

百方知库
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.6
第40卷 第6期

目次

北京城区大气金属元素干湿沉降特征 张国忠, 潘月鹏, 田世丽, 王永宏, 熊秋林, 李广, 顾梦娜, 吕雪梅, 倪雪, 何月欣, 黄威, 刘博文, 王跃思 (2493)

北京城郊 PM_{2.5} 中金属元素的污染特征及潜在生态风险评价 徐静, 李杏茹, 张兰, 陈曦, 杨阳, 刘水桥, 赵清 (2501)

上海城区二次气溶胶的形成: 光化学氧化与液相反应对二次气溶胶形成的影响 高杰, 乔利平, 楼晟荣, 严茹莎, 周敏, 刘瑜存, 冯加良, 黄丹丹 (2510)

天津市 2017 年重污染过程二次无机化学污染特征分析 徐虹, 肖致美, 陈魁, 李立伟, 杨宁, 高璟赞, 李源, 孔君, 毕温凯, 邓小文 (2519)

典型非金属矿物制造工艺过程源成分谱特征 赵雪艳, 于高峰, 王信梧, 张向炎, 殷宝辉, 刘盈盈, 王歆华, 杨文, 赵若杰 (2526)

垃圾焚烧厂排放颗粒物组分粒径分布特征 余卓君, 吴建会, 张裕芬, 张进生, 冯银厂, 李蒲 (2533)

天津市春季样方法道路扬尘碳组分特征及来源分析 马妍, 姬亚芹, 国纪良, 赵静琦, 李越洋, 王士宝, 张蕾 (2540)

霾天气下城市气溶胶吸湿性的观测 杨素英, 田芷洁, 张铁凝, 于兴娜, 李艳伟, 安俊琳, 赵秀勇, 李岩, 王梓航, 吴尚 (2546)

宁东能源化工基地大气 PM_{2.5} 中硝基多环芳烃污染特征及呼吸暴露风险 刘攀亮, 剧媛丽, 毛潇萱, 黄韬, 高宏, 马建民 (2556)

2014 ~ 2016 年间郑州市控制 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 污染的健康效益评估 韩士杰, 王佳, 燕启社, 杨留明, 赵庆炎, 王申博, 李晨, 张轶舜, 张瑞芹 (2565)

1990 ~ 2017 年中国地区气溶胶光学厚度的时空分布及其主要影响类型 刘莹, 林爱文, 覃文敏, 何利杰, 李霄 (2572)

北京春季一次霾-沙天气污染特性与成因分析 王耀庭, 李青春, 郑祚芳, 窦有俊 (2582)

江苏省内河船舶大气污染物排放清单及特征 徐文文, 殷承启, 许雪记, 张玮 (2595)

亚热带稻区大气 NO₂、HNO₃ 及硝态氮污染特征及干湿沉降 欧阳秀琴, 王波, 沈健林, 朱潇, 王杰飞, 李勇, 吴金水 (2607)

长江源区降水氢氧稳定同位素特征及水汽来源 汪少勇, 王巧丽, 吴锦奎, 何晓波, 丁永建, 王利辉, 胡召富 (2615)

基于高山湖泊沉积记录的贵州北部大气重金属污染历史重建 梁梦瑶, 刘恩峰, 张恩楼, 纪明, 李小林 (2624)

青岛 4 个海水浴场微塑料的分布特征 罗雅丹, 林千惠, 贾芳丽, 徐功娣, 李锋民 (2631)

鄱阳湖湿地候鸟栖息地微塑料污染特征 刘淑丽, 简敏菲, 周隆胤, 李文华, 吴希恩, 饶丹 (2639)

三峡库区消落带土壤溶解性有机质溯源: 基于氮/碳比值的线性双端元源负荷分析 江韬, Joeri Kaal, 梁俭, 刘江, 张耀玲, 王定勇, 魏世强, 赵铮 (2647)

水生生物光合作用对雪玉洞岩溶水体中 CDOM 的影响 范佳鑫, 蒋勇军, 贺秋芳, 王家楠, 何瑞亮, 张彩云, 马丽娜, 汪睿容 (2657)

水化学和环境同位素对济南东源饮用水源地地下水演化过程的指示 张雅, 苏春利, 马燕华, 刘伟江 (2667)

崇左响水地区地下水水质分析及健康风险评价 周巾枚, 蒋忠诚, 徐光黎, 覃小群, 黄奇波, 张连凯 (2675)

云南荞麦地流域地下水水化学特征及物质来源分析 张勇, 郭纯青, 朱彦光, 于爽 (2686)

鄱阳湖流域多尺度 C、N 输送通量及其水质参数变化特征 陆瑶, 高扬, 贾珺杰, 宋贤威, 陈世博, 马明真, 郝卓 (2696)

合流制面源污染传输过程与污染源解析 房金秀, 谢文霞, 朱玉玺, 沈雷, 马玉坤, 李佳, 姜智绘, 李叙勇, 赵洪涛 (2705)

强化浅基质层干植草沟对道路径流的脱氮效果 段进凯, 李田, 张佳炜 (2715)

水源水库暴雨径流过程水体锰的迁移及其影响 邓立凡, 黄廷林, 李楠, 李凯, 吕晓龙, 毛雪静 (2722)

巢湖十五里河沉积物磷吸附潜力及对外源碳的响应 李如忠, 鲍琴, 张瑞钢, 陈志 (2730)

金盆水库沉积物磷的来源及分布特征 毛雪静, 黄廷林, 李楠, 徐金兰, 苏露, 吕晓龙, 邓立凡 (2738)

水库水体热分层的水质及细菌群落分布特征 王禹冰, 王晓燕, 庞树江, 杨晓明, 刘洋 (2745)

不同水温分层水库沉积物间隙水营养盐垂向分布与细菌群落结构的关系 王慎, 张思思, 许允, 官卓宇, 杨正健, 刘德富, 马骏 (2753)

表面流人工湿地长期运行后的底泥营养盐累积特征与释放规律 朱伊梦, 姜翠玲, 朱立琴, 杜观超, 高旭, 陈红卫, 李峰东, 张海阔, 张雪, 秦文凯, 李一平 (2764)

针铁矿改性生物炭对砷吸附性能 朱司航, 赵晶晶, 尹英杰, 商建英, 陈冲, 瞿婷 (2773)

改性稻壳生物炭对水溶液中甲基橙的吸附效果与机制 史月月, 单锐, 袁浩然 (2783)

厌氧膜生物反应器处理含盐废水运行效能及膜污染特性 闫欢沙, 许振钰, 金春姬, 邵梦雨, 郭亮, 赵阳国 (2793)

污水处理厂出水有机磷污染特征及强化去除 王小东, 王子文, 陈明飞, 王燕, 王硕, 李激 (2800)

碱度对沸石序批式反应器亚硝化的影响 王瑞鑫, 陈婧, 汪晓军, 胡浩林, Karasuta Chayangkun (2807)

活性污泥物理结构对呼吸过程的影响 郭耀, 李志华, 杨成建, 王慧娟, 李亚明, 姜阳 (2813)

好氧颗粒污泥处理畜禽养殖沼液污染物的特性 廖杰, 叶嘉琦, 曾志超, 刘琳, 徐开钦, 刘超翔 (2821)

快速城市化区河流温室气体排放的时空特征及驱动因素 刘婷婷, 王晓锋, 袁兴中, 龚小杰, 侯春丽 (2827)

生物炭对潜流人工湿地污染物去除及NO_x排放影响 邓朝仁, 梁银坤, 黄磊, 方丹丹, 陈玉成, 杜刚 (2840)

曾用抗生素磺胺二甲嘧啶对稻田N₂O排放的影响及其微生物机制 吴杰, 李志琳, 徐佳迎, 王珏, 蒋静艳 (2847)

不同施氮水平对紫花苜蓿草地土壤呼吸和土壤生化性质的影响 胡伟, 张亚红, 李鹏, 张鹏, 李满友, 尤璟涛, 田水泉 (2858)

典型城市化区域土壤重金属污染的空间特征与风险评价 何博, 赵慧, 王铁宇, 孟晶, 肖荣波, 刘胜然, 周云桥, 史斌 (2869)

西南高镉地质背景区农田土壤与农作物的重金属富集特征 刘意章, 肖唐付, 熊燕, 宁增平, 双燕, 李航, 马良, 陈海燕 (2877)

基于 GIS 和受体模型的枸杞地土壤重金属空间分布特征及来源解析 白一茹, 张兴, 赵云鹏, 王幼奇, 钟艳霞 (2885)

喀斯特地区小尺度农业土壤砷的空间分布及污染评价 汪花, 刘秀明, 刘方, 唐启琳, 王世杰 (2895)

黄土高原不同植被带人工刺槐林土壤团聚体稳定性及其化学计量特征 瞿晴, 徐红伟, 吴旋, 孟敏, 王国梁, 薛蓁 (2904)

秸秆还田配施氮肥对喀斯特农田微生物群落及有机碳矿化的影响 徐学池, 苏以荣, 王桂红, 刘坤平, 胡亚军, 陈香碧, 郑小东, 何寻阳 (2912)

生物炭施用及老化对紫色土中抗生素吸附特征的影响 阴文敏, 关卓, 刘琛, 何杨, 杨飞, 唐翔宇 (2920)

稳定性同位素 DNA-SIP 示踪中性紫色土的氮氧化过程 刘天琳, 王智慧, 闫小娟, 赵永鹏, 贾仲君, 蒋先军 (2930)

纳米银和银离子对土壤中硝化微生物及其氮氧化速率的影响 伍玲丽, 张旭, 舒昆慧, 张丽, 司友斌 (2939)

农田沟道土壤中锰氨氧化(Mn-ANAMMOX)过程的探究 陈湜, 李正魁, 覃云斌, 丁帮琛, 陈志浩 (2948)

污泥四环素含量对蚯蚓堆肥中氨氧化菌群的影响 吴颖, 黄魁, 夏慧, 陈景阳 (2954)

《环境科学》征订启事(2929) 《环境科学》征稿简则(2947) 信息(2646, 2656, 2857)

快速城市化区河流温室气体排放的时空特征及驱动因素

刘婷婷^{1,2}, 王晓锋^{1,2*}, 袁兴中^{1,2,3,4}, 龚小杰^{1,2}, 侯春丽^{1,5}

(1. 长江上游湿地科学研究重庆市重点实验室, 重庆 401331; 2. 重庆师范大学地理与旅游学院, 重庆 401331; 3. 重庆大学煤矿灾害动力学与控制国家重点实验室, 重庆 400030; 4. 重庆大学资源及环境科学学院, 重庆 400030; 5. 重庆师范大学生命科学院, 重庆 401331)

摘要: 河流是大气温室气体重要的排放源, 近十多年来全球城市化导致河流生态系统各要素发生改变, 对河流水体温室气体排放产生影响。为研究快速城市化区不同土地利用方式下河流温室气体排放的时空特征及其影响因素, 采用薄边界层模型法, 于2014年9月(秋季)和12月(冬季)及2015年3月(春季)和6月(夏季)的晴天对重庆市区内梁滩河干、支流水体 $p\text{CO}_2$ 、 CH_4 、 N_2O 溶存浓度进行监测。结果表明, 梁滩河干、支流水体 $p\text{CO}_2$ 范围为 $(23.38 \pm 34.89) \sim (1395.33 \pm 55.45)$ Pa、 CH_4 溶存浓度范围 $(65.09 \pm 28.09) \sim (6021.36 \pm 94.36)$ $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 N_2O 溶存浓度范围为 $(29.47 \pm 5.16) \sim (510.28 \pm 18.34)$ $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$; CO_2 、 CH_4 和 N_2O 排放通量分别为 $-6.1 \sim 786.9$ 、 $0.31 \sim 27.62$ 和 $0.06 \sim 1.08$ $\text{mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$; 流域水体温室气体浓度空间格局与快速城市化带来的污染负荷空间梯度吻合, 干流温室气体浓度与通量从上游向下游均呈先增加后降低, 在城市化速度最快的中游出现峰值, 其中城市河段 CO_2 和 CH_4 浓度约为非城市河段的2倍, 同时支流水体自上游农业区向下游城市区呈显著增加; 由于受到降雨、温度、外源输入的综合影响, 河流 CO_2 排放通量呈秋季 > 冬季 > 夏季 > 春季的季节模式, CH_4 排放通量春季最高夏季最低, N_2O 排放通量季节差异不显著。流域水体碳、氮含量均较高, 水体 CO_2 的产生和排放不受生源要素限制, 但受水温、pH、DO、叶绿素 a 等生物代谢因子影响; CH_4 的产生和排放受水体碳、氮、磷含量和外源污水输入的共同驱动; N_2O 的产生和排放主要受高 N_2O 浓度的城市污水排放影响。本研究认为流域快速城市化加快了河流水体温室气体排放, 形成排放热源, 因此城市河流温室气体排放对全球河流排放通量的贡献可能被忽视, 在未来研究中应受到更多关注。

关键词: 温室气体; 快速城市化区; 污染性河流; 时空特征; 影响因素

中图分类号: X16 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)06-2827-13 DOI: 10.13227/j.hjxx.201810213

Spatial-temporal Characteristics and Driving Factors of Greenhouse Gas Emissions from Rivers in a Rapidly Urbanizing Area

LIU Ting-ting^{1,2}, WANG Xiao-feng^{1,2*}, YUAN Xing-zhong^{1,2,3,4}, GONG Xiao-jie^{1,2}, HOU Chun-li^{1,5}

(1. Chongqing Key Laboratory of Wetland Science Research of the Upper Yangtze River, Chongqing 401331, China; 2. College of Geography and Tourism, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China; 3. State Key Laboratory of Coal Mine Disaster Dynamics and Control, Chongqing University, Chongqing 400030, China; 4. College of Resource and Environmental Science, Chongqing University, Chongqing 400030, China; 5. College of Life Sciences, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China)

Abstract: Rivers play an important role in greenhouse gas emissions. Over the past decade, because of global urbanization trends, rapid land use changes have led to changes in river ecosystems that have had a stimulating effect on the greenhouse gas production and emissions. Presently, there is an urgent need for assessments of the greenhouse gas concentrations and emissions in watersheds. Therefore, this study was designed to evaluate river-based greenhouse gas emissions and their spatial-temporal features as well as possible impact factors in a rapidly urbanizing area. The specific objectives were to investigate how river greenhouse gas concentrations and emission fluxes are responding to urbanization in the Liangtan River, which is not only the largest sub-basin but also the most polluted one in Chongqing City. The thin layer diffusion model method was used to monitor year-round concentrations of $p\text{CO}_2$, CH_4 , and N_2O in September and December 2014, and March and June 2015. The $p\text{CO}_2$ range was $(23.38 \pm 34.89) \sim (1395.33 \pm 55.45)$ Pa, and the concentration ranges of CH_4 and N_2O were $(65.09 \pm 28.09) \sim (6021.36 \pm 94.36)$ $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ and $(29.47 \pm 5.16) \sim (510.28 \pm 18.34)$ $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively. The emission fluxes of CO_2 , CH_4 , and N_2O , which were calculated based on the method of wind speed model estimations, were $-6.1 \sim 786.9$, $0.31 \sim 27.62$, and $0.06 \sim 1.08$ $\text{mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$, respectively. Moreover, the CO_2 and CH_4 emissions displayed significant spatial differences, and these were roughly consistent with the pollution load gradient. The greenhouse gas concentrations and fluxes of trunk streams increased and then decreased from upstream to downstream, and the highest value was detected at the middle reaches where the urbanization rate is higher than in other areas and the river is seriously polluted. As

收稿日期: 2018-10-26; 修订日期: 2019-01-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(41807321); 重庆市基础研究与前沿探索项目(cstc2018jcyjAX0672); 重庆市教委研究项目(KJQN201800530); 重庆师范大学博士科研启动项目(17XLB023)

作者简介: 刘婷婷(1994~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为湖、库生物地化循环, E-mail: liuting4501@163.com

* 通信作者, E-mail: xiaofeng6540@163.com

for branches, the greenhouse gas concentrations and fluxes increased significantly from the upstream agricultural areas to the downstream urban areas. The CO_2 fluxes followed a seasonal pattern, with the highest CO_2 emission values observed in autumn, then successively winter, summer, and spring. The CH_4 fluxes were the highest in spring and the lowest in summer, while N_2O flux seasonal patterns were not significant. Because of the high carbon and nitrogen loads in the basin, the CO_2 products and emissions were not restricted by biogenic elements, but levels were found to be related to important biological metabolic factors such as the water temperature, pH, DO, and chlorophyll a. The carbon, nitrogen, and phosphorus content of the water combined with sewage input influenced the CH_4 products and emissions. Meanwhile, N_2O production and emissions were mainly found to be driven by urban sewage discharge with high N_2O concentrations. Rapid urbanization accelerated greenhouse gas emissions from the urban rivers, so that in the urban reaches, CO_2/CH_4 fluxes were twice those of the non-urban reaches, and all over the basin N_2O fluxes were at a high level. These findings illustrate how river basin urbanization can change aquatic environments and aggravate allochthonous pollution inputs such as carbon, nitrogen, and phosphorus, which in turn can dramatically stimulate river-based greenhouse gas production and emissions; meanwhile, spatial and temporal differences in greenhouse gas emissions in rivers can lead to the formation of emission hotspots.

Key words: greenhouse gases; rapidly urbanization areas; polluted river; spatial-temporal characteristics; influence factors

工业革命以来,人类活动导致大气中温室气体浓度不断增加,全球气候变暖加剧,引发一系列环境问题和全球关注.河流不仅联结陆地与海洋之间的物质循环^[1],还为部分陆源碳、氮降解和代谢过程提供场所,是陆源碳、氮发生生物地化过程的重要“生物反应器”^[2-4].世界上大多数河流水体的温室气体含量都处于过饱和状态,成为温室气体排放的重要自然源^[2,5-8].据估算,全球河流水-气界面每年向大气排放二氧化碳(CO_2)总量约为1 800 $\text{Tg}\cdot\text{a}^{-1}$ ^[8]、甲烷(CH_4)26.8 $\text{Tg}\cdot\text{a}^{-1}$ ^[9]、氧化亚氮(N_2O)0.9 $\text{Tg}\cdot\text{a}^{-1}$ ^[10],对全球变暖和陆地生态系统物质循环的贡献不容小觑.因此,在全球变暖背景下,人们对温室气体“源-汇”的关注度增强,关于河流温室气体排放研究也成为热点.

近几十年来,城市化进程快速推进,社会发展加快,但也对城市河流生态系统造成巨大威胁.城市化导致河流水文过程改变、水体富营养化、大量人为碳、氮、磷输入、河流生境退化等一系列“城市溪流综合征”^[11],从而间接对河流温室气体产生、排放及时空格局产生影响,成为河流温室气体排放的薄弱环节.在城市化过程中,土地利用方式迅速转型,自然用地(森林、草地等)不断向人工用地(农业用地、建筑用地)转化,城市区和农业区的面源污染、废水排放等都导致河流水体氮、磷负荷数倍增长,溶解性有机碳(DOC)和颗粒有机物含量急剧增高^[12-14].因此,城市河流可能成为温室气体排放的潜在热源^[15-17],影响当前对全球河流温室气体排放通量的精确估算.

目前,部分学者对城市河流温室气体排放已开展相关研究,且均认为城市段河流温室气体排放量高于大部分自然河流^[18-20].Rosamond等^[10]的研究表明,占地面积仅5%的城市段河流 N_2O 排放量占区域总排放量的36%~38%;常思琦等^[21]的研究指出,城市区河段 N_2O 和 CH_4 排放通量年均值比郊区河段大1~2个量级;我国研究者对上海、天津

等城市河流的研究表明^[22-25],城市污水排放导致城市区河流 CH_4 、 N_2O 排放显著高于郊区和农业区.当前研究大多集中于东部平原河流,对西南山地地区河流关注较少,仅Wang等^[17]和He等^[26]做了少量工作.

山地区河流与平原区相比地形更为复杂,河流坡降比较大,流速较快,其温室气体产生、消耗、排放过程具有明显的特殊性.随着我国西部大开发战略的推进,近年来在西部大开发和长江经济带建设的带动下,西南山区城市化发展迅速,但对该区域城市化进程中河流生物地化循环过程的研究明显不足.开展快速城市化区山地河流温室气体排放影响研究,对科学认识人类活动作用下山地河流的生态响应机制以及区域河流温室气体排放总量的精确估算具有重要意义.本文选择重庆都市区内梁滩河及其支流为研究对象,通过为期1 a的气象、水环境、水体 $p\text{CO}_2$ 和 CH_4 、 N_2O 浓度等因子监测,比较分析流域内不同土地利用方式作用下河流水体温室气体浓度和通量的时空特征,并通过与各环境因子进行相关分析,探讨其主要驱动因素.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

梁滩河是位于缙云山和中梁山之间的城市河流,属于嘉陵江下游的一级支流(图1).梁滩河发源于九龙坡区白市驿镇廖家沟水库,干流全长88 km,流域面积511.8 km^2 ,有5条主要支流,主河道平均比降0.26%,多年平均流量6.6 $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$,流经九龙坡、沙坪坝、北碚三区15个镇(包括白市驿镇、含谷镇、西永镇、土主镇、歇马镇等),在北碚区歇马镇毛背沱汇入嘉陵江.研究区位于亚热带季风区,夏季高温多雨,冬季低温少雨.

梁滩河上游地处重庆九龙坡老工业区和农业区;近10年来,在重庆大学城、工业园发展的带动下,流域中游城市化速度极快,河道人工渠化严

重, 水体污染严重; 下游地势平坦, 土地肥沃, 是都市区内重要的农业耕作区. 受生活污水、工农业废水的污染, 常年水质较差, 低于 V 类水标准.

1.2 采样点设置

经过对梁滩河流域自然状况的实地考察, 总共设置 18 个采样断面(图 1), 其中干流 9 个(上游向下游为断面 1~9)、一级支流虎溪河 6 个(上游向下游为断面 1~6)、二级支流杨家沟 3 个(上游向下游为断面 1~3).

干流断面 1 位于干扰强度相对较小的源头林地区; 断面 2~5 分别位于白市驿、含谷、西永、土主

等建城区, 工业废水以及生活污水排放量大; 断面 6~8 所在区域城市化水平较低, 其中断面 6 位于水坝下游, 水体流速较快; 断面 9 为梁滩河河口, 位于北碚城区.

一级支流虎溪河断面 1、2 位于上游农地区, 受城市发展影响较小; 断面 3~6 都位于污染严重的建城区, 向下流经大学城和陈家桥, 在土主汇入梁滩河.

杨家沟断面 1 位于城市边缘的农业区, 污染主要源于农户点源; 向下流入大学城城市区, 断面 2 和 3 位于大学城建城区.

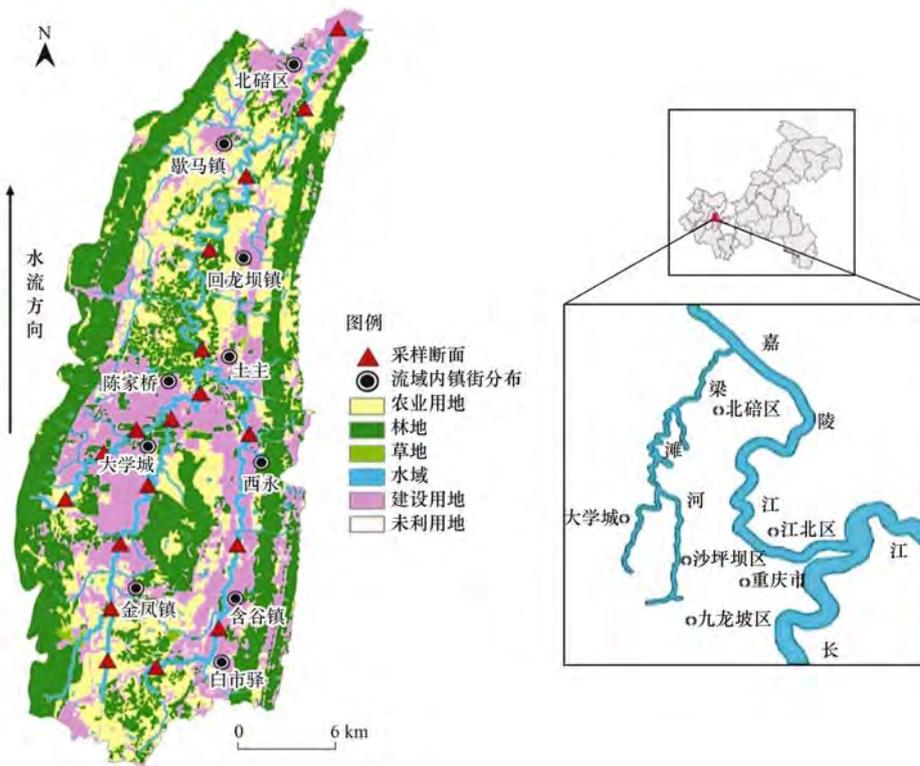


图 1 梁滩河流域采样断面分布示意

Fig. 1 Sampling sites distribution in the Liangtan River basin

1.3 样品采集

分别于 2014 年 9 月 9~12 日(秋季)和 12 月 4~6 日(冬季), 及 2015 年 3 月 16~18 日(春季)和 6 月 5~7 日(夏季)对梁滩河流域 18 个断面表层水样及气样进行 4 次完整的采样监测. 每次采样过程中, 首先利用有机玻璃采样器采集表层水样(< 20 cm), 迅速装入密闭性良好的 100 mL 样品瓶, 避免产生气泡, 同时注入 0.5 mL 饱和氯化汞(HgCl_2)完全密封, 当天完成水体碱度测定; 其次, 利用密闭性水体采样器采集表层 20 cm 水深的河水, 迅速用 100 mL 注射器吸取无气泡水样注入 200 mL 预先清洗并排出空气的采样袋中, 注入 0.5 mL 饱和 HgCl_2 溶液. 此样品利用顶空平衡法分析水体溶存的 CH_4 和 N_2O 浓度. 最后, 采集 180 mL 河流水面上空 1 m

处大气样品, 用于测定采样点大气 CH_4 和 N_2O 浓度的背景值. 与此同时, 利用有机玻璃采样器原位采集 500 mL 水样装入塑料瓶, 用于测定各项水质参数. 每个采样点所有水、气样品均采集河道中心和左右两侧 1~2 m 处 3 个重复样. 所有水样保存于冷藏箱带回实验室, 于 4°C 低温保存, 5 d 内完成实验分析.

现场采样同时, 使用矫正的多参数水质分析仪(Manta™ 2 Multiparameter System, Eureka Company, USA)测定原位表层水体水温、pH、溶解氧(DO)电导率和叶绿素 a. 利用手持式气象仪(Kestrel 2500, USA)测定水面 1 m 处风速、气温、气压. 利用水深仪、流速仪测定原位水深和流速, 记录河宽、河岸带植被以及河岸两侧 500 m 内主要土地利用类型.

1.4 样品分析

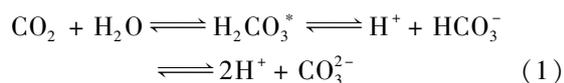
硫酸钾消解-紫外分光光度法测定总氮；硫酸钾消解-钼酸铵分光光度法测定总磷；运用 0.45 μm 微孔滤膜过滤水样，用比色法测定硝态氮、亚硝态氮、氨氮、溶解性总磷；硫酸钡比浊法测定硫酸根离子^[27]；利用哈希 TOC 分析仪 (H-4195-1008 AstroTOCUV, USA) 测定 DOC. 将运用 HgCl_2 溶液保存的 100 mL 水样用 0.02 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 滴定法测定水体碱度，用酚酞作为指示剂测定酚酞碱度，用甲基橙作为指示剂测定甲基橙碱度，二者之和为水体总碱度. 利用碱度计算水体的 $p\text{CO}_2$.

本研究利用顶空平衡法测定水体溶存 CH_4 和 N_2O 的浓度. 首先，将 80 mL 高纯度 (纯度 > 99.99%) N_2 注入装有 100 mL 水样的气体采样袋，形成顶部空间. 然后，剧烈振荡气体采样袋 3 ~ 5 min，使水中溶存 CH_4 和 N_2O 扩散，静置 5 min，待气袋内水-气平衡后，利用 10 mL 真空管抽取顶空气体，通过 PE Clarus 500 气相色谱仪 (Inc USA) 进行浓度分析. 并且利用 10 mL 真空管抽取气体采样袋中大气样用于检测 CH_4 背景浓度. 其中 CH_4 检测器为离子火焰化检测器 (FID)，工作温度为 200 $^\circ\text{C}$. 运用 Porapak60/80 (2 mm) 色谱柱分离 CH_4 ，工作温度为 40 $^\circ\text{C}$ ，载气为高纯度 N_2 ，流量为 20 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. N_2O 检测器为电子捕获检测器 (ECD)，工作温度 350 $^\circ\text{C}$ ，运用 Porapak80/100 (2 mm) 色谱柱分离 N_2O ，工作温度为 35 $^\circ\text{C}$ ，载气为高纯度 N_2 ，流量为 30 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

1.5 数据分析

1.5.1 水体 $p\text{CO}_2$ 计算

水体中无机碳 (DOC) 包括碳酸根离子 (CO_3^{2-})、碳酸氢根离子 (HCO_3^-)、 H_2CO_3 以及溶解性 CO_2 ，4 种组分在水体中的浓度和平衡关系受水体温度、pH、以及溶液中盐基离子强度控制. 由于 HCO_3^- 、pH、水温和离子浓度均已知，则根据 CO_2 在水溶液中的碳酸平衡原理和亨利定律，可计算出水体 $p\text{CO}_2$ ^[28, 29] [式(1) ~ (5)]，并用温度进行矫正.



$$p\text{CO}_2 = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] / K_0 = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] / K_0 K_1 \quad (2)$$

式中， H_2CO_3^* 表示 HCO_3^- 与真实 H_2CO_3 浓度总和； K_i 表示亨利常数，主要受温度 T 控制， T 可以通过以下方程计算.

$$pK_0 = -7 \times 10^{-5} T^2 + 0.016 T + 1.11 \quad (3)$$

$$pK_1 = 1.1 \times 10^{-4} T^2 - 0.012 T + 6.58 \quad (4)$$

$$pK_2 = 9 \times 10^{-5} T^2 - 0.0137 T + 10.62 \quad (5)$$

1.5.2 水体 CH_4 和 N_2O 浓度、饱和度计算

水体 CH_4 和 N_2O 浓度 (c_w) 利用布氏系数法计算，水体 CH_4 和 N_2O 溶解饱和度 (S_a) 是实测获得的采样点水体 CH_4 和 N_2O 浓度 (c_w) 除以采样点大气 CH_4 和 N_2O 浓度和水体环境参数等条件下水体 CH_4 和 N_2O 饱和溶解度 (c_s)^[16].

$$S_a = c_w / c_s \quad (6)$$

$$c_w = (c_a \times V_a + \alpha \times c_a \times V_w) / V_w \quad (7)$$

$$c_s = \alpha \times c_a \quad (8)$$

式中， S_a 表示水体 CH_4 和 N_2O 溶解饱和度 (%)， c_w 表示水体 CH_4 和 N_2O 浓度 ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)； c_s 是水体 CH_4 和 N_2O 饱和溶解度 ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)； c_a 是顶空平衡时气体采样袋顶空气体的 CH_4 和 N_2O 的背景浓度 ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)； V_a 是气体采样气袋中顶空 N_2 的体积 (L)； V_w 为气体采样带中水体体积 (L)； α 是布氏系数 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

1.5.3 水-气界面温室气体排放速率计算

薄边界层模型法是一种利用大气气体浓度与水体表层的浓度梯度差估算水-气界面的气体交换速率的方法，被广泛地应用于水体温室气体排放速率的定量计算^[16, 17, 23]. 该方法的关键在于确定水体与上层大气的温室气体浓度差以及气体交换系数. 气体交换系数受温度、流速、风速等因素影响，因此能够通过温度-风速函数进行计算^[30, 31]. 本研究水-气界面温室气体排放速率计算具体如下.

(1) CO_2 排放速率 (FCO_2) 计算

$$FCO_2 = k_0 \times (K_h \times p\text{CO}_{2,w} - K_h \times p\text{CO}_{2,a}) \quad (9)$$

$$k_0 = 2.06 e^{0.37 \times U_{10}} \times (S_c / 600)^{-0.5} \quad (10)$$

$$S_c - \text{CO}_2 = 1911.1 - 118.11 T + 3.4527 T^2 - 0.04132 T^3 \quad (11)$$

式中， FCO_2 表示排放速率 [$\text{mmol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$]； K_h 是 CO_2 在淡水中的亨利常数； $p\text{CO}_{2,w}$ 为测定的水体 CO_2 分压； $p\text{CO}_{2,a}$ 指与大气平衡时的 CO_2 分压 (38.38 Pa)； k_0 为气体交换系数 ($\text{m}\cdot\text{d}^{-1}$)，采用通用的温度-风速模型计算^[30, 31]； $S_c - \text{CO}_2$ 为温度矫正的施密特数； U_{10} 为采样区域上空 10 m 处常年平均风速 ($0.95 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)， T 为实测水温 ($^\circ\text{C}$).

(2) CH_4 、 N_2O 排放速率计算

$$F = k_0 \times (c_w - c_s) \quad (12)$$

$$k_0 = 1.58 \times e^{0.30 \times U_{10}} \times (S_c / 600)^{-0.5} \quad (13)$$

$$S_c - \text{CH}_4 = 1897.8 - 114.28 T + 3.2902 T^2 - 0.039061 T^3 \quad (14)$$

$$S_c - \text{N}_2\text{O} = 2301.1 - 151.1 T + 4.7364 T^2 - 0.059431 T^3 \quad (15)$$

式中, F 表示 CH_4 、 N_2O 排放速率 [$\text{mmol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$], k_0 为 CH_4 、 N_2O 的气体交换系数, 本研究 k_0 采用保守的温度-风速模型进行估算^[30]; 其他参数所示意义同方程式 (6)、(10)、(11)。

所有原始数据利用 Excel 进行计算, SPSS 19.0 软件进行统计分析, 所有显著性水平 $P < 0.05$ 。首先对所有的环境变量以及温室气体数据进行正态分布检验; 为研究温室气体溶存浓度、排放通量的影响因素, 采用 Pearson 相关分析寻找影响显著的环境因子; 利用因子分析对原始环境变量进行共性分析提取相互独立的公因子; 最后将所有的公因子与温室气体的浓度和通量进行多元逐步回归分析, 探索环境因子对温室气体的预测性。本研究所有制图均采用 Sigmaplot 12.0。

2 结果与分析

2.1 水体理化性质

梁滩河干、支流水体理化参数时空差异见表 1。流域内各个监测点水温 and pH 值的空间差异不显

表 1 梁滩河流域监测断面水体理化性质年平均值

Table 1 Annual average of physicochemical properties in the Liangtan River basin

项目	干流									虎溪河						杨家沟		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	1	2	3
流速/ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	0.6	0.7	0.8	0.6	0.7	1.1	0.8	0.9	1.0	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1	0.4	0.2
水温/ $^{\circ}\text{C}$	20.7	20.9	21.2	21.4	21.9	21.1	21.7	22.0	21.8	21.2	21.3	21.1	21.3	21.4	21.1	21.4	21.1	21.2
pH	8.3	7.6	7.4	7.6	7.7	8.2	8.1	8.0	8.0	7.8	7.6	7.8	7.5	7.8	7.8	7.6	7.9	7.7
电导率/ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	366	494	787	1105	897	852	852	814	858	731	680	679	863	992	888	758	922	977
叶绿素 a/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	4.6	6.7	5.5	7.4	19.9	36.0	21.8	15.5	16.8	23.5	21.3	15.5	41.8	26.5	20.1	3.7	19.4	13.7
DO/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	7.2	5.4	4.3	4.0	6.3	8.2	8.2	6.8	7.1	6.6	7.3	6.6	4.1	6.4	4.8	6.9	4.9	4.3
DOC/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	12.7	19.7	40.1	34.4	57.7	42.6	32, 3	25.4	35.4	14.2	15.3	22.6	33.0	35.4	35.9	23.4	31.3	39.0
TOC/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	21.6	31.1	56.3	56.2	73.9	63.5	46.9	43.9	59.6	21.1	25.2	42.0	41.6	51.8	61.4	31.7	73.3	68.0

Pa] > 干流 [(365.69 ± 44.88) Pa]; 各监测断面水体 $p\text{CO}_2$ 空间差异显著 ($P < 0.05$), 干流自上而下 $p\text{CO}_2$ 先增大后降低, 最大值出现在中游城市区; 虎溪河及杨家沟自上而下均呈显著的增加趋势 ($P < 0.05$)。全流域水体 $p\text{CO}_2$ 年平均值最大值出现在虎溪河河口 [(764.08 ± 450.89) Pa], 最小值为干流河口 [(188.28 ± 146.07) Pa]。各水体 $p\text{CO}_2$ 季节变化显著 ($P < 0.05$), 表现为秋季 [(689.87 ± 53.39) Pa] > 冬季 [(388.69 ± 45.29) Pa] > 夏季 [(324.47 ± 45.19) Pa] > 春季 [(178.86 ± 33.39) Pa]。

基于 $p\text{CO}_2$ 和气体交换系数 k_0 (2.55 ~ 3.89 $\text{cm}\cdot\text{h}^{-1}$) 计算出水-气界面 CO_2 排放通量范围为 -6.1 ~ 786.9 $\text{mmol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$, 除春季干流上断面 6 和 7 出现负值外, 其他均为正值; 与水体 $p\text{CO}_2$ 规律相似, 二级支流杨家沟年均 CO_2 通量最大

著, 年平均值分别为 21.3°C 和 7.8。梁滩河干、支流水体电导率年平均值变化范围为 366 ~ 1105 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。叶绿素 a 是水体富营养化程度的重要指示值, 各位点在 3.7 ~ 41.8 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间波动, 空间差异显著, 其中虎溪河中游年平均值最大, 全流域年平均值为 17.8 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。溶解氧波动范围为 4.0 ~ 8.2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 年均值 6.1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 干流断面 2 和 3 的年平均值最低, 支流均呈从上游向下游显著降低。干流水体 TOC 和 DOC 浓度自上而下先增大后减小最后在河口处略微增大, 支流自上而下呈显著增加, 流域内峰值集中在城市化水平较高的西永、大学城和陈家桥段。流域内水体营养盐指标同样具有显著的空间变化(图 2), 变化趋势与有机碳浓度类似, 峰值均出现在城市化水平较高的区域。

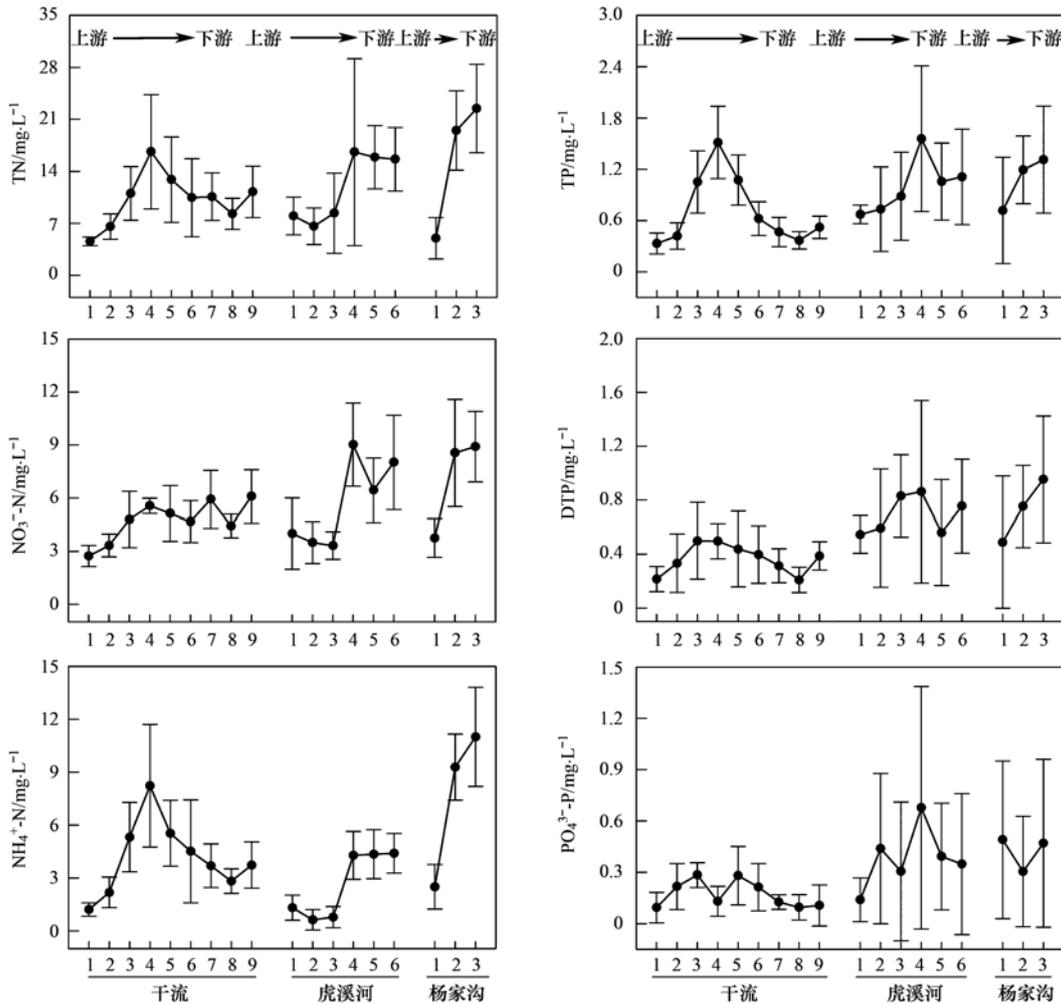
2.2 $p\text{CO}_2$ 和 CO_2 排放通量

各断面水体年均 $p\text{CO}_2$ 范围为 (188.28 ± 146.07) ~ (764.08 ± 450.89) Pa, 是大气 CO_2 饱和浓度的 1.1 ~ 31.7 倍, 是大气 CO_2 排放源 [图 3 (a)]; 不同等级河流水体 $p\text{CO}_2$ 大小表现为杨家沟 [(439.76 ± 43.64) Pa] > 虎溪河 [(418.00 ± 43.80)

[(182.49 ± 127.86) $\text{mmol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$], 虎溪河次之 [(179.46 ± 174.48) $\text{mmol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$], 梁滩河最小 [(168.95 ± 159.78) $\text{mmol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$]。全流域排放通量空间规律与 $p\text{CO}_2$ 相似, 干、支流水体均在城市化水平较高的河段表现为更强的 CO_2 排放源 [图 4 (a2)]。干、支流水体 CO_2 排放通量秋季 [(374.8 ± 182.5) $\text{mmol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$] 显著高于其他季节 ($P < 0.0001$), 约为冬、夏季的 3 倍和春季的 5 倍 [图 4 (a1)]。

2.3 CH_4 浓度和 CH_4 排放通量

梁滩河流域各监测断面水体 CH_4 浓度范围为 (65.09 ± 28.09) ~ (6021.36 ± 94.36) $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 对应的饱和度为 1377% ~ 177627%, 平均浓度 (858.36 ± 69.20) $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ [图 3 (b)]。水体 CH_4 浓度年平均值杨家沟 [(1557.44 ± 740.99)



图中误差线表示各监测点的季节性波动, 误差值为季节平均值的标准差

图2 各监测点营养盐的空间变化及季节波动

Fig. 2 Spatial variations and seasonal fluctuations of nutrients at the sampling sites

$\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$) > 虎溪河 $[(908.30 \pm 511.53) \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}]$ > 干流 $[(592.05 \pm 283.61) \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}]$. 干流 CH_4 浓度从上游向下游呈先增大后减小, 建城区断面 2~5 均较高; 虎溪河与杨家沟水体 CH_4 浓度均向城市化方向显著增加 ($P < 0.05$). 梁滩河干、支流 CH_4 浓度最大值均出现在城市化水平最高的大学城与陈家桥断面; 在城市化水平较低的断面 (干流 6~8、虎溪河 1 和 2、杨家沟 1), 水体 CH_4 浓度均较低. CH_4 浓度季节波动大, 范围为 $(359.95 \pm 38.74) \sim (1740.02 \pm 79.12) \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 但与 $p\text{CO}_2$ 季节模式不同, 春季 $[(1740.02 \pm 79.12) \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}]$ 显著高于其他季节 ($P \leq 0.001$), 冬季 $[(749.02 \pm 71.37) \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}]$ 、秋季 $[(584.41 \pm 69.58) \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}]$ 显著高于夏季 $[(359.95 \pm 38.74) \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}]$.

基于风速模型计算气体交换系数 k_0 为 $3.77 \sim 5.44 \text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$, 利用双层模型计算 CH_4 排放通量范围为 $0.31 \sim 27.62 \text{ mmol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$, 是大气 CH_4 的

持续排放源. 各河流 CH_4 排放通量年平均值杨家沟 $[(7.21 \pm 3.42) \text{ mmol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}]$ > 虎溪河 $[(4.15 \pm 2.28) \text{ mmol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}]$ > 干流 $[2.77 \pm 1.37 \text{ mmol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}]$; 全流域排放通量空间规律与 CH_4 浓度相似 [图 4(b2)]. 全年排放通量春季最高 $[(8.01 \pm 6.89) \text{ mmol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}]$, 夏季最低 $[(1.79 \pm 1.15) \text{ mmol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}]$, 秋、冬居中 [图 4(b1)].

2.4 N_2O 浓度和 N_2O 排放通量

流域内 N_2O 浓度范围为 $(29.47 \pm 5.16) \sim (510.28 \pm 18.34) \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 对应饱和度为 $457\% \sim 7527\%$, 平均浓度为 $(133.66 \pm 15.67) \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ [图 3(c)]. 水体 N_2O 年平均浓度干流 $[(167.45 \pm 15.83) \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}]$ 高于杨家沟 $[(143.49 \pm 16.31) \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}]$, 虎溪河 $[(78.05 \pm 15.13) \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}]$ 最小; 干流从上游向下游, 水体 N_2O 浓度也表现为先增加后降低的规律, 且 4~6 断面显著高于其他断面 ($P < 0.05$); 虎溪河和杨家沟水体 N_2O 浓度空间

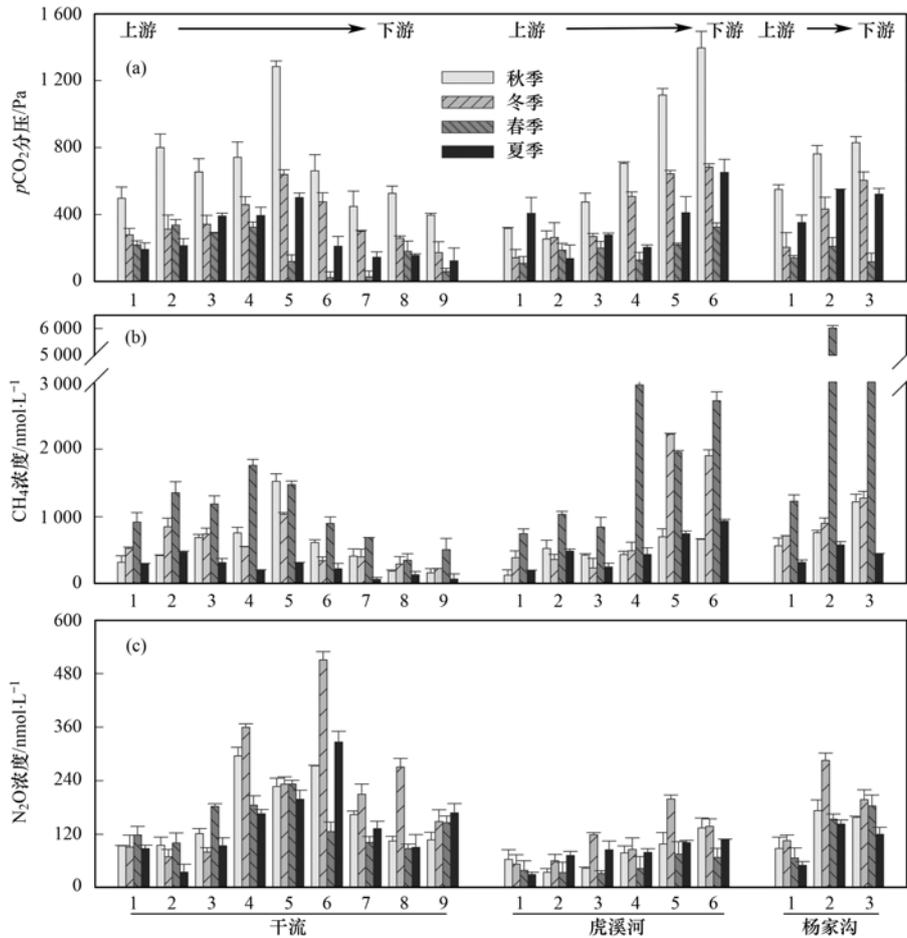


图3 各个监测断面水体表面 $p\text{CO}_2$ 、 CH_4 和 N_2O 浓度的时空分布

Fig. 3 Spatial and temporal distribution of GHG ($p\text{CO}_2$, N_2O , and CH_4) concentrations in the water surface of the sampling sites

规律一致, 自上游向下游显著 ($P < 0.01$) 增加, 二者均在城市区断面 (虎溪河断面 5 和 6, 杨家沟断面 2 和 3) 出现最大值. N_2O 浓度季节性变化不显著 ($P > 0.05$), 冬季略高于其他季节.

基于 k_0 ($2.01 \sim 3.03 \text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$) 计算 N_2O 排放通量范围为 $0.06 \sim 1.08 \text{ mmol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$, 年平均通量 [$(0.32 \pm 0.21) \text{ mmol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$]. 流域内通量空间变异性较大, 干流 4~6 断面的 N_2O 排放通量显著高于流域内其他断面 ($P < 0.05$) [图 4(c2)]. 同时全流域水体 N_2O 排放通量的季节性波动不显著 ($P > 0.05$) [图 4(c1)].

2.5 影响因素分析

河流水体温室气体浓度和排放通量受多种环境因子影响^[19, 24]. 根据 Pearson 相关分析 (表 2), 水体 $p\text{CO}_2$ 和 CO_2 通量与水温呈显著正相关 ($P < 0.01$), 与 pH、电导率、叶绿素 a、DO、DTP 以及 PO_4^{3-} 呈负相关 ($P < 0.05$). 水体 CH_4 浓度和 CH_4 通量与表层水体的电导率、叶绿素 a、氮 (TN、 NO_3^- 、 NH_4^+)、磷 (TP、DTP、 PO_4^{3-})、碳 (TOC、DOC) 均有显著相关关系 ($P < 0.05$). 水体 N_2O 浓度和 N_2O 通量与电导率、氮、碳含量显著相关 ($P < 0.05$), 见表 2.

对环境因子进行主成分分析, 并得出 4 个主成分, 累计解释所有环境变量的 74.21% (表 3). 主成分 1 解释环境变量的 46.834%, 与 TN、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、TOC、DOC、TP、DTP、 PO_4^{3-} 和电导率正相关, 表征水体受污染状况; 主成分 2 的贡献率为 15.045%, 与 pH、DO 和叶绿素 a 正相关, 表征水体富营养化及生化状况; 主成分 3 解释总环境变量的 12.334%, 仅受水温主导. 将所得的 3 个主成分作为自变量与 $p\text{CO}_2$ 和 CO_2 排放通量、 CH_4 浓度和排放通量、 N_2O 浓度和排放通量分别进行多元逐步回归分析 (表 4), $p\text{CO}_2$ 和 CO_2 排放通量与主成分 2 和主成分 3 显著相关 ($P < 0.001$); CH_4 浓度和排放通量与主成分 1 显著相关 ($P < 0.001$), N_2O 浓度和排放通量与 3 个主成分的关系不明显.

3 讨论

3.1 快速城市化区河流温室气体溶存浓度的时空变化

河流是陆地碳和氮重要的“汇”, 对陆域人类活动响应较为敏感^[4, 11]. 受到城市化干扰, 自然河流水环境及生物地化过程发生显著变化^[19, 23]. 本研

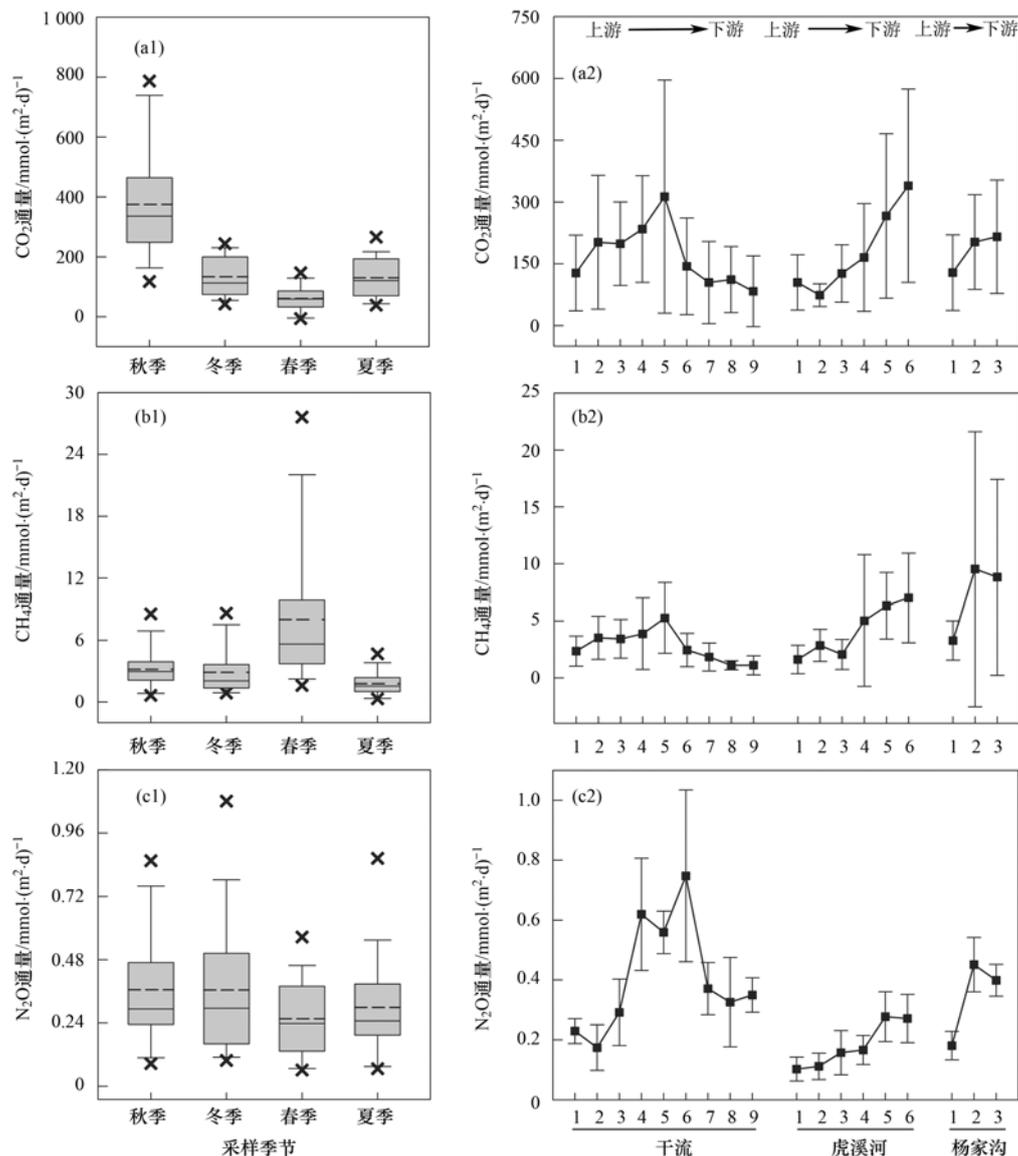


图 4 各个监测断面水体表面温室气体 (CO_2 、 N_2O 和 CH_4) 排放通量时空变化

Fig. 4 Spatial and temporal distribution of GHG (CO_2 , N_2O , and CH_4) emission fluxes in the water surface of sampling sites

表 2 梁滩河流域河流水体温室气体 ($p\text{CO}_2$ 、 N_2O 和 CH_4) 浓度、通量与监测点环境变量之间的 Pearson 相关性¹⁾

Table 2 Pearson's correlation coefficients of GHG ($p\text{CO}_2$, N_2O , and CH_4) concentrations, fluxes, and environmental variables at the sampling sites

	水温	pH	电导率	叶绿素 a	DO	TN	NO_3^-	NH_4^+	TP	DTP	PO_4^{3-}	TOC	DOC	
$p\text{CO}_2$	r	0.352**	-0.476**	-0.095	-0.291*	-0.347**	-0.038	-0.019	0.143	0.064	-0.210	-0.261*	-0.023	-0.029
	P	0.002	0.000	0.429	0.013	0.003	0.753	0.872	0.230	0.592	0.076	0.027	0.845	0.812
CO_2 通量	r	0.496**	-0.447**	-0.136	-0.264*	-0.310**	-0.090	-0.088	0.092	0.015	-0.261*	-0.296*	-0.002	0.007
	P	0.000	0.000	0.254	0.025	0.008	0.452	0.463	0.440	0.899	0.027	0.011	0.985	0.956
CH_4 浓度	r	-0.169	0.034	0.575**	0.288*	-0.092	0.717**	0.646**	0.571**	0.634**	0.615**	0.705**	0.391**	0.334**
	P	0.155	0.779	0.000	0.014	0.444	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.004
CH_4 通量	r	-0.084	0.025	0.547**	0.301*	-0.116	0.706**	0.627**	0.573**	0.622**	0.593**	0.688**	0.414**	0.358**
	P	0.485	0.837	0.000	0.010	0.333	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002
N_2O 浓度	r	-0.181	0.074	0.305**	-0.132	-0.015	0.211	0.168	0.389**	0.118	-0.115	-0.019	0.269*	0.251*
	P	0.127	0.535	0.009	0.268	0.904	0.075	0.158	0.001	0.323	0.336	0.875	0.022	0.034
N_2O 通量	r	0.024	0.049	0.244*	-0.117	-0.066	0.168	0.128	0.385**	0.077	-0.174	-0.073	0.311**	0.284*
	P	0.842	0.681	0.039	0.328	0.581	0.159	0.286	0.001	0.518	0.143	0.542	0.008	0.016

1) * 表示双尾检验在 0.05 水平上显著相关, ** 表示双尾检验在 0.01 水平上显著相关

表 3 梁滩河流域河流水体环境因子主成分分析结果

Table 3 Principal component analysis of river water environmental factors in the Liangtan River basin

	水温	pH	电导率	叶绿素 a	DO	TN	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	TP	DTP	PO ₄ ³⁻	TOC	DOC	解释变量/%
主成分 1	-0.040	0.022	0.137	0.077	-0.018	0.156	0.134	0.125	0.135	0.130	0.134	0.115	0.113	46.834
主成分 2	-0.003	0.422	0.025	0.260	0.389	-0.033	-0.080	-0.084	-0.171	-0.063	-0.059	0.158	0.194	15.045
主成分 3	0.502	-0.071	-0.066	0.053	-0.290	0.011	-0.012	0.147	-0.105	-0.205	-0.171	0.301	0.284	12.334

表 4 梁滩河流域河流水体温室气体浓度和通量的预测模型

Table 4 Prediction model of GHG(pCO₂, N₂O, and CH₄) concentrations and emission fluxes in the Liangtan River basin

项目	回归模型	相关系数(r)
pCO ₂	$y = 3\,915.546 - 1\,123.322 \times (\text{主成分 } 2) + 1050.331 \times (\text{主成分 } 3)$	0.569
CO ₂ 排放通量	$y = 174.711 - 55.051 \times (\text{主成分 } 2) + 76.417 \times (\text{主成分 } 3)$	0.595
CH ₄ 浓度	$y = 858.362 + 700.419 \times (\text{主成分 } 1)$	0.723
CH ₄ 排放通量	$y = 3.970 + 3.147 \times (\text{主成分 } 1)$	0.712
N ₂ O 浓度	—	—
N ₂ O 排放通量	$y = 0.321 + 0.057 \times (\text{主成分 } 3)$	0.277

究中, 受到流域城市发展及污水排放的影响, 梁滩河水质恶化严重, 特别是干流水体碳、氮、磷含量均在经过建城区之后出现明显增高, 虎溪河及杨家沟从上游农业区至下游建成区也增加显著, 水污染加剧(表 1 和图 2)。调查中也发现在西永、大学城、陈家桥等建城区有大量的污水直排的情况。由于城市区人为源碳、氮和磷输入增加, 刺激了河流水体生物地化过程, 可能促使河流内源 CO₂、CH₄ 和 N₂O 的产生^[19, 24, 25]; 此外, 城市生活污水和生产废水中通常携带高浓度 CH₄ 与 N₂O^[23, 32], 可能直接导致水体温室气体浓度升高。

本研究中, 河流水体 pCO₂、CH₄ 和 N₂O 溶存浓度表现出强烈的空间差异性, 在空间上与污染负荷梯度大致吻合(图 2 和图 3)。干流水体 CO₂、CH₄ 和 N₂O 浓度从上游向下游呈先增大后减小规律, 污染负荷较高的中上游河段显著高于污染负荷较低的下流河段; 支流水体上游农业区至下游城市区均呈增加趋势。无论干流或支流, 均呈现为城市化水平更高的区域温室气体浓度也更高, 这与上海^[21, 22]和天津^[23, 25]等地的河流研究结果一致, 这些研究均认为城市污水排放导致河流温室气体排放显著增加。本研究相关分析的结果也进一步表明, 污染负荷增大, 温室气体浓度升高(表 2)。有研究表明, 城市污水向河流水体输入大量有机物, 为水体温室气体原位产生提供物质源^[33]; Yu 等^[22]的研究认为, 城市化导致河网水体 NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 含量增加, 从而促使河流 N₂O 排放量增高; 胡蓓蓓等^[34]的研究表明, 污染严重的河流水体通常 DO 和 NH₄⁺ 浓度更高, 有利于 CH₄ 和 N₂O 产生; Wang 等^[24]和谭永洁^[35]的研究认为, 城市河流沉积物的 N₂O 产生速率远高于非城市河流, 且河流水体污染程度越高, 沉

积物温室气体排放通量越大。同时, Hu 等^[23]的研究认为, 城市污水排放河道是温室气体排放的热点, 可见城市污水中携带了高浓度的温室气体; 谭永洁^[35]的研究指出, 河流温室气体除内源产生外, 生活污水和工业废水直接携带大量温室气体进入水体; Marescaux 等^[32]的研究也表明, 城市废水中温室气体溶存浓度达到流域水体峰值。当前研究可见, 城市河流温室气体排放热源的形成本主要有两个原因: ①水体自身生化过程受到外源生源要素输入的刺激; ②含高浓度温室气体的城市污水直接输入。本研究调查中, 梁滩河干流在西永工业园和大学城区域存在明显城市污水直排的现象, 水体恶化明显, 因此温室气体浓度也相对较高; 同样, 在虎溪河下游和杨家沟支流调查得到了验证。梁滩河干流断面 1 和下游断面由于城市化水平较低, 污水排放较少, 因此温室气体浓度也较低。可见城市化过程中, 污水排放可能是导致水体温室气体排放空间格局变化的关键因素。

流域内河流水体 pCO₂、CH₄ 溶存浓度具有典型的季节模式, N₂O 浓度季节性差异不明显(图 3)。pCO₂ 呈秋季高春季低的规律。这与长江上游的龙川江研究结果一致^[36], 但与天津市城市河流 pCO₂ 季节模式不相同^[23]。有研究表明, 河流 CO₂ 浓度季节变化主要受到降雨和气温影响^[2, 28, 36]。秋季高温、降雨较多, 导致水体原位 CO₂ 产生及陆源土壤呼吸产生的 CO₂ 随地表径流和壤中流的输入增加, 因此本研究秋季水体 pCO₂ 最高。同时, 夏季尽管气温较高, 但采样期间连续降雨的稀释效应^[37, 38]导致水体 3 种温室气体浓度均较低。而春季水体 pCO₂ 最低, 主要原因可能是春季降雨量小, 陆域 CO₂ 输入量低; 同时城市区污染严重, 水体富营养

化程度高,春季水华暴发,藻类是光合生物,能捕获 CO_2 进行光合作用,显著降低水体 $p\text{CO}_2$ [39]. 长江流域水体 $p\text{CO}_2$ 也具有类似的季节模式 [36, 40]. 本研究 CH_4 浓度春季异常高,夏季最低,春季约是夏季的 5 倍. Guadalete River 的 CH_4 浓度季节模式与此类似 [33]. 有研究表明,春季水华暴发,藻类集聚,从而发生厌氧的死亡分解,释放 CH_4 [41], 加之同时春季降雨较少,稀释效应较弱因此显著高于其他季节. 本研究 CH_4 浓度呈春高夏低的季节模式也主要归因于春季水华暴发以及降雨模式. 建成区 N_2O 浓度季节变化不显著,但冬季略高于其他季节, Yang 等 [42] 的研究具有类似结论,可见水体溶存 N_2O 除河流内源产生外,可能还包括城市污水直接输入,同时受河流流量调节.

3.2 快速城市化区河流温室气体排放格局的主导因子

河流水体理化环境影响水体微生物代谢过程以及气体扩散速率 [10, 25, 23], 从而影响河流水体温室气体排放时空格局. 本研究中 3 种温室气体浓度及排放与水环境因子之间存在一定的相关性,但关键驱动因素存在差异(表 2), 这主要与各气体产生过程有关. 与大部分自然河流不同 [2, 3, 32, 35], 本研究中 $p\text{CO}_2$ 及通量与水体 TOC 和 DOC 相关性不显著,仅与水温、pH、DO 和叶绿素 a 含量相关性较强. 主要原因在于梁滩河流域水体受污染明显,全流域水体 TOC、DOC 含量均较高(表 1), 不构成水体碳代谢差异的限制. 温度既影响水体微生物代谢速率,也能够改变水体无机碳的组成,在城市河流 CO_2 排放中具有重要影响 [21, 23, 43]. pH 直接影响水体碳酸盐平衡进而改变水体 $p\text{CO}_2$, 这在大多数河流研究中均有相似结论 [17, 28, 29, 44]. 有研究表明, pH 主要调节水体不同形态无机碳的动态平衡,当 $\text{pH} > 8$ 时,水体游离 CO_2 转化为碳酸盐,呈 CO_2 吸收状态 [45]. 城市污水排放导致河流水体碳、氮、磷含量显著增加,刺激原位异养代谢,增加了 CO_2 产生和 DO 的消耗,因此大部分研究中水体 $p\text{CO}_2$ 与 DO 有一定的负相关关系 [17, 23, 46]. 本研究中梁滩河干、支流部分河段均出现明显的富营养化,浮游藻类繁殖及光合作用能够直接吸收表层水体溶存的 CO_2 , 因此在叶绿素 a 含量较高的断面(特别是春季)水体 $p\text{CO}_2$ 明显降低甚至低于大气平衡浓度,出现 CO_2 吸收,这也是 $p\text{CO}_2$ 季节波动大的重要因子. 此外磷作为水体富营养化限制因子,与水华暴发密切相关 [47], 本研究 $p\text{CO}_2$ 及通量也与溶解性磷浓度呈较弱的负相关关系(表 2). 因此,城市化影响下,

河流水体 $p\text{CO}_2$ 及其排放通量不受生源要素限制,仅与生物代谢过程相关.

本研究水体 CH_4 浓度及通量与碳、氮、磷浓度以及电导率相关性均较强(表 2), 主成分分析的结果也进一步表明城市化导致外源碳、氮、磷大量输入,对河流 CH_4 浓度及排放通量的空间变异产生重要影响(表 3 和表 4). 这种结果可能受河流内源甲烷代谢以及外源高 CH_4 浓度的污水的排放共同驱动 [34, 35]. 水体有机碳厌氧分解为产甲烷菌代谢提供乙酸及 H_2/CO_2 等底物 [9], 同时高浓度有机碳促进水体异养代谢形成厌氧环境,促使厌氧甲烷产生 [16]. 氮素输入解除了微生物代谢的氮限制 [48], 同时 NH_4^+ 化学结构与 CH_4 类似,能够与 CH_4 争夺甲烷单加氧化酶,从而抑制 CH_4 氧化 [49]. 近年来研究还表明, NH_4^+ 丰富的水体中, NH_4^+ 氧化菌能够与 CH_4 氧化菌争夺 O_2 , 一定程度上抑制 CH_4 氧化 [23]. 在碳、氮源均较丰富的水体中,磷素对 CH_4 释放可能存在多重影响机制,一方面 P 输入能够直接促进产甲烷菌的代谢,另一方面 P 输入促使水体藻类繁殖,改变水体溶氧环境,同时藻类死亡后能够为 CH_4 产生提供新鲜碳源 [50], 间接促进 CH_4 产生. 除内源刺激外,城市化带来的生活污水中通常溶存高浓度的 CH_4 [23, 51], 被认为是城市水体 CH_4 的重要来源 [35]. 本研究调查中发现在大学城、陈家桥、西永段城市化初期大量生活污水直接排入河流,带来了 CH_4 浓度和碳、氮、磷含量的同步增高,因此二者存在显著相关,电导率与 CH_4 浓度的正相关关系也进一步验证了这一可能. 城市化带来污水的集中排放直接、间接改变了河流 CH_4 浓度及排放通量的空间格局.

河流水体 N_2O 来源较为复杂,包括微生物的硝化作用、反硝化作用及硝化-反硝化作用 [4, 15, 25], 在城市河流中,污水排放也是 N_2O 的重要来源 [23, 32]. 本研究 N_2O 浓度与 NH_4^+ 呈显著正相关关系,而与 NO_3^- 相关性不显著,可能是快速城市化区污水排放导致 NH_4^+ 增加(图 2), 促使水体硝化作用途径的 N_2O 产生增加 [52, 53]. 同时,梁滩河水体 N_2O 浓度及通量与水温、DO 的相关性不显著,而与电导率呈显著正相关关系,与 Yang 等 [42] 对巢湖流域城市河流的研究结果一致,而与大部分自然河流研究结果不同 [10, 16, 18, 20], 进一步说明研究区内城市污水携带 N_2O 可能是河流水体 N_2O 的直接来源.

3.3 快速城市化区河流是温室气体排放热点

城市化进程中,土地利用类型转变,污染负荷

加大, 河流外源碳、氮、磷输入量不断增加, 生物地化过程相应发生改变, 形成了一系列温室气体排放热点^[22, 24, 35, 42, 51]. 本研究根据所有断面所在区域城市化水平, 将 18 个断面分为城市河段和非城市河段(表 5), 结果显示, 梁滩河流域城市河段水体 CO₂ 和 CH₄ 排放是非城市区河段的 2 倍, N₂O 在城市河段和非城市河段均呈较高水平, 特别是在干流城市及下游 4~6 断面出现明显峰值. 其他研究中城市区河流温室气体通量均显著高于非城市区(表 5), 大多数研究均肯定了城市化显著改变了河

流温室气体排放强度及空间格局. 本研究中梁滩河流域水体均受到快速城市化的显著影响, 温室气体通量处于较高水平, 特别是城市河段温室气体排放通量显著高于香溪河^[44]、阿拉斯加溪流^[54]、亚马逊流域^[55]、魁北克溪流^[56]、青藏高原河流群^[58]等大部分的自然河流, 甚至 N₂O 排放高于天津、南京等平原区城市河流(表 5). 总体上, 快速城市化过程导致河流温室气体排放被大大加强, 城市河流温室气体排放在全球河流温室气体排放通量中的贡献不容忽视.

表 5 国内外部分河流温室气体排放通量对比/ $\text{mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$

Table 5 Comparison of greenhouse gas emission fluxes of some rivers at home and abroad/ $\text{mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$

项目	河流	CO ₂	CH ₄	N ₂ O	文献
城市河流	Guadalete River Estuary	—	0.50	0.093	[33]
	上海城市河流	162.0	2.04	0.380	[21]
	天津城市河流	19.9 ± 10.0	1.69 ± 1.62	0.040 ± 0.040	[23]
	南京金川河	—	84.80 ± 66.27	0.004 ± 0.002	[51]
	南京团结河	—	56.25 ± 50.85	0.020 ± 0.010	[51]
非城市河流	Interior Alaska stream	122.7	0.48	—	[54]
	Amazon basin stream	51.6	—	—	[55]
	Quebec stream	70.9	—	—	[56]
	上海郊区河流	71.5	0.23	0.015	[21]
	湖北香溪河	41.7	0.37	0.006	[57]
	天津河流	12.7 ± 6.9	0.28 ± 0.28	0.030 ± 0.030	[23]
	黄河源头	143.9	3.44	0.008	[58]
	长江源头	74.5	0.97	0.004	[58]
本研究	城市河段 ¹⁾	226.6 ± 64.7	5.48 ± 2.43	0.337 ± 0.165	
	非城市河段 ²⁾	109.9 ± 23.5	2.08 ± 0.79	0.302 ± 0.208	

1) 城市河段: 包括干流断面 2~5、虎溪河断面 3~6 以及杨家沟断面 2~3; 2) 非城市河段: 干流断面 1、6 和 9、虎溪河断面 1~2 以及杨家沟断面 1

4 结论

(1) 梁滩河干、支流水体 $p\text{CO}_2$ 以及 CH₄、N₂O 溶存浓度均处于较高水平, 表现为较强的大气温室气体排放源; 水体温室气体浓度及排放通量表现出强烈的空间差异性, 在空间上与污染负荷梯度大致吻合, 均呈现为城市化水平更高的区域温室气体浓度也更高; 大量的城市污水集中排放导致水体碳、氮、磷等生源要素以及外源 CH₄ 和 N₂O 的直接输入, 是影响水体温室气体排放空间格局的关键驱动.

(2) 梁滩河流域水体碳、氮含量均较高, 水体 CO₂ 的产生与排放不受生源要素限制, 但受水温、pH、DO、叶绿素 a 等生物代谢因子影响显著; 水体 CH₄ 与碳、氮、磷浓度均呈显著正相关关系, 其空间变异受到内源 CH₄ 代谢和外源污水输入的共同影响; 梁滩河流域水体 N₂O 的空间变异主要受高 N₂O 浓度的城镇污水排放驱动.

(3) 流域内水体 $p\text{CO}_2$ 表现为秋季 > 冬季 > 夏

季 > 春季的季节模式, 而 CH₄ 浓度春季最高, 夏季最低, N₂O 季节性差异不显著; 梁滩河流域水体温室气体排放的季节模式主要受到降雨、温度、外源输入的综合影响.

(4) 梁滩河流域城市河段水体 CO₂ 和 CH₄ 排放是非城市区河段的 2 倍, N₂O 在城市河段和非城市河段呈较高水平, 本研究认为流域快速城市化加快了河流水体温室气体排放, 形成排放热点, 因此城市河流温室气体排放对全球河流排放通量的贡献可能被忽视, 在未来研究中应受到更多关注.

参考文献:

- [1] Cole J J, Prairie Y T, Caraco N F, *et al.* Plumbing the global carbon cycle: Integrating Inland waters into the terrestrial carbon budget[J]. *Ecosystems*, 2007, **10**(1): 172-185.
- [2] Butman D, Raymond P A. Significant efflux of carbon dioxide from streams and rivers in the United States [J]. *Nature Geoscience*, 2011, **4**(4): 839-842.
- [3] Striegl R G, Dornblaser M M, McDonald C P, *et al.* Carbon dioxide and methane emissions from the Yukon River system[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2012, **26**(4): GB0E05.
- [4] Meybeck M. Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world rivers[J]. *American Journal of Science*, 1982, **282**(4):

- 401-450.
- [5] Cole J J, Caraco N F, Kling G W, *et al.* Carbon dioxide supersaturation in the surface waters of lakes [J]. *Science*, 1994, **265**(5178): 1568-1570.
- [6] Kroeze C, Dumont E, Seitzinger S P. New estimates of global emissions of N₂O from rivers and estuaries [J]. *Environmental Sciences*, 2005, **2**(2-3): 159-165.
- [7] Soued C, Del Giorgio P A, Maranger R. Nitrous oxide sinks and emissions in boreal aquatic networks in Québec [J]. *Nature Geoscience*, 2015, **9**(2): 116-120.
- [8] Raymond P A, Hartmann J, Lauerwald R, *et al.* Global carbon dioxide emissions from inland waters [J]. *Nature*, 2013, **503**(7476): 355-359.
- [9] Stanley E H, Casson N J, Christel S T, *et al.* The ecology of methane in streams and rivers: patterns, controls, and global significance [J]. *Ecological Monographs*, 2016, **86**(2): 146-171.
- [10] Rosamond M S, Thuss S J, Schiff S L. Dependence of riverine nitrous oxide emissions on dissolved oxygen levels [J]. *Nature Geoscience*, 2012, **5**(10): 715-718.
- [11] Meyer J L, Paul M J, Taulbee W K. Stream ecosystem function in urbanizing landscapes [J]. *Journal of the North American Benthological Society*, 2005, **24**(3): 602-612.
- [12] Johnson L, Richards C, Host G, *et al.* Landscape influences on water chemistry in Midwestern stream ecosystems [J]. *Freshwater Biology*, 1997, **37**(1): 193-208.
- [13] Jordan T E, Correll D L, Weller D E. Relating nutrient discharges from watersheds to land use and streamflow variability [J]. *Water Resources Research*, 1997, **33**(11): 2579-2590.
- [14] Kaushal S S, Delaney-Newcomb K, Findlay S E G, *et al.* Longitudinal patterns in carbon and nitrogen fluxes and stream metabolism along an urban watershed continuum [J]. *Biogeochemistry*, 2014, **121**(1): 23-44.
- [15] 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.
- [16] Wang D Q, Chen Z L, Sun W W, *et al.* Methane and nitrous oxide concentration and emission flux of Yangtze Delta plain river net [J]. *Science in China Series B: Chemistry*, 2009, **52**(5): 652-661.
- [17] Wang X F, He Y X, Yuan X Z, *et al.* pCO₂ and CO₂ fluxes of the metropolitan river network in relation to the urbanization of Chongqing, China [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2017, **122**(3): 470-486.
- [18] Beaulieu J J, Shuster W D, Rebold J A. Nitrous oxide emissions from a large, impounded river: the Ohio River [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(19): 7527-7533.
- [19] Nirmal R A, Barnes J, Ramesh R, *et al.* Methane and nitrous oxide fluxes in the polluted Adyar River and estuary, SE India [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2008, **56**(12): 2043-2051.
- [20] 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.
- [21] 常思琦, 王东启, 俞琳, 等. 上海城市河流温室气体排放特征及其影响因素 [J]. *环境科学研究*, 2015, **28**(9): 1375-1381.
- Chang S Q, Wang D Q, Yu L, *et al.* Greenhouse gas emission characteristics from urban rivers in Shanghai [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2015, **28**(9): 1375-1381.
- [22] Yu Z J, Deng H G, Wang D Q, *et al.* Nitrous oxide emissions in the Shanghai river network: implications for the effects of urban sewage and IPCC methodology [J]. *Global Change Biology*, 2013, **19**(10): 2999-3010.
- [23] Hu B B, Wang D Q, Zhou J, *et al.* Greenhouse gases emission from the sewage draining rivers [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **612**: 1454-1462.
- [24] Wang D Q, Tan Y J, Yu Z J, *et al.* Nitrous oxide production in river sediment of highly urbanized area and the effects of water quality [J]. *Wetlands*, 2015, **35**(6): 1213-1223.
- [25] Liu X L, Bai L, Wang Z L, *et al.* Nitrous oxide emissions from river network with variable nitrogen loading in Tianjin, China [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2015, **157**: 153-161.
- [26] He Y X, Wang X F, Chen H, *et al.* Effect of watershed urbanization on N₂O emissions from the Chongqing metropolitan river network, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2017, **171**: 70-81.
- [27] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [28] Yao G R, Gao Q Z, Wang Z G, *et al.* Dynamics of CO₂ partial pressure and CO₂ outgassing in the lower reaches of the Xijiang River, a subtropical monsoon river in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2007, **376**(1-3): 255-266.
- [29] 袁希功, 黄文敏, 毕永红, 等. 香溪河库湾春季 pCO₂ 与浮游植物生物量的关系 [J]. *环境科学*, 2013, **34**(5): 1754-1760.
- Yuan X G, Huang W M, Bi Y H, *et al.* Relationship between pCO₂ and algal biomass in Xiangxi bay in Spring [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(5): 1754-1760.
- [30] Raymond P A, Cole J J. Gas exchange in rivers and estuaries: Choosing a gas transfer velocity [J]. *Estuaries*, 2001, **24**(2): 312-317.
- [31] Ward B, Wanninkhof R, McGillis W R, *et al.* Biases in the air-sea flux of CO₂ resulting from ocean surface temperature gradients [J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2004, **109**(C8): C08S08.
- [32] Marescaux A, Thieu V, Garnier J. Carbon dioxide, methane and nitrous oxide emissions from the human-impacted Seine watershed in France [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **643**: 247-259.
- [33] Burgos M, Sierra A, Ortega T, *et al.* Anthropogenic effects on greenhouse gas (CH₄ and N₂O) emissions in the Guadalete River Estuary (SW Spain) [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **503-504**: 179-189.
- [34] 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.
- [35] 谭永洁. 上海市河流沉积物温室气体的排放与产生机制 [D]. 上海: 华东师范大学, 2014.
- Tang Y J. The greenhouse gases emission and production mechanism from river sediment in Shanghai [D]. Shanghai: East China Normal University, 2014.
- [36] Li S Y, Lu X X, He M, *et al.* Daily CO₂ partial pressure and CO₂ outgassing in the upper Yangtze River basin: A case study of the Longchuan River, China [J]. *Journal of Hydrology*, 2012, **466-467**: 141-150.
- [37] Garnier J, Vilain G, Silvestre M, *et al.* Budget of methane

- emissions from soils, livestock and the river network at the regional scale of the Seine basin (France)[J]. *Biogeochemistry*, 2013, **116**(1-3): 199-214.
- [38] Koné Y J M, Abril G, Delille B, *et al.* Seasonal variability of methane in the rivers and lagoons of Ivory Coast (West Africa) [J]. *Biogeochemistry*, 2010, **100**(1-3): 21-37.
- [39] Judd S, Van Den Broeke L J P, Shurair M, *et al.* Algal remediation of CO₂ and nutrient discharges: A review[J]. *Water Research*, 2015, **87**: 356-366.
- [40] Wang F S, Wang Y C. Human impact on historical change of CO₂ degassing flux in the Changjiang River, China[J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 2006, **25**(S1): 277.
- [41] 秦宇, 张宇阳, 李哲, 等. 三峡澎溪河水华期间水体 CH₄ 浓度及其通量变化特征初探[J]. *环境科学*, 2018, **39**(4): 1578-1588.
- Qin Y, Zhang Y Y, Li Z, *et al.* CH₄ fluxes during the algal bloom in the Pengxi river[J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(4): 1578-1588.
- [42] Yang L B, Lei K. Effects of land use on the concentration and emission of nitrous oxide in nitrogen-enriched rivers [J]. *Environmental Pollution*, 2018, **238**: 379-388.
- [43] Singh S N, Kulshreshtha K, Agnihotri S. Seasonal dynamics of methane emission from wetlands [J]. *Chemosphere-Global Change Science*, 2000, **2**(1): 39-46.
- [44] 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.
- [45] Tremblay A, Schetagne R. The relationship between water quality and greenhouse gas emissions in reservoirs [J]. *International Journal on Hydropower & Dams*, 2006, **13**(1): 103-107.
- [46] Zhai W D, Dai M H, Cai W J, *et al.* High partial pressure of CO₂ and its maintaining mechanism in a subtropical estuary: The Pearl River estuary, China [J]. *Marine Chemistry*, 2005, **93**(1): 21-32.
- [47] Wang X F, He Y X, Yuan X Z, *et al.* Greenhouse gases concentrations and fluxes from subtropical small reservoirs in relation with watershed urbanization [J]. *Atmospheric Environment*, 2017, **154**: 225-235.
- [48] Bodelier P L, Steenbergh A K. Interactions between methane and the nitrogen cycle in light of climate change[J]. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, 2014, **10**(9-10): 26-36.
- [49] Khalil M I, Baggs E M. CH₄ oxidation and N₂O emissions at varied soil water-filled pore spaces and headspace CH₄ concentrations [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2005, **37**(10): 1785-1794.
- [50] Yang H, Andersen T, Dörsch P, *et al.* Greenhouse gas metabolism in Nordic boreal lakes[J]. *Biogeochemistry*, 2015, **126**(1-2): 211-225.
- [51] 周兴. 南京市受污染水体甲烷和氧化亚氮排放研究[D]. 南京: 南京信息工程大学大气物理学院, 2012.
- Zhou X. Study on methane and nitrous oxide emissions from polluted water in Nanjing [D]. Nanjing: Nanjing University of Information Science & Technology, 2012.
- [52] Canfield D E, Glazer A N, Falkowski P G. The evolution and future of Earth's nitrogen cycle [J]. *Science*, 2010, **330**(6001): 192-196.
- [53] Liikanen A, Martikainen P J. Effect of ammonium and oxygen on methane and nitrous oxide fluxes across sediment-water interface in a eutrophic lake [J]. *Chemosphere*, 2003, **52**(8): 1287-1293.
- [54] Crawford J T, Striegl R G, Wickland K P, *et al.* Emissions of carbon dioxide and methane from a headwater stream network of interior Alaska [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2013, **118**(2): 482-494.
- [55] Richey J E, Melack J M, Aufdenkampe A K, *et al.* Outgassing from Amazonian rivers and wetlands as a large tropical source of atmospheric CO₂ [J]. *Nature*, 2002, **416**(6881): 617-620.
- [56] Teodori C R, Del Giorgio P A, Prairie Y T, *et al.* Patterns in pCO₂ in boreal streams and rivers of northern Quebec, Canada [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2009, **23**(2): GB2012.
- [57] 赵炎, 曾源, 吴炳方, 等. 三峡水库香溪河支流流域温室气体排放通量观测[J]. *水科学进展*, 2011, **22**(4): 546-553.
- Zhao Y, Zeng Y, Wu B F, *et al.* Observation on greenhouse gas emissions from Xiangxi River in Three Gorges Region [J]. *Advances in Water Science*, 2011, **22**(4): 546-553.
- [58] Qu B, Aho K S, Li C L, *et al.* Greenhouse gases emissions in rivers of the Tibetan Plateau [J]. *Scientific Reports*, 2017, **7**: 165-173.

CONTENTS

Concurrent Measurement of Wet and Bulk Deposition of Trace Metals in Urban Beijing	ZHANG Guo-zhong, PAN Yue-peng, TIAN Shi-li, <i>et al.</i> (2493)
Concentration and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in PM _{2.5} Collected in Urban and Suburban Areas of Beijing	XU Jing, LI Xing-ru, ZHANG Lan, <i>et al.</i> (2501)
Secondary Aerosol Formation in Urban Shanghai: Insights into the Roles of Photochemical Oxidation and Aqueous-Phase Reaction	GAO Jie, QIAO Li-ping, LOU Sheng-rong, <i>et al.</i> (2510)
Secondary Inorganic Pollution Characteristics During Heavy Pollution Episodes of 2017 in Tianjin	XU Hong, XIAO Zhi-mei, CHEN Kui, <i>et al.</i> (2519)
Characterization of PM ₁₀ and PM _{2.5} Source Profiles for Emissions from Nonmetal Mineral Products Manufacturing Processes	ZHAO Xue-yan, YU Gao-feng, WANG Xin-wu, <i>et al.</i> (2526)
Characteristics of Component Particle Size Distributions of Particulate Matter Emitted from a Waste Incineration Plant	YU Zhuo-jun, WU Jian-hui, ZHANG Yu-fen, <i>et al.</i> (2533)
Characteristics and Source Apportionment of Carbon Components in Road Dust PM _{2.5} and PM ₁₀ During Spring in Tianjin Derived by Using the Quadrat Sampling Method	MA Yan, JI Ya-qin, GUO Ji-liang, <i>et al.</i> (2540)
Urban Aerosol Hygroscopicity During Haze Weather	YANG Su-ying, TIAN Zhi-jie, ZHANG Tie-ning, <i>et al.</i> (2546)
Atmospheric Pollution Characteristics and Inhalation Exposure Risk of Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in PM _{2.5} at the Ningdong Energy and Chemical Industry Base, Northwest China	LIU Pan-liang, JU Yuan-li, MAO Xiao-xuan, <i>et al.</i> (2556)
Health Benefit Evaluation for PM ₁₀ and PM _{2.5} Pollution Control in Zhengzhou, China, 2014-2016	HAN Shi-jie, WANG Jia, YAN Qi-she, <i>et al.</i> (2565)
Spatial-temporal Distribution of Aerosol Optical Depth and Its Main Influence Types in China During 1990-2017	LIU Ying, LIN Ai-wen, QIN Wen-min, <i>et al.</i> (2572)
Research on the Pollution Characteristics and Causality of Haze-sand Air Pollution in Beijing in Spring	WANG Yao-ting, LI Qing-chun, ZHENG Zuo-fang, <i>et al.</i> (2582)
Vessel Emission Inventories and Emission Characteristics for Inland Rivers in Jiangsu Province	XU Wen-wen, YIN Cheng-qi, XU Xue-ji, <i>et al.</i> (2595)
Atmospheric Nitrogen Dioxide, Nitric Acid, Nitrate Nitrogen Concentrations, and Wet and Dry Deposition Rates in a Double Rice Region in Subtropical China	OUYANG Xiu-qin, WANG Bo, SHEN Jian-lin, <i>et al.</i> (2607)
Characteristics of Stable Isotopes in Precipitation and Moisture Sources in the Headwaters of the Yangtze River	WANG Shao-yong, WANG Qiao-li, WU Jin-kui, <i>et al.</i> (2615)
Historical Trends of Atmospheric Trace Metal Pollution in Northern Guizhou Province as Reconstructed from Alpine Lake Sediments	LIANG Meng-yao, LIU En-feng, ZHANG En-lou, <i>et al.</i> (2624)
Distribution Characteristics of Microplastics in Qingdao Coastal Beaches	LUO Ya-dan, LIN Qian-hui, JIA Fang-li, <i>et al.</i> (2631)
Pollution Characteristics of Microplastics in Migratory Bird Habitats Located Within Poyang Lake Wetlands	LIU Shu-li, JIAN Min-fei, ZHOU Long-yin, <i>et al.</i> (2639)
Use of the Nitrogen/Carbon Ratio (N/C) and Two End-Member Sources Mixing Model to Identify the Origins of Dissolved Organic Matter from Soils in the Water-Level Fluctuation Zones of the Three Gorges Reservoir	JIANG Tao, JOERI Kaal, LIANG Jian, <i>et al.</i> (2647)
Effects of Photosynthesis of Submerged Aquatic Plants on CDOM in a Karst Water System: A Case Study from Xueyu Cave, Chongqing, China	FAN Jia-xin, JIANG Yong-jun, HE Qiu-fang, <i>et al.</i> (2657)
Indicators of Groundwater Evolution Processes Based on Hydrochemistry and Environmental Isotopes: A Case Study of the Dongyuan Drinking Water Source Area in Ji'nan City	ZHANG Ya, SU Chun-li, MA Yan-hua, <i>et al.</i> (2667)
Water Quality Analysis and Health Risk Assessment for Groundwater at Xiangshui, Chongzuo	ZHOU Jin-mei, JIANG Zhong-cheng, XU Guang-li, <i>et al.</i> (2675)
Chemical Characteristics of Groundwater and Material Sources Analysis in Buckwheat Field, Yunnan Province	ZHANG Yong, GUO Chun-qing, ZHU Yan-guang, <i>et al.</i> (2686)
C and N Transport Flux and Associated Changes of Water Quality Parameters from a Multiscale Subtropical Watershed in the Poyang Lake Area	LU Yao, GAO Yang, JIA Jun-jie, <i>et al.</i> (2696)
Pollutant Transport Analysis and Source Apportionment of the Entire Non-point Source Pollution Process in Combined Sewer Systems	FANG Jin-xiu, XIE Wen-xia, ZHOU Yu-xi, <i>et al.</i> (2705)
Nitrogen Removal Efficiencies from Road Runoff by Dry Grass Swales with a Shallow Substrate Layer	DUAN Jin-kai, LI Tian, ZHANG Jia-wei (2715)
Migration Characteristics of Manganese During Rainfall Events and Its Impacts on Water Quality in a Drinking Water Source Reservoir	DENG Li-fan, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i> (2722)
Potential for Phosphorus Uptake by Bed Sediments and Its Response to Carbon Additions in the Shiwuli River, Chaohu Lake Basin	LI Ru-zhong, BAO Qin, ZHANG Rui-gang, <i>et al.</i> (2730)
Sources and Distribution of Phosphorus in Sediments of the Jimpen Reservoir	MAO Xue-jing, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i> (2738)
Water Quality Characteristics and Distribution of Bacterial Communities During Thermal Stratification in the Miyun Reservoir	WANG Yu-bing, WANG Xiao-yan, PANG Shu-jiang, <i>et al.</i> (2745)
Relationship Between the Vertical Distribution of Nutrients and Bacterial Community Structures in Sediment Interstitial Waters of Stratified Reservoirs with Different Water Temperatures	WANG Shen, ZHANG Si-si, XU You, <i>et al.</i> (2753)
Accumulation Characteristics and Release Regularity of Nutrients in Sediments of a Surface-flow Constructed Wetland After Long-term Operation	ZHU Yi-meng, JIANG Cui-ling, ZHU Li-qin, <i>et al.</i> (2764)
Application of Goethite Modified Biochar for Arsenic Removal from Aqueous Solution	ZHU Si-hang, ZHAO Jing-jing, YIN Ying-jie, <i>et al.</i> (2773)
Effects and Mechanisms of Methyl Orange Removal from Aqueous Solutions by Modified Rice Shell Biochar	SHI Yue-yue, SHAN Riu, YUAN Hao-ran (2783)
Performance and Membrane Fouling Properties in an Anaerobic Membrane Bioreactor for Salty Wastewater	YAN Huan-xi, XU Zhen-yu, JIN Chun-ji, <i>et al.</i> (2793)
Pollution Characteristics and Enhanced Removal of Organic Phosphorus in Effluent from a Wastewater Treatment Plant	WANG Xiao-dong, WANG Zi-wen, CHEN Ming-fei, <i>et al.</i> (2800)
Effects of Alkalinity on Partial Nitrification in a Zeolite Sequencing Batch Reactor	WANG Rui-xin, CHEN Jing, WANG Xiao-jun, <i>et al.</i> (2807)
Effects of the Physical Structure of Activated Sludge on Respiration Processes	GUO Yao, LI Zhi-hua, YANG Cheng-jian, <i>et al.</i> (2813)
Performance of an Aerobic Granular Reactor Treating Biogas Slurry from Pig Farm	LIAO Jie, YE Jia-qi, ZENG Zhi-chao, <i>et al.</i> (2821)
Spatial-temporal Characteristics and Driving Factors of Greenhouse Gas Emissions from Rivers in a Rapidly Urbanizing Area	LIU Ting-ting, WANG Xiao-feng, YUAN Xing-zhong, <i>et al.</i> (2827)
Influences of Biochar on Pollutant Removal Efficiencies and Nitrous Oxide Emissions in a Subsurface Flow Constructed Wetland	DENG Chao-ren, LIANG Yin-kun, HUANG Lei, <i>et al.</i> (2840)
Effects of the Veterinary Antibiotic Sulfamethazine on N ₂ O Emissions and the Associated Microbiological Mechanism in a Rice Field	WU Jie, LI Zhi-lin, XU Jia-ying, <i>et al.</i> (2847)
Effects of Different Levels of Nitrogen Fertilization on Soil Respiration Rates and Soil Biochemical Properties in an Alfalfa Grassland	HU Wei, ZHANG Ya-hong, LI Peng, <i>et al.</i> (2858)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Soils from a Typical Urbanized Area	HE Bo, ZHAO Hui, WANG Tie-yu, <i>et al.</i> (2869)
Accumulation of Heavy Metals in Agricultural Soils and Crops from an Area with a High Geochemical Background of Cadmium, Southwestern China	LIU Yi-zhang, XIAO Tang-fu, XIONG Yan, <i>et al.</i> (2877)
Spatial Distribution Characteristics and Source Apportionment of Soil Heavy Metals in Chinese Wolfberry Land Based on GIS and the Receptor Model	BAI Yi-ru, ZHANG Xing, ZHAO Yun-peng, <i>et al.</i> (2885)
Spatial Distribution and Pollution Assessment of As at a Small Scale in Agricultural Soils of the Karst Region	WANG Hua, LIU Xiu-ming, LIU Fang, <i>et al.</i> (2895)
Soil Aggregate Stability and Its Stoichiometric Characteristics in <i>Robinia pseudoacacia</i> Forest within Different Vegetation Zones on the Loess Plateau, China	QU Qing, XU Hong-wei, WU Xuan, <i>et al.</i> (2904)
Straw Returning Plus Nitrogen Fertilizer Affects the Soil Microbial Community and Organic Carbon Mineralization in Karst Farmland	XU Xue-chi, SU Yi-rong, WANG Gui-hong, <i>et al.</i> (2912)
Effects of Biochar Application and Ageing on the Adsorption of Antibiotics in Purple Soil	YIN Wen-min, GUAN Zhuo, LIU Chen, <i>et al.</i> (2920)
Ammonia Oxidation in a Neutral Purple Soil Measured by the ¹³ C-DNA-SIP Method	LIU Tian-lin, WANG Zhi-hui, YAN Xiao-juan, <i>et al.</i> (2930)
Effects of Silver Nanoparticles and Silver Ions on Soil Nitrification Microorganisms and Ammonoxidation	WU Ling-li, ZHANG Xu, SHU Kun-hui, <i>et al.</i> (2939)
Insight into the Process of Mn-ANAMMOX in Soils of Agricultural Drainage Ditches	CHEN Shi, LI Zheng-kui, QIN Yun-bin, <i>et al.</i> (2948)
Effects of Different Concentrations of Tetracycline in Sludge on Ammonia Oxidizers During Vermicomposting	WU Ying, HUANG Kui, XIA Hui, <i>et al.</i> (2954)