

九龙江口水体中 N_2O 的产生、释放和输出

陈 露¹, 欧光南¹, 何碧烟²

(1.集美大学 海洋食品与生物工程学院, 福建 厦门 361021; 2.集美大学 港口与海岸工程学院, 福建 厦门 361021)

摘 要: 本研究分别于 2020 年 7 月和 2020 年 12 月采集九龙江口表层水体, 测定了溶解氧化亚氮 (N_2O) 浓度及其相关的理化参数, 同时进行培养实验, 测定硝化速率和 N_2O 产生速率, 分析九龙江口 N_2O 的空间分布特征和季节变化规律, 探讨了影响 N_2O 分布的主要过程及关键因素, 并利用 LOICZ 箱式模型计算了九龙江口 N_2O 的河流输入、水—气交换、生物生产和河口输出通量。结果表明, 九龙江口 N_2O 浓度和饱和度存在显著的空间差异, 其浓度范围为 15.3 ~ 50.2 nmol/L, 饱和度范围为 214.6% ~ 699.1%。冬季航次 N_2O 的水—气通量为 5.02×10^3 mol/d, 夏季航次为 4.09×10^3 mol/d, 说明九龙江口是大气 N_2O 的重要排放源。硝化作用是九龙江口水体 N_2O 产生的主要途径, 是调控水体 N_2O 分布的主要过程, 溶解无机氮是影响硝化作用的关键因素。夏季航次硝化作用产生的 N_2O 通量占九龙江口水体 N_2O 总输出通量的 53.8%, 冬季航次占 50.3%。

关键词: 氧化亚氮; 硝化作用; 氧化亚氮产生速率; 九龙江口

中图分类号: P734; X142

文献标识码: A

文章编号: 1007-6336(2023)06-0841-12

production, emission and export of nitrous oxide from the Jiulong river estuary

CHEN Lu¹, OU Guangnan¹, HE Biyan²

(1.College of Ocean Food and Biological Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China; 2.College of Harbour and Coastal Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China)

Abstract: In order to investigate the spatio-temporal variations of dissolved nitrous oxide (N_2O), and to explore the main processes and key factors affecting the distribution of N_2O in the Jiulong river estuary. N_2O concentration and the related physical and chemical parameters were measured along the estuary with salinity gradient in July 2020 and December 2020. Nitrification rate and N_2O production rate were also determined via incubation experiments. A Land-Ocean Interaction Coastal Zone (LOICZ) box model was used to evaluate the N_2O budget in the Jiulong river estuary, including river input, water-gas exchange, biological production, and estuarine output fluxes. The results showed that the concentration and saturation of N_2O in the Jiulong river estuary have significant spatial variations, ranging from 15.3 ~ 50.2 nmol/L and 214.6% ~ 699.1%, respectively. The water-air flux of N_2O was 5.02×10^3 mol/d in December 2020 and 4.09×10^3 mol/d in July 2020, indicating that the Jiulong river estuary was an important source of atmospheric N_2O . Nitrification was the main process of N_2O production, which was thus the main process of regulating the distribution of N_2O in the estuary. The amount of N_2O produced by nitrification to total N_2O output in the Jiulong river estuary was 53.8% in July 2020 and 50.3% in December 2020.

收稿日期: 2023-04-02, 修订日期: 2023-08-04

基金项目: 福建省自然科学基金项目(2019J01699, 2017J01635); 国家自然科学基金项目(41576085)

作者简介: 陈 露(1995—), 女, 广西贵港人, 硕士研究生, 主要研究方向为生态学, E-mail: 1093646641@qq.com

通信作者: 何碧烟(1966—), 女, 博士, 教授, 主要从事河口有机碳生物地球化学研究, E-mail: byhe@jmu.edu.cn

Key words: nitrous oxide; nitrification; N_2O production rate; Jiulong river estuary

氧化亚氮(nitrous oxide, N_2O)是温室气体,对臭氧层有破坏作用。它的寿命较长,在大气中的滞留时间为100~150 a^[1]。虽然大气中 N_2O 浓度远低于 CO_2 ,但其单分子温室效应的潜力大约是 CO_2 的300倍,对全球气候变化有重要影响^[2-3]。近50年来,大气中的 N_2O 含量以每年0.2%~0.3%的速度持续增长,按照这个速度,到2100年,大气中 N_2O 浓度将达到400 ppb^[4]。水生系统(包括河流、河口、近岸、大洋)已被证明是 N_2O 排放的重要场所^[5]。根据2013年联合国政府间气候变化专门委员会(IPCC)发布的报告,水生系统大约占全球 N_2O 排放的31%,是大气 N_2O 第二大来源^[1]。而河口和近岸作为水生系统的一部分,虽然仅占水生系统总面积的0.4%,但它对大气 N_2O 的贡献约占水生系统的33%,是 N_2O 排放的重要场所^[6]。

已有的研究资料表明,在水生环境中 N_2O 主要通过硝化作用、反硝化作用、硝化细菌反硝化作用和硝酸盐异化还原为氨等途径产生或消耗^[7-9]。近年来,随着社会经济的发展,人类活动导致河口氮负荷不断增加,影响了河口的各种生物地球化学循环过程,也间接影响了 N_2O 的产生与排放^[10-11]。Murray等^[12]根据56篇关于河口 N_2O 的研究估算出全球河口 N_2O 的排放通量为 $(0.15 \sim 0.91) \times 10^9 \text{ kg } \text{N}_2\text{O-N/a}$,由于研究区域有限,这些河口大部分集中在热带和温带,对亚热带河口的研究较少。由于河口环境的异质性,河口 N_2O 排放通量的观测结果存在高度的空间变异性^[12],导致全球河口 N_2O 排放通量估算仍然存在很大的不确定性(>100%)^[13]。而 N_2O 的产生和消耗过程关系到河口是大气 N_2O 的“源”还是“汇”, N_2O 产生与消耗途径及其主控机制仍是目前研究的关键科学问题。因此,有必要增加亚热带河口 N_2O 的研究以深入了解河口 N_2O 的产生和排放过程,提高全球河口 N_2O 排放通量估算的准确性。

九龙江是位于中国南部的亚热带河流,流域总面积为14740 km²,多年平均径流量为1.45×

10¹⁰ m³/a。九龙江口是九龙江流域的入海口,位于台湾海峡西侧,水深范围为2~5 m,平均水深为3.5 m,水域面积约为126 km²^[14]。已有研究发现,九龙江口是大气 N_2O 的重要来源^[15-16],但这些研究主要测定河口水体 N_2O 含量并估算其水—气排放通量^[15-16],缺少对硝化速率和 N_2O 产生速率的观测。因此,九龙江口水体 N_2O 的生产过程和释放机制尚不清楚, N_2O 的输入和输出通量尚不明确。本研究以九龙江口为研究区域,测定九龙江口水体 N_2O 浓度、硝化速率、 N_2O 产生速率及其相关的理化参数,分析九龙江口水体 N_2O 的主要产生途径及其影响因素,定量估算了九龙江口 N_2O 的河流输入、海—气交换、生物生产和河口输出通量。研究结果可为深入研究河口氮循环及其与营养盐存量变化的关系提供依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集与水环境参数观测

于2020年7月7日(夏季)和2020年12月23日(冬季)在九龙江口进行两个航次的现场采样调查。由于九龙江口深度较浅,潮幅较大,大部分时间垂直混合良好,因此主要采集表层水样。沿着河口按盐度梯度设置一系列站位(S0—S10,图1),使用5 L Niskin 采水器采集表层水体。使用250 mL BOD瓶采集水样,溢流至少1.5倍体积后注射饱和 HgCl_2 (体积比为1:100)终止微生物反应,密封并置于4℃条件下冷藏保存,用于测定 N_2O 浓度。使用60 mL BOD瓶采集水样,溢流至少1.5倍体积后,立即加入 MnCl_2 和碱性NaI试剂固定,充分摇匀,放置阴凉处静置2 h后,采用Winkler滴定法测定溶解氧(DO)。采集的水样用0.45 μm醋酸纤维素滤膜过滤后,收集并分装于干净的250 mL聚乙烯瓶中,用于测定溶解态无机氮(DIN),包括硝氮($\text{NO}_3\text{-N}$)、亚硝氮($\text{NO}_2\text{-N}$)和氨氮($\text{NH}_4\text{-N}$)。

温度、盐度、pH使用水质分析仪现场测定。 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 使用AA3自动分析仪测定,

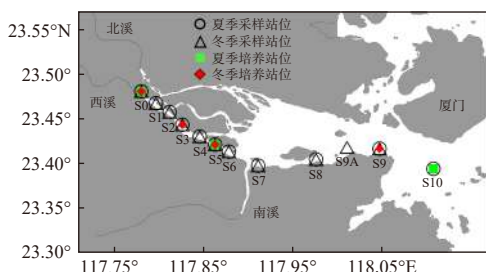


图1 九龙江口采样站位

Fig. 1 Map of the Jiulong river estuary and the sampling sites

NH_4-N 使用靛酚蓝分光光度法测定^[17]。

1.2 实验方法

1.2.1 N_2O 浓度

N_2O 浓度采用自动静态顶空—气相色谱法测定^[18]。将收集的水样利用虹吸原理分装于3个20 mL顶空瓶中,分装过程中应注意避免水体扰动,并溢流1.5倍以上顶空瓶体积后密封。确认瓶中没有气泡之后,使用高纯 N_2 (>99.99%) 顶空,用顶空—气相色谱自动进样系统在线自动进样测定。

根据 Weiss 和 Price^[19] 的公式计算 N_2O 浓度:

$$C = x \times [V_1 / (V_2 \times V_m) + F] \quad (1)$$

式中: C 是 N_2O 浓度(nmol/L); x 是顶空产生的 N_2O 的平衡混合比,详见 Zhan 等^[18] 的计算过程; V_1 和 V_2 分别为样品顶空体积(12.4 mL)和剩余水样体积(8.6 mL); V_m 是顶空平衡时的体积,可由公式 $V_m = RT/P$ 计算, R 是气体常数, T 和 P 分别是相应的温度和气压; F (mol/L) 为 45 °C 平衡温度和相应顶空压力下的溶解系数,其值可根据 Weiss 和 Price^[19] 的公式计算。

1.2.2 硝化速率和 N_2O 产生速率测定

潜在氨氧化速率和亚硝酸盐氧化速率采用亚硝酸盐浓度抑制法测定^[20]。具体步骤为:使用4 L棕色玻璃瓶现场采集2.5 L水样,一瓶加入丙烯基硫脲(Allylthiourea, ATU)使其终浓度为100 mg/L,另一瓶加入 $NaClO_3$ 使其终浓度为10 mg/L,再取一瓶同时加入100 mg/L ATU和10 mg/L $NaClO_3$ 作为控制样;将装有水样的棕色瓶置于培养箱中,避光恒温培养,温度控制为现场采样时的温度;分别于0 h、12 h、24 h、36 h、48 h、60 h、72 h采集200 mL水样,用0.45 μm 醋

酸纤维素滤膜过滤,滤液置于-20 °C条件下冷冻保存;待培养结束后测定水样中的 NO_2-N 浓度,通过 NO_2-N 浓度随培养时间的变化曲线的斜率获得氨氧化速率和亚硝酸盐氧化速率($\mu mol/L/d$)^[20]。

现场使用150 mL顶空瓶采集水样,溢流至少1.5倍体积后,密封置于恒温箱中避光培养,控制温度为现场采样的水温。分别在0 h、6 h、12 h和24 h注入饱和 $HgCl_2$ (体积比为1:100) 终止培养,密封后于4 °C条件下避光保存,用于 N_2O 浓度测定。通过 N_2O 浓度随培养时间的变化曲线的斜率获得 N_2O 产生速率(nmol/L/d)。同时,分别在0 h、6 h、12 h和24 h将培养瓶中的水样通过0.45 μm 醋酸纤维素滤膜过滤,并用两个250 mL聚乙烯瓶收集滤液,用于测定 NO_2-N 、 NO_3-N 和 NH_4-N 浓度。

1.2.3 总耗氧速率测定

总耗氧速率采用甲板培养的方法测定^[17],用60 mL的BOD瓶采集水样,每个站位采集4瓶,其中2瓶马上加入 $MnCl_2$ 和碱性 NaI 试剂固定,作为DO的初始值,剩下2瓶用铝箔纸包裹避光,然后置于甲板的培养箱中,利用现场的流动水控制温度,培养24 h后,用同样的方法固定,采用Winkler滴定法测定培养前后的溶解氧,依据培养前后溶解氧的差值以及培养时间得出耗氧速率。

1.3 计算方法

1.3.1 N_2O 饱和度、超额 N_2O 和表观耗氧量(AOU)的计算

N_2O 饱和度根据公式(2)计算:

$$(N_2O)_{sat} = (N_2O)_{obs} / (N_2O)_{eq} \times 100 \quad (2)$$

式中: $(N_2O)_{obs}$ 表示海水中 N_2O 实测浓度(nmol/L); $(N_2O)_{eq}$ 表示与大气平衡时 N_2O 的浓度(nmol/L),本文使用采样当年 NOAA 公布的全球大气 N_2O 浓度([http:// www.cmdl.noaa.gov/](http://www.cmdl.noaa.gov/))来计算与大气平衡时 N_2O 的浓度; $(N_2O)_{sat}$ 表示 N_2O 饱和度(%)。

超额 N_2O (ΔN_2O , nmol/L) 为 N_2O 平衡浓度(nmol/L)与实际测量的 N_2O 浓度(nmol/L)之间的差值,见公式(3)。

$$\Delta N_2O = (N_2O)_{obs} - (N_2O)_{eq} \quad (3)$$

表观耗氧量(AOU, mg/L)计算公式如下:

$$AOU = (O_2)_{eq} - (O_2)_{obs} \quad (4)$$

式中: $(O_2)_{obs}$ 表示海水中溶解氧的实测浓度 (mg/L); $(O_2)_{eq}$ 表示与大气平衡时溶解氧的浓度 (mg/L), $(O_2)_{eq}$ 的计算参见 Garcia^[21] 的公式。

1.3.2 N_2O 通量的计算

单位面积表层水体扩散进入大气中的 N_2O 通量 ($\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{d}$) 按公式(5)计算:

$$F_{N_2O} = k \times [(N_2O)_{obs} - (N_2O)_{eq}] \quad (5)$$

式中: $(N_2O)_{obs}$ 为 N_2O 在表层水体中的实测浓度 (nmol/L); $(N_2O)_{eq}$ 为 N_2O 与大气平衡时的浓度 (nmol/L); k 为气体交换速率 (cm/h), 本研究中 k 值计算详见 Rymond 等^[22] 的计算方法。 F_{N_2O} 乘以河口面积 A (km^2) 即为河口向大气排放的 N_2O 总量 (mol/d)。

河口生物过程产生的 N_2O 通量计算公式如下:

$$F_B = R_{N_2O} \times H \times A \quad (6)$$

式中: F_B 为生物过程产生的 N_2O 通量 (mol/d); R_{N_2O} 为实测 N_2O 产生速率的空间加权平均值 (nmol/L/d); H 为九龙江口的平均水深 (m); A 为九龙江口的面积 (km^2)。

河流输入河口的 N_2O 通量, 利用公式(7)计算:

$$F_R = Q_R \times C_R \quad (7)$$

式中: F_R 是河流进入河口的 N_2O 通量 (mol/d); Q_R 是河流径流量 (m^3/s); C_R 是河流流入河口处的 N_2O 浓度 (nmol/L), 本研究以 S0 站观测的 N_2O 浓度作为河流输入的端元值。九龙江流域多年平均径流量夏季为 $519 \text{ m}^3/\text{s}$, 冬季为 $141 \text{ m}^3/\text{s}$ ^[23]。2020 年属偏枯年, 流域全年降水量比多年平均偏少 15.3%, 九龙江水资源比多年平均值偏少 42.9%^[24], 因此在模拟计算中夏季径流量取 $300 \text{ m}^3/\text{s}$, 冬季取 $82 \text{ m}^3/\text{s}$ 。

利用 LOICZ 模型估算九龙江口 N_2O 的入海通量, 河口系统物质的收支见图 2。对于河口系统中的水和盐分来说, 因为系统内部没有它们的“源”和“汇”, 因此输入通量=输出通量, 依此建立水平衡方程式(8)和盐平衡方程(9):

$$V_Q + V_P + V_O + |V_X| = V_E + V_R + |V_X| \quad (8)$$

$$V_Q S_Q + V_P S_P + V_O S_O + |V_X| S_{ocn} = V_R S_R + V_E S_E + |V_X| S_{sys} \quad (9)$$

式中: V_R 是指河口入海余流量; V_Q 、 V_P 、 V_O 、 V_E 分别指河流径流量、降雨量、其他淡水的输入

量和蒸发量; V_X 为海水在河—海界面的交换通量; S_Q 、 S_P 、 S_O 、 S_R 、 S_E 、 S_{sys} 、 S_{ocn} 分别代表各部分的平均盐度, 其中 S_Q 、 S_P 、 S_O 、 S_E 都可以近似为 0。输出河口系统的交换流盐度通常取所研究河口系统的平均盐度 S_{sys} , 而输入河口系统的交换流盐度通常取邻近海域的平均盐度 S_{ocn} , 而 S_R 是指余流盐度, 通常取系统水体盐度 S_{sys} 和系统相邻水域盐度 S_{ocn} 的平均值^[25-26]。根据公式(8)和公式(9)可以求解出 V_X , 见公式(10)。再根据海水交换通量 V_X 计算出随海水交换作用输出河口系统的 N_2O 通量, 加上余流输出的通量即为河口输出到邻近海域的 N_2O 总通量, 见公式(11)。

$$|V_X| = \frac{V_R \times S_R}{S_{ocn} - S_{sys}} \quad (10)$$

$$F_O = V_X \times ([N_2O]_{sys} - [N_2O]_{ocn}) + V_R \times [N_2O]_{sys} \quad (11)$$

式中: F_O 为河口输出到邻近海域的 N_2O 通量 (mol/d); $[N_2O]_{sys}$ 是河口 N_2O 的平均浓度 (nmol/L); $[N_2O]_{ocn}$ 是海水端元的 N_2O 浓度 (nmol/L)。本节中各种 N_2O 通量的计算需要注意单位换算。

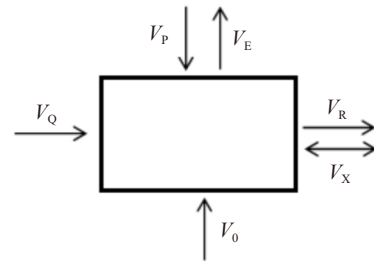


图 2 河口系统物质收支模型(改编自 Liu 等^[26])

Fig. 2 Schematic diagram of material budget model of estuarine system

1.4 数据处理

使用 IBM SPSS Statistics 软件进行统计分析, 数据集通过 Spearman 相关检验进行分析, $P < 0.05$ 为显著相关, $P < 0.01$ 为极显著相关, 使用 SigmaPlot 软件作图。

2 结果与讨论

2.1 水环境参数的分布特征

九龙江口属于强潮汐河口, 水体盐度主要受潮汐动态的影响, 河口盐度分布空间差异较大(图 3a), 均沿河口上游至下游递增, 夏季盐度变

化范围为 0.9~31.9, 冬季为 0.3~25.9。夏季盐度高于冬季主要是受潮汐作用影响, 由于两个航次采样期间的潮时不同, 夏季采样期间潮差约为 5 m, 冬季约为 2.5 m(潮汐数据来自“海事服务网”: <https://www.cnss.com.cn/>)。夏季和冬季表层水体温度变化范围分别为 29.1 °C ~ 31.8 °C 和 18.1 °C ~ 19.4 °C, 受季节性气候影响, 夏季水温明显高于冬季(图 3b)。夏季和冬季 pH 变化范围分别为 7.12~8.01 和 7.20~7.97, 无明显的

季节差异, 均呈现淡水端至海水端递增的趋势(图 3c)。夏季表层水体 DO 浓度变化范围为 4.7~5.7 mg/L(图 3d), 没有明显的空间变化趋势。冬季 DO 变化范围为 6.7~8.0 mg/L(图 3d), 空间分布呈现上游较低、下游较高的特征。夏季 DO 浓度明显低于冬季, 一方面是因为夏季水温较高, DO 溶解度较低; 另一方面是因为夏季水温较高, 微生物较活跃, 水体总耗氧速率明显高于冬季(表 1)。

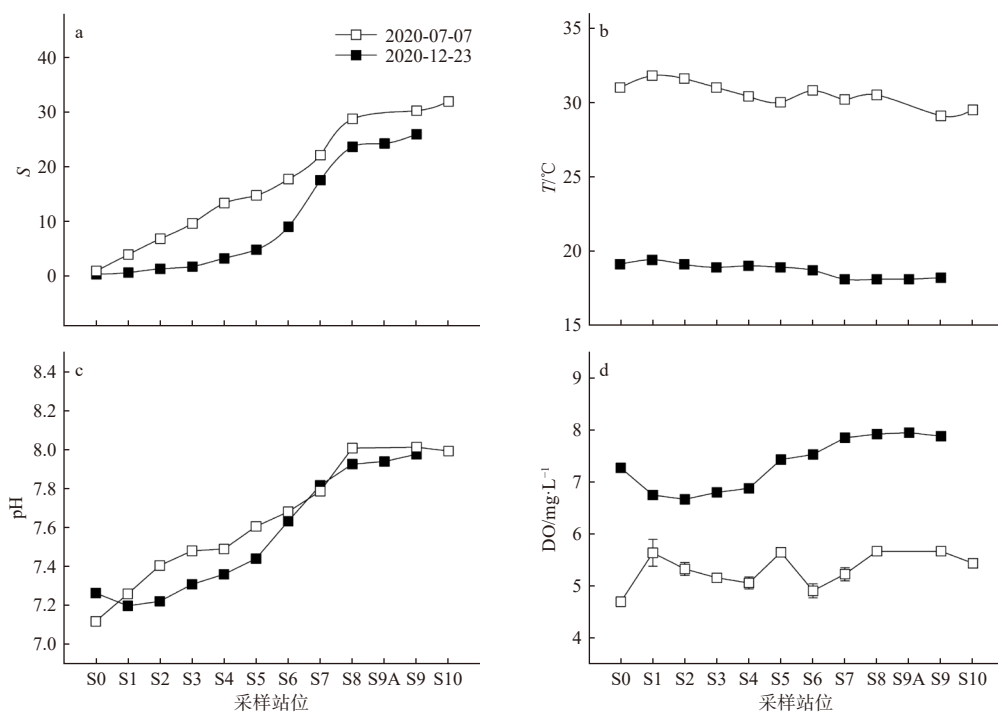


图 3 九龙江口表层水体盐度(S)、温度(T)、pH 和溶解氧(DO)的分布特征

Fig. 3 The distribution of salinity (S), temperature (T), pH and dissolved oxygen (DO) in surface water of the Jiulong river estuary

表 1 九龙江口表层水体硝化速率、 N_2O 产生速率及耗氧速率

Tab.1 Nitrification rate, N_2O production rate and oxygen consumption rate in surface water in of the Jiulong river estuary

航次	站位	盐度	温度/°C	$R_a/\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$	$R_n/\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$	$R_{\text{N}_2\text{O}}/\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$	耗氧速率/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$
2020-07	S0	0.9	30.0	11.9	0.22	3.30	1.16
	S5	14.7	30.0	0.60	0.06	19.5	1.10
	S10	31.9	30.0	n.d	n.d	n.d	0.83
2020-12	S0	0.3	19.0	0.88	n.d	10.2	0.21
	S3	1.7	19.0	0.40	n.d	12.4	0.23
	S5	4.8	19.0	0.13	0.04	11.3	0.29
	S9	25.9	19.0	0.60	0.12	1.05	0.09

注: R_a 表示氨氧化速率; R_n 表示亚硝酸盐氧化速率; $R_{\text{N}_2\text{O}}$ 表示 N_2O 产生速率; n.d表示低于检出限

九龙江口冬季水体 DIN 浓度明显高于夏季 (图 4d), DIN 的主要成分是 $\text{NO}_3\text{-N}$, 占总 DIN 的 70% 以上。夏季 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度变化范围为 $8.7 \sim 111.7 \mu\text{mol/L}$, 最大值出现在 S0 站; 冬季其浓度范围为 $50.0 \sim 83.2 \mu\text{mol/L}$, 显著高于夏季, 最大值出现在 S1 站 (图 4a)。夏季 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度范围为 $2.1 \sim 22.4 \mu\text{mol/L}$, 从河口上游到下游其

浓度逐渐减少 (图 4b); 冬季 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度范围为 $3.9 \sim 51.2 \mu\text{mol/L}$, 明显高于夏季, 其浓度沿河口下游先快速升高, 然后在河口中游 S5 站达到峰值后急剧下降。 $\text{NO}_2\text{-N}$ 浓度则相反, 表现为夏季 ($2.1 \sim 15.0 \mu\text{mol/L}$) 高于冬季 ($2.5 \sim 10.0 \mu\text{mol/L}$), $\text{NO}_2\text{-N}$ 的峰值夏季位于河口上游的 S1 站, 冬季位于河口中游的 S5 站 (图 4c)。

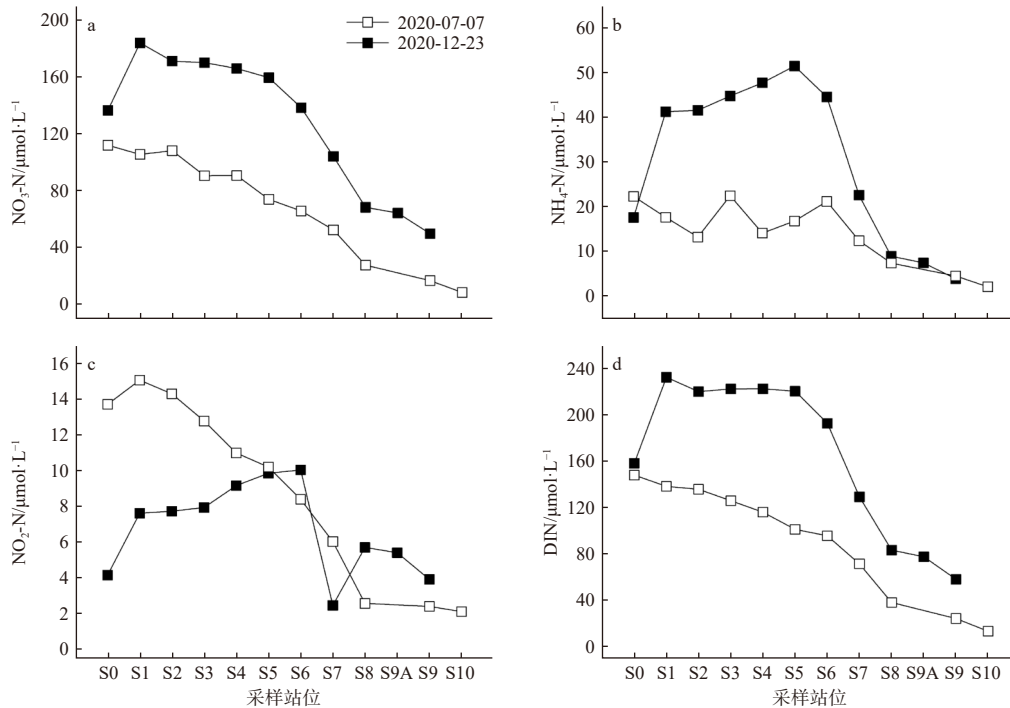


图4 九龙江口表层水体 $\text{NO}_3\text{-N}$ (a)、 $\text{NH}_4\text{-N}$ (b)、 $\text{NO}_2\text{-N}$ (c)、DIN(d) 浓度分布

Fig. 4 The distribution of $\text{NO}_3\text{-N}$ (a), $\text{NH}_4\text{-N}$ (b), $\text{NO}_2\text{-N}$ (c), DIN (d) in surface water of the Jiulong river estuary

2.2 N_2O 浓度分布特征

九龙江口水体 N_2O 浓度分布呈现明显的空间差异 (图 5a)。夏季 N_2O 浓度变化范围为 $15.3 \sim 44.9 \text{ nmol/L}$, 冬季变化范围为 $17.9 \sim 50.2 \text{ nmol/L}$, 冬季 N_2O 浓度整体略高于夏季, 但差异并不显著 ($P=0.125$)。两个季节 N_2O 浓度的分布特征存在明显的差异, 夏季从河口上游至下游 N_2O 浓度逐渐降低, 冬季则呈现先升高后降低的趋势, 在河口中上游形成一个明显的峰值。两个季节 N_2O 的分布特征基本与 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的分布特征相似。

与 N_2O 浓度相反, 夏季 N_2O 饱和度平均值为 $462.7\% \pm 167.2\%$, 略高于冬季 ($400.5\% \pm 132.9\%$) (图 5b)。这主要是因为夏季水温高, N_2O 在水

体中的溶解度降低, 使得 N_2O 饱和度升高。Weiss 和 Price^[19] 发现, 水温每升高 1°C , N_2O 的溶解度降低 3%。在观测期间, 无论是夏季还是冬季, 九龙江口水体 N_2O 浓度始终处于过饱和状态, 是大气 N_2O 的一个重要排放源。

2.3 影响九龙江口 N_2O 浓度分布的过程

2.3.1 生物过程对 N_2O 浓度分布的影响

硝化和反硝化作用对 N_2O 产生的相对贡献通常很难确定, 特别是在河口, N_2O 可以由许多内部和外部来源提供。表观耗氧量 AOU 可衡量有机物矿化过程中消耗的 O_2 量。由于硝化作用是有机物矿化过程的一部分, 因此超额氧化亚氮 $\Delta\text{N}_2\text{O}$ 和 AOU 以及 $\Delta\text{N}_2\text{O}$ 和 $\text{NO}_3\text{-N}$ 之间的相关性可以提供有关 N_2O 生产的信息^[27]。当

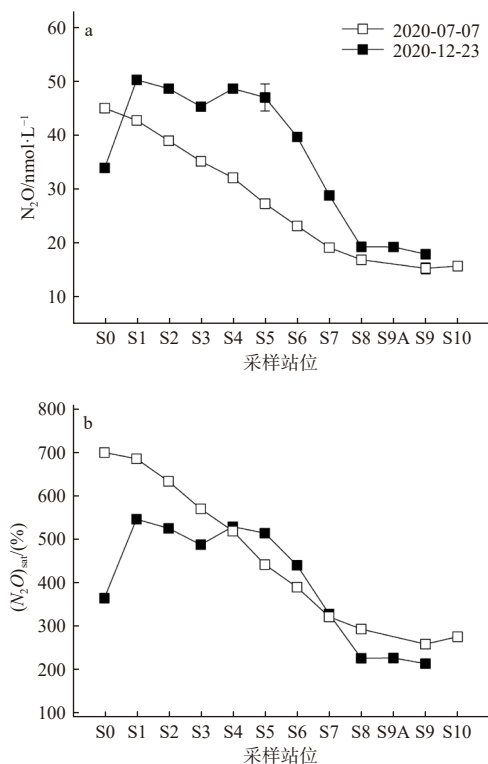


图5 九龙江口表层水体 N_2O 浓度(a)和 N_2O 饱和度的分布

Fig. 5 The distribution of N_2O concentration (a) and N_2O saturation (b) in surface water of the Jiulong river estuary

$\Delta\text{N}_2\text{O}$ 和 AOU 以及 $\Delta\text{N}_2\text{O}$ 和 $\text{NO}_3\text{-N}$ 呈正相关关系时,硝化作用被认为是产生 N_2O 的主要过程^[27]。九龙江口夏季和冬季的 $\Delta\text{N}_2\text{O}$ 与 AOU 和 $\text{NO}_3\text{-N}$ 之间存在显著的正相关关系(图 6a 和图 6b),表明硝化作用可能是九龙江口水体 N_2O 的主要产生过程。此外,研究期间,九龙江口表层水体 DO 含量夏季为 4.7~5.7 mg/L,冬季为 6.7~8.0 mg/L,另据我们多年的观测,九龙江口底层水体 DO 含量均未低于 2.5 mg/L(未发表数据),水体 DO 未达到发生反硝化作用的条件,因此可以推测水体中的反硝化作用可能是次要的,这也从另一方面说明硝化作用是水体 N_2O 产生的主要过程。虽然水体中发生反硝化作用的可能性较小,但不排除在沉积物—水界面和在沉积物内部发生反硝化作用的可能性,这也可能会影响九龙江口水体 N_2O 的浓度。例如,谭萼辉^[28]发现九龙江口沉积物单位面积的 N_2O 产生通量范围为 4.8~477.6 $\mu\text{mol N/m}^2/\text{d}$ 。而陈劲松^[29]却

发现九龙江口沉积物单位面积 N_2O 平均产生通量仅为 2.1 $\mu\text{mol N/m}^2/\text{d}$ 。现有的研究显示,九龙江口沉积物产生的 N_2O 通量差异巨大,其对河口水体 N_2O 浓度的影响程度尚不清楚。

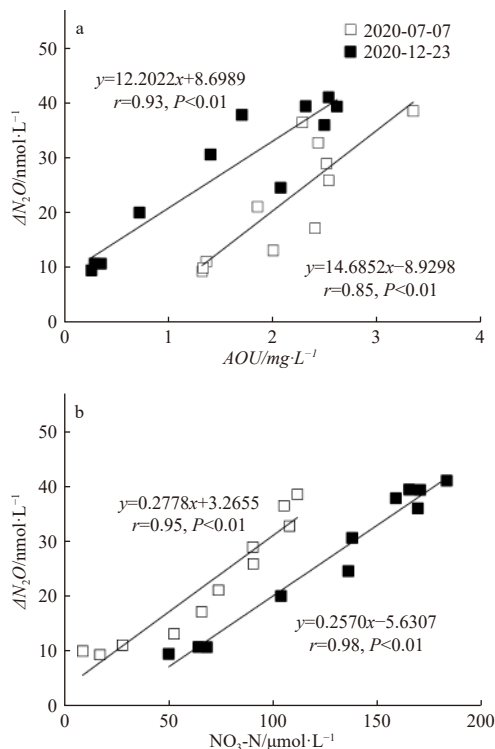


图6 $\Delta\text{N}_2\text{O}$ 与 AOU (a)和 $\text{NO}_3\text{-N}$ (b)的相关性

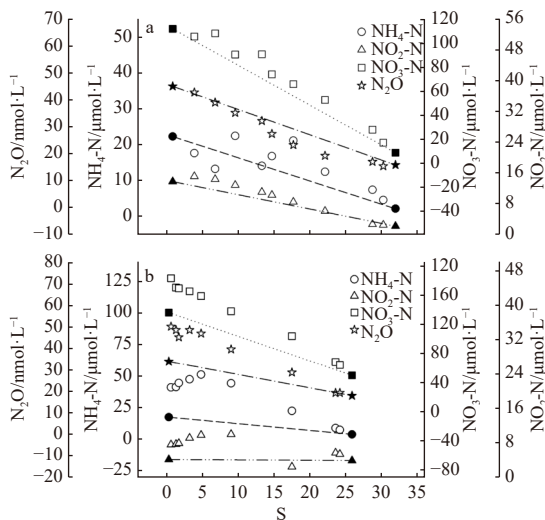
Fig. 6 Correlation between $\Delta\text{N}_2\text{O}$ with AOU (a) and $\text{NO}_3\text{-N}$ (b)

2.3.2 河流输入和河口混合作用对 N_2O 浓度分布的影响

河口作为河流的入海口,控制着陆地到海洋的养分通量^[30]。上游河水的输入对河口水体 N_2O 浓度的影响主要表现在以下两个方面:首先,河流输入增加河口 DIN 的浓度,间接增加河口 N_2O 的浓度。据报道,九龙江每年输入河口的 DIN 为 34.8×10^3 t,其中 18.2%~43.4%是 $\text{NH}_4\text{-N}$ ^[25],高 DIN 浓度会促进河口硝化或反硝化作用并产生更多的 N_2O ^[11,31];其次,在河流中产生的更高浓度的 N_2O 会随着径流被输送到河口中,增加河口水体中 N_2O 的浓度^[16]。

以 S0 站各参数值为河流端元,以盐度最大的 S9 站(冬季航次)或 S10 站(夏季航次)各参数值为海水端元,绘制二端元混合曲线(图 7),如果各参数的实测值偏离混合曲线落在曲线上方

说明存在额外的添加,落在曲线下方说明存在净去除。夏季,九龙江口 N_2O 基本呈现保守混合状态,其浓度与盐度存在极显著的负相关关系,相关系数 $r=-0.98$ ($P<0.01$)。如前所述,九龙江口 N_2O 浓度始终处于过饱和状态,理应通过水—气交换向大气释放 N_2O ,由此可以推测河口中存在 N_2O 额外来源以抵消通过水—气交换向大气中释放的 N_2O ,使得夏季九龙江口 N_2O 呈现出表观保守混合状态。冬季, N_2O 浓度在河口低盐度区存在明显的添加(图 7b),说明在低盐度区 N_2O 的额外来源超过水—气交换向大气释放的 N_2O 。河口 N_2O 的额外来源包括河口生物过程生产、河口支流和污水的输入以及沉积物再悬浮输送的 N_2O 。由于冬季水体垂直混合比夏季剧烈,沉积物再悬浮对 N_2O 的贡献可能比夏季大,此外,冬季径流量较小,只有夏季径流量的四分之一,河—海水混合较弱,其他过程的贡献相对比夏季明显。



注:图中虚线为两端保守混合曲线,实心点代表河水端元和海水端元值

图7 九龙江口夏季(a)和冬季(b)表层水体 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 和 N_2O 的浓度随盐度变化

Fig. 7 Distribution of $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ and N_2O along with the salinity in the Jiulong river estuary

从营养盐随盐度的分布(图 7)来看,夏季除了 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的分布较为离散外, $\text{NO}_3\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2\text{-N}$ 基本都呈现河—海水二端元混合的特征(图 7a),二者浓度与盐度呈极显著的负相关关系,相关系

数 r 分别为 -0.99 和 -0.98 。这可能是因为夏季径流量大,河—海水混合剧烈,掩盖了生物作用对营养盐分布的影响。冬季可以观察到河口低盐度区域 $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2\text{-N}$ 浓度升高(图 7b),同时伴随着 N_2O 浓度升高(图 7b),这一现象表明,水体中较高的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度促进硝化作用从而产生更多的 $\text{NO}_2\text{-N}$ 和 N_2O 。上述分析说明河水和海水混合过程不仅直接影响 N_2O 的分布,同时也通过向河口输入营养盐,促进河口硝化作用从而间接影响 N_2O 浓度的分布。

2.4 硝化速率和 N_2O 产生速率

在九龙江口代表性站位通过培养实验测得的硝化速率和 N_2O 产生速率列于表 1。夏季表层水体氨氧化速率空间差异非常显著,在河口上游低盐度区的 S0 站,其值高达 $11.9 \mu\text{mol/L/d}$,在河口下游高盐度的 S10 站其值低于检出限。冬季氨氧化速率的变化小于夏季,在河口上游的 S0 处最高 ($0.88 \mu\text{mol/L/d}$),在中游的 S5 处最低 ($0.13 \mu\text{mol/L/d}$)。夏季亚硝酸盐氧化速率空间分布特征与氨氧化速率相似,最大值也位于 S0 站,其值为 $0.22 \mu\text{mol/L/d}$, S10 站的值低于检出限。与夏季不同,冬季亚硝酸盐氧化速率最大值出现在河口下游 S9 处,其值为 $0.12 \mu\text{mol/L/d}$,河口中上游的 S0 站和 S3 站的值低于检出限。亚硝酸盐氧化速率始终低于氨氧化速率,这可能是导致九龙江口水体亚硝酸盐积累的主要原因。亚硝酸盐氧化速率小于氨氧化速率的现象在九龙江口也曾有报导^[32],在世界其他河口和近岸水域也普遍存在^[12,33]。

与其他河口相比,九龙江口硝化速率低于珠江口^[34]和 Schelde 河口^[7],高于 Chesapeake 湾^[12]和 Ems 河口^[35](表 2),这可能与河口的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度有关。例如,珠江口和 Schelde 河口 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度较高,其硝化速率相对较高,而 Chesapeake 湾和 Ems 河口 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度较低,硝化速率也较低(表 2)。已有研究也发现,一定程度上提高 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的浓度可以有效促进硝化作用,特别是提高氨氧化速率^[20]。

夏季在河口中部的 S5 站观察到最大的 N_2O 产生速率,为 19.5 nmol/L/d ,在河口下游的 S10 站的值低于检出限。冬季在河口上游区

表 2 九龙江口硝化速率与其他河口的比较

Tab.2 Comparison of nitrification rate between the Jiulong river estuary and other estuaries in the world

测定时间	河口	硝化速率/ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$		$\text{NH}_4\text{-N}/\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	数据来源
		R_a	R_n		
2020-07	九龙江口	0.6 ~ 11.9	0.06 ~ 0.22	2.1 ~ 22.4	本论文
2020-12	九龙江口	0.13 ~ 0.88	0.04 ~ 0.12	3.9 ~ 51.2	本论文
2007-04	珠江口	4.30 ~ 24.5	3.10 ~ 33.8	0.00 ~ 470	[34]
2008-08	珠江口	0.00 ~ 26.9	0.00 ~ 15.4	0.00 ~ 229	[34]
2013-08—2013-09	Chesapeake Bay estuary	0.33 ~ 2.60	/	0.00 ~ 5.60	[12]
2014-08	The Ems estuary	0.03 ~ 0.27		0.00 ~ 8.50	[35]
1994-10—1996-07	Schelde estuary	2.84 ~ 153		6.80 ~ 340	[7]

注: R_a 表示氨氧化速率; R_n 表示亚硝酸盐氧化速率

域(S0、S3、S5 站位)观察到的 N_2O 产生速率差别不大,其值的变化范围为 $10.2 \sim 12.4 \text{ nmol/L/d}$,而在河口下游的 S9 站 N_2O 产生速率降到 1.05 nmol/L/d ,大约只有河口中上游速率的 1/10。与其他河口相比,九龙江口 N_2O 产生速率低于珠江口 ($14.4 \sim 38.6 \text{ nmol/L/d}$)^[36],而高于 Bedford Basin 海湾 ($0 \sim 1.7 \text{ nmol/L/d}$)^[37],这可能与河口环境参数有关。已有研究表明, pH、DIN、微生物等多种因素均会影响 N_2O 的产率^[11,38]。

2.5 N_2O 水—气交换通量

根据平均风速(风速从中国气象数据网:<http://data.cma.cn> 获取),本文用 Rymond 等^[22] 的公式计算气体传输速率,然后根据 N_2O 浓度计算九龙江口 N_2O 水—气交换通量,结果如图 8 所示。九龙江口夏季单位面积的 N_2O 水—气交换通量变化范围为 $13.0 \sim 57.0 \mu\text{mol/m}^2/\text{d}$,淡水端

最高,海水端最低;冬季其值变化范围为 $13.6 \sim 61.0 \mu\text{mol/m}^2/\text{d}$,峰值位于河口中游。单位面积的 N_2O 水—气交换通量在河口的分布特征不论是夏季还是冬季均与 N_2O 浓度的分布特征相似,说明 N_2O 水—气交换通量主要受水体中 N_2O 的浓度控制。

九龙江口 N_2O 水—气交换通量季节差异不明显,冬季单位面积的 N_2O 水—气交换通量的平均值为 $(39.9 \pm 18.8) \mu\text{mol/m}^2/\text{d}$,略高于夏季 $[(32.5 \pm 16.5) \mu\text{mol/m}^2/\text{d}]$ 。由单位面积的 N_2O 水—气交换通量和九龙江口的面积 (126 km^2),可以计算出整个河口区的 N_2O 水—气交换通量,夏季为 $4.09 \times 10^3 \text{ mol/d}$,冬季为 $5.02 \times 10^3 \text{ mol/d}$ 。

2.6 九龙江口 N_2O 的收支

基于九龙江口夏季和冬季航次的观测数据,本文以 S0 站的观测值作为河流输入的端元值,以 S10 站底层数据作为河口邻近海区的端元值,以 S1—S9 站代表河口系统,利用 LOICZ 模型计算出夏季航次九龙江口 N_2O 的河流输入通量为 $1.15 \times 10^3 \text{ mol/d}$,冬季航次为 $0.24 \times 10^3 \text{ mol/d}$,夏季航次输出到海洋的通量为 $2.15 \times 10^3 \text{ mol/d}$,冬季航次为 $0.55 \times 10^3 \text{ mol/d}$ (表 3)。根据实验室模拟培养实验测得的 N_2O 产生速率(表 1),可以计算出夏季航次和冬季航次河口 N_2O 产生速率的空间加权平均值分别为 7.62 nmol/L/d 和 6.34 nmol/L/d ,再由河口的面积 (126 km^2) 和平均深度 (3.5 m) 计算出九龙江口水体 N_2O 的产生通量,夏季航次为 $3.36 \times 10^3 \text{ mol/d}$,冬季航次为 $2.80 \times 10^3 \text{ mol/d}$ (表 3)。需要指出的是,在上述模型计算中假设

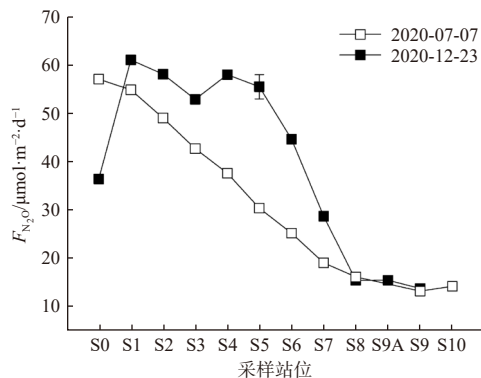
图 8 九龙江口各站位的 N_2O 水—气交换通量Fig. 8 N_2O air—water exchange flux at each station in the Jiulong river estuary

表 3 LOICZ 箱式模型计算得出的九龙江口 N₂O 收支

Tab.3 LOICZ box model outputs of N₂O budgets in the Jiulong river estuary

时间	河流输入通量 / $\times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{d}^{-1}$	硝化作用产生通量 / $\times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{d}^{-1}$	河口输出通量 / $\times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{d}^{-1}$	水—气交换通量 / $\times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{d}^{-1}$	总输入通量 / $\times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{d}^{-1}$	总输出通量 / $\times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{d}^{-1}$
2020-07	1.15	3.36	2.15	4.09	4.51	6.24
2020-12	0.24	2.80	0.55	5.02	3.04	5.57

河口垂直混合良好,河口处于平稳状态。

综合上述计算结果,可以得出九龙江口夏季航次 N₂O 的总输入通量(包括河流输入和水体硝化作用产生)为 $4.51 \times 10^3 \text{ mol/d}$,总输出通量为 $6.24 \times 10^3 \text{ mol/d}$;冬季航次 N₂O 的总输入通量为 $3.04 \times 10^3 \text{ mol/d}$,总输出通量为 $5.57 \times 10^3 \text{ mol/d}$ (表 3)。在输出通量中,夏季航次 65.5% 的 N₂O 通过水—气交换释放到大气中,其余 34.5% 输入到邻近的海洋中;冬季航次 90.1% 的 N₂O 排放到大气中,只有 9.9% 输入到邻近的海洋中。

从 LOICZ 模型计算结果还可以看出,在只考虑水体硝化作用对 N₂O 贡献的情况下,夏季和冬季航次 N₂O 输入通量均小于输出通量(表 3),说明九龙江口 N₂O 的来源除了水体硝化作用产生和河流输入外,还有其他来源。夏季航次水体硝化作用的 N₂O 产生通量占总输出通量的 53.8%,冬季航次占 50.3%;夏季航次河流输入的 N₂O 通量占总输出通量的 18.4%,冬季航次占 4.3%;除此之外,夏季航次和冬季航次分别还有 27.8% 和 45.4% 的 N₂O 为其他来源的贡献。九龙江口 N₂O 的其他来源可能包含沉积物硝化/反硝化作用产生、河口支流输入、地下水输入和河口沿岸污水输入,但这些过程贡献的相对强度还需要进一步研究。

2.7 N₂O 模型计算的不确定性

模型的计算结果显示硝化作用产生的 N₂O 通量是影响九龙江口 N₂O 收支的重要过程。硝化作用产生的 N₂O 通量由实测 N₂O 产生速率的加权平均值乘以九龙江口水体的体积计算得出。河口的水体体积由河口面积乘以河口的平均水深得出。计算误差来源主要有两个方面,一方面是 N₂O 产生速率的空间差异,夏季其值的变化范围从小于检出限到 19.5 nmol/L/d ,冬季为 $1.05 \sim 12.4 \text{ nmol/L/d}$ (表 1),由此带来的 N₂O 产生通量估算的不确定性夏季最大可以达

到 137%,冬季最大可以达到 59%;另一方面是河口水深造成的误差,九龙江口水深范围为 $2 \sim 5 \text{ m}$ ^[14],在计算的过程中取平均水深为 3.5 m ,此外,根据九龙江口气候特点,夏季水深一般会大于冬季,夏季和冬季取相同的水深,由此也会造成误差,当水深增减 5% 时 N₂O 产生通量也随之增减 5%。

N₂O 水—气通量估算的不确定性主要来自气体传输速率计算的误差,气体传输速率的误差来源于风速的选择。在通量计算中使用瞬时风速或日风速可能会导致很大的不确定性,因为风速的变化可能比河口的 N₂O 浓度变化快得多^[39]。因此,在计算通量时,我们使用了每个航次当月的平均风速。夏季的平均风速为 $(2.6 \pm 0.58) \text{ m/s}$,冬季的平均风速为 $(3.4 \pm 1.02) \text{ m/s}$,而当风速增减 5% 时,水气通量随之增减 4% ~ 6%。此外,误差还来源于 N₂O 平衡浓度 $[(\text{N}_2\text{O})_{\text{eq}}]$ 的计算,主要是温度和盐度测定的误差,当温度增减 $1 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, N₂O 平衡浓度随之增减 3%,当盐度增减 1 时, N₂O 平衡浓度随之增减 0.5%,而当 N₂O 平衡浓度增减 5% 时, N₂O 水—气通量随之增减 0.8%。

在 N₂O 的河流输入及入海通量估算中,主要涉及 N₂O 浓度和径流量,因而误差主要来源于径流量的波动。当径流量增减 5% 时,河流输入通量和入海通量均随之增减 5%。

综合以上分析,河口水体 N₂O 产生速率的空间差异是 N₂O 通量估算不确定性的主要来源,在今后的研究中应该设计更多的站位测定河口 N₂O 的产生速率,同时研究更多不同类型的河口,以降低全球河口 N₂O 排放通量估算的不确定性。

3 结论

(1) 九龙江口 N₂O 浓度夏季航次和冬季航

次的分布特征存在明显的差异,夏季航次从河口上游至下游 N_2O 浓度逐渐降低,冬季航次则呈现先升高后降低的趋势,在河口口上游形成一个明显的峰值。硝化作用是九龙江口水体 N_2O 产生的主要途径,是调控水体 N_2O 分布的主要过程,溶解无机氮是影响硝化作用的关键因素。

(2) 在夏季航次和冬季航次调查期间,九龙江口 N_2O 均处于过饱和状态,是大气 N_2O 的重要排放源,冬季航次 N_2O 水—气交换通量为 $5.02 \times 10^3 \text{ mol/d}$,略高于夏季航次($4.09 \times 10^3 \text{ mol/d}$)。

(3) LOICZ模型计算结果表明,夏季航次硝化作用产生的 N_2O 占河口 N_2O 总输出通量的53.8%,冬季航次占50.3%。

(4) 九龙江口夏季航次65.5%的 N_2O 排放到大气中,其余34.5%输出到邻近海洋中,冬季航次90.1%的 N_2O 排放到大气中,仅有9.9%输出到邻近海洋中。

参考文献:

- [1] STOCKER T F, QIN D, PLATTNER G K, et al. Climate change 2013: the physical science basis. Contribution of working group I to the fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change[M]. New York: Cambridge University Press, 2014.
- [2] 林 华. 海洋 N_2O 氮、氧同位素组成研究进展[J]. 海洋环境科学, 2016, 35(6): 954-960.
- [3] TIAN H Q, XU R T, CANADELL J G, et al. A comprehensive quantification of global nitrous oxide sources and sinks[J]. *Nature*, 2020, 586(7828): 248-256.
- [4] HALL B D, DUTTON G S, ELKINS J W. The NOAA nitrous oxide standard scale for atmospheric observations[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2007, 112(D9): D09305.
- [5] SEITZINGER S P, KROEZE C, STYLES R V. Global distribution of N_2O emissions from aquatic systems: natural emissions and anthropogenic effects[J]. *Chemosphere - Global Change Science*, 2000, 2(3/4): 267-279.
- [6] SEITZINGER S P, KROEZE C. Global distribution of nitrous oxide production and N inputs in freshwater and coastal marine ecosystems[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1998, 12(1): 93-113.
- [7] DE WILDE H P J, DE BIE M J M. Nitrous oxide in the Schelde estuary: production by nitrification and emission to the atmosphere[J]. *Marine Chemistry*, 2000, 69(3/4): 203-216.
- [8] SHAW L J, NICOL G W, SMITH Z, et al. *Nitrosospora* spp. can produce nitrous oxide via a nitrifier denitrification pathway[J]. *Environmental Microbiology*, 2006, 8(2): 214-222.
- [9] BURGOS M, ORTEGA T, FORJA J M. Temporal and spatial variation of N_2O production from estuarine and marine shallow systems of Cadiz Bay (SW, Spain)[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 607/608: 141-151.
- [10] CLOERN J E, ABREU P C, CARSTENSEN J, et al. Human activities and climate variability drive fast-paced change across the world's estuarine-coastal ecosystems[J]. *Global Change Biology*, 2016, 22(2): 513-529.
- [11] MURRAY R H, ERLER D V, EYRE B D. Nitrous oxide fluxes in estuarine environments: response to global change[J]. *Global Change Biology*, 2015, 21(9): 3219-3245.
- [12] LAPERRIERE S M, NIDZIEKO N J, FOX R J, et al. Observations of variable ammonia oxidation and nitrous oxide flux in a eutrophic estuary[J]. *Estuaries and Coasts*, 2019, 42(1): 33-44.
- [13] WANKEL S D, ZIEBIS W, BUCHWALD C, et al. Evidence for fungal and chemodenitrification based N_2O flux from nitrogen impacted coastal sediments[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 15595.
- [14] 中国海湾志编纂委员会. 中国海湾志—第十四分册—重要河口[M]. 北京: 海洋出版社, 1998.
- [15] 詹力扬, 陈立奇, 张介霞, 等. 冬季九龙江河口表层水体 N_2O 分布特征及海气通量的初步研究[J]. 台湾海峡, 2011, 30(2): 189-195.
- [16] CHEN N W, WU J Z, ZHOU X P, et al. Riverine N_2O production, emissions and export from a region dominated by agriculture in Southeast Asia (Jiulong River)[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2015, 208: 37-47.
- [17] DAI M H, WANG L F, GUO X H, et al. Nitrification and inorganic nitrogen distribution in a large perturbed river/estuarine system: the Pearl River Estuary, China[J]. *Biogeosciences*, 2008, 5(5): 1227-1244.
- [18] ZHAN L Y, CHEN L Q, ZHANG J X, et al. A system for the automated static headspace analysis of dissolved N_2O in seawater[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2013, 93(8): 828-842.
- [19] WEISS R F, PRICE B A. Nitrous oxide solubility in water and seawater[J]. *Marine Chemistry*, 1980, 8(4): 347-359.
- [20] 何碧烟, 欧光南, 吕禹泽, 等. 杏林湾水体的硝化作用及其影响因素研究[J]. 微生物前沿, 2016, 5(4): 71-80.
- [21] GARCIA H E, GORDON L I. Oxygen solubility in seawater: better fitting equations[J]. *Limnology and Oceanography*, 1992, 37(6): 1307-1312.
- [22] RAYMOND P A, COLE J J. Gas exchange in rivers and estuaries: choosing a gas transfer velocity[J]. *Estuaries*, 2001, 24(2): 312-317.

- [23] 黄秀琴. 九龙江流域水文特性[J]. 水利科技, 2008 (1): 16-17,20.
- [24] 龙岩市水利局. 2020年龙岩市水资源公报[EB/OL]. <http://slj.longyan.gov.cn/zwgk/tjxx/202201/P020220106415859676610.pdf>.
- [25] 颜秀利, 翟惟东, 洪华生, 等. 九龙江口营养盐的分布、通量及其年代际变化[J]. 科学通报, 2012, 57(17): 1578-1590.
- [26] LIU S M, HONG G H, ZHANG J, et al. Nutrient budgets for large Chinese estuaries[J]. *Biogeosciences*, 2009, 6(10): 2245-2263.
- [27] BANGE H W. Gaseous nitrogen compounds (NO , N_2O , N_2 , NH_3) in the ocean[J]. *Circuit World*. 2008, 33(4): 60-67.
- [28] 谭粤辉. 中国边缘海沉积物氮移除及其环境影响因素和气候效应研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2019.
- [29] 陈劲松. 九龙江河流-河口系统反硝化、厌氧氨氧化以及氧化亚氮的排放[D]. 厦门: 厦门大学, 2014.
- [30] BERNHARDT E S, BLASZCZAK J R, FICKEN C D, et al. Control points in ecosystems: moving beyond the hot spot hot moment concept[J]. *Ecosystems*, 2017, 20(4): 665-682.
- [31] JI Q X, FREY C, SUN X, et al. Nitrogen and oxygen availabilities control water column nitrous oxide production during seasonal anoxia in the Chesapeake Bay[J]. *Biogeosciences*, 2018, 15(20): 6127-6138.
- [32] YU D, CHEN N W, KROM M D, et al. Understanding how estuarine hydrology controls ammonium and other inorganic nitrogen concentrations and fluxes through the subtropical Jiulong River Estuary, S. E. China under baseflow and flood-affected conditions[J]. *Biogeochemistry*, 2019, 142(3): 443-466.
- [33] SCHAEFER S C, HOLLIBAUGH J T. Temperature decouples ammonium and nitrite oxidation in coastal waters[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(6): 3157-3164.
- [34] HE B Y, DAI M H, ZHAI W D, et al. Hypoxia in the upper reaches of the Pearl River Estuary and its maintenance mechanisms: a synthesis based on multiple year observations during 2000–2008[J]. *Marine Chemistry*, 2014, 167: 13-24.
- [35] SANDERS T, LAANBROEK H J. The distribution of sediment and water column nitrification potential in the hyper-turbid Ems estuary[J]. *Aquatic sciences*, 2018, 80(4): 33.
- [36] MA L, LIN H, XIE X B, et al. Major role of ammonia-oxidizing bacteria in N_2O production in the Pearl River estuary[J]. *Biogeosciences*, 2019, 16(24): 4765-4781.
- [37] PUNSHON S, MOORE R M. Nitrous oxide production and consumption in a eutrophic coastal embayment[J]. *Marine Chemistry*, 2004, 91(1/2/3/4): 37-51.
- [38] 刘建, 詹力扬, 张介霞. 海洋氨氧化古菌与氨氧化细菌在 N_2O 生成机制中贡献研究[J]. 海洋环境科学, 2017, 36(6): 947-955.
- [39] BARNES J, UPSTILL-GODDARD R C. N_2O seasonal distributions and air-sea exchange in UK estuaries: implications for the tropospheric N_2O source from European coastal waters[J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2011, 116(G1): G01006.

(本文编辑: 胡莹莹)