

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

晏维金¹, 王 蓓^{1,2}, 李新艳^{1,2}, 王 芳¹

(1.中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101; 2.中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 氧化亚氮(N_2O), 既是一种重要的温室气体, 又是破坏大气臭氧层的物质之一, 由人类活动导致的 N_2O 年排放量正以平均每年约 0.25% 的速率增加。河流作为陆地生态系统向海洋生态系统输送物质的重要通道之一, 其氮素负荷量也在逐年上升, 相应地, 河流释放的 N_2O 已经越来越成为大气 N_2O 的一个重要的源。本文对河流溶存 N_2O 的形成机理、影响因素、测定方法及其在水-气界面交换通量的测定、计算方法和模型、稳定同位素分析方法等方面的若干研究进展进行了综述。

关键词: 河流; N_2O ; 稳定同位素分析; 水-气交换通量

中图分类号: X511 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2043(2008)01-0015-08

Summary of Studies on Environmental Chemical Process of Dissolved N_2O in Rivers and the Exchange Flux Between Water-Air Interface

YAN Wei-jin¹, WANG Bei^{1,2}, LI Xin-yan^{1,2}, WANG Fang¹

(1. Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: N_2O is an important type of greenhouse gas as well as an ozonosphere-destroying material. The annual amount of N_2O resulted from human activities is increasing by 0.25% each year. River is an important channel to transfer materials from terrestrial ecosystem to aquatic ecosystem, riverine nitrogen flux is increasing per year, too. Accordingly, N_2O released by rivers is becoming one of important sources to atmosphere. This paper summarizes the recent advances in the following aspects: N_2O dissolved in rivers and its forming mechanisms, influencing factors, as well as the determination method. In addition, exchange flux of N_2O between the air-water interface and analysis method of stable isotopes are also discussed.

Keywords: river; N_2O ; analysis method of stable isotopes; flux between water-air interface

大气中的痕量气体氧化亚氮(N_2O), 是一种重要的温室气体^[1], 其增温潜势是 CO_2 的 300 倍^[2]。另外, N_2O 也是破坏大气臭氧层的物质之一^[3]。由人类活动导致的 N_2O 年排放量约为 4.5 Tg (1 Tg = 10^{12} g), 并以平均每年约 0.25% 的速率增加^[4]。冰芯数据分析的结果也显示, 工业革命之前大气中的 N_2O 的体积浓度约为 $(287 \pm 1) \text{ nL} \cdot \text{L}^{-1}$, 目前大气中 N_2O 的体积浓度已

增至 $(314 \pm 1) \text{ nL} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[5]。因此, N_2O 是“京都议定书”中明确规定的主要削减的温室气体之一。

大气 N_2O 浓度增加绝大部分都与人类对氮循环的干扰有关^[6], 人类活动所导致的氮负荷的增加相应地增加了陆地和水生生态系统 N_2O 的释放量^[7,8]。河流生态系统作为陆地氮汇的主要途径之一, 其 N_2O 的释放量也随着河流含氮量的增加而相应地增加, 在全球尺度上, 目前河流每年产生的 N_2O 量约为 1.8 Tg N, 已占到全球 N_2O 释放量的 25% 左右^[9]。最新的研究 (<http://www.unesco.org/water/ihp/>) 表明, 河流水坝建设, 也可能增加温室气体 (包括 N_2O) 的释放。

因此, 研究河流 N_2O 的相互作用机理和关键过程, 弄清河流释放 N_2O 的通量和时空变化规律, 对于

收稿日期: 2007-06-08

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20377039, 20777073); 中国科学院地理科学与资源研究所三期创新项目; 中国科学院地理科学与资源研究所基金延伸项目 (CXIOG-A05-01)

作者简介: 晏维金 (1964—), 男, 安徽和县人, 博士, 研究员, 博士生导师, 研究方向为营养元素环境与生物地球化学过程。

E-mail: yanwj@igsrr.ac.cn

了解河流氮的迁移转化过程,确定我国河流在释放 N_2O 源上的贡献,评价河流水坝建设对河流释放的影响,及评定未来天气变化进而寻找缓解和管理措施等都有重要的科学意义和实际意义。

1 氮循环的主要过程和关键问题

现在,全球每年通过人类活动新增的活性氮量约为 165 Tg,这些活性氮通过生物地球化学循环而进入环境中,大约是自然生态系统生物固氮量(每年约为 90 Tg 氮)的 2 倍^[10]。全球人口的急剧增长,工农业生产的急速发展,化学氮肥和化石燃料消耗量的陡然升高,是造成人为活化氮急剧增加的主要原因^[11]。人类活动所导致的过量氮负荷严重地扰乱了自然界的氮循环,产生了严重的环境后果,如:温室气体、臭氧层破坏、酸沉降、水体酸化和富营养化、土壤养分流失和土壤肥力下降、生物多样性损失等^[12-14]。

河流是陆地生态系统向海洋生态系统输送物质的一个重要通道^[15],其在全球和区域生物地球化学循环中的作用已越来越受到人们的关注^[16,17]。据估算,在全球范围内经河流输入到海洋的氮素总量平均约为 $40.6 \text{ Tg} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[18],相当于人类活动增加的总的氮输入的 30%^[11]。随着陆地生态系统人为活化氮量的急剧增加,河流的氮素负荷量也势必会相应地增加,河口、滨岸地区接纳的氮素通量和河流本身释放的 N_2O 通量自然也将逐年上升,河流每年产生的 N_2O 量已占到全球 N_2O 释放量的 25% 左右^[9](图 1)。

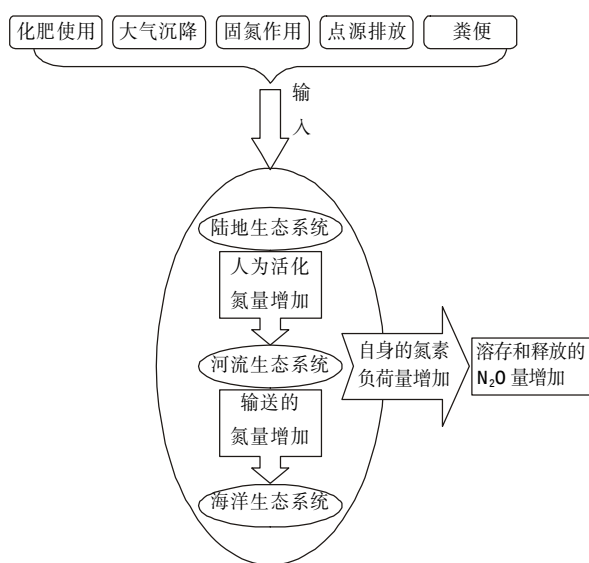


图 1 与河流相关的氮循环的关键过程示意图

Figure 1 Schematic diagrams of key processes of nitrogen cycles related to rivers

2 河流 N_2O 的研究现状

河流 N_2 和 N_2O 的释放是减少河流氮负荷量的重要途径,所以近年来,一些学者分别对全球各种类型河流的 N_2O 释放通量进行了观测和研究。McMahon^[19]在 1994—1995 年使用密闭的通量箱测定了科罗拉多州 South Platte 河的 N_2O 释放量,并计算得出 South Platte 河每年的 N_2O 释放总量约为 $2 \times 10^4 \sim 6 \times 10^4 \text{ kg N}$,研究还显示总无机氮量和温度是 N_2O 释放率的主要影响因素。Stow 等^[20]使用静态箱法对 Neuse 河的研究结果也表明硝酸盐是 N_2O 释放最主要的控制因素(图 2)。García-Ruiz 等^[21]1995 年 8 月至 1996 年 12 月,在英格兰东北部地区的 Swale-ouse 河及其富营养化严重的支流 Wiske 河上设置了 6 个样点,使用沉积物通量箱测量了 N_2O 的产生,Swale-ouse 河 N_2O 的释放通量为: $14 \sim 100 \mu\text{mol N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ (相当于 $1.71 \times 10^{-3} \sim 12.3 \times 10^{-3} \text{ kg N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$)。Cole^[6]等将实测和模型模拟方法结合起来,估测了 Hudson 河释放到大气中的 N_2O 通量,结果显示 Hudson 河释放的 N_2O 通量约 $5.6 \times 10^{-3} \text{ kg N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ 。Laursen 和 Seitzinger^[22]2002 年对 3 条小河流(Iroquois 河、Sugar Creek 河、Millstone 河)春季和夏季的反硝化作用、净耗氧量和进入大气的净 N_2O 通量进行了观测,研究显示,净耗氧量和 N_2O 净通量都是夜间高于白天, N_2O 进入大气的净通量范围为: $0.4 \sim 60 \mu\text{mol N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。Hlaváčková 等^[23]对捷克的 Sitka 溪流释放的温室气体通量进行了观测,用静态箱法测量到的沉积物 N_2O 平均释放量为 $0.3 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,计算出的水—气界面 N_2O 通量为 $9.8 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,而用漂浮通量箱测量得到的 N_2O 释放量为 $1.6 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。Garnier 等^[24]1993—2003 年在塞纳河河口的研究估计出该地区的 N_2O 释放量可达 $1.46 \times 10^4 \text{ kg N}$ 。

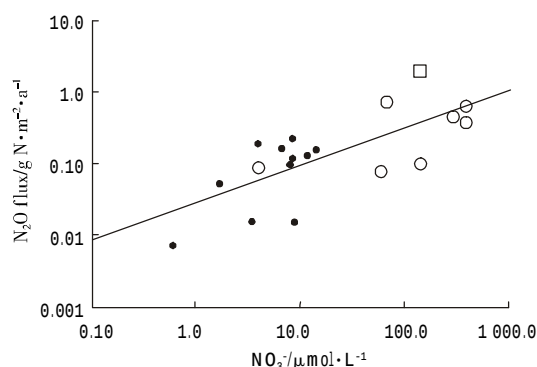


图 2 N_2O 释放量与 NO_3^- 之间的关系^[20]

Figure 2 Cross-sectional relationship of N_2O emission rates vs nitrate concentrations^[20]

a^{-1} 左右。Clough 等^[25]在新西兰岛南岛 Canterbury 区使用漂浮通量箱观测了当地一条河流的 N_2O 通量, N_2O 通量的范围为: $2.7\sim 35.8 \mu\text{mol N}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。结果还显示, N_2O 通量与溶解的 N_2O 浓度之间有显著的关系, 但与 NO_3^- 浓度之间没有显著的关系。

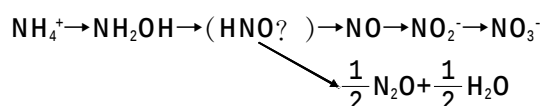
上述研究表明, 河流释放的 N_2O 已经成为大气 N_2O 一个重要的源, 但同时可以看到, 不同方法、不同河流测定的 N_2O 释放通量有较大差异, 这可能是由方法本身的缺陷(如通量箱法会忽视风速的影响等)和河流本身的性质所决定的。另外, 值得注意的是, 测量河流特别是大河流与其上部大气之间的 N_2O 通量的研究仍然比较少见^[6]。

3 河流溶存 N_2O 的形成机理和影响因素

在河流 N_2O 的来源和形成机理方面, 目前的研究主要体现在河流氮的反硝化过程方面^[19, 26-29]。尽管河流 N_2O 的产生与河流反硝化过程密切相关, 但河流 N_2O 的形成机理仍不清楚。对陆地和海洋生态系统的研究显示, N_2O 的产生过程可能来源于硝化与反硝化作用的耦合过程^[30, 31]。

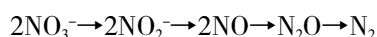
河流同海洋类似, 存在的可能的溶解 N_2O 的产生机制有 3 种: 硝化作用、反硝化作用、同化 NO_3^- 还原作用^[32]。

硝化作用的化学反应式可用下式来表示^[33]:



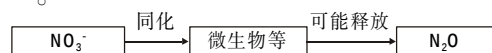
式中: NH_2OH 叫做羟胺, 是铵氧化成 NO_2^- 的中间产物。业已证明, 硝化过程也可产生 N_2O 。然而在这一反应中, N_2O 是否通过式中的 HNO (硝酰)产生还不清楚。因为 NH_2OH 进一步氧化是不是形成了 HNO 这样的中间产物还没有最后确定, 所以打上了一个问号。

反硝化作用的化学反应式可用下式来表示^[33]:



N_2 是反硝化过程的最终产物, N_2O 和 NO 也很常见, 而且在某些条件下, N_2O 可以成为反硝化过程的主要产物^[34]。

除了硝化作用和反硝化作用外, 同化还原作用可能也是河流中 N_2O 形成的一个机制。即生物生长过程中对 NO_3^- 的吸收和利用的过程中可能形成大量的 N_2O ^[35, 36]。



影响河流溶存 N_2O 的主要因素包括: 溶解氧、温

度、河流氮赋存形态等^[20]。对海洋的研究结果显示, 通常情况下, 水体溶解 N_2O 浓度和水体中溶解氧(DO)的浓度呈负相关关系^[37]。Yoshinari^[38]发现海洋中表观 N_2O 产量和表观耗氧量之间存在正相关关系, 可通过以下方程式进行表示:

$$\Delta \text{N}_2\text{O} = k \text{AOU}$$

$$\Delta \text{N}_2\text{O} = \text{N}_2\text{O}_{\text{ob}} - \text{N}_2\text{O}_{\text{sa}}$$

$$\text{AOU} = \text{O}_{2\text{sa}} - \text{O}_{2\text{ob}}$$

式中, $\text{N}_2\text{O}_{\text{ob}}$ 为观测到的海水溶解 N_2O 浓度; $\text{N}_2\text{O}_{\text{sa}}$ 为在特定温度、盐度下海水中 N_2O 的饱和浓度; AOU 为海水的表观耗氧量; $\text{O}_{2\text{sa}}$ 为特定温度、盐度下海水中 O_2 的饱和浓度; $\text{O}_{2\text{ob}}$ 为观测到的海水溶解 O_2 浓度; k 为一常数。但是, 海洋中溶解态 N_2O 和溶解 O_2 之间的相关性有一定的范围^[37]。河流 N_2O 溶解度还会受到水体温度的影响, 一般情况下, N_2O 在水中的溶解度随温度的升高而降低。温度对硝化作用的影响有两重性, 一方面随着温度升高硝化细菌的活性增强; 另一方面温度升高也会影响其他因素如溶解氧的浓度降低, 导致硝化速率下降, 从而影响水中 N_2O 的浓度^[39]。反硝化作用温度升高时, 反硝化速率变大, 但 $\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2$ 比值会变小^[40]。此外, 河流氮赋存形态对河流溶存 N_2O 有显著影响。研究显示^[20], 河流中溶存 N_2O 的分布与 NO_3^- 的分布一般呈正相关关系, 与还原性的 NH_4^+ 等的浓度存在负相关关系。影响河流中 N_2O 浓度的其他因素还包括 pH ^[41]、溶解有机碳含量^[20]、光照^[42]等。

4 稳定同位素分析方法

在探讨水体氮素来源以及氮转化机制等问题时, 稳定同位素法已成为一个重要的研究手段, 已被广泛地应用于各类水环境示踪无机氮来源、迁移和转化研究^[43, 44], 国内也有多位学者利用氮、氧同位素开展了这方面的研究^[45-47], 但基本集中在地下水硝酸盐污染方面。国外方面, Kellman 等^[48]报道了在一个小的农业河流中由于反硝化作用, 导致 $\delta^{15}\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的显著增加, Ging 等^[49]在 Austin 区的研究结果表明枯水期河流 NO_3^- 相对于丰水期富集 ^{15}N 和 ^{16}O , Sebilo 等^[50]利用同位素数据说明赛纳河中硝化作用和反硝化作用同时存在。总之, 一些科学家先后利用稳定同位素技术对河流中氮素循环的各个环节开展了研究。

自然界中氮的原子形式有 ^{14}N 和 ^{15}N (N 同位素)两种, 不同的物质氮同位素组成不同, 科学家们以大气的氮同位素比值($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$)为标准值, 按下式计算

氮同位素值 $\delta^{15}\text{N}$:

$$\delta^{15}\text{N} (\%) = \left[\left(\frac{{}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}}{({}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N})_{\text{标准}}} - 1 \right) \times 100 \right]$$

含氮物质发生各种生物物理化学反应时 ^{15}N 和 ^{14}N 的反应速率不同,产物和反应物(没有完全消耗的)的 $\delta^{15}\text{N}$ 就不同,这就是所谓的同位素效应^[45],经常用反应速率常数的比值(k_{14}/k_{15})表示,为了研究方便,用一个更为直观的比值即同位素分馏值(β_{obs})来表示:

$\beta_{\text{obs}} = ({}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N})_{\text{反应物}} / ({}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N})_{\text{产物}}$, β_{obs} 是一个大于 1 的数值,它与 1 相比,就可以得出产物中 ^{15}N 减少的量。 $\delta^{15}\text{N}$ 指标最先应用于研究海洋中 N_2O 的生成机理^[51]。

已有的研究表明^[52],硝化作用生成的 N_2O 来自于中间产物 NO_2^- 的还原,而非直接来自 NH_4^+ ,由于 NH_4^+ 生成 NO_2^- 和 NO_2^- 生成 N_2O 两过程的 N 同位素分馏系数分别约为 1.032 0 和 1.035 3^[53],因此硝化作用生成的 N_2O 贫 ^{15}N , 贫 ^{15}N 的 N_2O 是存在硝化作用的有力证据。 N_2O 富 ^{15}N 则与反硝化作用有关^[53],反硝化作用生成的 N_2O 其 $\delta^{15}\text{N}$ 主要取决于 N_2O 产生和消耗过程中的同位素效应,即反硝化作用过程既能产生 N_2O 也能将 N_2O 进一步还原为 N_2 , 该还原过程引起的同位素分馏将使残留 N_2O 比基质 NO_3^- 略富 ^{15}N 。通过测量和比较 N_2O 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 库中 ^{15}N 的丰度,能够确定硝化和反硝化两个过程的相对重要性。

除 $\delta^{15}\text{N}$ 指标外, N_2O 的 $\delta^{18}\text{O}$ 指标同样能提供其生成过程信息,由于氧的分子量更大和不断参与氧化还原过程, N_2O 的 $\delta^{18}\text{O}$ 变化范围可能更大,故可能比 $\delta^{15}\text{N}$ 更有效^[53]。 N_2O 与 H_2O 和 O_2 之间很低的 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素交换能力^[54]也在一定程度上为 $\delta^{18}\text{O}_{\text{N}_2\text{O}}$ 指标的应用提供了基础。

前人的研究表明^[55-57],对同一释放源来自硝化作用的 N_2O 相对贫 ^{18}O 而来自反硝化作用的 N_2O 相对富 ^{18}O 。硝化作用生成的 N_2O 源自 NH_4^+ 氧化产生的 NO_2^- 的还原过程, NH_4^+ 氧化成 NO_2^- 时, NO_2^- 中的氧等量地来自环境中的 O_2 和 H_2O ^[55],因此,硝化作用生成的 N_2O 其 $\delta^{18}\text{O}_{\text{N}_2\text{O}}$ 主要取决于环境中为 NO_2^- 提供氧源的 O_2 和 H_2O 的氧同位素组成,同时也受硝化作用过程同位素动力学效应的影响。反硝化作用生成的 N_2O 是 NO_3^- 还原过程的中间产物,其氧主要来自反硝化基质 NO_3^- ,除去反硝化作用过程的同位素动力学效应的影响外, NO_3^- -O 决定着 N_2O 的 $\delta^{18}\text{O}$ 特征。 N_2O 进一步还原为 N_2 的过程也使残留 N_2O 富 ^{18}O 。通

过测量和比较 N_2O 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 库中 ^{18}O 的丰度,能够对根据 ^{15}N 测定得出的结论进行补充和验证。

需要特别指出的是,现实环境中河流内的氮循环过程是十分复杂的,而各种生物过程、化学过程和物理过程都有可能引起氮、氧同位素的分馏作用,再加上取样和测试技术的不完善,这些都限制了稳定同位素法在分析研究河流中 N_2O 形成机理时的应用。

5 河流溶存 N_2O 及其在水—气界面释放通量

N_2O 通量是指单位时间内单位面积上的 N_2O 变化量,正值表示气体从土壤或水体向大气排放,负值表示土壤或水体吸收消耗大气中该气体。 N_2O 在水—气界面的通量可以通过两种方法获得,一是在现场直接测定;二是根据河水中的溶存量进行计算得到。

与陆地生态系统释放 N_2O 的测定方法相比,河流 N_2O 的测定方法(表 1)存在很大差异。其中,经常采用的方法包括:①乙炔抑制法^[58],但乙炔对硝化作用、反硝化作用和 N_2O 的分解有一定的抑制作用。②室内模拟法^[59],通过采集底泥沉积物柱,在室内模拟测定 N_2O 释放,其缺陷是不能模拟野外环境的真实情况。③通量箱测定法(图 3、4)^[19,27]是研究 N_2O 释放的较常用的观测方法,该方法特别适用于研究 N_2O 的释放动力学过程,但无法区别风速对水—气界面的交换速率的影响,特别是对于水流速度很快的河流而言,该方法仍有不足。④模型模拟法^[60],通过河流总氮负荷与河水流量的关系进行估算,虽然理论上可行,但在我国缺乏实际观测。⑤运用原位固定采样技术,在现场用小口玻璃瓶采集水样,并加入 KOH 固定,然后拿回实验室用气相色谱/电子捕获检测器(GC/ECD)测定水体中溶存 N_2O 的浓度,再根据同时测定的风

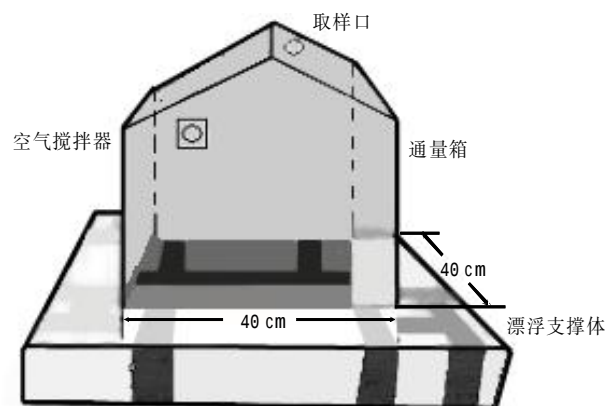


图 3 漂浮通量箱示意图

Figure 3 Schematic diagrams of floating chamber

表 1 河流 N_2O 的测定方法及优缺点Table 1 Advantage and disadvantage of measurements of N_2O released by rivers

方法	优点	缺点
乙炔抑制法 ^[58]	能直接测定河流中反硝化产生的 N_2O	乙炔对硝化作用、反硝化作用和 N_2O 的分解有一定的抑制作用
室内模拟法 ^[59]	能模拟各种参数的影响,如温度、DO等	不能模拟野外环境的真实情况
通量箱测定法 ^[19, 27]	适用于单位面积通量和动力学过程研究	不适用快速流动的河流水体
模型模拟法 ^[60]	通过河流总氮负荷与河水流量的关系进行估算	在我国缺乏实际观测
原位固定技术法 ^[26, 28]	克服河水流动、水深对测定结果的影响	不能进行动力学过程研究

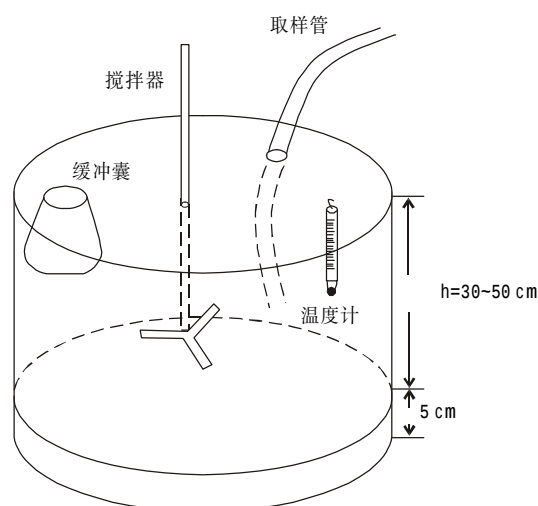


图 4 沉积物通量箱示意图

Figure 4 Schematic diagrams of sediment chamber

速、温度等参数,结合水-气界面的分子扩散模型和亨利定律,估计河流释放 N_2O 的通量,该方法可以克服河水流动对测定结果的影响^[26, 28]。

N_2O 在水-气界面的交换通量 ($F, \text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$) 可由下式计算^[6]:

$$F = k \times (\text{N}_2\text{O}_{(\text{water})} - \text{N}_2\text{O}_{(\text{eq})})$$

式中: $\text{N}_2\text{O}_{(\text{water})}$ 为 N_2O 在表层水中的浓度(可通过实际采样测量获得); $\text{N}_2\text{O}_{(\text{eq})}$ 为 N_2O 在表层水中与大气达平衡时的浓度,是根据大气中的 N_2O 分压和 N_2O 的亨利常数计算出的^[61]; k 为气体交换速度,是风速和气体 S_c 数(Schmidt number)的函数。Wanninkhof^[62]根据 bomb- ^{14}C 和 natural- ^{14}C 向海洋中的长期输入速率并进行校正后得到适于用短期风速或瞬时风速估算 k 值的计算公式,如下:

$$k = 0.31 u_{10}^2 (S_c / 600)^{-1/2}$$

式中: u_{10} 为水面上方 10 m 高度处的风速, ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)。而 S_c 数为水的动力粘度与待测气体分子扩散速率之比,对于特定气体, S_c 数与水温、盐度等物理参数有关。Wanninkhof^[62] 给出了海水中 N_2O 气体 S_c 数与水温的关系式:

$$S_c = 2301.1 - 151.1 T + 4.7364 T^2 - 0.005943 T^3$$

其中 $T = 0 \sim 30^\circ\text{C}$ 。而 Cole^[6] 在 Hudson 河上的研究进一步证明,上述 k 、 S_c 的计算公式在河流中也是基本适用的。

6 大坝对河流 N_2O 释放影响的研究

2006 年 12 月 5 日至 6 日,联合国教科文组织 (UNESCO) 在法国巴黎举办了世界水坝释放温室气体问题 “UNESCO Workshop on GHG emissions from freshwater reservoirs” 的学术会议,讨论了水坝释放温室气体 (包括 N_2O) 的问题。

其实,科学家们早在 20 世纪 90 年代中期就提出了热带大坝释放温室气体的问题^[63],但直到 21 世纪初年,这个问题才作为水库的几个严重问题之一受到普遍重视^[64, 65]。河流水坝的建设破坏了河流的连续性,使河流产生严重的破碎化。一方面,以发电为目的的闸坝建设,使库区的库容增加,被淹没的陆地植被在水库中腐烂和积累;另一方面,以防洪抗旱为目的的闸坝群建设,使天然连续的河流变成一段一段的人工池塘,河流沿岸排放的有机污染物,由于闸坝的拦截而被大量储存在河道内,成为污染物的纳污沟。此外,加上从上游冲刷到水库里的有机物的累积,大大降低了有机污染物的净化能力,使得静止的水坝比流动的河流产生更多的温室气体。

河流水坝建设导致的温室气体释放增加,尽管仍然存在很大的不确定性,但大坝对温室气体排放的影响,正引起越来越多的关注。

7 我国不同类型生态系统 N_2O 释放通量比较

国内在不同类型生态系统 N_2O 的释放通量方面开展了大量的研究工作^[66-81] (表 2)。由表 2 可知,我国对不同类型生态系统释放 N_2O 的研究更多集中在农田生态系统、草地生态系统、森林生态系统、沼泽湿地生态系统等方面,这些研究显示了不同类型生态系统 N_2O 通量的范围变化较大,相比较而言,缺乏河流

表 2 我国不同类型生态系统 N_2O 释放通量Table 2 Emission flux of N_2O in different kinds of ecosystems China

生态系统名称	观测时间范围	通量范围 (N) / $\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$
农田生态系统 ^[66~70]	1992—2004	2~17
森林生态系统 ^[71~74]	1997—2004	0.1~4
草地生态系统 ^[75~78]	1995—1998	-0.06~1
海洋生态系统 ^[79]	2004	0.003~0.07
沼泽湿地生态系统 ^[80]	2001—2005	1~5
河流生态系统 ^[81]	2000—2001	8.75

释放 N_2O 方面的研究^[26],目前国际上对我国河流释放 N_2O 数据仍然是通过模型进行理论上的估算^[9,60],缺乏实际研究。

8 小结

(1) 人为活化氮的急速增加势必导致河流氮素负荷量的显著上升,对河流溶存和释放 N_2O 的关键过程进行观测和研究具有紧迫性和现实性,探索新的途径,寻找新的方法对河流 N_2O 的形成机理、影响因素、测定方法等进行研究和确定,仍然是今后河流氮素循环过程研究的重点和难点。

(2) 我国缺乏在河流溶存和释放 N_2O 方面的研究,而目前国际上使用的我国河流释放 N_2O 的数据基本上是通过模型进行理论上的估算得到的,同样缺乏实际研究。

(3) 由于能够从水库获取的数据量很少,所以关于河流水坝建设将导致温室气体释放这一问题,仍然存在很大的不确定性,正引起越来越多的关注;同时在河流 N_2O 的形成机理、影响因素、通量测定方法等方面的研究上,还存在很多争议,没形成定论。

参考文献:

- [1] Wang W C, Yung Y L, Lacis A A, et al. Greenhouse effects due to man-made perturbations of trace gases[J]. *Science*, 2000, 194:685-690.
- [2] Jain A K, Briegleb B P, Minschwaner K, et al. Radiative forcings and global warming potentials of 39 green-house gases[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2000, 105: 20773-20790.
- [3] Crutzen P J. The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content[J]. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 1970, 96:320-325.
- [4] Khalil M A K, Rasmussen R A. The global sources of nitrous oxide[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1992, 97: 14651-14660.
- [5] Khalil M A K, Rasmussen R A, Shearer M J. Atmospheric nitrous oxide: Patterns of global change during recent decades and centuries[J]. *Chemosphere*, 2002, 47: 807 - 821.
- [6] Cole J J, Caraco N F. Emission of nitrous oxide (N_2O) from a tidal, fresh-water river, the Hudson River, New York[J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35: 991-996.
- [7] Bouwman A F. Direct emissions of nitrous oxide from agricultural soils: Nutrient cycling in agroecosystems[J]. *Fertilizer Research*, 1996, 46: 53-70.
- [8] Seitzinger S P. Denitrification in freshwater and coastal marine ecosystems: Ecological and geochemical significance [J]. *Limnology and Oceanography*, 1988, 33:702-724.
- [9] 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: 93-113.
- [10] Galloway J N, Cowling E B, Seitzinger S P, et al. Reactive nitrogen: Too much of a good thing[J]. *Ambio*, 2002, 31: 60-63.
- [11] Galloway J N, Schlesinger W H, Levy H, et al. Nitrogen fixation: Anthropogenic enhancement-environmental response[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1995, 9: 235-252.
- [12] Matson P A, Lohse K A, Hall S J. The globalization of nitrogen deposition: consequences for terrestrial ecosystems[J]. *Ambio*, 2002, 31: 113-119.
- [13] Matthews E. Nitrogenous fertilizers: Global distribution of consumption and associated emissions of nitrous oxide and ammonia[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1994, 8: 411-439.
- [14] Rabalais N. Nitrogen in aquatic ecosystems[J]. *Ambio*, 2002, 31: 102-112.
- [15] 蔡德陵, 李红燕. 稳定碳、氮同位素在河流系统研究中的应用[J]. *海洋科学进展*, 2004, 22(2): 225 - 232.
- [16] 晏维金. 人类活动影响下营养盐向河口 / 近海的输出和模型研究[J]. *地理研究*, 2006, 25(5): 825-835.
- [17] Galloway J N, Dentener F J, Capone D G, et al. Nitrogen cycles: past, present, and future[J]. *Biogeochemistry*, 2004, 70(2): 153 - 226.
- [18] Nedwell D B, Jickells T D, Trimmer M, et al. Nutrients in estuaries[G]// Nedwell D B, Raffaelli D. *Advances in Ecological Research: Estuaries* [M]. New York: Academic Press, 1999. 43 - 92.
- [19] McMahon P B, Dennehy K F. N_2O emission from a nitrogen-enriched river[J]. *Environmental Science and Technology*, 1999, 33: 21-25.
- [20] Stow C A, Walker J T, Cardoch L. N_2O Emission from Streams in the Neuse River Watershed, North Carolina[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39: 6999-7004.
- [21] Garcia-Ruiz R, Pattinson S N, Whitton B A. Nitrous oxide production in the river Swale-Ouse, North-East England[J]. *Water Research*, 1999, 33: 1231-1237.
- [22] Laursen A E, Seitzinger S P. Diurnal patterns of denitrification, oxygen consumption and nitrous oxide production in rivers measured at the

- whole-reach scale[J]. *Freshwater Biology*, 2004, 49(11): 1448–1458.
- [23] Hlaváčková E, Rulík M, Čáp L, et al. Greenhouse gas (CO_2 , CH_4 , N_2O) emissions to the atmosphere from a small lowland stream in Czech Republic[J]. *Archiv Fur Hydrobiologie*, 2006, 165 (3): 339–353.
- [24] Garnier J, Cébron A, Taliec G, et al. Nitrogen behaviour and nitrous oxide emission in the tidal Seine River estuary (France) as influenced by human activities in the upstream watershed[J]. *Biogeochemistry*, 2006, 77: 305–326.
- [25] Clough T J, Bertram J E, Sherlock R R, et al. Comparison of measured and EF_5 -r-derived N_2O fluxes from a spring-fed river[J]. *Global Change Biology*, 2006, 12:352–363.
- [26] Yan W J, Laursen A E, Wang F, et al. Measurement of denitrification in the Changjiang River[J]. *Environmental Chemistry*, 2004, 1: 95–98.
- [27] Tomaszek J A, Czerwieniec E. In situ chamber denitrification measurements in reservoir sediments: an example from southeast Poland[J]. *Ecological Engineering*, 2000, 16: 61–71.
- [28] Laursen A E, Seitzinger S P. Measurement of denitrification in rivers: an integrated, whole reach approach[J]. *Hydrobiol.*, 2002, 485: 67–81.
- [29] Garcia-Ruiz R, Pattinson S N, Whitton B A. Denitrification and nitrous oxide production in sediments of the Wiske, a lowland eutrophic river[J]. *Science of The Total Environment*, 1998, 210–211: 307–320.
- [30] Wrage N, Velthof G L, van Beusichem M L, et al. Role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2001, 33: 1723–1732.
- [31] Naqvi S W A, Yoshinari T, Jayakumar D A, et al. Budgetary and biogeochemical implications of N_2O isotope signatures in the Arabian Sea[J]. *Nature*, 1998, 394: 462–464.
- [32] Hahn J, Junge C. Atmospheric nitrous oxide: A critical review[J]. *Zeitschrift fur Naturforschung*, 1977, 32: 190–214.
- [33] Firestone M K, Davidson E A. Microbiological basis of NO and NO_2 production and consumption in soil [C]. //Andreae M O, Schimel D S. Exchange of trace gases between terrestrial ecosystems and the atmosphere[M]. Chichester: John Wiley and Sons. 1989. 7–21.
- [34] Bowden R D. Gaseous nitrogen emissions from undisturbed terrestrial ecosystems:an assessment of their impacts on local and global nitrogen budgets[J]. *Biogeochemistry*, 1986. 2:249–279.
- [35] Elkins J W, Wofsy S C, McElroy M B, et al. Aquatic sources and sinks for nitrous oxide[J]. *Nature*, 1978, 275: 602–606.
- [36] Pierotti D, Rasmussen R A. Nitrous oxide measurements in the eastern tropical Pacific Ocean[J]. *Tellus*, 1980, 32: 56–72.
- [37] 詹力扬,陈立奇. 海洋 N_2O 的研究进展[J]. *地球科学进展*, 2006, 21 (3):269–277.
- [38] Yoshinari T. Nitrous oxide in the sea [J]. *Marine Chemistry*, 1976, 4: 189–202.
- [39] 徐继荣,王友绍,孙 松. 海岸带地区的固氮、氨化、硝化与反硝化特征[J]. *生态学报*, 2004, 24(12): 2907 – 2914.
- [40] 于萍萍,张进忠,林存刚. 农田土壤 N_2O 排放过程影响因素研究进展[J]. *环境与可持续发展*, 2006, 5: 20–22.
- [41] Nagele W, Conrad R. Influence of pH on the release of NO and N_2O from fertilized and unfertilized soil[J]. *Biology and Fertility Soils*, 1990, 10 (1): 49–58.
- [42] Oslen R J. Differential photoinhibition of marine nitrifying bacteria: A possible mechanism for the formation of the primary nitrite maximum[J]. *Journal of Marine Research*, 1981, 39: 227–238.
- [43] Heaton T H E. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: a review [J]. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, 1986, 59: 87–102.
- [44] Battaglin W A, Kendall C, Chang C C Y, et al. Chemical and isotopic evidence of nitrogen transformation in the Mississippi River, 1997–98[J]. *Hydrologic Processes*, 2001, 15(7): 1285–1300.
- [45] 金赞芳,叶红玉. 氮同位素方法在地下水氮污染源识别中的应用[J]. *环境污染与防治*, 2006, 28(7): 531–535.
- [46] 朱 琳,苏小四. 地下水硝酸盐中氮、氧同位素研究现状及展望[J]. *世界地质*, 2003, 22 (4) : 396–403.
- [47] 周爱国,蔡鹤生,刘存富. 硝酸盐中 ^{15}N 和 ^{18}O 的测试新技术及其在地下水氮污染防治研究中的进展[J]. *地质科技情报*, 2001, 20(4): 94–98, 102.
- [48] Kellman L, Hillaire-Marcel C. Nitrate cycling in streams: using natural abundances of NO_3^- - ^{15}N to measure in-situ denitrification[J]. *Biochemistry*, 1998, 43: 273–292.
- [49] Ging P B, Lee R W, Silva S R. Water chemistry of Shoal Creek and Waller Creek, Austin Texas, and potential sources of nitrate. U.S. Geological Survey, Water Resources Investigations Report 96–4167. 1996: 41–67.
- [50] Sebilio M, Billen G, Grably M, et al. Isotopic composition of nitrate-nitrogen as a marker of riparian and benthic denitrification at the scale of the whole Seine River system[J]. *Biogeochemistry*, 2003, 63: 35–51.
- [51] Yoshida N, Matsuo S. Nitrogen isotope ratio of atmospheric N_2O as a key to the global cycle of N_2O [J]. *Journal of Geochemistry*, 1983, 17: 231–239.
- [52] Yoshida N. ^{15}N - depleted N_2O as a product of nitrification[J]. *Nature*, 1988, 335: 528–529.
- [53] 徐文彬. $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 指标识别环境中 N_2O 生成机理[J]. *地质地球化学*, 1999, 27(2): 16–21.
- [54] Wahlen M, Yoshinari T. Oxygen isotope ratios in N_2O from different environments[J]. *Nature*, 1985, 313:780–782.
- [55] Yoshinari T, Wahlen M. Oxygen isotope ratios in N_2O from nitrification at a water treatment facility[J]. *Nature*, 1985, 317: 349–350.
- [56] Kim K R, Craig H. Two isotope characterization of N_2O in the Pacific Ocean and constraints on its origin in deep water[J]. *Nature*, 1990, 347: 58–61.
- [57] Kim K R, Craig H. Nitrogen 15 and oxygen 18 characteristics of nitrous oxide: A global perspective[J]. *Science*, 1993, 262:1855–1857.
- [58] Seitzinger S P, Nielsen L P, Caffrey J, et al. Denitrification measurements in aquatic sediments: a comparison of three methods[J]. *Biogeochemistry*, 1993, 23: 147–167.
- [59] Risgaard-Petersen N, Skarup S, Nielsen L P. Denitrification in a soft bottom lake: evaluation of laboratory incubations[J]. *Aquatic Microbial Ecology*, 1999, 17: 279–287.
- [60] Seitzinger S P, Kroeze C, Styles R V. Global distribute of N_2O emission from aquatic systems:Natural emission and anthropogenic effects[J]. *Chemosphere: Global Change Science*, 2000, 2: 267–279.

- [61] Weiss R F, Price B A. Nitrous oxide solubility in water and seawater[J]. *Marine Chemistry*, 1980, 8: 347–359.
- [62] Wanninkhof R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1992, 97(C5): 7373–7382.
- [63] Rosa L P, Schaeffer R. Global Warming Potentials: The Case of Emissions from Dams[J]. *Energy Policy*, 1995, 23: 149–158.
- [64] Åberg J, Bergström A K, Algesten G, et al. A comparison of the carbon balances of a natural lake (L. Östräsket) and a hydroelectric reservoir (L. Skinnmuddselet) in northern Sweden[J]. *Water Research*, 2004, 38: 531–538.
- [65] Huttunen J T, Alm J, Liikanen A, et al. Fluxes of methane, carbon dioxide and nitrous oxide in boreal lakes and potential anthropogenic effects on the aquatic greenhouse gas emissions[J]. *Chemosphere*, 2003, 52: 609–621.
- [66] 徐 华, 邢光熹, 张汉辉. 太湖地区水田土壤 N_2O 排放通量及其影响因素[J]. *土壤学报*, 1995, 32: 144–149.
- [67] 邹建文, 黄 耀, 宗良纲, 等. 稻田 CO_2 、 CH_4 和 N_2O 排放及其影响因素[J]. *环境科学学报*, 2003, 23(6): 758–762.
- [68] 刘 惠, 赵 平, 林永标, 等. 华南丘陵地区农林复合生态系统晚稻田甲烷和氧化亚氮排放[J]. *热带亚热带植物学报*, 2006, 14(4): 269–274.
- [69] 王重阳, 郑 靖, 顾江新, 等. 下辽河平原单季稻田主要温室气体排放及驱动机制[J]. *农业环境科学学报*, 2006, 25(增刊): 237–242.
- [70] 许 慧, 陈冠雄, 马成新. 长白山北坡不同土壤 N_2O 和 CH_4 排放的初步研究[J]. *应用生态学报*, 1995, 6(4): 373–377.
- [71] 孙向阳, 徐化成. 北京低山区两种人工林土壤中 N_2O 排放通量的研究[J]. *林业科学*, 2001, 37(5): 57–63.
- [72] 齐玉春, 罗 辑, 董云社, 等. 贡嘎山地暗针叶林带森林土壤温室气体 N_2O 和 CH_4 排放研究[J]. *中国科学(D 辑)*, 2002, 32(11): 934–941.
- [73] 肖冬梅, 王 森, 姬兰柱, 等. 长白山阔叶红松林土壤 N_2O 排放通量的变化特征[J]. *生态学杂志*, 2004, 23 (5): 46–52.
- [74] 周存宇, 周国逸, 王跃思, 等. 鼎湖山主要森林生态系统地表 N_2O 通量[J]. *中国环境科学*, 2004, 24(6): 688–691.
- [75] 杜 睿, 王庚辰, 吕达仁, 等. 内蒙古大针茅草原的 N_2O 和 CH_4 通量变化特征[J]. *中国环境科学*, 2001, 21(4): 289–292.
- [76] 董云社, 章 申, 齐玉春, 等. 内蒙古典型草地 CO_2 、 N_2O 、 CH_4 通量的同时观测及其日变化[J]. *科学通报*, 2000, 45(3): 318–322.
- [77] 耿远波, 章 申, 董云社, 等. 草原土壤的碳氮含量及其与温室气体通量的相关性[J]. *地理学报*, 2001, 56(1): 44–53.
- [78] 王艳芬, 马秀枝, 纪宝明, 等. 内蒙古草甸草原 CH_4 和 N_2O 排放通量的时间变异[J]. *植物生态学报*, 2003, 27(6): 792–796.
- [79] 徐继荣, 王友绍, 张凤琴, 等. 大亚湾海水中 N_2O 的分布特征与通量的初步研究[J]. *热带海洋学报*, 2006, 25(3): 63–68.
- [80] 孙 丽, 宋长春, 黄 耀. 沼泽湿地 N_2O 通量特征及 N_2O 与 CO_2 排放间的关系[J]. *中国环境科学*, 2006, 26(5): 532–536.
- [81] 熊正琴, 邢光熹, 沈光裕, 等. 太湖地区湖水与河水中溶解 N_2O 及其排放[J]. *环境科学*, 2002, 23(6): 26–30.