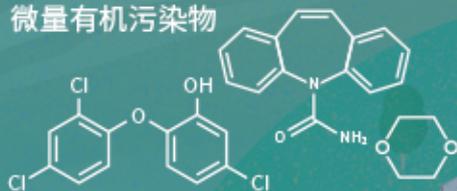


城市污水再生处理中微量有机污染物控制的关键难题与解决思路  
王文龙, 吴乾元, 杜焯, 黄南, 陆韻, 魏东斌, 胡洪营

微量有机污染物



## 深度处理

- 污染物非靶向筛查
- 新型处理技术开发
- 处理效率替代性指标
- 工艺运行指南与排放标准

污水处理厂

深度处理

污水再生利用

湖泊湿地等

景观娱乐用水

污水达标排放

下游城市水源地

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年6月

第42卷 第6期  
Vol.42 No.6

目次

综述与专论

城市环境生物安全研究的进展与挑战 ..... 苏建强, 安新丽, 胡安谊, 朱永官 (2565)  
 城市污水再生处理中微量有机污染物控制的关键难题与解决思路 ..... 王文龙, 吴乾元, 杜焯, 黄南, 陆韻, 魏东斌, 胡洪莹 (2573)  
 污泥 EPS 作为阻燃剂的机制归纳与潜力分析 ..... 郝晓地, 赵梓丞, 李季, 时琛, 吴远远 (2583)

研究报告

北京大气 PM<sub>2.5</sub> 载体金属浓度、来源及健康风险的城郊差异 ..... 周安琪, 刘建伟, 周旭, 毕思琪, 张博哈, 高越, 曹红斌 (2595)  
 京津冀及周边 MAIAC AOD 和 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度特征及相关性分析 ..... 金国因, 杨兴川, 晏星, 赵文吉 (2604)  
 天津市 PM<sub>2.5</sub> 中二次硝酸盐形成及防控 ..... 肖致美, 武婷, 卫昱婷, 徐虹, 李立伟, 李鹏, 陈魁, 邓小文 (2616)  
 南京市大气细颗粒物 (PM<sub>2.5</sub>) 中硝基多环芳烃污染特征与风险评估 ..... 傅银银, 文浩哲, 王向华, 于南洋, 李冰, 韦斯 (2626)  
 汾渭平原吸收性气溶胶时空演化及潜在源区分析 ..... 刘旻霞, 李亮, 于瑞新, 宋佳颖, 张国娟, 穆若兰, 徐璐 (2634)  
 西南典型区域夏季大气含氧挥发性有机化合物来源解析 .....  
 ..... 陈木兰, 王赛男, 陈天舒, 朱波, 彭超, 周佳维, 车汉雄, 黄汝辉, 杨复沫, 刘合凡, 谭钦文, 韩丽, 陈军辉, 陆克定, 陈阳 (2648)  
 气溶胶中溶解性有机质 (DOM) 液相氧化 ..... 陶冶, 陈彦彤, 李楠旺, 张敬宇, 叶招莲, 盖鑫磊 (2659)  
 基于 MERRA-2 再分析资料的上海市近 40 年大气黑碳浓度变化及潜在来源解析 .....  
 ..... 曹闪闪, 段玉森, 高婵婵, 苏玲, 杨怡萱, 张洋, 蔡超琳, 刘敏 (2668)  
 石家庄市臭氧和二氧化氮的时空演替特征及来源解析 ..... 王帅, 聂赛赛, 冯亚平, 崔建升, 陈静, 刘大喜, 石文雅 (2679)  
 基于光化学指数的邯郸市臭氧生成敏感性 ..... 牛元, 程水源, 欧盛菊, 姚诗音, 沈泽亚, 关攀博 (2691)  
 基于 Landsat 数据的关中盆地腹地 AOD 时空格局及城市化对其影响 ..... 郑玉蓉, 王旭红, 张秀, 胡贵贵, 梁秀娟, 牛林芝, 韩海青 (2699)  
 基于卫星遥感和地面观测的人为源 VOCs 区域清单多维校验 ..... 王玥, 魏巍, 任云婷, 王晓琦, 陈赛赛, 程水源 (2713)  
 中原城市群国家干线公路 SOA 生成潜势估算 ..... 王娜萍, 李海萍, 张帆 (2721)  
 北京市“大气十条”实施的空气质量改善效益 ..... 卢亚灵, 范朝阳, 蒋洪强, 牛传真, 李勃 (2730)  
 工业大气污染源排放绩效定量评价及应用 ..... 李廷昆, 冯银厂, 吴建会, 毕晓辉, 张裕芬 (2740)  
 基于生态风险的我国水环境高风险抗生素筛选排序 ..... 周力, 刘珊, 郭家骅, 李琦 (2748)  
 基于 RDA-REM 模型的我国再生水开发利用潜力 ..... 郑锦涛, 马涛, 刘九夫, 彭安帮, 邓晰元, 郑皓 (2758)  
 基于模型研究质量评价的 SWAT 模型参数取值特征分析 ..... 荣易, 秦成新, 杜鹏飞, 孙博 (2769)  
 大型浅水湖泊水质模型边界负荷敏感性分析 ..... 王亚宁, 李一平, 程月, 唐春燕, 陈刚 (2778)  
 不同流域水陆过渡带磷有效态的特征对比及环境意义 ..... 朱海, 袁旭音, 叶宏萌, 成瑾, 毛志强, 韩年, 周慧华 (2787)  
 基于不同赋权方法的北运河上游潜在非点源污染风险时空变化特征分析 .....  
 ..... 李华林, 张建军, 张耀方, 常国梁, 时迪迪, 徐文静, 宋卓远, 于佩丹, 张守红 (2796)  
 长期施肥和耕作下紫色土坡耕地径流 TN 和 TP 流失特征 ..... 吴小雨, 李天阳, 何丙辉 (2810)  
 渭河和泾河流域浅层地下水水化学特征和控制因素 ..... 刘鑫, 向伟, 司炳成 (2817)  
 太湖流域上游南苕溪水夏季水体溶存二氧化碳和甲烷浓度特征及影响因素 .....  
 ..... 梁佳辉, 田琳琳, 周钟昱, 张海阔, 张方方, 何圣嘉, 蔡廷江 (2826)  
 低温期浅水湖泊氮的分布及无机氮扩散通量: 以白洋淀为例 ..... 文艳, 单保庆, 张文强 (2839)  
 覆盖条件下底泥微环境对内源磷释放的影响 ..... 陈姝彤, 李大鹏, 徐楚天, 张帅, 丁玉琴, 孙培荣, 黄勇 (2848)  
 圩区河道底泥腐殖酸对重金属和抗生素的共吸附 ..... 薛向东, 杨宸豪, 于荐麟, 庄海峰, 方程冉 (2856)  
 两种 PPCPs 对雅鲁藏布江沉积物硝化作用的影响 ..... 凌欣, 徐慧平, 陆光华 (2868)  
 铁碳微电解及沸石组合人工湿地的废水处理效果 ..... 赵仲婧, 郝庆菊, 张尧钰, 熊维霞, 曾唯, 陈俊江, 江长胜 (2875)  
 CDs-BOC 复合催化剂可见光下活化过硫酸盐降解典型 PPCPs ..... 雷倩, 许路, 艾伟, 李志敏, 杨磊 (2885)  
 pg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BiOBr/Ag 复合材料的制备及其光催化降解磺胺甲噁唑 ..... 杨利伟, 刘丽君, 夏训峰, 朱建超, 高生旺, 王洪良, 王书平 (2896)  
 海藻酸钠负载硫化零价铁对水体中 Cr(VI) 的还原去除 ..... 王旭, 杨欣楠, 黄币娟, 刘壮, 牟诗萌, 程敏, 谢燕华 (2908)  
 超顺磁性纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> 功能化材料对镉的吸附机制 ..... 张立志, 易平, 方丹丹, 王强 (2917)  
 典型药物在医院废水和城市污水处理厂中的污染特征及去除情况 ..... 叶璞, 游文丹, 杨滨, 陈阳, 汪立高, 赵建亮, 应光国 (2928)  
 印染废水循环利用抗生素抗性基因丰度变化特性 ..... 徐瑶瑶, 王锐, 金鑫, 石炬, 王岩, 金鹏康 (2937)  
 短程硝化反硝化除磷颗粒污泥的同步驯化 ..... 王文琪, 李冬, 高鑫, 刘博, 张杰 (2946)  
 厌氧氨氧化颗粒污泥的长期保藏及快速活性恢复 ..... 李冬, 刘名扬, 张杰, 曾辉平 (2957)  
 市政污泥热解过程中重金属迁移特性及环境效应评估 ..... 姜媛媛, 王彦, 段文焱, 左宁, 陈芳媛 (2966)  
 不同作物农田土壤抗生素抗性基因多样性 ..... 黄福义, 周曙仝, 王佳妮, 苏建强, 李虎 (2975)  
 宁夏养牛场粪污和周边土壤中抗生素及抗生素抗性基因分布特征 ..... 张俊华, 陈睿华, 刘吉利, 尚天浩, 沈聪 (2981)  
 温度和搅拌对牛粪厌氧消化系统抗生素抗性基因变化和微生物群落的影响 .....  
 ..... 许继飞, 张秋萍, 朱天骄, 秦帅, 朱文博, 庞小可, 赵吉 (2992)  
 小麦秸秆生物质炭施用对不同耕作措施土壤碳含量变化的影响 ..... 刘振杰, 李鹏飞, 黄世威, 金相乐, 张阿凤 (3000)  
 农牧交错带典型区土壤氮磷空间分布特征及其影响因素 ..... 张燕江, 王俊鹏, 王瑜, 张兴昌, 甄庆, 李鹏飞 (3010)  
 汞矿区周边土壤重金属空间分布特征、污染与生态风险评价 ..... 王锐, 邓海, 贾中民, 王佳彬, 余飞, 曾琴琴 (3018)  
 调理剂对磷镉富集土壤中两种元素交互作用的影响 ..... 黄洋, 胡学玉, 曹坤坤, 张敏, 胡晓晓, 王子劲 (3028)  
 S-烯丙基-L-半胱氨酸缓解水稻种子幼根和幼芽镉胁迫机制 ..... 程六龙, 黄永春, 王常荣, 刘仲齐, 黄益宗, 张长波, 王晓丽 (3037)  
 连续 4 个生长季大气 CO<sub>2</sub> 升高与土壤铅 (Pb) 污染耦合下刺槐幼苗根际土壤微生物特征 .....  
 ..... 贾夏, Lkhagvajargal Khadkurel, 赵永华, 张春燕, 张宁静, 高云峰, 王子威 (3046)  
 嗜热脂肪地芽胞杆菌对聚苯乙烯的降解性能 ..... 邢睿智, 赵子强, 赵文琪, 陈志, 陈金凤, 周顺桂 (3056)  
 冬青和女贞叶表面颗粒物微形态及叶际细菌群落结构 ..... 李慧娟, 徐爱玲, 乔凤祿, 蒋敏, 宋琪 (3063)  
 罗红霉素对大型溛生殖生长及抗氧化系统的影响 ..... 张凌玉, 刘建超, 冷阳, 陆光华 (3074)  
 中国粮食作物产量和木本植物生物量与地表臭氧污染响应关系 ..... 冯兆忠, 彭金龙 (3084)  
 《环境科学》征订启事 (2698) 《环境科学》征稿简则 (2712) 信息 (3027, 3055, 3073)

# 太湖流域上游南苕溪水系夏秋季水体溶存二氧化碳和甲烷浓度特征及影响因素

梁佳辉<sup>1,2</sup>, 田琳琳<sup>1,3</sup>, 周钟昱<sup>1,3</sup>, 张海阔<sup>1,2</sup>, 张方方<sup>2</sup>, 何圣嘉<sup>2</sup>, 蔡延江<sup>1,2\*</sup>

(1. 浙江农林大学省部共建亚热带森林培育国家重点实验室, 杭州 311300; 2. 浙江农林大学环境与资源学院, 杭州 311300; 3. 浙江农林大学林业与生物技术学院, 杭州 311300)

**摘要:** 内陆水体是重要的活性碳(C)汇和温室气体潜在排放源。为查明太湖流域上游南苕溪水系夏秋季水体溶存二氧化碳(CO<sub>2</sub>)和甲烷(CH<sub>4</sub>)浓度特征及影响因素,于2019年7~11月进行水样采集,采用水-气顶空平衡-气相色谱法测定水体溶存CO<sub>2</sub>浓度[ $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ ]和CH<sub>4</sub>浓度[ $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ ],同步测定水体物理化学指标,分析水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 和 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 变化的主要影响因素。结果表明,观测期内南苕溪水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 及其饱和度[ $R(\text{CO}_2)$ ]和 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 及其饱和度[ $R(\text{CH}_4)$ ]的均值分别为(505.47 ± 16.99) μg·L<sup>-1</sup>、(256.31 ± 8.32)%和(1.88 ± 0.09) μg·L<sup>-1</sup>、(5 218.74 ± 264.30)%;所有观测点位 $R(\text{CO}_2)$ 和 $R(\text{CH}_4)$ 均大于100%,表明南苕溪水体为CO<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>的潜在释放源。农业区水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 最高、居民点区次之、森林区最低,3种土地利用类型区水体间差异显著;居民点区水体 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 显著高于农业区与森林区。水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 、 $R(\text{CO}_2)$ 、 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 和 $R(\text{CH}_4)$ 均与氧化还原电位(ORP)负相关( $P < 0.01$ ),与电导率(EC)正相关( $P < 0.01$ )。叶绿素a(Chl-a)、硝态氮(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N)、总氮(TN)浓度和EC的差异是造成不同土地利用类型区水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 显著差异的主要原因;农业区和居民点区水体中较高的氮污染物浓度还可促进浮游植物生长并产生更活跃的呼吸作用,最终使两类型区水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 显著较高。居民点区水体中较高的可溶性有机碳(DOC)和铵态氮(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N)浓度及水温(WT)是导致该类型区水体 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 较高的主要原因。降雨对流域内不同土地利用类型区水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 和 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 都产生一定的影响,雨后农业区水体氮污染物浓度增大和居民点区水体DOC浓度增加分别是造成农业区水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 和居民点区水体 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 较高的主要原因。

**关键词:** 南苕溪; 不同土地利用类型; 溶存二氧化碳浓度; 溶存甲烷浓度; 空间差异

中图分类号: X16 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)06-2826-13 DOI: 10.13227/j.hjkk.202009095

## Characteristics and Drivers of Dissolved Carbon Dioxide and Methane Concentrations in the Nantiaoxi River System in the Upper Reaches of the Taihu Lake Basin During Summer-Autumn

LIANG Jia-hui<sup>1,2</sup>, TIAN Lin-lin<sup>1,3</sup>, ZHOU Zhong-yu<sup>1,3</sup>, ZHANG Hai-kuo<sup>1,2</sup>, ZHANG Fang-fang<sup>2</sup>, HE Sheng-jia<sup>2</sup>, CAI Yan-jiang<sup>1,2\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Subtropical Silviculture, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, China; 2. College of Environment and Resources, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, China; 3. College of Forestry and Biotechnology, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, China)

**Abstract:** Inland waters are vital sinks for active carbon (C) and potential sources of greenhouse gas emissions. In this study, the characteristics of dissolved carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and methane (CH<sub>4</sub>) concentrations in the Nantiaoxi River system in the upper reaches of the Taihu Lake basin were observed between Jul. 2019 and Nov. 2019 (summer and autumn) using headspace equilibration-gas chromatography. Simultaneously, physical and chemical parameters were also determined to understand the factors influencing dissolved CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> concentrations. The results showed that the mean dissolved CO<sub>2</sub> concentrations and saturation levels in water were (505.47 ± 16.99) μg·L<sup>-1</sup> and (256.31 ± 8.32)%, respectively, and the corresponding values for CH<sub>4</sub> were (1.88 ± 0.09) μg·L<sup>-1</sup> and (5 218.74 ± 264.30)%, respectively. The saturation levels of dissolved CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> at all observation points were greater than 100%, indicating that the Nantiaoxi River system is a potential source of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>. The highest mean dissolved CO<sub>2</sub> concentrations in water were found in agricultural areas followed by residential and forest areas, and there were significant differences among the three land-use types. The mean dissolved CH<sub>4</sub> concentrations in the water in residential areas were significantly higher than those in agricultural area forest areas. The dissolved CO<sub>2</sub> concentrations, saturation levels of CO<sub>2</sub>, dissolved CH<sub>4</sub> concentrations, and saturation levels of CH<sub>4</sub> in water were all negatively correlated with oxidation reduction potential (ORP) ( $P < 0.01$ ) and positively correlated with electrical conductivity (EC) ( $P < 0.01$ ). The discrepancies in chlorophyll (Chl-a), nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N), total nitrogen (TN), and EC were the main reasons for differences in dissolved CO<sub>2</sub> concentrations among the different

收稿日期: 2020-09-09; 修订日期: 2020-11-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(41907268, 41807154); 长江水利委员会长江科学院开放基金项目(CKWV2019760/KY); 浙江农林大学校科研发展基金项目(2018FR005, 2018FR006, 2018FR061)

作者简介: 梁佳辉(1995~),男,硕士研究生,主要研究方向为非点源氮污染和水体温室气体排放, E-mail: jhliang2018@163.com

\* 通信作者, E-mail: yjcai@zafu.edu.cn

land use types. Phytoplankton growth could be promoted by the higher input of nitrogen pollutants into rivers in agricultural and residential areas, and respiration could be also enhanced, resulting in higher dissolved  $\text{CO}_2$  concentrations. The higher concentrations of dissolved organic carbon (DOC) and ammonium nitrogen ( $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ ) in the water, and the water temperature in residential areas, were probably the main causes of the higher dissolved  $\text{CH}_4$  concentrations. Rainfall also had some influence on dissolved  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$  concentrations in the water associated with the different land use types. Specifically, higher concentrations of nitrogen pollutants and the enhancement of DOC were the main drivers of high dissolved  $\text{CO}_2$  concentrations in agricultural areas as well as the higher dissolved  $\text{CH}_4$  concentrations in residential areas following rainfall events.

**Key words:** Nantiaoxi River; different land use types; dissolved  $\text{CO}_2$  concentration; dissolved  $\text{CH}_4$  concentration; spatial difference

二氧化碳( $\text{CO}_2$ )和甲烷( $\text{CH}_4$ )是对全球气候变暖影响最大的两种温室气体,大气中的 $\text{CO}_2$ 和 $\text{CH}_4$ 浓度(体积分数)现已分别达到 $411.28 \times 10^{-6}$ (2020年10月)和 $1.872 \times 10^{-6}$ (2020年7月)<sup>[1]</sup>,分别比工业革命前高出41%和160%,其对温室效应的贡献率则分别为63%和18%<sup>[2]</sup>.陆地地表水生态系统碳(C)循环是全球C循环的重要组成部分,气候变暖诱导水循环(尤其是降雨)的增强可增加径流,促使溪流和小型河流接收更多的陆源C,进而影响内陆水体C“汇”<sup>[3]</sup>.由于溪流系统分散分布且长度和面积难以统计,在以往的C循环研究中常被忽略,然而研究表明,溪流和小型河流对区域尺度C循环的影响不容忽视<sup>[4,5]</sup>.河流生态系统不仅是陆地和海洋C循环的“连接通道”,也是C生物地球化学循环过程的重要场所和活跃的“生物反应器”<sup>[6,7]</sup>.尽管溪流和小型河流的面积远小于海洋,但该类生态系统可与陆地生态系统进行强烈的物质、能量、信息交换,且受人为活动影响极大,从而成为不可忽视的温室气体排放源<sup>[8~14]</sup>.有研究发现,多数溪流和河流等地表水体中溶存 $\text{CO}_2$ 和 $\text{CH}_4$ 的浓度通常都处于过度饱和状态,在大气C循环中扮演着释放“源”的角色<sup>[4,15~20]</sup>.全球范围内,每年经水生生态系统向外界迁移的总C量为3.0 Pg,其中内陆地表水域每年向大气中释放的C为2.1 Pg,而溪流与河流年释放的C量可达到1.8 Pg<sup>[8]</sup>.Borges等<sup>[14]</sup>的研究发现,内陆水体向大气中排放的 $\text{CO}_2$ 几乎相当于全球海洋和陆地C汇的总和;撒哈拉以南非洲12条河流每年排放的 $\text{CO}_2$ 当量约为0.4 Pg,相当于之前已报道的非洲陆地C汇总量的2/3.水体 $\text{CO}_2$ 的产生和排放通常会受到水温、pH、溶解氧(DO)和叶绿素a等环境因子的影响<sup>[21,22]</sup>.此外,水体溶存 $\text{CO}_2$ 浓度也可受到碳酸盐热力学平衡、光合作用、呼吸作用及分解作用等物理、化学和生物过程的共同影响,而这些过程同时又受到全球变暖和人为活动的双重影响,使得 $\text{CO}_2$ 的产生和排放过程变得更加复杂<sup>[7,23]</sup>.

河流水体 $\text{CH}_4$ 的产生过程主要是在沉积层中,产甲烷菌以乙酸盐、 $\text{CO}_2$ 或氢气为底物,在厌氧环

境中经过一系列的发酵过程产生<sup>[24]</sup>;沉积物中产生的 $\text{CH}_4$ 通过分子扩散运动、冒泡或植物的茎干传输排放到上覆水体或大气<sup>[13]</sup>.当沉积物被淹没且处于缺氧条件下, $\text{CH}_4$ 由产甲烷作用产生<sup>[24]</sup>,而在氧气充足的条件下, $\text{CH}_4$ 可被微生物介导的氧化作用消耗<sup>[17]</sup>.乙酸发酵型产甲烷作用是目前已发现的最主要产 $\text{CH}_4$ 方式<sup>[7,25]</sup>.河流中 $\text{CH}_4$ 的产生主要受产甲烷菌丰度和厌氧环境以及反应所需要底物的影响<sup>[25]</sup>,也可受温度及水体中碳、氮、磷浓度和外源污染物输入的共同驱动<sup>[26~28]</sup>.据报道,全球淡水生态系统每年向大气排放103 Tg的 $\text{CH}_4$ <sup>[13]</sup>;而Stanley等<sup>[24]</sup>的研究发现全球河流每年向大气中排放26.8 Tg的 $\text{CH}_4$ ,约相当于湿地和湖泊排放量的15%~40%.尽管河流系统通过 $\text{CH}_4$ 排放的C仅占全球淡水生态系统气体C排放的一少部分,但鉴于其百年尺度上的全球增温潜势(GWP)约为 $\text{CO}_2$ 的25倍,其对大气 $\text{CH}_4$ 浓度的增加及全球淡水生态系统温室气体的排放仍具有重要贡献(约占全球陆地中温室气体排放总量的25%)<sup>[13,14,24]</sup>.源头溪流和小型河流(如宽度小于10 m)的总长度在流域内河网中通常占相当高的比例(可高达85%)<sup>[29]</sup>,然而,由于不能明确内陆初级溪流支流水体系统的表面积、气体溶存浓度和扩散通量等参数,溪流和小型河流 $\text{CO}_2$ 和 $\text{CH}_4$ 总排放量的估算仍存在较大不确定性<sup>[8]</sup>.再者,对农业主导地区溪流和小型河流系统直接测量的相对不足、对估算过多依赖于假设也是全球河流系统 $\text{CO}_2$ 排放量估算存在误差的重要原因<sup>[30]</sup>.因此,全球 $\text{CO}_2$ 和 $\text{CH}_4$ 排放量数据库的完善和精确也亟需补充更多溪流和小型河流中该方面的相关数据.

水体溶存 $\text{CO}_2$ 和 $\text{CH}_4$ 浓度对区域人类活动和河流两岸土地利用方式十分敏感<sup>[28,31]</sup>.有研究发现,农业区河流中具有较高浓度的 $\text{CO}_2$ ,甚至比森林区的溪流高出5倍<sup>[31~33]</sup>;Bodmer等<sup>[32]</sup>的研究也发现德国和波兰农业区河流水体 $\text{CO}_2$ 分压( $\text{CO}_2$ 气体分压为溶存 $\text{CO}_2$ 浓度与亨利定律常数的比值<sup>[22]</sup>)通常是森林区河流的3~4倍,而农业和森林区河流水体 $\text{CH}_4$ 分压无显著差异.居民点区污染物的排放

对河流水体  $\text{CH}_4$  浓度也有重要影响;如法国巴黎的生活污水的输入可导致塞纳河水体  $\text{CH}_4$  浓度增加<sup>[34]</sup>;中国重庆都市区及城郊河网比农村河网水体  $\text{CH}_4$  浓度高 3 ~ 13 倍<sup>[35]</sup>;澳大利亚热带河口上游较高的  $\text{CH}_4$  浓度出现在农田、生活废水排放的河段中<sup>[28]</sup>. 此外, Tian 等<sup>[36]</sup> 的研究发现雨后河流中可溶性有机碳(DOC)浓度可随降雨量增加而升高,进而可能影响河流水体溶存  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  浓度<sup>[37]</sup>. Wallin 等<sup>[38]</sup> 的研究也发现农业区溪流河流水体  $\text{CO}_2$  浓度可随降雨而产生迅速变化,因降雨强度和持续时间不同,降雨后 36 ~ 72 h 内对河流水体的影响也有一定差异<sup>[36,37]</sup>.

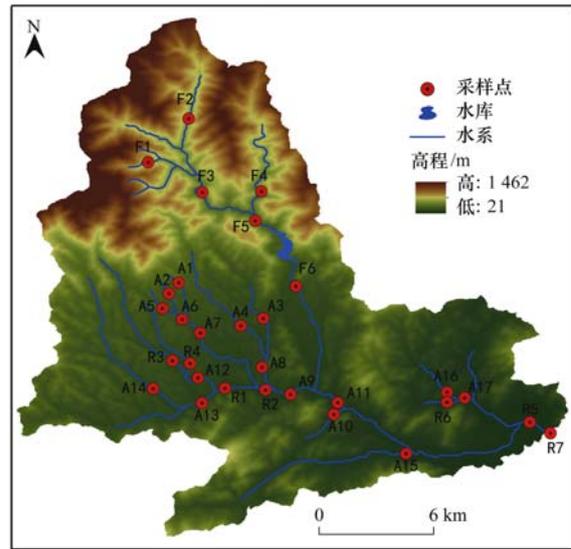
太湖为我国第三大淡水湖,其流域面积为 36 900  $\text{km}^2$ ,属湿润的北亚热带气候区,由于太湖重要的社会经济价值和生态系统服务价值,近年来一直是众多学者研究的热点地区. 作为太湖流域上游的最大支流,南苕溪水系因处在流域内暴雨区,每年可汇入太湖约 30 亿  $\text{m}^3$  水资源,占太湖入湖水量的 70%,其中南苕溪年径流量多年平均为 1.88 亿  $\text{m}^3$ <sup>[39]</sup>,且流域内存在复杂多样的土地利用类型. 目前在太湖流域的研究大多集中在大型河流及其下游入湖口,对于流域内上游溪流水体溶存  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  浓度方面的研究较少,流域内不同土地利用类型对河水中溶存  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  浓度的影响效应也尚不清楚. 因此,本文选择太湖流域上游的南苕溪水系为研究对象,通过对降雨事件集中的夏秋季内不同土地利用类型区河段水体溶存  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  浓度和水体理化性质等进行测定,以查明研究区内不同土地利用类型区河段水体  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  溶存浓度的时空变异特征,并通过各环境因子的相关分析,探讨其主要影响因素及产生机制,以期为流域内水体 C 循环及  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  排放量数据库的完善提供一定的数据支撑和研究基础.

## 1 材料与方 法

### 1.1 研究区域概况

研究区域位于浙江省杭州市临安区,采样点位于南苕河流域水系(119°32'52.44" ~ 119°44'21.96" E, 30°13'49.07" ~ 30°23'35.52"N). 南苕溪属山溪性河流,坡陡流急,流域全长 63 km,流域面积 720  $\text{km}^2$ ,平均比降 12.3‰;自上游至下游依次经过太湖源景区、里畈水库、太湖源镇、杨岭乡、临安区城至河口段最后汇入青山湖水库(图 1);源头溪流区以山溪为主,上游主要分布竹林和农田,中游主要分布农田、果园和村镇,下游则主要分布城镇<sup>[40]</sup>. 该区地处中亚热带季风气候区南缘,年降雨量充沛、

日照充足,夏季炎热多雨、秋季多雷暴雨、冬季寒冷湿润;多年平均降雨日 161 d,年平均降雨量 1 561 mm,降水时空分布不均,年际变化较大,降水相对集中于 4 ~ 9 月,约占全年降雨量的 50% 左右<sup>[41]</sup>;5 月中旬至 7 月中旬为梅汛期,其后至 10 月中旬为台汛期. 研究区多年平均气温 15.2℃,7 ~ 9 月为年内温度最高月份<sup>[42]</sup>.



F、A 和 R 分别代表 3 种土地利用类型中的森林区、农业区和居民点区

图 1 采样点位分布示意

Fig. 1 Distribution of sampling points

### 1.2 样品采集与处理

于 2019 年 1、5 和 6 月对汇入青山湖水库入湖口以上的南苕河流域进行多次实地考察,并查阅相关的水系环境背景资料,在流域内多处河段及支流汇合处设置 30 个采样点. 根据采样点所在河段的主要土地利用类型,将其划分为森林区(F 区,  $n = 6$ )、农业区(A 区,  $n = 17$ )和居民点区(R 区,  $n = 7$ )水体观测点. 于 2019 年 7 ~ 11 月间采集各观测点水样,7、8 和 9 月出现连续降雨天气,每月进行 2 次采样,10 和 11 月内降雨次数相对较少,每月仅在无降雨时采集 1 次水样. 水样采集时在每个样点用水桶打水 4 次,其中第一次润洗采样器和水样瓶,之后 3 次打水集满水样装入 250 mL 聚四氟乙烯白色塑料瓶. 测定气体溶存浓度的水样采集具体步骤为:先用水桶中河水润洗带有三通阀的 60 mL 医用注射器,之后在水桶中缓慢匀速抽取水样 30 mL 于注射器中(该过程不能有气泡混入注射器,以免引起测定结果产生较大误差,该方法与高洁等<sup>[43]</sup>和田琳琳等<sup>[44]</sup>所采用的方法一致);每一处采样点均为每打水一次抽取水样到一个针筒中、共用针筒采集 3 次(每个采样点重复 3 次). 在上述采样过程中,使用

便携式水质测量仪(YSI-ProDSS,美国)现场测定相关的水质指标,包括:DO、pH、水温(WT)、电导率(EC)、叶绿素 a(Chl-a)、蓝绿藻(BGA)和氧化还原电位(ORP);同时采集一份水面以上 2 m 处大气样品于密封的注射器中保存,用以测定水气界面的大气中 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 的浓度,并同步使用便携式电子温度计(Smart Meter,中国)测定气温(AT).野外采样时两组同时开始,确保上午 09:00~11:00 间所有样品采集完毕,水样采集完毕后放入装有冰袋的便携式保温箱中保存,之后迅速带回实验室进行处理与分析.在实验室分析测定时,分别采用靛酚蓝比色法、双波长比色法、碱性过硫酸钾消煮后双波长比色法测定水体铵态氮(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N)、硝态氮(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N)、可溶性全氮(TDN)和全氮(TN)浓度;使用 TOC 总有机碳分析仪(Multi N/C 3100,德国)测定水体可溶性有机碳(DOC)浓度;采用水-气顶空平衡-气相色谱法测定水体溶存 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 浓度,该方法主要参考高洁等<sup>[43]</sup>和肖启涛等<sup>[45]</sup>所采用的方法,具体为用装有水样的注射器从充有高纯氦气(纯度为 99.999%)的气袋(中国大连德霖气体包装有限公司)中抽取 30 mL 氦气(该过程需要用高纯氦气多次冲洗气体进入注射器的通道,避免有外界空气混入而引起较大测定误差),使注射器的上方形成气室,在 25℃ 条件下将注射器水平放置在振荡器上剧烈振荡 5 min,之后静置 2 h 使注射器(平衡器)内气-液两相达到平衡后,将上层平衡气体注入密封的真空气瓶中(12 mL,英国),使用 Agilent 7890B 气相色谱仪(安捷伦,美国)于 24 h 内完成测定.有研究表明,添加杀菌剂(如 2% 质量分数的硫酸铜与饱和氯化汞溶液)对采样后 24 h 内用顶空平衡法测定的水体溶存 CH<sub>4</sub> 浓度无显著影响,却能显著增加溶存 CO<sub>2</sub> 的浓度(因为添加的杀菌剂通过改变水样 pH 致使碳酸氢根转化成 CO<sub>2</sub> 或使水中溶解性 C 增多进而导致更多的 CO<sub>2</sub> 生成)<sup>[45]</sup>.考虑到本实验中测定溶存气体浓度的时效性比较有保障(采样后 12 h 内已经测定完毕),因此本研究中测定溶存气体浓度时均未添加杀菌剂.用气相色谱仪测定 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 时的检测器为离子化火焰检测器(FID),FID 温度为 250℃,两种温室气体同时测定(每个样品 4.5 min),采用高纯氦气(纯度≥99.999%,上海浦江特种气体有限公司)做载气,辅助气(10% CO<sub>2</sub>)分压为 0.4 MPa,色谱柱温度为 375℃.标准气体由中国计量科学研究院国家标准物质研究中心提供.

### 1.3 数据计算与分析

#### 1.3.1 溶存 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 浓度

水中溶存 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 浓度由以下公式计算所

得<sup>[43,46,47]</sup>:

$$c_{\text{obs}} = c_0 [(\beta RT_{\text{obs}}/22.4) + (V_{\text{气}}/V_{\text{水}})] \times M_{\text{C}}$$

式中, $c_{\text{obs}}$  为水中溶存气体的浓度(以 C 计,  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ );  $c_0$  为注入氦气的平衡器内气-液平衡后气室中的气体浓度( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ );  $R$  为理想气体状态常数,即  $8.31 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ ;  $T_{\text{obs}}$  为平衡过程中的实际水温(K); 22.4 是标准状况下的气体摩尔体积( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$ );  $V_{\text{气}}$  为平衡器内气室的体积(mL);  $V_{\text{水}}$  为平衡器内水样体积(mL);  $M_{\text{C}}$  为 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 中 C 的摩尔质量( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ );  $\beta$  为 Bunsen 系数 [ $\text{L}\cdot(\text{L}\cdot\text{Pa})^{-1}$ ]<sup>[22,35]</sup>,即气体溶质在溶剂外维持标准大气压(101 325 Pa)的条件下,单位体积的纯溶剂溶解气体溶质的最大体积<sup>[43]</sup>,根据 Wang 等<sup>[47]</sup>的研究, $\beta$  值可由以下公式计算得出:

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

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

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

式中, $K_{\text{H}}^0$  为 298.15 K 和 101 325 Pa 条件下的 Henry 常数 [ $\mu\text{mol}\cdot(\text{L}\cdot\text{Pa})^{-1}$ ];  $k_{\text{T}}$  为表征 Henry 常数随温度而变化的参数(无量纲),根据 Sander<sup>[48]</sup>在 2015 年统计的结果,CO<sub>2</sub> 的  $K_{\text{H}}^0$  和  $k_{\text{T}}$  平均值分别为  $35\,233/101\,325 \mu\text{mol}\cdot(\text{L}\cdot\text{Pa})^{-1}$  和 2 405,笔者选取的 CH<sub>4</sub> 的  $K_{\text{H}}^0$  和  $k_{\text{T}}$  平均值分别为  $1\,482/101\,325 \mu\text{mol}\cdot(\text{L}\cdot\text{Pa})^{-1}$  和 1 744,而高洁等对 CH<sub>4</sub> 的取值为  $1\,308/101\,325 \mu\text{mol}\cdot(\text{L}\cdot\text{Pa})^{-1}$  和  $1\,750$ <sup>[43]</sup>,是基于 Sander<sup>[49]</sup>报道的结果, $T_{\text{K}}$  为实际绝对温度(K), $T^0 = 298.15 \text{ K}$ ,从公式可看出  $K_{\text{H}}$  与水温负相关,与亨利定律的结果一致<sup>[44]</sup>.大气中的 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 气体分压与实际水温(采样时测定)条件下的纯水达到平衡时的水体温室气体饱和和溶解度( $C_{\text{eq}}, \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),则根据亨利定律由以下公式计算得出<sup>[43]</sup>:

$$C_{\text{eq}} = K_{\text{H}} \times P_{\text{A}}$$

式中, $K_{\text{H}}$  为采样时水温条件下的气体 Henry 常数,  $P_{\text{A}}$  为上述两种气体在水气界面大气中的浓度,根据笔者所测定的研究区大气中相应 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 的浓度(体积分数)结果,CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 分别约为  $437.150 \times 10^{-6}$  和  $2.009 \times 10^{-6}$ .此外,水中的溶存气体饱和度[本文中用  $R(\text{CH}_4)$  和  $R(\text{CO}_2)$  表示]为  $c_{\text{obs}}$  与  $C_{\text{eq}}$  的比值(%)<sup>[28]</sup>.

#### 1.3.2 数据统计与分析

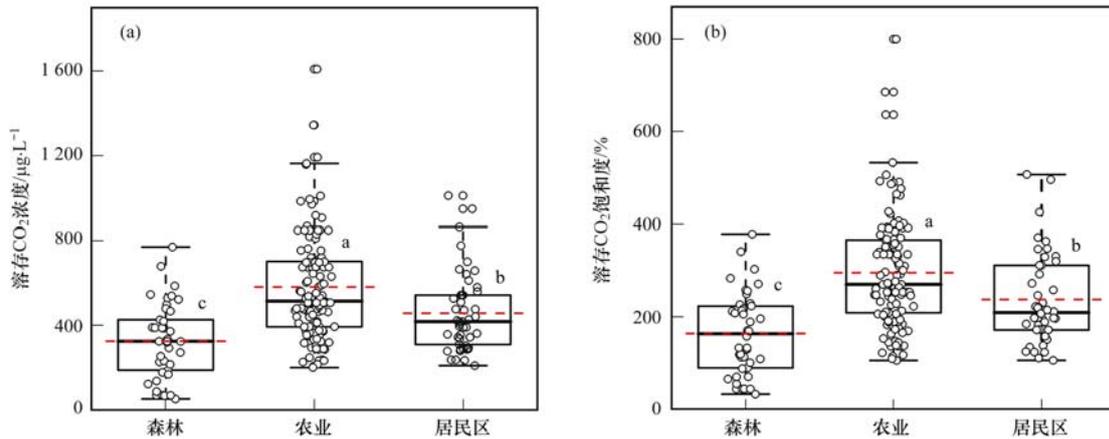
用 Microsoft Excel 2010 软件进行实验数据处理与计算,用 SPSS 20.0 软件(SPSS, Inc., USA)进行数

据结果的统计分析. 采用 ANONA 单因素方差分析及多重比较 (Hochberg's GT2 检验,  $P < 0.05$  表示有显著性差异) 对比同期内 3 种土地利用类型区的河流水体、同一土地利用类型区不同月份间河流水体溶存气体浓度和饱和度的显著性差异, 采用多因素方差分析方法分析土地利用类型、月份及两者交互作用对水体溶存气体浓度与饱和度的影响, 采用 Spearman 相关系数法进行数据相关性分析 ( $P < 0.05$  代表有相关性), 数据结果采用 Origin 8.0 绘图, 采用 ArcGIS 10.1 进行采样点位分布图的绘制.

## 2 结果与分析

### 2.1 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 与 $R(\text{CO}_2)$

观测期内, 流域内水体  $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$  变化范围为



森林、农业和居民点区河水的样本数分别为 42、119 和 49, 不同小写字母表示 3 种土地利用类型区间有显著性差异 ( $P < 0.05$ ), 红色虚线为均值线, 黑色直线为中值线

图 2 3 种土地利用类型区河段水体  $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$  与  $R(\text{CO}_2)$

Fig. 2 The  $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$  and  $R(\text{CO}_2)$  for river water from three land use types

流域内水体  $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$  在 7、8 和 9 月的均值间无显著差异, 分别为  $(367.90 \pm 21.42)$ 、 $(474.44 \pm 30.98)$  和  $(463.31 \pm 22.27) \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 10 ~ 11 月的均值 [分别为  $(638.28 \pm 51.89)$  和  $(656.28 \pm 57.20) \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ] 显著高于 7 ~ 9 月的 [ $P < 0.05$ , 图 3(a)]; 7 月水体的  $R(\text{CO}_2)$  显著低于 8、10 和 11 月 ( $P < 0.05$ ), 8 ~ 11 月间的水体  $R(\text{CO}_2)$  无显著差异 [ $P > 0.05$ , 图 3(c)]. F 区水体  $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$  均值和 R 区水体  $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$  均值自 7 ~ 10 月总体有上升趋势, 10 月达到峰值后, 11 月开始降低; A 区水体  $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$  自 7 ~ 11 月总体有上升趋势, 在 11 月到达最大 [图 3(b)]. F 区水体  $R(\text{CO}_2)$  的变化与  $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$  变化趋势相同 [图 3(d)].

观测期间, 连续 3 个降雨日后的采样共有 4 次, 分别为: ①7 月 6 日、②7 月 15 日、③8 月 12 日和 ④9 月 3 日, 4 次采样前 72 h 内累积降雨量分别为 12.8、154.9、161.2 和 39.6 mm [图 4(b)、4(d)、7

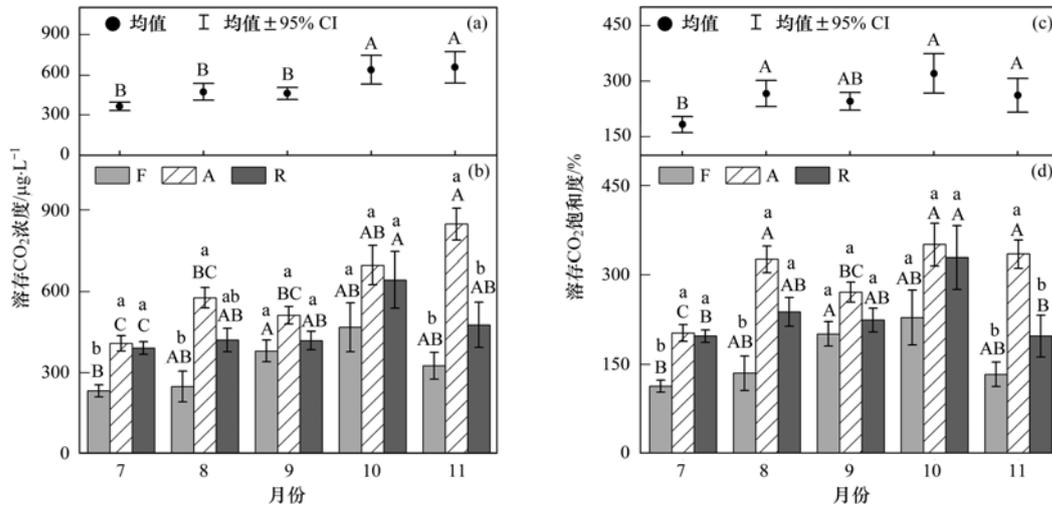
51.58 ~ 1 608.78  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  [均值  $(505.47 \pm 16.99) \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ], 其中, F、A 和 R 区水体  $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$  均值分别为  $(325.25 \pm 27.12)$ 、 $(589.93 \pm 23.00)$  和  $(454.83 \pm 26.36) \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 水体  $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$  随土地利用方式变化显著, A 区的最高、显著高于 F 区和 R 区的 ( $P < 0.05$ ), A 区和 R 区水体  $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$  分别为 F 区的 1.81 和 1.40 倍 [图 2(a)]. 观测期内水体  $R(\text{CO}_2)$  的变化范围为 32.17% ~ 799.70%, 均值为  $(256.31 \pm 8.32)\%$ , 水体  $\text{CO}_2$  溶存溶度均处于过饱和状态, F、A 和 R 区水体  $R(\text{CO}_2)$  均值分别为  $(325.25 \pm 27.12)\%$ 、 $(589.93 \pm 23.00)\%$  和  $(454.83 \pm 26.36)\%$ , 且 3 种类型区之间有显著差异 ( $P < 0.05$ ), A 区和 R 区水体  $R(\text{CO}_2)$  分别为 F 区的 1.82 和 1.44 倍 [图 2(b)].

(b) 和 7(d)]. 7 月 6 日流域内水体的  $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$  和  $R(\text{CO}_2)$  值都显著高于其他 3 次降雨后的值 [图 4(a) 和 4(c)]. 第①次雨后 F 区水体的  $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$  和  $R(\text{CO}_2)$  值最高, 第②、③和④次雨后 A 区水体的  $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$  和  $R(\text{CO}_2)$  值最高 [图 4(b) 和 4(d)].

### 2.2 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 与 $R(\text{CH}_4)$

F、A 和 R 区水体  $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$  均值 (范围) 分别为  $(1.21 \pm 0.19)$  (0.02 ~ 3.99)、 $(1.60 \pm 0.09)$  (0.40 ~ 4.63) 和  $(2.65 \pm 0.20)$  (0.41 ~ 5.17)  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , R 区和 A 区水体  $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$  均值分别为 F 区的 2.19 和 1.32 倍, 其中 R 区的显著高于 F 和 A 区的 [ $P < 0.05$ , 图 5(a)]. F、A 和 R 区水体  $R(\text{CH}_4)$  均值分别为  $(3380.28 \pm 557.80)\%$ 、 $(4466.87 \pm 255.89)\%$  和  $(7343.25 \pm 548.15)\%$ , 不同类型区间的差异性与  $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$  一致 [图 5(b)].

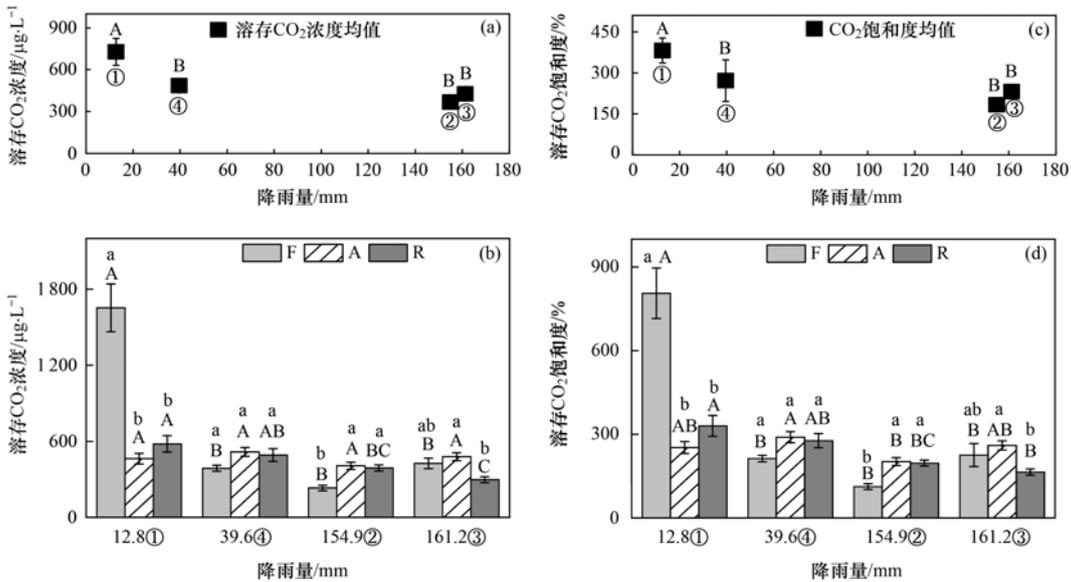
流域内水体  $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$  月均值的最高值 [ $(2.96 \pm 0.11) \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ] 出现在 8 月, 最低值 [ $(0.86 \pm$



不同大写字母表示流域内[图3(a)和3(c)]及相同土地利用类型区[图3(b)和3(d)]水体  $c_{obs}(CO_2)$  和  $R(CO_2)$  均值在各月间有显著性差异 ( $P < 0.05$ ); 不同小写字母表示同一月份内不同土地利用类型区的水体  $c_{obs}(CO_2)$  和  $R(CO_2)$  均值有显著性差异 ( $P < 0.05$ )

图3 流域内及3种土地利用类型区河段水体  $c_{obs}(CO_2)$  和  $R(CO_2)$  的月均值

Fig. 3 Mean monthly  $c_{obs}(CO_2)$  and  $R(CO_2)$  for river water within the basin and from three land use types



①、②、③和④表示雨后采样日期,不同大写字母表示流域内[图4(a)和4(c)]及相同土地利用类型区内[图4(b)和4(d)]水体的  $c_{obs}(CO_2)$  和  $R(CO_2)$  均值在不同降雨后的差异性显著 ( $P < 0.05$ ); 不同小写字母表示同一次降雨后不同土地利用区水体  $c_{obs}(CO_2)$  和  $R(CO_2)$  均值间的差异性显著 ( $P < 0.05$ )

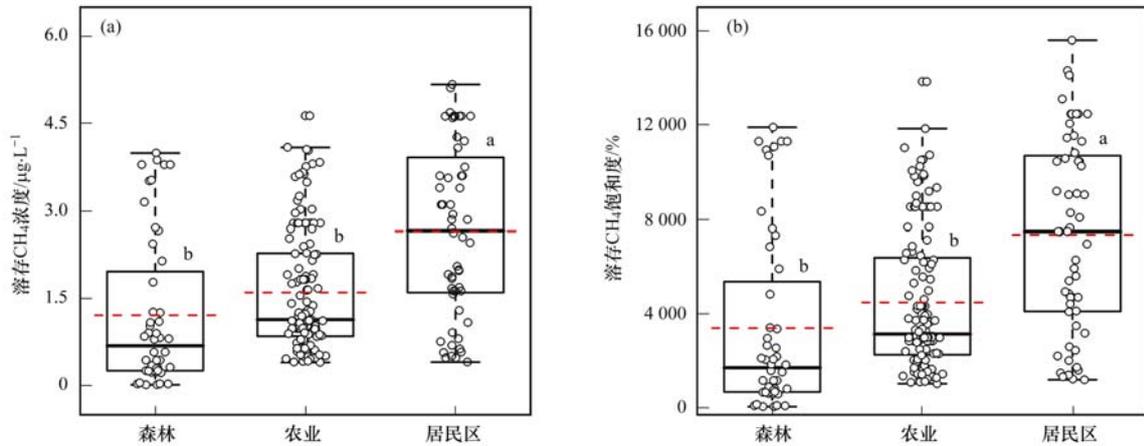
图4 降雨后流域内及3种土地利用类型区河段水体  $c_{obs}(CO_2)$  和  $R(CO_2)$

Fig. 4 The  $c_{obs}(CO_2)$  and  $R(CO_2)$  for river water within the basin and from three land use types after rainfall

0.08)  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  出现在7月, 9~11月间[各月的均值分别为(1.40 ± 0.14)、(1.77 ± 0.31)和(1.94 ± 0.23)  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ]无显著差异 ( $P > 0.05$ ), 各月份水体  $R(CH_4)$  均值的显著差异性、变化趋势与  $c_{obs}(CH_4)$  相似[图6(a)和6(c)]. 7、9、10和11月内3种类型区水体的  $c_{obs}(CH_4)$  均值均为R区最高、F区最低,且7月和10月内3种类型区水体间存在显著差异 ( $P < 0.05$ ), 而在8月3种类型区水体间无显著差异; F区与A区水体  $c_{obs}(CH_4)$  均值在8月最高,

而R区水体的  $c_{obs}(CH_4)$  均值在10月最高[图6(b)]. 观测期流域内及F、A和R区的水体  $R(CH_4)$  均值全部大于100%, 其变化趋势与  $c_{obs}(CH_4)$  的基本相同[图6(c)和6(d)].

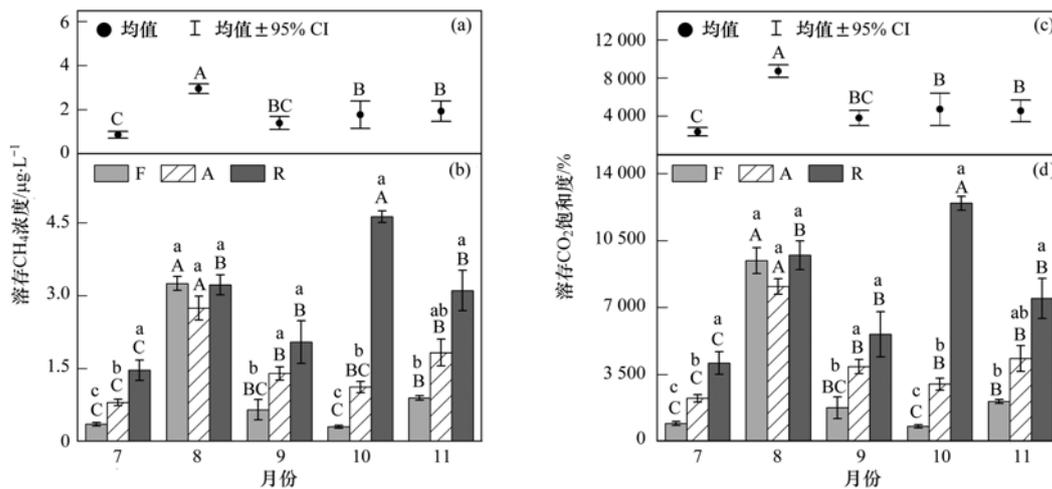
整个流域内4次连续降雨日后的观测以8月12日(第③次降雨后)水体的  $c_{obs}(CH_4)$  均值显著高于其他3次雨后的[图7(a)], 雨后水体  $R(CH_4)$  值的变化趋势与  $c_{obs}(CH_4)$  值相同[图7(c)]. 第③次雨后, F、A和R区水体  $c_{obs}(CH_4)$  和  $R(CH_4)$  均值显



森林、农业和居民点区河水的样本数分别为 42、119 和 49,不同小写字母表示 3 种土地利用类型区间有显著性差异 ( $P < 0.05$ ),红色虚线为均值线,黑色直线为中线

图 5 3 种土地利用类型区河段水体  $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$  与  $R(\text{CH}_4)$

Fig. 5 The  $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$  and  $R(\text{CH}_4)$  for water from three land use types



不同大写字母表示流域内[图 6(a)和 6(c)]及相同土地利用类型区[图 6(b)和 6(d)]水体  $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$  和  $R(\text{CH}_4)$  均值在各月间有显著性差异 ( $P < 0.05$ ); 不同小写字母表示相同月份内不同土地利用类型区的水体  $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$  和  $R(\text{CH}_4)$  均值有显著性差异 ( $P < 0.05$ )

图 6 流域内及 3 种土地利用类型区河段水体  $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$  和  $R(\text{CH}_4)$  的月均值

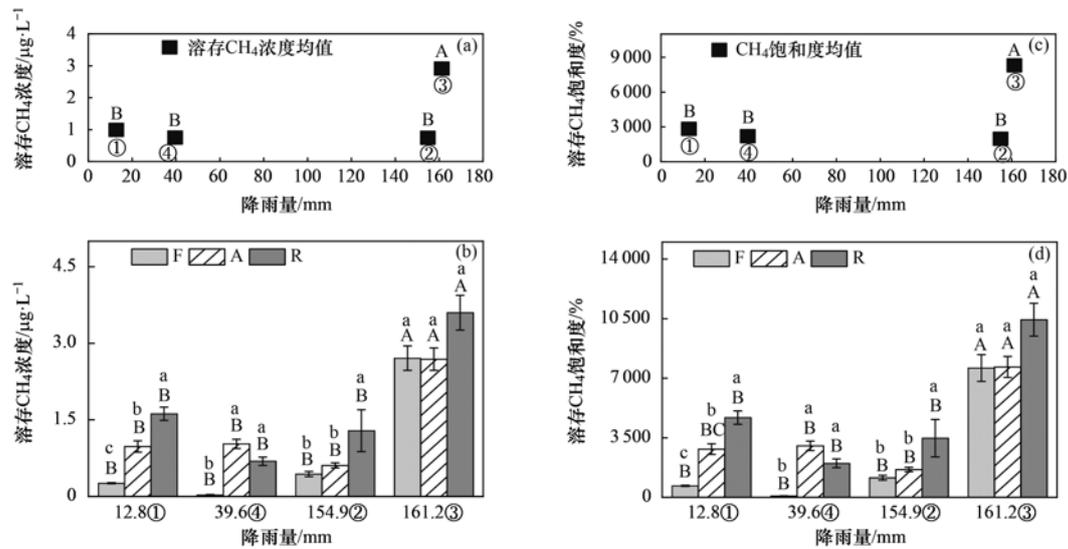
Fig. 6 Mean monthly  $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$  and  $R(\text{CH}_4)$  for river water within the basin and from three land use types

著高于其它雨后的观测值,第①~③次降雨后 3 种土地利用类型区水体  $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$  和  $R(\text{CH}_4)$  的值均表现为 R 区水体最高 [ $P < 0.05$ , 图 7(b) 和 7(d)].

### 2.3 环境因子及其与水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 、 $R(\text{CO}_2)$ 、 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 和 $R(\text{CH}_4)$ 的相关性

观测期内(表 1),A 区和 R 区水体 EC、Chl-a、DOC 和  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度显著高于 F 区水体 ( $P < 0.05$ ),水体  $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、TDN 和 TN 浓度均为 A 区最高、F 区最低,且三类型区水体间差异显著 ( $P < 0.05$ ). 雨后的结果显示,A 区和 R 区水体的 EC、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、TDN 和 TN 浓度均显著高于 F 区的值 ( $P < 0.05$ ); 水体 DOC 浓度为 R 区最高、F 区最低,不同类型区水体间无显著差异 ( $P > 0.05$ );  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度为 R 区最高,显著高于 A 区和 F 区水体 ( $P < 0.05$ ).

多因素方差分析显示(表 2),土地利用类型(L)、月份(M)、 $L \times M$ (土地利用类型  $\times$  月份)均可显著影响水体  $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 、 $R(\text{CO}_2)$ 、 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$  和  $R(\text{CH}_4)$ . 相关性分析则显示(表 3),水体  $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$  与 EC ( $r = 0.33$ ,  $P < 0.01$ ) 和 Chl-a ( $r = 0.14$ ,  $P < 0.05$ ) 均显著正相关,与降雨量 ( $r = -0.37$ ,  $P < 0.01$ )、WT ( $r = -0.18$ ,  $P < 0.01$ ) 和 ORP ( $r = -0.25$ ,  $P < 0.01$ ) 显著负相关;  $R(\text{CO}_2)$  与 EC ( $r = 0.32$ ,  $P < 0.01$ ) 和 Chl-a ( $r = 0.18$ ,  $P < 0.01$ ) 均显著正相关,而与降雨量 ( $r = -0.42$ ,  $P < 0.01$ ) 和 ORP ( $r = -0.20$ ,  $P < 0.01$ ) 显著负相关. 水体  $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$  与 WT ( $r = 0.26$ ,  $P < 0.01$ )、降雨量 ( $r = 0.43$ ,  $P < 0.01$ )、EC ( $r = 0.34$ ,  $P < 0.01$ )、pH ( $r = 0.17$ ,  $P < 0.01$ )、AT ( $r = 0.39$ ,  $P < 0.01$ )、Chl-a ( $r = 0.25$ ,  $P < 0.01$ )、



①、②、③和④表示雨后采样日期,不同大写字母表示流域内[图7(a)和7(c)]及相同土地利用类型区内[图7(b)和7(d)]水体的 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 和 $R(\text{CH}_4)$ 均值在不同降雨后的差异性显著( $P < 0.05$ );不同小写字母表示同一次降雨后不同土地利用区水体 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 和 $R(\text{CH}_4)$ 均值间的差异性显著( $P < 0.05$ )

图7 降雨后流域内及3种土地利用类型区河段水体的 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 与 $R(\text{CH}_4)$

Fig. 7 The  $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$  and  $R(\text{CH}_4)$  for river water within the basin and from three land use types after rainfall

表1 3种土地利用类型区水体主要环境因子<sup>1)</sup>

Table 1 Main environmental factors of water from three land use types

水中指标	土地利用类型区					
	F	A	R	F(雨后)	A(雨后)	R(雨后)
WT/°C	22.77 ± 0.70a	23.36 ± 0.42a	24.02 ± 0.66a	23.38 ± 0.53b	24.86 ± 0.31ab	25.46 ± 0.48a
DO/mg·L <sup>-1</sup>	8.25 ± 0.14a	8.69 ± 0.12a	8.51 ± 0.18a	8.19 ± 0.12a	8.02 ± 0.08a	7.91 ± 0.15a
EC/µS·cm <sup>-1</sup>	73.84 ± 3.55b	202.37 ± 4.19a	193.82 ± 6.79a	54.20 ± 0.36b	177.84 ± 4.84a	160.42 ± 5.84a
pH	8.25 ± 0.07a	8.25 ± 0.05a	8.26 ± 0.09a	7.92 ± 0.08a	8.03 ± 0.05a	8.08 ± 0.11a
ORP/mV	97.72 ± 7.15a	101.63 ± 4.60a	102.07 ± 7.71a	122.20 ± 5.07b	141.28 ± 2.93a	146.04 ± 4.96a
Chl-a/g·L <sup>-1</sup>	0.47 ± 0.12b	2.16 ± 0.11a	2.55 ± 0.17a	0.79 ± 0.23b	1.83 ± 0.08a	2.13 ± 0.15a
BGA/g·L <sup>-1</sup>	-0.05 ± 0.02b	0.07 ± 0.02a	0.09 ± 0.03a	0.01 ± 0.03a	0.08 ± 0.02a	0.08 ± 0.03a
DOC/mg·L <sup>-1</sup>	2.55 ± 0.32b	3.97 ± 0.28a	4.20 ± 0.44a	3.65 ± 0.39a	5.19 ± 0.41a	5.49 ± 0.65a
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N/mg·L <sup>-1</sup>	0.02 ± 0.00b	0.04 ± 0.00a	0.10 ± 0.04a	0.03 ± 0.01b	0.04 ± 0.00b	0.08 ± 0.01a
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N/mg·L <sup>-1</sup>	1.65 ± 0.09c	4.61 ± 0.29a	3.41 ± 0.26b	1.40 ± 0.12b	5.84 ± 0.41a	4.54 ± 0.31a
TDN/mg·L <sup>-1</sup>	1.99 ± 0.13c	4.95 ± 0.29a	3.72 ± 0.26b	2.13 ± 0.21b	6.41 ± 0.42a	5.09 ± 0.32a
TN/mg·L <sup>-1</sup>	2.15 ± 0.15c	5.24 ± 0.31a	4.11 ± 0.32b	2.24 ± 0.22b	6.87 ± 0.44a	5.88 ± 0.42a

1) 观测期内 F、A 和 R 区水体的样本数  $n$  分别为 48、136、56(雨后 3 土地利用区内水体的样本数  $n$  分别为 24、68 和 28),同一行中不同小写字母表示同一指标在 3 种土地利用类型区间有显著差异( $P < 0.05$ ),数据表示均值 ± 标准误差

表2 水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 、 $R(\text{CO}_2)$ 、 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 和 $R(\text{CH}_4)$ 的多因素方差分析<sup>1)</sup>

Table 2 Multivariate analysis of variance for  $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ ,  $R(\text{CO}_2)$ ,  $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ , and  $R(\text{CH}_4)$  in water

因素	df	$c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$		$R(\text{CO}_2)$		$c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$		$R(\text{CH}_4)$	
		F	P	F	P	F	P	F	P
土地利用类型(L)	2	6.78	0.001	5.720	0.004	64.58	<0.001	64.80	<0.001
月份(M)	4	5.61	<0.001	4.429	0.002	51.05	<0.001	62.23	<0.001
L × M	8	8.64	<0.001	7.335	<0.001	10.84	<0.001	9.84	<0.001

1) 多因素方差分析 $P < 0.05$ 时代表有显著性,df表示自由度,F为F统计量

<0.01)和DOC( $r = 0.18, P < 0.01$ )均显著正相关(表3),与ORP( $r = -0.24, P < 0.01$ )和BGA( $r = -0.22, P < 0.01$ )显著负相关.水体 $R(\text{CH}_4)$ 和WT( $r = 0.34, P < 0.01$ )、降雨量( $r = 0.42, P < 0.01$ )、

EC( $r = 0.33, P < 0.01$ )、pH( $r = 0.15, P < 0.05$ )、AT( $r = 0.43, P < 0.01$ )、Chl-a( $r = 0.26, P < 0.01$ )和DOC( $r = 0.21, P < 0.01$ )均显著正相关,与DO( $r = -0.14, P < 0.01$ )、ORP( $r = -0.22, P < 0.01$ )和

BGA( $r = -0.25, P < 0.01$ )显著负相关.

表3 水体  $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 、 $R(\text{CO}_2)$ 、 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$  和  $R(\text{CH}_4)$  与环境因子的相关性<sup>1)</sup>

Table 3 Correlation coefficients between  $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ ,  $R(\text{CO}_2)$ ,  $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ , and  $R(\text{CH}_4)$  and environmental factors in water

指标	$c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$	$R(\text{CO}_2)$	$c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$	$R(\text{CH}_4)$
WT	-0.18**	0.07	0.26**	0.34**
AT	-0.08	0.04	0.39**	0.43**
DO	0.05	-0.06	-0.10	-0.14**
EC	0.33**	0.32**	0.34**	0.33**
pH	0.12	0.08	0.17**	0.15*
ORP	-0.25**	-0.20**	-0.24**	-0.22**
Chl-a	0.14*	0.18**	0.25**	0.26**
BGA	0.05	-0.02	-0.22**	-0.25**
DOC	-0.01	0.08	0.18**	0.21**
$\text{NO}_3^-$	-0.06	-0.03	-0.15*	-0.14*
降雨量	-0.37**	-0.42**	0.43**	0.42**

1) 观测样本数  $n = 240$  (雨后  $n = 120$ ); \*表示  $P < 0.05$ , \*\*表示  $P < 0.01$

### 3 讨论

#### 3.1 与其他研究结果对比

本研究观测期间南苕溪水体  $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$  均值明显低于沙颍河和句容水库农业小流域水体的  $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$  值; 而本研究中水体  $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$  均值与长江徐六泾段、长江干流和雅鲁藏布江(雅江, 丰水期)等河流的水体  $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$  值相似, 且显著低于受到农业影响较大的脱甲河小流域和受到人为活动影响的城市河流水体  $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$  值(表4). 总体而言, 南苕溪夏秋季水体的  $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$  和  $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$  在同类水体中处于较低水平, 但都处于过度饱和状态, 因而南苕溪水体在夏秋季为潜在的  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  排放源.

表4 与其他溪流  $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 、 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$  及二者饱和度的比较<sup>1)</sup>

Table 4 Comparison of  $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ ,  $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ ,  $R(\text{CO}_2)$ , and  $R(\text{CH}_4)$  with other streams

研究地点	$c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$R(\text{CO}_2)/\%$	$c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$R(\text{CH}_4)/\%$	文献
黄浦江上游河网(松江)	/	/	13.62	1 895	[50]
崇明岛河网	/	/	15.90	2 291	[50]
北京市小月河	/	/	86.40	181 500	[47]
脱甲河农业小流域(夏季)	/	/	6.60	22 151.04	[51]
脱甲河农业小流域(秋季)	/	/	8.04	22 490.15	[51]
长江, 徐六泾段	/	/	2.01	/	[52]
梁滩河, 杨家沟段	/	/	18.69	/	[26]
梁滩河, 虎溪河段	/	/	10.90	1 377 ~ 177 627	[26]
梁滩河, 干流	/	/	7.10	/	[26]
雅鲁藏布江枯水期(6月)	/	/	2.23	/	[53]
雅鲁藏布江丰水期(9月)	/	/	1.36	/	[53]
新乡卫河	/	/	5.32 ~ 109.76	147.59 ~ 2 667.85	[27]
印度 Adyar 河下游	/	/	180	/	[54]
长江	/	/	0.24 ~ 11.28	/	[52]
上海长江三角洲河网	/	/	10.32	758	[55]
句容水库农业小流域 2016	2 333.28	/	3.06	/	[56]
句容水库农业小流域 2017	1 332.96	/	4.18	/	[56]
澳大利亚布里斯班河口	/	/	0.37 ~ 6.94	/	[28]
撒哈拉以南非洲 12 条河流	/	/	0.02 ~ 755.59	/	[57]
中国台湾北部淡水河上游	/	/	0.09 ~ 2.36	/	[58]
中国台湾北部淡水河中游	/	/	0.50 ~ 48.02	/	[58]
中国台湾北部淡水河下游	/	/	0.18 ~ 35.34	/	[58]
黄河	/	/	0.24	/	[59]
长江	/	/	1.72	/	[59]
珠江口	/	/	0.28 ~ 35.81	/	[60]
南苕溪水系	505.47	256.31	1.88	5 218.74	本研究

1)/表示文献中无数据

#### 3.2 不同土地利用类型对水体 $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$ 和 $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$ 的影响

本研究发现南苕溪流域内不同土地利用类型对区域内河流水体  $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$  有重要影响, 农业区水体  $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$  为森林区的 1.81 倍, 但低于 Borges 等<sup>[31]</sup> 和 Bodmer 等<sup>[32]</sup> 的研究发现的农业区溪流比森林区溪流高出 3 ~ 5 倍的结果. 河流表层水体溶存  $\text{CO}_2$

通常有两个来源, 即外源和内源, 外源主要指陆源有机碳分解和植物根系呼吸产生的  $\text{CO}_2$  通过壤中流或地表径流进入河流, 也包括地下水中溶解性  $\text{CO}_2$  的汇入以及少量碳酸盐沉降等<sup>[7,61]</sup>; 河流内源  $\text{CO}_2$  主要来自水体或沉积物中有机碳的分解和水生生物(主要是浮游生物和水生植物)呼吸作用所产生的  $\text{CO}_2$ <sup>[10,16]</sup>. 农业区河流可接收大量的陆源 C, 同时受

到农业活动(如耕作和施肥等)影响,进而使大量非点源污染物汇入河流中<sup>[62]</sup>,促进河流中浮游植物和水生植物的生长<sup>[16,21]</sup>,其水生生物呼吸作用的增强也可增加河水中溶存  $\text{CO}_2$  的浓度. 水体 Chl-a 浓度是浮游植物数量的重要指标,其浓度可随浮游植物的增加而升高<sup>[22]</sup>,可直接反映出水体的初级生产力<sup>[63]</sup>. Jia 等<sup>[64]</sup>的研究发现控制水体中氮污染的负荷可有效调节藻类数量变化,提高初级生产力. 值得注意的是, Hall 等<sup>[65]</sup>的研究发现美国中西部多条初级河流和溪流中初级生产速率/呼吸速度  $< 1.0$ ,且发现河流级别越小该比率越低. 本研究期内森林区水体 Chl-a 浓度显著低于农业区和居民点区的,同时其  $\text{NO}_3^-$ -N、TN 浓度均低于农业区和居民点区的(表 1),综上,推测该农业和居民点区河水中浮游植物可能吸收到更丰富的氮素营养,从而促进浮游植物的生长(全流域内水体 Chl-a 与  $\text{NO}_3^-$ -N 和 TN 浓度均显著正相关,  $P < 0.05$ ,  $n = 240$ )并产生更活跃的呼吸作用,进而使两类型区水体  $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$  较高. 居民点区水体  $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$  低于农业区的值,可能的原因:居民点区水体 Chl-a 浓度为农业区的 1.18 倍,但  $\text{NO}_3^-$ -N、TN 浓度均显著低于农业区水体(表 1),水中浮游植物的增加可能导致水体 DO 浓度降低(居民点区水体 DO 浓度为农业区的 97%,表 1),进而可能使水中  $\text{CO}_2$  的产生受到抑制<sup>[23,66]</sup>. 本研究整个流域内水体 DOC 浓度与  $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$  和  $R(\text{CH}_4)$  显著正相关(表 3),与 Stanley 等<sup>[24]</sup>的研究结果一致;这可能是因为 DOC 作为  $\text{CH}_4$  产生的重要底物来源,其浓度升高可促进原位  $\text{CH}_4$  产生,且水体 DOC 浓度升高可加速 DO 的消耗,水体 DO 的降低可进一步减少水体中  $\text{CH}_4$  的氧化<sup>[17,24]</sup>. 有研究发现<sup>[27]</sup>,污染严重的城市河流中  $\text{NH}_4^+$ -N 浓度与  $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$  显著正相关,因为  $\text{NH}_4^+$ -N 能够为甲烷产生菌提供氮源,也会影响  $\text{CH}_4$  的消耗过程,水体较高的  $\text{NH}_4^+$ -N 浓度可促使其被甲烷氧化菌优先利用,从而抑制  $\text{CH}_4$  的氧化而利于  $\text{CH}_4$  的产生<sup>[27,67]</sup>. 再者,  $\text{CH}_4$  产生过程有较高的温度依赖性,水温升高可促进水体  $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$  增加<sup>[18]</sup>. 居民点区河水中较高的 DOC 和  $\text{NH}_4^+$ -N 浓度(其水体  $\text{NH}_4^+$ -N 浓度分别为农业区和森林区的 2.94 和 5.15 倍)、较高的水温(居民点区水体温度高于农田区和森林区河水的,表 1)共同为  $\text{CH}_4$  产生创造了有利的环境条件. 本研究中水体  $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$  和  $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$  均与 EC 正相关(表 3),居民点区和农业区水体 EC 显著高于森林区水体(分别高出 162% 和 174%). 有研究表明,EC 作为水体盐度的度量指标,在一定程度上可反映营养盐的富集

情况,且 EC 与流域内土地利用方式密切相关<sup>[68]</sup>,如 Leland 等<sup>[69]</sup>的研究发现,人类活动和农业活动可显著提高区域内水体的 EC. 营养盐对于河流溶存  $\text{CO}_2$  浓度的影响主要是通过改变水生生态系统初级生产和呼吸作用平衡,如营养盐的增加主要促进水体中浮游植物生长<sup>[35]</sup>,从而影响河流中  $\text{CO}_2$  的产生和消耗<sup>[70]</sup>. 本研究中,森林区河水可能受到人为扰动较小,其水体 EC 较低,可能也是该区水体  $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$  和  $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$  值较低的重要原因.

河流水体溶存  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  浓度变化会受到降雨的影响<sup>[38,71]</sup>,降雨是大气湿沉降的主要形式,且会加速大气中温室气体的沉降速度,使水体溶解温室气体的量快速增加<sup>[56]</sup>. 本研究发现第②、③和④次雨后均为农业区水体  $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$  最高,森林区的最低(图 4). 雨后农业区水体的  $\text{NO}_3^-$ -N、TDN 和 TN 浓度均高于森林和居民点区水体,且  $\text{NO}_3^-$ -N 与 Chl-a 浓度表现为显著正相关( $r = 0.45$ ,  $P < 0.01$ ,  $n = 240$ ),因此,雨后农业区水体氮污染物浓度的增加,可使该区水体 Chl-a 浓度升高进而促使其水体  $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$  值较高. Wang 等<sup>[35]</sup>的研究发现,营养盐输入 C 浓度较高的河流中能够缓解微生物的生长限制,进而促进水中  $\text{CO}_2$  的产生. 本研究中,雨后农业区、居民点区水体的  $\text{NO}_3^-$ -N、TDN、TN 和 DOC 浓度显著高于森林区水体,因此降雨后水体中碳氮污染物浓度的差异可能是森林区水体的  $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$  值低于农业区和居民点区水体的主要原因. 第①、②和③次雨后居民点区水体的  $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$  均为最高,原因可能为降雨会对陆地表面进行冲刷,居民点区附近排水管道密集,可促使大量人为活动排放的 C 进入河流中,大量增加产生  $\text{CH}_4$  所需的 C 源<sup>[36]</sup>,本研究中雨后居民点区水体 DOC 的浓度高于森林区和农业区的值,最终使雨后居民点区水体  $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$  和  $R(\text{CH}_4)$  的值较高[图 7(b) 和 7(d)]. 此外,雨后居民点区水体  $\text{NH}_4^+$ -N 浓度也较高,可能比较有助于其水体中  $\text{CH}_4$  的产生<sup>[27,67]</sup>. 产甲烷菌最适生长环境是中性环境<sup>[72]</sup>,雨后居民点区水体 pH 均值为 8.01,因而可能较有利于产甲烷菌生长,进而促进水体中  $\text{CH}_4$  的生成.

#### 4 结论

(1) 南苕溪流域夏秋季水体的溶存  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  饱和度均大于 100%,表明南苕溪流域水体夏秋季节为  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  的潜在释放源.

(2) 流域内 3 种土地利用类型区水体  $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$  的差异显著,农业区、居民点区、森林区水体的

$c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$  值依次递减; 不同土地利用类型区水体  $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$  的变化主要受到水体氮污染物和 Chl-a 浓度与 EC 的影响, 农业区和居民点区河水中较高的氮污染物浓度可促进浮游植物的生长, 在水体中较高 EC 的综合作用下, 最终使农业区和居民点区水体的  $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$  都显著高于森林区水体的. 居民点区水体中较高的 DOC 和  $\text{NH}_4^+$ -N 浓度及水温为其较高的  $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$  创造了有利的环境条件. 降雨对流域内不同土地利用类型区水体  $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$  和  $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$  都产生一定的影响; 降雨后农业区水体中氮污染物浓度的增加和 Chl-a 浓度的升高是促使农业区水体  $c_{\text{obs}}(\text{CO}_2)$  较高的主要原因; 雨后居民点区水体中较高的 DOC、 $\text{NH}_4^+$ -N 浓度和较为适宜的 pH 条件可能是其水体  $c_{\text{obs}}(\text{CH}_4)$  较高的主要原因.

#### 参考文献:

- [ 1 ] NOAA. Trends in atmospheric carbon dioxide [ EB/OL ]. <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends>, 2020-11-16.
- [ 2 ] Ciais P, Sabine C, Bala G, *et al.* Carbon and other biogeochemical cycles [ A ]. In: Stocker T F, Qin D, Plattner G K, *et al.* (Eds.). Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [ M ]. New York, USA: Cambridge University Press, 2013.
- [ 3 ] Soares A R A, Lapiere J F, Selvam B P, *et al.* Controls on dissolved organic carbon bioreactivity in river systems [ J ]. Scientific Reports, 2019, **9** ( 1 ), doi: 10.1038/s41598-019-50552-y.
- [ 4 ] Campeau A, Lapiere J F, Vachon D, *et al.* Regional contribution of  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$  fluxes from the fluvial network in a lowland boreal landscape of Québec [ J ]. Global Biogeochemical Cycles, 2014, **28** ( 1 ): 57-69.
- [ 5 ] Crawford J T, Dornblaser M M, Stanley E H, *et al.* Source limitation of carbon gas emissions in high-elevation mountain streams and lakes [ J ]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 2015, **120** ( 5 ): 952-964.
- [ 6 ] Benstead J P, Leigh D S. An expanded role for river networks [ J ]. Nature Geoscience, 2012, **5** ( 10 ): 678-679.
- [ 7 ] 王晓锋, 袁兴中, 陈槐, 等. 河流  $\text{CO}_2$  与  $\text{CH}_4$  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  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$  emissions from rivers [ J ]. Environmental Science, 2017, **38** ( 12 ): 5352-5366.
- [ 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 ] Butman D, Stackpole S, Stets E, *et al.* Aquatic carbon cycling in the conterminous United States and implications for terrestrial carbon accounting [ J ]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2016, **113** ( 1 ): 58-63.
- [ 10 ] 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.
- [ 11 ] Battin T J, Kaplan L A, Findlay S, *et al.* Erratum: biophysical controls on organic carbon fluxes in fluvial networks [ J ]. Nature Geoscience, 2009, **2** ( 8 ), doi: 10.1038/ngeo602.
- [ 12 ] 邓焕广, 张智博, 刘涛, 等. 城市湖泊不同水生植被区水体温室气体溶存浓度及其影响因素 [ J ]. 湖泊科学, 2019, **31** ( 4 ): 1055-1063.  
Deng H G, Zhang Z B, Liu T, *et al.* Dissolved greenhouse gas concentrations and the influencing factors in different vegetation zones of an urban lake [ J ]. Journal of Lake Sciences, 2019, **31** ( 4 ): 1055-1063.
- [ 13 ] Bastviken D, Tranvik L J, Downing J A, *et al.* Freshwater methane emissions offset the continental carbon sink [ J ]. Science, 2011, **331** ( 6013 ), doi: 10.1126/science.1196808.
- [ 14 ] Borges A V, Darchambeau F, Teodoru C R, *et al.* Globally significant greenhouse-gas emissions from African inland waters [ J ]. Nature Geoscience, 2015, **8** ( 8 ): 637-642.
- [ 15 ] 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.
- [ 16 ] Richey J E, Melack J M, Aufdenkampe A K, *et al.* Outgassing from Amazonian rivers and wetlands as a large tropical source of atmospheric  $\text{CO}_2$  [ J ]. Nature, 2002, **416** ( 6881 ): 617-620.
- [ 17 ] Belger L, Forsberg B R, Melack J M. Carbon dioxide and methane emissions from interfluvial wetlands in the upper Negro River basin, Brazil [ J ]. Biogeochemistry, 2011, **105** ( 1 ): 171-183.
- [ 18 ] Campeau A, del Giorgio P A. Patterns in  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  concentrations across boreal rivers: major drivers and implications for fluvial greenhouse emissions under climate change scenarios [ J ]. Global Change Biology, 2014, **20** ( 4 ): 1075-1088.
- [ 19 ] 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.
- [ 20 ] Wilcock R J, Sorrell B K. Emissions of greenhouse gases  $\text{CH}_4$  and  $\text{N}_2\text{O}$  from low-gradient streams in agriculturally developed catchments [ J ]. Water, Air, and Soil Pollution, 2008, **188** ( 14 ): 155-170.
- [ 21 ] Mayorga E, Aufdenkampe A K, Masiello C A, *et al.* Young organic matter as a source of carbon dioxide outgassing from Amazonian rivers [ J ]. Nature, 2005, **436** ( 7050 ): 538-541.
- [ 22 ] 张军伟, 雷丹, 肖尚斌, 等. 三峡库区香溪河秋末至中冬  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  分压特征分析 [ J ]. 环境科学, 2016, **37** ( 8 ): 2924-2931.  
Zhang J W, Lei D, Xiao S B, *et al.* Partial pressure of carbon dioxide and methane from autumn to winter in Xiangxi bay of the Three Gorges Reservoir [ J ]. Environmental Science, 2016, **37** ( 8 ): 2924-2931.
- [ 23 ] 齐天赐, 肖启涛, 苗雨青, 等. 巢湖水体二氧化碳浓度时空分布特征及其水-气交换通量 [ J ]. 湖泊科学, 2019, **31** ( 3 ): 766-778.  
Qi T C, Xiao Q T, Miao Y Q, *et al.* Temporal and spatial variation of carbon dioxide concentration and its exchange fluxes in Lake Chaohu [ J ]. Journal of Lake Sciences, 2019, **31** ( 3 ): 766-778.
- [ 24 ] 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.
- [ 25 ] Avery G B, Shannon R D, White J R, *et al.* Controls on methane production in a tidal freshwater estuary and a peatland: methane production via acetate fermentation and  $\text{CO}_2$  reduction [ J ]. Biogeochemistry, 2003, **62** ( 1 ): 19-37.
- [ 26 ] 刘婷婷, 王晓锋, 袁兴中, 等. 快速城市化区河流温室气体排放的时空特征及驱动因素 [ J ]. 环境科学, 2019, **40** ( 6 ):

- 2827-2839.
- Liu T T, Wang X F, Yuan, X Z, *et al.* Spatial-temporal characteristics and driving factors of greenhouse gas emissions from rivers in a rapidly urbanizing area [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(6): 2827-2839.
- [27] 侯翠翠, 张芳, 李英臣, 等. 卫河新乡市区段春季溶解  $\text{CH}_4$  与  $\text{N}_2\text{O}$  浓度特征 [J]. *环境科学*, 2016, **37**(5): 1891-1899.
- Hou C C, Zhang F, Li Y C, *et al.* Characteristics of dissolved  $\text{CH}_4$  and  $\text{N}_2\text{O}$  concentrations of Weihe river in Xinxiang section in spring [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(5): 1891-1899.
- [28] Musenze R S, Werner U, Grinham A, *et al.* Methane and nitrous oxide emissions from a subtropical estuary (the Brisbane River estuary, Australia) [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **472**: 719-729.
- [29] Peterson B J, Wollheim W M, Mulholland P J, *et al.* Control of nitrogen export from watersheds by headwater streams [J]. *Science*, 2001, **292**(5514): 86-90.
- [30] Osborne B, Saunders M, Walmsley D, *et al.* Key questions and uncertainties associated with the assessment of the cropland greenhouse gas balance [J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2010, **139**(3): 293-301.
- [31] Borges A V, Darchambeau F, Lambert T, *et al.* Effects of agricultural land use on fluvial carbon dioxide, methane and nitrous oxide concentrations in a large European river, the Meuse (Belgium) [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **610-611**: 342-355.
- [32] Bodmer P, Heinz M, Pusch M, *et al.* Carbon dynamics and their link to dissolved organic matter quality across contrasting stream ecosystems [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **553**: 574-586.
- [33] Wallin M B, Campeau A, Audet J, *et al.* Carbon dioxide and methane emissions of Swedish low-order streams—a national estimate and lessons learnt from more than a decade of observations [J]. *Limnology and Oceanography Letters*, 2018, **3**(3): 156-167.
- [34] 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): 199-214.
- [35] Wang X F, He Y X, Chen H, *et al.*  $\text{CH}_4$  concentrations and fluxes in a subtropical metropolitan river network: watershed urbanization impacts and environmental controls [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **622-623**: 1079-1089.
- [36] Tian Y Q, Yu Q, Feig A D, *et al.* Effects of climate and land-surface processes on terrestrial dissolved organic carbon export to major U. S. coastal rivers [J]. *Ecological Engineering*, 2013, **54**: 192-201.
- [37] Welsh M K, Vidon P G, McMillan S K, *et al.* Changes in riparian hydrology and biogeochemistry following storm events at a restored agricultural stream [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2019, **21**(4): 677-691.
- [38] Wallin M B, Audet J, Peacock M, *et al.* Carbon dioxide dynamics in an agricultural headwater stream driven by hydrology and primary production [J]. *Biogeosciences*, 2020, **17**(9): 2487-2498.
- [39] 袁淑方, 王为东, 董慧峪, 等. 太湖流域源头南苕溪河口生态工程恢复及其初期水质净化效应 [J]. *环境科学学报*, 2013, **33**(5): 1475-1483.
- Yuan S F, Wang W D, Dong H Y, *et al.* Ecological engineering restoration at the confluence of South Tiaoxi Stream in the upper Taihu Lake and its water quality improvement [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, **33**(5): 1475-1483.
- [40] 徐兵兵. 南苕溪青山湖流域水污染特征分析 [D]. 杭州: 浙江农林大学, 2011. 11-12.
- Xu B B. Analysis on water pollution character of South Tiaoxi river Qingshan Lake Basin [D]. Hangzhou: Zhejiang A&F University, 2011. 11-12.
- [41] 周维, 王晓欣, 叶龙. 临安南苕溪流域综合治理思路及布局 [J]. *水利规划与设计*, 2018, **5**(8): 9-12.
- [42] 袁淑方, 王为东. 太湖流域源头溪流氧化亚氮 ( $\text{N}_2\text{O}$ ) 释放特征 [J]. *生态学报*, 2012, **32**(20): 6279-6288.
- Yuan S F, Wang W D. Characteristics of nitrous oxide ( $\text{N}_2\text{O}$ ) emission from a headstream in the upper Taihu Lake Basin [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2012, **32**(20): 6279-6288.
- [43] 高洁, 郑循华, 王睿, 等. 漂浮通量箱法和扩散模型法测定内陆水体  $\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2\text{O}$  排放通量的初步比较研究 [J]. *气候与环境研究*, 2014, **19**(3): 290-302.
- Gao J, Zheng X H, Wang R, *et al.* Preliminary comparison of the static floating chamber and the diffusion model methods for measuring water-atmosphere exchanges of methane and nitrous oxide from inland water bodies [J]. *Climatic and Environmental Research*, 2014, **19**(3): 290-302.
- [44] 田琳琳, 王正, 胡磊, 等. 长江上游典型农业源溪流溶存氧化亚氮 ( $\text{N}_2\text{O}$ ) 浓度特征及影响因素 [J]. *环境科学*, 2019, **40**(4): 1939-1949.
- Tian L L, Wang Z, Hu L, *et al.* Characteristics of the dissolved nitrous oxide ( $\text{N}_2\text{O}$ ) concentrations and influencing factors in a representative agricultural headwater stream in the upper reach of the Yangtze River [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(4): 1939-1949.
- [45] 肖启涛, 胡正华, Deng J, 等. 杀菌剂对湖泊水体温室气体浓度分析的影响 [J]. *环境科学*, 2014, **35**(1): 356-364.
- Xiao Q T, Hu Z H, Deng J, *et al.* Effects of antiseptic on the analysis of greenhouse gases concentrations in lake water [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(1): 356-364.
- [46] Johnson K M, Hughes J E, Donaghay P L, *et al.* Bottle-calibration static head space method for the determination of methane dissolved in seawater [J]. *Analytical Chemistry*, 1990, **62**(21): 2408-2412.
- [47] Wang R, Zhang H, Zhang W, *et al.* An urban polluted river as a significant hotspot for water-atmosphere exchange of  $\text{CH}_4$  and  $\text{N}_2\text{O}$  [J]. *Environmental Pollution*, 2020, **264**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.114770.
- [48] Sander R. Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**(8): 4399-4981.
- [49] Sander R. Compilation of Henry's law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry (version 3) [R]. Germany: Mainz, Germany, Air Chemistry Department Max-Planck Institute of Chemistry, 1999. 6-7.
- [50] 孙玮玮, 王东启, 陈振楼, 等. 长江三角洲平原河网水体溶存  $\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2\text{O}$  浓度及其排放通量 [J]. *中国科学 B 辑: 化学*, 2009, **39**(2): 165-175.
- [51] 张羽, 李悦, 秦晓波, 等. 亚热带农业小流域水系溶存甲烷浓度和扩散通量研究 [J]. *中国农业科学*, 2016, **49**(20): 3968-3980.
- Zhang Y, Li Y, Qin X B, *et al.* Dissolved methane concentration and diffusion flux in agricultural watershed of subtropics [J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2016, **49**(20): 3968-3980.
- [52] 赵静, 张桂玲, 吴莹, 等. 长江中溶存甲烷的分布与释放

- [J]. 环境科学, 2011, **32**(1): 18-25.
- Zhao J, Zhang G L, Wu Y, *et al.* Distribution and emission of methane from the Changjiang[J]. Environmental Science, 2011, **32**(1): 18-25.
- [53] 叶润成, 吴起鑫, 赵志琦, 等. 雅鲁藏布江水中 CH<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub>O 气体浓度及释放特征[J]. 生态学杂志, 2019, **38**(3): 791-798.
- Ye R C, Wu Q X, Zhao Z Q, *et al.* Concentrations and emissions of dissolved CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O in the Yarlung Tsangpo River[J]. Chinese Journal of Ecology, 2019, **38**(3): 791-798.
- [54] Rajkumar A N, 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.
- [55] 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.
- [56] 卞航. 句容水库农业小流域水体中 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>O 浓度与通量研究[D]. 南京: 南京信息工程大学, 2018. 56-58.
- Bian H. Research on the concentration and flux of CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>O in agricultural watershed of Jurong Reservoir[D]. Nanjing: Nanjing University of Information Science & Technology, 2018. 56-58.
- [57] Borges A V, Darchambeau F, Lambert T, *et al.* Variations in dissolved greenhouse gases (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O) in the Congo River network overwhelmingly driven by fluvial-wetland connectivity[J]. Biogeosciences, 2019, **16**(19): 3801-3834.
- [58] Yang S S, Chen I C, Ching-Pao L, *et al.* Carbon dioxide and methane emissions from Tanswei River in Northern Taiwan[J]. Atmospheric Pollution Research, 2015, **6**(1): 52-61.
- [59] 顾培培. 典型河流、河口溶存甲烷和氧化亚氮的分布、释放及产生和转化[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012. 32-36.
- Gu P P. Distribution, fluxes, production and transformation of CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O in representative rivers and estuaries [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2012. 32-36.
- [60] Chen C T A, Wang S L, Lu X X, *et al.* Hydrogeochemistry and greenhouse gases of the Pearl River, its estuary and beyond[J]. Quaternary International, 2008, **186**(1): 79-90.
- [61] Johnson M S, Lehmann J, Riha S J, *et al.* CO<sub>2</sub> efflux from Amazonian headwater streams represents a significant fate for deep soil respiration[J]. Geophysical Research Letters, 2008, **35**(17), doi: 10.1029/2008GL034619.
- [62] Veum K S, Goyne K W, Motavalli P P, *et al.* Runoff and dissolved organic carbon loss from a paired-watershed study of three adjacent agricultural Watersheds [J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2009, **130**(3-4): 115-122.
- [63] 费尊乐, 李宝华. 叶绿素 a 与初级生产力之间的相关关系[J]. 青岛海洋大学学报, 1990, (1): 73-80.
- Fei Z L, Li B H. Relation between chlorophyll-a and primary productivity[J]. Journal of Ocean University of Qingdao, 1990, (1): 73-80.
- [64] Jia J J, Gao Y, Zhou F, *et al.* Identifying the main drivers of change of phytoplankton community structure and gross primary productivity in a river-lake system [J]. Journal of Hydrology, 2020, **583**, doi: 10.1016/j.jhydrol.2020.124633.
- [65] Hall Jr R O, Tank J L, Baker M A, *et al.* Metabolism, gas exchange, and carbon spiraling in rivers[J]. Ecosystems, 2016, **19**(1): 73-86.
- [66] Sawamoto T, Kusa K, Hu R G, *et al.* Dissolved N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, and CO<sub>2</sub> in pipe drainage, seepage, and stream water in a livestock farm in Hokkaido, Japan [J]. Soil Science and Plant Nutrition, 2002, **48**(3): 433-439.
- [67] Khalil M I, Baggs E M. CH<sub>4</sub> oxidation and N<sub>2</sub>O emissions at varied soil water-filled pore spaces and headspace CH<sub>4</sub> concentrations [J]. Soil Biology and Biochemistry, 2005, **37**(10): 1785-1794.
- [68] 王瑞, 代丹, 张弛, 等. 太湖不同介质电导率时空变化特征[J]. 环境科学, 2019, **40**(10): 4469-4477.
- Wang R, Dai D, Zhang C, *et al.* Temporal and spatial variations in the conductivity in different media in Taihu Lake, China[J]. Environmental Science, 2019, **40**(10): 4469-4477.
- [69] Leland H V. Distribution of phyto-benthos in the Yakima River basin, Washington, in relation to geology, land use and other environmental factors [J]. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 1995, **52**(5): 1108-1129.
- [70] Li S Y, Lu X X, Bush R T. CO<sub>2</sub> partial pressure and CO<sub>2</sub> emission in the Lower Mekong River [J]. Journal of Hydrology, 2013, **504**: 40-56.
- [71] Butman D, Raymond P A. Significant efflux of carbon dioxide from streams and rivers in the United States [J]. Nature Geoscience, 2011, **4**(12): 839-842.
- [72] 李思琦, 臧昆鹏, 宋伦. 湿地甲烷代谢微生物产甲烷菌和甲烷氧化菌的研究进展[J]. 海洋环境科学, 2020, **39**(3): 488-496.

## CONTENTS

Advances and Challenges in Biosafety Research for Urban Environments .....	SU Jian-qiang, AN Xin-li, HU An-yi, <i>et al.</i>	(2565)
Key Problems and Novel Strategy of Controlling Emerging Trace Organic Contaminants During Municipal Wastewater Reclamation .....	WANG Wen-long, WU Qian-yuan, DU Ye, <i>et al.</i>	(2573)
Mechanisms Summary and Potential Analysis of EPS as a Flame Retardant .....	HAO Xiao-di, ZHAO Zi-cheng, LI Ji, <i>et al.</i>	(2583)
Concentrations, Sources, and Health Risks of PM <sub>2.5</sub> Carrier Metals in the Beijing Urban Area and Suburbs .....	ZHOU An-qi, LIU Jian-wei, ZHOU Xu, <i>et al.</i>	(2595)
MAIAC AOD and PM <sub>2.5</sub> Mass Concentrations Characteristics and Correlation Analysis in Beijing-Tianjin-Hebei and Surrounding Areas .....	JIN Jian-nan, YANG Xing-chuan, YAN Xing, <i>et al.</i>	(2604)
Formation and Prevention of Secondary Nitrate in PM <sub>2.5</sub> in Tianjin .....	XIAO Zhi-mei, WU Ting, WEI Yu-ting, <i>et al.</i>	(2616)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Nitro Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in PM <sub>2.5</sub> of Nanjing, China .....	FU Yin-yin, WEN Hao-zhe, WANG Xiang-hua, <i>et al.</i>	(2626)
Spatio-temporal Patterns and Potential Sources of Absorbing Aerosols in the Fenwei Plain .....	LIU Min-xia, LI Liang, YU Rui-xin, <i>et al.</i>	(2634)
Sources Apportionment of Oxygenated Volatile Organic Compounds (OVOCs) in a Typical Southwestern Region in China During Summer .....	CHEN Mu-lan, WANG Sai-nan, CHEN Tian-shu, <i>et al.</i>	(2648)
Aqueous-phase Oxidation of Dissolved Organic Matter (DOM) from Extracts of Ambient Aerosols .....	TAO Ye, CHEN Yan-tong, LI Nan-wang, <i>et al.</i>	(2659)
Changes and Potential Sources of Atmospheric Black Carbon Concentration in Shanghai over the Past 40 Years Based on MERRA-2 Reanalysis Data .....	CAO Shan-shan, DUAN Yu-sen, GAO Chan-chan, <i>et al.</i>	(2668)
Spatio-Temporal Evolution Characteristics and Source Apportionment of O <sub>3</sub> and NO <sub>2</sub> in Shijiazhuang .....	WANG Shuai, NIE Sai-sai, FENG Ya-ping, <i>et al.</i>	(2679)
Applying Photochemical Indicators to Analyze Ozone Sensitivity in Handan .....	NIU Yuan, CHENG Shui-yuan, OU Sheng-ju, <i>et al.</i>	(2691)
Spatiotemporal Distribution of Aerosol Optical Depth Based on Landsat Data in the Hinterland of the Guanzhong Basin and Its Relationship with Urbanization .....	ZHENG Yu-rong, WANG Xu-hong, ZHANG Xiu, <i>et al.</i>	(2699)
Multidimensional Verification of Anthropogenic VOCs Emissions Inventory Through Satellite Retrievals and Ground Observations .....	WANG Yue, WEI Wei, REN Yun-ting, <i>et al.</i>	(2713)
Estimation of the SOA Formation Potential of the National Trunk Highway in Central Plains Urban Agglomeration .....	WANG Na-ping, LI Hai-ping, ZHANG Fan	(2721)
Economic Benefit of Air Quality Improvement During Implementation of the Air Pollution Prevention and Control Action Plan in Beijing .....	LU Ya-ling, FAN Zhao-yang, JIANG Hong-qiang, <i>et al.</i>	(2730)
Emission Performance Quantitative Evaluation and Application of Industrial Air Pollution Sources .....	LI Ting-kun, FENG Yin-chang, WU Jian-hui, <i>et al.</i>	(2740)
Screening and Sequencing High-risk Antibiotics in China's Water Environment Based on Ecological Risks .....	ZHOU Li, LIU Shan, GUO Jia-hua, <i>et al.</i>	(2748)
China's Reuse Water Development and Utilization Potential Based on the RDA-REM Model .....	ZHENG Jin-tao, MA Tao, LIU Jiu-fu, <i>et al.</i>	(2758)
Characteristic Analysis of SWAT Model Parameter Values Based on Assessment of Model Research Quality .....	RONG Yi, QIN Cheng-xin, DU Peng-fei, <i>et al.</i>	(2769)
Sensitivity Analysis of Boundary Load Reduction in a Large Shallow Lake Water Quality Model .....	WANY Ya-ning, LI Yi-ping, CHENG Yue, <i>et al.</i>	(2778)
Comparison of Available Nitrogen and Phosphorus Characteristics in the Land-Water Transition Zone of Different Watersheds and Their Environmental Significance .....	ZHU Hai, YUAN Xu-yin, YE Hong-meng, <i>et al.</i>	(2787)
Analysis of Spatial-Temporal Variation Characteristics of Potential Non-point Source Pollution Risks in the Upper Beiyun River Basin Using Different Weighting Methods .....	LI Hua-lin, ZHANG Jian-jun, ZHANG Yao-fang, <i>et al.</i>	(2796)
Characteristics of Runoff-related Total Nitrogen and Phosphorus Losses Under Long-term Fertilization and Cultivation on Purple Soil Sloping Croplands .....	WU Xiao-yu, LI Tian-yang, HE Bing-hui	(2810)
Hydrochemistry and Its Controlling Factors and Water Quality Assessment of Shallow Groundwater in the Weihe and Jinghe River Catchments .....	LIU Xin, XIANG Wei, SI Bing-cheng	(2817)
Characteristics and Drivers of Dissolved Carbon Dioxide and Methane Concentrations in the Nantiaoxi River System in the Upper Reaches of the Taihu Lake Basin During Summer-Autumn .....	LIANG Jia-hui, TIAN Lin-lin, ZHOU Zhong-yu, <i>et al.</i>	(2826)
Nitrogen Distribution and Inorganic Nitrogen Diffusion Flux in a Shallow Lake During the Low Temperature Period: A Case Study of the Baiyangdian Lake .....	WEN Yan, SHAN Bao-qing, ZHANG Wen-qiang	(2839)
Effects of Sediment Microenvironment on Sedimentary Phosphorus Release Under Capping .....	CHEN Shu-tong, LI Da-peng, XU Chu-tian, <i>et al.</i>	(2848)
Coadsorption of Heavy Metal and Antibiotic onto Humic Acid from Polder River Sediment .....	XUE Xiang-dong, YANG Chen-hao, YU Jian-lin, <i>et al.</i>	(2856)
Effects of Two PPCPs on Nitrification in Sediments in the Yarlung Zangbo River .....	LING Xin, XU Hui-ping, LU Guang-hua	(2868)
Wastewater Treatment Effects of Ferric-carbon Micro-electrolysis and Zeolite in Constructed Wetlands .....	ZHAO Zhong-jing, HAO Qing-ju, ZHANG Yao-yu, <i>et al.</i>	(2875)
CDS-BOC Nanophotocatalyst Activating Persulfate Under Visible Light for the Efficient Degradation of Typical PPCPs .....	LEI Qian, XU Lu, AI Wei, <i>et al.</i>	(2885)
Preparation of pg-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /BiOBr/Ag Composite and Photocatalytic Degradation of Sulfamethoxazole .....	YANG Li-wei, LIU Li-jun, XIA Xun-feng, <i>et al.</i>	(2896)
Sodium Alginate Loading of Zero-Valent Iron Sulfide for the Reduction of Cr(VI) in Water .....	WANG Xu, YANG Xin-nan, HUANG Bi-jian, <i>et al.</i>	(2908)
Adsorption Mechanism of Cadmium by Superparamagnetic Nano-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> Functionalized Materials .....	ZHANG Li-zhi, YI Ping, FANG Dan-dan, <i>et al.</i>	(2917)
Pollution Characteristics and Removal of Typical Pharmaceuticals in Hospital Wastewater and Municipal Wastewater Treatment Plants .....	YE Pu, YOU Wen-dan, YANG Bin, <i>et al.</i>	(2928)
Abundance Change of Antibiotic Resistance Genes During PDWW Recycling and Correlations with Environmental Factors .....	XU Yao-yao, WANG Rui, JIN Xin, <i>et al.</i>	(2937)
Simultaneous Domestication of Short-cut Nitrification Denitrifying Phosphorus Removal Granules .....	WANG Wen-qi, LI Dong, GAO Xin, <i>et al.</i>	(2946)
Long-term Storage and Rapid Activity Recovery of ANAMMOX Granular Sludge .....	LI Dong, LIU Ming-yang, ZHANG Jie, <i>et al.</i>	(2957)
Migration and Environmental Effects of Heavy Metals in the Pyrolysis of Municipal Sludge .....	JIANG Yuan-yuan, WANG Yan, DUAN Wen-yang, <i>et al.</i>	(2966)
Profiling of Antibiotic Resistance Genes in Different Croplands .....	HUANG Fu-yi, ZHOU Shu-yi-dan, WANG Jia-ni, <i>et al.</i>	(2975)
Distribution Characteristics of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes in Manure and Surrounding Soil of Cattle Farms in Ningxia .....	ZHANG Jun-hua, CHEN Rui-hua, LIU Ji-li, <i>et al.</i>	(2981)
Effects of Temperature and Stirring on the Changes of Antibiotic Resistance Genes and Microbial Communities in Anaerobic Digestion of Dairy Manure .....	XU Ji-fei, ZHANG Qiu-ping, ZHU Tian-jiao, <i>et al.</i>	(2992)
Effects of Wheat Straw-derived Biochar Application on Soil Carbon Content Under Different Tillage Practices .....	LIU Zhen-jie, LI Peng-fei, HUANG Shi-wei, <i>et al.</i>	(3000)
Spatial Patterns of Nitrogen and Phosphorus in Soil and Their Influencing Factors in a Typical Agro-pastoral Ecotone .....	ZHANG Yan-jiang, WANG Jun-peng, WANG Yu, <i>et al.</i>	(3010)
Spatial Distribution Characteristics, Pollution, and Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals Around Mercury Mining Areas .....	WANG Rui, DENG Hai, JIA Zhong-min, <i>et al.</i>	(3018)
Interaction and Mechanism Between Conditioning Agents and Two Elements in the Soil Enriched with Phosphorus and Cadmium .....	HUANG Yang, HU Xue-yu, CAO Kun-kun, <i>et al.</i>	(3028)
Mechanism of S-allyl-L-cysteine Alleviating Cadmium Stress in Seedling Roots and Buds of Rice Seedlings .....	CHENG Liu-long, HUANG Yong-chun, WANG Chang-rong, <i>et al.</i>	(3037)
Consecutive 4-year Elevated Atmospheric CO <sub>2</sub> on Shaped Microbial Communities in the Rhizosphere Soil of <i>Robinia pseudoacacia</i> L. Seedlings Grown in Pb-contaminated Soils .....	JIA Xia, Lkhagvajargal Khadkhurel, ZHAO Yong-hua, <i>et al.</i>	(3046)
Biodegradation of Polystyrene by <i>Geobacillus stearothermophilus</i> .....	XING Rui-zhi, ZHAO Zi-qiang, ZHAO Wen-qi, <i>et al.</i>	(3056)
Micro-morphological Characteristics of Particles on Holly and Ligustrum Leaf Surfaces and Seasonal Changes in Bacterial Communities .....	LI Hui-juan, XU Ai-ling, QIAO Feng-lu, <i>et al.</i>	(3063)
Effects of Roxithromycin on Reproduction, Growth, and Anti-oxidation System of <i>Daphnia magna</i> .....	ZHANG Ling-yu, LIU Jian-chao, LENG Yang, <i>et al.</i>	(3074)
Relationship Between Relative Crop Yield/Woody Plant Biomass and Ground-level Ozone Pollution in China .....	FENG Zhao-zhong, PENG Jin-long	(3084)