

赵静, 张桂玲, 吴莹, 等. 2009 长江溶存氧化亚氮的分布与释放 [J]. 环境科学学报, 29(9): 1995–2002

Zhao J, Zhang G L, Wu Y, *et al.* 2009. Distribution and emission of nitrous oxide from the Changjiang River [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 29(9): 1995–2002

长江溶存氧化亚氮的分布与释放

赵静¹, 张桂玲^{1*}, 吴莹², 张经²

1 中国海洋大学海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 青岛 266100

2 华东师范大学河口海岸学国家重点实验室, 上海 200062

收稿日期: 2008-12-07 修回日期: 2009-04-01 录用日期: 2009-06-22

摘要: 于 2008 年 1 月对长江宜昌到徐六泾段干流以及部分湖泊和支流入江口进行了调查, 并于 2007 年 6 月到 2008 年 5 月对长江徐六泾进行了逐月调查, 采样测定了长江溶存 N_2O 的浓度并选择合适的模型估算了其释放通量. 结果表明, 2008 年 1 月长江表层河水中 N_2O 的平均浓度为 $(22.0 \pm 3.5) \text{ nmol L}^{-1}$, 均处于过饱和状态, 平均饱和度为 $180\% \pm 33\%$, 长江向大气释放 N_2O 通量平均为 $(13.7 \pm 14.6) \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. 冬季长江溶存 N_2O 的分布规律为下游溶存 N_2O 浓度高于中游, 支流及湖泊高于干流. 长江徐六泾段河水中 N_2O 全年平均浓度为 $(19.4 \pm 7.3) \text{ nmol L}^{-1}$, 呈现明显季节变化特征. 长江徐六泾段河水中 N_2O 平均释放通量为 $(43.9 \pm 24.9) \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, 夏季最高可达 $80.7 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. 初步估算出长江每年向大气释放 N_2O-N 的量为 12.0 Gg a^{-1} , 约占整个中国 N_2O 排放量的 1.1%. 而长江输入东、黄海 N_2O-N 的年通量为 0.5 Gg a^{-1} , 对长江口及其邻近海域 N_2O 分布及氮的生物地球化学循环有重要影响.

关键词: 长江; 氧化亚氮 (N_2O); 释放; 分布; 通量

文章编号: 0253-2468(2009)09-1995-08 中图分类号: X171 文献标识码: A

Distribution and emission of nitrous oxide from the Changjiang River

ZHAO Jing¹, ZHANG Guiling^{1*}, WU Ying², ZHANG Jing²

1 Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100

2 State Key Laboratory of Estuarine and Coastal Research, East China Normal University, Shanghai 200062

Received 7 December 2008 received in revised form 1 April 2009 accepted 22 June 2009

Abstract Field surveys from Yichang to Zhenjiang along the Changjiang (also known as the Yangtze River) were carried out in January 2008, and monthly surveys at Xuliujing of the Changjiang Estuary were carried out from June 2007 to May 2008. Concentrations of N_2O in the Changjiang were measured and the atmospheric N_2O fluxes were estimated. The mean N_2O concentration in surface waters of the Changjiang was $(22.0 \pm 3.5) \text{ nmol L}^{-1}$, and the surface water was persistently supersaturated in N_2O with an average saturation of $180\% \pm 33\%$ and water-to-air flux of $(13.7 \pm 14.6) \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. N_2O concentrations in the downstream of Changjiang were higher than those in midstream, and N_2O in tributaries and lakes were higher than those in the mainstream. N_2O concentrations at Xuliujing was averaged to be $(19.4 \pm 7.3) \text{ nmol L}^{-1}$, and showed obvious seasonal variations. The average air-water flux was $(43.9 \pm 24.9) \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ at Xuliujing, the high value appeared in summer about $80.7 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Changjiang is estimated to contribute $12.0 \text{ Gg } N_2O-N$ to the atmosphere annually, accounting for about 1.1% of N_2O emissions from China. The dissolved N_2O-N input to the East China Sea from the Changjiang was estimated to be 0.5 Gg a^{-1} , and plays an important role in the biogeochemical cycling of N in the estuary.

Keywords Changjiang (Yangtze River); nitrous oxide (N_2O); emission; distribution; flux

1 引言 (Introduction)

氧化亚氮 (N_2O) 作为大气中重要的温室气体及

损耗同温层臭氧的催化剂, 正以每年 0.25% ~ 0.31% 的速度增加 (IPCC, 2007). N_2O 是硝化和反硝化过程的副产物或中间产物, 大气中 N_2O 的持续

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (973) 项目 (No. 2006CB400601); 上海市科委重大科技攻关项目 (No. 062512076)

Supported by the National Basic Research Program of China (No. 2006CB400601) and the Key Project of Shanghai Science and Technology Commission (No. 062512076)

作者简介: 赵静 (1983-), 女, E-mail: zjgoc@163.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: guilingzhang@ouc.edu.cn

Biography: ZHAO Jing (1983-), female, E-mail: zjgoc@163.com; * Corresponding author, E-mail: guilingzhang@ouc.edu.cn

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

增长与人类活动对氮循环的干扰有关。作为全球陆地系统与水系统(河口、近海、远海)联系的纽带,河流由于受到农田氮肥大量使用,生活及工业废水排放和大气沉降等的影响,无机氮含量增加,氮循环加速,河流中 N_2O 的产量也呈增加趋势 (M a M ahon *et al.*, 1999). 河流释放是全球大气中 N_2O 的重要来源,释放量达 $1.1 Tg a^{-1}$ (以 N 计), 占全球 N_2O 释放量的 7.3% 左右 (Seitzinger *et al.*, 2000). 目前国际上对河流中,尤其是大型河流中有关 N_2O 的报道还相对较少。

近年来,长江流域经济的发展导致人类活动对河流的影响增强。多年水质监测数据表明,长江总氮浓度呈显著上升趋势,并且多数与高强度的农业耕种和大量的氮肥的使用有关 (陈静生, 2006). 长江流域 1997年氮的输入量为 $10.0 \times 10^9 kg$ 是 1968年的 4倍,而且 1985年以后化学氮肥年均输入量约为 $5.0 \times 10^9 kg$ 占总氮输入的 50% 以上 (晏维金等, 2001). 另外,城市生活和工业废水的排放也使得长江水体生物生产力较高,并出现富营养化的特征 (晏维金等, 2001; 徐开钦等, 2004), 这些都为长江产生和释放 N_2O 提供了合适的环境。

因此,本文通过对长江溶存 N_2O 的时空分布及其释放通量进行探讨,以期对认识大型河流溶存 N_2O 的分布特征、对大气 N_2O 的区域性贡献以及氮的生物地球化学循环提供科学基础。

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 研究区域

长江全长约 6300 km, 多年平均入海径流量达 $9.0 \times 10^{11} m^3$ (Yan *et al.*, 2003). 本文调查区域属长江中、下游,干流自宜昌以下进入长江中、下游,共长约 1546 km,与上游不同的是其河道坡降小,水流平缓,与众多大小湖泊及支流相连,沿江两岸均建有堤坝并分布着一批大中城市及农业基地 (Bao *et al.*, 1990; 汤奇成等, 1998). 于 2008年 1月 13~25日,乘“水文 306”船,对长江宜昌 ($111^{\circ}21'E$, $30^{\circ}37'N$)到长江口的徐六泾 ($121^{\circ}2'E$, $31^{\circ}45'N$)段进行了调查. 干流共设置 18个采样站位,包括宜昌、枝城、沙市、监利、城陵矶 (2个站)、嘉鱼、武汉、鄂州、武穴、九江、孤山、安庆、大通、芜湖、南京、镇江和徐六泾; 支流或湖泊的入江口共设置 7个站位,包括清江、汉江 (2个站)、洞庭湖 (2个站)、鄱阳湖 (2个站),具体位置如图 1所示. 另外,于 2007年 6月到

2008年 5月期间每月中旬在徐六泾进行采样观测。

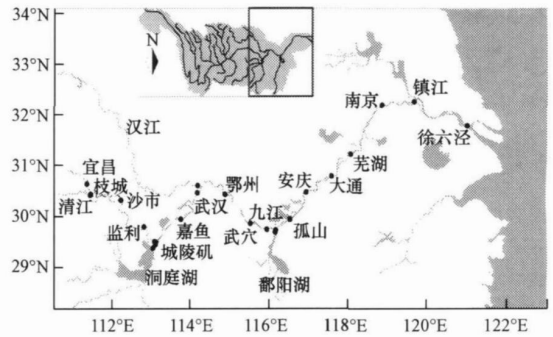


图 1 长江采样站位图

Fig 1 Map of the sampling stations in the Changjiang

2.2 采样和分析方法

于江心用 Niskin 采水器 (101Q 美国) 分别采集表、底层河水,通过乳胶管将水样缓慢注入 50 mL 玻璃样品瓶中,避免气泡产生,并使水样溢出约瓶体积的一半. 加入 0.6 mL 饱和 $HgCl_2$ 以抑制微生物活动,用带聚四氟乙烯内衬的橡胶塞和铝盖将瓶口密封. 样品低温避光保存,返回陆地实验室后在 30 d 内完成测定. 在采样现场用多参数水质分析仪 (YSI692Q 美国) 测量河水溶解氧 (DO)、温度和 pH 值等参数。

河水中溶解 N_2O 采用静态顶空法测定. 用气密性注射器向 50 mL 样品瓶内注入 5.0 mL 的高纯 N_2 ($> 99.999\%$), 同时排出 5.0 mL 水样,在瓶内形成顶空. 在室温下将样品瓶剧烈振荡 5 min, 然后静置 2~4 h 使瓶内的气-液两相达到平衡,然后用气密性注射器抽取 2 mL 顶空气体注入岛津 GC-14B 气相色谱仪 (配备电子俘获检测器, ECD) 进行测定. 色谱柱为 $3 m \times 3 mm$ 的不锈钢填充柱 (内填 80~100 目 Porapak-Q), 色谱柱温为 $60^{\circ}C$, 进样口温度为 $90^{\circ}C$, 检测器温度为 $300^{\circ}C$. 所用载气为高纯 N_2 , 流量为 $40 mL \cdot min^{-1}$, 检测器基电流为 1.0 nA, 检测器信号采用 330×10^{-9} 、 388×10^{-9} 和 5.08×10^{-6} 的 N_2O/N_2 标准气体 (国家标准物质研究中心) 校正. 在测定同时记录大气压及室温,根据待测样品的色谱峰面积计算出样品顶空气中 N_2O 的浓度,然后根据平衡温度、大气压和所测的顶空气中 N_2O 浓度,利用 Weiss 等 (1980) 提供的溶解度数据计算出样品中溶解 N_2O 的浓度. 利用该方法测定水样中 N_2O 的检测限为 $1.04 nmol \cdot L^{-1}$, 精密度约为 2%。

2.3 长江 N₂O 饱和度及水-气交换通量的估算方法 长江 N₂O 的饱和度及水-气交换通量计算公式如下:

$$R = (C_{obs} / C_{eq}) \times 100 \quad (1)$$

$$F = k \times (C_{obs} - C_{eq}) \quad (2)$$

式中, R 为饱和度; C_{obs} 为长江表层水中溶存 N₂O 的实测浓度 (nmol L^{-1}); C_{eq} 为与大气平衡时表层水中 N₂O 的浓度 (nmol L^{-1}), 经推算假设大气中 N₂O 体积分数为 321×10^{-9} (IPCC, 2007), 根据现场温度、盐度及 N₂O 溶解度计算得到 C_{eq} 值 (Weiss *et al.*, 1980); F 是水-气交换通量 ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$); k 是气体交换速率 ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) (Clough *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2008). 与湖泊和海洋不同, 河流及河口的 k 受到水流和风速的共同影响, 使水-气交换通量的估算有了较大的不确定性. 目前认为估算 k 的最好方法是气体示踪法, 而当水深大于 10 m 或风速大于 $8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 河流及河口 k 主要受风速影响, 用 Wanninkhof 公式模型能准确估算出气体交换速率 (Raymond *et al.*, 2001). 2008 年 1 月长江调查各站

位的平均水深达 16 m. 因此, 本文选择用 Wanninkhof 公式 (Wanninkhof 1992) 估算长江 N₂O 的交换速率, 从而计算长江 N₂O 的水-气交换通量. Wanninkhof (1992) 根据 bomb-¹⁴C 和 natural-¹⁴C 向海洋中的长期输入速率, 经校正后得出了适于用短期风速或瞬时风速估算 k 值的公式 (3), 同时给出了海水中 N₂O 气体 Sc 数与水温的关系式 (公式 (4)).

$$k = 0.31 \cdot U_{10}^2 (Sc/660)^{-1/2} \quad (3)$$

$$Sc = 2301.1 - 151.1T + 4.7364T^2 - 0.0059431T^3 \quad (4)$$

式中, U_{10} 为水面上方 10 m 高度处的风速 ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$), 本文使用采样时刻相对应的短期风速数据 (<http://www.moc.gov.cn>), Sc 数为水的动力粘度与待测气体分子扩散速率之比, T 取值为 0~30℃.

3 结果 (Results)

3.1 长江溶存 N₂O 的分布

2008 年 1 月长江宜昌到徐六泾段的调查结果显示 (图 2), 表层水体中 N₂O 的浓度范围在 16.6~

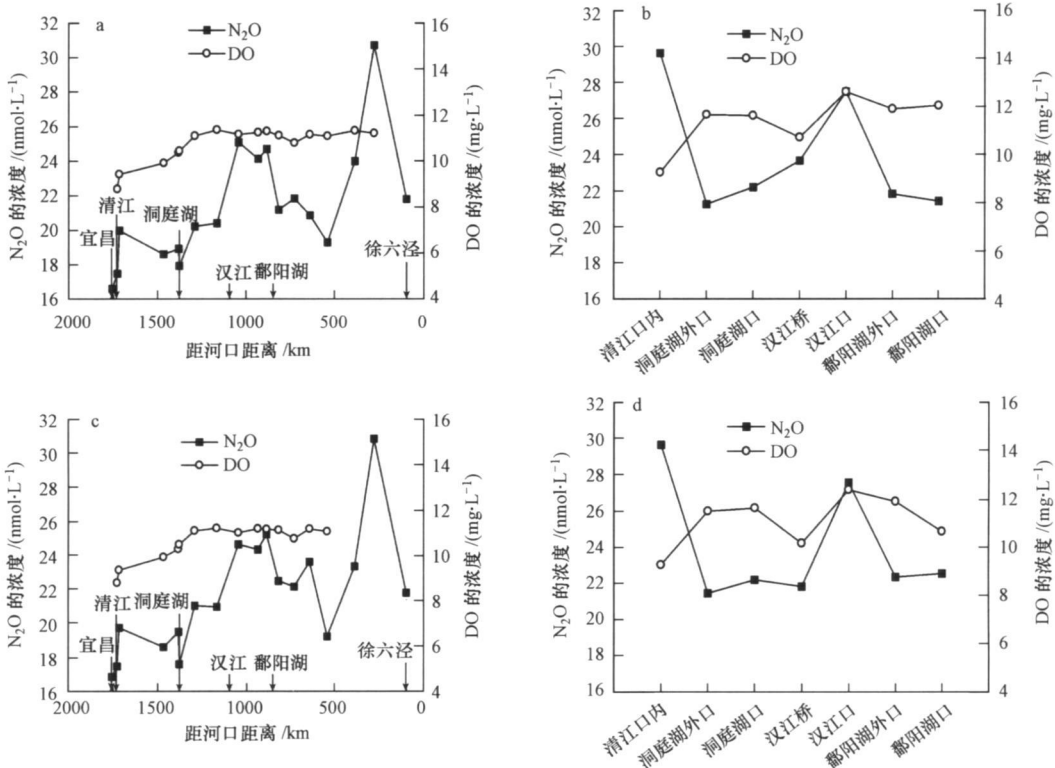


图 2 2008 年 1 月长江各站点 N₂O 及溶解氧浓度 (a, b. 表层河水中 N₂O 及溶解氧浓度; c, d. 底层河水中 N₂O 及溶解氧浓度)

Fig 2 Dissolved N₂O and O₂ at each station of the Changjiang in January 2008 (a, b. Dissolved N₂O and O₂ in surface waters; c, d. Dissolved N₂O and O₂ in bottom waters)

30.7 mmol L^{-1} , 平均浓度为 $(22.0 \pm 3.5) \text{mmol L}^{-1}$; 底层水体中 N_2O 的浓度范围在 16.8~30.9 mmol L^{-1} , 平均浓度为 $(22.3 \pm 3.5) \text{mmol L}^{-1}$. 长江表层与底层水体中 N_2O 浓度基本一致, 仅大通站表、底层差异较明显, 底层水体中 N_2O 的浓度比表层高 13%. 从宜昌到徐六泾, 长江干流 N_2O 浓度的分布呈现增大的趋势, 在镇江出现 N_2O 浓度的最大值. 除鄱阳湖外, 其它支流和湖泊入江口的 N_2O 平均浓度均明显高于干流邻近站位的浓度, 如清江入江口 N_2O 浓度 $(29.6 \text{mmol L}^{-1})$ 远高于其上游的宜昌站 $(16.7 \text{mmol L}^{-1})$ 和下游的枝城站 $(17.5 \text{mmol L}^{-1})$; 洞庭湖入江口的 N_2O 浓度 $(21.8 \text{mmol L}^{-1})$ 高于上游的城陵矶站 $(19.2 \text{mmol L}^{-1})$ 和下游的城陵矶站 $(17.8 \text{mmol L}^{-1})$. 受湖泊、支流输入的影响, 入江口邻近的下游 N_2O 也均有不同程度的偏高. 另外, 长江表层水中 O_2 的平均浓度为 10.9 mg L^{-1} (没有 DO 数据的点为缺失数据), 各站位的 O_2 值基本在 8.8~12.5 mg L^{-1} 范围内, 与溶存 N_2O 不相关.

3.2 长江徐六泾段 N_2O 浓度的季节变化

2007年6月到2008年5月徐六泾段 N_2O 浓度如图3所示. 由图3可知, 长江徐六泾段全年 N_2O 平均浓度为 $(19.4 \pm 7.3) \text{mmol L}^{-1}$, 呈现明显的季节变化. 在水温较高的夏季出现最大值 $(33.3 \text{mmol L}^{-1})$, 2007年秋末(11月) N_2O 浓度降至 12.9 mmol L^{-1} , 然而进入冬季, N_2O 浓度增大, 最大浓度出现在水温最低的2月份, 春季浓度又减小. 综合考虑长江 N_2O 浓度的季节变化规律为夏、冬季远大于

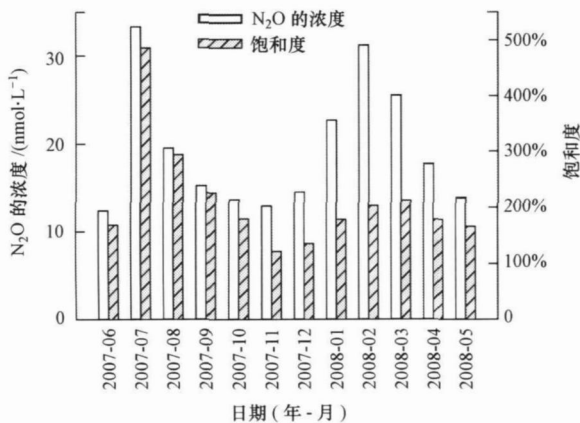


图3 长江徐六泾 N_2O 浓度和饱和度的年际变化

Fig 3 Annual variations of N_2O concentrations and saturations at Xuliujing of the Changjiang Estuary

春、秋季. 长江夏季水温较高, 水量充沛, 流速较大(图4 2007-06~2008-05), 而冬季刚好相反, 这些都可能影响长江 N_2O 浓度的季节变化. 对照 2007年6月到2008年5月徐六泾同步实测的氮数据(华东师范大学, 未发表数据), 发现长江徐六泾水体中 N_2O 浓度与亚硝酸盐 (NO_2^-) 浓度呈正相关关系 ($r = 0.85, p \leq 0.0005$), 与铵盐 (NH_4^+) 呈正相关关系 ($r = 0.63, p \leq 0.03$), 与硝酸盐 (NO_3^-) 却不相关.

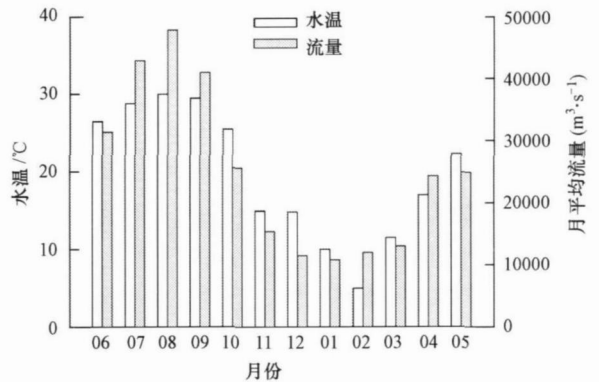


图4 长江徐六泾实测水温和大通站多年月平均径流量(1951~2005)

Fig 4 Water temperature (in situ) at Xuliujing and mean water discharge at Datong (1951~2005)

3.3 长江 N_2O 饱和度和释放通量

无论从空间还是时间角度讲, 长江 N_2O 的饱和度均大于 100%, 呈过饱和状态(表1), 是大气 N_2O 的源. 2008年1月长江干流和支流湖泊 N_2O 饱和度平均为 $180\% \pm 33\%$, 值得注意的是清江, 由于这里水体中高浓度 N_2O 的出现, 饱和度到达 242%. 而长江徐六泾年平均饱和度为 $213\% \pm 69\%$, 且夏季(6~8月)明显过饱和, 达到 316%, 秋季(9~11月)、冬季(12~2月)和春季(3~5月) N_2O 的饱和度差别不大. 另外, 长江的徐六泾冬季 N_2O 的饱和度与长江干流和支流湖泊1月 N_2O 的平均饱和度相差不到 5%, 用长江徐六泾段年平均饱和度代替长江年平均饱和度来进行计算, 约为 213%. 2008年1月长江宜昌到徐六泾 N_2O 的释放通量范围为 $2.0 \sim 56.7 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, 平均值为 $(13.7 \pm 14.6) \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$. 长江徐六泾 N_2O 的年平均释放通量为 $(43.9 \pm 24.9) \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$, 夏季可达到 $80.7 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$.

表 1 长江各区域 N_2O 饱和度和释放通量
Table 1 Saturation and flux of N_2O in the Changjiang

调查类别	调查站位	调查时间	水温 / $^{\circ}C$	饱和度	风速* / ($nr\ s^{-1}$)	释放通量 / ($\mu\text{mol}\ m^{-2}\ d^{-1}$)
河口	徐六泾	夏季	28.4	316% \pm 160%	7.8	80.7 \pm 59.4
		秋季	23.3	176% \pm 52%	7.8	28.7 \pm 19.1
		冬季	9.9	172% \pm 34%	7.8	31.1 \pm 15.5
		春季	16.9	186% \pm 24%	7.8	35 \pm 11.1
干流	宜昌 ~ 武穴	1月	9.9	156% \pm 22%	3.3	4.3 \pm 1.7
	九江 ~ 芜湖	1月	9.8	168% \pm 11%	5.4	13.9 \pm 2.2
	南京 ~ 徐六泾	1月	9.0	193% \pm 33%	7.8	40.0 \pm 15.0
湖泊	鄱阳湖	1月	6.9	152%	5.4	10.7
	洞庭湖	1月	8.5	162%	3.3	4.7
支流	清江	1月	10.9	242%	3.3	10.7
	汉江	1月	6.0	173%	3.3	5.7

* : 风速引自 <http://www.moc.gov.cn>

4 讨论 (Discussion)

从文献报道的世界部分河流溶存 N_2O 浓度及饱和度可见 (表 2), 河流中 N_2O 浓度变化范围较大, 一般在 $13\sim 60\ \mu\text{mol}\ L^{-1}$ 之间. 河流中 N_2O 作为参与氮循环的一个中间体, 其浓度受无机氮含量的影响较大. 不同河流中溶存 N_2O 浓度与其 NO_3^- (硝酸盐) 的含量相关 ($r = 0.49, p \leq 0.1$), 如英国的 Cole, Stour, Owell, Trent, Ouse 河中 NO_3^- 的浓度高达 $218\sim 389\ \mu\text{mol}\ L^{-1}$, 远高于长江, 其 N_2O 浓度也是长江的 3~4 倍 (Dong *et al.*, 2004), 而 NO_3^- 浓度较低的亚马逊河的 N_2O 平均浓度只有 $13\ \mu\text{mol}\ L^{-1}$. 长江中下游营养盐 (氮磷硅等) 含量较为恒定, NO_3^- 的浓度为 $70\sim 98\ \mu\text{mol}\ L^{-1}$ (Liu *et al.*, 2003), 与世界其他河流相比长江 NO_3^- 含量与溶存 N_2O 的浓度均属于中等水平, 但与长江口邻近海域相比 (张峰, 2007), 长江溶存 N_2O 的浓度和饱和度

要明显偏高. 长江流域农业发达, 耕地面积约为 $2420 \times 10^4\ \text{hm}^2$, 占全国的 26% (高学民, 2000), 随着农业的发展和化肥的大量使用, 对农田施用的化肥中有 30% ~ 50% 的 N 通过淋溶而损失 (唐莲等, 2003), 这部分损失的氮可以通过地下水、农田排水渠进入长江. 另外, 长江流域还是工业集中区和人口密集区, 大量工业和生活污水排入长江, 如 (刘振胜等, 2006) 报道, 2005 年长江流域的污水排放量已达 $296.4 \times 10^9\ \text{t}$. 因此, 地下水、农田排水和污水将直接携带大量 N_2O 进入长江. 另一方面, 地下水、农田排水和污水还将大量氮带入长江中, 据统计, 1997 年向长江流域输入的 N 达到 $7.8 \times 10^9\ \text{kg}\ a^{-1}$, 其中, 由于化肥的使用而增加的 N 达到 $4.4 \times 10^9\ \text{kg}\ a^{-1}$ (Yan *et al.*, 2003). 大量外部氮源的输入必然增加水体中通过硝化和反硝化等生物过程产生 N_2O 的速率, 从而使长江中溶存 N_2O 浓度较高, 处于过饱和状态.

表 2 世界部分河流溶存 N_2O 浓度及饱和度

Table 2 Compilation of the concentrations and saturations of N_2O in worldwide rivers

河流名称	调查时间	水体中 N_2O 浓度 / ($\mu\text{mol}\ L^{-1}$)	饱和度	NO_3^- 浓度 / ($\mu\text{mol}\ L^{-1}$)	参考文献
Amazon River		13.0		4.0	Richey <i>et al.</i> , 1988
Hudson River	1998-05~1999-11	19.0 \pm 8.0	185.0% \pm 43.0%	17.0~56.0	Cole <i>et al.</i> , 2001
Cole	2001-08~2002-05	44.2 \pm 5.0	272.5% \pm 32.1%	421.8 \pm 18.1	Dong <i>et al.</i> , 2004
Stour	2001-08~2002-05	53.9 \pm 4.5	297.4% \pm 25.7%	402.7 \pm 20.5	Dong <i>et al.</i> , 2004
Owell	2001-08~2002-05	60.1 \pm 5.4	389.1% \pm 31.7%	373.9 \pm 19.6	Dong <i>et al.</i> , 2004
Trent	2001-08~2002-05	43.2 \pm 3.5	228.4% \pm 18.3%	594.7 \pm 34.2	Dong <i>et al.</i> , 2004
Ouse	2001-08~2002-05	39.2 \pm 2.9	217.9% \pm 16.5%	322.8 \pm 40.3	Dong <i>et al.</i> , 2004
Millstone River	2002-03~2002-05	11.5~13.3	104.0%~123.0%	91.0~171.0	Laursen <i>et al.</i> , 2004
Iroquois River	2002-04~2002-06	13.7~27.7	134.0%~209.0%	730.0~907.0	Laursen <i>et al.</i> , 2004
长江大通	2002-10	13.4 \pm 8.7		71.0	Yan <i>et al.</i> , 2004
长江	2008-01	22.0 \pm 3.5	168.0% \pm 26.9%		本文

与文献报道的世界其它河流相比(图 5),长江干流 1 月的 N_2O 释放通量也基本处于正常范围内, 低于法国的 Seine 河 (Gamier *et al.*, 2006)、新西兰的 Lii 河 (Clough *et al.*, 2007)、美国科罗拉多州的 Platte 河 (M Mahon *et al.*, 1999) 和美国卡罗莱纳州的 Neuse 河 (Stow *et al.*, 2005), 仅高于美国纽约的 Hudson 河 (Cole *et al.*, 2001) 以及英国的 Colne 河 (Dong *et al.*, 2004). 这主要是由于不同河流的氮含量不同所致, 尤其是与硝酸盐浓度有关. 估算通量时使用的计算模型、风速、水温和流速等也对结果有一定的影响.

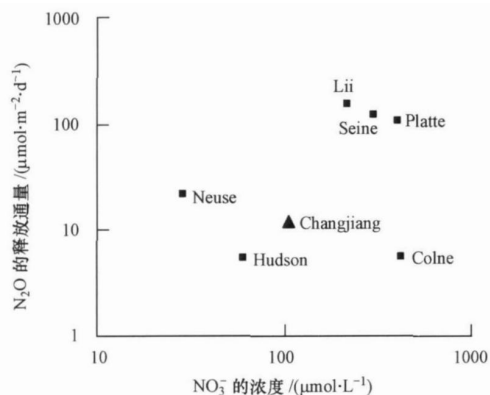


图 5 河流 NO_3^- 浓度与 N_2O 释放通量的关系

Fig. 5 Relationship between NO_3^- concentrations and N_2O fluxes of rivers

另外, 温度也是影响长江 N_2O 浓度的重要因素之一, 导致长江溶存 N_2O 出现明显的季节变化. 温度越高, 河水中的氮向沉积物扩散得越深, 微生物活跃, 越有利于反硝化、硝化-反硝化偶合作用的发生 (García-Ruiz *et al.*, 1998). 夏季温度较高时, 导致沉积物-水界面的内生有机质大大增加, 同时, 有机质的降解也较快. 这使得表层沉积物对 O_2 的消耗大为增加, 反硝化作用增强, N_2O 的产生量增多 (范成新等, 2007). 而在冬季, 虽然生物活动不活跃, 但河流流速较小, 能形成稳定的沉积物-水界面环境 (García-Ruiz *et al.*, 1998, 1999), 为 N_2O 的产生释放提供条件. 另外, 冬季温度较低, N_2O 的溶解度较大, 导致水体中 N_2O 浓度偏大, 这也是冬季 N_2O 的饱和度远低于夏季的原因之一. 长江徐六泾 N_2O 与 NO_2^- 和 NH_4^+ 相一致的季节性变化, 也表明 N_2O 是河流硝化和反硝化作用的产物. 由于影响河水中溶存 N_2O 时空分布的因素和机理复杂, 需要通过培养实验进行证明.

本文利用 2008 年 1 月长江 N_2O 的释放通量平均值以及长江现有总面积 ($86.7 \times 10^9 \text{ m}^2$), 估算出长江每年向大气释放 $\text{N}_2\text{O}-\text{N}$ 的量为 $12.0 \text{ Gg}\cdot\text{a}^{-1}$. 由于 N_2O 的释放受风速、长江溶存 N_2O 浓度的季节差异等因素影响, 此年释放量估算结果还存在一定的不确定性. 为更准确地认识长江对大气 N_2O 的区域性贡献, 在今后的研究工作中要继续注重长江流域 N_2O 季节变化研究. 中国 $\text{N}_2\text{O}-\text{N}$ 的排放量约为 $950 \text{ Gg}\cdot\text{a}^{-1}$ (王少彬等, 1993), 长江作为大气 N_2O 的源, 释放量约占中国 N_2O 释放量的 1.1%, 随着人类活动对长江的干扰加剧, 长江释放 N_2O 也会呈增加的趋势, 因此, 长江是大气 N_2O 重要的潜在来源. 长江除了向大气释放 N_2O , 还是陆地向海洋输送 N_2O 的纽带. 长期观测站徐六泾位于长江口南、北支分流处, 盐淡水锋面端部的上游, 水深大于 10 m, 年平均流量为 $29300 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ (汤奇成等, 1998), 非常适合进行长江向东、黄海输送物质通量研究. 根据长江徐六泾的年平均流量及各月的 N_2O 浓度, 估算出长江每年输入东海的 $\text{N}_2\text{O}-\text{N}$ 的量为 $0.5 \text{ Gg}\cdot\text{a}^{-1}$, 约占长江总氮的年输出总量 ($2.8 \text{ Tg}\cdot\text{a}^{-1}$) 的 0.02% (沈志良, 2004), 对长江口和邻近海域 N_2O 的分布及氮循环有重要影响.

5 结论 (Conclusions)

1) 2008 年 1 月长江宜昌到徐六泾段表层水体中 N_2O 平均浓度为 $(22.0 \pm 3.5) \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 底层水中 N_2O 浓度与表层基本一致, 长江从宜昌到徐六泾, N_2O 浓度大致呈现增加趋势. 支流和湖泊入江口的 N_2O 平均浓度一般明显高于干流邻近站位的浓度.

2) 长江徐六泾段水体中 N_2O 全年平均浓度为 $(19.4 \pm 7.3) \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 呈现明显的季节变化特征, 即夏、冬季远大于春、秋季. 长江徐六泾段 N_2O 年平均饱和度为 $213.0\% \pm 69.3\%$, 夏季饱和度最高, 而其他季节 N_2O 饱和度差别不大.

3) 长江流域 N_2O 基本处于过饱和状态, 是大气的净源. 长江各站点 N_2O 的释放通量平均为 $(13.7 \pm 14.6) \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$. 长江徐六泾段 N_2O 的年平均释放通量为 $(43.9 \pm 24.9) \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$. 初步估算出长江每年向大气释放 $\text{N}_2\text{O}-\text{N}$ 的量为 $12.0 \text{ Gg}\cdot\text{a}^{-1}$, 约占中国 N_2O 排放量的 1.1%. 而长江输入东、黄海的 $\text{N}_2\text{O}-\text{N}$ 的年通量为 $0.5 \text{ Gg}\cdot\text{a}^{-1}$, 对长江口及其邻近海域 N_2O 分布及氮的生物地球化学循

环有重要影响.

致谢: 感谢华东师范大学河口海岸国家重点实验室的老师和同学帮助采集样品, 并提供温度、溶氧和 pH 等数据, 谨此致谢!

责任作者简介: 张桂玲 (1972—), 女, 副教授, 主要从事海洋环境科学研究, E-mail guilingzhang@ouc.edu.cn, Tel + 86-532-66782005

参考文献 (References):

- Bao X, Watanabe M, Wang Q, *et al.* 2006 Nitrogen budgets of agricultural fields of the Changjiang River basin from 1980 to 1990 [J]. *Science of the Total Environment* 363(1-3): 136-148
- 陈静生. 2006 河流水质原理及中国河流水质 [M]. 北京: 科学出版社, 121-124
- Chen J S. 2006 Principles of River Water Quality and Water Quality of Rivers in China [M]. Beijing: Science Press, 121-124 (in Chinese)
- Cough T J, Buckthorpe L E, Kellner F M, *et al.* 2007 Diurnal fluctuations of dissolved N_2O concentrations and estimates of N_2O emissions from a spring-fed river: implications for IPCC methodology [J]. *Global Change Biology* 13(5): 1016-1027
- Cole J J, Caraco N F. 2001 Emission of nitrous oxide (N_2O) from a tidal freshwater river: the Hudson River, New York [J]. *Environmental Science and Technology* 35: 991-996
- Dong L F, Nedwell D B, Colbeck I, *et al.* 2004 Nitrous oxide emission from some English and Welsh rivers and estuaries [J]. *Water, Air, & Soil Pollution Focus* 4: 127-134
- 范成新, 王春霞. 2007 长江中下游湖泊环境地球化学与富营养化 [M]. 北京: 科学出版社, 274-278
- Fan C X, Wang C X. 2007 Environmental Geochemistry and Eutrophication of the Lakes of Yangtze Middle and Lower Reaches [M]. Beijing: Science Press, 274-278 (in Chinese)
- 高学民. 2000 长江沿程河湖及城市内河水质评价与模拟研究 [D]. 北京: 北京大学, 12-13
- Gao X M. 2000 Water quality assessment and modeling of rivers and lakes along the Yangtze River [D]. Beijing: Peking University, 12-13 (in Chinese)
- García-Ruiz R, Pattinson S N, Whitton B A. 1998 Denitrification and nitrous oxide production in sediments of the Wiske, a lowland eutrophic river [J]. *Science of the Total Environment* 210-211: 307-320
- García-Ruiz R, Pattinson S N, Whitton B A. 1999 Nitrous oxide production in the river wale-Ouse, North-East England [J]. *Water Research* 33(5): 1231-1237
- Garnier J, Cbron A, Tallec G, *et al.* 2006 Nitrogen behaviour and nitrous oxide emission in the tidal Seine River estuary (France) as influenced by human activities in the upstream watershed [J]. *Biogeochemistry* 77: 305-326
- Laursen A E, Seitzinger S P. 2004 Diurnal patterns of denitrification oxygen consumption and nitrous oxide production in rivers measured at the whole reach scale [J]. *Freshwater Biology* 49(11): 1448-1458
- Liu S M, Zhang J, Chen H T, *et al.* 2003 Nutrients in the Changjiang and its tributaries [J]. *Biogeochemistry* 62: 1-18
- 刘振胜, 姜兆雄, 杨永德, 等. 2006 长江流域及西南诸河水资源公报 [OL]. 武汉: 长江水利委员会, 2007-03-01, <http://www.lm.cn/basicdata/communique/200703/20070301-36217.htm>
- Liu Z S, Jiang Z X, Yang Y D, *et al.* 2006 Water resources bulletin of the Yangtze River Basin and Southwest Rivers [OL]. Wuhan Yangtze Water Resources Commission <http://www.lm.cn/basicdata/communique/200703/20070301-36217.htm> (in Chinese)
- MMahon P B, Dennehy K F. 1999 N_2O emission from a nitrogen enriched river [J]. *Environmental Science and Technology* 33(1): 21-25
- Raymond P A, Cole J J. 2001 Gas exchange in rivers and estuaries: Choosing a gas transfer velocity [J]. *Estuaries* 24: 312-317
- Richey J E, Devol A H. 1988 Biogenic gases and the oxidation and reduction of carbon in Amazon River and floodplain waters [J]. *Limnology Oceanography* 33(4): 551-561
- Seitzinger S P, Kroeze G, Styles R V. 2000 Global distribution of N_2O emissions from aquatic systems: natural emissions and anthropogenic effects [J]. *Chemosphere-Global Change Science* 2(3-4): 267-279
- 沈志良. 2004 长江氮的输送通量 [J]. *水科学进展*, 15(6): 752-759
- Shen Z L. 2004 Nitrogen transport fluxes in the Yangtze River [J]. *Advances in Water Science* 15(6): 752-759 (in Chinese)
- Stow C A, Walker J T, Cardoch L, *et al.* 2005 N_2O Emission from Streams in the Neuse River Watershed, North Carolina [J]. *Environmental Science and Technology* 39: 6999-7004
- 唐莲, 白丹. 2003 农业活动非点源污染与水环境恶化 [J]. *环境保护*, 3: 18-20
- Tang L, Bai D. 2003 Effect of agricultural non-point source pollution on water environment [J]. *Environmental Protection* 3: 18-20 (in Chinese)
- 汤奇成, 熊怡. 1998 中国河流水文 [M]. 北京: 科学出版社, 133-134
- Tang Q C, Xiong Y. 1998 River Hydrology of China [M]. Beijing: Science Press, 133-134 (in Chinese)
- Wang H J, Yang Z S, Wang Y, *et al.* 2008 Reconstruction of sediment flux from the Changjiang (Yangtze River) to the sea since the 1860s [J]. *Journal of Hydrology* 349: 318-332
- 王少彬, 苏维瀚. 1993 中国地区氧化亚氮排放量及其变化的估算 [J]. *环境科学* 14(3): 42-46
- Wang S B, Su W H. 1993 Emissions and changes of nitrous oxide in China [J]. *Environmental Science* 14(3): 42-46 (in Chinese)
- Waminkhof R. 1992 Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean [J]. *Journal of Geophysical Research* 97: 7373-7382

- Weiss R F, Price B A. 1980 Nitrous oxide solubility in water and seawater[J]. *Marine Chemistry*, 8: 347-350
- 徐开钦, 林诚二, 牧秀明, 等. 2004 长江干流主要营养盐含量的变化特征——1998~1999年日中合作调查结果分析[J]. *地理学报*, 59(1): 118-124
- Xu K Q, Lin C E, Mu X M, *et al*. 2004 Characteristics of water quality in the Changjiang River: Observations conducted in 1998 and 1999 [J]. *Acta Geographica Sinica*, 59(1): 118-124 (in Chinese)
- Yan W J, Laursen A E, Wang F, *et al*. 2004 Measurement of denitrification in the Changjiang River [J]. *Environmental Chemistry*, 1: 95-98
- Yan W J, Zhang S, Sun P, *et al*. 2003 How do nitrogen inputs to the Changjiang basin impact the Changjiang River nitrate: A temporal analysis for 1968-1997[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 17: 1091-1099
- 晏维金, 章申, 王嘉慧. 2001 长江流域氮的生物地球化学循环及其对输送无机氮的影响——1968~1997年的时间变化分析[J]. *地理学报*, 56(5): 505-514
- Yan W J, Zhang S, Wang J H. 2001 Nitrogen biogeochemical cycling in the Changjiang drainage basin and its effect on Changjiang river dissolved inorganic nitrogen: Temporal trend for the period 1968-1997[J]. *Acta Geographica Sinica*, 56(5): 505-514 (in Chinese)
- 张峰. 2007. 黄海及长江口海域溶存氧化亚氮和甲烷的分布及海气交换通量研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 35-49
- Zhang F. 2007. The distributions and air-sea exchange fluxes of methane and nitrous oxide in Yellow Sea and the Yangtze River Estuary[D]. Qingdao: Ocean University of China, 35-49 (in Chinese)
- Zhang G L, Zhang J, Ren J L, *et al*. 2008 Distributions and sea-to-air fluxes of methane and nitrous oxide in the North East China Sea in summer[J]. *Marine Chemistry*, 110(1-2): 42-55