工艺处理印染废水色度去除与脱氮性能	顾梦琪, 尹启东, 刘爱科, 吴光学	(5550)
“异养-硫自养”组合工艺去除高浓度高氯酸盐特性	刘颖男, 陶华强, 宋圆圆, 张春青, 逯彩彩, 韩懿, 李海波, 郭建博	(5558)
静压快速启动亚硝酸盐依赖型甲烷厌氧氧化反应	王一因, 胡振, 茹东云, 姜丽萍, 刘华清	(5565)
多级 AO 耦合流离生化工艺流量分配比优化及脱氮机制	王帆, 李军, 边德军, 聂泽兵, 张莉, 孙艺齐	(5572)
主流条件下两级式 PN-ANAMMOX 工艺的高效能脱氮过程	刘文如, 杨殿海, 沈耀良, 王建芳, 吴鹏, 钱飞跃, 陈重军	(5580)
不同基质浓度对 ANAMMOX 菌短期储存的影响	高雪健, 张杰, 李冬, 曹正美, 郭跃洲, 李帅	(5587)
主流厌氧氨氧化工艺的优化及其微生物的群落变迁	付昆明, 李慧, 姜姗, 仇付国, 曹秀芹	(5596)
厌氧氨氧化污泥恢复过程中的颗粒特性	陈方敏, 顾澄伟, 胡羽婷, 黄勇, 李祥, 陆明羽, 方文辉, 金润	(5605)
低温反硝化菌——施氏假单胞菌 N3 的筛选及脱氮性能	路俊玲, 陈慧萍, 肖琳	(5612)
复垦工业场地土壤和周边河道沉积物重金属污染及潜在生态风险	吴健, 王敏, 张辉鹏, 黄宇驰, 徐志豪, 李青青, 陈昊, 黄沈发	(5620)
不同土地利用类型土壤重金属生态风险与人体健康风险	李春芳, 曹见飞, 吕建树, 姚磊, 吴泉源	(5628)
某大型神渣场土壤 As 污染特征及生态风险评价	刘庚, 石瑛, 田海金, 李豪, 张蕾, 牛俊杰, 郭观林, 张朝	(5639)
亚热带典型岩溶水库细菌丰度和细菌生产力及其与环境因子的关系	辛胜林, 梁月明, 彭文杰, 宋昂, 靳振江, 朱美娜, 李强	(5647)
岩溶区典型灌丛植物根系丛枝菌根真菌群落结构解析	梁月明, 苏以荣, 何寻阳, 陈香碧	(5657)
模拟氮沉降对干旱半干旱温带草原土壤细菌群落结构的影响	李宗明, 沈菊培, 张丽梅, 刘国平, 白文明, 贺纪正	(5665)
添加磷素对低磷稻田根际土壤固碳自养微生物数量的影响	柏菁, 李奕霏, 刘守龙, 祝贞科, 李科林, 彭佩钦, 吴小红, 葛体达, 吴金水	(5672)
长期不同施肥对稻田土壤有机碳矿化及激发效应的影响	马欣, 魏亮, 唐美玲, 徐福利, 祝贞科, 葛体达, 吴金水	(5680)
黄土丘陵区撂荒恢复过程中植物群落组成与土壤养分及酶活性变化的关系	乔文静, 戴银月, 张伟, 付淑月, 杨改河, 韩新辉, 陈正兴, 高德新, 冯永忠	(5687)
生活垃圾不同填埋阶段的富里酸对五氯苯酚的降解	刘思佳, 何小松, 张慧, 祖国峰, 席北斗, 李丹, 党秋玲	(5699)
CO ₂ 倍增条件下不同生育期水稻碳氮磷含量及其计量比特征	唐美玲, 肖谋良, 袁红朝, 王光军, 刘守龙, 祝贞科, 葛体达, 吴金水	(5708)
基于层次分析法的医疗废物处置技术评价	许晓芳, 谭全银, 刘丽丽, 李金惠	(5717)
中国农田畜禽粪尿氮负荷量及其还田潜力	刘晓永, 王秀斌, 李书田	(5723)
《环境科学》第 39 卷(2018 年)总目录		(5740)
《环境科学》征订启事(5343)		
《环境科学》征稿简则(5439)		
信息(5595, 5619, 5638)		

长江上游农业源溪流雨季中 N_2O 间接排放特征

田琳琳^{1,2,3}, 王正^{1,2,3}, 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. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 农业源溪流与农田生态系统有着紧密的水文连接, 其会随着农业非点源氮(N)污染的加剧而成为重要的 N 汇和氧化亚氮(N_2O)间接排放源. 本研究采用静态暗箱-气相色谱法于 2015 年 6~9 月(所研究区域的雨季)原位测定了长江上游紫色丘陵区农业源溪流的 N_2O 间接排放通量. 结果表明, 农业源溪流雨季中 N_2O 平均排放通量为 $12.8 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, 接近其所在区域内同季节农田的 N_2O 直接排放水平, 是重要的农业 N_2O 间接排放源. 该农业源溪流中 N_2O 间接排放系数值($\text{EF}_{\text{sr}} = 0.01\%$)远低于 IPCC 的建议值(0.25%)和重新计算的全球平均值(0.20%), 然而, 全球 EF_{sr} 的现有数据量仍十分有限、且较大的空间差异, 应加强对此类 N_2O 间接排放的研究, 从而进一步修正 EF_{sr} 的精度、减少 N_2O 间接排放估算的误差. 本研究的 N_2O 间接排放通量与水中 NO_3^- -N 浓度正相关, 反硝化是 N_2O 的主要产生过程. 雨季中较强的降雨(如连续降雨日内降雨 $>9 \text{ mm}$)可促进溪流中 NO_3^- -N 浓度在雨后短期内急剧升高, 进而激发水中 N_2O 间接排放通量的明显增加.

关键词: 农业源溪流; N_2O 间接排放; N_2O 间接排放系数(EF_{sr}); 降雨; 硝态氮; 反硝化

中图分类号: X144; X16 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)12-5391-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201804128

Indirect Nitrous Oxide Emissions from an Agricultural Headwater Stream During the Rainy Season in the Upper Reach of the Yangtze River

TIAN Lin-lin^{1,2,3}, WANG Zheng^{1,2,3}, 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. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Agricultural headwater streams have a close hydrologic connection with adjacent farmland ecosystems. Based on the aggravation of agricultural nonpoint source of nitrogen (N) pollution, these streams can become an important sink of N and source of indirect nitrous oxide (N_2O) emission. In this study, indirect N_2O emissions from an agricultural headwater stream in the hilly area of purple soil in the upper reach of the Yangtze River were measured *in situ* using the closed static chamber-GC technique during the rainy season (June to September 2015). The results show that the headwater stream is a source of indirect N_2O emissions, with a mean emission rate of $12.8 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, which is close to the direct N_2O emission level from local farmland during the same season. The indirect N_2O emission factor ($\text{EF}_{\text{sr}} = 0.01\%$) determined in this study is much lower than the default value proposed by the Intergovernmental Panel on Climate Change (0.25%; IPCC, 2006) for the estimation of indirect agricultural N_2O emissions and far lower than the recalculated mean value (0.20%) based on available global data. However, based on the limited number of studies on EF_{sr} and the high spatial variations among them, more *in situ* observations are needed and vital to generate more accurate EF_{sr} values and reduce the uncertainty of indirect N_2O estimations calculated based on the EF_{sr} . The indirect N_2O fluxes are positively correlated with the NO_3^- -N concentrations of the stream. Thus, denitrification is the main process of N_2O production. Moreover, the indirect N_2O fluxes could be notably promoted by the rapid increase of the NO_3^- -N concentrations that were driven by rainfall $>9 \text{ mm}$ during days with continuous rain.

Key words: agricultural headwater stream; indirect N_2O emission; indirect N_2O emission factor (EF_{sr}); rainfall; nitrate; denitrification

氧化亚氮(N_2O)是具有臭氧层破坏效应的强效温室气体^[1], 自工业革命以来, 其在大气中的浓度持续增加, 至 2011 年已达到 324×10^{-9} ^[2]. 除了农田土壤施用氮(N)肥后产生的 N_2O 直接排放^[3], 农业源 N 污染的水生生态系统中的 N_2O 间接排放亦不容忽视^[4~7], Beaulieu 等^[8]认为河网中产生的 N_2O 间接排放约占全球人为总排放的 10%. 所谓 N_2O 间

接排放是指农田肥料 N 随淋溶/径流流失到地下水、河流及河口淡水等水生生态系统后, 经硝化、

收稿日期: 2018-04-17; 修订日期: 2018-05-23

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(41330744); 国家重点研发计划项目(2016YFD0200309); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07101001)

作者简介: 田琳琳(1987~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为农业面源污染及温室气体排放, E-mail: tianlin025@163.com

* 通信作者, E-mail: bzhu@imde.ac.cn

反硝化等作用而产生的 N_2O 排放^[4,6,9,10]。每年有相当一部分的 N 肥可随淋溶/径流从农田中流失(约 30%),从而致使大量流失的 N 素进入水生生态系统^[11~13]。如晏维金等^[14]和 Yan 等^[15]的研究发现,长江流域的 N 输入(尤其是农业 N 肥)是造成长江无机 N 输送量增大和 N_2O 排放量增加的主要原因。农业源溪流与农田生态系统有着紧密的水文连接,是服务于农田排污、泄洪的重要水文通道,其随着农业非点源 N 污染的加剧而逐渐成为重要的 N 汇^[6,16,17]。此外,农业源头溪流还具有高度的生物活性和有利于反硝化进行的环境条件^[16,17],从而成为重要的 N_2O 间接排放源^[8,18,19]。Turner 等^[18]的研究发现,美国玉米种植区内的初级源头溪流比其下游河流具有更高的 N_2O 排放通量,其初级源头溪流的 N_2O 排放量可占区域内河网中总排放量的 60%。然而,与农田土壤 N_2O 直接排放相比,农业源的溪流、河流中 N_2O 间接排放的研究则相对不足^[7]。再者,近年来有关 IPCC 建议的 N_2O 间接排放系数($\text{EF}_{5\text{r}}$)也备受质疑^[7,9],这关系到全球 N_2O 排放清单的准确估算,应尽可能开展更多的研究对其进行修正^[4,9]。再者,受农业活动和自然原因如降雨等影响,农业源溪流中的 N 素常具有较强的时空变化特性^[4,12,19],这进一步表明了原位监测 N_2O 间接排放的必要性。

长江上游的紫色土丘陵区是我国西南地区最重要的农业区,该区域农田每年通过淋溶、径流和泥沙等途径损失的 N 素可高达 $44 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ ^[20]。随着农业源 N 素的不断输入,该区域地表水已呈现出以硝态氮($\text{NO}_3^- \text{-N}$)为主的富营养化和重度污染状态^[21,22],小流域中 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的进一步迁移可能会加剧长江上游水体的污染^[21,23,24]。值得注意的是,该地区农田中 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 通过淋溶/径流流失主要集中在 6~9 月的雨季(为当地玉米、水稻种植季),且雨季内农田中 N 损失以淋溶/径流为主^[24,25],当地常规施肥的旱地农田在雨季中 N 素损失量可占其轮作全年的 94% [小麦-玉米轮作施 N 为 $280 \text{ kg} \cdot (\text{hm}^2 \cdot \text{a})^{-1}$]^[26]。有研究表明,含有高浓度 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的农业源小河中可发生强烈的反硝化作用,从而产生具有较高通量的 N_2O 排放^[27]。农业面源污染在导致河流 N 污染负荷增大的同时,也可引发该河流 N_2O 排放量的急剧增加^[28]。然而,紫色土丘陵区的农业源溪流在雨季中接收大量周边农田排出的含 N 污水后,是否产生 N_2O 间接排放还尚不明确。若产生 N_2O 间接排放,那么其排放

特征和产生机制也值得探究。基于此,本文以长江上游紫色土丘陵区典型的农业源溪流(为长江流域的次级源头溪流)为研究对象,在雨季中对其 N_2O 排放进行原位监测,明确其排放特征、产生机制及影响因素,以期为本区域农业非点源 N 污染控制和农业系统温室气体清单的精确估算提供一定的科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区域介绍

本研究所选取的农业源溪流位于四川盆地中北部的盐亭县林山乡的中国科学院盐亭紫色土农业生态试验站($105^\circ 27' \text{E}$, $31^\circ 16' \text{N}$)西南方位约 2 km。研究区地处长江上游的涪江支流弥江、湍江的分水岭地带;属中亚热带湿润季风气候,年均气温 17.3°C ,极端最低、最高气温分别是 -5.1°C 和 40°C ;气候湿润,多年平均降雨量为 826 mm(1981~2009 年),但降雨季节分布不均、主要集中在夏季和秋季早期(春季 6%、夏季 66%、秋季 19%、冬季 9%)^[11],本地雨季为 5 月底至 9 月。区域内土壤为典型石灰性紫色土,平均土层厚度约 60 cm;其土地利用分布与地形密切相关,水田、旱地(主要为紫色土坡耕地)、林地主要分布在丘陵的低洼处、中部和上部。主要的农田轮作方式是玉米-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。林地植被以桤木(*Alder cremastogyne*)和柏木(*Cypresses fineries*)为主。本研究所选的溪流位于丘陵区的底部,蜿蜒流淌在紫色土耕地、稻田、蔬菜地之间,其汇集了农田的淋溶和地表径流排水,上游或沿途中也有若干农田源头沟渠汇入,全年中都处于有水流状态,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,主要用于排放农田用水和洪水,为长江上游的次级源头支流。该溪流水中生长的水生植被较少,而两岸的植被比较丰富多样,且属于自然状态下生长,比较常见的有过江龙 [*Diphasiastrum complanatum* (L.) Holub.]、水花生 [*Alternanthera philoxeroides* (Mart.) Griseb.]、水草 [*Fimbristylis milliacea* (L.) Vahl.]、三叶草 (*Trifolium repens* L.)、黑麦草 (*Lolium perenne* L.)、稗草 [*Echinochloa crusgalli* (L.) Beauv.]、水蓼 (*Polygonum hydropiper*)、水草 [*Fimbristylis milliacea* (L.) Vahl.] 及部分杂草和一些小树。

1.2 实验设计

采用静态暗箱-气相色谱法测定其 N_2O 排放通量, 野外采气装置示意详见图 1. 采样箱材质为不锈钢薄板, 由顶箱、底座组成. 采气顶箱的材质、尺寸、零件装备等与文献[4, 29]一致. 底座为长 $\times$ 宽 $\times$ 高 $\times$ 钢板厚度 $=50\text{ cm}\times50\text{ cm}\times50\text{ cm}\times0.25\text{ cm}$ 的四棱柱, 上端设有宽和深均为 3 cm 的凹槽以便于采集气体时安装顶箱于槽内且可以注入少量水密封气室, 底端夯入溪流底泥底部(约 20 cm 深), 在整个观测期间底座保持水平固定在观测点, 为了防止水流较强或洪水时底座被冲走, 用 4 根长 55 cm 的钢筋柱子($\Phi=2.5\text{ cm}$)钉入溪流底部地层中来固定每个底座. 底座下端均匀钻有小孔($\Phi=2.5\text{ cm}$), 有助于其埋入溪流底泥后保持底座内外的水、径流、泥沙及动物和微生物等的侧向交换, 确保底座内外水体环境一致. 在所观测的农业源头溪流区域内, 随机取点设置 4 个静态箱底座(作为 4 个重复, 采样时同步观测), 每个静态箱间隔约 50 m . 采样的静态箱设置在溪流中游, 观测处的两岸分别有紫色土耕地、稻田、蔬菜地分布, 避免了观测河段两岸的农田类型单一而引起空间差异等, 因此观测区域具有一定的代表性. 虽然漂浮式通量箱是一种比较简洁快速的监测河流等水体中 N_2O 排放通量的方法^[30], 但由于本研究的溪流水深平均为 33.6 cm , 相对于漂浮式通量箱适用的水深范围而言, 本实验的溪流水深很难适合于漂浮式通量箱. 而本研究采用的采气装置底座上分布有较多的小孔可降低其对水流和水迁移的影响, 且底座深入底泥并用钢筋柱子固定后能保证采样期间内该装置的位置相对稳固, 因此, 本实验根据实际情况采用了静态暗箱法原位测定了 N_2O 排放通量.

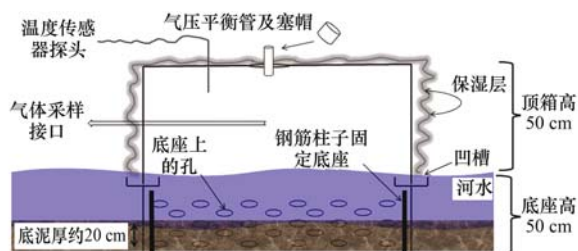


Fig. 1 Schematic diagram of the field gas collection device

1.3 样品采集与分析

气体样品采集自 2015 年 6 月开始至 2015 年 9 月底结束, 采样频率为每周 $1\sim2$ 次, 于降雨结束后当日或次日及时地在常规采样频率基础上雨后增加采样一次, 但由于仪器和人员限制, 并没有观测 N_2O

排放通量的日变化(如文献[30]的研究), 未来的研究中应进一步完善加密采样观测. 定期于上午 $09:00\sim11:00$ 采集气体, 各样点每次采集 5 个气体样品, 采气时间间隔为 10 min . 气样采集时, 先将采样顶箱放置于底座上(确保底座凹槽内充有少量的水从而避免底座-顶箱密封平面处漏气). 气体采样方法和气样中 N_2O 浓度分析方法详见文献[4, 29].

每次采气的同时也采集溪流中底座附近的水样约 500 mL 装入洁净的塑料瓶中, 密封后迅速带回实验室后于 24 h 内测定其可溶性有机碳(DOC)、铵态氮(NH_4^+-N)、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、亚硝态氮($\text{NO}_2^- - \text{N}$)、可溶性总氮(TDN)、总氮(TN)浓度. 如水样当天不能测定, 则先存放在低于 4°C 的冰箱中并加入 1 mL 浓硫酸以酸化保存并及时测定. 水样经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤后, 其滤液用AA3流动分析仪(Auto Analyzer3HR, 德国SEAL公司)测定DOC、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的浓度. TDN和TN的浓度则是取一定量的水样原液和过滤液加入过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)溶液在高温高压条件下消煮后, 取少量清澈的消煮液经流动分析仪测定. 可溶性有机氮(DON)浓度采用计算方法 $\text{DON} = \text{TDN} - \text{NH}_4^+ - \text{NO}_3^- - \text{NO}_2^-$ 得到^[31].

1.4 环境因子测定

同步于气体的采集, 测定溪流的水深(cm)、pH、约 10 cm 深处的水温(WT, $^\circ\text{C}$)和气压(hPa)等环境因子, 在采集完第一针、第四针气体样品时, 使用便携式温度计(JM624, 上海自动化仪表公司)测定并记录箱内空气温度、水温($^\circ\text{C}$), 水深用不锈钢尺测量. 降水量、日平均气温(AT)等气象资料则由中国科学院盐亭紫色土农业生态试验站内的气象站获得(离采样点 1 km 左右).

1.5 数据计算与分析

1.5.1 气体排放通量

单位面积的 N_2O 排放通量[以 N 计算, 单位 $\mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$]则用其浓度随时间的线性变化来计算, 计算公式与文献[4, 29]一致. 根据观测的 N_2O 排放通量, 通过内插法^[4]来计算其累积排放量(以 N 计算, 单位 $\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$). N_2O 间接排放系数(EF_{5r})是根据溪流单位体积水中的 $N_2O - \text{N}$ 排放量与 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度的质量比来计算^[3, 4, 9].

1.5.2 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, 统计分析用SPSS 20.0软件(SPSS, Inc., USA)进行. 采用ANONA单因素方差分析及

多重比较 (Tukey 检验, $P < 0.05$ 时有显著性) 对比 NO_3^- -N、 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N、DON 浓度的显著性差异, 用 Spearman 相关系数法和线性回归进行相关性分析 ($P < 0.05$ 时代表显著相关), 线性回归主要用于分析连续降雨日内累积降雨量 ($> 9 \text{ mm}$)、雨后溪流水中 NO_3^- -N 浓度和连续降雨日内及其降雨结束后 48 h 内的 N_2O 累积排放量之间关系. 运用 Origin 8.0 (Origin Lab Ltd.) 绘图. 文中所示误差, 如无特别说明, 都是指 4 个点重复测量的标准误差 ($n = 4$).

2 结果与分析

2.1 温度和降雨

观测期内日平均气温 (AT) 的均值为 24.2°C ($20.4 \sim 29.4^\circ\text{C}$), 6~9 月的月均气温分别为 24.1°C 、 26.1°C 、 25.0°C 和 21.5°C ; 水温 (WT) 的均值为 23.6°C , 范围是 $20.7 \sim 27.4^\circ\text{C}$. 水深为 $25.9 \sim 49.7 \text{ cm}$, 平均为 33.6 cm [图 2(a)]. 研究期内总降雨量为 723.8 mm , 6~9 月每月累积降雨量分别为 257.2 、 40.8 、 198.2 和 227.6 mm [图 2(b)].

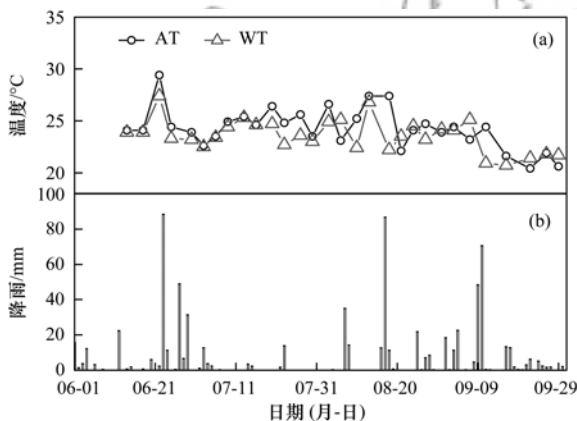


图 2 观测期内温度和降雨

Fig. 2 Temperature and rainfall during the observation period

2.2 溪流水中碳氮浓度

如图 3(a), 观测期内溪流水中 NH_4^+ -N 浓度为 $0.01 \sim 0.11 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、平均为 $0.07 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, NO_3^- -N 浓度为 $0.25 \sim 4.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、平均为 $1.48 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, NO_2^- -N 浓度基本检测不到, TDN 浓度为 $0.65 \sim 4.45 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、平均为 $2.08 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, TN 浓度为 $1.11 \sim 5.09 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、平均为 $2.68 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 在 2015 年的 6 月 30 日、8 月 18 日和 9 月 11 日, 多次观测到 NO_3^- -N 浓度的峰值, 分别为 4.01 、 2.43 和 $3.05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 核对降雨数据 [图 2(b)] 则发现, 上述 3 次测定的 NO_3^- -N 浓度峰值出现前两日内均有集中

强降雨 ($> 87 \text{ mm}$), 说明强降雨可能诱发该农业源溪流中 NO_3^- -N 浓度的骤升. NO_3^- -N 浓度显著高于 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 和 DON 浓度 ($P < 0.01$); NO_3^- -N 占可溶性无机氮 (DIN) 的比例为 $72.2\% \sim 98.1\%$ 、平均为 91.8% , NO_3^- -N 占 TDN 的比例为 $29.4\% \sim 90.0\%$ 、平均为 62.9% , NO_3^- -N 占 TN 的比例为 $18.7\% \sim 83.8\%$ 、平均为 48.1% ; DIN 占 TDN 的比例为 $37.2\% \sim 91.9\%$ 、平均为 67.6% , DIN 占 TN 的比例为 $23.1\% \sim 85.5\%$ 、平均为 51.5% ; 说明观测溪流水中的 NO_3^- -N 是主要的 N 素赋存形态. 观测期内水中 DOC 浓度为 $2.36 \sim 5.38 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、平均为 $3.49 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 浓度比较稳定 [图 3(b)]. 该溪流水中 pH 为 $7.08 \sim 7.99$, 平均值为 7.72 .

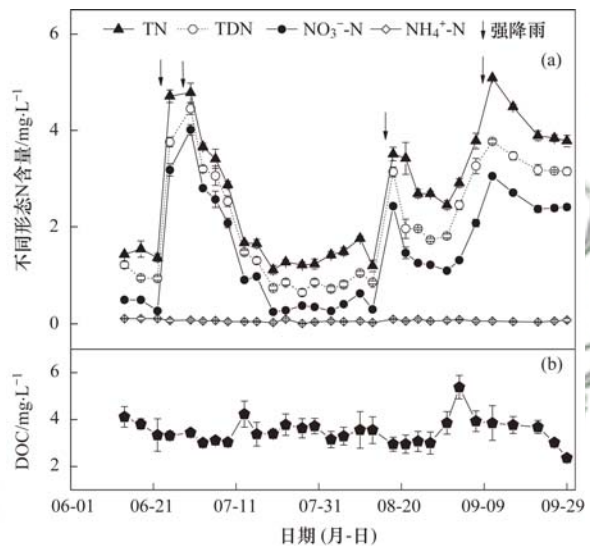


图 3 观测期内溪流水中碳氮浓度

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

2.3 N_2O 间接排放通量和 N_2O 间接排放系数 (EF_{sr})

观测期内 N_2O 排放通量为 $5.36 \sim 49.3 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$, 平均为 $12.8 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$, 累积排放量为 $0.36 \text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$. 值得注意的是, 在集中强降雨 (2015 年的 6 月 23~24 日、8 月 17~18 日和 9 月 9~10 日) 之后, 均观测到 N_2O 排放通量短期内迅速升高及峰值出现, 对应上述 3 次集中强降雨后的 N_2O 排放峰值分别为 49.3 、 20.9 和 $25.1 \mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ (图 4). 观测期内其 N_2O 间接排放系数 (EF_{sr}) 的平均值为 0.01% , 范围是 $0.001\% \sim 0.02\%$.

2.4 N_2O 间接排放通量的影响因素

相关分析发现 (表 1), 溪流中 N_2O 排放通量与水中 NO_3^- -N ($r = 0.37$, $P < 0.05$)、DIN ($r = 0.40$, P

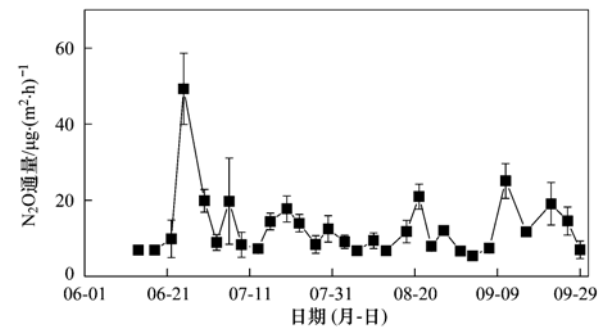


图4 溪流中N₂O排放通量变化

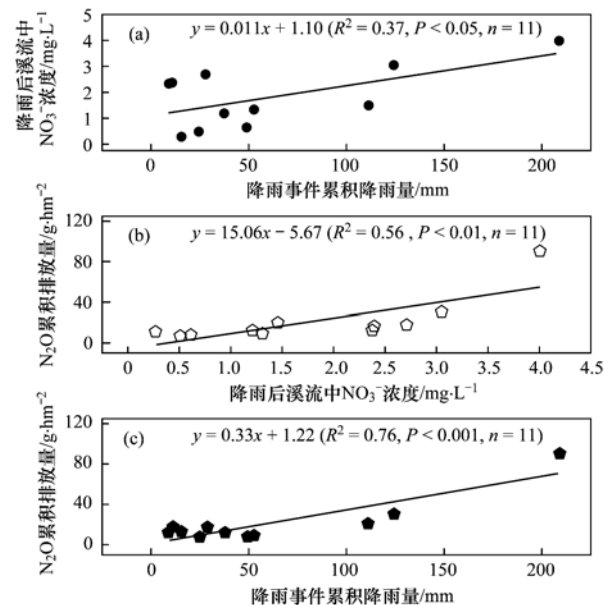
Fig. 4 Dynamic N₂O fluxes of the stream

表1 溪流中N₂O 排放通量和温度及水中指标的相关系数¹⁾

Table 1 Correlation between N₂O fluxes and temperature and water variables

指标	WT	DOC	NO ₃ ⁻ -N	DIN	TN	pH
N ₂ O排放通量	-0.46 **	/	0.37 *	0.40 *	0.38 *	/

1) 样本数 $n=30$; * 表示 $P<0.05$, ** 表示 $P<0.01$, / 表示无相关性



(a)降雨事件累积降雨量和降雨后溪流中NO₃⁻-N浓度的回归分析, (b)降雨事件中的N₂O累积排放量(即连续降雨日内及其降雨结束后48 h 内的N₂O累积排放量)和降雨后溪流中NO₃⁻-N浓度的回归分析, (c)降雨事件中的N₂O累积排放量和降雨事件累积降雨量的回归分析

图5 回归分析

Fig. 5 Regression analyses

而随着降雨量的增大该溪流中相应期间内的N₂O累积排放量也增加[$R^2=0.76$, $P<0.001$, 图5(c)]。

3 讨论

3.1 N₂O间接排放通量和系数(EF_{sr})比较

如表2, 本研究的N₂O平均排放通量值高于江苏句容农业流域河流的平均观测值, 接近于美国

<0.05)和TN浓度($r=0.38$, $P<0.05$)显著正相关, 与水温($r=-0.46$, $P<0.01$)负相关. 自6月12日至9月28日共有11次比较明显的降雨事件或连续降雨日(其累积降雨量>9 mm), 通过回归分析(图5), 笔者发现较为明显的降雨(降雨事件或连续降雨日内的累积降雨量>9 mm)可促使雨后该溪流中NO₃⁻-N浓度随雨量增加而升高[$R^2=0.37$, $P<0.05$, 图5(a)], 其水中NO₃⁻-N浓度升高也可驱动溪流在降雨期间和雨后48 h内N₂O累积排放量的增加[$R^2=0.56$, $P<0.01$, 图5(b)],

Neuse River 溪流和中国东部农业流域小河、Jiulong River 支流、长江和九龙江流域多条径流型河流的平均值, 但低于美国、日本、新西兰、英国和中国等一些农业源N污染河流、溪流的N₂O间接排放通量值[27.6~7 444 μg·(m²·h)⁻¹]. 与本研究的溪流上游的农田源头沟渠(流域内初级源头支流)相比, 该溪流雨季中N₂O排放通量的平均值接近于前者的年平均值[14.6 μg·(m²·h)⁻¹], 而低于前者在本研究同期内的N₂O排放通量平均值[26.0 μg·(m²·h)⁻¹]. 同时也说明, 同一区域的小流域内N₂O排放通量值可自初级源头溪流汇至下游河流水体中递减, 证实了Turner等^[18]在美国玉米种植区内对多个级别溪流与河流的观测结果. 与研究区内农田生态系统的N₂O直接排放通量相比, 该溪流中N₂O的排放通量平均值高于不施肥稻田多年的排放通量平均值[6.6 μg·(m²·h)⁻¹]^[32], 接近于常规施肥紫色土坡地玉米田(6~9月)的排放通量平均值[18.0 μg·(m²·h)⁻¹]^[26]. 上述结果说明, 紫色土丘陵区农业源溪流在雨季中也是重要的N₂O排放源, 在紫色土丘陵区农田中大量施用N肥及其施用量增加的情形下, 此类N₂O间接排放应值得关注, 其对农业源N₂O排放总量的贡献亦不容忽视。

本研究的农业源溪流雨季内的EF_{sr}均值为0.01%. 比较发现(表2), 本研究的结果低于2006年IPCC的建议值(0.25%)^[3], 也远低于在长江(1.00%)、美国San Joaquin River(0.28%)和四川盆地农田源头沟渠(0.27%)的研究结果, 稍低于英

国 River Thurne (0.11%) 和中国东部农业流域小河 (0.09%) 的测定值. 不过, 本研究的 EF_{5r} 值比较接近东英格兰和威尔士的河流 (0.02%)、新西兰 LII River (0.03%)、英国 River Wensum 流域溪流 (0.03%) 的研究结果值. 笔者对现有报道的 EF_{5r} 数据整理计算后的平均值为 0.20%, 其数值与 IPCC

的建议值比较接近. 然而, 现有的 EF_{5r} 值数据量仍十分有限、且具有一定的空间差异性, 而采用 IPCC 建议的 EF_{5r} 值在长江上游农业源溪流或其他地区可能未必都适用, 应增加此类 N_2O 间接排放的研究, 从而进一步修正其 EF_{5r} 的精度, 进而有助于减小区域性 N_2O 间接排放估算的误差.

表 2 与其他河流溪流中 N_2O 通量和排放系数 (EF_{5r}) 的比较

Table 2 Comparison of N_2O fluxes and EF_{5r} with that of other rivers and streams

研究地点	方法 ¹⁾	EF _{5r} 均值(范围)	N ₂ O 排放通量平均值(范围)	文献
		/‰	/μg·(m ² ·h) ⁻¹	
South Platte River, 美国	CSC	/ ²⁾	62.0 (<3.75~1360)	[33]
农业地区小河, 日本	CSC	/	7444 (240~56580)	[27]
东英格兰和威尔士的河流, 英国	GEM	0.02 ^b (0.01~0.07)	/	[34]
Neuse River 溪流, 美国	FC	/	12.9 (-9.2~64.9)	[35]
LII River, 新西兰	FC	0.03 ^c (0.015~0.067)	171 (38~501)	[36]
Spring-fed river, 新西兰	FC	/	89 (52~140)	[37]
农业源头溪流, 美国	GEM	/	35.2 (-8.9~266.8)	[6]
Ohio River, 美国	FC	/	67.4 (9.6~623)	[38]
River Thurne, 英国	GEM	0.11 ^d	79.2	[9]
Changjiang River, 中国	GEM	1.00 ^e (0.50~1.48)	(1.87~40.8)	[15]
San Joaquin River, 美国	FC	0.28 ^f (0.12~0.69)	135 (9.5~372)	[39]
农业流域小河, 中国东部	GEM	0.09 ^g	12.9	[40]
Xin'antang River, 中国	FC	/	56.1 (19.1~120.3)	[30]
Jiulong River 支流和干流, 中国	FC	/	10.1 和 27.6	[41]
Corn Belt 溪流, 美国	CSC	/	1740	[18]
长江和九龙江流域多条河流	GEM	(0.05~0.87) ³⁾	18.0 (0.51~80.9)	[42]
River Wensum 流域溪流, 英国	GEM	0.03 ⁱ (0.006~0.28)	65.6	[7]
太湖地区河流, 中国	CSC	/	122.5 (3.3~582.3)	[43]
句容农业流域河流, 中国	CSC	/	2.97 (0.29~8.4)	[44]
太湖流域南苕溪, 中国	CSC	/	30.4 (-18.1~379.4)	[45]
三峡水库香溪河, 中国	CSC	/	(18.4~133.7)	[46]
四川盆地农田源头沟渠	CSC	0.27 ^j (0.004~1.22)	14.6 (4.08~54.8) (年平均值)	[4]
四川盆地农田源头沟渠	CSC	/	26.0 (2015-06~2015-09)	[4]
紫色土丘陵区农业源溪流	CSC	0.01 ^k (0.001~0.02)	12.8 (5.36~49.3)	本研究
上述 EF _{5r} 平均值		0.20 ^{AV}		

1) CSC: 封闭式静态箱方法; GEM: 水-气交换模型方法; FC: 漂浮式通量箱方法; 2) 文献中无相关数据; 3) 多条径流型河流 (包括 the Changjiang River, the Hangbu River, the West Jiulong River, the North Jiulong River 和 the Zhuxi Stream) 的 EF_{5r} , 但不参与 AV 值的平均计算; AV: 表中 b、c、d、e、f、g、i、j、k 的平均值

3.2 N_2O 间接排放的影响因素与产生机制

相关分析显示, 该溪流雨季内的 N_2O 排放通量与水中 NO_3^- -N、DIN 和 TN 浓度正相关 (表 1), 而其水中 NO_3^- -N 是最主要的 N 素赋存形态, 因此, 本研究溪流水中 NO_3^- -N 浓度增加是促进其 N_2O 排放通量升高的主要因素 [表 1 和图 5(b)], Beaulieu 等^[19] 和 Stow 等^[35] 也发现溪流水中 NO_3^- -N 浓度升高是其 N_2O 产生速率增加的最主要因素, 与本研究结果一致. 值得注意的是, 该溪流雨季水中 NO_3^- -N 是 DIN 中唯一与 N_2O 排放通量正相关的水体化学指标, 鉴于 NO_3^- -N 是反硝化过程产生 N_2O 不可或缺的底物^[8], 而溪流中较为丰富的 C 源 (3.49

$mg \cdot L^{-1}$) 和 NO_3^- -N, 以及适宜的 pH (7.08 ~ 7.99)^[46,47] 和温度条件^[48], 都为其反硝化的发生提供了比较有利的底物与环境条件. 因此, 笔者推断该溪流雨季中产生 N_2O 的主要机制为反硝化作用. DOC 作为反硝化产生 N_2O 的微生物能量来源^[19,35], 在雨季内该溪流水中的 DOC 浓度相对比较稳定 [图 3(b)], 且与 N_2O 排放通量不相关, 由此可见, 其水中 DOC 可能不是 N_2O 产生的限制因素. Beaulieu 等^[8] 应用 ^{15}N 同位素在多条溪流中的研究发现, 水中反硝化过程产生的 N_2O 与 NO_3^- -N 浓度亦正相关. 这是因为, NO_3^- -N 在反硝化过程中是更优于 N_2O 的电子受体, 在活性 C 源充足时, 水中 NO_3^- -N 浓度

的增加会导致 NO_3^- -N 比 N_2O 更易于被还原, 从而促使 N_2O 产生积累和释放, 最终使 N_2O 排放通量随 NO_3^- -N 浓度的升高而增加^[8,35], 与本研究结果一致。

本区域以往的研究发现, 集中降雨可促使紫色土农田中 N 素 (主要是 NO_3^- -N) 随地表径流和壤中流迁移出农田, 进而汇入其周边的农业源溪流等水体中^[4,11,24], 本研究的溪流在雨后测定的 NO_3^- -N 浓度可随降雨量的增加而升高的结果也证实了上述结论 [图 5(a)]。然而, Hill 等^[49] 和 Moseman-Valtierra 等^[50] 的研究发现, 水生生态系统中 NO_3^- -N 升高引起的反硝化和 N_2O 排放增加是比较短暂的过程 (48 h 以内)。鉴于 NO_3^- -N 增加对 N_2O 排放影响的时效性, 本研究在雨后进行及时观测, 发现降雨驱动溪流水中的 NO_3^- -N 浓度在雨后短期内升高的同时, 其 NO_3^- -N 浓度的骤升也可导致溪流在降雨期间及雨后短期 (48 h) 内的 N_2O 累积排放量的增加 [图 5(b)]。因此, 在本研究区域, 雨季中较强的降雨 (如连续降雨日内累积降雨量 > 9 mm) 可作为农业 NO_3^- -N 淋失并汇入农业源头溪流的驱动力, 促进其水中 NO_3^- -N 浓度短期内的升高, 进而激发其水中 N_2O 排放通量的增加 [图 5(c)]。袁淑方等^[45]、Liu 等^[51] 和 Jørgensen 等^[52] 也发现, 集中强降雨可引起河流、湿地等水生生态系统中 NO_3^- -N 浓度和 N_2O 排放增加, 其结果与本研究的一致。

此外, 本研究也发现雨季内该溪流中 N_2O 排放通量和水温呈负相关 (表 1), 原因可能是在多次的雨后其 N_2O 排放通量迅速升高的同时, 也出现了气温降低的情况 (图 2), 但本研究期内的水温均处于适宜反硝化过程的范围^[48], 而 Harrison 等^[47] 和郑循华等^[48] 认为在温度较适宜条件下 (如 17 ~ 34℃), 温度可能不是影响 N_2O 排放的关键因素, 因此本研究中最终表现为降雨和雨后溪流中 NO_3^- -N 浓度的升高对 N_2O 排放的促进作用强于温度降低的影响。而未来的研究也应加强长、短时间尺度上 N_2O 排放通量的动态变化和空间差异及主要影响因素的研究。

4 结论

(1) 长江上游农业源溪流在雨季中平均的 N_2O 间接排放通量为 $12.8 \mu\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, 接近于长江上游的紫色土丘陵区同季节内农田 N_2O 直接排放的水平, 亦是不容忽视的农业 N_2O 间接排放源。其

N_2O 间接排放系数 $\text{EF}_{5\text{r}}$ 值 (0.01%) 远低于 IPCC 的建议值 (0.25%) 和现有数据重新计算的全球平均值 (0.20%)。在全球范围, $\text{EF}_{5\text{r}}$ 值的现有数据量仍十分有限、且具有较大的空间差异, 应加强对此类 N_2O 间接排放的研究, 从而进一步修正 $\text{EF}_{5\text{r}}$ 的精度、降低区域 N_2O 间接排放估算的误差。

(2) 长江上游紫色土丘陵区的农业源溪流在雨季中的 N_2O 间接排放通量主要随水中 NO_3^- -N 浓度的升高而增加, 反硝化作用是其 N_2O 间接排放的主要产生过程。雨季中较强的降雨 (如连续降雨日内降雨 > 9 mm) 可作为农田中 NO_3^- -N 淋失并汇入农业源溪流的驱动力, 促进其水中 NO_3^- -N 浓度在雨后短期内升高, 进而激发其水中 N_2O 排放通量的增加。

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] Ciais P, Sabine C, Bala G, et al. Carbon and other biogeochemical cycles [A]. In: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [C]. Cambridge: Cambridge University Press, 2013. 510-514.
- [3] De Klein C, Novoa R S A, Ogle S, et al. N_2O emissions from managed soils, and CO_2 emissions from lime and urea application [A]. In: *IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories* Hayama [C]. Hayama: Institute for Global Environmental Strategies (IGES), 2006. 11.11-11.24.
- [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] 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.
- [6] 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.
- [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] 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.
- [9] 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 & Technology*, 2012, **46** (15): 8156-

- 8163.
- [10] Nevison C. Review of the IPCC methodology for estimating nitrous oxide emissions associated with agricultural leaching and runoff[J]. *Chemosphere-Global Change Science*, 2000, **2**(3-4): 493-500.
- [11] 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.
- [12] Royer T V, Tank J L, David M B. Transport and fate of nitrate in headwater agricultural streams in Illinois [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2004, **33**(4): 1296-1304.
- [13] Mosier A, Kroeze C, Nevison C, *et al.* Closing the global N₂O budget: nitrous oxide emissions through the agricultural nitrogen cycle[J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 1998, **52**(2-3): 225-248.
- [14] 晏维金, 章申, 王嘉慧. 长江流域氮的生物地球化学循环及其对输送无机氮的影响——1968~1997年的时间变化分析[J]. *地理学报*, 2001, **56**(5): 505-514.
- Yan W J, Zhang S, Wang J H. Nitrogen biogeochemical cycling in the Changjiang Drainage Basin and its effect on Changjiang River dissolved inorganic nitrogen: temporal trend for the period 1968~1997[J]. *Acta Geographica Sinica*, 2001, **56**(5): 505-514.
- [15] Yan W J, Yang L B, Wang F, *et al.* Riverine N₂O 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.
- [16] 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.
- [17] 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): 202-206.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] 朱波, 彭奎, 谢红梅. 川中丘陵区典型小流域农田生态系统氮素收支探析[J]. *中国生态农业学报*, 2006, **14**(1): 108-111.
- Zhu B, Peng K, Xie H M. Nitrogen balance of agro-ecosystem in a typical watershed in the hilly area of Central Sichuan Basin[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2006, **14**(1): 108-111.
- [21] 朱波, 汪涛, 徐泰平, 等. 紫色丘陵区典型小流域氮素迁移及其环境效应[J]. *山地学报*, 2006, **24**(5): 601-606.
- Zhu B, Wang T, Xu T P, *et al.* Non-point-source nitrogen movement and its environmental effects in a small watershed in hilly area of purple soil[J]. *Journal of Mountain Science*, 2006, **24**(5): 601-606.
- [22] 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.
- [23] Wang T, Zhu B. Nitrate loss via overland flow and interflow from a sloped farmland in the hilly area of purple soil, China[J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 2011, **90**(3): 309-319.
- [24] 朱波, 汪涛, 况福虹, 等. 紫色土坡耕地硝酸盐淋失特征[J]. *环境科学学报*, 2008, **28**(3): 525-533.
- Zhu B, Wang T, Kuang F H, *et al.* Characteristics of nitrate leaching from hilly cropland of purple soil [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, **28**(3): 525-533.
- [25] Zhou M H, Zhu B, Butterbach-Bahl K, *et al.* Nitrate leaching, direct and indirect nitrous oxide fluxes from sloping cropland in the purple soil area, southwestern China [J]. *Environmental Pollution*, 2012, **162**: 361-368.
- [26] 胡廷旭. 施肥方式对紫色土活性氮污染物迁移的影响[D]. 北京: 中国科学院大学, 2015. 67-68.
- Hu T X. Effects of fertilization regimes on the movements of reactive nitrogen from purple soil [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2015. 67-68.
- [27] Hasegawa K, Hanaki K, Matsuo T, *et al.* Nitrous oxide from the agricultural water system contaminated with high nitrogen [J]. *Chemosphere-Global Change Science*, 2000, **2**(3-4): 335-345.
- [28] 张羽, 秦晓波, 廖育林, 等. 亚热带农业小流域水系N₂O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 N₂O and its influencing factor in agricultural watershed of subtropics[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2016, **32**(7): 215-223.
- [29] 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.
- [30] Xia Y Q, She D L, Li Y F, *et al.* Impact of sampling time on chamber-based measurements of riverine nitrous oxide emissions using relative difference analysis [J]. *Geoderma*, 2014, **214-215**: 197-203.
- [31] 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.
- [32] Zhou M H, Zhu B, Brüggemann N, *et al.* Nitrous oxide and methane emissions from a subtropical rice - rapeseed rotation system in China: a 3-year field case study [J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2015, **212**: 297-309.
- [33] McMahon P B, Dennehy K F. N₂O emissions from a nitrogen-enriched river[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, **33**(1): 21-25.
- [34] 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.
- [35] Stow C A, Walker J T, Cardoch L, *et al.* N₂O emissions from streams in the Neuse River Watershed, North Carolina [J].

- Environmental Science & Technology, 2005, **39** (18): 6999-7004.
- [36] Clough T J, Bertram J E, Sherlock R R, *et al.* Comparison of measured and EF5-r-derived N_2O fluxes from a spring-fed river [J]. Global Change Biology, 2006, **12**(2): 352-363.
- [37] 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.
- [38] 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.
- [39] 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.
- [40] 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.
- [41] Chen J S, Cao W Z, Cao D, *et al.* Nitrogen loading and nitrous oxide emissions from a river with multiple hydroelectric reservoirs [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2015, **94**(5): 633-639.
- [42] 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**: 347-35.
- [43] 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.
- [44] 李飞跃, 汪建飞, 李孝良, 等. 江苏句容水库农业流域水塘和河流 N_2O 排放速率的研究 [J]. 环境科学学报, 2011, **31** (9): 2022-2027.
- Li F Y, Wang J F, Li X L, *et al.* N_2O emission from pond and river in the agricultural watershed of Jurong reservoir, Jiangsu Province [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2011, **31** (9): 2022-2027.
- [45] 袁淑方, 王为东. 太湖流域源头溪流氧化亚氮(N_2O)释放特征 [J]. 生态学报, 2012, **32**(20): 6279-6288.
- Yuan S F, Wang W D. Characteristics of nitrous oxide (N_2O) emission from a headstream in the upper Taihu Lake Basin [J]. Acta Ecologica Sinica, 2012, **32**(20): 6279-6288.
- [46] 黄文敏, 朱孔贤, 赵玮, 等. 香溪河秋季水-气界面温室气体通量日变化观测及影响因素分析 [J]. 环境科学, 2013, **34** (4): 1270-1276.
- Huang W M, Zhu K X, Zhao W, *et al.* Diurnal changes in greenhouse gases at water-air interface of Xiangxi River in autumn and their influencing factors [J]. Environmental Science, 2013, **34**(4): 1270-1276.
- [47] 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.
- [48] 郑循华, 王明星, 王跃思, 等. 温度对农田 N_2O 产生与排放的影响 [J]. 环境科学, 1997, **18**(5): 1-5.
- Zheng X H, Wang M X, Wang Y S, *et al.* Impacts of temperature on N_2O production and emission [J]. Environmental Science, 1997, **18**(5): 1-5.
- [49] Hill A R, Sanmugadas K. Denitrification rates in relation to stream sediment characteristics [J]. Water Research, 1985, **19** (12): 1579-1586.
- [50] 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.
- [51] Liu L L, Greaver T L. A review of nitrogen enrichment effects on three biogenic GHGs: the CO_2 sink may be largely offset by stimulated N_2O and CH_4 emission [J]. Ecology Letters, 2009, **12**(10): 1103-1117.
- [52] Jørgensen C J, Elberling B. Effects of flooding-induced N_2O production, consumption and emission dynamics on the annual N_2O emission budget in wetland soil [J]. Soil Biology and Biochemistry, 2012, **53**: 9-17.

CONTENTS

Patterns of Mortality from Air Pollutant Emissions in China's Coal-fired Power Plants	QIN Yu, ZHANG Qiang, LI Xin, <i>et al.</i> (5289)
Analysis of the Temporal and Spatial Variation of PM _{2.5} in China Based on the LUR Model	LIU Bing-jie, PENG Xiao-min, LI Ji-hong (5296)
Physicochemical Properties of the Aerosol Particles and Their Impacts on Secondary Aerosol Formation at the Background Site of the Yangtze River Delta	 HUANG Dan-dan, ZHOU Min, YU Chuan-guan, <i>et al.</i> (5308)
Analysis of Different Particle Sizes, Pollution Characteristics, and Sources of Atmospheric Aerosols During the Spring Dust Period in Beijing	YANG Yang, LI Xing-ru, CHEN Xi, <i>et al.</i> (5315)
Characteristics of Ambient VOCs at the Shuangliu Site in Chengdu, China, During Summer and Autumn	DENG Yuan-yuan, LI Jing, LI Ya-qi, <i>et al.</i> (5323)
Source Profiles and Chemical Reactivity of Volatile Organic Compounds from Surface Coating of Aluminum Products in Foshan, China	LI Xia, SU Wei-jian, LI Bi-xia, <i>et al.</i> (5334)
Emission Inventory and Characteristics of Anthropogenic Air Pollutant Sources in the Sichuan Province	ZHOU Zi-hang, DENG Ye, TAN Qin-wen, <i>et al.</i> (5344)
Characteristics of Particulate Matter Emissions from the Coking Process	WANG Yan-hui, ZHAO Liang, SUN Wen-qiang, <i>et al.</i> (5359)
Dry and Wet Deposition of Atmospheric Nitrogen in Small Catchments	WANG Huan-xiao, PANG Shu-jiang, WANG Xiao-yan, <i>et al.</i> (5365)
Seasonal Changes of the Pathways of Nitrogen Export from an Agricultural Watershed in China	LI Wen-chao, LEI Qiu-liang, ZHAI Li-mei, <i>et al.</i> (5375)
Dynamics and Runoff Losses of Nitrogen in Paddy Field Surface Water Under Combined Application of Biochar and Slow/Controlled-Release Fertilizer	 SI Lin-lin, ZHOU Jing-jie, WU Liang-huan, <i>et al.</i> (5383)
Indirect Nitrous Oxide Emissions from an Agricultural Headwater Stream During the Rainy Season in the Upper Reach of the Yangtze River	TIAN Lin-lin, WANG Zheng, ZHU Bo (5391)
Concentration, Flux, and Emission Factor of N ₂ O in Rivers with Different Nitrogen Pollution Features	WANG Miao, LI Ya-feng, LEI Kun, <i>et al.</i> (5400)
Identification of Nitrate Pollution Sources Through Various Isotopic Methods: A Case Study of the Huixian Wetland	PENG Cong, PAN Xiao-dong, JIAO You-jun, <i>et al.</i> (5410)
Temporal and Spatial Distribution of the Soil Water δD and $\delta^{18}O$ in a Typical Karst Valley: A Case Study of the Zhongliang Mountains, Chongqing City	 WU Wei, JIANG Yong-jun, JIA Ya-nan, <i>et al.</i> (5418)
Hydrochemical Characteristics of Groundwater and the Origin in Alluvial-proluvial Fan of Qinhe River	LIU Jiang-tao, CAI Wu-tian, CAO Yue-ting, <i>et al.</i> (5428)
Impact of Maximum Precipitation in 2017 on the Runoff Component of Reclaimed Water-Intaking River	LIAO An-ran, SONG Xian-fang, ZHANG Ying-hua, <i>et al.</i> (5440)
Spectral Evolution Characteristics of DOM in Sediment Interstitial Water During the Formation Stage of Thermal Stratification in the Main Reservoir Area of the Zhoucun Reservoir	 ZHOU Shi-lei, ZHANG Yi-ran, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (5451)
Pollution Characteristic of Ni in Sediments in the Three Gorges Reservoir	ZHANG Wei-jie, YIN Shu-hua, XU Dong-yu, <i>et al.</i> (5464)
Migration and Transformation of Mercury at Sediment-Water Interface of the Dahong Lake Reservoir in the Simian Mountains	GUO Pan, SUN Tao, YANG Guang, <i>et al.</i> (5473)
Effects of Wetland Types on Distribution of Soil Methylmercury Based on the Region of Nanweng River in the Greater Xing'an Mountains	ZHOU Xin-quan, LIU Yu-rong, LI Jing, <i>et al.</i> (5480)
Simulation of the Migration and Release Characteristics of Organophosphate Esters in Fluctuation Zone Soil of the Three Gorges Reservoir During Flooding	 YANG Ting, HE Ming-jing, YANG Zhi-hao, <i>et al.</i> (5487)
Spatial Distribution of Perfluoroalkyl Acids and Transformation of Their Precursors in River Water Samples and Effluents of Wastewater Treatment Plants in a Typical Tourism City	 WANG Shi-liang, SUN Jian-shu, YANG Yue-wei, <i>et al.</i> (5494)
Purification Efficiency and Microbial Characteristics of Four Biofilters Operated Under Different Conditions	JIANG Xiao-liang, LI Meng, ZHANG Shao-hui, <i>et al.</i> (5503)
Effects of Manganese on the Growth and Fluorescence Induction Kinetics of <i>Conticribra weisflogii</i>	WANG Mu-lan, JIANG Yue-lu (5514)
Distribution and Factors Affecting <i>Cylindrospermopsis raciborskii</i> in Guangdong Reservoirs	LEI Min-ting, PENG Liang, HAN Bo-ping, <i>et al.</i> (5523)
Removal of Humic Acid from Water by Magnetic Chitosan-Grafted Polyacrylamide	YOU Wen, LIU Hai-cheng, CAO Jia-wei, <i>et al.</i> (5532)
Ozone-Biological Activated Carbon for Advanced Removal of Typical Persistent Organic Pollutants from Micro-Polluted Source Water in the Yangtze Delta Region	 LAN Ya-qiong, LIU Rui, MA Zheng-jie, <i>et al.</i> (5541)
Color and Nitrogen Removal from Synthetic Dye Wastewater in an Integrated Hydrolysis/Acidification and Anoxic/Aerobic Process	GU Meng-qi, YIN Qi-dong, LIU Ai-ke, <i>et al.</i> (5550)
Removal Characteristics of High Concentrations of Perchlorate Using a "Heterotrophic Sulfur Autotrophic" Combination Process	LIU Ying-nan, TAO Hua-qiang, SONG Yuan-yuan, <i>et al.</i> (5558)
Rapid Start-up of a Nitrite-Dependent Methane Anaerobic Oxidation Reaction Under Static Pressure Conditions	WANG Yi-nan, HU Zhen, RU Dong-yun, <i>et al.</i> (5565)
Optimization of the Flow Distribution Ratio and Mechanism of Nitrogen Removal in a Multi-level AO Coupled Flow Biochemical Process	WANG Fan, LI Jun, BIAN De-jun, <i>et al.</i> (5572)
High-rate Nitrogen Removal in a Two-stage Partial Nitrification-ANAMMOX Process Under Mainstream Conditions	LIU Wen-ru, YANG Dian-hai, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (5580)
Effects of Different Substrate Concentrations on the Short-term Storage of ANAMMOX Bacteria	GAO Xue-jian, ZHANG Jie, LI Dong, <i>et al.</i> (5587)
Optimization of the Mainstream Anaerobic Ammonia Oxidation Process and Its Changes of the Microbial Community	FU Kun-ming, FU Chao, LI Hui, <i>et al.</i> (5596)
Granular Characteristics of Anaerobic Ammonia Oxidation Sludge During the Recovery Process	CHEN Fang-min, GU Cheng-wei, HU Yu-ting, <i>et al.</i> (5605)
Characterization of a Newly Isolated Strain <i>Pseudomonas</i> sp. N3 for Denitrification at Low Temperature	LU Jun-ling, CHEN Hui-ping, XIAO Lin (5612)
Heavy Metal Pollution and Potential Ecological Risk of Soil from Reclaimed Industrial Sites and Surrounding River Sediments	WU Jian, WANG Min, ZHANG Hui-peng, <i>et al.</i> (5620)
Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals for Different Types of Land Use and Evaluation of Human Health	LI Chun-fang, CAO Jian-fei, LÜ Jian-shu, <i>et al.</i> (5628)
Soil Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of As at a Large-scale Arsenic Slag-contaminated Site	LIU Geng, SHI Ying, TIAN Hai-jin, <i>et al.</i> (5639)
Relationship Between the Bacterial Abundance and Production with Environmental Factors in a Subtropical Karst Reservoir	XIN Sheng-lin, LIANG Yue-ming, PENG Wen-jie, <i>et al.</i> (5647)
Structure Analysis of Arbuscular Mycorrhizal in Roots from Different Shrubs in Karst Regions	LIANG Yue-ming, SU Yi-rong, HE Xun-yang, <i>et al.</i> (5657)
Effects of Stimulated Nitrogen Deposition on the Bacterial Community Structure of Semiarid Temperate Grassland	LI Zong-ming, SHEN Ju-pei, ZHANG Li-mei, <i>et al.</i> (5665)
Effect of Phosphorus Addition on the Abundance of Autotrophic CO ₂ -Fixation Microorganisms in Rhizospheric Soil from a Phosphorus-Limited Paddy Field	 BAI Jing, LI Yi-fei, LIU Shou-long, <i>et al.</i> (5672)
Effects of Varying Long-term Fertilization on Organic Carbon Mineralization and Priming Effect of Paddy Soil	MA Xin, WEI Liang, TANG Mei-liang, <i>et al.</i> (5680)
Relationship Between the Vegetation Community and Soil Nutrient and Enzyme Activity During the Restoration of Abandoned Land in the Loess Hilly Region	 QIAO Wen-jing, DAI Yin-yue, ZHANG Wei, <i>et al.</i> (5687)
Degradation of Pentachlorophenol by Fulvic Acid in a Municipal Solid Waste Landfill	LIU Si-jia, HE Xiao-song, ZHANG Hui, <i>et al.</i> (5699)
Effect of CO ₂ Doubling and Different Plant Growth Stages on Rice Carbon, Nitrogen, and Phosphorus and Their Stoichiometric Ratios	 TANG Mei-ling, XIAO Mou-liang, YUAN Hong-zhao, <i>et al.</i> (5708)
Assessment of Medical Waste Disposal Technologies Based on the AHP	XU Xiao-fang, TAN Quan-yin, LIU Li-li, <i>et al.</i> (5717)
Livestock and Poultry Faeces Nitrogen Loading Rate and Its Potential Return to Farmland in China	LIU Xiao-yong, WANG Xiu-bin, LI Shu-tian (5723)