

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素分析	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)	

不同氮污染特征河流 N_2O 浓度、释放通量与排放系数

王淼^{1,2}, 李亚峰¹, 雷坤², 杨丽标^{2*}

(1. 沈阳建筑大学市政与环境工程学院, 沈阳 110168; 2. 中国环境科学研究院水环境研究所, 北京 100012)

摘要:以铁岭市 22 条河流为研究对象, 分析了河流 N_2O 溶存浓度、释放通量及排放系数。根据氮素的主要赋存形态及氮素浓度, 22 条河流可分为铵态氮污染(铵态氮平均浓度 $5.86 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)、硝态氮污染(硝态氮平均浓度 $3.05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)和氮限制(溶解性无机氮平均浓度 $1.04 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)河流这 3 种。总体上, N_2O 溶存浓度介于 $17.03 \sim 9\,028.60 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 均值为 $546.75 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 饱和度均值为 $6\,256\%$; 河流水-气界面 N_2O 释放通量介于 $17.21 \sim 15\,655.3 \text{ }\mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$, 均值为 $949.36 \text{ }\mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ 。铵态氮污染河流断面 N_2O 浓度和释放通量显著高于硝态氮污染和氮限制断面(LSD, $P < 0.05$)。根据 IPCC 方法计算了河流 N_2O 排放系数(EF_{sr}), 结果表明 3 种类型河流 EF_{sr} 呈现极为明显的差异, EF_{sr} 变异系数达到 445% 。硝态氮污染河流 EF_{sr} 均值为 0.0005 , 显著低于 IPCC 建议值(0.0025); 但铵态氮污染河流硝态氮浓度较低, 导致 EF_{sr} 计算均值高达 0.4456 , 为 IPCC 建议值的 180 倍; 氮限制河流 EF_{sr} 均值为 0.0050 , 为 IPCC 建议值的 2 倍。因此, 在计算 EF_{sr} 时应充分评估河流的氮污染状况。本文根据河流氮污染特征, 结合不同类型河流 N_2O 产生机制, 对 EF_{sr} 进行了分类计算, 探讨了 EF_{sr} 的修正计算方法。建议针对氨氮污染和氮限制河流采用 $[\text{N}_2\text{O}]/[\text{NH}_4^+]$ 方法计算 EF_{sr} ; 如不考虑河流氮污染特征, 建议采用 $[\text{N}_2\text{O}]/[\text{DIN}]$ 方法计算 EF_{sr} 。

关键词:河流; 氮污染; 氧化亚氮(N_2O); 通量; 排放系数

中图分类号: X144; X16 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)12-5400-10 DOI: 10.13227/j.hjkk.201803082

Concentration, Flux, and Emission Factor of N_2O in Rivers with Different Nitrogen Pollution Features

WANG Miao^{1,2}, LI Ya-feng¹, LEI Kun², YANG Li-biao^{2*}

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Construction University, Shenyang 110168, China; 2. Institute of Water Environmental Research, Chinese Research Academy of Environmental Science, Beijing 100012, China)

Abstract: In this study, 22 rivers in Tieling City were selected to study the concentration, flux, and emission factor (EF_{sr}) of N_2O . Based on the concentrations and components of nitrogen (N), the 22 rivers can be divided into ammonia nitrogen (NH_4^+)-polluted rivers (mean $\text{NH}_4^+ = 5.86 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), nitrate nitrogen (NO_3^-)-polluted rivers (mean $\text{NO}_3^- = 3.05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), and N-limited rivers [mean DIN ($\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-$) = $1.04 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$]. Overall, the concentration of N_2O ranges from 17.03 to $9\,028.60 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$, with a mean value of $546.75 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (mean saturation = $6\,256\%$). The emission fluxes across the water-air interface range from 17.21 to $15\,655.3 \text{ }\mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$, with a mean value of $949.36 \text{ }\mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$, indicating that those rivers are net sources of atmospheric N_2O . The concentration and flux of N_2O observed in NH_4^+ -polluted rivers are significantly higher than that in the NO_3^- -polluted and N-limited rivers. According to the method proposed by the IPCC, EF_{sr} varies greatly among the three types of rivers and the coefficient of variation of EF_{sr} is 445% . The EF_{sr} for NO_3^- -polluted rivers is on average 0.0005 , which is lower than the recommended value of 0.0025 . However, the EF_{sr} for NH_4^+ -polluted rivers is on average 0.4456 , which is 180 times the recommended value and may be caused by the lower NO_3^- concentration of those rivers. The EF_{sr} of N-limited rivers averages 0.0050 and is two times the recommended value. Thus, it is necessary to assess the pollution status of N before calculating the EF_{sr} for the riverine system. We suggest that the EF_{sr} for NH_4^+ -polluted and N-limited rivers should be calculated using $[\text{N}_2\text{O}]/[\text{NH}_4^+]$ and $[\text{N}_2\text{O}]/[\text{DIN}]$, respectively, without assessing the composition and concentration of N.

Key words: river; N pollution; N_2O ; flux; emission factor

氧化亚氮(N_2O)是重要的温室气体^[1], 百年尺度上其增温潜势是二氧化碳的 298 倍, 是京都协议书中明确规定削减的温室气体之一^[2]。工业革命以来大气中 N_2O 浓度急剧上升^[3]; 到 2013 年 N_2O 质量浓度已经超过 $326 \times 10^{-9} \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 比工业化前提高了 20%, 且仍以每年 0.25% 速率增加^[4]。因此, 估算全球 N_2O 通量, 制定其排放清单成为世界各国应

对全球变化的重要课题。

河流系统是巨大的氮汇, 也是氮素生物地球化

收稿日期: 2018-03-14; 修订日期: 2018-06-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(41203080); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2013ZX07501-005)

作者简介: 王淼(1993~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境化学, E-mail: 812471805@qq.com

* 通信作者, E-mail: yanglb@craes.org.cn

学过程最为活跃的系统之一。 N_2O 是氮循环(如硝化和反硝化)的重要中间产物。随着全球河流氮污染不断加剧^[5], 河流活性氮浓度增加极大地促进了河流氮循环过程, 导致河流系统 N_2O 浓度及释放通量不断增加^[6]。据估算, 河流系统每年释放的 N_2O 约为 0.68Tg, 达到全球 N_2O 排放总量的 10% 左右^[7], 成为 N_2O 的重要贡献源之一。并且全球范围内, 河流 N_2O 输送甚至已经显著影响到近海 N_2O 的海气通量。因此, 在人类活动影响和全球变化双重背景下, 河流系统 N_2O 排放对大气 N_2O 收支平衡, 以及对全球环境的负面影响引起了国内外学者的高度关注^[6,8]。

为估算全球河流 N_2O 通量, IPCC 提供了地下水和排水渠(EF_{5g})、河流(EF_{5r})、河口区(EF_{5e})等水生系统 N_2O 排放系数, EF_{5r} 由最初的0.007 5修订为0.002 5^[9,10]。随着全球范围内研究区域、河流类型、 N_2O 产生机制的不断拓展和深入, EF_{5r} 建议值的准确性和适用性也不断得到讨论。国内, 如王佳宁等^[11]在南方地区的巢湖、长江和九龙江流域计算得到河流 N_2O 排放系数均值为 0.0088 ± 0.0372 , 显著高于 IPCC 建议值; 周兴^[12]分别采用实测值与 IPCC 方法分别估算了南京市受污染水体 N_2O 排放总量, 其结果表明 IPCC 方法估算通量远大于实测通量。蔡林颖等^[8]对我国北方环渤海地区 16 条入海河流的研究结果表明, EF_{5r} 变化范围介于 $0.0001 \sim 0.1156$ 。国外, 如 Clough 等^[13]对新西兰 Lifford River 的研究结果显示, N_2O 释放通量的实测值只有 EF_{5r} 估算通量的 6.6%。上述研究表明, 河流类型/特征(如污染程度、地带性差异、水文过程等)不同导致 EF_{5r} 呈现极大的差异。因此, 综合河流系统水化学, 尤其是考虑氮素形态及浓度水平对 EF_{5r} 的影响, 可为增强全球河流 N_2O 释放过程的定量认识, 以及大尺度的河流 N_2O 释放量估算提供重要科学依据^[14]。

本文以辽河流域上游铁岭市 22 条河流为研究对象, 调查分析了河流水质及 N_2O 溶存浓度, 并对其释放通量进行了估算; 结合河流氮污染特征对河流 N_2O 排放系数进行分类计算与比较, 以期为准确估算 N_2O 全球通量提供参数支持。

1 材料与方法

1.1 研究区域与采样断面

铁岭市位于辽宁省北部, 辽河流域上游, 属温带湿润、半湿润季风气候。铁岭市水系发达, 流入

辽河干流的一级支流有 13 条, 其它支流 26 条。区域内年降雨量在 450 ~ 750 mm 之间^[15]。近几十年, 随着铁岭市社会经济的不断发展, 辖区内水质遭受严重污染。“十一五”以来, 随着辽河流域水污染治理力度不断加大, 铁岭市河流水质有了较大改善, 但水体氮浓度仍然普遍较高, 控污减排压力依然较大^[16]。

本研究选取铁岭市辽河干流、招苏台河、清河、凡河、柴河等 22 条河流、共计 43 个断面, 于 2015 年 9 月开展调查, 分析了 22 条河流的水质, 以及河流的氮污染特征、 N_2O 溶存浓度与释放通量, 并对不同类型河流断面 N_2O 排放系数进行了对比分析。

本研究中所选取的河流以及断面分布情况如图 1 所示。河流名称及断面信息见表 1。

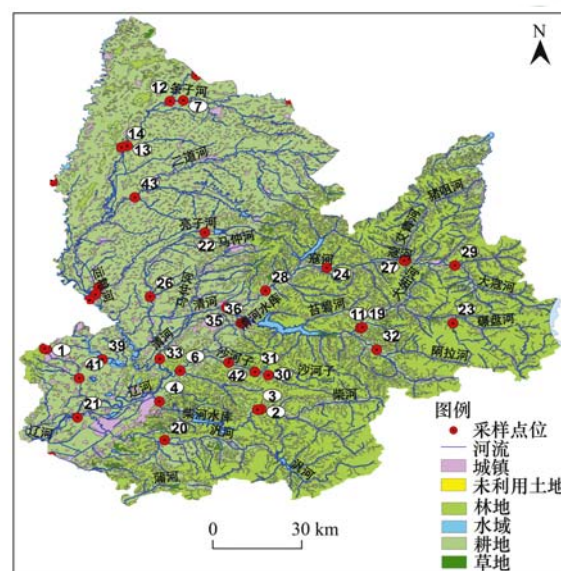


图 1 采样河流及采样断面示意

Fig. 1 Sampling sites in the study area

1.2 样品采集

每个调查断面采用不锈钢采水器对表层(0 ~ 20 cm)水样进行采集, 每次连续采集两个平行样品。样品采集后, 一部分水样现场过滤($0.45 \mu m$)并分装于 500 mL 聚乙烯瓶, 滴加三氯甲烷试剂保存, 用于测定水体硝态氮(NO_3^-)和铵态氮(NH_4^+)浓度; 另分装 500 mL 不过滤水样于聚乙烯瓶, 滴加浓硫酸酸化至 $pH < 2$, 用于测定水体高锰酸盐指数。所有样品均进行冷藏避光保存, 48 h 内运往实验室进行分析测试。

研究同步用 60 mL 血清瓶采集水样(两个平行样品), 用于测定 N_2O 溶存浓度; 样品采集时将采水器硅胶管深入血清瓶底部引流, 通过控制引流速度

表 1 河流断面基本信息

Table 1 Sampling sites

断面编号	断面位置		所在河流	干支流情况
	经度/(°)	纬度/(°)		
1	123.531 1	42.465 3	新开河	二级支流
2	124.181 3	42.281 3	小清河	二级支流
3	124.170 5	42.279 8	柴河	一级支流
4	123.873 1	42.304 9	柴河	一级支流
5	123.688 3	42.654 9	小河子河	二级支流
6	123.936 1	42.399 6	沙河	一级支流
7	123.945 9	43.229 3	条子河	二级支流
8	124.270 6	43.231 9	条子河	二级支流
9	123.540 0	42.986 0	西辽河	一级支流
10	124.120 2	42.545 6	马仲河	一级支流
11	124.482 8	42.530 6	马仲河	一级支流
12	123.905 4	43.226 9	招苏台河	一级支流
13	123.776 2	43.089 7	招苏台河	一级支流
14	123.757 6	43.085 5	招苏台河	一级支流
15	123.679 5	42.633 2	招苏台河	一级支流
16	123.986 3	43.306 9	招苏台河	一级支流
17	123.548 7	42.979 3	辽河	干流
18	123.660 9	42.616 3	辽河	干流
19	124.488 9	42.532 8	碾盘河	二级支流
20	123.889 2	42.186 7	凡河	一级支流
21	123.624 4	42.256 0	凡河	一级支流
22	124.011 0	42.823 5	亮子河	一级支流
23	124.763 8	42.545 6	亮子河	一级支流
24	124.380 6	42.715 8	亮子河	一级支流
25	124.621 4	42.738 5	寇河	二级支流
26	123.844 5	42.627 1	亮子河	一级支流
27	124.615 2	42.736 8	寇河	二级支流
28	124.194 9	42.645 4	寇河	二级支流
29	124.769 4	42.722 7	寇河	二级支流
30	124.203 4	42.385 9	王河	一级支流
31	124.163 0	42.395 8	王河	一级支流
32	124.532 4	42.464 2	清河	一级支流
33	123.874 1	42.435 8	清河	一级支流
34	124.977 7	42.350 6	清河	一级支流
35	124.075 9	42.593 3	清河	一级支流
36	124.126 5	42.548 0	前马河	二级支流
37	123.544 3	42.134 1	万泉河	一级支流
38	123.524 2	42.467 3	东辽河	一级支流
39	123.700 7	42.434 5	东辽河	一级支流
40	123.545 2	42.985 3	长沟河	二级支流
41	123.630 0	42.376 4	长沟河	二级支流
42	124.083 3	42.424 7	中固河	一级支流
43	123.798 6	42.931 9	二道河	二级支流

使水样流出时不产生漩涡和气泡;当水样溢出血清瓶二分之一体积时停止引流,并向血清瓶内水样滴加 0.5 mL 饱和氯化锌溶液用于抑制微生物活动,后旋紧瓶盖密封;密封后保证水样中没有气泡产生,否则重新采集样品.所有样品采集后避光冷藏保存,运回实验室进行N₂O浓度测定^[17].

现场溶解氧(DO)等水质参数使用多功能水质

仪(HQ30D)现场测定.断面流速及水深采用声学多普勒流速剖面仪(ADCP, WinRiver II)测定.

1.3 室内分析

水体硝态氮、铵态氮浓度分别采用紫外分光光度法和纳氏试剂光度法进行测定,具体测试步骤参照文献[18].测定仪器为紫外-可见分光光度计(UV1800,日本岛津).高锰酸盐指数采用酸性高锰酸钾法测定.

水样中N₂O溶存浓度采用“静态顶空-气相色谱法”进行测定^[19].气相色谱测定结果为顶空气体中N₂O体积分数(×10⁻⁶),并换算为水体溶存N₂O浓度^[20].

1.4 计算方法

河流水-气界面N₂O通量的公式为:

$$F[\mu\text{g}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}]=K_{\text{N}_2\text{O}}\times[\text{N}_2\text{O}_{(\text{water})}-\text{N}_2\text{O}_{(\text{eq})}]$$

式中,N₂O_(water)为表层水中N₂O实测浓度;N₂O_(eq)为通过由亨利公式计算得到的水体中N₂O平衡浓度.K_{N₂O}为N₂O在水体中的扩散系数(cm·s⁻¹),计算公式为:

$$K_{\text{N}_2\text{O}}=1.0+1.719(W/H)^{0.5}+2.58U_{10}$$

式中,W为流速(m·s⁻¹),H为断面水深(m);U₁₀为水面上方10m高处瞬时风速(m·s⁻¹).

受测定条件限制,风速采用手持式风速仪对水面上方2m高风速进行测定,并采用经验公式对10m高处的瞬时风速进行了估算^[21]:

$$\frac{U_2}{U_{10}}=\lg\frac{Z_2}{Z_0}\div\lg\frac{Z_{10}}{Z_0}$$

式中,U₂和U₁₀分别为2m和10m高处瞬时风速(m·s⁻¹),Z₂=2m,Z₁₀=10m;Z₀为常数(0.01m).

2 结果与分析

2.1 河流氮浓度

水质分析结果表明,研究期间河流断面总氮、NH₄⁺、NO₃⁻的平均浓度分别介于2.18~17.01、0.19~15.54、0.02~9.61mg·L⁻¹,平均浓度分别为6.05、2.22、1.74mg·L⁻¹(表2).河流间氮素浓度差异较大,且表现出不同的氮污染特征.本文依据河流样品氮素的主要赋存形态、不同形态氮素浓度,结合水质污染程度,调查河流可分为铵态氮污染、硝态氮污染和氮限制3种类型(图2).如新开河、小清河、柴河、小河子河、条子河、马仲河、招苏台河,铵态氮浓度显著高于硝态氮浓度,上述河

流 NH₄⁺ 与 NO₃⁻ 平均浓度分别为 5.68 mg·L⁻¹ 和 1.06 mg·L⁻¹; NH₄⁺ 与 DIN(铵态氮 + 硝态氮)的占比平均达到 85%(表 2),表现出铵态氮污染为主的特征;尤其是新开河、小清河、柴河、小河子河,铵态氮与 DIN 的比例达到 90% 以上. 亮子河、王河、清河、前马河、万泉河、东辽河、长沟河、中固河、二道河氮素的赋存形态主要以 NO₃⁻ 为主,上述河流 NO₃⁻ 平均浓度为 3.09 mg·L⁻¹,而 NH₄⁺ 平均浓度只有 0.65 mg·L⁻¹; NO₃⁻ 与 DIN 的浓度比例平均为 82%,表现为 NO₃⁻ 污染为主的特征. 沙河、西辽河、辽河、碾盘河、凡河、寇河采样断面 NH₄⁺、NO₃⁻ 浓度均相对较低,为典型的氮限制水质断面;以氨氮为评价标准,氮限制河流断面水质基本优于Ⅲ类. 22 条河流氮素浓度与赋存形态的差异与铁岭市土地利用的空间分布紧密相关. 杨丽标等利用氮氧同位素

示踪技术对铁岭市主要河流水系的氮来源进行了解析^[22]. 根据其研究结果,本文中铵态氮污染类型河流断面主要分布在铁岭市的建成区(城市和乡镇,图 2),生活污水及养殖废水排放导致河流铵态氮浓度较高;而硝态氮污染类型河流采样断面主要分布在农业种植区,且本研究采样时间为 2015 年 9 月,该时期农业活动相对强烈,农业面源污染是这些河流断面硝态氮浓度相对较高的主要原因.

水体溶解氧(DO)浓度总体上介于 2.03 ~ 13.94 mg·L⁻¹. 其中,小清河 DO 浓度最低,这与该河流铵态氮浓度极高(15.54 mg·L⁻¹)以及铵态氮耗氧密切相关. 3 种类型河流中,铵态氮污染为主的河流断面 DO 平均浓度最低,为 7.34 mg·L⁻¹;硝态氮污染与氮限制河流断面 DO 平均浓度较为接近,均值分别为 9.00 mg·L⁻¹和 8.94 mg·L⁻¹.

表 2 22 条河流断面水化学特征
Table 2 Water chemistry of river water

编号	河流名称	NO ₃ ⁻ 浓度 /mg·L ⁻¹	NH ₄ ⁺ 浓度 /mg·L ⁻¹	DO /mg·L ⁻¹	NH ₄ ⁺ /DIN /%	NO ₃ ⁻ /DIN /%	断面氮 污染特征
1	新开河	0.02	2.97	8.60	99	1	氨氮污染
2	小清河	0.14	15.54	2.03	99	1	
3	柴河	0.095	1.75	8.07	95	5	
4	小河子河	0.14	1.47	9.32	91	9	
5	条子河	2.64	9.14	5.42	78	22	
6	马仲河	2.04	5.1	9.50	71	29	
7	招苏台河	2.33	3.76	7.74	62	38	
	均值	1.06	5.68	8.10	85	15	
8	亮子河	1.65	1.06	8.11	39	61	硝态氮污染
9	王河	2.44	1.24	9.88	34	66	
10	清河	1.72	0.44	9.19	20	79	
11	前马河	3.49	0.75	13.94	18	82	
12	万泉河	9.61	1.32	4.62	12	88	
13	东辽河	1.67	0.23	9.02	12	88	
14	长沟河	2.86	0.36	7.49	11	89	
15	中固河	1.6	0.19	9.93	11	89	氮限制
16	二道河	2.76	0.26	8.8	9	91	
	均值	3.09	0.65	9.0	18	82	
17	沙河	0.04	0.26	5.71	87	13	
18	西辽河	0.17	0.57	9.7	77	23	
19	辽河干流	0.38	0.44	9.07	54	46	
20	碾盘河	0.92	1.01	11.55	52	48	
21	凡河	0.57	0.51	9.08	47	53	
22	寇河	0.85	0.51	8.55	38	63	
	均值	0.49	0.55	8.94	59	41	

2.2 河流N₂O溶存浓度与饱和度

本研究期间, N₂O溶存浓度变化范围为 17.03 ~ 9 028.60 nmol·L⁻¹,均值为 546.75 nmol·L⁻¹,平均饱和度达到6 256% [图 3(a)和 3(b)]. 22 条河流中,条子河N₂O溶存浓度和饱和度最高. 根据氮

素浓度监测结果,小清河铵态氮浓度较高,但其 N₂O溶存浓度却显著低于条子河. 这可能与条子河水深较浅(断面平均水深 0.3 m)、流速较小(<0.1 m·s⁻¹)、水体中溶存N₂O极易发生累积有关. 同时,22 条河流均未表现出显著的厌氧特征,而是处

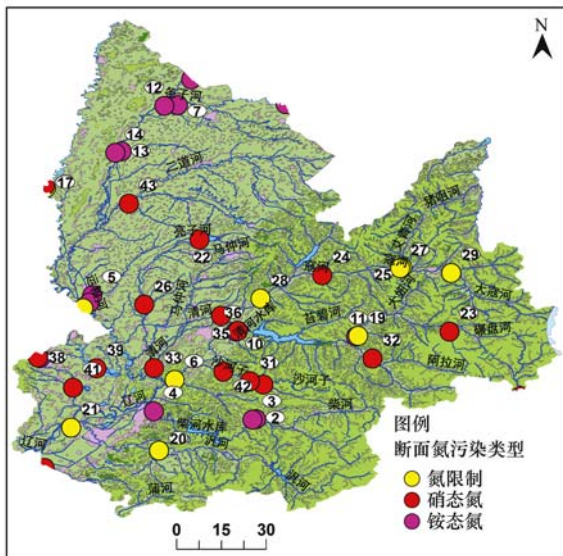


图2 不同氮污染特征断面空间分布

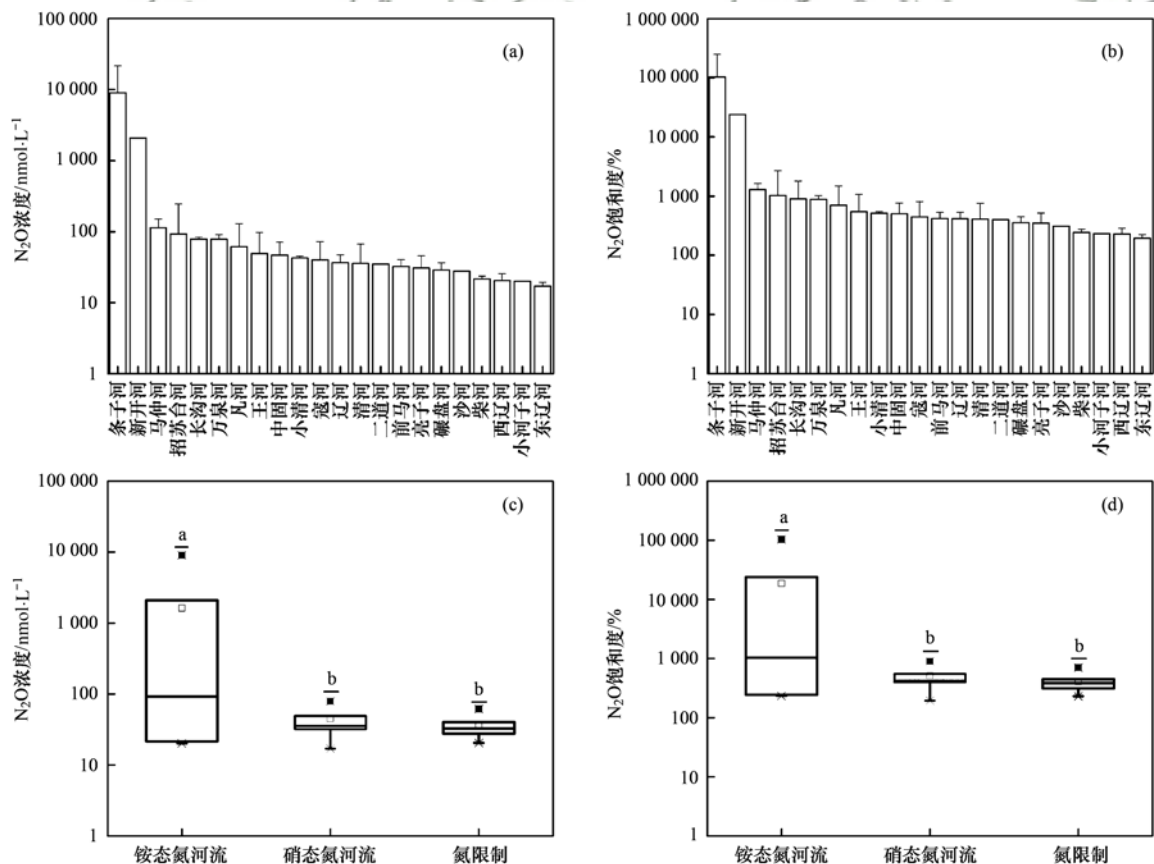
Fig. 2 Spatial distribution of the sampling sites for the analysis of the N pollution status

于富氧状态. 因此, 对于铵态氮污染为主的河流, 硝化过程为水体 N_2O 的主要来源. 小清河虽然铵态氮浓度较高, 但较低的 DO 浓度水平限制了其硝化

速率, 导致水体中 N_2O 溶存浓度与该类型其它河流相比没有显著增加. 不同氮污染特征河流断面 N_2O 浓度与饱和度差异较大[图 3(c) 和 3(d)]. 铵态氮污染类型、硝态氮污染类型、氮限制河流 N_2O 的溶存浓度分别介于 20.14 ~ 9 028.6、17.03 ~ 78.59、0.47 ~ 61.67 $nmol \cdot L^{-1}$, 均值分别为 1629.81、44.94、35.89 $nmol \cdot L^{-1}$. 根据统计分析结果, 铵态氮污染为主的河流 N_2O 溶存浓度显著高于硝态氮污染和氮限制河流断面(LSD, $P < 0.01$).

2.3 河流水-气界面 N_2O 释放通量

铁岭 22 条河流水-气界面 N_2O 释放通量介于 17.21 ~ 15 655.3 $\mu g \cdot (m^2 \cdot h)^{-1}$, 全部数据均值达到 949.36 $\mu g \cdot (m^2 \cdot h)^{-1}$ [图 4(a)]. 与 N_2O 溶存浓度变化趋势一致, 条子河 N_2O 释放通量显著高于其他河流. 铵态氮污染、硝态氮污染、氮限制河流 N_2O 释放通量均值分别为 2 610.27、55.4、54.59 $\mu g \cdot (m^2 \cdot h)^{-1}$ [图 4(b)]. 铵态氮污染河流 N_2O 释放通量显著高于其它两种类型河流. 硝态氮污染、氮限制河流 N_2O 释放通量均值较为接近.



箱式图中 a、b 表示组间均值差异显著, $\alpha = 0.05$, 下同

图3 河流氧化亚氮的浓度和饱和度

Fig. 3 Concentration and saturation of N_2O in river water

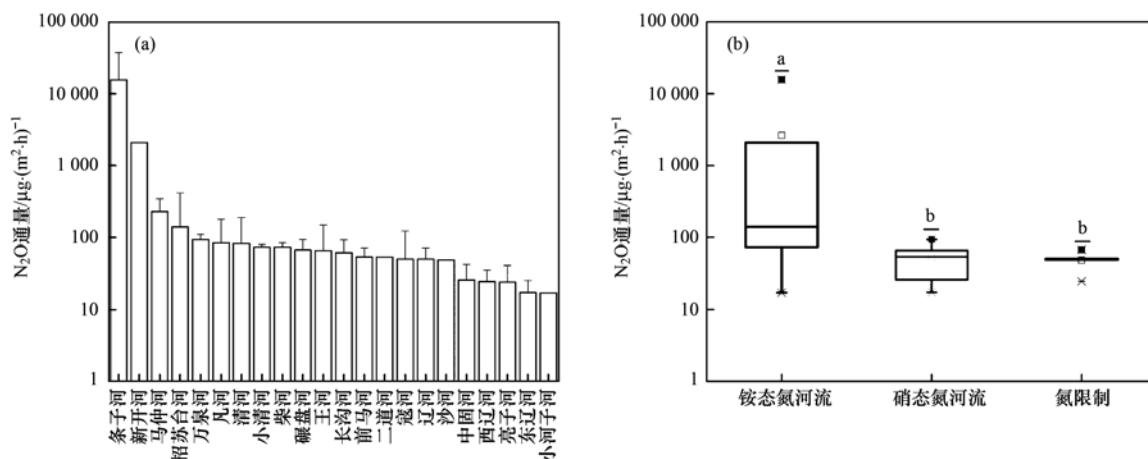


图4 河流氧化亚氮的通量

Fig. 4 Emission fluxes of N_2O across water-air interface

2.4 河流 N_2O 排放系数

河流 N_2O 排放系数是估算全球 N_2O 释放通量的重要的参数. IPCC 规定了河流系统 N_2O 排放系数(EF_{5r})的计算方法: $EF_{5r} = [N_2O] / [NO_3^-]$. 该方法中 EF_{5r} 为河流 N_2O 排放系数, $[N_2O]$ 为 N_2O 溶存浓度, $[NO_3^-]$ 为硝态氮浓度. 根据 IPCC 计算方法, 铁岭市 22 条河流 EF_{5r} 总体上介于 0.000 22 ~ 3.000 0 之间, 均值达到 0.143 4, 显著高于建议值 0.002 5; 且不同氮污染特征断面之间 EF_{5r} 的变化范围极大(变异系数达到 445%). 由于铵态氮污染河流断面水体硝态氮浓度相对较低, EF_{5r} 计算值普遍较高, 均值达到 0.445 6; 尤其是新开河(属本文中典型的铵态氮污染类型河流) EF_{5r} 达到 3, 表明该河流水体 N_2O -N 浓度为 NO_3^- -N 浓度的 3 倍; 而且由于河流为开放性系统, 考虑到水-气界面 N_2O 释放造成的损失, 新开河 N_2O 排放系数应更高. 而本文中硝态氮污染为主的河流断面, EF_{5r} 均值为 0.000 5, 为 IPCC 规定值的 1/5; 对于氮限制河流断面 EF_{5r} 均值为 0.005 0, 为 IPCC 建议值的 2 倍. 显然, 采用 $[N_2O] / [NO_3^-]$ 计算 EF_{5r} 并未考虑河流氮污染特征对 EF_{5r} 的影响, 计算结果的科学性值得商榷.

如果考虑河流氮污染特征进行 N_2O 排放系数的计算, 对于铵态氮污染类型河流断面, N_2O 的主要来源硝化作用为主, 理论上应更倾向于根据 $[N_2O / NH_4^+]$ 计算 N_2O 的排放系数(表 3 中 EF_{5r-A}); 而对于氮限制河流断面, 硝化-反硝化耦合作用(此过程 NO_3^- 来源于 NH_4^+ 的硝化作用)为 N_2O 的主要产生过程, 因此也应 $[N_2O / NH_4^+]$ 计算 N_2O 的排放系数. 根据这种假设, 本文中氨氮污染类型和氮限制河流断面 EF_{5r-A} 实测值的变化范围分别为 0.000 1 ~

0.028 0、0.001 0 ~ 0.003 3, 均值分别为 0.007 2 和 0.002 1; 其中氮限制河流断面 N_2O 排放系数与 IPCC 建议值较为接近, 而对于铵态氮污染类型河流断面, EF_{5r-A} 计算均值约为 IPCC 建议值的 3 倍. 高铵态氮河流已经被证明是大气 N_2O 的“热点”释放区域, N_2O 排放系数也相对较高^[10,23]; 因此本文的这种结果值得接受. 在不考虑河流氮污染特征时, 可认为硝化和反硝化作用对河流 N_2O 的贡献相当, 这也是 IPCC 计算 N_2O 排放系数时的假设条件之一, 该情景下根据本文研究结果建议采用 $[N_2O / DIN]$ (表 3 中 EF_{5r-D}) 计算河流 N_2O 排放系数; 铁岭市 22 条河流 EF_{5r-D} 的变化范围介于 0.000 1 ~ 0.022 0, 均值与 IPCC 建议值一致.

3 讨论

3.1 铁岭市河流 N_2O 释放通量与国内外研究结果比较

国际上对氮污染河流水-气界面 N_2O 释放通量已经开展了大量研究(表 4). 辽河流域近些年水体污染趋势虽然有所好转, 但仍然是我国典型的氮污染流域^[16]. 本研究收集了国内外典型河流 N_2O 溶存浓度与释放通量的相关研究成果, 其中国内共收集到包括黄河、长江、海河、滦河在内的 27 条具体河流和两个河网(上海河网、天津河网)相关数据, 国外收集到包括亚马逊、哈德逊河等在内 10 条典型河流的研究成果[通量数据单位统一转化为 $\mu mol \cdot (m^2 \cdot d)^{-1}$]. 与已有研究相比, 本研究中铵态氮污染类型河流 N_2O 浓度和释放通量处于较高水平; 而硝态氮污染和氮限制河流断面 N_2O 的浓度和释放通量处于中、下等水平. 这也充分表明, 受生

活污水、养殖废水污染的高铵态氮河流是大气 N_2O 重要的释放源;这种结论在国际上的其它研究中也得到证实^[24].因此,开展流域氮污染治理,不仅对

于改善水质和富营养化控制具有重要作用,同时对于减少 N_2O 释放通量,缓解全球变暖同样意义重大.

表3 不同污染类型河流 N_2O 的排放系数

Table 3 Emission factor of rivers of different categories

断面特征	河流名称	N_2O/DIN (EF_{5r-D})	N_2O/NH_4^+ (EF_{5r-A})	N_2O/NO_3^- (EF_{5r})
铵态氮污染类型	条子河	0.022 0	0.028 0	0.098 0
	新开河	0.020 0	0.020 0	3.000 0
	马仲河	0.000 4	0.000 6	0.001 1
	招苏台河	0.000 4	0.000 7	0.001 1
	小清河	0.000 1	0.000 1	0.008 8
	小河子河	0.000 4	0.000 4	0.004 0
	柴河	0.000 3	0.000 3	0.006 3
	均值	0.006 2	0.007 2	0.445 6
硝氮污染类型	长沟河	0.000 7	0.006 1	0.000 8
	万泉河	0.000 2	0.001 7	0.000 2
	王河	0.000 4	0.001 1	0.000 6
	中固河	0.000 7	0.006 8	0.000 8
	清河	0.000 5	0.002 3	0.000 6
	二道河	0.000 1	0.003 8	0.000 4
	前马河	0.000 2	0.001 2	0.000 3
	亮子河	0.000 3	0.000 8	0.000 5
	东辽河	0.000 3	0.002 1	0.000 3
	均值	0.000 4	0.002 9	0.000 5
	凡河	0.001 6	0.003 3	0.003 0
	沙河	0.002 5	0.002 9	0.019 0
	碾盘河	0.000 4	0.000 8	0.000 9
	辽河	0.001 2	0.002 3	0.002 6
氮限制河流断面	西辽河	0.000 8	0.001 0	0.003 3
	寇河	0.000 8	0.002 2	0.001 3
	均值	0.001 2	0.002 1	0.005 0
总体均值		0.002 5	0.004 0	0.143 4
变异系数(CV)/%		241	170	445

3.2 河流 N_2O 产生机制分析

河流系统 N_2O 的产生机制主要包括硝化、反硝化(包括硝化-反硝化耦合作用)及硝态氮异化作用等^[9].其中,硝化和反硝化过程一直是本领域的研究重点.硝化作用是有氧条件下铵盐(NH_4^+)到亚硝酸盐(NO_2^-)和硝酸盐(NO_3^-)的微生物转化(中间过程产生 N_2O)过程,是反硝化的前提.反硝化作用是在厌氧(缺氧)条件下, NO_3^- 或 NO_2^- 还原为 N_2O 及 N_2 的过程.对于河流系统,反硝化的主要发生场所为沉积物和厌氧水层.影响硝化和反硝化过程主要的因素包括水体氮素浓度、溶解氧浓度、温度、有机碳浓度等;其中氮浓度和DO为决定性因素.铁岭市22条河流表现出不同的氮浓度水平和氮污染特征.因此,不同氮污染类型河流 N_2O 的产生机制也应有所差异.本研究主要通过 N_2O 溶存浓

度增量(ΔN_2O)与其他水质参数的相关性对 N_2O 的产生机制进行了探讨.本文没有测定水体中溶解性有机碳浓度(DOC),因此本文根据 N_2O 溶存浓度增量(ΔN_2O)与高锰酸盐指数的相关性表达了水体溶解性有机物对 N_2O 产生过程的影响.

对于铵态氮污染的河流断面, ΔN_2O 与 NH_4^+ 浓度呈显著正相关($P<0.05$),与高锰酸盐指数正相关, r 分别达到0.563、0.455,而与 NO_3^- 相关性较差($r=0.094$)(表5);同时, ΔN_2O 、 NH_4^+ 均与DO显著负相关, r 分别达到了-0.465、-0.467 9($P<0.05$).这种结果充分表明,本文中铵态氮污染为主河流 N_2O 产生机制主要为硝化作用;硝化作用发生过程中,水体中铵态氮不断消耗DO,导致DO浓度不断降低,而 ΔN_2O 则不断增加.对于硝态氮污染为主的河流,首先根据DO监测数据,水体并非为厌氧条件,水体不存在发生反硝化作用的必要条

件; 但该类型断面 $\Delta\text{N}_2\text{O}$ 与 NO_3^- 显著正相关 ($P < 0.05$, 二者相关性高于铵态氮污染类型断面), 与 DO 负相关, 因此该类型断面水体 N_2O 主要来源于沉积物的反硝化作用; 沉积物中产生的 N_2O 通过扩散作用进入水体并释放到大气; 但该类型河流水体中硝化作用也同时存在, 这可由 $\Delta\text{N}_2\text{O}$ 与 DO 的负相关得到证明. 对于氮限制河流断面, 除 $\Delta\text{N}_2\text{O}$ 与高锰酸盐指数存在相对明显的正相关外, $\Delta\text{N}_2\text{O}$ 与 DO、 NH_4^+ 和 NO_3^- 均不相关(表 5). 因此, 对于氮限制河流断面, 水体 N_2O 也同样主要来源于沉积物的反硝化作用; 不同于硝态氮污染河流断面, 氮限制河流水体中 NO_3^- 受外源输入影响较小, 因此该类型河流断面沉积物的反硝化作用主要为硝化-反硝化耦合作用.

表 4 国内外河流N₂O通量、N₂O浓度和N₂O饱和度相关研究成果
Table 4 Related research on the concentration, flux and saturation of riverine N₂O

河流名称	N ₂ O通量 / $\mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$	N ₂ O浓度 / $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$	N ₂ O饱和度 /%	文献
黄河垦利段	28	23.14	—	[25]
天津河网	8.64	25.4	166	[26]
双台子河	154.14	102.32	816.5	[8]
大凌河	1 148.92	1 112.41	9 590.0	[8]
小凌河	85.01	175.74	1 348.1	[8]
六股河	84.78	91.69	828.3	[8]
滦河	143.32	78.69	700.0	[8]
蓟运河	390.76	89.05	838.9	[8]
潮白新河	373.69	89.53	845.2	[8]
海河	183.5	82.33	770.4	[8]
独流减河	222.94	72.69	684.7	[8]
大清河	910.27	287.28	2 765.6	[8]
马颊河	97.19	40.22	382.2	[8]
徒骇河	553.51	216.79	2 087.1	[8]
上海河网	100.8	55.95	555.8	[27]
长江	13.7	22.00	180.0	[28]
长江徐六径段	43.9	19.40	316.0	[28]
清江	10.7	30.00	242	[28]
汉江	5.7	28.00	173	[28]
嘉陵江	10.53	—	274	[11]
杭埠河	28.8	—	1 720	[11]
南淝河	363	—	179	[11]
长江	4.12	—	196	[11]
文昌河	70.1	45.7	60 664	[29]
文教河	—	67.9	629.67	[29]
万泉河	11.4	22.4	9 472	[29]
三亚河	7.47	14.49	194.8	[30]
九龙江竹溪	9.5	—	218	[11]
九龙江北溪	18	—	274	[11]
九龙江西溪	24.2	—	440	[11]
亚马逊河	205	53 ± 91	—	[31]
亚马逊河	4 625 ± 875	180 ± 30	6 300 ± 1 050	[32]
哈德逊河	5.5	19.0 ± 8.0	185.0 ± 43.0	[33]
阿尔西厄河	93.8 ~ 4 437.5	22 ~ 729	700 ~ 30 300	[34]
麦肯齐河	75 ~ 225	5 ~ 79	200 ~ 2 600	[34]
威拉米特河	343.8 ~ 2 250	155 ~ 298	52 000 ~ 11 100	[34]
奥里诺科河	—	160 ~ 190	—	[35]
司道尔河	—	53.9 ± 4.5	297.4 ± 25.7	[36]
特伦特河	—	43.2 ± 3.5	228.4 ± 18.3	[36]
乌斯河	—	39.2 ± 2.9	217.9 ± 16.5	[36]
普拉特河	106.43	—	—	[37]
氨氮污染类型	1 900.47 ± 6 042.04	2 060.90 ± 6 361.17	27 946.2 ± 73 027.5	本研究
硝氮污染类型	28.28 ± 58.61	40.65 ± 26.53	466.97 ± 306.73	本研究
氮限制类型	30.8 ± 33.44	40.19 ± 39.55	457.64 ± 419.68	本研究

表 5 不同类型河流ΔN₂O与各水质指标的相关性分析¹⁾ (Pearson 双尾检验)

Table 5 Correlation analysis between ΔN₂O and water parameters (Pearson test, two-tailed)

指标	铵态氮河流 (n = 14)		硝态氮河流 (n = 18)		氮限制河流 (n = 11)	
	r	P	r	P	r	p
NH ₄ ⁺	0.563	0.015 *	-0.076	0.713	-0.276	0.302
NO ₃ ⁻	-0.094	0.702	0.493	0.011 *	-0.221	0.41
DO	-0.465	0.045 *	-0.232	0.255	0.130	0.633
高锰酸盐指数	0.455	0.305	0.462	0.210	0.339	0.456

1) * 表示 P < 0.05, n 表示河流断面数

4 结论

(1) 铁岭的 22 条河流N₂O溶存浓度介于 17.03 ~ 9 028.60 nmol·L⁻¹, 均值为 546.75 nmol·L⁻¹, 平均饱和度为6 256%; 河流释放 N₂O通量介于 17.21 ~ 15 655.3 μg·(m²·h)⁻¹, 均值达到 949.36 μg·(m²·h)⁻¹, 是大气 N₂O的释放源。

(2) 根据氮素浓度及主要赋存形态, 22 条河流可分为铵态氮污染为主、硝态氮污染为主和氮限制 3 种类型。铵态氮污染和硝态氮污染类型河流 N₂O 浓度和释放通量显著高于氮限制类型河流。

(3) 在计算河流 N₂O排放系数时, 应充分评估河流的氮污染状况, 根据河流氮污染特征, 结合 N₂O产生机制, 对 N₂O排放系数计算方法进行修正。建议针对铵态氮污染和氮限制河流采用 [N₂O]/[NH₄⁺]方法计算 EF_{5r}; 如不考虑河流氮污染特征, 建议采用 [N₂O]/[DIN]的方法计算EF_{5r}。

参考文献:

[1] Wang W C, Yung Y L, Laci A A, *et al.* Greenhouse effects due to man-made perturbations of trace gases [J]. *Science*, 1976, **194**(4266): 685-690.

[2] Jain A K, Briegleb B P, Minschwaner K, *et al.* Radiative forcings and global warming potentials of 39 greenhouse gases [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2000, **105** (D16): 20773-20790.

[3] Solomon S, Qin D, Manning M, *et al.* Climate change 2007: the physical science basis. Contribution of working group I to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change [M]. New York, USA: Cambridge University Press, 2007.

[4] Stocker T F, Qin D, Plattner G K, *et al.* Climate change 2013: the physical science basis. Contribution of working group I to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change [M]. New York, USA: Cambridge University Press, 2013.

[5] 孟宪伟, 刘焱光, 王湘芹. 河流入海物质通量对海、陆环境变化的响应[J]. *海洋科学进展*, 2005, **23**(4): 391-397.

Meng X W, Liu Y G, Wang X Q. Material flux from river to sea and its response to land and Sea environment changes [J]. *Advances in Marine Science*, 2005, **23**(4): 391-397.

[6] Seitzinger S P, Sybil P, Kroeze C. Global distribution of nitrous

oxide production and N inputs in freshwater and coastal marine ecosystems[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1998, **12**(1): 93-113.

[7] 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 America*, 2011, **108**(1): 214-219.

[8] 蔡林颖, 杨丽标, 刘树庆, 等. 枯水期环渤海 16 条河流N₂O 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 N₂O in 16 rivers flowing into Bohai Sea during dry season [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **37**(12): 89-95.

[9] Eggleston S, Buendia L, Miwa K., *et al.* IPCC Guidelines for national greenhouse gas inventories[R]. Japan: IGES, 2006.

[10] Nevison C. IPCC-Indirect N₂O emissions from Agriculture [R]. Good Practice Guidance and Uncertainty Management in National Greenhouse Gas Inventories, 1997.

[11] 王佳宁, 晏维金, 陈能汪, 等. 我国河流N₂O饱和度与释放系数变化及其与河流氮水平的关系研究[J]. *农业环境科学学报*, 2012, **31**(8): 1576-1585.

Wang J N, Yan W J, Chen N W, *et al.* Variations of river N₂O saturations and emission factors in relation to nitrogen levels in China[J]. *Journal of Agricultural Environmental Science*, 2012, **31**(8): 1576-1585.

[12] 周兴. 南京市受污染水体甲烷和氧化亚氮排放研究[D]. 南京: 南京信息工程大学, 2012. 7-8.

[13] Clough T J, Bertram J E, Sherlock R R, *et al.* Comparison of measured and EF5-r-derived N₂O fluxes from a spring-fed river [J]. *Global Change Biology*, 2006, **12**(3): 477-488.

[14] Hu M P, Chen D J, Dahlgren R A. Modeling nitrous oxide emission from rivers: a global assessment [J]. *Global Change Biology*, 2016, **22**(11): 3566-3582.

[15] 李晶. 辽河流域铁岭地区水文与环境特征分析[J]. *东北水利水电*, 2015, **33**(6): 54-55.

[16] 王丽耀. “十一五”期间辽河铁岭段及支流水质变化趋势 [J]. *中国环境管理干部学院学报*, 2011, **21**(4): 70-73.

Wang L Y. Water quality change trend of Liao River Tieling section and tributaries in “Eleventh Five-Year” period [J]. *Journal of EMCC*, 2011, **21**(4): 70-73.

[17] 杨丽标, 王芳, 晏维金. 巢湖流域河流沉积物N₂O释放对水体溶存N₂O贡献研究[J]. *农业环境科学学报*, 2013, **32** (4): 771-777.

Yang L B, Wang F, Yan W J. N₂O flux across sediments-water interface and its contribution to dissolved N₂O in the Chao Lake Tributaries, China [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, **32**(4): 771-777.

- [18] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1997.
- [19] Johnson K M, Hughes J E, Donaghay 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.
- [20] 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. 3-6.
- [21] Israelsen O W, Hansen V E. *Irrigation principles and practices* (3rd ed.) [M]. New York: John Wiley & Sons Inc., 1962.
- [22] 杨丽标, 雷坤, 乔飞, 等. 铁岭市河流氮素时空分布及源解析[J]. *环境科学*, 2018, **39**(2): 711-719.
Yang L B, Lei K, Qiao F, *et al.* Spatio-temporal distribution and source apportionment of Nitrogen in rivers of Tieling [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(2): 711-719.
- [23] Mosier A, Kroeze C, Nevison C, *et al.* Closing the global N_2O budget: nitrous oxide emissions through the agricultural nitrogen cycle[J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 1998, **52**(2-3): 225-248.
- [24] Gribsholt B, Boschker H T S, Struyf E. Nitrogen processing in a tidal freshwater marsh: a whole-ecosystem ^{15}N labeling study[J]. *Limnology and Oceanography*, 2005, **50**(6): 1945-1959.
- [25] 顾培培. 典型河流、河口溶存甲烷和氧化亚氮的分布、释放及产生和转化[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012. 17-37.
- [26] 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.
- [27] 虞中杰. 上海市河网水体溶存氧化亚氮和甲烷的时空分布及排放通量[D]. 上海: 华东师范大学, 2011. 28-45.
- [28] 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.
- [29] 韩玉. 海南东部近岸不同环境中 CH_4 和 N_2O 的分布及释放[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011. 32-46.
- [30] 孙文凭, 徐继荣, 殷建平, 等. 三亚河与三亚湾溶存 N_2O 分布特征与影响因素研究[J]. *海洋与湖沼*, 2010, **41**(2): 266-273.
- Sun W P, Xu J R, Yin J P, *et al.* N_2O distribution and mediating factors in Sanya river and Sanya Bay[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2010, **41**(2): 266-273.
- [31] Richey J E, Devol A H, Wofsy S C, *et al.* Biogenic gases and the oxidation and reduction of carbon in Amazon River and floodplain waters[J]. *Limnology and Oceanography*, 1988, **33**(4): 551-561.
- [32] Bartlett K B, Crill P M, Bonassi J A, *et al.* Methane flux from the Amazon River floodplain: emissions during rising water[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1990, **95** (D10): 16773-16788.
- [33] 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.
- [34] De Angelis M A, Scranton M I. Fate of methane in the Hudson River and Estuary[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1993, **7**(3): 509-523.
- [35] Smith L K, Lewis Jr W M, Chanton J P, *et al.* Methane emissions from the Orinoco River floodplain, Venezuela [J]. *Biogeochemistry*, 2000, **51**(2): 113-140.
- [36] 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*, 2005, **4**(6): 127-134.
- [37] McMahon P B, Dennehy K F. N_2O emissions from a nitrogen-enriched river[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, **33**(1): 21-25.

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)