

刘改过, 曾 勇, 闫铁柱. 城市河流温室气体浓度及排放通量的时空特征 [J]. 中国环境科学, 2023,43(8):4409~4417.

Liu G G, Zeng Y, Yan T Z. Seasonal and spatial variability of greenhouse gas concentration and emission flux in the urban river [J]. China Environmental Science, 2023,43(8):4409~4417.

城市河流温室气体浓度及排放通量的时空特征

刘改过¹, 曾 勇^{1*}, 闫铁柱² (1. 中国石油大学(北京)化学工程与环境学院, 北京 102249; 2. 中国农业科学院农业资源与农业区划研究所, 农业农村部面源污染控制重点实验室, 北京 100081)

摘要: 采用顶空气相色谱法和模型法, 研究北运河冬夏季的二氧化碳(CO₂)、甲烷(CH₄)、氧化亚氮(N₂O)浓度和水气界面排放通量, 同时监测河流的理化指标. 结果表明, 河流中 CO₂、CH₄ 和 N₂O 的浓度范围为 2.31~189.69, 0.05~6.11, 0.02~0.28 μmol/L, 通量范围为 27.60~548.02, 1.10~12.43, 0.181~0.500 mg/(m²·d), CH₄ 和 N₂O 的浓度及通量高于非城市河流. 北运河 CO₂、CH₄ 浓度及通量表现出时空特异性, 浓度和通量最高的区域是混合区 II, 且夏季高于冬季; N₂O 的浓度及通量在冬季农业区较高, 其季节特征不明显. 河流 CO₂ 浓度及通量与水温、铵态氮(NH₄-N)呈显著正相关, 与溶解氧(DO)、pH 值呈负相关; CH₄ 浓度及通量与 DO、硝态氮(NO₃-N)呈显著负相关, 与水温、NH₄-N 呈正相关; 盐度、总溶解性固体(TDS)、电导率、总磷(TP)是影响河流 N₂O 浓度及通量的主要因素.

关键词: 温室气体; 北运河; 时空特征; 主导因子

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2023)08-4409-09

Seasonal and spatial variability of greenhouse gas concentration and emission flux in the urban river. LIU Gai-guo¹, ZENG Yong^{1*}, YAN Tie-zhu² (1. College of Chemical Engineering and Environment, China University of Petroleum, Beijing 102249, China; 2. Key Laboratory of Nonpoint Source Pollution Control, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China). *China Environmental Science*, 2023,43(8): 4409~4417

Abstract: The concentration and water-air interface emission flux of carbon dioxide (CO₂), methane (CH₄), and nitrous oxide (N₂O) were investigated in both winter and summer seasons in the Beiyun River using headspace gas chromatography and model method. And physicochemical indicators of the river were also monitored. The results show that the concentration ranges of CO₂, CH₄, and N₂O in the river were 2.31 to 189.69, 0.05 to 6.11, and 0.02 to 0.28 μmol/L, respectively, while the flux ranges were 27.60 to 548.02, 1.10 to 12.43, and 0.181 to 0.500 mg/(m²·d). The concentration and flux of CH₄ and N₂O were higher in the urban river compared to non-urban rivers. The CO₂ and CH₄ concentration and flux in the Beiyun River showed spatio-temporal heterogeneity. The highest concentration and flux were found in the mixed area II, with higher concentration and flux observed in summer compared to winter. In winter, higher N₂O concentration and flux were found in agricultural area, while N₂O's seasonal variation remained insignificant. Additionally, the CO₂ concentration and flux of the river showed a significantly positive correlation with water temperature and ammonium nitrogen (NH₄-N), and a negative relationship with dissolved oxygen (DO) and pH. CH₄ concentration and flux had a negative correlation with DO and nitrate (NO₃-N), but a positive correlation with water temperature and NH₄-N. Salinity, total dissolved solids (TDS), electrical conductivity, and total phosphorus (TP) were the primary factors affecting N₂O concentration and flux in the river.

Key words: greenhouse gas; Beiyun River; temporal and spatial characteristics; main factors

温室效应是全人类面临的环境问题, 大气中温室气体浓度的不断增加是引起温室效应的主要原因^[1]. 全球河流每年 CO₂、CH₄ 和 N₂O 的排放量分别为 18 亿 t 碳、0.23 亿 t 碳和 7.28 万 t 氮^[2-4], 其中 CO₂ 和 CH₄ 的排放量分别占内陆水域(河流、湖泊、水库)的 86% 和 15%^[2,5], N₂O 约占全球人为排放的 10%^[6], 因此河流是大气温室气体的重要排放源, 但较少受到重视^[7].

受人类活动影响的城市河流碳、氮负荷增加, 成为温室气体的人为排放源^[8-10], 城市河段的水体 CO₂ 和 CH₄ 浓度约为非城市河段的 2 倍, 上游为农业区而下游为城市区的河段温室气体浓度明显升高^[11]. 河流理化性质、人口密集程度、农业生产等会

收稿日期: 2023-01-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52270203)

* 责任作者, 副教授, yongzeng1974@163.com

影响河流温室气体的浓度,导致其温室气体的排放通量具有显著时空特征^[12-18].高水温促使有机物分解,降低水中气体的溶解度;高流速及风速通常会增强空气与水体的交换^[17,19];较低的 pH 值使得水体 CO₂ 易形成饱和状态;均会促进温室气体的排放.DO 和营养盐浓度分别通过影响有机物的降解和水生生物的生长代谢间接影响温室气体的排放^[12,20].河流 CO₂ 和 CH₄ 排放量通常夏季最高^[21],而 N₂O 的浓度及通量呈现秋冬季较高的模式^[17].目前内陆水域温室气体的研究大多集中在水库^[22-25]、自然河流和农业河流^[26-29],城市河流温室气体的数据记录较少.河流温室气体的浓度和排放通量在空间和时间上都是可变的^[30],与流域面积不是简单的正比例关系^[31],IPCC 推荐计算 N₂O 排放量的间接排放因子(EF5r)是基于有限的实地研究^[32],没有对地形、气候、流域景观进行区分,因此使用统一的 EF5r 可能会使城市河流 N₂O 的排放量被严重低估^[33-35].因此开展河流温室气体排放的测量工作,对全球温室气体排放量的核算与评估有重要的作用.

北运河是典型的城市河流,是北京市内面积最大且支流最多的水系^[36],随着城市化不断推进,人为

输入的污染负荷不断累积,成为当地温室气体排放的潜在来源.本文以北运河为研究对象,核算城市河流的 CO₂、CH₄ 和 N₂O 浓度及水气界面排放通量,分析其时空特征;同步监测水温、pH 值、盐度、DO、TDS、电导率和氧化还原电位等河流理化性质,探讨影响城市河流温室气体排放的主导环境因子.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

北运河水系(115°53'36.25"~116°55'38.96"E, 39°35'55.72"~40°26'28.32"N)发源于昌平燕山南麓,北京段流域面积约 4250km²^[37],主河道长约 89.4km^[36].河流以北关闸为界,上游为温榆河,下游为北运河,沙河、清河、坝河、通惠河和凉水河是其主要支流,如图1(源自国家基础地理信息中心和Globeland30全球地理信息网站,经 ArcGIS 软件处理).流域内不同河段的土地利用格局存在显著差异^[38],河流上游主要分布有农田和村镇,中游主要分布城镇市区,下游主要分布工业区、农田及村镇.流域地处温带大陆性季风气候,冬季寒冷干燥,夏季炎热多雨,平均气温 24.8℃,多年平均降水量约 600mm^[39].

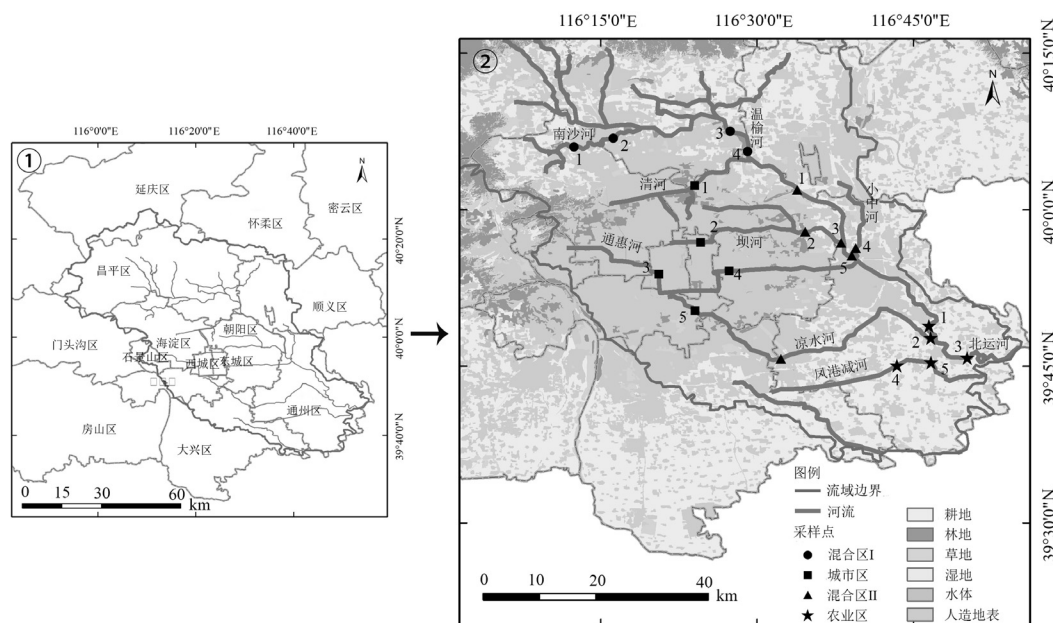


图1 北运河位置和采样点分布

Fig.1 The Beiyun River's location and sampling sites distribution

1.2 采样点设置

通过相关文献资料及实地考察,以流域内土地

利用类型为主要依据,将北运河流域分为 4 个研究区域:(1)人为影响较少、农田和城镇分布的河流上

游区(混合区 I);(2)几乎全部城镇化的流域区域(城市区);(3)农田和城镇及工厂密集分布的河流中下游区(混合区 II);(4)大量农田为主的河流区域(农业区).本次共设置 20 个采样点(图 1),具体信息如表 1 所示.

表 1 采样点信息
Table 1 The introduction of sampling sites

河流区域	序号	采样点	土地利用类型	所在河流
混合区 I	1	上庄大桥	建筑、林地、农田	南沙河
	2	南沙河东桥	建筑、农田、林地	南沙河
	3	未来科技城	林地、农田、建筑	温榆河
	4	火沙路路口	农田、建筑、林地	温榆河
城市区	1	陈家营东桥	建筑、林地	清河
	2	雍和宫地铁站	建筑	坝河
	3	西城区白云观街	建筑	护城河
	4	庆丰公园	建筑	通惠河
	5	铁路宿舍	建筑、林地	凉水河
混合区 II	1	温榆河管理站	建筑、草地、农田	温榆河
	2	焦庄桥	建筑、林地、农田	坝河
	3	滨榆西路路口	建筑、农田	坝河
	4	范庄小学	建筑、农田	小中河
	5	温榆河桥	建筑、农田	温榆河
	6	马驹新桥	建筑、农田	凉水河
农业区	1	北运河桥	农田、建筑	北运河
	2	榆林庄桥	农田、建筑	凉水河
	3	马头村	农田、建筑	北运河
	4	南仪阁桥	农田、建筑	凤港减河
	5	丁庄桥	农田、建筑	凤港减河

1.3 样品采集及分析

分别于 2021 年 7 月与 2022 年 1 月进行野外采样,采集河流水面以下 20cm 处的水样 100mL 于顶空瓶,设置 3 个平行样于 4℃ 以下环境保存.

使用顶空平衡-气相色谱法测量河流温室气体浓度.首先将顶空瓶中的水样排出 50mL,注入 50mL 的高纯氮气(浓度大于 99.999%),使气液体积比为 1:1,然后将顶空瓶放入振荡器振荡 10min,再静置 30min 至气液平衡,取瓶内的气体 26mL 于气相色谱进样瓶,使用气相色谱仪进行 CO₂、CH₄、N₂O 浓度检测.气相色谱仪(岛津 GC2020plus)工作时的色谱柱温度为 50℃,载气为高纯氮气,CO₂ 和 CH₄ 测定采用氢火焰(FID)检测器,工作温度 250℃,N₂O 测定用电子捕获检测器(ECD),工作温度 250℃.

采集河流水面上方 2m 的气体 26mL 于顶空瓶保存,使用气相色谱仪分析大气中 CO₂、CH₄、N₂O 的浓度.同时采集 500mL 水样于聚乙烯瓶中,用于测定水质参数.河流的铵态氮(NH₄-N)、硝态氮

(NO₃-N)、总氮(TN)、总磷(TP)浓度采用连续流动化学分析仪分析,溶解性有机碳(DOC)浓度使用总有机碳分析仪测定.河流的水温、pH 值、盐度、DO、TDS、电导率和氧化还原电位使用便携式水质分析仪测量.气温和风速来源中央气象网站(<https://weather.cma.cn/>).

1.4 数据分析与计算

河流 CO₂、CH₄、N₂O 浓度计算公式如下^[40-42]:

$$C_{\text{water}} = c_0 \left(\frac{\beta RT}{22.4} + \frac{V_0}{V_1} \right) \tag{1}$$

式中: C_{water} 是河流表层水体温室气体的浓度,μmol/L; c_0 是平衡器内气液平衡时气相中 CO₂、CH₄ 和 N₂O 的浓度,μmol/L; T 是平衡过程中水体的温度,K;22.4 是标准状况下的气体摩尔体积,L/mol; R 是理想气体状态常数,8.314J/(mol·K); V_0 是平衡器中气体的体积,mL; V_1 是平衡器中水体的体积,mL; β 是 bunsen 系数,L/(L·Pa).

bunsen 系数是在一个标准大气压的条件下,单位体积的纯溶剂溶解气体溶质的最大体积, β 的计算公式为^[41]:

$$\beta = 22.4 \times 10^{-6} K_H \tag{2}$$

式中: K_H 为采样时水温 and 标准大气压条件下的 CO₂、CH₄、N₂O 的 Henry 常数,μmol/(L·Pa),其计算公式如下:

$$K_H = K_H^0 e^{K_T \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0} \right)} \tag{3}$$

式中: K_H^0 是在 298.15K 和 101325Pa 条件下的 Henry 常数,根据相关文献^[43-44],CO₂、CH₄、N₂O 的 K_H^0 值分别为 0.35、0.013、0.24μmol/(L·Pa); K_T 是表征 Henry 常数随温度变化的参数,CO₂、CH₄、N₂O 的 K_T 值分别为 2405、1750、2675; T 是水样的实际温度,K; T^0 为 298.15K.

河流水气界面温室气体的排放通量基于扩散气体交换的薄边界模型法进行计算,计算公式为:

$$F = k(C_{\text{water}} - C_{\text{eq}}) \tag{4}$$

式中: C_{eq} 是河流表层水体与上方空气平衡时,水体溶解的温室气体浓度,μmol/L; k 是气体传输速度,cm/h,在该研究中, k 是基于风速的函数^[34,45].

$$k = 1.91e^{0.35U_{10}} \left(\frac{s_c}{600} \right)^{-0.5} \tag{5}$$

式中: s_c 是由采样点水温修正的温室气体的施密特

数,具体计算方法见文献[46]; U_{10} 是大气高空 10m 处的长期风速,m/s.

2 结果与分析

2.1 河流温室气体浓度与通量

北运河 CO_2 浓度及水气界面排放通量见图

2(a,b),河流 CO_2 浓度范围为 $2.31\sim 189.69\mu\text{mol/L}$,平均值为 $(59.83\pm 56.38)\mu\text{mol/L}$; CO_2 排放通量范围为 $27.60\sim 548.02\text{mg}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$,平均值为 $(237.58\pm 220.82)\text{mg}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$.夏季 CO_2 平均浓度及通量均为冬季的 10 倍左右;对 CO_2 浓度及通量,混合区 II 的平均值稍高于其他区,但其差异不显著.

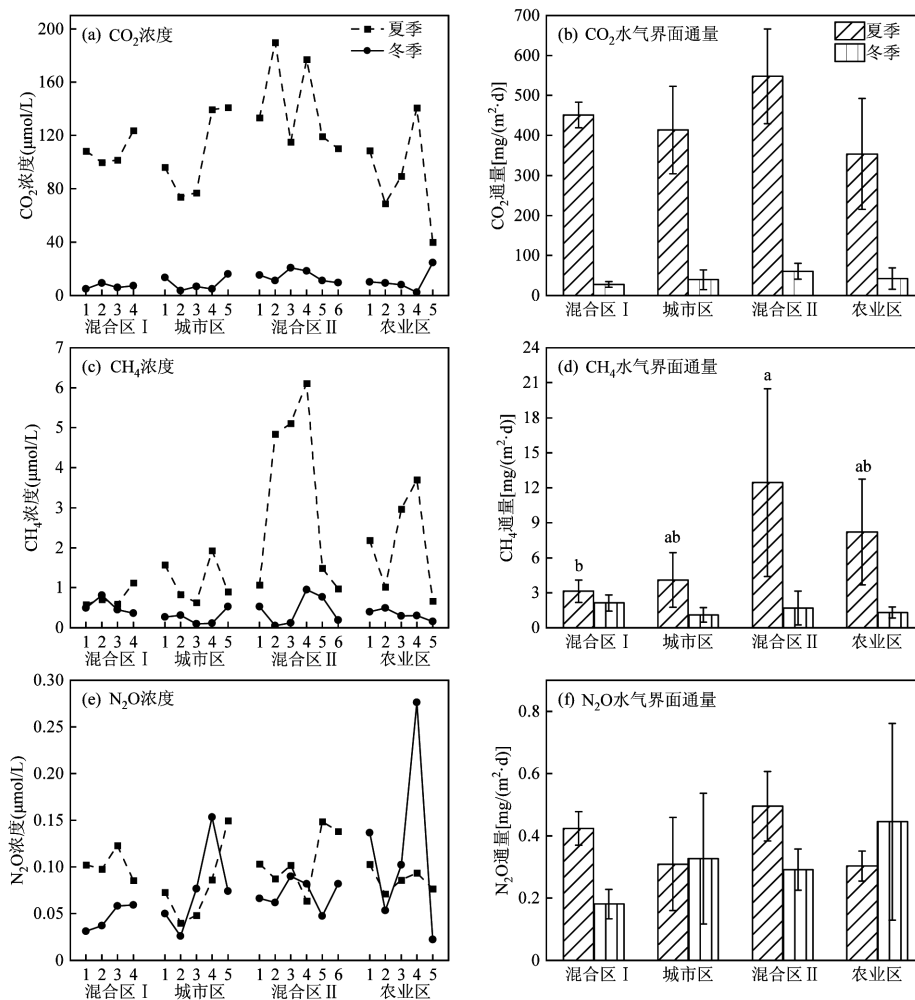


图2 北运河流域冬夏季 CO_2 、 CH_4 、 N_2O 浓度及水气界面通量

Fig.2 CO_2 , CH_4 , N_2O concentration and water-air interface emission fluxes of Beiyun River during the winter and summer

图(b)(d)(f)中误差棒为数据的标准偏差,文中以(平均值 $\pm$ 标准偏差)给出,a、b表示流域之间 95%置信水平的统计差异

北运河 CH_4 浓度及水气界面排放通量见图 2(c,d).河流 CH_4 浓度范围为 $0.05\sim 6.11\mu\text{mol/L}$,平均值为 $(1.16\pm 1.42)\mu\text{mol/L}$; CH_4 排放通量范围为 $1.10\sim 12.43\text{mg}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$,平均值为 $(4.45\pm 5.42)\text{mg}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$.夏季 CH_4 浓度及通量均高于冬季,夏季约为冬季的 4.5 倍;夏季混合区 II 的 CH_4 浓度及通量高于其他区域,并且和混合区 I 有显著差异,而冬季各区差异不明显.

北运河 N_2O 浓度及水气界面排放通量见图 2(e,f).

河流 N_2O 浓度范围为 $0.022\sim 0.276\mu\text{mol/L}$,平均值为 $(0.088\pm 0.049)\mu\text{mol/L}$; N_2O 排放通量的范围为 $0.181\sim 0.500\text{mg}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$,平均值为 $(0.349\pm 0.190)\text{mg}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$. N_2O 浓度及通量的季节差异不明显;夏季混合区的排放通量略高,冬季农业区较高,但无显著差异.

2.2 河流温室气体浓度及排放通量影响因素

河流水气界面温室气体浓度及排放通量受多种环境因子影响,根据 Pearson 相关性分析(表 2),河

流 CO_2 浓度与水温、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 呈显著正相关($P<0.01$), 与 DO 、 pH 值、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、总氮呈显著负相关($P<0.01$); 河流 CH_4 浓度与溶解氧、 pH 值、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 显著负相关($P<0.01$), 和水温、氧化还原电位、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 显著正相关($P<0.01$); 河流 N_2O 浓度的影响因素较少, 与盐度、 TDS 、 TP 呈正相关关系. 分析结果表明影响温室气体浓度的因子, 会进一步影响温室气体的排放通量, CO_2 、 CH_4 、 N_2O 通量的环境影响因子与浓度的影响因子基本相同, 相比 N_2O 浓度, N_2O 通量与 TP 无显著相关关系.

表 2 河流温室气体浓度和通量与环境变量的 Pearson 相关性系数

Table 2 The Pearson correlation coefficient between the concentration and flux of GHGs and environmental variables in the river

GHGs	水温	DO	盐度	TDS	电导率	pH 值	氧化还原电位	$\text{NO}_3\text{-N}$	$\text{NH}_4\text{-N}$	DOC	TN	TP
$c(\text{CO}_2)$	0.85**	-0.87**	-0.15	-0.18	-0.31	-0.74**	0.38*	-0.65**	0.85**	0.27	-0.47**	-0.04
$c(\text{CH}_4)$	0.51**	-0.66*	-0.01	-0.04	-0.10	-0.42**	0.49**	-0.52**	0.81**	-0.03	-0.25	-0.05
$c(\text{N}_2\text{O})$	-0.17	-0.21	0.37*	0.37*	0.30	-0.15	-0.14	0.05	0.08	-0.05	0.21	0.36*
$f(\text{CO}_2)$	0.87**	-0.85**	-0.12	-0.16	-0.29	-0.73**	0.39	-0.63**	0.84**	0.29	-0.44**	-0.05
$f(\text{CH}_4)$	0.49**	-0.65*	0.01	-0.03	-0.08	-0.43**	0.44**	-0.50**	0.78**	-0.02	-0.25	-0.05
$f(\text{N}_2\text{O})$	0.18	-0.22	0.41**	0.41**	0.34*	-0.20	-0.12	0.06	0.06	-0.03	0.23	0.31

注: c 表示浓度, f 表示河流气水界面排放通量(观测样本数 $n=40$); * 表示双尾检验在 0.05 级别显著相关, ** 表示双尾检验在 0.01 级别显著相关.

3 讨论

3.1 城市河流温室气体浓度及排放通量与其他河流比较

如表 3 所示, 就温室气体浓度来说, 除南苕溪外, 北运河的 CO_2 浓度略小于其他城市及非城市河

流, CH_4 浓度与其他河流数值相近, N_2O 浓度明显高于非城市河流, 说明河流 N_2O 浓度受人为活动影响更明显; 就排放通量来说, 北运河 CO_2 、 CH_4 、 N_2O 的排放通量远小于巢湖流域^[7]、锡林河^[47]、Zambezi^[15]等非城市河流, 也小于海河^[48]、梁滩河^[11]和 Korogoro Creek^[49]等城市河流.

表 3 不同研究中河流温室气体的浓度及排放通量

Table 3 The concentration and flux of GHGs in rivers observed in different studies

河流	类型	$c(\text{CO}_2)$	$c(\text{CH}_4)$ ($\mu\text{mol/L}$)	$c(\text{N}_2\text{O})$	$f(\text{CO}_2)$	$f(\text{CH}_4)$ [$\text{mg}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$]	$f(\text{N}_2\text{O})$	来源
香溪河	非城市河流	231.38~479.29	0.31~0.60	0.04~0.10	482~2340	-0.34~1.25	0.44~3.21	[51]
巢湖流域					19705	16.23	1.48	[7]
天津河流					231.57~892.09	0.87~10.41	0.36~3.21	[50]
锡林河					228800±466400	0.96~1683.04	0.55~9.88	[47]
Zambezi River			0.01~12.13	0.003~0.004	15733.67	60		[15]
海河	城市河流	19.26~230.66	0.05~0.19	0.01~0.15	-103~15293	87.68±38.88	14.83±7.26	[48]
南苕溪		1.17~36.56						[44]
梁滩河			5.50	0.41	9970±2846	114±275	20.73±46.15	[11]
巢湖流域		671			39410±34320			[7]
天津河流					468.89~1399.89			[50]
Korogoro Creek					27271~49619			[49]
北运河		2.31~189.69	0.05~6.11	0.02~0.28	8.93~730.24	0.21~23.22	0.08~1.00	本文

同一研究中, 城市河流温室气体高于非城市的河流^[7,50]. 城市河流人为排入的污水中直接含有 CH_4 、 N_2O 等气体^[9], 并且有大量促使温室气体产生的有机质, 使得城市成为温室气体排放的热点. 一些河流的温室气体排放量出现负值^[48,51], 相较其他研究, 北运河流域温室气体排放量较低, 但均为正值, 是

大气温室气体的“源”, 因此城市河流温室气体的排放仍是不可忽视的.

本文中河流温室气体水气界面排放通量通过薄边界层模型法计算得出, 该模型中的 k 值需根据河流类型、地理位置、水文条件而选择合适的经验公式, 会直接影响计算结果, 因此使用模型法估算温

室气体通量时,存在一定的不确定性,是以后研究需要关注的内容。

3.2 城市河流温室气体浓度及通量的时空特征

夏季 CO_2 、 CH_4 浓度及通量表现出空间特异性,混合区 II 的 CO_2 、 CH_4 浓度及通量高于其他区域.其主要原因有以下几点:(1)城市区人口分布密集且发展迅速,污水排放多,但该区温室气体的浓度及通量的水平不高,其原因是入河 C、N 污染物分解的滞后性^[27].混合区 II 处城市区下游,接受来自市区的污染物,大量有机物及夏季高温为河流 CO_2 、 CH_4 的产生提供条件,导致 CO_2 、 CH_4 浓度及排放通量较高.(2)混合区 II 有大量的污水处理厂^[38],处理厂排入河流的污水本身含有高浓度温室气体^[52-53].(3)混合区 II 周围分布密集的农田和工业建设开发区,降雨导致的地表径流使得河流营养负荷增加.以上所述原因均使得混合区 II 的 CO_2 、 CH_4 浓度及通量高于其他区域.冬季农业区 N_2O 的浓度及通量明显高于其他区域,其主要原因与耕地面积和农业活动有关^[35,54],积雪融化会将农业土壤中的过量的氮肥带入河流^[55],增加河流溶解无机氮的负荷.

北运河流域 CO_2 、 CH_4 浓度及排放通量具有明显的季节特征.北运河夏季 CO_2 的平均浓度及排放通量约为冬季的 10 倍, CH_4 的平均浓度和通量约为冬季的 4.5 倍,具有夏高冬低的特点,其他河流也得出类似结论^[13,15,21].夏季流域 CO_2 、 CH_4 的浓度及通量远高于冬季,其根本原因是温度季节性变化.夏季高温会降低气体溶解度、激发微生物活性、提高有机物的降解速率、藻类和水生生物的生物量增加产生较强的呼吸作用,因此 CO_2 和 CH_4 浓度及排放量升高^[56-57].北运河冬夏季 N_2O 的平均浓度和通量相当,季节模式不明显.

3.3 河流温室气体排放的主导因子分析

河流 CO_2 、 CH_4 浓度及通量的主导因子为水温、DO、 $\text{NH}_4\text{-N}$ ^[11,58-60],此外 pH 值还是水体 CO_2 的主要影响因子.水温通过直接(气体的溶解度)和间接作用(水体生物活动、有机物降解)影响河流 CO_2 、 CH_4 的排放.河流碳、氮等营养物质输入及高温会刺激异养代谢,增加 DO 的消耗,促进 CO_2 的生成,反之,水体 DO 含量决定水体中有机物降解途径及其产物^[50],厌氧状态时,河流的有机碳在微生物作用下分解为 CO_2 、 H_2 和乙酸, H_2 及乙酸被产甲烷菌利用生成

CH_4 ^[20],DO 浓度升高时,厌氧环境被破坏,产甲烷菌活性减弱,水体中 CH_4 被氧化, CH_4 浓度降低. $\text{NH}_4\text{-N}$ 会影响水生植物初级生产力和浮游生物新陈代谢过程,间接影响水体 CO_2 含量^[18], NH_4^+ 与 CH_4 具有相似结构,会在甲烷单加氧酶催化作用中取代 CH_4 ,而且氨氧化菌与甲烷氧化菌争夺氧气,从而抑制 CH_4 氧化^[61],减少 CH_4 消耗,因此 CO_2 、 CH_4 浓度及通量均与 $\text{NH}_4\text{-N}$ 含量显著正相关^[62],和上海城市河流^[63]、太湖^[44]、天津河流^[50]的研究结论一致.pH 值会影响河流碳酸盐平衡,进而影响 CO_2 浓度^[11].

河流 N_2O 浓度及通量的主要影响因子为盐度、TDS、电导率和 TP.水体 N_2O 主要作为副产物在微生物硝化、反硝化、硝化-反硝化耦合作用等过程产生的^[64-65].硝化作用是微生物将氨(NH_3)或 $\text{NH}_4\text{-N}$ 氧化为 NO_3^- ,在 NH_3 或 $\text{NH}_4\text{-N}$ 氧化成 NO_2^- 时, N_2O 作为中间产物形成^[66];反硝化是氮氧化物(NO_3^- 或 NO_2^-)还原为气态(NO 、 N_2O 和 N_2)的过程^[67].其复杂的形成机制导致 N_2O 浓度与环境变量之间影响关系难以识别.充足的 N 是形成 N_2O 的先决条件,盐度、TDS、电导率通过影响水体 N 元素的迁移转化,从而间接影响河流 N_2O 的产生^[68].研究表明 N_2O 浓度受浮游植物生物量的影响^[69],而磷是初级生产的限制因子,因此 N_2O 与 TP 浓度有相关关系. N_2O 主要是微生物的活动产生的,而水温影响微生物的活性,因此普遍推测河流 N_2O 的浓度及通量与水温可能有相关关系^[20],但本研究发现水温并不是 N_2O 的主导因子,和多数学者得出的研究结论一致^[11,17,70-71],其主要原因是河流 N_2O 的产生更受水体中有效性 N 的影响.当水体中的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3\text{-N}$ 水平保持相对恒定时,水温是 N_2O 重要的主导因子,但是如果水体中的有效性 N 元素含量是可变的,并且不受温度的影响,则水温和水体 N_2O 的产生无相关关系^[72].本研究的采样点分布在不同区域,水体的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度差异较大,因此水温和 N_2O 的浓度及通量无相关关系,进一步证实 Quick 等^[68]提出的,相比水温,N 元素的有效性对微生物代谢的控制更强这一结论.有研究发现河流中 N_2O 的浓度与 TN 浓度呈正相关^[54],但本文并未发现 N_2O 与含氮物质有显著相关关系,说明硝化和反硝化作用对水体 N_2O 生成的主导作用仍不明确,可能与水体中 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 含量的比例有关,是接下来的研究方向.

4 结论

4.1 北运河 CO_2 、 CH_4 和 N_2O 的浓度范围为 2.31~189.69, 0.05~6.11, 0.02~0.28 $\mu\text{mol/L}$, 通量范围为 27.60~548.02, 1.10~12.43, 0.181~0.500 $\text{mg}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$, 说明该河流向大气排放气体, 是大气温室气体的“源”。

4.2 北运河夏季 CO_2 和 CH_4 浓度及通量表现出明显的空间特征, 混合区 II 的河流 CO_2 、 CH_4 浓度及通量最高; 冬季农业区 N_2O 的浓度及通量明显高于其他区域。 CO_2 、 CH_4 的浓度及排放通量具有夏高冬低的季节特征, 而 N_2O 的季节模式不明显。

4.3 影响北运河 CO_2 浓度及通量的环境因子为水温、DO、pH 值、 $\text{NH}_4\text{-N}$; 影响 CH_4 浓度及通量的因子为水温、DO、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$; 影响 N_2O 浓度及通量的因子有盐度、TDS、电导率和 TP。

参考文献:

- [1] Tian H, Chen G, Lu C, et al. Global methane and nitrous oxide emissions from terrestrial ecosystems due to multiple environmental changes [J]. *Ecosystem Health and Sustainability*, 2017,1(1):1-20.
- [2] Rosentreter J A, Borges A V, Deemer B R, et al. Half of global methane emissions come from highly variable aquatic ecosystem sources [J]. *Nature Geoscience*, 2021,14(4):225-230.
- [3] Montzka S A, Dlugokencky E J, Butler J H. Non- CO_2 greenhouse gases and climate change [J]. *Nature*, 2011,476(7358):43-50.
- [4] Marzadri A, Amatulli G, Tonina D, et al. Global riverine nitrous oxide emissions: The role of small streams and large rivers [J]. *Science of The Total Environment*, 2021,776:145-148.
- [5] Raymond P, Hartmann J, Lauerwald R, et al. Global carbon dioxide emissions from inland waters [J]. *Nature*, 2013,503(7476):355-359.
- [6] Beaulieu J J, Tank J L, Hamilton S K, et al. Nitrous oxide emission from denitrification in stream and river networks [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2011,108(1):214-219.
- [7] Zhang W S, Li H P, Xiao Q T, et al. Urban rivers are hotspots of riverine greenhouse gas (N_2O , CH_4 , CO_2) emissions in the mixed-landscape chaohu lake basin [J]. *Water Research*, 2021,189:116624.
- [8] Zhang Y F, Lyu M, Yang P, et al. Spatial variations in CO_2 fluxes in a subtropical coastal reservoir of Southeast China were related to urbanization and land-use types [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2021,109:206-218.
- [9] Marescaux A, Thieu V, Garnier J. Carbon dioxide, methane and nitrous oxide emissions from the human-impacted Seine watershed in France [J]. *Science of the Total Environment*, 2018,643:247-256.
- [10] 龚小杰, 王晓锋, 袁兴中, 等. 城镇快速发展对河流温室气体溶存及扩散通量的影响——以重庆市黑水滩河流域场镇为例 [J]. *生态学报*, 2019,39(22):8425-8441.
- [11] 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.
- [12] He B N, He J L, Wang J, et al. Characteristics of GHG flux from water-air interface along a reclaimed water intake area of the Chaobai River in Shunyi, Beijing [J]. *Atmospheric Environment*, 2018,172:102-108.
- [13] Huang W M, Bi Y, 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.
- [14] Li S, Lu X X, Bush R T. CO_2 partial pressure and CO_2 emission in the Lower Mekong River [J]. *Journal of Hydrology*, 2013,504:40-56.
- [15] Teodoru C R, Nyoni F C, Borges A V, et al. Dynamics of greenhouse gases (CO_2 , CH_4 , N_2O) along the Zambezi River and major tributaries, and their importance in the riverine carbon budget [J]. *Biogeosciences*, 2015,12(8):2431-2453.
- [16] Wang D, Chen Z, Sun W, et al. Methane and nitrous oxide concentration and emission flux of Yangtze Delta plain river net [J]. *Science in China Series B: Chemistry*, 2009,52(5):652-661.
- [17] Zhang W S, Li H P, Xiao Q T, et al. Surface nitrous oxide (N_2O) concentrations and fluxes from different rivers draining contrasting landscapes: Spatio-temporal variability, controls, and implications based on IPCC emission factor [J]. *Environment Pollution*, 2020, 263:114457.
- [18] 秦宇, 欧阳常悦, 王雨潇, 等. 三峡库区万州段河流水-气界面 CO_2 通量支干流对比及影响机制初探 [J]. *环境科学*, 2022,43(1):377-386.
- [19] Qin Y, OuYang C Y, Wang Y X, et al. Comparison between tributary and main stream and preliminary influence mechanism of CO_2 flux across water-air interface in Wanzhou in the three gorges reservoir area [J]. *Environmental Science*, 2022,43(1):377-386.
- [20] Raymond P A, Zappa C J, Butman D, et al. Scaling the gas transfer velocity and hydraulic geometry in streams and small rivers [J]. *Limnology and Oceanography: Fluids and Environments*, 2012,2(1):41-53.
- [21] 杨平, 全川. 淡水水生生态系统温室气体排放的主要途径及影响因素研究进展 [J]. *生态学报*, 2015,35(20):6868-6880.
- [22] Yang P, Tong C. Research progress of greenhouse gas emission in freshwater ecosystem and its influencing factors [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2015,35(20):6688-6880.
- [23] 黄婷, 王晓锋, 刘婷婷, 等. 城市小型景观水体 CO_2 与 CH_4 排放特征及影响因素 [J]. *生态学报*, 2021,41(15):6024-6037.
- [24] Huang T, Wang X F, Liu T T, et al. Spatiotemporal variations and influencing factors of CO_2 and CH_4 emissions from urban small landscape waters [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2021,41(15):6024-6037.
- [25] 杨凡艳, 张松林, 王少明, 等. 潘家口水库温室气体溶存、排放特征及影响因素 [J]. *中国环境科学*, 2021,41(11):5303-5313.
- [26] Yang F Y, Zhang S L, Wang S M, et al. Dissolution and emission patterns and influencing factors of greenhouse gases in Panjiakou

- Reservoir [J]. *China Environmental Science*, 2021,41(11):5303–5313.
- [23] 龚琬晴,文帅龙,王洪伟,等.大黑汀水库夏秋季温室气体赋存及排放特征 [J]. *中国环境科学*, 2019,39(11):4611–4619.
- Gong W Q, Wen S L, Wang H Q, et al. Characteristics of greenhouse gas emission in Daheiding reservoir in summer and autumn [J]. *China Environmental Science*, 2019,39(11):4611–4619.
- [24] Deemer B R, Harrison J A, Li S, et al. Greenhouse gas emissions from reservoir water surfaces: A new global synthesis [J]. *Bioscience*, 2016,66(11):949–964.
- [25] 万小楠,赵珂悦,吴雄伟,等.秸秆还田对冬小麦-夏玉米农田土壤固碳、氧化亚氮排放和全球增温潜力的影响 [J]. *环境科学*, 2022, 43(1):569–576.
- Wan X N, Zhao K Y, Wu X W, et al. Effects of stalk incorporation on soil carbon sequestration, nitrous oxide emissions, and global warming potential of a winter wheat–summer maize field in Guanzhong plain [J]. *Environmental Science*, 2022,43(1):569–576.
- [26] 李 阳,陈敏鹏.长江经济带农业源非二氧化碳温室气体排放的时空特征 [J]. *中国环境科学*, 2020,40(5):2030–2039.
- Li Y, Chen M P. Spatial and temporal characteristics of non-carbon dioxide greenhouse gas emissions from agricultural sources in the Yangtze River Economic Belt [J]. *China Environmental Science*, 2020,40(5):2030–2039.
- [27] Qin X, Li Y, Wan Y, et al. Diffusive flux of CH_4 and N_2O from agricultural river networks: Regression tree and importance analysis [J]. *Science of The Total Environment*, 2020,717:137244.
- [28] 胡志强.稻田与蟹/鱼养殖湿地甲烷和氧化亚氮排放的观测比较研究 [D]. 南京:南京农业大学, 2015.
- Hu Z Q. Observational comparison of methane and nitrous oxide emissions from paddy and crab/fish farming wetlands [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2015.
- [29] 吴 双,杨蔚桐,盛扬悦,等.稻田灌溉河流 CH_4 和 N_2O 排放特征及影响因素 [J]. *环境科学*, 2021,42(21):6014–6024.
- Wu S, Yang W T, Sheng Y Y, et al. Characteristics and influencing factors of the dissolved methane and nitrous oxide concentrations and emissions from a rice paddy Drainage River in China [J]. *Environmental Science*, 2021,42(12):6014–6024.
- [30] Striegl R G, Dornblaser M M, McDonald C P, et al. Carbon dioxide and methane emissions from the Yukon River system [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2012,26(4):1–11.
- [31] 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.
- [32] Outram F N, Hiscock K M. Indirect nitrous oxide emissions from surface water bodies in a Lowland Arable Catchment: A significant contribution to agricultural greenhouse gas budgets? [J]. *Environmental science & technology*, 2012,46(15):8156–8163.
- [33] He Y, Wang X, Chen H, et al. Effect of watershed urbanization on N_2O emissions from the Chongqing metropolitan river network, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2017,171:70–17181.
- [34] Yu Z, Deng H, Wang D, et al. Nitrous oxide emissions in the Shanghai river network: implications for the effects of urban sewage and IPCC methodology [J]. *Global Change Biology*, 2013,19(10):2999–3010.
- [35] Audet J, Wallin M B, Kyllmar K, et al. Nitrous oxide emissions from streams in a Swedish agricultural catchment [J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2017,236:295–303.
- [36] 胡小红,左德鹏,刘 波,等.北京市北运河水系底栖动物群落与水环境驱动因子的关系及水生态健康评价 [J]. *环境科学*, 2021,42(1): 247–255.
- Hu X H, Zuo D P, Liu B, et al. Quantitative analysis of the correlation between macrobenthos community and water environmental factors and aquatic ecosystem health assessment in the North Canal River Basin of Beijing [J]. *Environmental Science*, 2022,43(1):247–255.
- [37] 赵泓漪.北京市水资源公报(2020) [R]. 北京:北京市水务局, 2020.
- Zhao H Y. *Beijing Water Resources Bulletin (2020)* [R]. Beijing: Beijing Water Authority, 2020.
- [38] 刘 瑾.典型城市流域营养物来源解析及其与景观格局响应关系研究 [D]. 北京:北京师范大学, 2018.
- Liu J. Analysis of nutrient sources in typical urban watersheds and their relationship with landscape pattern [D]. Beijing: Beijing Normal University, 2018.
- [39] 王玉雪,李 波,王槿妍,等.基于 Mann-Kendall 检验法的北运河流域降水和径流变化趋势分析 [J]. *北京水务*, 2022,(1):24–28.
- Wang Y X, Li B, Wang J Y, et al. Analysis on variation trend of precipitation and runoff in the North Canal basin based on Mann-Kendall test [J]. *Beijing Water*, 2022,(1):24–28.
- [40] Johnson K M, Hughes J E, Donaghay P L. Bottle-Callibration static head space method for the determination of methane dissolved in seawater [J]. *Analytical Chemistry*, 1990,62(21):2408–2412.
- [41] Wang R, Zhang H, Zhang W, et al. An urban polluted river as a significant hotspot for water-atmosphere exchange of CH_4 and N_2O [J]. *Environmental Pollution*, 2020,264:114770.
- [42] 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 CH_4 和 N_2O 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 (in Chinese)*, 2014,19(3):290–302.
- [43] Sander R. Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015,15(8).
- [44] 梁佳辉,田琳琳,周钟昱,等.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 [J]. *环境科学*, 2021,42(6): 2826–2838.
- Liang J H, Tian L L, Zhou Z Y, et al. Characteristics and drivers of dissolved carbon dioxide and methane concentrations in the Nantaoxi River system in the upper reaches of the Taihu Lake basin during summer–autumn [J]. *Environmental Science*, 2021,42(6):2826–2838.
- [45] Raymond P A, Cole J J. Gas exchange in rivers and estuaries: choosing a gas transfer velocity [J]. *Estuaries and Coasts*, 2001,24:312–317.
- [46] Wanninkhof R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean [J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 1992,12: 7373–7382.
- [47] Xue H, Yu R H, Zhang Z Z, et al. Greenhouse gas emissions from the water–air interface of a grassland river: a case study of the Xilin River [J]. *Scientific Reports*, 2021,11(1):2659.

- [48] 胡晓康, 谷逢宇, 常素云, 等. 天津市海河温室气体排放特征与影响因素研究 [J]. 生态环境学报, 2021, 30(4): 771–780.
- Hu X K, Zan F Y, Chang X Y, et al. Patterns and influencing factors of greenhouse gas emission from Haihe River in Tianjin [J]. Chinese Journal of Ecology and Environment Sciences, 2021, 30(4): 771–780.
- [49] Sadat-Noori M, Maher D T, Santos I R. Groundwater discharge as a source of dissolved carbon and greenhouse gases in a Subtropical Estuary [J]. Estuaries and Coasts, 2016, 39(3): 639–656.
- [50] Hu B B, Wang D Q, Zhou J, et al. Greenhouse gases emission from the sewage draining rivers [J]. Science of The Total Environment, 2018, 612: 1454–1462.
- [51] 黄文敏, 朱孔贤, 赵 玮, 等. 香溪河秋季水-气界面温室气体通量日变化观测及影响因素分析 [J]. 环境科学, 2013, 34(4): 1270–1276.
- Huang W M, Zhu K X, Zhao W, et al. Observation of diurnal changes of greenhouse gas fluxes at the water-gas interface of Xiangxi River in autumn and analysis of influencing factors [J]. Environmental Science, 2013, 34(4): 1270–1276.
- [52] Caniani D, Caivano M, Pascale R, et al. CO₂ and N₂O from water resource recovery facilities: Evaluation of emissions from biological treatment, settling, disinfection, and receiving water body [J]. Science of The Total Environment, 2019, 648: 1130–1140.
- [53] Wang J H, Zhang J, Xie H J, et al. Methane emissions from a full-scale A/A/O wastewater treatment plant [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(9): 5479–5485.
- [54] Audet J, Bastviken D, Bundschuh M, et al. Forest streams are important sources for nitrous oxide emissions [J]. Global Change Biology, 2020, 26(2): 629–641.
- [55] Hinshaw S E, Dahlgren R A. Dissolved nitrous oxide concentrations and fluxes from the Eutrophic San Joaquin River, California [J]. Environmental science & technology, 2013, 47(3): 1313–1322.
- [56] 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.
- [57] Natchimuthu S, Selvam B P, Bastviken D. Influence of weather variables on methane and carbon dioxide flux from a shallow pond [J]. Biogeochemistry, 2014, 119: 403–413.
- [58] 张军伟, 雷 丹, 肖尚斌, 等. 三峡库区香溪河秋末至中冬 CO₂ 和 CH₄ 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.
- [59] 冯香荣, 邓欧平, 邓良基, 等. 成都平原不同类型沟渠 CO₂、CH₄ 和 N₂O 排放通量特征及其影响因素 [J]. 环境科学, 2017, 38(12): 5344–5351.
- Feng X R, Deng O P, Deng L J, et al. Flux characteristics of CO₂, CH₄, and N₂O and their influencing factors in different types of ditches on the Chengdu Plain [J]. Environmental Science, 2017, 38(12): 5344–5351.
- [60] 温志丹, 宋开山, 赵 莹, 等. 长春城市水体夏季温室气体排放特征 [J]. 环境科学, 2016, 37(1): 102–111.
- Wen Z D, Song K S, Zhao Y, et al. Seasonal variability of greenhouse gas emissions in the urban lakes in Changchun [J]. Environmental Science, 2016, 37(1): 102–111.
- [61] Khalil M I, Baggs E M. CH₄ oxidation and N₂O emissions at varied soil water-filled pore spaces and headspace CH₄ concentrations [J]. Soil Biology and Biochemistry, 2005, 37(10): 1785–1794.
- [62] 张丽华, 宋长春, 王德宜. 氮输入对沼泽湿地碳平衡的影响 [J]. 环境科学, 2006, (7): 1257–1263.
- Zhang L H, Song C C, Wang X D. Effects of nitrogen input on carbon balance in swampy wetlands [J]. Environmental Science, 2006, (7): 1257–1263.
- [63] 常思琦. 上海市河流 N₂O 和 CH₄ 排放特征及沉积物微生物群落的影响 [D]. 上海: 华东师范大学, 2015.
- Chang S Q. Characteristics of river N₂O and CH₄ emissions and effects of sediment microbial communities in Shanghai [D]. Shanghai: East China Normal University, 2015.
- [64] 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.
- [65] Rosamond M S, Thuss S J, Schiff S L. Dependence of riverine nitrous oxide emissions on dissolved oxygen levels [J]. Nature Geoscience, 2012, 5(10): 715–718.
- [66] Prosser J I, Nicol G W. Archaeal and bacterial ammonia-oxidisers in soil: the quest for niche specialisation and differentiation [J]. Trends in Microbiology, 2012, 20(11): 523–531.
- [67] Wrage N, Velthof G L, Van Beusichem M L, et al. Role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide [J]. Soil Biology and Biochemistry, 2001, 33(12): 1723–1732.
- [68] Quick A M, Reeder W J, Farrell T B, et al. Nitrous oxide from streams and rivers: A review of primary biogeochemical pathways and environmental variables [J]. Earth-Science Reviews, 2019, 191: 224–262.
- [69] Xiao Q T, Xu X F, Zhang M, et al. Coregulation of nitrous oxide emissions by nitrogen and temperature in China's third largest freshwater lake (Lake Taihu) [J]. Limnology and Oceanography, 2018, 64(3): 1070–1086.
- [70] Stow C A, Walker J T, Cardoch L, et al. N₂O emissions from streams in the Neuse River Watershed, North Carolina [J]. Environmental science & technology, 2005, 39(18): 6999–7004.
- [71] 汤梦瑶, 胡晓康, 王洪伟, 等. 天津市滨海河流 N₂O 扩散通量及控制因子 [J]. 环境科学, 2022, 43(3): 1481–1491.
- Tang M Y, Hu X K, Wang H W, et al. Diffusive fluxes and controls of N₂O from coastal rivers in Tianjin city [J]. Environmental Science, 2022, 43(3): 1481–1491.
- [72] Beaulieu J J, Shuster W D, Rebholz J A. Nitrous oxide emissions from a large, impounded river: The Ohio River [J]. Environmental science & technology, 2010, 44(19): 7527–7533.

作者简介: 刘改过(1997-), 女, 宁夏固原人, 中国石油大学(北京)硕士研究生, 研究方向为生态水文与水体温室气体. liugaiguo2002@163.com.