

# 河流拦截背景下水库氧化亚氮( $N_2O$ )排放的研究进展

吕鑫<sup>1</sup> 刘小龙<sup>1,2\*</sup> 李军<sup>1,2</sup> 白莉<sup>1,2</sup> 李思亮<sup>3</sup> 王宝利<sup>3</sup> 汪福顺<sup>4</sup> 王中良<sup>1,2,5</sup>

(<sup>1</sup>天津师范大学地理与环境科学学院, 天津 300387; <sup>2</sup>天津师范大学天津市水资源与水环境重点实验室, 天津 300387; <sup>3</sup>天津大学表层地球系统科学研究院, 天津 300072; <sup>4</sup>上海大学环境与化学工程学院, 上海 200444; <sup>5</sup>中国科学院地球化学研究所, 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081)

**摘要** 大规模筑坝拦截是当前世界河流普遍面临的共同趋势, 河流筑坝导致水体温室气体排放的环境效应近年来在全球范围内引起广泛关注, 其中河流拦截背景下的水库中氧化亚氮( $N_2O$ )的产生与释放是理解河流-水库体系氮的生物地球化学循环的重要内容, 也是评价水库温室气体排放水平的重要依据。然而, 当前对水库 $N_2O$ 产生与排放的研究存在着不足, 对其产生机理、释放水平及控制因素的认识依然缺乏系统性。本文归纳总结了国内外有关水库氮循环过程和 $N_2O$ 排放的研究成果, 分析了水库 $N_2O$ 排放研究趋势及尚未解决的关键问题, 以期为准评估河流筑坝背景下水库 $N_2O$ 排放提供借鉴。

**关键词** 水库; 氧化亚氮( $N_2O$ ); 释放通量; 影响因素

**Advances in studies on nitrous oxide ( $N_2O$ ) emission in the reservoirs under the background of river impoundment.** LÜ Xin<sup>1</sup>, LIU Xiao-long<sup>1,2\*</sup>, LI Jun<sup>1,2</sup>, BAI Li<sup>1,2</sup>, LI Si-liang<sup>3</sup>, WANG Bao-li<sup>3</sup>, WANG Fu-shun<sup>4</sup>, WANG Zhong-liang<sup>1,2,5</sup> (<sup>1</sup>College of Geographic and Environmental Sciences, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China; <sup>2</sup>Tianjin Key Laboratory of Water Resources and Environment, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China; <sup>3</sup>Institute of Surface-Earth System Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China; <sup>4</sup>School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China; <sup>5</sup>State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China).

**Abstract:** Most of rivers over the world are impounded. The effects of the impoundment on greenhouse gas emission have attracted much attention in recent years. Studies on production and emission of nitrous oxide ( $N_2O$ ) are important for better understanding of nitrogen biogeochemical cycling in reservoirs and impounded rivers and important for assessing the emission fluxes of  $N_2O$  from reservoirs. However, the knowledge on  $N_2O$  emissions and related mechanisms is still limited, especially on key processes, emission fluxes, and driving factors. Here, we reviewed the researches on nitrogen biogeochemical cycling and  $N_2O$  emissions worldwide and proposed future research trends for further research and the unresolved key questions, aiming to accurately evaluate the emission fluxes of  $N_2O$  in river-reservoir systems under impoundment.

**Key words:** reservoir; nitrous oxide ( $N_2O$ ); emission flux; influencing factor.

氧化亚氮( $N_2O$ )是大气中重要的温室气体之一, 其浓度仅次于二氧化碳( $CO_2$ )和甲烷( $CH_4$ ), 并

正持续增长(Beaulieu *et al.*, 2015)。研究表明, 2011年大气 $N_2O$ 浓度相较于1750年高出19%, 人为排放约占全球总量的35%~45%(Beaulieu *et al.*, 2015)。IPCC(2013)报告指出,  $N_2O$ 增温效能大约为 $CO_2$ 的298倍, 不仅对平流层下部臭氧层具有破

国家重点研发计划项目(2016YFA0601000)、国家自然科学基金项目(41372373、41302285、41403082、41672351)资助。

收稿日期: 2017-09-05 接受日期: 2017-12-07

\* 通讯作者 E-mail: liu\_xiaolong@126.com

坏作用,并具有显著的温室效应,因而近年来受到了广泛关注(IPCC, 2013)。目前,国内外在 $N_2O$ 产生机理及释放通量的估算等方面已经开展了较多的研究,已有的研究大多集中在土壤生态系统、湿地生态系统、河口-河湾-近海等水生系统(刘晔等, 1997; 孙志高等, 2010; 王效科等, 2001; 杨丽标等, 2015),对河流 $N_2O$ 排放的研究则主要集中在对自然河流或者氮负荷较高的污染河流(Stow *et al.*, 2005; Beaulieu *et al.*, 2008; Liu *et al.*, 2015)。作为陆地氮流失汇集场所以及传输通道,河流水体中 $N_2O$ 的产生和释放往往与其氮负荷水平密切相关(晏维金等, 2008)。Seitzinger等(1998)通过模型结果得出,在全球尺度上河流与河口约占当前全球人为 $N_2O$ 释放的20%,其与人为N输入导致的土壤中 $N_2O$ 直接释放源的数量级相当。

水生生态系统包括河流-水库/湖泊并没有被认为是一个重要的大气 $N_2O$ 源,但水生系统中时有发现极高的溶存 $N_2O$ 浓度(Mengis *et al.*, 1997; Priscu *et al.*, 2008)。特别是近来的研究表明,对于全球 $N_2O$ 释放的估算可能存在漏洞,水生生态系统尤其是富营养化的河流 $N_2O$ 的产生和释放往往具有超常的水平(McMahon *et al.*, 1999; Wang *et al.*, 2009)。事实上,从20世纪初开始,河流筑坝导致水库温室气体释放的问题在世界范围内已引起了高度关注(Huttunen *et al.*, 2003a, 2003b),尤其对于水库来说,由于内源及外源氮的共同作用(肖化云等, 2004; 王静等, 2008)而造成内部氮素循环的复杂性, $N_2O$ 的释放还存在着较大的不确定度,很有可能被低估(孙玮玮等, 2009; Wang *et al.*, 2009)。

水力发电很久以来都被认为是清洁能源之一。然而越来越多的研究表明,大规模河流拦截尤其是河流的梯级开发显著破坏了河流连续性和洪水脉动规律(刘丛强, 2007; 刘丛强等, 2009; Wang *et al.*, 2010),进而显著改变了河网的水、营养盐和生态动力学及通量(Deemer *et al.*, 2016),对水环境产生深远影响,也影响着水生环境氮的迁移转化过程。当前在水资源开发利用的市场驱动下,河流正经历着前所未有的大规模梯级水电开发,全球超过一百万座(Lehner *et al.*, 2011)水坝为不断增长的人口提供了各种重要的服务(如水力发电、防洪、通航和供水)。我国是水电开发大国,正迎来前所未有的水电开发高潮,水电开发对天然河流的胁迫压力对水环境产生着深远的影响,其中河流营养元素输送的

改变直接影响着区域及全球环境(刘丛强等, 2009)。不仅如此,水库的产生在改变河流原生环境(包括水体N、P等营养盐水平)及水动力条件的同时,对流域 $N_2O$ 的产生和释放必定会起到显著的影响(刘小龙等, 2009b),可能会大大改变现有河流体系中 $N_2O$ 的产生方式和释放水平。由于水库建立后导致的水体富营养化、水质恶化以及人为活动影响增强(主要是人为来源的氮磷污染物质的输入)等可能是河流-水库系统温室气体 $N_2O$ 大量释放的潜在条件。不仅如此,水库在蓄水发电的运行过程中,底层泄水方式是有别于湖泊系统的特殊现象,这也为水库 $N_2O$ 的释放提供了另一个重要途径(Liu *et al.*, 2011, 2017)。综上所述,有必要开展对河流-水库 $N_2O$ 释放及源汇关系的研究,准确了解拦截河流-水库水体 $N_2O$ 释放通量和影响机制,而明确这一问题的前提条件是掌握水库中产生 $N_2O$ 的关键过程及其相关的氮素循环。

## 1 河流拦截背景下水库溶存 $N_2O$ 排放水平及产生机理

### 1.1 水库水体溶存 $N_2O$ 含量及其分布特征

水体溶存 $N_2O$ 作为氮循环的中间产物,其含量水平及其饱和度是评估水生系统氮收支的动态平衡及水-气界面扩散潜能的重要指标。从全球范围内看,不同地区水库之间溶存 $N_2O$ 含量差异显著,大多数水库都处于饱和或过饱和状态。

水库水体中溶存 $N_2O$ 的含量及饱和度状态一般都与水体的氮负荷水平有关。例如,张晓萌(2012)研究表明,流域内氮负荷水平重的富营养型水库溶存 $N_2O$ 含量高于氮负荷水平较轻的中营养型水库;富营养型水库如粤西沿海的鹤地水库其溶存 $N_2O$ 含量为 $79.15 \pm 32.94 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,而中营养型水库如大水桥水库仅为 $12.73 \pm 8.23 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。此外,Stow等(2005)研究认为,水生生态系统中,溶存 $N_2O$ 的分布与 $\text{NO}_3^-$ 的分布一般呈正相关关系, $\text{NO}_3^-$ 是 $N_2O$ 释放最主要的控制因素。亚马逊河 $\text{NO}_3^-$ 浓度较低,其 $N_2O$ 浓度也较低,仅 $13 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (赵静等, 2009)。吕迎春(2007)研究表明,红枫湖表层水体 $N_2O$ 浓度和 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 之间存在显著正相关关系。可见,作为物源基础,氮负荷水平对于 $N_2O$ 的产生具有促进作用。

除氮负荷水平,不同气候条件下水库 $N_2O$ 的含量也有很大的差异。已有研究表明,在相同的气压

条件下,水中气体的溶解度与温度呈反比(徐志波, 2013)。因此,热带水体相对于亚热带和温带水体温度较高,则溶解度更低,导致水体中 $N_2O$ 溶存浓度偏小。例如,热带水体中赞比西河流域其 $N_2O$ 含量平均为 $6.20\sim 7.50\text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,乌班吉河及其支流的含量也与其相似为 $7.50\sim 9.90\text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Teodoru *et al.*, 2014)。其溶存 $N_2O$ 含量均小于亚热带地区如广东省入库河口丰水期 $N_2O$ 浓度平均为 $73.77\pm 43.58\text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,枯水期平均为 $126.61\pm 102.74\text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;九龙江西陂库区溶解 $N_2O$ 净增量范围为 $16.45\sim 86.99\text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,且 $N_2O$ 饱和度为 $463\%\pm 234\%$ ,为过饱和状态,说明库区是大气 $N_2O$ 的源(陈朱虹等, 2014)。

$N_2O$ 在水库剖面上具有显著差异的垂向分布特征。如,Priscu等(2008)发现,南极McMurdo地区Bonney湖东叶具有较高的溶解 $N_2O$ 浓度,随深度变化其差别在2个数量级以上,在15 m以上、30 m以下, $N_2O$ 相对较低( $<1\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),在中深度26 m处有最高浓度为 $43.30\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。吕迎春(2007)的研究也发现,百花湖、红枫湖中 $N_2O$ 浓度随着水体深度增加而持续增加。而Beaulieu等(2011)对美国不同水库的研究发现, $N_2O$ 在水库剖面上的分布并不单纯类似,部分水库底部由于受到反硝化和异化还原的影响, $N_2O$ 含量很低。对于筑坝河流来说,河流段水体相对于水库中水体具有明显较低的 $N_2O$ 含量水平,例如刘小龙等(2009a, b, 2015)对乌江中上游河段梯级开发背景下的河流-水库系统 $N_2O$ 的研究发现,受到水动力条件的影响,河流段 $N_2O$ 含量多趋于饱和状态,显著低于水库中 $N_2O$ 含量。

## 1.2 水库水-气界面 $N_2O$ 的释放通量

释放通量是评价水体 $N_2O$ 释放水平的直接指标,目前研究水-气界面释放通量的方法众多,例如模型算法、薄边界层法、静态通量箱法、浊度相关法,以及利用遥感卫星的空间监测法等(冉景江等, 2010)。但由于监测技术、环境及研究对象等方面存在差异(李建鸿等, 2015),不同的方法具有不同的适用条件,其中最常用的方法是模型算法和通量箱法。

研究表明,选择不同测量方法在同一水域进行的实际测量,其结果存在较大的差异(Lambert *et al.*, 2005)。例如,高洁等(2014)分别利用漂浮通量箱法和扩散模型法对北京小月河 $N_2O$ 释放通量的研究发现,两种方法得到的数据结果具有较大的

差异。王芹(2010)在对我国大连湾秋季 $N_2O$ 排放通量的估算中,分别采用了基于LM86和W92b公式估算 $K_w$ 值的扩散模型法,两种计算方法的结果分别为 $3.30\pm 4.78$ 和 $7.08\pm 10.25\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ ,差异明显。Duchemin等(1999)借助静态箱法和模型估算法对温室气体通量进行了系统监测,研究结果发现,静态箱法得到的结果明显高于模型估算法。由此可见,静态通量箱法、模型算法以及具体采用哪一个模型等都会对最后的通量计算结果产生较大的影响以及不确定度。一般认为,模型估算法有可能会低估水-气界面的释放通量,而静态通量箱法又由于隔绝空气流动以及人工微环境的改变造成估算结果偏高(Duchemin *et al.*, 1999)。造成这种差异的原因可能是因为界面模型法是根据经验公式和不同的假设前提来估算气体交换速率,其中对温度、风速、水体流速等多种环境因素的影响及估算的偏差难以把握,从而造成较大的偏差。

当前公认为经典的模型是1986年Liss和Merivivat提出的基于风速和施密特数( $Sc$ )的水-气界面气体扩散系数计算模型和1992年Wanninkhof提出的基于短期及长期风速的计算模型,但当前仍缺乏预测淡水生态系统气体交换速率的精确有效的计算参数(张晓萌, 2012),这些都使得 $N_2O$ 水-气交换通量的估算时,存在较大的不确定性。但模型算法取样较为方便,能够在现场对样品进行直接分析处理,减少了环境对气体分析的影响,可对任何水生态系统水-气界面温室气体排放通量进行连续监测(李建鸿等, 2015)。而通量箱法虽具有操作简便、制作成本低廉、方便拆卸与携带、可同时分析多种成分、分析精度高(李建鸿等, 2015)、对被测区域限制较少等优点,但其不能识别风对水-气界面气体交换速率的影响(Broecker *et al.*, 1984);其次多局限于点的监测,只得到点的通量数据,不适宜大区域、长期的监测的开展,且其气体分析成本高(李建鸿等, 2015),而对峡谷河道型水库水体进行温室气体监测时模型算法可能更为适合(姚骁等, 2015)。

表1综述了2002—2015年世界范围内关于水库水-气界面 $N_2O$ 释放通量具有代表性的研究成果,研究方法主要为模型算法和通量箱法,研究区以热带及亚热带水库研究较多。从数据来看,由于水库在水深、库龄、温度等多种环境条件及人类活动因素等方面差异较大,因此世界范围内水库水-气界面 $N_2O$ 释放通量变化范围也很大,大致范围是

表 1 水库及河湖水-气界面 N<sub>2</sub>O 释放通量  
Table 1 Fluxes of N<sub>2</sub>O in reservoirs, rivers and lakes

名称	位置	气候带	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (μmol·L <sup>-1</sup> )	TN (mg·L <sup>-1</sup> )	N <sub>2</sub> O 通量 (μmol·m <sup>-2</sup> ·d <sup>-1</sup> )	方法	文献来源
水库							
Serra de Mesa	巴西	热带	-	-	3.12±22.08	模型计算法	Sikar <i>et al.</i> , 2005
Manso	巴西	热带	-	-	3.12±30.00	模型计算法	Sikar <i>et al.</i> , 2005
Samuel	巴西	热带	-	-	156.96±148.08	静态箱法	Lima <i>et al.</i> , 2002
Tucumai	巴西	热带	-	-	125.04±82.08	静态箱法	Lima <i>et al.</i> , 2002
Petit Saut	法属圭亚那	热带	-	-	99.36±60.96	通量箱法	Guérin <i>et al.</i> , 2008
Fortuna	巴拿马	热带	-	-	6.96±11.04	通量箱法	Guérin <i>et al.</i> , 2008
Lokka	芬兰	温带	-	0.018	-6.80~10.5	-	Huttunen <i>et al.</i> , 2002
乌江中上游梯级水库	中国	亚热带	182.86	3.23	10.32	模型计算法	刘小龙等, 2015
广东省 17 座大中型水库	中国	亚热带	-	>0.1	丰水期 2.00±1.79 枯水期 5.00±3.39	模型计算法	张晓萌, 2012
西陂库区	中国	亚热带	86.42~193.57	-	55.06±46.65	模型计算法	陈朱虹, 2014
洪家渡	中国	亚热带	-	3.44~5.42	10.80 (2.40~31.68)	模型计算法	Liu <i>et al.</i> , 2011
乌江渡	中国	亚热带	-	2.66~4.34	15.36 (1.92~42.24)	模型计算法	Liu <i>et al.</i> , 2011
三峡	中国	亚热带	-	0.92±0.46	7.68±11.52	通量箱法	Zhu <i>et al.</i> , 2013
丁解	中国	亚热带	-	-	27.81±1.46	静态箱法	韩洋等, 2013
九龙江水库群	中国	亚热带	115	3.61±1.22	23.65±17.99	通量箱法	Chen <i>et al.</i> , 2015
河湖							
安大略湖 ELA	加拿大	温带	0.02	-	<0.08	薄边界层法	Hendzel <i>et al.</i> , 2005
Mochou	南极洲	寒带	-	-	5.28±11.52	静态箱法	Liu <i>et al.</i> , 2011b
Tuanjie	南极洲	寒带	-	-	4.32±4.80	静态箱法	Liu <i>et al.</i> , 2011b
Daming	南极洲	寒带	-	-	12.24±11.76	静态箱法	Liu <i>et al.</i> , 2011b
句容	中国	亚热带	46.07	1.47	0.16~4.59	密闭箱法	李飞跃等, 2011
香溪河	中国	亚热带	-	1.25	11.76±6.00	通量箱法	Huang <i>et al.</i> , 2015
香溪河库湾下游	中国	亚热带	-	-	5.14	静态箱法	王亮等, 2012a
香溪河库湾中游	中国	亚热带	-	-	3.73	静态箱法	王亮等, 2012a

表中数据为平均值±标准偏差 “-”表示未收集到的数据。

0.08~156.96 μmol·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup>, 并由此发现热带地区水库的 N<sub>2</sub>O 排放通量普遍大于温带、亚热带地区水库, 当前对于热带水库的研究也主要是集中在南美地区。

### 1.3 水库内部 N<sub>2</sub>O 产生机理

河流大坝拦截会造成其水体先前生物、物理、化学特征的显著改变, 使得水体既表现为类似自然湖泊水体分层的特性, 也存在不同于自然河流的人为调控(底层泄水和反季节蓄水等)的特点(刘丛强等 2009), 最终氮在水库内部经不同的物理化学条件、微生物作用演化形成了自己特有的生物地球化学循环体系。水库中 N<sub>2</sub>O 的产生过程包括硝化作用、反硝化作用、硝化-反硝化耦合作用、厌氧区的异化还原作用、有机质降解(矿化作用)和生物吸收作用等。硝化作用是在有氧条件下将 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 转化为 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的有氧微生物过程(Schlesinger *et al.*, 2013)。反硝化作用是硝酸盐(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)依次还原成亚硝酸盐(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)、一氧化氮(NO)、氧化亚氮(N<sub>2</sub>O)和氮气(N<sub>2</sub>)的厌氧呼吸形式(Beaulieu *et al.*, 2015)。图 1 显示了水库不同界面过程 N<sub>2</sub>O 的产生受不同作用

机理影响, 首先在水-气界面, 硝化作用是水库 N<sub>2</sub>O 产生的主要过程。此外, 在沉积物-水界面, 热分层期间缺氧环境中以还原的反硝化作用为主, 反硝化速率受温度、有机碳丰度和氮素供应的影响(Wang *et al.*, 2009)。在有氧环境中, 沉积物中的有机氮化物受到矿化作用影响产生 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 等无机物, 进而扩散到上覆水体, 而上覆水体中的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 等又能够向沉积物内部的厌氧层扩散, 发生反硝化作用, 产生 N<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub> 等(吴丰昌等, 1996; 陈永川等, 2005)。硝化作用与反硝化作用是相连的(Hendzel *et al.*, 2005), N<sub>2</sub>O 可以作为这两种过程的中间产物产生。

对于大部分水库来说, 水体热分层现象在温暖季节普遍发育, 导致有氧浅水层和缺氧深水层能够支持不同类型的微生物 N 转化(Beaulieu *et al.*, 2015)。研究发现, 不同水库 N<sub>2</sub>O 的产生机理不同, 浅水水库和深水水库上层水体主要受硝化作用控制, 例如, Beaulieu 等(2015)对俄亥俄流域 20 个水库研究, 发现 80% 的水库其变温层中 N<sub>2</sub>O 过饱和状态, 仅 1 个水库为不饱和, 表明大部分水库为大气

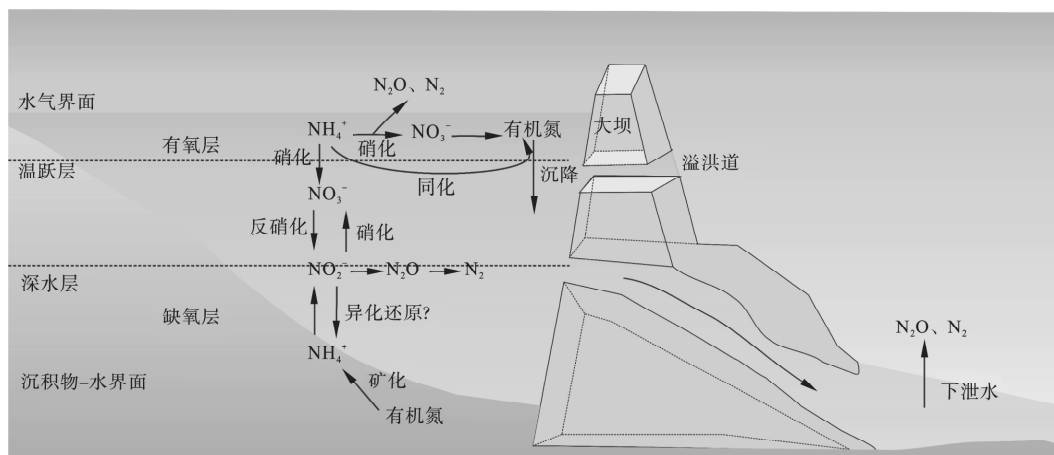


图1 水库水生系统氮的地球化学循环过程示意图

Fig.1 Geochemical cycle of nitrogen in reservoir aquatic ecosystem

$N_2O$  的源,且饱和度与  $NO_2^-$ 、 $NO_3^-$  浓度相关,表明硝化作用是主要产生途径。吕迎春(2007)通过比较水体中  $NO_3^-$ 、 $NH_4^+$  及  $N_2O$  的分布特征,发现夏季百花湖和红枫湖中温跃层以上水体主要受控于硝化反应,而湖泊底层主要受控于反硝化反应。陈朱虹等(2014)通过测定分析九龙江库区剖面气态氮、水体物理、化学及生物参数发现,水柱的硝化作用促进了  $N_2O$  的形成。Meyer 等(2008)在研究沉积物  $N_2O$  时发现虽然反硝化作用产生更多的  $N_2O$ ,但硝化过程依然是最为重要的影响沉积物  $N_2O$  释放的作用机制。Priscu 等(1997)对南极 Bonney 湖东叶的  $N_2O$  浓度和表观耗氧量(AOU)做了一个相关分析,得出硝化细菌 AOB 是  $N_2O$  的主要来源。刘小龙等(2009b)对猫跳河流域梯级水库的研究利用氧化亚氮过剩量  $\Delta N_2O$  与表观溶氧量 AOU 之间的相关关系,并结合水库内部 DO 的剖面变化,发现水库上层水体主要受硝化作用控制,下层受控于反硝化作用较为明显。对于深水水库来说,水库底层主要受反硝化作用影响。水库底层 DO 和  $NO_3^-$  降低,有机质降解有利于反硝化作用的产生(刘小龙等,2009a),进而促进了  $N_2O$  的释放。例如,Beaulieu 等(2015)的研究表明,在低氧深水层水体中最可能会消耗和产生  $N_2O$  的生物过程是反硝化过程,且已被证明会发生在水库中 DO 在  $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  及以下水平时。对于处于热分层期的深水水库来说,底部缺氧环境会发生强烈的反硝化作用释放  $N_2O$ ,但由于水体底部低温区水体密度大而造成扩散作用减弱,大量的  $N_2O$  将会聚集在界面上(Deemer *et al.*, 2011),从而造成沉积物-水界面超高饱和度的  $N_2O$  含量,同时

部分  $N_2O$  也会进一步异化还原为  $N_2$ ,而造成底部  $N_2O$  较低。此外,水库  $N_2O$  的产生也可能来源于  $NO_3^- \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$  和  $NH_4^+ \rightarrow NO \rightarrow N_2O$  为代表的硝化-反硝化耦合作用。稳定同位素法在水环境示踪无机氮来源、迁移和转化研究方面已经得到了广泛应用(李思亮等,2005;金赞芳等,2006;Toyoda *et al.*, 2015)。人为及动物活动产生的废水中  $\delta^{15}N$  值通常较高。Sebilo 等(2003)运用同位素方法发现塞纳河水体中硝化与反硝化作用两种过程均存在。Xia 等(2015)应用稳定同位素  $\delta^{13}C$ 、 $\delta^{15}N$  和 C:N 比的混合模型估算了密云水库多个氮来源对沉积物氮的贡献,并得出 1960—2010 年沉积物中总氮含量呈现显著增长的趋势。肖化云等(2004)利用氮同位素  $\delta^{15}N$  组成对红枫湖氮污染状况进行了示踪研究,识别出水体的不同污染源并发现其他硝态氮的输出途径。

## 2 河流-水库中 $N_2O$ 产生释放过程的控制因素

影响水库  $N_2O$  释放的关键因素众多。研究表明,水库水-气界面温室气体通量具有强烈的时间和空间变化特征,水库  $N_2O$  的产生及释放是一个复杂的动态地球化学过程(赵炎等,2011),水环境参数、氮负荷水平及其赋存形态、水库蓄水调节方式和水库自身特性等均对水库  $N_2O$  的排放产生一定程度的影响。

### 2.1 水环境参数

水环境参数包括水体的物理化学参数,例如温度、溶解氧、pH 和叶绿素等,河流拦截筑坝后,水动力条件的改变直接也影响到水环境条件的时空分布

格局,水库的“湖沼学反应”逐渐取代了原生河流的  $N_2O$  排放过程。近年来,对于水环境参数对  $N_2O$  释放的影响也发现单一环境因素的影响并不是主控的,而是各种因素共同影响的结果。

**2.1.1 温度** 温度可以通过影响微生物活性(张晓萌,2012)、气体分子的扩散速度及溶存  $N_2O$  浓度,还可以通过影响影响  $N_2O$  释放通量(黄文敏等,2013)。一般情况下,温度越高,水体中的氮向沉积物扩散的越深,微生物活跃,越有利于反硝化、硝化-反硝化耦合作用的产生,为  $N_2O$  释放提供了条件(García-Ruiz *et al.*,1998)。黄文敏等(2013)对香溪河库湾秋季水-气界面气温与  $N_2O$  通量做相关性分析,得出风速较低时  $N_2O$  扩散通量与气温为强相关性,风速较高时相关性降低。韩洋等(2013)对南京河流的研究利用  $N_2O$  的释放通量与气温、水温的相关分析发现其均表现为显著正相关,这与 Delsontro(2010)的研究所发现的水库温室气体释放与温度呈正相关相一致。温度对热带亚热带水库影响较大,热带水库温室气体的释放潜力高于温带亚热带地区,研究表明热带亚热带水库  $N_2O$  的分布和释放具有明显的区域特征,张晓萌(2012)的研究通过对比热带亚热带区域的水库与温带寒带地区水体  $N_2O$  释放量,发现前者由于冬季水温较高,参与硝化反硝化过程的微生物活性高于后者,因此冬季时,热带亚热带区域水库  $N_2O$  释放水平也较高。王亮(2012a)对三峡水库的研究发现,  $N_2O$  释放通量与气温、表层水体温度均表现为显著相关,得出温度是  $N_2O$  排放的重要影响因素。

**2.1.2 pH、叶绿素 a** pH 值是水库水环境演变的重要参数,与水体微生物活动、有机质的分解、生物代谢等关系密切,对反硝化速率具有重要影响(王亮等,2012a)。研究表明,反硝化作用的最佳 pH 范围是 7.0~8.0,其值高于 9.5 时抑制硝化细菌,而低于 6.0 时会抑制亚硝化细菌(张晓萌,2012)。而黄文敏(2013)和王亮等(2010a)的研究都发现当 pH 不在最佳范围时 pH 与  $N_2O$  排放通量间依然具有明显的相关性。叶绿素 a 含量能够直接反映水库的初级生产力,是浮游植物数量的重要指标(王亮等,2012b)。水体叶绿素 a 含量涵盖了水库内部的基本生态信息,其含量高低可以反映水质情况,判定水体富营养化程度(吕迎春,2007)。王东启等(2006)对长江河口的研究发现,潮滩植被在光合作用条件下对  $N_2O$  释放具有抑制作用,而呼吸作用能够促进

$N_2O$  释放。而黄文敏(2013)对香溪河库的研究发现秋季叶绿素 a 含量与  $N_2O$  通量的影响较为微弱,这也与秋季水体中浮游植物生物量较少有关,因为夏季香溪河水-气界面  $CO_2$  通量与叶绿素 a 呈正相关(王亮等,2012b)。

**2.1.3 溶解氧** 水库中生物活动对溶解氧具有重要影响,DO 会影响  $N_2O$  排放通量昼夜变化。研究表明,昼间生物受光合作用影响导致水体中溶解氧含量较高,对硝化作用具有促进作用,因此  $N_2O$  释放水平较低;而夜间受到呼吸作用影响水体中溶解氧含量降低,从而抑制了硝化作用(韩洋等,2013)。此外,水体溶解氧的含量和分布决定了水体中有机物降解的途径和产物,对水体中生物新陈代谢和元素间循环具有重要作用(杨妍,2009),在水体氮循环中,富氧环境下主要发生硝化作用,厌氧环境下主要发生反硝化作用,因此水体中 DO 的分布对水体中元素循环十分重要(吕迎春,2007;杨妍,2009)。DO 在微生物细胞代谢过程中通过与  $NO_3^-N$  竞争成为电子受体,从而影响反硝化作用,但反硝化作用进行的适宜条件是应保持一定的含氧量,而不是氧的分压越低越好(陈素玲,2006)。

此外,湖库化河流大大延长了水停留时间,这有利于沉积物的富集,且水体中的生物耗氧过程造成 DO 的降低,这些条件有利于沉积物的脱氮,增加氮的滞留(陈朱虹,2014)。有研究表明,水体溶解  $N_2O$  浓度和水中 DO 浓度呈负相关(张晓萌,2012)。韩洋(2013)对南京河流的研究发现,金川河与团结河  $N_2O$  排放通量与 DO 呈显著正相关关系,而外秦淮河  $N_2O$  与 DO 呈显著负相关,这可能与水体中氨氮含量有关,氨氮含量较高有利于硝化作用进而产生  $N_2O$ 。黄文敏等(2015)在对香溪河温室气体时空变化进行研究时发现,温室气体通量有强烈的季节变化,  $N_2O$  通量在冷季(秋冬)比暖季(春夏)更高,并且  $N_2O$  通量与 DO 水平呈负相关,表明  $N_2O$  主要在缺氧环境中产生,冷季为  $N_2O$  的产生提供了丰富的有机物和缺氧的良好环境。张晓萌(2012)的研究也表明,硝化和反硝化对  $N_2O$  的贡献随着 DO 含量变化而变化。

## 2.2 氮负荷水平及其赋存形态

天然水环境中氮的主要赋存形态为硝酸盐、亚硝酸盐、氨氮、溶解态有机氮、颗粒有机氮以及溶解气态氮等(陈朱虹,2014)。对于水-气界面来说氮负荷水平高的水体始终表现为大气  $N_2O$  释放源,一般

认为氮负荷水平可能是影响水体  $N_2O$  释放的决定因素。大量研究也表明,  $NO_3^-$  是导致水体中  $N_2O$  产生的重要因素, Beaulieu 等(2011)利用全球河网系统模型,从全球尺度估计得出 0.75% 的 DIN(0.68 Tg  $N \cdot a^{-1}$ ) 经由硝化作用和反硝化作用转化成  $N_2O$ , 约占全球人为  $N_2O$  排放量的 10%。广东省 17 座水库不同程度的受到人类活动及工农业影响, 张晓萌(2012)在对其丰、枯水期  $N_2O$  水-气交换通量与水库环境因子的相关分析中, 发现水库  $N_2O$  水-气界面交换通量与水体中 N 含量(TN、 $NH_4^+$ 、 $NO_3^-$ ) 呈极显著正相关关系。王仕禄等(2009)对太湖的研究发现, 人为营养盐输入促进了太湖  $N_2O$  的产生过程, 且对重度富营养的地区的促进作用更大。Deemer 等(2016)在对温室气体影响因素的研究中, 得出  $N_2O$  释放与水库  $NO_3^-$  浓度最为相关(正相关,  $P < 0.001$ ,  $R^2 = 0.49$ ,  $n = 18$ )。这和 Beaulieu 等(2015)对俄亥俄流域水库中观察到的  $N_2O$  浓度与  $NO_3^-$  的正相关也是相一致的。但也有研究认为,  $N_2O$  通量与  $NO_3^-$  浓度之间没有显著的关系, 而与还原性的  $NH_4^+$  等的浓度存在负相关关系(张晓萌, 2012)。刘小龙等(2015)对乌江河流 N 和  $N_2O$  的空间分布规律也发现, N 负荷水平并不是  $N_2O$  排放的主要控制因素。本文通过归纳国内外河流与水库水体中溶存  $N_2O$  与  $NO_3^-$  的相关资料, 综合分析了二者之间的相关性(图 2), 结果发现两者之间存在一定的相关性, 但并不显著相关( $R = 0.59$ ,  $P = 0.07$ )。可以看出,  $NO_3^-$  的增加会明显提升水体  $N_2O$  的产率, 氮负荷水平是水库、河流水体中  $N_2O$  产生的重要影响

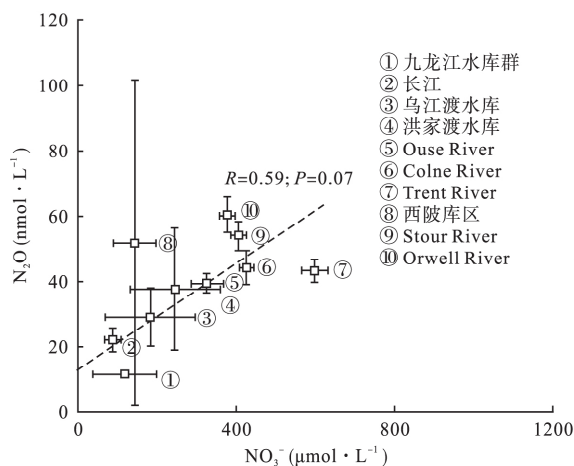


图 2 河流与水库水体中溶存  $N_2O$  与  $NO_3^-$  之间的关系  
Fig.2 Relationship between dissolved  $N_2O$  and  $NO_3^-$  in rivers and reservoirs

因素。但二者之间并不显著相关可能是由于受到除  $NO_3^-$  之外的其他因素的影响, 例如水环境参数的演变、水库蓄水调节方式、水库氮的收支平衡和关键过程等。

### 2.3 水库蓄水调节方式

水库与湖泊不同的一点在于水力发电型水库多数采用下层泄水, 而下层泄水会明显改变河流的连续性, 且该层水体多为还原性水体,  $N_2O$  饱和度多为过饱和状态, 相对于上层水体往往具有较高的  $N_2O$  通量。近年来对水库  $N_2O$  排放的研究主要集中在水库表面, 但对于水库下泄水对  $N_2O$  研究的影响相对较少(刘丛强等, 2009)。水库在利用下层泄水时, 下一座水库的入库水体  $N_2O$  较低于上一座水库中下泄水的  $N_2O$  含量, 但再到下一座水库时  $N_2O$  含量又会逐渐增加(刘小龙等, 2009b), 下泄水中  $N_2O$  在短时间内则会扩散到大气中, 增加水体  $N_2O$  的排放总量。这一新的水库温室气体释放途径近年来才开始引起关注, Wehrli(2011)提出, 水库发电过程中下泄水体中大量  $CH_4$  和  $CO_2$  的流失是水库释放温室气体重要方式。刘小龙等(2011)对中国西南地区两水库的研究也发现, 大坝下泄水有相当高的  $N_2O$  饱和度, 且其水力发电年  $N_2O$  排放通量与水库表面总  $N_2O$  释放量相当。表明下层泄水是  $N_2O$  释放的一个重要影响因素, 而水库蓄水调节方式按照水库调节性能又包括日调节、月调节、季调节、年调节、多年调节等, 其水体滞留时间不同(汪福顺等, 2017), 日调节水库的河流特征更接近自然河流, 而滞留时间长的如多年调节型水库的水体多表现出发育季节性热分层, 下泄水累积量相较于日调节来说较少, 因此不同调节方式对下层泄水造成的  $N_2O$  释放的影响不同, 对于该因素对水库  $N_2O$  释放的影响还需要进一步的关注与研究。

### 2.4 库龄和库容

水库库龄决定了水库淹没区域及沉积物的物化特征(冉景江等, 2010)。以往的研究普遍认为库龄是影响全球水库温室气体释放的关键因子, 水库蓄水后前几年中, 被淹没生物体的快速分解会造成温室气体释放通量较高, 之后趋于相对稳定水平, 芬兰和魁北克研究发现超过 10 年库龄的水库  $N_2O$  释放近似于天然湖泊(陈小燕等, 2009)。也有研究表明, 水库蓄水 80 年后仍维持较高的排放量(杨萌, 2011)。一般情况下, 库龄越早, N 负荷输入越多, 富营养化的可能性越大,  $N_2O$  释放更高, 但也有研究表

明  $N_2O$  通量与库龄不相关。Guérin 等(2008)在热带水电水库的研究中发现,从一个水库到另一个水库,  $N_2O$  释放通量是不同的,与所研究水库的库龄不相关。Deemer 等(2016)研究也发现,  $N_2O$  通量与库龄不相关。另外,库容也是影响水库氮累积和  $N_2O$  产生的重要因素。一般来说,较小库容更容易受到活性氮输入的影响,从而造成较高的  $N_2O$  释放;而较大库容水体由于具有更强的缓冲能力,其  $N_2O$  的释放不会对临时性氮输入有明显响应。如太湖库容约为  $5.77 \times 10^9 \text{ m}^3$ ,受人口、工业、农业等污染较大,湖泊出现富营养化,但有研究表明,其局部人为营养盐输入较为明显,促进了  $N_2O$  的释放,由于库容大,扩展到整个太湖流域其释放通量并不是特别高,约为  $14 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$  (王仕禄等 2009)。九龙江西陂库区总库容 1640 万  $\text{m}^3$ ,属于中型水库,其水-气界面  $N_2O$  释放通量相对较大约为  $55.06 \pm 46.65 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 。因此,库容越小库龄越老的水库相对于较新的大库容水库其  $N_2O$  含量可能更高,  $N_2O$  释放通量也可能更高。但是,这方面的数据和案例较为不足,还需要更多不同库龄、库容的水库进行对比与探讨。

### 2.5 人为活动对河流、水库氮循环及 $N_2O$ 释放的影响

农业施肥、外源污染物输入、梯级水电开发等人为活动对水库氮循环及  $N_2O$  释放有着不同程度的影响。河流中人为来源的氮输入造成的  $N_2O$  排放可能已高达  $1.7 \text{ Tg N} \cdot \text{a}^{-1}$ ,占全球  $N_2O$  扩散总量的 25%(Beaulieu *et al.* 2010)。农业施肥会直接造成土壤和水生环境氮负荷增加,从而加速系统中硝化和反硝化过程,提升  $N_2O$  的产生速率,如李飞跃等(2011)对句容水库及其以农田为主的流域的研究表明其  $N_2O$  排放速率在  $0.29 \sim 8.41 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ,可见水田是大气  $N_2O$  不可忽视的源。Chen 等(2015)研究发现,农业施肥是九龙江流域最大的氮来源,对河口贡献了 60.87% 的总氮(TN)和 68.63% 的溶解无机氮(DIN)。Beaulieu 等(2009)对密歇根西南部 Kalamazoo 河  $N_2O$  排放的研究发现,水体  $N_2O$  产生速率与  $\text{NO}_3^-$  浓度呈显著正相关,  $\text{NO}_3^-$  浓度与农田用地比例呈正相关,表明农业用地能够作为  $\text{NO}_3^-$  的源进而间接地促进流域中  $N_2O$  的产生与排放。

随着经济的快速增长,大量活性氮进入河流,氮负荷的显著增加可能使河流成为  $N_2O$  的源,对于流域面积广,污染物来源复杂、周边工农业分布较为密

集的河体现尤为明显。研究发现,工业废水中的高盐度通过抑制  $N_2O$  还原酶活性能够直接和间接地显著增加  $N_2O$  排放(Tsuneda *et al.* 2005)。Xia 等(2013)监测了中国太湖地区典型污染河流(新安塘)中  $N_2O$  的日变化规律及水体物理化学特征,发现其具有较高  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、DOC、 $\text{Cl}^-$  及  $\text{SO}_4^{2-}$ 。另外,河流的梯级水电开发过程对水体氮化物及  $N_2O$  也具有显著的影响,例如对我国乌江上游梯级水库群的研究表明水库对氮化物具有显著的截留效应,进而影响了  $N_2O$  在河流-水库体系中的时空分布(刘小龙等 2015)。Liu 等(2017)对乌江流域梯级水库的研究发现,上游东风水库表层水  $N_2O$  含量平均为  $27.03 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,且饱和度为 287.31%,表现为大气  $N_2O$  的源,且其  $\text{NO}_3^-/\text{N}$  含量显著低于下游乌江渡水库。

### 3 结论和展望

受水体氮负荷水平、气候条件、水动力等影响,全球不同地区水库溶存  $N_2O$  含量差异显著,大多数水库都处于饱和或过饱和状态。氮负荷水平是河流-水库体系  $N_2O$  产生的重要驱动力和物质来源,而其影响可能存在着一定的局限性。全球水库水-气界面  $N_2O$  释放通量变化范围在  $0.08 \sim 156.96 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ,总体上热带地区高于温带亚热带地区水库。水库  $N_2O$  的产生机制还存在不确定性,主要是浅层水库和深层水库上层的硝化作用和深层水库的反硝化作用,且不同界面过程  $N_2O$  产生受到的作用机理不同。水环境参数、氮负荷水平及其赋存形态、水库蓄水调节方式、库龄和库容是影响水库  $N_2O$  释放的关键因子。

硝化作用与反硝化作用分别在有氧层和厌氧层共同影响着  $N_2O$  的产生和分布,然而越来越多的研究也发现,反硝化作用速率、异化还原程度和沉积物表层厌氧区反硝化作用强度对  $N_2O$  的贡献尚不清楚,还有待于进一步深入研究,对于有效地评估水库  $N_2O$  时空差异性及其释放水平具有重要意义。未来也需要更多更广泛地开展高时空分辨率的长期观测研究,加强基础数据积累,才能够更好地了解水库  $N_2O$  排放的动态效应。此外,水力发电过程中下泄水体对  $N_2O$  排放的影响在以往研究中的认知较少,但近年来的研究表明它可能是重要的  $N_2O$  释放源,因此,下泄水过程对  $N_2O$  释放的影响今后需要引起更多的重视和进一步的研究。



## 参考文献

- 陈素玲. 2006. 河口沉积物-水界面氧化亚氮通量的研究(硕士学位论文). 青岛: 中国海洋大学.
- 陈小燕, 戴会超, 蒋定国, 等. 2009. 水库温室气体排放过程中若干问题的研究. 水电能源科学, 27(5): 37-39.
- 陈永川, 汤利. 2005. 沉积物-水界面氮磷的迁移转化规律研究进展. 云南农业大学学报, 20(4): 527-533.
- 陈朱虹. 2014. 九龙江河流-库区系统营养盐与气态氮界面过程与通量(硕士学位论文). 厦门: 厦门大学.
- 陈朱虹, 陈能汪, 吴殷琪, 等. 2014. 河流库区沉积物-水界面营养盐及气态氮的释放过程和通量. 环境科学, 35(9): 3325-3335.
- 高洁, 郑循华, 王睿, 等. 2014. 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. 气候与环境研究, 19(3): 290-302.
- 韩洋. 2013. 南京市河流温室气体排放通量及其影响因素的研究(硕士学位论文). 南京: 南京信息工程大学.
- 韩洋, 郑有飞, 吴荣军, 等. 2013. 南京典型水体春季温室气体排放特征研究. 中国环境科学, 33(8): 1360-1371.
- 黄文敏, 朱孔贤, 赵玮, 等. 2013. 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. 环境科学, 34(4): 1270-1276.
- 金赞芳, 叶红玉. 2006. 氮同位素方法在地下水氮污染源识别中的应用. 环境污染与防治, 28(7): 531-535.
- 李飞跃, 汪建飞, 李孝良, 等. 2011. 江苏句容水库农业流域水塘和河流  $N_2O$  排放速率的研究. 环境科学学报, 31(9): 2022-2027.
- 李建鸿, 蒲俊兵, 孙平安, 等. 2015. 不同地质背景水库区夏季水-气界面温室气体交换通量研究. 环境科学, 36(11): 4032-4042.
- 李思亮, 刘丛强, 肖化云, 等. 2005.  $\delta^{15}N$  在贵阳地下水氮污染源和转化过程中的辨识应用. 地球化学, 34(3): 257-262.
- 刘丛强. 2007. 生物地球化学过程与地表物质循环-西南喀斯特流域侵蚀与生源要素循环. 北京: 科学出版社.
- 刘丛强, 汪福顺, 王雨春, 等. 2009. 河流筑坝拦截的水环境影响——来自地球化学的视角. 长江流域资源与环境, 18(4): 384-396.
- 刘小龙, 刘丛强, 李思亮. 2009a. 乌江渡水库  $N_2O$  的产生机理与季节分布特征//中国矿物岩石地球化学学会第12届学术年会论文集: 493.
- 刘小龙, 刘丛强, 李思亮, 等. 2009b. 猫跳河流域梯级水库夏季  $N_2O$  的产生与释放机理. 长江流域资源与环境, 18(4): 373-378.
- 刘小龙, 汪福顺, 白莉, 等. 2015. 河流梯级开发对乌江中上游水体溶存  $N_2O$  释放的影响. 上海大学学报: 自然科学版, 21(3): 301-310.
- 刘晔, 牟玉静, 钟晋贤, 等. 1997. 氧化亚氮在森林和草原中的地-气交换. 环境科学, (5): 14-18.
- 吕迎春. 2007. 贵州省喀斯特地区水库中  $CO_2$ 、 $CH_4$ 、 $N_2O$  的产生与释放研究——以红枫湖、百花湖为例(博士学位论文). 北京: 中国科学院.
- 冉景江, 林初学, 郭劲松, 等. 2010. 水库温室气体排放的监测方法研究. 人民长江, 41(21): 76-80.
- 孙玮玮, 王东启, 陈振楼, 等. 2009. 长江三角洲平原河网水体溶存  $CH_4$  和  $N_2O$  浓度及其排放通量. 中国科学: 化学, 39(2): 165-175.
- 孙志高, 牟晓杰, 王玲玲. 2010. 滨海湿地生态系统  $N_2O$  排放研究进展. 海洋环境科学, 29(1): 159-164.
- 汪福顺, 王宝利, 吴学谦, 等. 2017. 中国南方河道型水库  $CO_2$  释放研究. 矿物岩石地球化学通报, 36(1): 40-47.
- 王东启, 陈振楼, 王军, 等. 2006. 夏季长江河口潮间带反硝化作用和  $N_2O$  的排放与吸收. 地球化学, 35(3): 53-61.
- 王静, 吴丰昌, 黎文, 等. 2008. 云贵高原湖泊颗粒有机物稳定氮同位素的季节和剖面变化特征. 湖泊科学, 20(5): 571-578.
- 王亮, 王雨春, 段玉杰, 等. 2012a. 三峡水库香溪河库湾水-气界面  $N_2O$  通量特征. 三峡大学学报: 自然科学版, 24(1): 14-18.
- 王亮, 肖尚斌, 刘德富, 等. 2012b. 香溪河库湾夏季温室气体通量及影响因素分析. 环境科学, 33(5): 1471-1475.
- 王芹. 2010. 大连湾海域  $CO_2$ 、 $CH_4$  和  $N_2O$  的分布及海-气交换通量研究(硕士学位论文). 大连: 大连海事大学.
- 王仕禄, 刘丛强, 万国江, 等. 2009. 太湖及其周围河流中  $N_2O$  的空间分布与释放通量. 第四纪研究, 29(1): 144-152.
- 王效科, 庄亚辉, 李长生. 2001. 中国农田土壤  $N_2O$  排放量分布格局研究. 生态学报, 21(8): 1225-1232.
- 吴丰昌, 万国江, 黄荣贵. 1996. 湖泊沉积物-水界面营养元素的生物地球化学作用和环境效应. I. 界面氮循环及其环境效应. 矿物学报, (4): 403-409.
- 肖化云, 刘丛强. 2004. 氮同位素示踪贵州红枫湖河季节性氮污染. 地球与环境, 32(1): 71-75.
- 徐志波. 2013. 三峡水库典型消落区生态系统不同高程  $CO_2$  和  $N_2O$  排放研究(硕士学位论文). 重庆: 西南大学.
- 晏维金, 王蓓, 李新艳, 等. 2008. 河流溶存  $N_2O$  的环境化学过程及其在水-气界面交换过程的研究. 农业环境科学学报, 27(1): 15-22.
- 杨丽标, 雷坤, 孟伟. 2015. 夏季大辽河河口区水体反硝化及其影响因素. 环境科学, 36(3): 905-913.
- 杨萌. 2011. 密云水库温室气体通量的时空特征及其影响因素研究(硕士学位论文). 北京: 北京林业大学.
- 杨妍. 2009. 水电开发对河流  $CH_4$ 、 $N_2O$  产生与释放的影响分析(硕士学位论文). 贵州: 贵州大学.
- 姚骁, 李哲, 郭劲松, 等. 2015. 水-气界面  $CO_2$  通量监测的静态箱法与薄边界层模型估算法比较. 湖泊科学, 27(2): 289-296.
- 张晓萌. 2012. 广东省17座大中型水库及其入库河流  $N_2O$  分布与水-气交换通量的研究(硕士学位论文). 广东: 暨南大学.
- 赵静, 张桂玲, 吴莹, 等. 2009. 长江溶存氧化亚氮的分布与释放. 环境科学学报, 29(9): 1995-2002.
- 赵炎, 曾源, 吴炳方, 等. 2011. 水库水气界面温室气体

- 通量监测方法综述. 水科学进展, **22**(1): 135-146.
- Beaulieu JJ, Arango CP, Hamilton S, et al. 2008. The production and emission of nitrous oxide from headwater streams in the Midwestern United States. *Global Change Biology*, **14**: 878-894.
- Beaulieu JJ, Arango CP, Tank JL. 2009. The effects of season and agriculture on nitrous oxide production in headwater streams. *Journal of Environmental Quality*, **38**: 637-646.
- Beaulieu JJ, Nietch CT, Young JL. 2015. Controls on nitrous oxide production and consumption in reservoirs of the Ohio River Basin. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, **120**: 1995-2010.
- Beaulieu JJ, Shuster WD, Rebbholz JA. 2010. Nitrous oxide emissions from a large, impounded river: The Ohio River. *Environmental Science & Technology*, **44**: 7527-7533.
- Beaulieu JJ, Tank JL, Hamilton SK, et al. 2011. Nitrous oxide emission from denitrification in stream and river networks. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **108**: 214-219.
- Broecker W, Mix A, Aardre M, et al. 1984. Radiocarbon measurements on coexisting benthic and planktic foraminifera shells: Potential for reconstructing ocean ventilation times over the past 20000 years. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **5**: 331-339.
- Chen J, Cao W, Cao D, et al. 2015. Nitrogen loading and nitrous oxide emissions from a river with multiple hydroelectric reservoirs. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*, **94**: 633-639.
- Deemer BR, Harrison JA, Li S, et al. 2016. Greenhouse gas emissions from reservoir water surfaces: A new global synthesis. *BioScience*, **66**: 949-964.
- Deemer BR, Harrison JA, Whiting EW. 2011. Microbial denitrification and nitrous oxide production in a small eutrophic reservoir: An *in situ* approach to quantifying hypolimnetic process rates. *Limnology and Oceanography*, **56**: 1189-1199.
- Delsontro T, Mcgingis DF, Sobek S, et al. 2010. Extreme methane emissions from a Swiss hydropower reservoir: Contribution from bubbling sediments. *Environmental Science & Technology*, **44**: 2419-2425.
- Duchemin E, Lucotte M, Canuel R. 1999. Comparison of static chamber and thin boundary layer equation methods for measuring greenhouse gas emissions from large water bodies. *Environmental Science & Technology*, **33**: 350-357.
- García-Ruiz R, Pattinson SN, Whitton BA. 1998. Denitrification and nitrous oxide production in sediments of the Wiske, a lowland eutrophic river. *Science of the Total Environment*, **210**: 307-320.
- Guérin F, Abril G, Tremblay A, et al. 2008. Nitrous oxide emissions from tropical hydroelectric reservoirs. *Geophysical Research Letters*, **35**: L06404.
- Hendzel LL, Matthews CJ, Venkiteswaran JJ, et al. 2005. Nitrous oxide fluxes in three experimental boreal forest reservoirs. *Environmental Science & Technology*, **39**: 4353-4360.
- Huang W, Bi Y, Hu Z, et al. 2015. Spatio-temporal variations of GHG emissions from surface water of Xiangxi River in Three Gorges Reservoir region, China. *Ecological Engineering*, **83**: 28-32.
- Huttunen JT, Väisänen TS, Hellsten SK, et al. 2002. Fluxes of CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub>O in hydroelectric reservoirs Lokka and Porttipahta in the northern boreal zone in Finland. *Global Biogeochemical Cycles*, **16**: 3-13-17.
- Huttunen JT, Alm J, Liikanen A, et al. 2003a. Fluxes of methane, carbon dioxide and nitrous oxide in boreal lakes and potential anthropogenic effects on the aquatic greenhouse gas emissions. *Chemosphere*, **52**: 609-621.
- Huttunen JT, Juutinen S, Alm J, et al. 2003b. Nitrous oxide flux to the atmosphere from the littoral zone of a boreal lake. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **108**: 181-195.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). 2013. The Science of Climate Change. New York: Cambridge University Press.
- Lambert M, Fréchet JL. 2005. Analytical techniques for measuring fluxes of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> from hydroelectric reservoirs and natural water bodies. *Greenhouse Gas Emissions: Fluxes and Processes*: 37-60.
- Lehner B, Liermann CR, Revenga C, et al. 2011. High-resolution mapping of the world's reservoirs and dams for sustainable river-flow management. *Frontiers in Ecology and the Environment*, **9**: 494-502.
- Lima IBT, Cictoria RL, Novo EM, et al. 2002. Methane, carbon dioxide and nitrous oxide emissions from two Amazonian reservoirs during high water table. *Verh International Verein Limnology*, **28**: 438-442.
- Liu XL, Li SL, Wang ZL, et al. 2017. Nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) emissions from a mesotrophic reservoir on the Wujiang River, southwest China. *Acta Geochimica*, **36**: 667-679.
- Liu XL, Bai L, Wang ZL, et al. 2015. Nitrous oxide emissions from river network with variable nitrogen loading in Tianjin, China. *Journal of Geochemical Exploration*, **157**: 153-161.
- Liu XL, Liu CQ, Li SL, et al. 2011. Spatiotemporal variations of nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) emissions from two reservoirs in SW China. *Atmospheric Environment*, **45**: 5458-5468.
- Liu YS, Zhu RB, Ma DW, et al. 2011b. Temporal and spatial variations of nitrous oxide fluxes from the littoral zones of three alga-rich lakes in coastal Antarctica. *Atmospheric Environment*, **45**: 1464-1475.
- McMahon PB, Dennehy KF. 1999. N<sub>2</sub>O emissions from a nitrogen-enriched river. *Environmental Science & Technology*, **33**: 21-25.
- Mengis M, Gächter R, Wehrli B. 1997. Sources and sinks of nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) in deep lakes. *Biogeochemistry*, **38**: 281-301.
- Meyer RL, Allen DE, Schmidt S. 2008. Nitrification and deni-

- trification as sources of sediment nitrous oxide production: A microsensors approach. *Marine Chemistry*, **110**: 68–76.
- Priscu JC. 1997. The biogeochemistry of nitrous oxide in permanently ice-covered lakes of the McMurdo Dry Valleys, Antarctica. *Global Change Biology*, **3**: 301–315.
- Priscu JC, Christner BC, Dore JE, et al. 2008. Supersaturated  $N_2O$  in a perennially ice-covered Antarctic lake: Molecular and stable isotopic evidence for a biogeochemical relict. *Limnology and Oceanography*, **53**: 2439–2450.
- Schlesinger WH, Bernhardt ES. 2013. Biogeochemistry: An Analysis of Global Change (3rd edition). New York: Academic Press.
- Sebilo M, Billen G, Grably M, et al. 2003. Isotopic composition of nitrate-nitrogen as a marker of riparian and benthic denitrification at the scale of the whole Seine River system. *Biogeochemistry*, **63**: 35–51.
- Seitzinger SP, Kroeze C. 1998. Global distribution of nitrous oxide production and N inputs in freshwater and coastal marine ecosystems. *Global Biogeochemical Cycles*, **12**: 93–113.
- Sikar E, Santos MA, Matvienko B, et al. 2005. Greenhouse gases and initial findings on the carbon circulation in two reservoirs and their watersheds. *Verh International Verein Limnology*, **29**: 573–576.
- Stow CA, Walker JT, Cardoch L, et al. 2005.  $N_2O$  emissions from streams in the Neuse river watershed, North Carolina. *Environmental Science & Technology*, **39**: 6999–7004.
- Teodoru CR, Nyoni FC, Borges AV, et al. 2014. Spatial variability and temporal dynamics of greenhouse gas ( $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2O$ ) concentrations and fluxes along the Zambezi River mainstem and major tributaries. *Biogeosciences Discussions*, **11**: 16391–16445.
- Toyoda S, Yoshida N, Koba K. 2015. Isotopocule analysis of biologically produced nitrous oxide in various environments. *Mass Spectrometry Reviews*, **36**: 135–160.
- Tsuneda S, Mikami M, Kimochi Y, et al. 2005. Effect of salinity on nitrous oxide emission in the biological nitrogen removal process for industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, **119**: 93–98.
- Wang F, Yu Y, Liu C, et al. 2010. Dissolved silicate retention and transport in cascade reservoirs in Karst area, Southwest China. *Science of the Total Environment*, **408**: 1667–1675.
- Wang S, Liu C, Yeager KM, et al. 2009. The spatial distribution and emission of nitrous oxide ( $N_2O$ ) in a large eutrophic lake in eastern China: Anthropogenic effects. *Science of the Total Environment*, **407**: 3330–3337.
- Wehrli B. 2011. Renewable but not carbon-free. *Nature Geoscience*, **4**: 585–586.
- Xia Y, Li Y, Li X, et al. 2013. Diurnal pattern in nitrous oxide emissions from a sewage-enriched river. *Chemosphere*, **92**: 421–428.
- Xia X, Wu Q, Zhu B, et al. 2015. Analyzing the contribution of climate change to long-term variations in sediment nitrogen sources for reservoirs/lakes. *Science of the Total Environment*, **523**: 64–73.
- Zhu D, Chen H, Yuan X, et al. 2013. Nitrous oxide emissions from the surface of the Three Gorges Reservoir. *Ecological Engineering*, **60**: 150–154.
- 
- 作者简介 吕 鑫,女,1993年生,硕士研究生,主要研究方向为水环境地球化学。E-mail: lvxin0925@126.com  
责任编辑 魏中青
-