

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



2020

Vol.41 No.7
第41卷 第7期

目次

中国钢铁行业大气环境影响	汤铃, 薛晓达, 伯鑫, 贾敏, 郭静, 田军, 黄满堂, 崔维庚, 王彤, 李时蓓, 敬红, 甄瑞卿, 孙露, 成国庆 (2981)
华北地区大气细颗粒物(PM _{2.5})年际变化及其对土地利用/覆被变化的响应	杨伟, 姜晓丽 (2995)
郑州市民运会期间大气PM _{2.5} 改善效果评估	王申博, 姜亚敏, 徐艺斐, 袁明浩, 苏方成, 张瑞芹 (3004)
成都夏冬季PM _{2.5} 中水溶性无机离子污染特征	冯炎鹏, 张军科, 黄小娟, 刘琴, 张巍, 张建强 (3012)
川南自贡市大气颗粒物污染特征及传输路径与潜在源分析	雷雨, 张小玲, 康平, 王浩霖, 青泉, 欧奕含, 卢宁生, 邓中慈 (3021)
四川省典型行业挥发性有机物源成分谱	徐晨曦, 陈军辉, 韩丽, 王继钦, 王波 (3031)
成都市工业挥发性有机物排源成分谱	周子航, 邓也, 周小玲, 吴柯颖, 谭钦文, 尹代娟, 宋丹林, 陈秋宇, 曾文斌 (3042)
郑州市典型工业企业VOCs排放特征及风险评估	齐一谨, 倪经纬, 赵东旭, 杨艺, 韩丽岩, 李博伟 (3056)
阳泉市区夏季挥发性有机物污染特征、来源解析及其环境影响	牛月圆, 刘倬诚, 李如梅, 高千卓, 邓萌杰, 闫雨龙, 胡冬梅, 吴婧, 彭林 (3066)
典型光化学污染期间杭州大气挥发性有机物污染特征及反应活性	景盛翱, 叶旭红, 高雅琴, 彭亚荣, 李英杰, 王倩, 沈建东, 王红丽 (3076)
华北地区典型重工业城市夏季近地面O ₃ 污染特征及敏感性	欧盛菊, 魏巍, 王晓琦, 姚森, 周志博, 关攀博, 段文娇, 姚诗音 (3085)
稳定同位素模型解析大气氨来源的参数敏感性	顾梦娜, 潘月鹏, 何月欣, 田世丽, 王彦君, 吕雪梅, 倪雪, 孙杰, 吴电明, 方运霞 (3095)
苏州市大气中汞的形态分布特征及来源分析	卢仁杰, 吴也正, 张晓婕, 沈莹, 吴福全, 薛媛媛, 邹强, 麻春艳 (3102)
轻型汽油车稳态工况下的尾气排放特征	谢岩, 廖松地, 朱曼妮, 王怡然, 王日超, 张立航, 余飞, 钟庄敏, 白莉, 黄江荣, 刘俊文, 郑君瑜 (3112)
非超低与超低排放煤电机组启动过程NO _x 排放特征对比分析	李辉, 朱法华, 孙雪丽, 王宗爽, 王圣, 裴杰, 谭玉菲, 薛峰, 郭敏, 郑桂博 (3121)
邢台市区道路可悬浮灰尘重金属污染特征及来源识别	宋怡, 卢新卫, 周潇, 葛子赫 (3130)
叶片微观结构变化对其颗粒物滞纳能力的影响	魏文俊, 王兵, 牛香 (3136)
关中平原降水氢氧稳定同位素特征及其水汽来源	赵明华, 陆彦玮, Rachana Heng, 司炳成 (3148)
岩溶流域不同水体硝酸盐的来源解析	田永著, 韩志伟, 赵然, 李耕, 曾祥颖, 黄家琰 (3157)
木沥河流域氮素污染及其污染源解析	齐冉, 徐菲菲, 杨帆, 颜昌宙 (3165)
辽河口沉积物环境要素时空动态及影响因素分析	齐玥, 孙永光, 马恭博, 吴楠, 付元宾 (3175)
鄱阳湖多尺度流域磷源输送特征及其生态效应	王朔月, 高扬, 陆瑶, 贾琰杰, 李兆喜, 马明真, 温学发 (3186)
象山港流域入湾河流水体中重金属风险评价及其来源解析	王磊, 汪文东, 刘懂, 李刚, 于红梅, 黄沙, 徐耀阳 (3194)
乐安河河流水体典型全氟化合物的浓度及其前体物的污染贡献	张慧, 王世亮, 余杨 (3204)
连云港海州湾海域表层水体和沉积物中微塑料的分布特征	李征, 高春梅, 杨金龙, 吴立珍, 张硕, 刘艳华, 靳迪迪 (3212)
茅洲河流域民用井中耐药基因的分布特征与健康风险	吴黛灵, 邹海燕, 何璐茜, 高方舟, 应光国, 何良英 (3222)
金盆水库沉积物铁锰释放规律	路林超, 黄廷林, 李楠, 齐允之, 张晗, 王晨旭, 司凡 (3231)
城市湖泊沉积物微塑料污染特征	王璇, 牛司平, 宋小龙, 饶竹, 战楠 (3240)
西藏尼洋河沉积物中微生物群落结构特征分析	刘晓丹, 黄毅, 王永花, 汪贝贝, 吴兵, 陆光华 (3249)
海水中的红毒素与营养盐对微藻的复合影响	王娜, 赵卫红, 苗辉 (3257)
梯级电站作用下牡丹江底栖动物沿程变化规律	温佳琦, 王皓冉, 陈永灿, 刘昭伟 (3266)
宁波市典型城市下垫面雨水径流污染特征解析	徐宇婕, 龚玥敏, 毕军鹏, 王洋, 程军蕊, 王侃 (3275)
分层型水库藻类垂直演替的水质与细菌种群调控	闫苗苗, 陈胜男, 黄廷林, 贾竞宇, 刘凯文, 苗雨甜, 宗容容 (3285)
长距离供水系统中消毒副产物分布特征及二次加氯的影响	毕薇薇, 叶胜, 于建全, 杨玉龙, 陈晨, 李青松, 马晓雁 (3297)
供水管网终端消毒副产物分布特征及预测模型	刘俊萍, 陈镜吉, 宋亚丽, 杨玉龙, 李青松, 马晓雁 (3307)
碱和磁复合改性小麦秸秆生物炭对水体中镉的吸附特性及机制	崔志文, 任艳芳, 王伟, 张黎明, 张陆云, 王曦玥, 何俊瑜 (3315)
弱磁场强化氧化石墨烯负载纳米零价铁(GO-nFe ⁰ /WMF)对水中Cr(VI)的去除特性及机制	计盟, 鲍建国, 朱晓伟, 杜江坤, 郑汉 (3326)
一硫代砷在针铁矿上的吸附及影响因素	廖丹雪, 单慧娟, 张进贤, 彭三曦, 黄健, 陈辉, 赵超然, 曾春芽 (3337)
生物滤池快速启动ANAMMOX运行策略及菌群特征	王晓瞳, 杨宏, 苏杨, 刘旭妍 (3345)
低碳源条件下供氧模式对活性污泥系统脱氮性能的影响	张欣瑞, 池玉蕾, 王倩, 金鑫, 石炬, 金鹏康 (3356)
羟胺对厌氧氨氧化污泥群落的影响	邢崇阳, 范禹辰, 陈璇, 郭劲松, 申渝, 晏楠, 方芳, 陈猷鹏 (3365)
低温下丝状菌膨胀污泥的微生物多样性	高春娣, 张娜, 韩微, 任浩, 李悦, 侯春艳, 王传德, 彭永臻 (3373)
我国剩余污泥厌氧消化的主要影响因素及强化	董滨, 高君, 陈思思, 杨殿海, 戴晓虎 (3384)
城镇河流CO ₂ 及CH ₄ 排放与市政排水管网污水输入的关联影响	李磊, 陈浩, 朱奔, 王宇晖, 聂云汉, 赵昕, 贾其隆, 叶建峰 (3392)
控释尿素对黄河故道沙性潮土N ₂ O排放的影响	姜右锦, 袁俊吉, 丁维新, 刘阳, 张松林 (3402)
我国典型露地蔬菜生产中的温室气体排放	张芬, 程泰鸿, 陈新平, 王孝忠 (3410)
不同母质发育土壤Cd环境行为对水分管理模式的响应差异	黄敬, 李欣阳, 文沙, 蒋凯, 龙坚, 彭佩钦, 侯红波 (3418)
锰基改性生物炭对弱碱性Cd污染土壤团聚体结构以及Cd含量特征的影响	孙彤, 付宇童, 李可, 徐应明, 孙约兵 (3426)
钝化与叶面阻控对不同基因型红菜苔镉累积的影响	曹坤坤, 李成成, 胡学玉, 郭晓, 黄洋 (3434)
叶面喷施2,3-二巯基丁二酸对水稻幼苗镉吸收转运及抗氧化系统的影响	杨晓荣, 黄永春, 刘仲齐, 黄益宗, 程六龙, 张长波 (3441)
《环境科学》征订启事 (3011)	《环境科学》征稿简则 (3084)
信息 (3174, 3185, 3391)	

城镇河流 CO₂ 及 CH₄ 排放与市政排水管网污水输入的关联影响

李磊¹, 陈浩², 朱弈¹, 王宇晖¹, 聂云汉¹, 赵昕¹, 贾其隆², 叶建锋^{2*}

(1. 东华大学环境科学与工程学院, 上海 201620; 2. 上海市环境科学研究院, 上海 200233)

摘要: 城镇污染河流日益剧增的碳排放是当前我国许多城市共同面临的环境问题. 本研究以上海市市郊城镇河网 R1 与中心城区河流 R2 为研究对象, 监测了其在旱天与雨天条件下的 CO₂ 及 CH₄ 排放特征, 分析了城镇河流污染程度及类型与碳排放的关联影响, 并同时解释了市政排水管网污水输入影响城镇河流 CO₂ 及 CH₄ 排放的机制过程. 结果表明: ①旱天时, 中心城区河流的 CO₂ 与 CH₄ 平均排放通量为 $(2.48 \pm 1.02) \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 与 $(1.21 \times 10^{-2} \pm 0.71 \times 10^{-2}) \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, 市郊城镇河网的 CO₂ 与 CH₄ 的平均排放通量则为 $(1.53 \pm 0.39) \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 与 $(9.26 \times 10^{-3} \pm 9.18 \times 10^{-3}) \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$. 雨天时, 受市政排水管网污水影响, 中心城区河流泵站下游的水体的 CH₄ 通量大幅增加, 可达旱天时的 119 倍; ②本研究与其他河流碳排放统计数据进一步表明, 城镇河流碳排放与本身污染水平存在关联性, 总体上污染程度高的河流碳排放强度也高; ③从 PCA 相关性分析结果来看, 河流有机污染是影响碳排放的重要因素, 这在中心城区河流与市郊城镇河网中都有体现; 河流碳排放与氮污染的相关性随区域下垫面利用类型不同而有所不同; 在污染较轻的城镇河流中, 水体物理因子也是一个重要的影响因素; ④排水管网污水输入对城镇河流碳排放的影响, 体现在短期内向河流中输入的大量 CH₄, 以及长期上强化接纳河流碳物质赋存及循环, 并进一步提高河流本身的 CO₂ 与 CH₄ 排放潜势.

关键词: 城镇河流; CO₂; CH₄; 排放通量; 市政排水管网污水

中图分类号: X16 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)07-3392-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201912080

Relationship Between CO₂ and CH₄ Emissions in Urban Rivers and Sewage Discharging from a Municipal Drainage Network

LI Lei¹, CHEN Hao², ZHU Yi¹, WANG Yu-hui¹, NIE Yun-han¹, ZHAO Xin¹, JIA Qi-long², YE Jian-feng^{2*}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233, China)

Abstract: The increasing carbon emission of polluted rivers in urban areas is an environmental problem commonly faced by many cities in China, especially the megacities with vast populations. In this study, two typical rivers located in the megacity of Shanghai, including the suburban river network R1 and urban river R2 (in the central city), were investigated for their emission characteristics of CO₂ and CH₄ in dry and wet weather. We also analyzed the relationship between the state and type of river pollution and CO₂ and CH₄ emissions, and further explained the mechanisms of CO₂ and CH₄ emissions in urban rivers impacted by sewage discharged from the municipal drainage network. The results show that: ① In dry weather, the average fluxes of CO₂ and CH₄ emitted from the river in the central city (R2) were $(2.48 \pm 1.02) \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ and $(1.21 \times 10^{-2} \pm 0.71 \times 10^{-2}) \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, respectively. The average fluxes of CO₂ and CH₄ from the suburban river (R1) network were $(1.53 \pm 0.39) \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ and $(9.26 \times 10^{-3} \pm 9.18 \times 10^{-3}) \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, respectively. In wet weather, affected by sewage from the municipal drainage network, CH₄ flux emitted from the surface water of the R2 river downstream of the pump station P increased by up to 119 times that in dry weather. ② Global carbon emission statistics, involving the data from our study and from other rivers around the world, seemed to imply a relationship between the carbon emission flux and the pollution state of an urban river, i. e., the rivers with high pollution showed significant carbon emission intensity. ③ According to the results of PCA, organic matter can be an essential factor in driving the variation of carbon emissions, and this trend is evident in all the rivers in urban and suburban areas. The relationship between carbon emissions and nitrogen pollution in a river varies with different types of underlying riparian surface. In the less polluted urban rivers, the aquatic physical factor can also be an essential factor. ④ In the short term, with massive quantities of sewage discharged into urban rivers, a large amount of CH₄ flux can be emitted. In contrast, in the long run, the carbon cycle can be strengthened when the carbon storage is increased, and thus the emission potential of CO₂ and CH₄ is improved.

Key words: urban rivers; CO₂; CH₄; emission flux; municipal drainage network sewage

收稿日期: 2019-12-12; 修订日期: 2020-01-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(51908355); 国家重点研发计划项目(2018YFD1100502-02, 2017YFE0135500); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07207001-02); 上海市自然科学基金项目(19ZR1443800, 19ZR1443700); 上海市科研计划项目(19DZ1204500); 上海市生态环境局科研项目(HHK 2019-6, HHK 2018-1)

作者简介: 李磊(1996~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为河流碳排放特征, E-mail: Lerry1996spidy@163.com

* 通信作者, E-mail: yejf99@gmail.com

河流作为区域和全球碳循环发生的关键环节^[1],是大气中 CO₂ 和 CH₄ 等温室气体的重要来源. 现有研究显示,在自然状态下,全球河流每年能够向大气环境释放约 1.8×10^9 t CO₂ 和 $1.5 \times 10^6 \sim 26.8 \times 10^6$ t CH₄^[2] (100 a 尺度下全球变暖潜势为 $1.8 \times 10^9 \sim 2.5 \times 10^9$ t,以 CO₂-eqv 计). 其中,尤其是这些河流来源的 CO₂,占了全球陆地生态系统 CO₂ 年净吸收量的 80%^[3]. 由此可见,河流对全球年碳排放量的实际贡献是显著且巨大的.

城镇河流及相连河网水系通常具备面积巨大的汇流区域,是陆域河流的主体部分之一,发挥着交通运输、水源供水、防洪防涝及调节城镇区域生态等诸多十分重要的社会与环境功能^[4,5]. 然而,令人担忧的是,随着近十几年来城市化与工业化的发展,我国大部分的城镇河流出现了不同程度的水质污染^[4,5],致使城镇水生态环境大范围恶化,污染形势不容乐观. 水生态环境的恶化打破了河流碳循环的原始自然状态^[6],尤其是在人口密集的中心城区,市政排水管网污水输入(包括频繁的雨天溢流与潜在直排)作为受纳河流的首要污染源,携带并转运了大量有机污染物^[7],可能在短期甚至长期尺度下持续强化河流碳循环过程,从而引起碳排放(CO₂ 和 CH₄)加剧. 2017~2018 年新近的研究数据表明,城镇污染河流剧增的碳排放量已成为当前我国许多城市面临的严峻的环境问题^[8~10],进一步的研究显示,相比自然河流,污染河流的碳排放量将高出 1.13~10.87 倍. 但是,需要指出的是,尽管存在显著的环境重要性,并且面临严峻的局面,城镇污染河流的碳排放问题迄今仍然未能引起足够的研究关注,其相应的碳排放特征,以及市政排水管网污水输入如何对这些河流碳排放产生影响的机制,尚不清晰. 在此情况下,相关的监测分析,以及对市政排水管网污水输入影响过程的机制解释,对于明晰区域城市化对全球生态环境空间碳循环及排放所造成的

影响或贡献而言,具有重要的参考意义.

上海市是我国城市水体污染监测与管控的重点区域,市域内河流水质污染随区域下垫面土地利用类型及城市化发展程度而存在显著的差异,特别是在高人口密度和高发展程度的中心城区,频繁的市政管网污水输入(雨天溢流为主)导致这些区域的受纳河流普遍存在严重的黑臭问题^[11]. 在此背景下,该市域内河流水体的碳排放特征也可能随区域水质的差异而显著不同. 因此,以上海市河流水体为研究对象来解析城镇河流的 CO₂ 及 CH₄ 排放特征及地域分布将更具代表性,同时也可更为清晰地对比解释市政排水管网污水输入所造成的影响.

本文以上海市市郊城镇河网系统 R1 与中心城区河道 R2 为研究对象,分别监测了旱天时 R1 与 R2 的 CO₂ 及 CH₄ 排放通量,以及雨天时 R2 河道内市政排水管网溢流污水输入造成的 CO₂ 及 CH₄ 排放通量实时波动. 在此基础上,笔者进一步通过环境因子数据的相关性统计,分析了河流污染类型与 CO₂ 及 CH₄ 排放通量的关联影响,同时解释了市政排水管网污水输入影响城镇河流 CO₂ 及 CH₄ 排放的机制过程.

1 材料与方法

1.1 研究区域概况与采样点布局

上海市市郊城镇河网 R1、中心城区河道 R2 及各自河道采样点的地理位置信息参见图 1. 河网 R1 总长 2453.3 km,其汇水区下垫面用地类型以居民区及农业区为主,水域内分别布设了 5 个采样点(S1~S5,均在河网干流上). 该河网受到市政排水管网污水输入影响较小,大部分干流水体为Ⅳ类水,少部分为Ⅴ类水. 河道 R2 全长 1.5 km,汇水区下垫面用地类型以居民区为主,布设了 2 个采样点(S6、S7). 在旱天条件下,该河道属于Ⅴ类水体,主要污染物为有机物及氨氮等(COD 约为 $15 \sim 40$ mg·L⁻¹,

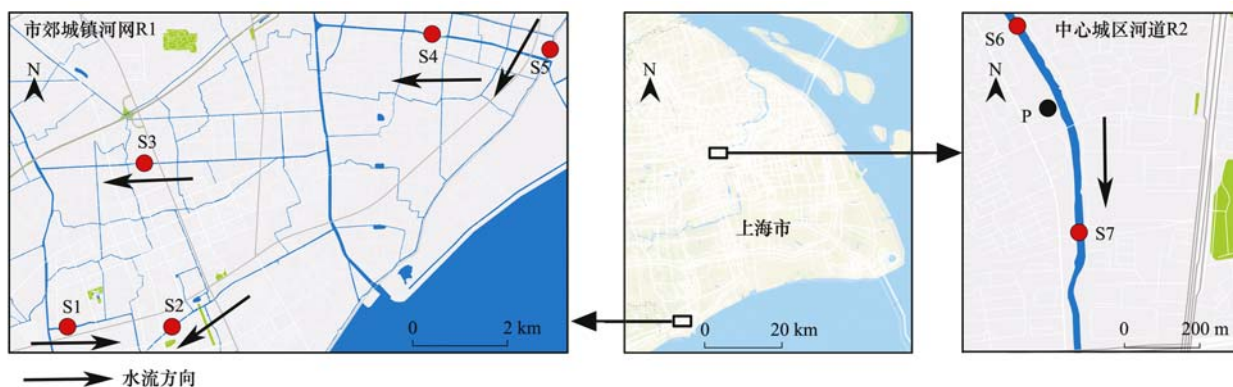


图1 河网 R1 和河道 R2 采样点分布示意

Fig. 1 Sampling sites in river network R1 and river R2

NH_4^+-N 约为 $0.5 \sim 4.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). 在雨天条件下, 该河道常出现严重的水体黑臭现象. 截流式分流制雨水泵站 P 位于 R2 采样点 S6 下游 30 m, S7 上游 50 m 处, 设计最大排水流量 $14.3 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, 服务面积为 3.74 km^2 (以居民区为主). 该泵站建设年代久远, 承接的雨水管网系统存在严重的雨污混接问题, 因而其前池旱流污水水质差, 以 COD ($309 \sim 416 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 及 NH_4^+-N ($23.0 \sim 30.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 污染为主. 雨天时溢流污水的 COD 与 NH_4^+-N 浓度范围分别可达 $410 \sim 950 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $16.1 \sim 32.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

1.2 河道及泵站溢流样品采集与现场水质及气体指标测定

本研究于 2018 ~ 2019 年春、夏、秋、冬各季 (2018 年 12 月、2019 年 4 月、7 月与 9 月) 的旱天 (即采样当天未发生降雨) 分别进行了一次河水及河道底泥样品的采集 (S1 ~ S7), 并于 2019 年 6 月 (本地雨季) 的某次降雨事件中连续采集了泵站 P 溢流污水与 S6 及 S7 的河水样品. 溢流污水水样采集于泵站 P 前池, 采样从降雨开泵开始持续 2 h, 间隔 15 min. 当次降雨总降雨量为 15 mm, 平均降雨强度为 $0.19 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, 总溢流量为 $3.93 \times 10^4 \text{ m}^3$, 前期晴天数为 9 d.

在旱天及雨天的每次采样中, 使用顶空瓶封存 30 mL 河水样品, 以用于后续测定各点位河水中溶解性 CO_2 及 CH_4 的实时浓度, 步骤详见 1.4 节所述. 同时, 使用便携式气体监测仪测定相应点位的大气 CO_2 及 CH_4 浓度. 旱天采集河水样时, 另使用多参数水质测定仪 (WTW, 德国) 测定现场的 pH、溶解氧 (DO)、电导率和温度 (T) 等水质指标.

河水样采集使用玻璃采样器 (河面以下 30 cm), 河道沉积物采集则使用活塞式柱状沉积物采样器. 样品采集、运输及保存 (4°C 低温) 的具体方法参照文献 [12]. 降雨量使用雨量计 (SRH1-1) 测定, 泵站放江数据来源于泵站 SKADA 系统记录. 沉积物样品采集后于 $5000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速下离心 10 min, 提取上清液, 即间隙水 [13]. 样品采集后需在 24 h 内完成所有检测工作.

1.3 实验室水质指标测定

河道河水与沉积物间隙水化学需氧量 (COD)、总氮 (TN)、氨氮 (NH_4^+-N) 及悬浮物 (SS) 等水质指标的测定方法参照文献 [14]. 溶解性有机碳 (DOC) 使用总碳分析仪 (TOC-L, SHIMADZU) 测定.

1.4 CO_2 和 CH_4 排放通量的测定与计算

R1 与 R2 水体的 CO_2 及 CH_4 饱和度及排放通量依据 Liss 等 [15] 提出的基于溶解性 CO_2 和 CH_4 测定的双层模型法进行核算. 该方法基本步骤主要包

括了溶解性 CO_2 与 CH_4 浓度测定, 以及水气界面气体通量计算.

溶解性 CO_2 和 CH_4 浓度采用顶空法测定. 现场注满河流水样的 30 mL 顶空瓶再在实验室用气密性注射器注入 10 mL 高纯 N_2 , 同时通过另一注射器排出 10 mL 水样, 形成顶空 [16], 后在 50°C 恒温水浴振荡 1 h [17]. 然后, 使用注射器收集 2 mL 顶空气体于气袋中. 根据水样中气体的大致浓度及检测设备要求, 用 N_2 将气袋气体稀释 50 ~ 100 倍. 使用气相色谱仪 (GC7890B, Agilent) 测定 CO_2 和 CH_4 的浓度.

根据亨利定律计算得到顶空瓶液相中溶解性 CO_2 和 CH_4 的浓度 [18], 即河流水体中溶解性 CO_2 和 CH_4 的浓度. 进一步通过水气界面分子扩散模型, 得到 CO_2 和 CH_4 的排放通量 [19]. 水气界面气体通量计算公式见式 (1):

$$F = K_w \times (c_{\text{obs}} - c_{\text{eq}}) \quad (1)$$

式中, F 表示气体排放通量, K_w 表示气体交换速度, $\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$; c_{obs} 表示平衡前水样的气体浓度, 即水体在采样时的气体浓度, $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; c_{eq} 表示采样时的大气分压条件下, 水体中溶解性气体的平衡浓度, $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. 其中, c_{eq} 可以通过布式系数 (Bunsen coefficient) 计算得出 [20], 具体公式见式 (2):

$$c_{\text{eq}} = \beta \times P_{\text{gas}} \quad (2)$$

式中, β 表示气体的布式系数 [$\text{mL} \cdot (\text{L} \cdot \text{Pa})^{-1}$]; P_{gas} 表示气体在大气中的分压 (10^{-6}).

气体交换速度 K_w 计算见式 (3) ~ (5):

$$K_w = 0.17 \times U_{10} \times (S_e/600)^{-2/3} \quad (3) \\ (0 < U_{10} \leq 3.6)$$

$$K_w = (2.85 \times U_{10} - 9.65) \times (S_e/600)^{-1/2} \quad (4) \\ (3.6 < U_{10} \leq 13)$$

$$K_w = (5.9 \times U_{10} - 49.3) \times (S_e/600)^{-1/2} \quad (5) \\ (13 < U_{10})$$

式中, U_{10} 为点位 10 m 高度的现场风速 ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$), 数据参见中国天气网 (www.weather.com.cn) 发布的本研究采样当日的地区监测数据; S_e 为水的动力黏度 (μ) 与待测气体分子扩散速率 (D) 之比 [21].

1.5 环境因子相关性统计分析

为进一步分析河网 R1 与河道 R2 河水及沉积物的环境因子 (水质指标) 与 CO_2 及 CH_4 溶解性浓度、排放通量的统计学相关性, 本研究整合旱天条件下两条河道河水与沉积物间隙水的 COD、DOC、TN、 NH_4^+-N 、DO、电导率、 T 、pH、 CO_2 及 CH_4 排放通量等指标数据, 并进行了主成分分析 (principal component analysis, PCA) [22].

2 结果与分析

2.1 河网 R1 与河道 R2 河水及沉积物的水质指标

2.1.1 旱天条件下 R1 与 R2 的水质指标

旱天条件下,R1 与 R2 河水及沉积物的水质指标数据如表 1 所示. 不论是河水还是沉积物的 COD 或 DOC,R2 均高于 R1,但仅在河水 DOC 上 R2 显著高于 R1 ($P < 0.05$),分别为 $13.07 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 与 5.76

$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 此外,从 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 及 TN 的分布特征来看,R2 河水及沉积物中具有更高的数值,但仅在沉积物 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 上 R2 显著高于 R1 ($P < 0.05$),分别为 $10.32 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 与 $4.95 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 在另一方面,R2 的 SS 为 $31.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,显著高于 R1 的 $2.90 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($P < 0.05$),并且 R2 的电导率也显著大于 R1 ($P < 0.05$). 此外,R2 的 pH 也显著小于 R1 ($P < 0.05$).

表 1 旱天时河网 R1 与河道 R2 河水与沉积物间隙水的水质指标

Table 1 Characteristics of the surface water and sediment samples collected from river network R1 and river R2 in dry weather

指标	河网 R1		河道 R2		R1 与 R2 差异显著度 P 值 ²⁾	
	河水	沉积物	河水	沉积物	河水	沉积物
DO/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	3.30 ± 0.40	— ¹⁾	2.02 ± 0.22	—	0.031	—
电导率/ $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$	0.54 ± 0.10	—	0.66 ± 0.24	—	0.004	—
pH	7.51 ± 0.06	—	7.22 ± 0.05	—	0.003	—
COD/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	12.20 ± 0.75	142.60 ± 34.99	19.50 ± 5.72	196.50 ± 74.07	0.135	0.162
DOC/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	5.76 ± 0.69	41.20 ± 10.22	13.07 ± 2.97	69.01 ± 18.07	0.02	0.100
TN/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1.82 ± 0.34	8.38 ± 2.47	2.25 ± 1.03	17.03 ± 5.89	0.164	0.164
$\text{NH}_4^+ \text{-N}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.31 ± 0.14	4.95 ± 2.09	0.85 ± 0.68	10.32 ± 0.95	0.221	0.019
SS/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	2.90 ± 0.70	—	31.00 ± 3.00	—	0.001	—

1) “—”表示文章中没有相关数据; 2) $P < 0.05$,表示该指标 R1 和 R2 差异显著

2.1.2 雨天条件下 R2 河水与泵站 P 溢流污水水质指标的实时变化

图 2 显示了雨天条件下 R2 河水与泵站 P 溢流污水水质指标的实时变化. 其中,泵站 P 的 COD、TN、 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 及 SS 的平均浓度分别达到了 $589 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $53.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $22.69 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 及 $5.35 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. 特别是其初期溢流污水,COD、TN 和 SS 分别达到 $910 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $62.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $9.20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. 溢流污水进入受纳河道 R2 后,短期内(15min)引起下游河道水质指标的急剧上升,其 COD、TN、 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 和 SS 平均浓度分别达到了 355 、 30.20 、 17.19 和 $3.93 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 受纳河道水质 4 类指标在 $15 \sim 30 \text{ min}$ 达到最大数值 (COD 为 $651 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、TN 为 $51.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 为 $30.29 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 SS 为 $8.75 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$). 采样期间,上游河道的 COD、TN、 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 和 SS 平均浓度分别为 32 、 3.86 、 2.02 和 $0.57 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

2.2 河网 R1 与河道 R2 水体的 CO₂ 及 CH₄ 排放通量

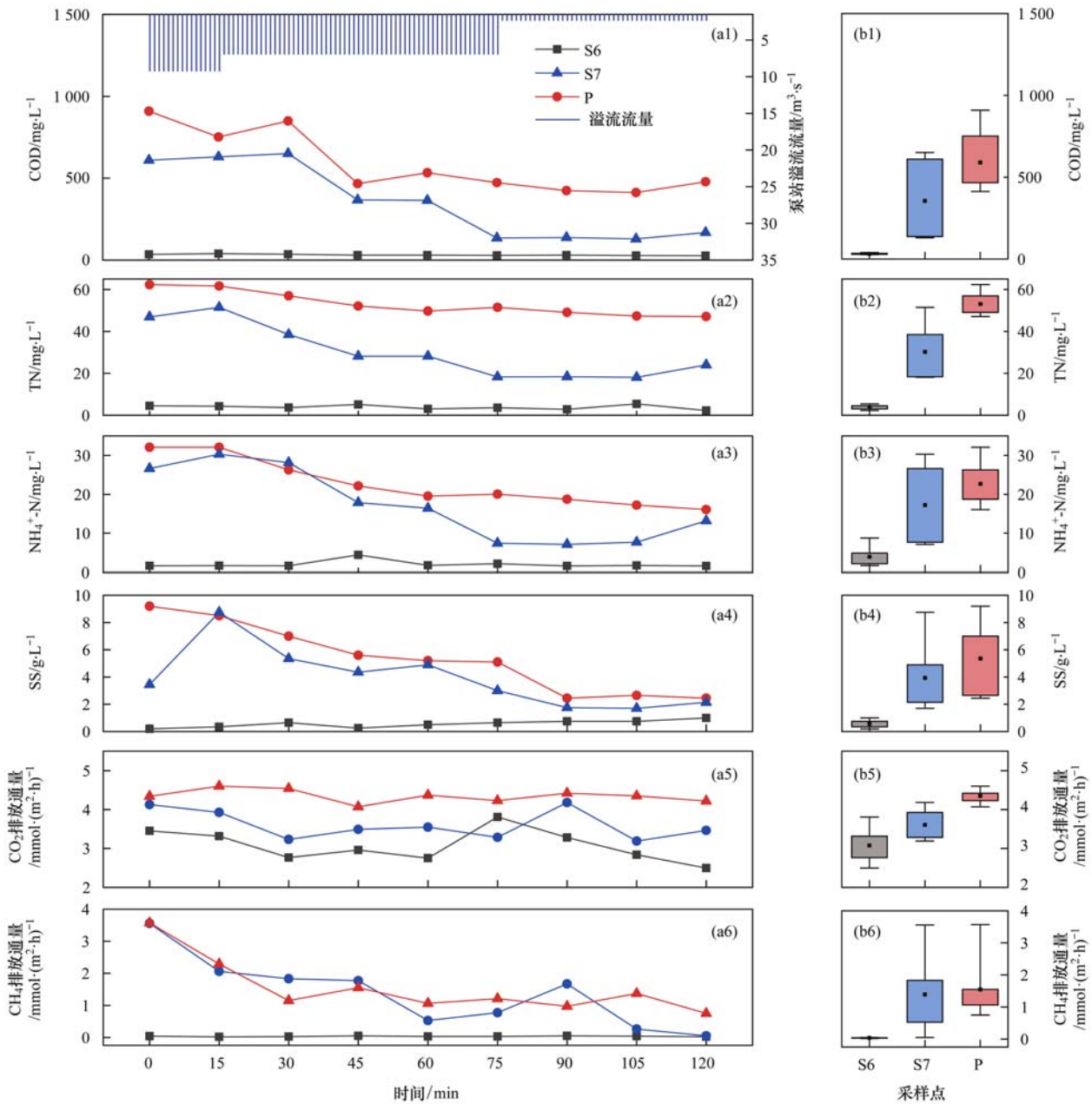
旱天时,河网 R1 与河道 R2 均表现出高强度的 CO₂ 及 CH₄ 排放通量(见图 3). R1 的 CO₂ 平均排放通量为 $(1.53 \pm 0.39) \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$. 在所有的 R1 点位中,S5 的 CO₂ 排放通量最高,达到了 $(2.17 \pm 0.18) \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$. R1 的 CH₄ 平均排放通量为 $(9.26 \times 10^{-3} \pm 9.18 \times 10^{-3}) \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$,其中 S1 点位最高,达到了 $(2.52 \times 10^{-2} \pm 1.36 \times 10^{-2}) \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$. R2 的 CO₂ 平均排放通量为 $(2.48$

$\pm 1.02) \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$,其中 S7 点位通量最高,达到了 $(3.02 \pm 1.08) \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$. R2 的平均 CH₄ 排放通量为 $(1.21 \times 10^{-2} \pm 0.71 \times 10^{-2}) \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$,其中 S7 点位最高,达到了 $(1.25 \times 10^{-2} \pm 0.74 \times 10^{-2}) \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$. 由此可知,旱天时 R1 与 R2 的 CO₂ 与 CH₄ 排放通量基本处于同一数量级. 但是,不论是 CO₂ 还是 CH₄ 的平均排放通量,R2 都显著大于 R1,其两项通量分别达到了 R1 的 1.62 与 1.10 倍. 此外,从排放通量的数值分布范围来看,R2 的 CO₂ 排放通量分布范围大于 R1,但 CH₄ 反而小于 R1.

雨天时,R2 水体 CO₂ 与 CH₄ 排放通量的实时及数据统计如图 2 所示. 泵站 P 上游 S6 点位水体中的 CO₂ 及 CH₄ 排放通量增加,分别达到了 $(3.07 \pm 0.56) \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 与 $(0.034 \pm 0.01) \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$,是旱天时的 1.50 与 2.72 倍. 在此降雨事件过程中,S7 水体中 CH₄ 的排放通量有了极大地提升,平均约为 $(1.39 \pm 1.04) \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$,已达到了旱天时的 119 倍;此外,从实时监测过程来看,S7 的 CH₄ 排放通量存在相比于旱天条件下显著扩大的波动范围,表明此过程中排放通量变化幅度差异较大. 相比之下,S7 的 CO₂ 排放通量提升幅度较小,平均排放通量为 $(3.60 \pm 0.36) \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$,仅为旱天时的 1.19 倍.

2.3 河网 R1 与河道 R2 的环境因子与 CO₂ 及 CH₄ 排放通量 PCA 分析

本研究将水体(W)与沉积物(S)的环境因子分



(a) 水质指标及 CO₂ 与 CH₄ 通量时间变化; (b) 水质指标及 CO₂ 与 CH₄ 通量统计

图2 雨天时河道 R2 水体与泵站 P 溢流的水质指标以及 CO₂ 与 CH₄ 排放通量的变化

Fig. 2 Real-time variation of the water quality and CO₂ and CH₄ fluxes occurring in river R2 surface

water and pump station P overflow water in wet weather

为3类,即有机物指标(COD、DOC)、氮化物指标(TN、NH₄⁺-N)及物理指标(pH、SS、DO、电导率),对R1与R2的环境因子与CO₂及CH₄排放通量进行了PCA分析。

R1的PCA分析结果显示[图4(a)],R1的PC1可解释总方差的38.9%,PC2可解释总方差的26.4%,二者合计解释65.3%的数据集总方差。R2的PC1可解释总方差的44.8%[见图4(b)],PC2可解释总方差的31.4%,二者合计解释76.2%的数据集总方差。

从各水体点位的环境因子影响来看,在R1中,

S1、S2点位与TN(S)、TN(W)、NH₄⁺-N(S)相关性较高,S3、S4与COD(W)、DOC(S)相关性较高,S5与COD(S)、NH₄⁺-N(W)、pH(W)与电导率(W)相关性较高。在R2中,S6与NH₄⁺-N(W)、TN(W)、DOC(S)相关性较高,S7与NH₄⁺-N(S)、TN(S)、DOC(S)相关。

从环境因子与碳排放通量的相关性来看,R1的CO₂排放通量与电导率(W)、COD(S)、NH₄⁺-N(W)、pH(W)、DO(W)、SS(W)表现出相关性,CH₄排放通量与T(W)、DOC(S)、TN(S)、NH₄⁺-N(S)、TN(W)呈一定的相关性。同时,R2的结果显示其

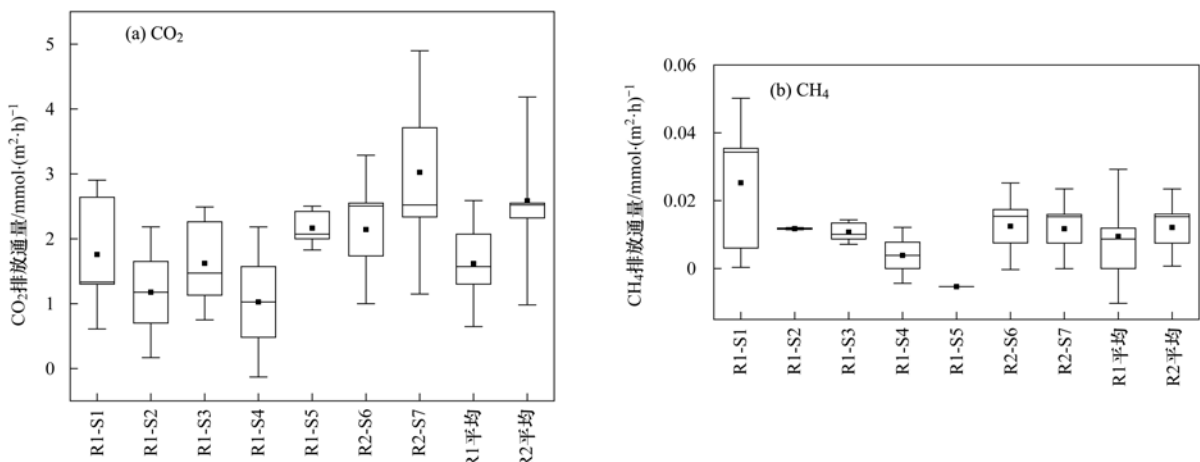
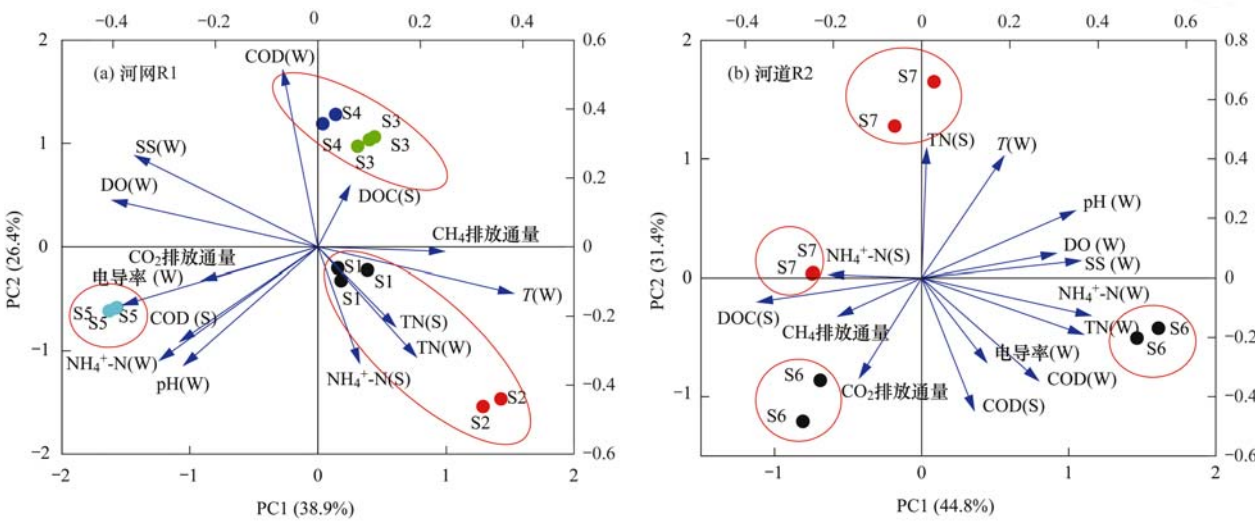


图3 旱天条件下河网 R1 与河道 R2 的 CO₂ 与 CH₄ 排放通量

Fig. 3 CO₂ and CH₄ fluxes occurring in river network R1 and river R2 in dry weather



上轴与右轴刻度表示环境因子变量,下轴与左轴刻度表示采样点

图4 旱天时河网 R1 与河道 R2 环境因子相关性分析

Fig. 4 Correlation analysis of the environmental factors determined in river network R1 and river R2 in dry weather

CO₂ 排放通量与 COD(S)、DOC(S)表现出一定的相关性,CH₄ 排放通量则与 DOC(S)、NH₄⁺-N(S)表现出一定的相关性。

3 讨论

3.1 河网 R1 与河道 R2 河水及沉积物的水质特征

旱天条件下,从 R1 与 R2 的 COD 及 DOC 浓度来看(见 2.1.1 节),R2 的有机污染程度要高于 R1。此外,从 NH₄⁺-N 及 TN 的分布特征来看,R2 河水及沉积物中更高的数值印证了河道 R2 有更多的生活性污水输入^[23]。在另一方面,R2 的 SS 比 R1 高出了一个数量级,并且 R2 的电导率也明显大于 R1,且 pH 与 DO 均小于 R1。由此可见,相比于市郊城镇河网 R1,中心城区河道 R2 常态下存在更严重的污染状况。

雨天条件下,R2 水体与泵站 P 溢流污水的水质

指标变化如 2.1.2 节所述。泵站 P 溢流污水的污染物浓度整体较高,特别是初期溢流污水,携带了高浓度的有机物、含氮化合物及悬浮物质。溢流污水进入接纳水体后,短期内引起下游河道水体水质的迅速恶化,有机物、含氮化合物、悬浮物浓度远高于旱天及雨天上游水质。除此以外,在河道的上游,与旱天相比,水体水质有一定程度的下降。雨水径流污染可能是造成此现象的重要原因。雨水径流的水质污染状况严重^[24-26],进入河道后会导致河道污染物浓度上升。

3.2 旱天条件下城镇河流的 CO₂ 及 CH₄ 排放现状

随着全球城市化发展的加速,城镇河流生态系统的自然碳循环过程愈发受到人类活动广泛且深远的影响,直接导致了水体 CO₂ 及 CH₄ 产生与释放的异常。鉴于理解这种影响的重要性,近些年来关于城镇河流的 CO₂ 与 CH₄ 排放问题逐渐受到更多的研

究聚焦.

本研究对近几十年来国内外关于城镇河流碳排放(旱天)的主要研究数据进行了统计分析(见图5). 数据显示这些河流的溶解性 CO_2 和 CH_4 均处于过饱和状态,即这些河流呈现明显的碳排放输出通量, CO_2 排放通量范围达到 $-0.35 \sim 14.55 \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, CH_4 排放通量则达到 $-5.77 \times 10^{-6} \sim 2.66 \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$.

城镇河流本身的碳含量及碳排放通量直接受到上游汇水区域输出的人为污染的影响. 因此,这些河流的碳排放潜能及过程,与其本身的污染水平存在显著的关联^[27]. 在统计数据中,金川河及苏州河两条河流分别流经南京与上海两座高人口密度城市的中心城区,污染程度高. 特别是金川河,常年为劣 V 类水体,除自然降雨外,无清洁水源流入,粪水及生活垃圾大量排入造成严峻的水体污染^[28]. 苏州河是上海市内污染相对严重的城镇河流,水体 DOC 浓度甚至达到了 $37.86 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[29]. 在此背景下,这两条河流表现出明显较高的碳排放通量特征,其 CO_2 分别达到了 $(14.55 \pm 8.52) \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 与 $0.96 \sim 13.27 \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, CH_4 也分别达到了 $(2.66 \pm 3.38) \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 与 $0.023 \sim 0.17 \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ ^[28,29]. 相似的是,圣佩德罗河存在上游农场及水产养殖业废水输入等问题^[30],其 CO_2 与 CH_4 排放通量分别也有 $3.04 \sim 7.38 \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 与 $1.42 \times 10^{-3} \sim 2.08 \times 10^{-3} \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$. 同样地,由于市政排水管网污水的输入,相比于市郊城镇河网 R1,中心城区河道 R2 常态下存在更严重的污染状况(见 2.1.1 节), CO_2 通

量也较高 [CO_2 排放通量为 $(2.48 \pm 1.02) \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, CH_4 排放通量为 $(1.21 \times 10^{-2} \pm 7.09 \times 10^{-3}) \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$].

相对而言,其他本身污染较低的城镇河流均表现出相对更低的碳排放通量,如黑水滩河、淀浦河及河网 R1 均地处市郊^[29,31],人口密度相对较低,因而其水体碳排放也更低 [CO_2 排放通量分别为 $-0.35 \sim 3.19 \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 、 $-0.16 \sim 11.93 \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 与 $(1.53 \pm 0.39) \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, CH_4 排放通量分别为 $9.5 \times 10^{-2} \sim 3.21 \times 10^{-1} \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 、 $7.8 \times 10^{-4} \sim 2.1 \times 10^{-2} \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 与 $(9.26 \pm 9.18) \times 10^{-3} \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$]. 法国塞纳河流域下垫面以农业用地为主(农田占比达 56.8%)^[9],其水体污染较低, CO_2 与 CH_4 排放通量仅为 $1.6 \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 与 $0.0025 \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$.

3.3 城镇河流水体污染类型对 CO_2 及 CH_4 排放特征的关联影响

城镇河流的污染类型限制了其水体内部所能发生碳循环的物质条件(如碳氮含量或碳氮比等),同时也限制了气体溶解能力、氧化还原水平等物理化学条件,从而对 CO_2 及 CH_4 的产生与排放过程产生直接影响,进而造成了不同污染类型下城镇河流碳排放特征的差异. 本研究基于 PCA 统计结果(见 2.3 节)讨论了旱天条件下河流有机污染、氮污染及物理因子对水体 CO_2 和 CH_4 排放特征的影响.

从河流整体污染类型来看,有机污染、氮污染共同影响着 R1 及 R2 水体水质,特别是 R2,受有机污染与氮污染影响严重,整体污染水平较高. 此外,R1

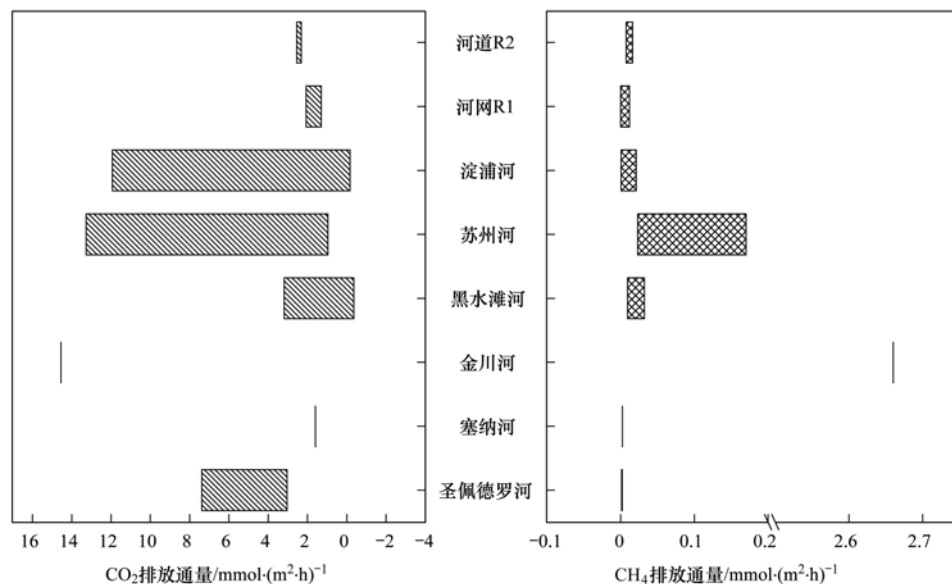


图5 旱天条件下全球多条城镇河流的 CO_2 及 CH_4 排放通量统计

Fig. 5 Statistics on CO_2 and CH_4 fluxes emitted in urban rivers around the world in dry weather

还更为显著地受到物理因子的影响。

通过 PCA 统计结果对比影响 R1 与 R2 碳排放的环境因素,可知在这两条城镇河流中,沉积物的有机污染都对河流碳排放,特别是 CH₄ 的排放,起着主要的作用,这与 Romeijn 等^[32]对河流沉积物的研究结论是一致的,即沉积物中有机物越高,则 CH₄ 的产率越高。

此外,氮污染也是驱动这两条城镇河流碳排放差异的重要因素。在河网 R1 水体中,氮污染对每个点位水质的影响不同,但从总体上看,其碳排放同时受到水体与沉积物氮污染的影响[见图 4(a)]。显著不同的是,R2 水体中只有 CH₄ 排放通量受到沉积物氨氮污染的影响[见图 4(b)]。R1 的 S1、S2 点位与 R2 的 S6、S7 点位分别位于市郊城镇中心与中心城区,下垫面以居民区为主,有较频繁的污染源生活污水输入(大量含氮化合物)^[33],R1 的 S3、S4 及 S5 等点位位于该市郊城镇周边,下垫面以工业区与农业区为主,水体污染源较为复杂。此外,R2 水体沉积物氨氮污染与 CH₄ 排放通量的显著关系可能进一步说明了该河道长期生活性污水输入导致的河底生态恶化及厌氧缺氧状态。

水体物理因子也是影响城镇河流碳排放特征的重要因素。在污染程度较低的 R1,水体物理因子如电导率、DO、pH 对 CO₂ 排放的正相关性明显。但是,在污染程度较高的 R2 中,物理因子与 CO₂ 与 CH₄ 排放通量反而无明显正相关性。这就是说,对于污染严重的城镇河流,物理因子并不会对碳排放起显著的促进作用。特别是 DO,在 R1 中,DO 与 CO₂ 排放通量呈正相关,与 CH₄ 排放通量呈负相关;在 R2 中,DO 与 CO₂、CH₄ 排放通量均呈负相关,且 CO₂ 与 CH₄ 呈较明显的正相关。这表明,在溶解氧较高的水体环境中,好氧与厌氧过程均会产生 CO₂,特别是好氧过程产生的 CO₂ 量更大^[34];相比之下,在溶解氧较低的环境中,CO₂ 的产生过程可能与 CH₄ 更为同步,即受到厌氧过程的影响更大^[34]。

3.4 排水管网污水输入对城镇河流 CO₂ 和 CH₄ 排放的影响

排水管网频繁的雨天放江及少部分的旱天放江与潜在直排,是直接导致城镇河流水质恶化的关键原因^[35]。仅在 2016 年,上海市防汛泵站总放江量已达到 $2.6 \times 10^8 \text{ m}^3$ 。在短期及长期的尺度上,受这些排水管网污水输入的影响,河流中 CO₂ 与 CH₄ 的排放通量呈现不同程度的提高。

从短期来看,排水管网污水直排,主要是泵站雨天放江,也包括少部分的旱天放江及潜在直排(2012 年上海市中心城区旱天放江水量占

12.27%^[36]),会在较短的时间内释放出大量高污染负荷的污水。在此过程中 CH₄ 释放通量巨大,最高可达旱天时的 119 倍。Guisasola 等^[37]的研究认为,市政管网污水中通常含有高度过饱和的溶解性 CH₄。此外,在管网系统内一定的水压下,沉积物也会赋存大量的 CH₄ 水合物^[38]。因而,在泵站溢流期间,前池内因开泵造成的剧烈水力扰动会导致泵站污水与沉积物中的溶解态与水合物形态的 CH₄ 形成气体而大量释放,同时会有相当体量的 CH₄ 会随溢流直接进入河道水体,造成河道水体短时间内剧烈的 CH₄ 释放。目前关于自然水体沉积物的研究也表明,由于厌氧环境的存在,沼泽湿地^[39]、湖泊^[39]和海洋^[40]等沉积物中也有丰富的 CH₄ 水合物。短时间大量的污水进入河道时会造成沉积物扰动^[41],释放大量的 CH₄。

在长期的时间尺度下,放江水体中包含的污水未经处理,携带并转运了大量如蛋白质、糖类等高生化可利用性有机污染物^[42]及厌氧发酵菌等活性微生物^[43]进入河道,引起河流水体水质变化,进而增强河流碳循环,最终从根本上提高了河流的 CO₂ 与 CH₄ 排放潜势。姜浩等^[44]利用三维荧光及平行因子分析模型对管网污水有机物的表征显示,管网污水有机物以可降解性高的类色氨酸物质为主(包括蛋白质等)。这些高可降解性含氮机底物的长期持续输入,导致受纳河道水体(包括沉积物)本身以腐殖酸及富里酸等难降解自然有机物为主的碳氮源结构发生显著变化^[45],致使水生微生物体的大量增殖和生物多样性的降低^[46],并促进微生物能量代谢、物质合成及产甲烷等生化过程的持续强化。

4 结论

(1)旱天时,中心城区河流在 CO₂ 与 CH₄ 两项通量上均高于市郊城镇河流,中心城区河流的 CO₂ 与 CH₄ 排放通量为 $(2.48 \pm 1.02) \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 与 $(1.21 \times 10^{-2} \pm 0.71 \times 10^{-2}) \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$,市郊城镇河网的 CO₂ 与 CH₄ 排放通量为 $(1.53 \pm 0.39) \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 与 $(9.26 \times 10^{-3} \pm 9.18 \times 10^{-3}) \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 。雨天时,中心城区河流上游与下游的碳排放通量均有所增加,受市政排水管网污水影响,下游的 CH₄ 通量增幅最大,可达 $(1.39 \pm 1.04) \text{ mmol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$,为旱天时的 119 倍。

(2)河流碳排放统计结果表明,旱天时,城镇河流表现出明显的碳排放。另外,城镇河流碳排放与本身污染水平呈现明显的关联性,污染程度高的河流碳排放强度也高。

(3)从PCA分析结果来看,河流有机污染是影响碳排放的重要因素,在中心城区河流与市郊城镇河网中都有体现;不同下垫面河流的氮污染特征存在一定的区别,导致河流碳排放与氮污染的相关性也有所不同;同时,在污染较轻的城镇河流中,水体物理因子也是一个重要的影响因素。

(4)在排水管网污水输入对城镇河流的碳排放的影响上,短期,排水管网污水输入会向城镇河流中输入大量的 CH_4 ,造成河流瞬时通量剧增;长期影响上,污水输入会促进城镇河流的碳循环,提高河流的 CO_2 与 CH_4 排放潜势。

参考文献:

- [1] 包宇飞. 雅鲁藏布江水文水化学特征及流域碳循环研究[D]. 北京:中国水利水电科学研究院, 2019.
- [2] 王晓锋. 大都市区河网体系碳排放研究[D]. 重庆:重庆大学, 2017.
- [3] Raymond P A, Hartmann J, Lauerwald R, *et al.* Global carbon dioxide emissions from inland waters[J]. *Nature*, 2013, **503** (7476): 355-359.
- [4] 张海艳. 流域城镇化格局与河流氮磷的空间关系[J]. *环境与发展*, 2019, **31**(7): 177-179.
Zhang H Y. Spatial relationship between basin urbanization pattern and river nitrogen and phosphorus[J]. *Environment & Development*, 2019, **31**(7): 177-179.
- [5] 张燕, 陶进雄, 梁妙, 等. 中山市典型污染河涌水体整治试验方法和效果分析[J]. *环境工程*, 2019, **37**(10): 73-77.
Zhang Y, Tao J X, Liang M, *et al.* Experimental methods and effect analysis of water body regulation of typical polluted urban rivers in Zhongshan, China[J]. *Environmental Engineering*, 2019, **37**(10): 73-77.
- [6] 王晓锋, 袁兴中, 陈槐, 等. 河流 CO_2 与 CH_4 排放研究进展[J]. *环境科学*, 2017, **38**(12): 5352-5366.
Wang X F, Yuan X Z, Chen H, *et al.* Review of CO_2 and CH_4 emissions from rivers[J]. *Environmental Science*, 2017, **38** (12): 5352-5366.
- [7] Taghipour M, Tolouei S, Autixier L, *et al.* Normalized dynamic behavior of combined sewer overflow discharges for source water characterization and management[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, **249**: 109386.
- [8] Park J H, Nayna O K, Begum M S, *et al.* Reviews and syntheses: anthropogenic perturbations to carbon fluxes in Asian river systems-concepts, emerging trends, and research challenges[J]. *Biogeosciences*, 2018, **15**(9): 3049-3069.
- [9] 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.
- [10] Smith R M, Kaushal S S, Beaulieu J J, *et al.* Influence of infrastructure on water quality and greenhouse gas dynamics in urban streams[J]. *Biogeosciences*, 2017, **14**(11): 2831-2849.
- [11] 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.
- [12] 曾彦君. 分流制雨水系统旱流污水截流效果及改善对策研究[D]. 上海:同济大学, 2008.
- [13] 丁帅, 王圣璐, 张蕊, 等. 滇池水生植物分布对沉积物间流水磷浓度的影响[J]. *环境科学*, 2016, **37**(10): 3828-3834.
- Ding S, Wang S R, Zhang R, *et al.* Concentration of phosphorus in sediments interstitial water as affected by distribution of aquatic plants in Dianchi Lake[J]. *Environmental Science*, 2016, **37** (10): 3828-3834.
- [14] HJ/T 91-2002, 地表水和污水监测技术规范[S].
- [15] Liss P S, Slater P G. Flux of gases across the air-sea interface[J]. *Nature*, 1974, **247**(5438): 181-184.
- [16] 臧昆鹏, 王菊英, 赵化德, 等. 顶空平衡-双通道气相色谱法测定海水中溶解态甲烷和氧化亚氮[J]. *环境化学*, 2014, **33**(12): 2094-2101.
Zang K P, Wang J Y, Zhao H D, *et al.* Simultaneous determination of dissolved CH_4 and N_2O in seawater using head space-dual channel GC system[J]. *Environmental Chemistry*, 2014, **33**(12): 2094-2101.
- [17] 杨丽莉, 姚朝英, 张平奇. 手工静态顶空法测定水中挥发性卤代烃的操作关键[J]. *环境监测管理与技术*, 2005, **17** (6): 45.
- [18] Abraham M H, Acree W E Jr, Hoekman D, *et al.* A new method for the determination of Henry's law constants (air-water-partition coefficients)[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2019, **502**: 112300.
- [19] 胡涛, 黄健, 丁颖, 等. 基于漂浮箱法和扩散模型法测定淡水养殖鱼塘甲烷排放通量的比较[J]. *环境科学*, 2020, **41** (2): 941-951.
Hu T, Huang J, Ding Y, *et al.* Comparison of floating chamber and diffusion model methods for measuring methane emissions from inland fish-aquaculture ponds[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(2): 941-951.
- [20] 孙玮玮, 王东启, 陈振楼, 等. 长江三角洲平原河网水体溶存 CH_4 和 N_2O 浓度及其排放通量[J]. *中国科学(B辑:化学)*, 2009, **39**(2): 165-175.
- [21] Wanninkhof R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1992, **97**(C5): 7373-7382.
- [22] Zeinalzadeh K, Rezaei E. Determining spatial and temporal changes of surface water quality using principal component analysis[J]. *Journal of Hydrology: Regional Studies*, 2017, **13**: 1-10.
- [23] Zhang C L, Geng X S, Wang H, *et al.* Emission factor for atmospheric ammonia from a typical municipal wastewater treatment plant in South China[J]. *Environmental Pollution*, 2017, **220**: 963-970.
- [24] 赵晨. 北京城区径流雨水中DOM表征及其与铜离子相互作用研究[D]. 北京:北京建筑大学, 2016.
- [25] 冯萃敏, 米楠, 王晓彤, 等. 基于雨型的南方城市道路雨水径流污染物分析[J]. *生态环境学报*, 2015, **24**(3): 418-426.
Feng C M, Mi N, Wang X T, *et al.* Analysis of road runoff pollutants in northern city based on the typical rainfall[J]. *Ecology and Environment Sciences*, 2015, **24**(3): 418-426.
- [26] Zhao C, Wang C C, Li J Q, *et al.* Dissolved organic matter in urban stormwater runoff at three typical regions in Beijing: chemical composition, structural characterization and source identification[J]. *RSC Advances*, 2015, **5**(90): 73490-73500.
- [27] Yang S S, Chen I C, Liu C P, *et al.* Carbon dioxide and methane emissions from Tanswei River in Northern Taiwan[J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2015, **1**(6): 52-61.
- [28] 韩洋. 南京市河流温室气体排放通量及其影响因素的研究[D]. 南京:南京信息工程大学, 2013.
- [29] 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.
- [30] Ferrón S, Ortega T, Gómez-Parra A, *et al.* Seasonal study of dissolved CH₄, CO₂ and N₂O in a shallow tidal system of the bay of Cádiz (SW Spain) [J]. *Journal of Marine Systems*, 2007, **66**(1-4): 244-257.
- [31] 龚小杰, 王晓锋, 袁兴中, 等. 城镇快速发展对河流温室气体溶存及扩散通量的影响——以重庆市黑水滩河流域场镇为例[J]. *生态学报*, 2019, **39**(22): 8425-8441.
- Gong X J, Wang X F, Yuan X Z, *et al.* Effects of field towns development on the dissolved and diffusion fluxes of greenhouse gases in Heishuitan River basin, Chongqing [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2019, **39**(22): 1-17.
- [32] Romeijn P, Comer-Warner S A, Ullah S, *et al.* Streambed organic matter controls on carbon dioxide and methane emissions from streams [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53**(5): 2364-2374.
- [33] Huang W M, Bi Y H, Hu Z Y, *et al.* Spatio-temporal variations of GHG emissions from surface water of Xiangxi River in Three Gorges Reservoir region, China [J]. *Ecological Engineering*, 2015, **83**: 28-32.
- [34] 张永领, 杨小林, 张东. 小浪底水库影响下的黄河花园口站和小浪底站 pCO₂ 特征及扩散通量 [J]. *环境科学*, 2015, **36**(1): 40-48.
- Zhnag Y L, Yang X L, Zhang D. Partial pressure of CO₂ and CO₂ degassing fluxes of Huayankou and Xiaolangdi Station affected by Xiaolangdi reservoir [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(1): 40-48.
- [35] 黄维. 重庆地区小城镇合流制排水系统截流倍数研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2014.
- [36] 叶建锋, 张玉. 中心城区泵站旱天放江特征及削减潜力分析 [J]. *净水技术*, 2014, **33**(6): 33-38.
- Ye J F, Zhang Y. Characteristics of discharge to river in dry weather and analysis of reduce potential for drainage pumping stations in central urban area [J]. *Water Purification Technology*, 2014, **33**(6): 33-38.
- [37] Guisasaola A, de Haas D, Keller J, *et al.* Methane formation in sewer systems [J]. *Water Research*, 2008, **42**(6-7): 1421-1430.
- [38] 吴保祥, 段毅, 雷怀彦, 等. 水 + 沉积物体系中甲烷水合物的填充率 [J]. *天然气工业*, 2004, **24**(8): 27-29.
- Wu B X, Duan Y, Lei H Y, *et al.* Filling rates of methane hydrate in water-sediment system [J]. *Natural Gas Industry*, 2004, **24**(8): 27-29.
- [39] Peng S C, Xue J, Shi C B, *et al.* Iron-enhanced anaerobic digestion of cyanobacterial biomass from Lake Chao [J]. *Fuel*, 2014, **117**: 1-4.
- [40] Miura T, Kita A, Okamura Y, *et al.* Effect of salinity on methanogenic propionate degradation by acclimated marine sediment-derived culture [J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2015, **177**(7): 1541-1552.
- [41] 张强, 曹秀芹, 胡明, 等. 扰动对城市河道底泥污染物释放影响 [J]. *环境工程*, 2019, **37**(9): 40-44.
- Zhang Q, Cao X Q, Hu M, *et al.* Research on effects of perturbation on release of pollutants from sediments [J]. *Environmental Engineering*, 2019, **37**(9): 40-44.
- [42] 邓科. 城市生活污水有机成分与 ASM 水质特性参数关系研究 [D]. 上海: 同济大学, 2006.
- [43] Sun J, Hu S H, Sharma K R, *et al.* Degradation of methanethiol in anaerobic sewers and its correlation with methanogenic activities [J]. *Water Research*, 2015, **69**: 80-89.
- [44] 姜浩, 章婷曦, 杨帆, 等. 生活污水处理过程荧光光谱及紫外光谱特征分析 [J]. *环境科学与技术*, 2019, **42**(6): 151-156.
- Jiang H, Zhang T X, Yang F, *et al.* Characteristics of fluorescence and ultraviolet spectra during domestic wastewater treatment process [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, **42**(6): 151-156.
- [45] Li S Y, Bush R T. Rising flux of nutrients (C, N, P and Si) in the lower Mekong River [J]. *Journal of Hydrology*, 2015, **530**: 447-461.
- [46] Wu H N, Li Y, Zhang W L, *et al.* Bacterial community composition and function shift with the aggravation of water quality in a heavily polluted river [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, **237**: 433-441.

CONTENTS

Contribution of Emissions from the Iron and Steel Industry to Air Quality in China	TANG Ling, XUE Xiao-da, BO Xin, <i>et al.</i> (2981)
Interannual Characteristics of Fine Particulate Matter in North China and Its Relationship with Land Use and Land Cover Change	YANG Wei, JIANG Xiao-li (2995)
Evaluation of the Reduction in PM _{2.5} Concentration During the National Traditional Games of Ethnic Minorities in Zhengzhou	WANG Shen-bo, LOU Ya-min, XU Yi-fei, <i>et al.</i> (3004)
Pollution Characteristics of Water-soluble Inorganic Ions in Chengdu in Summer and Winter	FENG Yan-peng, ZHANG Jun-ke, HUANG Xiao-juan, <i>et al.</i> (3012)
Analysis of Transport Pathways and Potential Sources of Atmospheric Particulate Matter in Zigong, in South of Sichuan Province	LEI Yu, ZHANG Xiao-ling, KANG Ping, <i>et al.</i> (3021)
Source Composition Spectrum of Volatile Organic Compounds in Typical Industries in Sichuan	XU Chen-xi, CHEN Jun-hui, HAN Li, <i>et al.</i> (3031)
Source Profiles of Industrial Emission-Based VOCs in Chengdu	ZHOU Zi-hang, DENG Ye, ZHOU Xiao-ling, <i>et al.</i> (3042)
Emission Characteristics and Risk Assessment of Volatile Organic Compounds from Typical Factories in Zhengzhou	QI Yi-jin, NI Jing-wei, ZHAO Dong-xu, <i>et al.</i> (3056)
Characteristics, Source Apportionment, and Environmental Impact of Volatile Organic Compounds in Summer in Yangquan	NIU Yue-yuan, LIU Zhuo-cheng, LI Ru-mei, <i>et al.</i> (3066)
Characteristics and Reactivity of VOCs in Hangzhou During a Typical Photochemical Pollution Episode	JING Sheng-ao, YE Xu-hong, GAO Ya-qin, <i>et al.</i> (3076)
Pollution Characteristics and Sensitivity of Surface Ozone in a Typical Heavy-Industry City of the North China Plain in Summer	OU Sheng-ju, WEI Wei, WANG Xiao-qi, <i>et al.</i> (3085)
Source Apportionment of Atmospheric Ammonia; Sensitivity Test Based on Stable Isotope Analysis in R Language	GU Meng-na, PAN Yue-peng, HE Yue-xin, <i>et al.</i> (3095)
Distribution Characteristics and Source Analysis of Atmospheric Mercury Speciation in Suzhou	LU Ren-jie, WU Ye-zheng, ZHANG Xiao-jie, <i>et al.</i> (3102)
Emission Characteristics of Light-Duty Gasoline Vehicle Exhaust Based on Acceleration Simulation Mode	XIE Yan, LIAO Song-di, ZHU Man-ni, <i>et al.</i> (3112)
Comparative Analysis of NO _x Emission Characteristics of Non-Ultra-Low- and Ultra-Low-Emission Coal-Fired Power Units During the Start-Up Process	LI Hui, ZHU Fa-hua, SUN Xue-li, <i>et al.</i> (3121)
Source Identification and Pollution Characteristics of Heavy Metals in Suspended Particles of Urban Road Dust from Xingtai City	SONG Yi, LU Xin-wei, ZHOU Xiao, <i>et al.</i> (3130)
Impacts of Leaf Surface Micromorphology Variation on the Ability to Capture Particulate Matter	WEI Wen-jun, WANG Bing, NIU Xiang (3136)
Analysis of Hydrogen and Oxygen Stable Isotope Characteristics and Vapor Sources of Precipitation in the Guanzhong Plain	ZHAO Ming-hua, LU Yan-wei, Rachana Heng, <i>et al.</i> (3148)
Analysis of Nitrate Sources in Different Waters of a Karst Basin	TIAN Yong-zhu, HAN Zhi-wei, ZHAO Ran, <i>et al.</i> (3157)
Analysis of Nitrogen Pollution and Its Pollution Sources in the Muli River Basin	QI Ran, XU Fei-fei, YANG Fan, <i>et al.</i> (3165)
Temporal and Spatial Variation Patterns of the Environmental Elements in the Sediments of the Liaohu Estuary and the Related Influencing Factors	QI Yue, SUN Yong-guang, MA Gong-bo, <i>et al.</i> (3175)
Transport Characteristics of Phosphorus Sources at the Multi-scale Watershed and the Associated Ecological Effects on Poyang Lake	WANG Shuo-yue, GAO Yang, LU Yao, <i>et al.</i> (3186)
Risk Assessment and Source Analysis of Heavy Metals in the River of a Typical Bay Watershed	WANG Lei, WANG Wen-dong, LIU Dong, <i>et al.</i> (3194)
Concentrations of Typical Perfluoroalkyl Acids and Contributions of Their Precursors in the Water of the Le'an River in China	ZHANG Hui, WANG Shi-liang, YU Yang (3204)
Distribution Characteristics of Microplastics in Surface Water and Sediments of Haizhou Bay, Lianyungang	LI Zheng, GAO Chun-mei, YANG Jin-long, <i>et al.</i> (3212)
Profiles and Risk of Antibiotic Resistance Genes in Domestic Wells in the Maozhou River Basin	WU Dai-ling, ZOU Hai-yan, HE Lu-xi, <i>et al.</i> (3222)
Release Mechanisms of Iron and Manganese from Sediments in Jinpen Reservoir	LU Lin-chao, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i> (3231)
Characterization of Microplastic Pollution of Sediments from Urban Lakes	WANG Xuan, NIU Si-ping, SONG Xiao-long, <i>et al.</i> (3240)
Structural Characteristics of Microbial Communities in the Sediments of the Niyang River in Tibet	LIU Xiao-dan, HUANG Yi, WANG Yong-hua, <i>et al.</i> (3249)
Combined Effects of Erythromycin and Nutrients on Microalgae in Seawater	WANG Na, ZHAO Wei-hong, MIAO Hui (3257)
Longitudinal Distribution of Benthic Macroinvertebrates Affected by a Hydropower Plant Cascade in the Mudan River	WEN Jia-qi, WANG Hao-ran, CHEN Yong-can, <i>et al.</i> (3266)
Analysis of Rainwater Runoff Pollution Characteristics of Various Typical Underlying Surfaces in Ningbo	XU Yu-jie, GONG Yue-min, BI Jun-peng, <i>et al.</i> (3275)
Water Quality and Bacterial Population Driving Mechanism of Algae Vertical Succession in Stratified Reservoir	YAN Miao-miao, CHEN Sheng-nan, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (3285)
Distribution Characteristics of Disinfection By-Products and the Effects of Booster Chlorination in Long-Distance Water Supply Systems	BI Wei-wei, YE Sheng, YU Jian-quan, <i>et al.</i> (3297)
Occurrence and Prediction Model of Disinfection By-Products in Tap Water	LIU Jun-ping, CHEN Jing-ji, SONG Ya-li, <i>et al.</i> (3307)
Adsorption Characteristics and Mechanism of Cadmium in Water by Alkali and Magnetic Composite Modified Wheat Straw Biochar	CUI Zhi-wen, REN Yan-fang, WANG Wei, <i>et al.</i> (3315)
Enhanced Chromate (VI) Removal Characteristics and Mechanism Using Graphene Oxide Immobilized Nanoscale Zero-Valent Iron Coupled with a Weak Magnetic Field (GO-nFe ⁰ /WMF)	JI Meng, BAO Jian-guo, ZHU Xiao-wei, <i>et al.</i> (3326)
Characteristics and Influencing Factors of Monothioarsenate Adsorption on Goethite	LIAO Dan-xue, SHAN Hui-mei, ZHANG Jin-xian, <i>et al.</i> (3337)
Fast Start-Up ANAMMOX Operation Strategy and Flora Characteristics of a Biofilter	WANG Xiao-tong, YANG Hong, SU Yang, <i>et al.</i> (3345)
Effects of Aeration Strategy on Denitrifying Performance of Activated Sludge Processes in Treating Low-Carbon-Source Municipal Wastewater	ZHANG Xin-ni, CHI Yu-lei, WANG Qian, <i>et al.</i> (3356)
Effect of Hydroxylamine on Community of ANAMMOX Sludge	XING Chong-yang, FAN Yu-chen, CHEN Xuan, <i>et al.</i> (3365)
Microbial Diversity of Filamentous Sludge Bulking at Low Temperature	GAO Chun-di, ZHANG Na, HAN Hui, <i>et al.</i> (3373)
Main Influencing Factors and Strengthening of Anaerobic Transformation of Excess Sludge in China	DONG Bin, GAO Jun, CHEN Si-si, <i>et al.</i> (3384)
Relationship Between CO ₂ and CH ₄ Emissions in Urban Rivers and Sewage Discharging from a Municipal Drainage Network	LI Lei, CHEN Hao, ZHU Yi, <i>et al.</i> (3392)
Effects of Controlled-Release Urea Application on N ₂ O Emission in Maize-Cultivated Sandy Loam Soil	JIANG You-jin, YUAN Jun-ji, DING Wei-xin, <i>et al.</i> (3402)
Greenhouse Gas Emissions for Typical Open-Field Vegetable Production in China	ZHANG Fen, CHENG Tai-hong, CHEN Xin-ping, <i>et al.</i> (3410)
Effects of Water Management on Soil Properties and Cd Behavior of Typical Paddy Soils	HUANG Jing, LI Xin-yang, WEN Sha, <i>et al.</i> (3418)
Effect of Mn-Modified Biochar on the Characteristics of Aggregate Structure and the Content of Cd in Weakly Alkaline Cd-Contaminated Soil	SUN Tong, FU Yu-tong, LI Ke, <i>et al.</i> (3426)
Effects of the Immobilization of Cadmium in Soil Alone or Combined with Foliar Application of Selenium on Cadmium Accumulation in the Plants of Different Genotypes of Tsai-tai	CAO Kun-kun, LI Cheng-cheng, HU Xue-yu, <i>et al.</i> (3434)
Effects of Foliar Spraying of 2,3-dimercaptosuccinic Acid on Cadmium Uptake, Transport, and Antioxidant System in Rice Seedlings	YANG Xiao-rong, HUANG Yong-chun, LIU Zhong-qi, <i>et al.</i> (3441)