

农业环境科学学报 2012,31(8):1576-1585

Journal of Agro-Environment Science

我国河流 N_2O 饱和度与释放系数变化及其与河流氮水平的关系研究

王佳宁^{1,2}, 晏维金^{1*}, 陈能汪³, 王 蓓^{1,4}, 杨丽标¹

(1.中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101; 2.中国科学院研究生院, 北京 100049; 3.厦门大学环境与生态学院, 福建省海陆界面生态环境重点实验室, 福建 厦门 361005; 4.海南省三亚市国土环境资源局, 海南 三亚 572000)

摘要: 通过选择我国3个不同流域的河流, 研究了河流 N_2O 饱和度与释放量的时空变化及其与河流氮水平的关系, 并评估了IPCC关于河流 N_2O 的释放系数。结果显示, 河流硝态氮和氨氮的浓度变化范围分别为 $0.023\sim 5.24$ (均值 1.29 ± 0.822) $\text{mg N}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.020\sim 40.3$ (均值 2.54 ± 5.47) $\text{mg N}\cdot\text{L}^{-1}$; 相应地, 河流 N_2O 饱和度和释放量的变化范围分别为 $90\%\sim 8213\%$ (均值 $407\%\pm 1010\%$) 及 $0.250\sim 1960$ (均值 58.3 ± 221) $\mu\text{g N}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。不同河流 N_2O 饱和度均呈现明显的季节变化特征, N_2O 饱和度几乎持续处于过饱和状态, 表明河流 N_2O 是大气 N_2O 的源。不同类型的河流, 其氮浓度水平、 N_2O 饱和度与释放量均有显著差异, 城市纳污型河流——南淝河, 其氨氮浓度、 N_2O 饱和度和释放量显著高于其他河流, 均值分别达 (12.5 ± 6.10) $\text{mg N}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1760\%\pm 2620\%$ 及 (363 ± 548) $\mu\text{g N}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。研究发现, 除南淝河外, 所有径流主导型的河流, 其 N_2O 饱和度与 NO_3^- 含量存在显著线性正相关关系, 说明高 NO_3^- 含量的河流能增加 N_2O 的表观产量。除南淝河以外的河流 N_2O 释放系数变化范围为 $0.05\%\sim 0.87\%$, 均值为 0.20% , 较为接近 IPCC 的参考值 0.25% 。但我们的研究建议采用修正后的河流 N_2O 释放系数 (均值为 0.10%), 该系数更能体现河流释放 N_2O 的实际情况。

关键词: 河流; 氧化亚氮; 饱和度; 释放量; 释放系数; 硝态氮; 氨氮

中图分类号: X511 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2012)08-1576-10

Variations of River N_2O Saturations and Emission Factors in Relation to Nitrogen Levels in China

WANG Jia-ning^{1,2}, YAN Wei-jin^{1*}, CHEN Neng-wang³, WANG Bei^{1,4}, YANG Li-biao¹

(1. Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. College of the Environment & Ecology, Xiamen University, Fujian Provincial Key Lab for Coastal Ecology and Environmental Studies, Xiamen 361005, China; 4. Municipal Bureau of Land-Environment and Resources, Sanya City 572000, China)

Abstract: Nitrous oxide (N_2O) is a potent greenhouse gas that contributes the climate changes and stratospheric ozone depletion. An increase of active nitrogen (N) loading resulting from human activities to watersheds makes river systems a potentially important source of N_2O . Here, we present the results of spatial and temporal variations of river N_2O saturations and emissions in relation to N levels from rivers among three watersheds with multiple land uses in China, and we also assess the emission factors based on the Intergovernmental Panel on Climate Changes (IPCC) guidelines. The results showed that nitrate and ammonium concentrations ranged from 0.023 to 5.24 (average 1.29 ± 0.822) $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and from 0.020 to 40.3 (average 2.54 ± 5.47) $\text{mg N}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively; Correspondingly, N_2O saturations and emissions ranged from 90% to 8213% (average $407\%\pm 1010\%$) and from 0.250 to 1960 (average 58.3 ± 221) $\mu\text{g N}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, respectively among the rivers. Our study demonstrated all the rivers were sources of N_2O to the atmosphere. There existed significant differences of ammonium concentrations, N_2O saturations and emissions for rivers in these watersheds, and the highest mean values of ammonium concentrations, N_2O saturations and emissions were (12.5 ± 6.10) $\text{mg N}\cdot\text{L}^{-1}$, $1760\%\pm 2620\%$ and (363 ± 548) $\mu\text{g N}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, respectively, which were observed in Nanfei River receiving urban wastewaters. We found N_2O saturations from study rivers (except for the Nanfei River) were positively related to nitrate concentrations, demonstrating that rivers with increased nitrate levels can result in more N_2O production. On the basis of the IPCC definition of "emission factor", the measured emission factor ranged from 0.05% to 0.87% , with an average of 0.2% , very close to IPCC given value of 0.25% .

收稿日期: 2012-07-10

基金项目: 国家自然科学基金(20777073); 中国科学院地理科学与资源研究所前沿探索项目(2012QY001); 国家自然科学基金(41076042)

作者简介: 王佳宁(1981—), 女, 吉林松原人, 博士研究生, 主要从事地表环境过程和生物地球化学循环研究。E-mail: wangjn.10b@igsnr.ac.cn

* 通讯作者: 晏维金 E-mail: yanwj@igsnr.ac.cn

However, our study suggests that the revised "actual" emission factor with an average value of 0.1% is more appropriate instead of IPCC value.

Keywords: river; N₂O; saturation; emission; emission factor; nitrate; ammonium

氧化亚氮(N₂O)是一种重要的温室气体^[1],同等浓度条件下其温室效应是 CO₂ 的 200~300 倍。N₂O 在大气中的光化学产物 NO 在平流层中会与 O₃ 进行反应,从而破坏大气臭氧层^[2]。人类活动导致的流域活性氮负荷的增加使得河流正成为一个潜在的 N₂O 释放源^[3-8];例如,近期的研究表明,全球河流水系每年将新增的活性氮转为 N₂O 的量约 0.68 Tg,大致相当于全球人为 N₂O 年排放量的 10%^[9],表明河流 N₂O 正成为一个主要的释放源。我国河流氮污染问题十分普遍,从小的溪流到大江大河^[10-13]。然而,有关河流 N₂O 的研究却十分匮乏^[14-15]。

本研究在长江流域、巢湖流域、九龙江流域选择不同类型的富氮河流水系,研究内容:(1)我国河流溶存 N₂O 饱和度的空间变化特征、时间变化特征(包括昼夜变化和年季变化),及河流 N₂O 的“源-汇”作用;(2)河流溶存 N₂O 与河流氮水平的响应关系;(3)我国

河流 N₂O 释放系数的变化范围,评估 IPCC 河流 N₂O 释放系数的适用性和条件。

1 材料与方法

1.1 研究地点及采样安排

选取长江流域、巢湖流域、九龙江流域不同类型的河流,在长江流域(24°27'~35°54'N, 90°13'~122°19'E)选择长江干流(寸滩站-万县站-汉口站-安庆站-大通站-马鞍山站)、支流汉江(仙桃站)及嘉陵江(北碚站),在巢湖流域(116°24'30"~118°00'00"E, 30°58'00"~32°58'00"N)选取杭埠河(大潭湾)与南淝河(合肥新港),在九龙江流域(116°47'~118°02'E, 24°24'~25°53'N)选择西溪(郑店站)、北溪(江东站)及其支流竹溪(竹溪站)开展研究。研究区域及采样点分布见图 1。

不同类型河流的基本特征列于表 1。

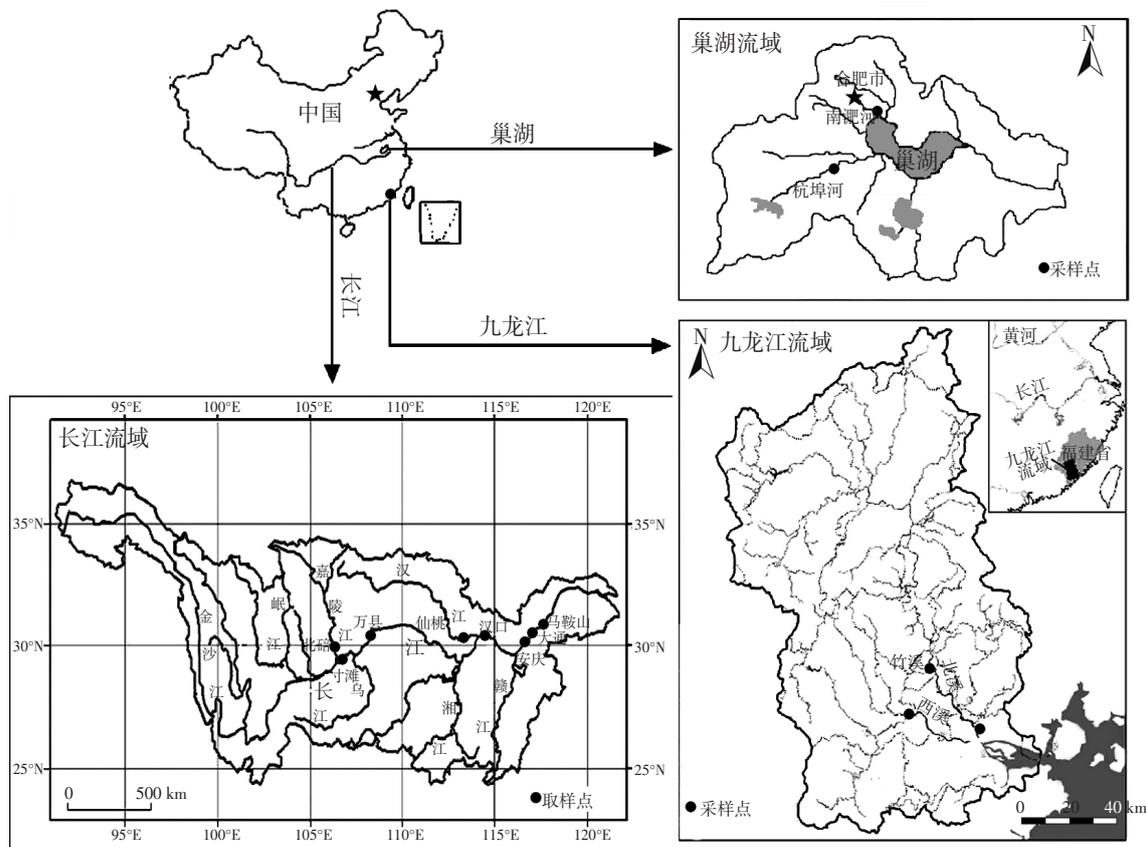


图 1 研究区域的位置及采样点分布

Figure 1 The location of the three watersheds and the sampling stations

表1 研究河流的物理化学基本特征

Table 1 Mean of physical and chemical characteristics of the study rivers

河流名称	流域面积/ km ²	河流级别	采样点	经纬度		河流均值			DIN/mg·L ⁻¹		河流类型 ¹⁾
				E	N	长度/km	宽度/m	深度/m	NO ₃ -N	NH ₄ ⁺ -N	
长江	—	1	马鞍山站	118°28'	31°43'	5926	1780	15	1.74	0.05	径流主导型
	1 710 000	1	大通站	117°48'	30°56'	5776	1540	15	1.45	—	
	—	1	安庆站	117°02'	30°31'	5650	1310	14	0.86	0.30	
	1 333 200	1	汉口站	114°4'	30°38'	5264	980	24	1.94	0.17	
	—	1	万州站	108°25'	30°45'	4226	750	90	1.56	0.06	
	866 560	1	寸滩站	106°36'	29°37'	3905	760	20	1.49	0.05	
汉江	159 000	2	仙桃站	111°29'	28°54'	1570	270	5.3	3.09	0.14	
嘉陵江	160 200	2	北碚站	106°25'	29°51'	1119	172	26	1.75	0.11	
南淝河	1618	1	合肥新港	117°22'	31°49'	65	170	3	0.514	12.54	城市纳污型
杭埠河	2070	1	大谭湾	117°16'	31°31'	139	120	2	0.732	0.274	径流主导型
九龙江竹溪	142	2	竹溪站	117°36'	24°43'	10	40	0.5	3.45	0.297	径流主导型
九龙江北溪	9554	1	江东站	117°47'	24°31'	226	420	7.0	2.38	0.451	径流主导型
九龙江西溪	3772	1	郑店站	117°31'	24°34'	60	210	2.5	2.02	0.317	径流主导型

注(1) 城市纳污型河流:指主要接纳城市污水,具有高 NH₄⁺ 负荷特征的河流;径流主导型河流:指以接纳径流补充为主的河流。

采样时间及研究内容列于表2。运用现场原位固定技术采集 N₂O 水样。样品瓶为 Fisher 公司的 60 mL 玻璃瓶,采集水样后,加入 KOH 固定并用橡胶塞密封瓶口。每个样品 3 次重复,同步记录水温、气温、风速等物理、化学参数和河流水动力学参数。另外,分别采集水样,用于分析河流的化学因子包括溶解氧(DO)、pH、氨氮(NH₄⁺)、硝态氮(NO₃⁻)等。

1.2 分析方法、计算公式及统计分析

水样 N₂O 浓度的测定:采用顶空法,用密闭性注射器向密封水样瓶中注射 10 mL 体积高纯氮气,同时排出相应体积的水样,在瓶中顶部形成顶空。将上述用高纯氮气处理过的样品在振荡机中剧烈振荡 10 min,并静置 4 h,使瓶中气、液 N₂O 浓度达到平衡。然后用注射器抽取顶空气体样品注入气相色谱/电子捕

表2 采样时间安排及测定项目

Table 2 Information diagrams of sampling time and monitoring items

流域名称	河流名称	采样地点	研究目标	采样时间	测定项目
长江流域	长江干流	马鞍山站	季节变化	2009年6月至12月	N ₂ O、NO ₃ ⁻ 、NH ₄ ⁺ 、水温、风速
		大通站	季节变化	2009年6月至12月	
			空间变化	2011年10月至11月	
			昼夜变化 ⁽¹⁾	2009年8月20日至22日 2009年10月26日至28日	
	长江干流	安庆站	季节变化	2009年6月至12月	
	长江干流	汉口站	空间变化	2011年10月至11月	
	长江干流	万州站			
	长江干流	寸滩站			
	汉江(长江支流)	仙桃站			
巢湖流域	南淝河	合肥新港	季节变化	2006年1月至12月; 2009年6月至12月	
		杭埠河	大谭湾		
		竹溪站	季节变化	2010年1月至12月	
九龙江流域	北溪支流(竹溪)	竹溪站	季节变化	2010年1月至12月	
		江东站			
		郑店站			

注(1) 昼夜变化为每隔 6 h 测定 1 次,连续采集 60 h。

获检测器(GC/ECD)测定 N₂O 浓度^[14,16-19]。硝酸盐用紫外法测定、氨氮用元素流动分析仪测定^[14,19]。

河流 N₂O 饱和度计算方程如下:

$$N_2O_{sat} = N_2O_{obs} / N_2O_{eq} \times 100\% \quad (1)$$

式中: N₂O_{sat} 为河流 N₂O 饱和度, %; N₂O_{obs} 为河流水体 N₂O 实测浓度, μg N·L⁻¹; N₂O_{eq} 为平衡浓度, μg N·L⁻¹。

水-气界面 N₂O 释放量采用扩散模型法^[14,19], 模型如下:

$$F = (N_2O_{obs} - N_2O_{eq}) \times k_{N_2O} \quad (2)$$

式中: F 为水-气界面 N₂O 交换通量, μg N·m⁻²·h⁻¹; k_{N₂O} 为 N₂O 在水中的扩散系数, cm·h⁻¹。计算方程如下:

$$k_{N_2O} / k_{600} = (Sc_{N_2O} / 600)^{-n} \quad (3)$$

式中: k₆₀₀ 为 CO₂ 在 20 °C 的扩散系数, Sc_{N₂O} 为淡水中 N₂O 气体的 Schmidt 常数。

IPCC 河流 N₂O 释放系数方程如下^[7]:

$$EF_{5-r} = [N_2O] / [NO_3^-] \times 100\% \quad (4)$$

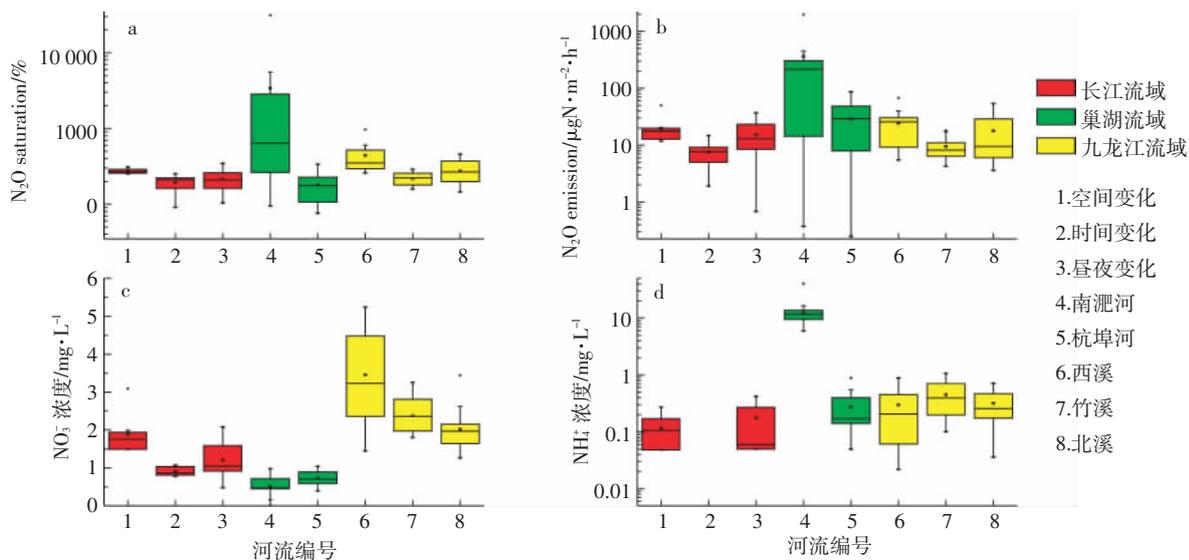
式中: EF_{5-r} 为河流 N₂O 释放系数, %; [N₂O] 为河流溶存 N₂O 浓度, μg N·L⁻¹; [NO₃⁻] 为河流 NO₃⁻ 浓度, μg N·L⁻¹。

数据统计分析采用 SPSS17.0 软件, 数据间的关系使用 Spearman 相关分析, 数据的差异性分析采用 one-way ANOVA (α=0.05), 不同变量的回归分析采用一元线性回归方程, 回归拟合过程通过 ANOVA 进行模型检验。

2 结果与分析

2.1 河流 N₂O 饱和度及释放量的空间变化特征及源-汇识别

3 个流域不同河流 N₂O 饱和度变化如图 2a 所示。其中, 长江干流(寸滩站-马鞍山站)及不同支流(汉江、嘉陵江)的 N₂O 饱和度的变化范围为 251%~311%(均值 274%±19.2%)。此外, 在长江下游-河口区, 不同季节 N₂O 饱和度的变化范围为 104%~346%, 均值为 214%±63.2%; 而在长江大通水文站, N₂O 饱和度昼夜变化范围为 92.3%~252%(均值为 196%±33.5%)。在巢湖流域, 南淝河 N₂O 饱和度的变化范围为 103%~8213%(均值 1760%±2620%)。杭埠河 N₂O 饱和度的变化范围为 90.0%~284%(均值 179%±68.1%)。在九龙江流域, 西溪 N₂O 饱和度的变化范围为 258%~968%(均值 440%±205%); 竹溪的 N₂O 饱和度变化范围为 159%~289%(均值为 218%±39.6%)。北溪 N₂O 饱和度的变化范围为 145%~459%(均值 274%±96.6%)。总体上所有河流 N₂O 饱和度的变化范围为 90.0%~8213%(均值 407%±1010%)。不同类型河流的 N₂O 饱和度在空间上存在显著差异(ANOVA, a=0.05, P=0.000), 表明流域土地利用方式、河流的性质等因素显著影响河流 N₂O 饱和度。其中, 城市纳污型河流-南淝河, 其 N₂O 饱和度最高(均值为 1760%±2620%)。剔除南淝河后, 其他河流 N₂O 饱和度的变化



a.N₂O 饱和度; b.N₂O 释放量; c.NO₃⁻ 浓度; d.NH₄⁺ 浓度
a.N₂O saturation; b.N₂O emission; c.NO₃⁻ concentration; d.NH₄⁺ concentration

图 2 不同类型河流的 N₂O 及氮水平的分布特征

Figure 2 Distribution of N₂O and N level of various kinds of rivers

范围为92.3%~967%(均值227%±91.2%)。总体上,不同类型河流的 N₂O 水平均处于过饱和状态,是大气 N₂O 的释放源。

与文献报道的世界上一些河流相比(表 3),长江水系的 N₂O 饱和度处于较低的水平,巢湖水系的 N₂O 饱和度处于较高水平;总体上,受到氮污染严重的河流,特别是受到工业和城市污染严重的河流,其 N₂O 饱和度往往达到 1000%以上,显著高于农业径流型的河流。

表 3 世界部分河流的 N₂O 饱和度

Table 3 N₂O saturations in various kinds of rivers in the world

河流	N ₂ O 饱和度(Mean)	参考文献
10 streams in Canada	276%~303%(290%)	[20]
Grand River	150%~800%(216%)	[21]
Eramosa River	90%~140%(115%)	[21]
Speed River	90%~800%(350%)	[21]
Ohio River	160%~740%(230%)	[22]
Kalamazoo River	45%~1358%(236%)	[23]
L II River	201%~404%(302%)	[24]
Millstone River	104%~123%(110%)	[25]
Iroquois River	102%~209%(151%)	[25]
Colne River	272%±32.1%	[26]
Hudson River	185%±43.0%	[5]
长江(大通站)	129%~140%(135%)	[14]
长江(下游)	168%±26.9%	[15]
长江	216%±54.2%	本文
九龙江水系	144%~967%(311%)	本文
巢湖水系	90%~8213%(1 826%)	本文

基于上述分析,我们计算了 3 个流域河流 N₂O 在水-气界面的释放量(图 2b)。其中,在长江干、支流, N₂O 释放量的变化范围为 11.8~49.8(均值 19.3±10.3) $\mu\text{g N}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。此外,在长江下游-河口区,不同季节 N₂O 释放量的变化范围为 0.680~36.9(均值 15.3±9.31) $\mu\text{g N}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。而在长江大通水文站, N₂O 释放量昼夜变化的范围为 1.91~14.7(均值 7.56±3.09) $\mu\text{g N}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。在巢湖流域,南淝河 N₂O 释放量的变化范围为 0.370~1960(均值 363±548) $\mu\text{g N}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。杭埠河 N₂O 释放量的变化范围为 0.250~86.8(均值 28.8±23.8) $\mu\text{g N}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。在九龙江流域,西溪 N₂O 释放量的变化范围为 5.48~67.8(均值 24.2±18.1) $\mu\text{g N}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,竹溪 N₂O 释放量的变化范围为 4.27~18.2(均值 9.50±4.44) $\mu\text{g N}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。北溪 N₂O 释放量的变化范围为 3.59~53.9(均值 18.0±17.2) $\mu\text{g N}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。总体上,3 个流域河流 N₂O 释放量的变化范围为 0.250~1960(均值 58.3±

221) $\mu\text{g N}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。南淝河 N₂O 释放量最高(均值达 363±548 $\mu\text{g N}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)。

河流 N₂O 饱和度与释放量的关系如图 3 所示,结果显示,河流 N₂O 释放量与 N₂O 饱和度存在显著的线性相关关系,表明基于河流 N₂O 饱和度的变化能很好地反映河流 N₂O 的“源-汇”特征。

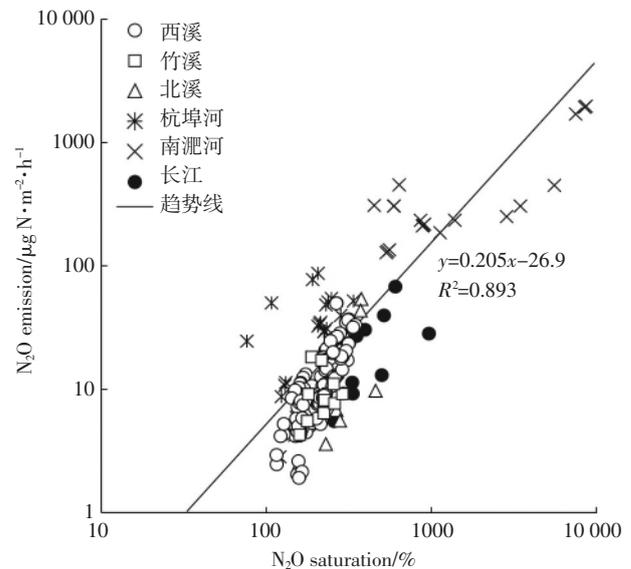


图 3 N₂O 饱和度与 N₂O 释放量的相关性

Figure 3 Relationship between N₂O saturations and N₂O emissions

2.2 不同河流 N₂O 的饱和度时间变化特征

河流 N₂O 饱和度的季节变化如图 4 所示。在长江下游-河口区, N₂O 饱和度在 2009 年 6 月至 12 月的季节变化范围为 144%~290%, 呈现出显著的季节变化, 其中, 10 月份的饱和度最高(290%), 而 12 月份的饱和度最低(144%)(图 4a), 本结果与报道的长江(徐六泾) N₂O 饱和度的季节变化较一致^[15]。除了季节变化外, 在长江大通站, 我们分别测定了河流 N₂O 饱和度在 2009 年 8 月份和 10 月份的连续 60 h 的昼夜变化(图 5)。两次观测中, N₂O 饱和度变化范围分别为 154%~198%(均值 173%±31.6%)和 209%~235%(均值 220%±10.8%)。10 月份的均值明显大于 8 月份的均值。此外, 8 月份观测结果表明, 长江下游-河口区 N₂O 饱和度的昼夜变化为: 夜间(22:00 至 4:00)相对较高, 而日间(10:00 至 16:00)相对较低(图 5)。

在巢湖流域, 南淝河 N₂O 饱和度的季节变化范围为 103%~8213%, 呈现出显著的季节变化。但是, 对比 2006 年与 2009 年的结果, 并没有呈现一致的季节变化规律(图 4b), 其中, 2006 年的最大值出现在 1、11、12 月份(均值 3957%), 最小值是 6 月份(103%);

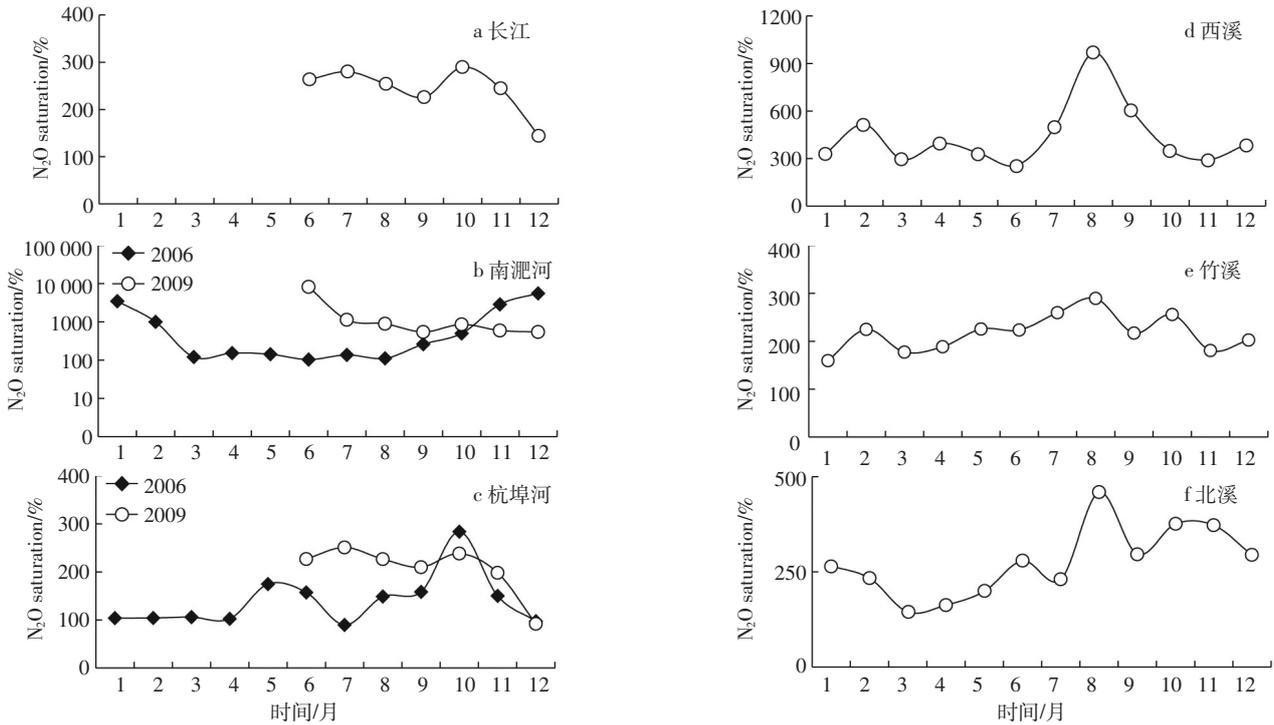


图 4 不同河流 N₂O 饱和度季节变化规律

Figure 4 Seasonal variation of N₂O saturations in various kinds of rivers

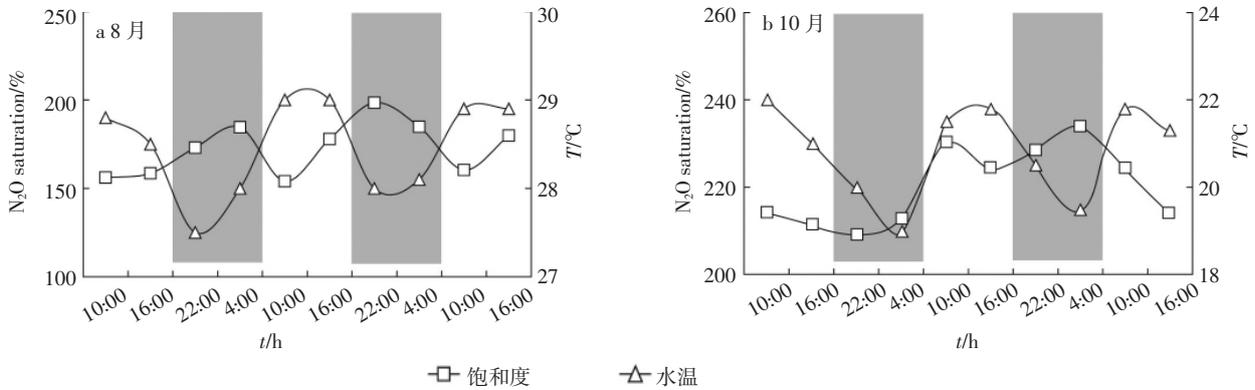


图 5 长江 N₂O 饱和度及水温的昼夜变化规律

Figure 5 Diurnal variation of N₂O saturations and water temperatures in the Changjiang River

与2006年的观测结果相反,2009年的最大值出现在6月份(8213%),最低值出现在12月份(544%)。造成南淝河 N₂O 饱和度这种不规律性的季节变化,可能是由于南淝河作为城市纳污型河流,受城市污水排放量和污染物负荷量的影响。杭埠河 N₂O 饱和度的季节变化范围为 90%~284%,其中,最大值出现在7月和10月份,最小值出现在12月份(图4c)。

在九龙江流域,西溪 N₂O 饱和度的季节变化范围为 258%~968%,呈现明显的季节变化,其中最大值出现在8月份(968%),最小值出现在11月份

(258%);北溪及竹溪的 N₂O 饱和度均呈现出与西溪相似的季节变化规律,最大值均出现在8月份(289%和459%),最小值出现在3月份(159%和145%)(图4d-f)。

综上所述,3流域河流 N₂O 饱和度均呈现明显的季节变化特征。总体来看,除南淝河外,其他河流在夏秋季节(6月至10月)的 N₂O 饱和度明显高于冬春季节。另一方面,河流 N₂O 饱和度的月均值超过100%,这表明河流 N₂O 常年处于过饱和状态,是向大气释放 N₂O 的源。

3 讨论

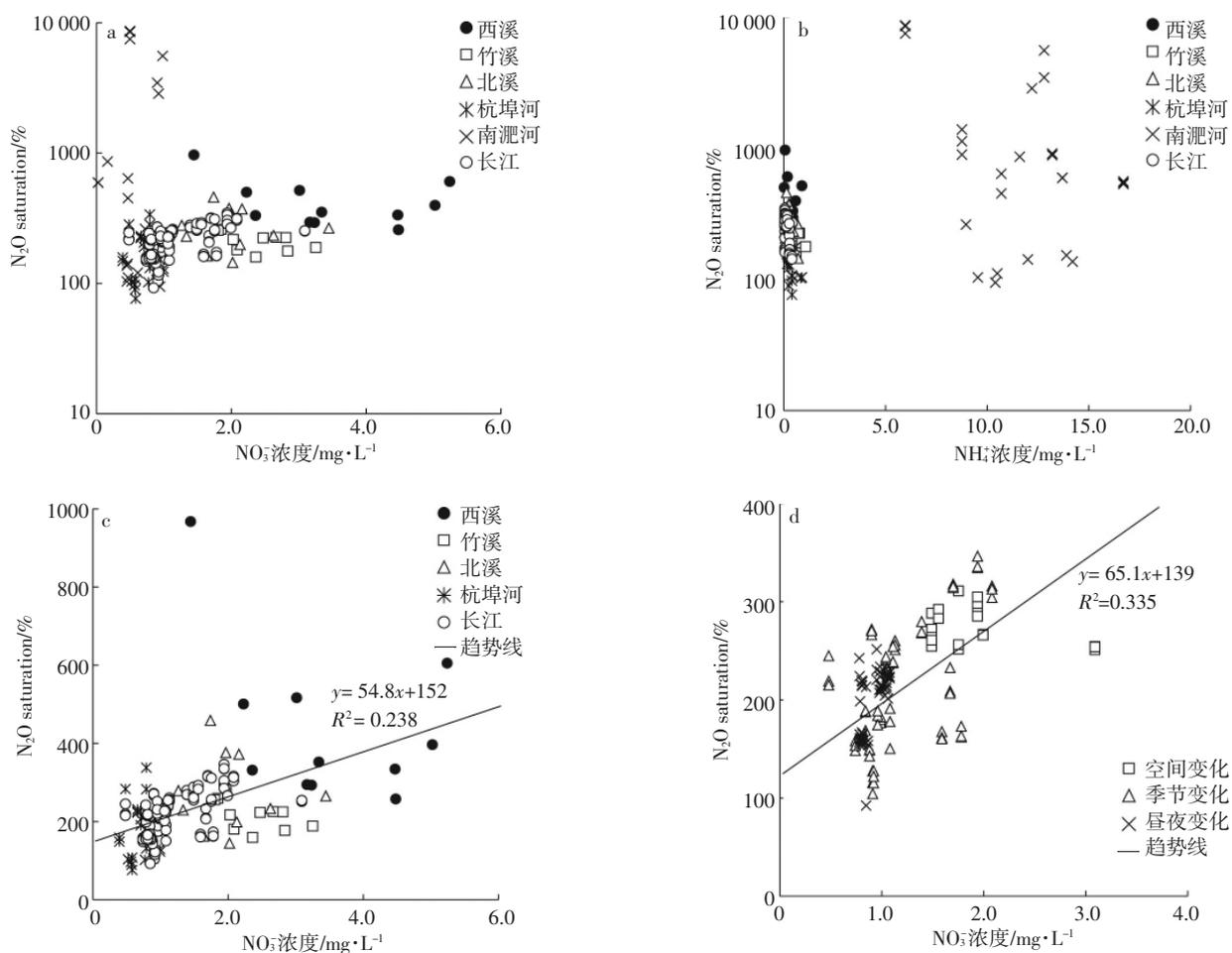
3.1 河流 N₂O 饱和度与氮水平的响应关系

我们分析了不同类型河流 NO₃⁻、NH₄⁺ 浓度的变化(图 2c~d)。不同河流的 NO₃⁻ 浓度变化范围为 0.023~5.24 (均值 1.29±0.822) mg N·L⁻¹。其中,九龙江西溪的 NO₃⁻ 浓度最高(均值 3.45±1.22 mg N·L⁻¹),南淝河的 NO₃⁻ 浓度最低(均值 0.514±0.301 mg N·L⁻¹)。不同河流的 NH₄⁺ 浓度变化范围为 0.020~40.3(均值 2.54±5.47) mg N·L⁻¹。其中,南淝河的 NH₄⁺ 浓度最高(均值 12.5±6.10 mg N·L⁻¹),长江干流的 NH₄⁺ 浓度最低(均值 0.115±0.068 5 mg N·L⁻¹)。

据已有研究,河流系统 N₂O 主要通过硝化、反硝化过程产生^[9,20]。因此,河流水环境因素,如无机氮、溶解氧、水温等都会影响 N₂O 的形成^[17,21,25,27-29],从而影

响 N₂O 的饱和度,而无机氮是 N₂O 生成过程的最主要驱动因素之一^[30]。一些研究表明,河流溶存 N₂O 浓度与 NO₃⁻ 浓度存在显著的正相关关系^[31-32],也有研究发现,河流 N₂O 与 NO₃⁻ 没有显著的相关性^[24]。

总体上,所有河流的 N₂O 饱和度与 NO₃⁻ 及 NH₄⁺ 的相关性不显著(图 6a~b),这可能与选择的河流类型的多样性有关。进一步分析每条河流 N₂O 饱和度与 NO₃⁻、NH₄⁺ 的相关关系,列于表 4。剔除南淝河后,其他河流 N₂O 饱和度与硝态氮之间存在显著的相关关系(图 6c, $R^2=0.238, P=0.000$),特别是长江 N₂O 饱和度的变化与硝态氮的关系更为显著(图 6d, $R^2=0.335, P=0.000$)。Yan 等^[33]建立的长江溶存 N₂O 浓度与 NO₃⁻ 浓度之间的关系模型($\lg[N_2O]=-0.39+0.69 \times \lg[NO_3^-]$)很好地反映了长江 N₂O 的时间序列变化规律。



a.所有河流 NO₃⁻; b.所有河流 NH₄⁺; c.剔除南淝河后的其他河流; d.长江

a.N₂O saturations and NO₃⁻ for all the rivers; b.N₂O saturations and NH₄⁺ for all the rivers; c.all the rivers except the Nanfei river; d.the Changjiang River

图 6 N₂O 饱和度与河流 NO₃⁻ 及 NH₄⁺ 的相关关系

Figure 6 Relationships between N₂O saturations and NO₃⁻ or NH₄⁺ concentrations

表4 河流 N₂O 饱和度与水体 NO₃⁻及 NH₄⁺的回归分析Table 4 Regression analysis between N₂O saturations and concentrations of NO₃⁻ and NH₄⁺

流域	河流	因变量	自变量	回归方程	R ²	P	n
长江流域	长江	N ₂ O 饱和度	NO ₃ ⁻	y=65.1x+139	0.335	0.000	142
			NH ₄ ⁺	y=-184x+274	0.159	0.001	64
巢湖流域	南淝河	N ₂ O 饱和度	NO ₃ ⁻	y=(1.76x+1.12)×10 ³	0.033	0.431	21
			NH ₄ ⁺	y=-1.61x+3.65×10 ³	0.142	0.044	29
	杭埠河	N ₂ O 饱和度	NO ₃ ⁻	y=(1.36×10 ³)x-605	0.368	0.001	25
			NH ₄ ⁺	y=-719x+573	0.121	0.069	28
九龙江流域	西溪	N ₂ O 饱和度	NO ₃ ⁻	y=-69.6x+681	0.170	0.208	11
			NH ₄ ⁺	y=-130x+479	0.029	0.619	11
	竹溪	N ₂ O 饱和度	NO ₃ ⁻	y=-44.5x+324	0.282	0.093	11
			NH ₄ ⁺	y=-72.7x+251	0.304	0.079	11
	北溪	N ₂ O 饱和度	NO ₃ ⁻	y=-5.99x+286	0.001	0.912	11
			NH ₄ ⁺	y=-176x+330	0.150	0.239	11

3.2 IPCC 释放系数的评估

不同类型河流 N₂O 的饱和度和释放量有很大的差异,说明河流 N₂O 收支估算存在很大的不确定性。IPCC 提出一个河流 N₂O 释放系数(EF_{5-r})的概念来估算河流释放 N₂O 的总量。IPCC 早期的 EF_{5-r} 确定为 0.75%,2006 年修订为 0.25%^[7,34]。很显然,对于河流系统,只要已知河流硝酸盐的含量,就可由释放系数估算出河流 N₂O 的释放量。因此,对于 IPCC 提出的释放系数的值,是否有普适性,引起了人们的广泛关注^[20,23-24]。

本研究估算的河流 N₂O 释放系数(EF_{5-r})变化范围为:0.050%~33.8%(均值 0.881%±3.72%)(图 7a)。不同类型河流的 EF_{5-r} 差异非常显著(ANOVA, $\alpha=0.05$, $P=0.000$)。这表明用 IPCC 释放系数估算不同类型河流 N₂O 的释放量,存在很大的不确定性。在本研究的几条河流中,南淝河的 EF_{5-r} 最高,变化范围为:0.129%~33.8%(均值 7.45%±10.1%)(图 7a)。南淝河是城市纳污型河流,水体中的氨氮浓度较高,而硝态氮浓度较低,而 IPCC 提出的 EF_{5-r} 是基于河流硝态氮浓度来估算河流的 N₂O 释放量,这对于南淝河这种高氨氮负荷的城市纳污型河流显然是不适合的。剔除南淝河后,其他河流 EF_{5-r} 的变化范围为 0.05%~0.87%,均值为 0.20%±0.09%。该值与 IPCC 参考值(0.25%)较为接近。这表明,与城市河流相比,径流主导型的河流,其 N₂O 释放量采用 EF_{5-r} 进行估算是较为合理的。

实际上,根据 IPCC 释放系数的定义,用 IPCC 释放系数估算的 N₂O 释放量可能是高估了,因为河流溶存 N₂O 浓度中包括大气溶解于水体中达到平衡的那部分 N₂O,这部分 N₂O 不是大气 N₂O 的源。因此,严格

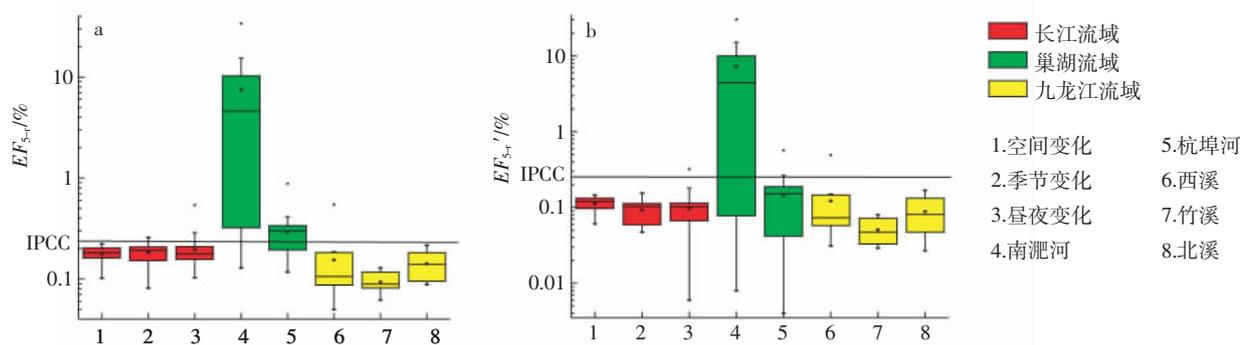
来说,释放系数应该修正为 N₂O 表观产量与 NO₃⁻的比值,即:

$$EF_{5-r}' = [\Delta N_2O]/[NO_3^-] \times 100\% \quad (5)$$

式中, EF_{5-r}' 为修正的河流 N₂O 释放系数,%; ΔN_2O 为河流 N₂O 表观产量, $\mu g N \cdot L^{-1}$ 。 $[NO_3^-]$ 为河流 NO₃⁻ 浓度, $\mu g N \cdot L^{-1}$ 。

本研究用修正后的模型估算的三流域不同河流释放系数,所有河流 EF_{5-r}' 均值为:0.758%±3.45%。其中,城市纳污型河流——南淝河的 EF_{5-r}' 最高,均值为 7.23%±9.34%(图 7b)。同样,去除南淝河后其余河流的 EF_{5-r}' 均值为 0.10%±0.065%。可见,修正后的释放系数要显著小于未修正的释放系数。

河流 N₂O 释放系数的定义,最早是来自地下水 N₂O 释放系数的估算,其假定的前提是转化为 N₂O 的氮占地下水 NO₃⁻ 负荷的分数。这一前提对于地下水体可能是合适的,因为地下水与大气的交换很少。然而对于河流开放性的水体,水-气界面的交换会快速发生,用 N₂O 的浓度与 NO₃⁻ 浓度的比值作为释放系数来估算,可能低估了 N₂O 的释放量,因为有很大一部分 N₂O 已经释放到大气中^[23]。因此,更科学的方法是用某个河段在单位时间内释放 N₂O 的量与 NO₃⁻ 输送量的比值,作为释放系数。然而这样的计算需要在整个河段上进行更多、更细致的 N₂O 释放量与 NO₃⁻ 输送通量的观测数据,这样的数据在目前现有的报道中还不常见。本文采用 N₂O 表观产量与 NO₃⁻ 的比值对 IPCC 系数进行了修正,对于开放性的河流体系来说,采用修正后的 N₂O 释放系数显然是更为适合的,我们通过对不同类型河流的 N₂O 释放系数进行修正,提出径流主导型河流的 N₂O 释放系数为 0.10%±0.065%,当然,

图 7 不同河流的 N₂O 释放系数(EF_{5-r})及修正系数(EF_{5-r}')Figure 7 N₂O emission factors(EF_{5-r}) and modified factors(EF_{5-r}') in different rivers

该系数还需要进一步的验证。

4 结论

3 个流域不同类型河流的 NO₃ 浓度变化范围为 0.023~5.24(均值 1.29±0.822) mg N·L⁻¹。其中,九龙江西溪的 NO₃ 浓度最高(均值 3.45±1.22 mg N·L⁻¹),南淝河的 NO₃ 浓度最低(均值 0.514±0.301 mg N·L⁻¹)。不同河流的 NH₄⁺ 浓度变化范围为 0.020~40.3(均值 2.54±5.47) mg N·L⁻¹。其中,南淝河的 NH₄⁺ 浓度最高(均值 12.5±6.10 mg N·L⁻¹),长江干流的 NH₄⁺ 浓度最低(均值 0.115±0.068 5 mg N·L⁻¹)。相应地,不同类型河流 N₂O 饱和度的变化范围为 90.0%~8213%(均值 407%±1010%),N₂O 释放量的变化范围为 0.250~1960(均值 58.3±221) μg N·m⁻²·h⁻¹,其中南淝河的 N₂O 饱和度及释放量最高,分别为 1760%±2620%及 (363±548) μg N·m⁻²·h⁻¹。

不同类型河流 N₂O 饱和度均呈现明显的季节变化特征。总体来看,除南淝河外,其他河流在夏、秋季的 N₂O 饱和度明显高于冬、春季。所有河流 N₂O 饱和度的时间变化显示,N₂O 饱和度均持续处于过饱和状态,表明河流 N₂O 是大气 N₂O 的源。

研究表明,不同类型的河流,其氮浓度水平、N₂O 饱和度与释放量均有显著差异。除南淝河外,其他河流 N₂O 饱和度与 NO₃ 含量存在显著线性正相关关系,说明在一定范围内,河流 NO₃ 含量增加能促进 N₂O 的形成。

本研究估算的所有河流 N₂O 释放系数 (EF_{5-r}) 均值为 0.881%±3.72%, 显著高于 2006 年 IPCC 提出的参考值(0.25%)。剔除南淝河后,其他河流 N₂O 释放系数 EF_{5-r} 均值为 0.20%±0.09%,与 IPCC 参考值较为接近。用 ΔN_2O 与 NO₃ 浓度的比值作为修正后的释放

系数 EF_{5-r}' , 该值平均为 0.10%±0.065%, 显著小于目前 IPCC 的参考值。修正后的系数更能体现河流开放系统的特征, 因此, 我们建议采用该修正后的系数 (0.10%±0.065%) 来估算径流主导型河流的 N₂O 释放量。

致谢: 吴杰忠、鲁婷、王龙剑等参加九龙江流域的采样和实验。在此感谢!

参考文献:

- [1] Wang W C, Yung Y L, Lalic A A, et al. Greenhouse effects due to man-made perturbations of trace gases[J]. *Science*, 1976, 194: 685-690.
- [2] Ravishankara A R, Daniel J S, Portmann R W. Nitrous oxide (N₂O): the dominant ozone-depleting substance emitted in the 21st century[J]. *Science*, 2009, 326: 123-125.
- [3] Seitzinger S P. Denitrification in fresh-water and coastal marine ecosystems - ecological and geochemical significance [J]. *Limnol Oceanogr*, 1988, 33: 702-724.
- [4] Bouwman A F. Direct emission of nitrous oxide from agricultural soils [J]. *Nutr Cycl Agroecosys*, 1996, 46: 53-70.
- [5] Cole J J, Caraco N F. Emissions of nitrous oxide (N₂O) from a tidal, freshwater river, the Hudson River, New York [J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 991-996.
- [6] Garnier J, Cebon A, Tallec G, et al. Nitrogen behavior and nitrous oxide emission in the tidal Seine River estuary (France) as influenced by human activities in the upstream watershed [J]. *Biogeochemistry*, 2006, 77: 305-326.
- [7] Klein C D, Novoa R S A, Ogle S, et al. IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories[R]. 2006.
- [8] Seitzinger S P, Kroeze C. Global distribution of nitrous oxide production and N inputs in freshwater and coastal marine ecosystems [J]. *Global Biogeochem Cycles*, 1998, 12: 93-113.
- [9] Beaulieu J J, Tank J L, Hamilton S K, et al. Nitrous oxide emission from denitrification in stream and river networks [J]. *P Natl Acad Sci USA*, 2011, 108: 214-219.

- [10] Cao W Z, Hong H S, Yue S P. Modelling agricultural nitrogen contributions to the Jiulong River estuary and coastal water[J]. *Global Planet Change*, 2005, 47: 111–121.
- [11] Tao Y, Wei M, Ongley E, et al. Long-term variations and causal factors in nitrogen and phosphorus transport in the Yellow River[J]. *China Estuar Coast Shelf S*, 2010, 86: 345–351.
- [12] Yan W, Mayorga E, Li X, et al. Increasing anthropogenic nitrogen inputs and riverine DIN exports from the Changjiang River basin under changing human pressures[J]. *Global Biogeochem Cycles*, 2010, 24: GB0A06.
- [13] Chen N W, Hong H S. Nitrogen export by surface runoff from a small agricultural watershed in southeast China: seasonal pattern and primary mechanism[J]. *Biogeochemistry*, 2011, 106: 311–321.
- [14] Yan W J, Laursen A E, Wang F, et al. Measurement of denitrification in the Changjiang River[J]. *Environ Chem*, 2004, 1: 95–98.
- [15] 赵静, 张桂玲, 吴莹, 等. 长江溶存氧化亚氮的分布与释放[J]. 环境科学学报, 2009, 29: 1995–2002.
Zhao J, Zhang GL, Wu Y, et al. Distribution and emission of nitrous oxide from the Changjiang River[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, 29(9):1995–2002.
- [16] Amouroux D, Roberts G, Rapsomanikis S, et al. Biogenic gas (CH_4 , N_2O , DMS) emission to the atmosphere from near-shore and shelf waters of the north-western Black Sea[J]. *Estuar Coast Shelf S*, 2002, 54: 575–587.
- [17] Stow C A, Walker J T, Cardoch L, et al. N_2O emissions from streams in the Neuse River watershed, North Carolina[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 6999–7004.
- [18] 陈勇, 袁东星, 李权龙. 常温吹扫捕集-气相色谱法测定海水中氧化亚氮[J]. 分析化学, 2007, 35: 897–900.
Chen Y, Yuan D, Li Q. Determination of nitrous oxide in seawater by room temperature purge and trap-gas chromatography[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2007, 35: 897–900.
- [19] Yang L B, Yan W J, Ma P, et al. Seasonal and diurnal variations in N_2O concentrations and fluxes from three eutrophic rivers in Southeast China[J]. *J Geogr Sci*, 2011, 21: 820–832.
- [20] Baulch H M, Dillon P J, Maranger R, et al. Night and day: short-term variation in nitrogen chemistry and nitrous oxide emissions from streams[J]. *Freshwater Biol*, 2012, 57: 509–525.
- [21] Rosamond M S, Thuss S J, Schiff S L, et al. Coupled cycles of dissolved oxygen and nitrous oxide in rivers along a trophic gradient in southern Ontario, Canada[J]. *J Environ Qual*, 2011, 40: 256–270.
- [22] Beaulieu J J, Shuster W D, Rebolz J A. Nitrous oxide emissions from a large, impounded river: the Ohio River[J]. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 7527–7533.
- [23] Beaulieu J J, Arango C P, Hamilton S K, et al. The production and emission of nitrous oxide from headwater streams in the Midwestern United States[J]. *Global Change Biol*, 2008, 14: 878–894.
- [24] Clough T J, Bertram J E, Sherlock R R, et al. Comparison of measured and $\text{EF}_{\text{N}_2\text{O}}$ derived N_2O fluxes from a spring-fed river[J]. *Global Change Biol*, 2006, 12: 477–488.
- [25] Laursen A E, Seitzinger S P. Diurnal patterns of denitrification, oxygen consumption and nitrous oxide production in rivers measured at the whole-reach scale[J]. *Freshwater Biol*, 2004, 49: 1448–1458.
- [26] Dong L F, Nedwell D B, Colbeck I, et al. Nitrous oxide emission from some English and Welsh rivers and estuaries[J]. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus*, 2004, 4:127–134.
- [27] Park S S, Na Y M, Uchir C G. An oxygen equivalent model for water quality dynamics in a macrophyte dominated river[J]. *Ecol Model*, 2003, 168: 1–12.
- [28] Burgin A J, Groffman P M. Soil O_2 controls denitrification rates and N_2O yield in a riparian wetland[J]. *J Geophys Res-Biogeophys*, 2012, 117.
- [29] Harrison J A, Matson P A, Fendorf S E. Effects of a diel oxygen cycle on nitrogen transformations and greenhouse gas emissions in a eutrophic subtropical stream[J]. *Aquat Sci*, 2005, 67: 308–315.
- [30] Hasegawa K, Hanaki K, Matsuo T, et al. Nitrous oxide from the agricultural water system contaminated with high nitrogen[J]. *Chemosphere: Global Change Science*, 2000, 2: 335–345.
- [31] Silvennoinen H, Liikanen A, Torssonon J, et al. Denitrification and nitrous oxide effluxes in boreal, eutrophic river sediments under increasing nitrate load: a laboratory microcosm study[J]. *Biogeochemistry*, 2008, 91: 105–116.
- [32] Herrman K S, Bouchard V, Moore R H. Factors affecting denitrification in agricultural headwater streams in Northeast Ohio, USA[J]. *Hydrobiologia*, 2008, 598: 305–314.
- [33] Yan W, Yang L, Wang F, et al. Riverine N_2O concentrations, exports to estuary and emissions to atmosphere from the Changjiang River in response to increasing nitrogen loads[J]. *Global Biogeochem Cycles*, 2012.
- [34] Nevison C. IPCC-Indirect N_2O emissions from Agriculture[R]. Good Practice Guidance and Uncertainty Management in National Greenhouse Gas Inventories, 1997:381–396.