

平原城区入湖河流氧化亚氮排放时空特征*

张润雨, 刘博毅, 朱琳, 施文卿**

(江苏省大气环境与设备技术协同创新中心, 江苏省大气环境监测与污染控制重点实验室, 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 南京 210044)

摘要: 氧化亚氮 (N_2O) 作为一种强效温室气体, 是全球气候变暖的主要贡献者之一。受大量污染物输入的影响, 城市河流一直是 N_2O 的排放热点, 但在平原地区水动力较弱的河流中其排放特征尚不清晰。研究以中国典型平原城市地区的太湖入湖河流为对象, 分析了枯水期和丰水期 N_2O 排放特征, 利用 q-PCR 技术定量了功能微生物丰度, 探讨了潜在的作用机制。研究表明, N_2O 排放通量在枯水期和丰水期的差异不显著 ($p > 0.05$), 但表现出明显的空间异质性。 N_2O 排放通量沿河流流向明显减少, 且与湖泊距离呈显著正相关 ($R^2 = 0.68$, $p < 0.001$)。河流入湖距离每减少 1 公里, N_2O 排放量减少 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 。 N_2O 排放量也随着硝化细菌与反硝化细菌丰度比值的增加而增加, 表明硝化作用及其底物氨氮对 N_2O 排放起着关键调控作用。此外还发现, 研究区 EF_{Sr} 平均值比 IPCC-2019 默认值高约 5.5 倍。研究结论深化了对平原内城市河流 N_2O 排放的认识, 为区域排放估算的改进提供了科学依据。

关键词: 平原河流; N_2O ; 脱氮; 硝化作用; 氨氮

Spatiotemporal characteristics of nitrous oxide emissions from urban rivers flowing into lakes on Taihu basin plains*

Zhang Runyu, Liu Boyi, Zhu Lin & Shi Wenqing**

(Jiangsu Collaborative Innovation Center of Atmospheric Environment and Equipment Technologies, Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environmental Monitoring & Pollution Control, College of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 21004, Jiangsu, P.R.China)

Abstract: Nitrous oxide (N_2O), a potent greenhouse gas, is a major contributor to climate warming. Urban rivers, characterized by substantial pollutant inputs, are recognized as hotspots for N_2O emissions. However, N_2O emissions in rivers with weak hydrodynamics in plain areas remain unclear. This study investigated N_2O emission patterns in rivers flowing into Lake Gehu, a plain urban area in China, and analyzed functional microbial abundance using quantitative PCR (q-PCR) to explore the underlying mechanisms during both the dry and wet seasons. The results showed no significant seasonal variation in N_2O emissions ($p > 0.05$) but highlighted pronounced spatial differences ($p < 0.05$). N_2O emissions decreased significantly along the flow direction and were positively correlated with the distance to the lake ($R^2 = 0.68$, $p < 0.001$). For every 1 km decrease in distance from the lake, N_2O emissions decreased by $0.05 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$. Furthermore, N_2O emissions increased with the ratio of nitrifying to denitrifying bacteria, highlighting the critical roles of nitrification and its substrate, ammonium, in regulating N_2O production.

*2024-1-26 收稿; 2025-02-11 收修改稿。

国家自然科学基金项目 (42422605、42277060、42477073) 和国家重点研发项目 (No. 2024YFC3214500) 联合资助。

** 通信作者; E-mail: wqshi@nuist.edu.cn。

The average EF_{N_2O} value in the study area was approximately 5.5 times higher than the default value in the IPCC-2019 guidelines. These findings enhance the understanding of N_2O emissions from urban rivers in plain areas and provide a scientific basis for improving regional emission estimates.

Keywords: Plain river; nitrous oxide; denitrification; nitrification; ammonium

氧化亚氮 (N_2O) 作为一种强效应温室气体, 是全球气候变暖的主要贡献者之一^[1-3], 其百年尺度上的增温潜力约是 CO_2 的 273 倍, 对平流层的臭氧破坏有着显著贡献^[4-5]。大气中的 N_2O 浓度从 18 世纪中期的 270×10^{-6} 增加到 2022 年的 335×10^{-6} , 年均增长约 0.2%^[6-7]。内陆水域中存在复杂的生物地球化学过程, 在 1900–2010 年间, 全球内陆水域人类与自然源 N_2O 排放量从 0.4 Tg N yr^{-1} 增加至 1.3 Tg N yr^{-1} , 对全球 N_2O 总排放量的贡献约为 7%^[8], 因此, 是评估区域或全球 N_2O 排放的关键目标^[9-10]。

N_2O 可以通过化学反硝化过程和微生物介导的氮转化过程产生^[11-12]。在微生物丰富的内陆水体中, N_2O 主要通过微生物介导的硝化作用、反硝化作用过程产生^[13-14]。在富氧条件下, 氨氧化菌将氨氮 (NH_4^+) 氧化为 NO_3^- 过程中产生副产物 N_2O ; 低氧条件下, N_2O 在反硝化细菌还原 NO_3^- 和氨氧化细菌还原 NO_2^- 过程中产生^[15-17]。氮形态及其浓度、DO 和碳氮比等是影响水体 N_2O 排放的关键环境因素^[14,18-19]。Shi 等^[20]研究表明, 在筑坝河流中, 大量颗粒有机氮被拦截, 并通过矿化转化为更具生物可降解性的 NH_4^+ , 从而增加了 N_2O 的排放。城市河流由于大量含氮污染物的输入而成为 N_2O 排放的热点, 这些污染物通常具有高度生物可降解性^[21-22]。在水动力较弱的平原地区河流中, 由于氮污染物长时间滞留、分解, 下游河道氮底物逐渐减少; 同时, 水体 N_2O 向下游输送过程中不断被还原消耗, 可能导致 N_2O 排放在下流急剧下降, 进而表现出明显的空间差异特征^[23]。然而, N_2O 排放的具体特征及其关键作用机制仍不明确。

本研究以平原地区漏湖入湖河流为对象, 通过监测丰水期和枯水期的 N_2O 排放通量揭示其时空特征, 分析了环境因子及功能微生物丰度, 探讨了 N_2O 通量时空特征的微生物作用机制。研究结果不仅加深了对平原城市河流 N_2O 排放过程的认识, 还为区域排放估算的改进提供了科学依据, 为平原城市水生态系统 N_2O 排放相关研究提供了重要参考。

1 材料与方法

1.1 研究区域

以人口密集的漏湖流域为对象 (坡度为 2.1°) (图 1)。该区域地属亚热带季风气候, 夏季炎热多雨, 冬季温和少雨。年平均温度为 16.2°C , 年平均降雨量为 272 mm ^[24]。研究区域土地利用组成分别为: 40.6% 的建筑用地, 37.7% 的水域, 21.1% 的农田, 0.4% 和 0.2% 的树木与草地 (数据来源: <https://noxlink.net/9Idy2P>)。由于高度城市化导致周围环境大量污染物输入, 区域内水质处于富营养化状态^[25]。

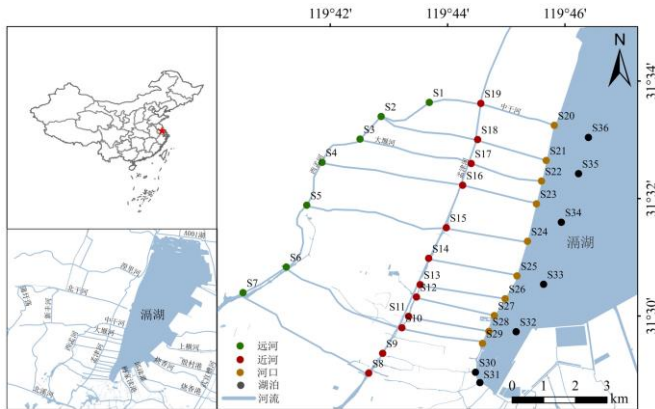


图 1 研究区域与采样位置

Fig.1 Study area and sampling location

1.2 野外采样

分别在枯水期（2022年1月）和丰水期（2022年7月）对研究区内36个采样点进行了两次调研（图1）。研究区河流水深 2.3 ± 0.1 m，流速范围 $0.05 \sim 0.12$ m·s⁻¹，年均水温 19.4 ± 8.1 °C^[26]。根据入湖距离划分为四个区域：远河区（S1-S7）、近河区（S8-S19）、河口区（S20-S29）和湖区（S30-S36），不同点位与湖泊的距离数值见附表 I。使用有机玻璃采水器从水面下 20 cm 处采集水样，其中约 500 mL 储存于塑料样品瓶中，运送至实验室后，保存于 -20°C 冰箱（DW-25L262，上海海尔股份有限公司）用于氨氮（NH₄⁺）、硝酸盐（NO₃⁻）分析。另取约 500 mL 水样，用 0.2 μm 滤膜（Whatman® Nuclepore™）当天过滤，记录过滤的水样量，并将滤膜保存在冻存管置于液氮中，运送至实验室后，存放于 -80°C 冰箱（DW-25L262，上海海尔股份有限公司）中保存，备用以提取微生物 DNA。使用彼得森抓斗收集表层沉积物（0-10 cm）于塑封袋中，用于后续分析微生物功能基因丰度。使用便携式溶解氧仪（JPB-607A，上海仪电科学仪器有限公司）和浊度仪（WZB-170，上海仪电科学仪器有限公司）原位测量水体的溶解氧（DO）、温度和浊度。使用便携式风速计（AT816，Xima Co. Ltd, China）测定采样点风速。

采用顶空平衡法分析水体溶解的 N₂O 浓度^[27]，具体操作流程为：使用装配密封阀的 50 mL 注射器抽取 20 mL 水样，再抽取周围 20 mL 空气。关闭阀门后，剧烈振荡注射器 2 min，随后将顶空气体注射至真空 Exetainer 样品瓶。同步采集每个采样点周围大气 20 mL 保存于真空 Exetainer 样品瓶（839 W, Labco, UK）。气体样品带回实验室后，使用气相色谱仪（7890B, Agilent Technologies, USA）测定，用于计算 N₂O 排放通量^[28]。气相色谱仪检测参数具体为：HP-5 毛细管色谱柱（30 m × 0.32 mm × 0.25 μm，19091J-413），色谱柱流速为 6.5 mL min⁻¹。检测器为微电子捕获检测器（μ-ECD），温度设置 300 °C。载气为高纯 N₂，进样流量 60 mL min⁻¹，柱箱温度 75 °C，氢气流速 30 mL min⁻¹，空气流速 400 mL min⁻¹。

1.3 化学分析

将水样通过 Whatman GF/F 滤膜过滤后，使用基于微孔板的比色法分析水体中的 NH₄⁺和 NO₃⁻含量^[29]。将沉积物样品经冷冻干燥（FD-1A-50，上海亿隆仪器有限公司）、研磨、筛分、2 M KCl 萃取后分析，采用微孔板比色法测定其 NH₄⁺和 NO₃⁻含量。样品需要量为 200~250 μL，最低检出限 ≤ 1 μM，具体流程详见 Ringuet 等^[30]（2011 年）。

1.4 N₂O 排放通量计算

水-气界面的 N₂O 通量使用薄边界层（TBL）模型进行估算^[31]。该通量计算如式（1）所示。

$$F = K \cdot (C_w - C_{eq}) \cdot M \quad (1)$$

式中， F 为水气界面的 N₂O 通量（mg·m⁻²·d⁻¹）； K 为气体传递系数（m·d⁻¹）； M 为 N₂O 的摩尔质量（mg·mol⁻¹）； C_w 为地表水中溶解的 N₂O 浓度（mol·m⁻³）； C_{eq} 为大气与地表水之间的 N₂O 平衡浓度（mol·m⁻³）^[32]。

K 由公式（2-5）计算^[33]：

$$K = K_{600} \cdot (S_c / 600)^n \quad (2)$$

$$K_{600} = 2.07 + 0.215 U_{10}^{1.7} \quad (3)$$

$$U_{10} = 1.22 U_z \quad (4)$$

$$S_c = 2055.6 - 137.11t + 4.3173t^2 - 0.05435t^3 \quad (5)$$

式中， K_{600} 为标准气体交换系数（m·d⁻¹）； S_c 为气体在一定温度下的施密特数^[34]； n 为常数，当 $U_{10} < 3.7$ m·s⁻¹ 时， n 为 -0.67；当 $U_{10} \geq 3.7$ m·s⁻¹ 时， n 为 -0.5^[35]； t 代表水温（°C）； U_{10} 为水面以上 10m 处的风速（m·s⁻¹）； U_z 为水面风速（m·s⁻¹）。

C_w 、 C_{eq} 根据式（6-8）计算^[36]：

$$C_w = \frac{C_h \times V_h - C_0 \times V_h + \alpha \times C_h \times V_w}{V_w} \quad (6)$$

$$C_{eq} = P_A \times K_H \quad (7)$$

$$K_H = K_H^0 \exp^{K_T \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0} \right)} \quad (8)$$

式中, C_0 和 C_h 分别为振荡 N_2O 的顶空浓度 ($mg \cdot L^{-1}$), 振荡前的浓度 C_0 具体见附表 II; V_h 和 V_w 分别为顶空体积 (20 mL) 和水样体积 (20 mL), α 为 Bunsen 系数; P_A 表示气体在大气中的分压 (ppm), K_H 为采样水温下的气体亨利常数, K_H^0 为标准气体亨利常数 ($mol \cdot L^{-1} \cdot atm^{-1}$), K_T 是亨利常数随温度变化的参数, T^0 为实际绝对温度 (K)。

基于每个采样点 N_2O 排放通量, 采用克里金空间插值法估算各水域平均 N_2O 排放量^[37]。 EF_{5r} 常被广泛用于估算河流的间接 N_2O 排放^[38-39], 本研究计算了各水域 EF_{5r} 值, 具体如下^[40]:

$$EF_{5r} = N_2O-N / NO_3^- -N \quad (9)$$

式中, N_2O-N 为水中溶解 N_2O 的氮含量 ($mg \cdot L^{-1}$), $NO_3^- -N$ 为水中 NO_3^- 的氮含量 ($mg \cdot L^{-1}$)。

1.5 DNA 提取与 q-PCR 扩增

采用实时荧光定量 PCR (q-PCR) 技术, 定量分析水体和沉积物中的硝化作用功能基因 *amoA* 和 *arch-amoA* 和反硝化作用功能基因 *nirS* 和 *nirK*。使用 DNA 试剂盒 (FastDNA Power-Max Soil DNA Isolation Kit, MP Biomedical, USA) 从 0.2 μm 滤膜残留物 (见野外采样部分) 和沉积物 (~ 0.5 g) 分别提取水体和沉积物微生物 DNA。所有反应在一个 20 μL 的体系里完成, 其中含有 10 μL SYBR® Premix Ex Taq™、0.8 μL 的牛血清白蛋白 ($3 mg \cdot mL^{-1}$, Sigma)、1 μL 的模板 DNA、适当的引物 (0.5 mmol) 和 7.6 μL 的超纯水^[20]。q-PCR 分析均使用具有 iQ5 实时荧光检测系统 (版本 2.0, Bio-Rad, 美国) 的 Bio-Rad Cycler 仪器进行, 所有样品均进行三次重复。使用已知功能基因浓度的质粒进行梯度稀释, 制备一系列标准稀释液, 每个浓度梯度设置三个平行, 再利用样品 q-PCR 程序测定各浓度梯度的循环阈值 (Ct 值)。将各浓度梯度的对数值作为横坐标, Ct 值作为纵坐标, 绘制标准曲线。质粒是委托擎科生物技术有限公司构建。为评估硝化作用和反硝化作用对 N_2O 排放调控的相对强弱, 计算了微生物因子, 即硝化作用功能基因丰度/反硝化功能基因丰度。当 N_2O 的排放量随该因子值增加而增加时, 表明硝化作用具有较强的调控效应。微生物因子的具体计算如下:

$$\delta = \frac{amoA + (arch-amoA)}{nirS + nirK} \quad (10)$$

式中, δ 定义为微生物因子, *amoA*, *arch-amoA*, *nirS* 和 *nirK* 表示基因拷贝数, 使用最小-最大缩放归一化处理^[41]。

1.6 统计分析

在 SPSS v26.0 中利用双因素方差分析对空间和季节之间 DO、 N_2O 通量和 EF_{5r} 值进行差异性检验, 显著性水平设置为 $p < 0.05$ 。在 R 4.3.1 中使用 “ggcor” 包进行 Mantel 检验, 以分析理化因素对 N_2O 排放的影响。采用 SPSSAU 对 N_2O 及影响因子进行路径分析, 探究各因子对 N_2O 排放的影响路径。此外, 使用线性回归分析评估 N_2O 排放与生化因素以及入湖距离之间的关系。

2. 结果

2.1 水和沉积物的物理化学性质

枯水期水温范围为 $4.4^{\circ}C \sim 7.3^{\circ}C$, 丰水期为 $28.7^{\circ}C \sim 36.0^{\circ}C$ 。水体浊度呈现由远河区到湖区增加的趋势。在枯水期, 远河、近河、河口和湖区的浊度分别为 31.5 ± 12.1 、 44.9 ± 11.8 、 105.2 ± 65.9 和 62.4 ± 15.7 NTU (Nephelometric Turbidity Unit)。丰水期分别增加到远河的 49.5 ± 28.4 NTU、近河的 91.4 ± 15.4 NTU、河口的 125.4 ± 53.7 NTU 和湖区的 141.2 ± 60.1 NTU。枯水期水体 DO 均值为 $11.30 \pm 1.29 mg \cdot L^{-1}$ 高于丰水期 $8.94 \pm 7.67 mg \cdot L^{-1}$, 但未表现出显著性差异 ($p > 0.05$)。枯水期和丰水期水体 NH_4^+ 浓度无显著差异 ($p > 0.05$), 但空间差异显著 ($p < 0.05$)。远河 ($0.31 \pm 0.12 mg \cdot L^{-1}$) 和近河 ($0.42 \pm 0.18 mg \cdot L^{-1}$) 的 NH_4^+ 浓度高于河口 ($0.14 \pm 0.10 mg \cdot L^{-1}$) 和湖区 ($0.05 \pm 0.06 mg \cdot L^{-1}$)。与 NH_4^+ 不同, NO_3^- 浓度表现出显著的时间变化 ($p < 0.05$)。枯水期的 NO_3^- 水平 ($1.99 \pm 0.51 mg \cdot L^{-1}$) 高于丰水期 ($0.36 \pm 0.13 mg \cdot L^{-1}$) (表 1)。

表 1 水体物理化学性质

Tab.1 Physical and chemical characteristics of water

位置	流速 / ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)		DO / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)		温度 / ($^{\circ}\text{C}$)		浊度 / (NTU)		风速 / ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)		NH_4^+ / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)		NO_3^- / ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	
	枯水	丰水	枯水	丰水	枯水	丰水	枯水	丰水	枯水	丰水	枯水	丰水	枯水	丰水
远河 (S1-S7)	0.03 ± 0.01	0.09 ± 0.02	12.31 ± 0.64	2.79 ± 1.20	6.89 ± 0.31	30.37 ± 1.21	31.47 ± 12.11	49.53 ± 28.44	1.1 ± 1.8	1.4 ± 0.7	0.41 ± 0.15	0.21 ± 0.08	2.40 ± 0.54	0.26 ± 0.13
近河 (S8-S19)	0.07 ± 0.02	0.13 ± 0.04	9.70 ± 0.69	2.20 ± 1.05	5.85 ± 0.16	30.44 ± 0.23	44.91 ± 11.82	91.36 ± 15.37	1.8 ± 0.9	1.5 ± 0.7	0.53 ± 0.18	0.30 ± 0.18	1.95 ± 0.47	0.41 ± 0.17
河口 (S20-S29)	0.02 ± 0.02	0.07 ± 0.04	11.81 ± 0.39	16.59 ± 5.84	5.11 ± 0.92	33.97 ± 2.15	105.15 ± 65.88	125.41 ± 53.69	1.2 ± 0.5	1.3 ± 0.7	0.14 ± 0.07	0.13 ± 0.13	1.67 ± 0.40	0.35 ± 0.16
湖区 (S30-S36)	/	/	12.32 ± 0.53	15.72 ± 2.26	6.63 ± 0.49	34.69 ± 0.40	62.41 ± 15.72	141.17 ± 60.06	1.3 ± 0.6	1.7 ± 0.6	0.02 ± 0.01	0.07 ± 0.11	2.12 ± 0.29	0.46 ± 0.05
Mean Sq	0.003		236.003		29.577		3047.095		1.193		0.444		1044.242	

注：表中数据表示为（均值 $\pm$ 标准差），Mean Sq 表示参数时空差异的方差值。

2.2 N₂O 通量和排放因子

N₂O 排放通量并未表现出显著的时间差异特征 ($p > 0.05$), 而空间上表现出由远河到湖区显著下降的排放趋势 ($p < 0.05$)。远河、近河、河口和湖区的 N₂O 排放量分别为 0.60 ± 0.22 、 0.43 ± 0.17 、 0.23 ± 0.04 和 $0.24 \pm 0.04 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ (图 2a)。EF_{5r} 也表现出空间异质性。丰水期从远河到湖区显著降低 ($p < 0.05$)。枯水期远河、近河、河口和湖区的平均 EF_{5r} 值分别为 0.0014、0.0017、0.0008 和 0.0008。丰水期 EF_{5r} 值呈现出远河到湖区呈下降趋势, 分别为 0.0185、0.0097、0.0046 和 0.0027 (图 2b)。

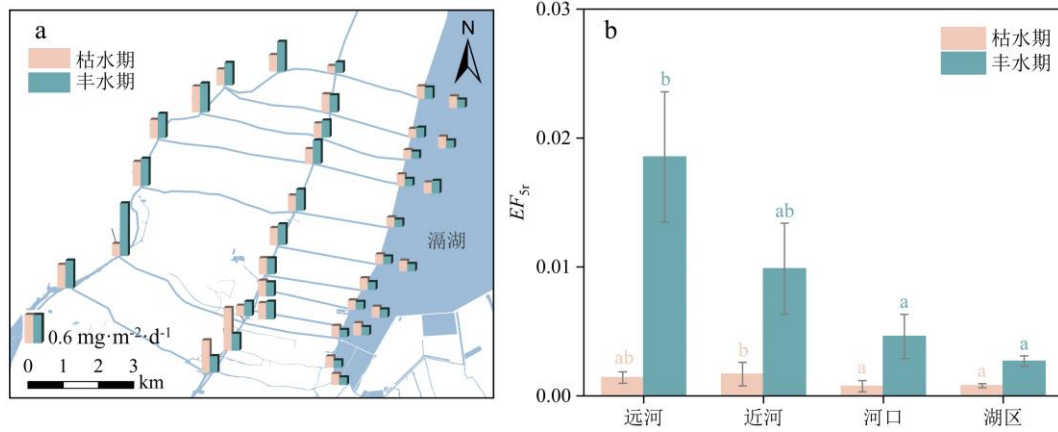


图 2 N₂O 通量 (a) 和排放因子 (b) 的时空特征

Fig.2 Spatiotemporal characteristics of N₂O air-water flux (a) and emission factor (b)

2.3 N₂O 排放与生化因素的关系

N₂O 排放与微生物因子在枯水期 ($R^2 = 0.56$, $p < 0.0001$) 和丰水期 ($R^2 = 0.61$, $p < 0.0001$) 均存在显著正相关, 但丰水期 N₂O 排放随微生物因子增加的升高幅度比枯水期更大 (图 3a)。Mental 分析表明, N₂O 排放与水体 DO ($r > 0.2$, $p < 0.01$)、NH₄⁺ ($0.15 < r < 0.2$, $p < 0.01$)、浊度 ($0.15 < r < 0.2$, $p < 0.05$) 显著正相关 (图 3b)。路径分析模型解释了 45.1% 的 N₂O 排放变化 (图 3c)。DO 和浊度对 N₂O 具有显著的负向影响, 路径系数分别为 -0.432、-0.34 ($p < 0.01$), 温度对 N₂O 具有显著的正向影响, 路径系数为 0.370 ($p < 0.01$), 水体 NH₄⁺ 通过影响硝化作用功能基因正向调控 N₂O 排放, 路径系数依次为 0.721 和 0.346 ($p < 0.01$)。

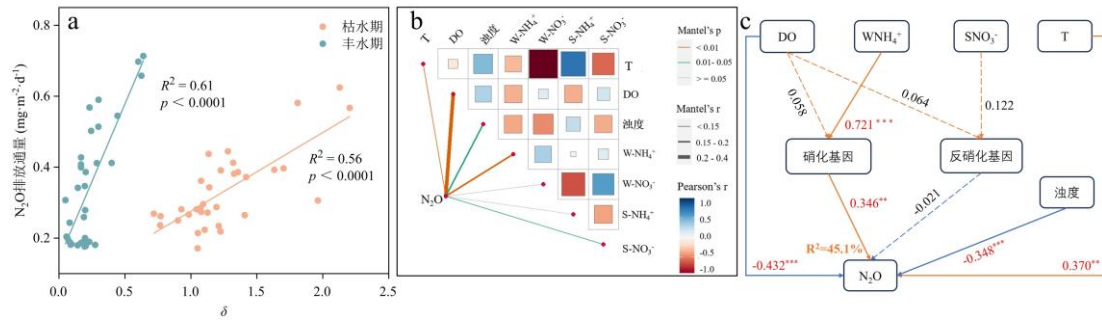


图 3 N₂O 排放与微生物 (a) 及环境因子的相关性分析 (b) 和路径分析 (c)

(在图 3b 中, “W” 和 “S” 分别表示水体和沉积物环境, 连接线的宽度和颜色分别表示 N₂O 排放与环境因素之间的相关系数 (r 值) 和显著性 (p 值), 正方形的颜色和大小表示环境因素之间的相关系数。在图 3c 中, 橙色箭头表示一个变量对另一个变量正向影响, 蓝色箭头表示负向影响; 实线箭头表示具有显著性, 虚线箭头表示不显著; 箭头上数字为标准化路径系数; * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$, *** $p < 0.001$)

Fig.3 Correlation analysis of N₂O emissions with microorganisms (a) and environmental factors (b), and path analysis (c)

(In Fig.3b, “W” and “S” represent water and sediment environments, respectively. The width and color of the connection line indicate

the correlation coefficient (r value) and significance (p value) between N_2O emission and environmental factors, respectively. The color and size of the square represent the correlation coefficient between environmental factors. In Fig.3c, orange arrows indicate a positive effect of one variable on another, while blue arrows indicate a negative effect. Solid arrows represent significant relationships, whereas dashed arrows represent non-significant ones. The numbers above the arrows denote standardized path coefficients, * indicates significance level: * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$, *** $p < 0.001$)

2.4 N_2O 排放与入湖距离的关系

N_2O 排放与入湖距离之间存在显著正相关, 表现出随入湖距离的增加而降低趋势 ($R^2 = 0.68$, $p < 0.001$)。入湖距离每增加 1 km, N_2O 排放通量增加 $5.4 \times 10^{-2} \pm 0.5 \times 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 。克里金空间插值分析表明, 研究区内每 1 km^2 河流的 N_2O 排放量相当于 3.31 km^2 湖泊区域的排放量 (图 4b)。

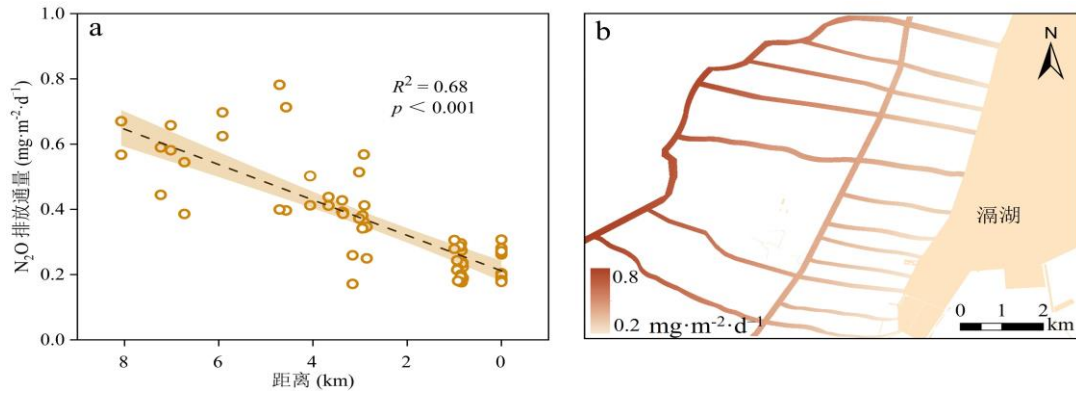


图 4 N_2O 排放通量与入湖距离的关系 (a) 以及空间插值分析 (b)

Fig.4 Relationship between N_2O emission in river and the distance into lake (a) and spatial interpolation analysis (b)

3 讨论

平原地区河流通常表现出流速缓慢、水动力较弱的特征^[42]。本研究区域河流的流速仅为 $0.05 \sim 0.12 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 输入的泥沙颗粒易于沉降, 因此浊度水平总体较低 (表 1)。湖区浊度相对较高可能因为较强的风力扰动导致了沉积物再悬浮^[43]。 N_2O 排放呈现出显著的空间异质性, 河流 N_2O 排放量比下游的湖区高 5.3 倍。这一现象是由于无机氮输入到河流后长时间滞留并分解而导致的。相关性分析显示, DO 和水体 NH_4^+ 是河流中 N_2O 排放的关键影响因素 (图 3b)。较高的 DO 为以 NH_4^+ 为底物的硝化作用提供了充足的好氧环境 ($\text{DO} > 2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。同时, 沿着河流方向, NH_4^+ 作为硝化作用的底物逐步被消耗, 下游河口和湖区的 NH_4^+ 浓度低于河流段 (表 1)。因此, N_2O 排放沿入湖方向急剧下降 (图 2a), 其每公里 N_2O 下降速度 ($5.4 \times 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$) 是人口稀少的澜沧江 ($1.2 \times 10^{-5} \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$) 的数千倍^[20]。下游 N_2O 排放急剧下降也可能与 N_2O 还原消耗增强有关, 但该过程通常发生在缺氧环境^[44], 这有待利用同位素示踪等技术进一步解析。无论丰水期还是枯水期, N_2O 排放通量均随着微生物因子增加而增加 (图 3a), 表明在本研究区域, 硝化作用对 N_2O 排放的影响大于反硝化作用。尤其在丰水期, N_2O 排放随微生物因子的增加变化更为剧烈 (图 3a), 表明硝化作用的调控效应更强。路径分析结果也同样显示, 硝化作用功能基因相较反硝化作用功能基因对 N_2O 排放具有显著的正向影响 (图 3c)。但是, 与枯水期相比, 丰水期无机氮组成发生了变化 (表 1), 硝化作用和反硝化作用对 N_2O 排放的贡献也可能随之发生变化, 有待进一步定量分析^[45]。

相关性分析和路径分析均显示, N_2O 排放与温度呈显著正相关 ($p < 0.01$, 图 3b 3c)。这是因为调控 N_2O 产生的硝化细菌和反硝化细菌对温度较为敏感^[46-47]。但是, 在本研究区域, N_2O 排放未表现出显著的季节差异 ($p > 0.05$)。这可能与硝化和反硝化功能微生物对温度的敏感性差异有关。Mao 等^[48]研究发现, 与硝化功能微生物相比, 反硝化功能微生物在高温下条件下的活性会受到抑制。本研究区丰水期水温为 $28.7^\circ\text{C} \sim 36.0^\circ\text{C}$ (表 1), 可能抑制了反硝化功能微生物的活性。同时较高的 DO 水平 (表 1) 进一步降低了 N_2O 的产生。路径分析也显示, N_2O 排放受反硝化基因的影响显著低于硝化基因 (表 1)。此外,

丰水期水体 NH_4^+ 和 NO_3^- 浓度均低于枯水期（表 1），可能进一步抑制了 N_2O 的产生，导致 N_2O 排放季节差异不显著。相关性分析也证实，与温度相比， N_2O 排放对 NH_4^+ 的敏感性更高（图 3b）。Xiao 等^[49]对 2011-2016 年太湖的研究也表明，在污染较重的湖区， N_2O 通量并未表现出明显的季节性变化，且温度对 N_2O 排放的影响弱于氮底物。因此，人为氮污染的加剧可能导致 N_2O 排放对温室气体的贡献增加，该现象值得进一步关注。

基于本研究结果，平原城市河流的 N_2O 排放通量高于人口稀少区域，约为青藏高原河流的 2.7 倍^[50]。因此，在估算平原水域 N_2O 排放时应考虑城市河流的重要性。 EF_{5r} 常用于估算河流的间接 N_2O 排放^[38-39]。与 N_2O 通量类似， EF_{5r} 在平原城市河流中也表现出显著的空间异质性（图 2b），且城市地区的 EF_{5r} 值显著高于下游非城市地区和 IPCC 默认值（0.0026）^[40]，平均值分别高出约 3.6 倍和 3.0 倍。这一差异可能与 NH_4^+ 作为 N_2O 排放关键因子密切相关，而 EF 值则反映了源自反硝化（ NO_3^- ）过程的 N_2O 排放。尽管 IPCC EF_{5r} 默认值代表全球平均值，允许局部区域 EF_{5r} 值与全球平均值存在差异^[39, 51]，但对于 EF_{5r} 值极高且广泛分布的平原城市河流，未来有必要重新核算 EF_{5r} 值，以提升区域和全球尺度上 N_2O 排放准确性。此外，本研究仅涵盖了丰水期和枯水期，未涉及平水期及其季节性变化，因此未能全面揭示不同水文时期对 N_2O 排放的综合影响。未来的研究可通过增加平水期及各季节的分析，进一步探讨平原城区河流 N_2O 排放特征及其关键机制。

4 结论

河流作为含氮污染物的第一受纳水体，是氮转化与 N_2O 排放的重要热区。本研究以我国漏湖入湖河流为对象分析了平原城市河流 N_2O 排放时空特征，利用 q-PCR 技术探讨了与 N_2O 排放相关的微生物作用机制。主要结论如下：

- 1) N_2O 排放枯水期和丰水期之间差异不显著，但空间差异显著。城区河流的 N_2O 排放量显著高于下游湖区，约为后者的 5.3 倍。
- 2) N_2O 排放沿河流入湖方向呈现急剧下降趋势，每公里减少约 $0.054 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ，远高于其他人口稀少地区的下降速率。
- 3) N_2O 排放受硝化作用及其底物 NH_4^+ 浓度的调控，随着二者浓度的升高， N_2O 排放呈现上升趋势。这与城市污水中主要以 NH_4^+ 为主的氮源特征密切相关。
- 4) EF_{5r} 表现出显著的时空空间异质性，丰水期城市区域的值显著高于非城市区域及 IPCC 默认值，这表明平原城市区域河流 N_2O 排放评估需要更加精细化。

5 附录

附表 I 和 II 见电子版（DOI: 10.18307/2025.0528）。

6 参考文献

- [1] Yao Y, Tian H, Shi H *et al.* Increased global nitrous oxide emissions from streams and rivers in the Anthropocene. *Nature Climate Change*, 2020, 10(2): 138-142. DOI: 10.1038/s41558-019-0665-8.
- [2] Forster P, Storelvmo T, Armour K *et al.* The Earth's Energy Budget, Climate Feedbacks and Climate Sensitivity [M]. Intergovernmental Panel on Climate C. Climate Change 2021 – The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge; Cambridge University Press. 2023: 923-1054.
- [3] Li H, Wang X F, Yuan X Z *et al.* Review on monitoring methods for greenhouse gases fluxes in freshwater ecosystems. *J. Lake Sci*, 2023, 35(4): 1153-1172. DOI: 10.18307/2023.0402. [李航, 王晓峰, 袁兴中等. 淡水生态系统温室气体通量监测方法综述. 湖泊科学. 2023, 35(4): 1153-1175.]
- [4] IPCC. Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, pp [R], 2023.
- [5] Ravishankara A R, Daniel J S, Portmann R W. Nitrous Oxide (N_2O): The Dominant Ozone-Depleting Substance Emitted in the 21st Century. *Science*, 2009, 326(5949): 123-125. DOI:10.1126/science.1176985.

- [6] Tian H, Xu R, Canadell J G *et al.* A comprehensive quantification of global nitrous oxide sources and sinks . *Nature*, 2020, 586(7828) : 248-256. DOI: 10.1038/s41586-020-2780-0.
- [7] Liang J, Tang W Z, Zhu Z Q *et al.* Spatiotemporal variability and controlling factors of indirect N₂O emission in a typical complex watershed. . *Water Research*, 2023, 229: 12. DOI: 10.1016/j.watres.2022.119515.
- [8] Wang J, Vilmin L, Mogollón J M *et al.* Inland Waters Increasingly Produce and Emit Nitrous Oxide . *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(36) : 13506-13519. DOI:10.1021/acs.est.3c04230.
- [9] Kortelainen P, Larmola T, Rantakari M *et al.* Lakes as nitrous oxide sources in the boreal landscape . *Global Change Biology*, 2020, 26(3) : 1432-1445. DOI: https: 10.1111/gcb.14928.
- [10] LIU T T, WANG X F, YUAN X Z *et al.* Review on N₂O emission from lakes and reservoirs. *J Lake Sci*, 2019, 31(2): 319-335. DOI:10.18307/2019.0202. [刘婷婷, 王晓峰, 袁兴中等. 湖、库水体 N₂O 排放研究进展. 湖泊科学, 2019, 31(02) : 319-335.]
- [11] YAN Q, LAI R T, ZHANG K Q *et al.* Research Progress on Soil Chemical Denitrification and N₂O Production Mechanism. *Research of Environmental Sciences*, 2020, 33(3): 736-743. DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2019.08.16.[颜青, 赖睿特, 张克强等. 土壤化学反硝化及 N₂O 产生机理研究进展. 环境科学研究, 2020, 33(3) : 736-743.]
- [12] Jones C M, Spor A, Brennan F P *et al.* Recently identified microbial guild mediates soil N₂O sink capacity . *Nature Climate Change*, 2014, 4(9) : 801-805. DOI:10.1038/nclimate2301.
- [13] Wang G, Xia X, Liu S *et al.* Distinctive Patterns and Controls of Nitrous Oxide Concentrations and Fluxes from Urban Inland Waters . *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(12) : 8422-8431. DOI:https: 10.1021/acs.est.1c00647.
- [14] 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 . *Earth-Science Reviews*, 2019, 191: 224-262. DOI: 10.1016/j.earscirev.2019.02.021.
- [15] Tang W Y, Ward B B, Beman M *et al.* Database of nitrification and nitrifiers in the global ocean . *Earth System Science Data*, 2023, 15(11) : 5039-5077. DOI:10.5194/essd-15-5039-2023.
- [16] Li L, Ling Y, Wang H *et al.* N₂O emission in partial nitrification-anammox process . *Chinese Chemical Letters*, 2020, 31(1) : 28-38. DOI: 10.1016/j.cclet.2019.06.035.
- [17] Zhu X, Burger M, Doane T A *et al.* Ammonia oxidation pathways and nitrifier denitrification are significant sources of N₂O and NO under low oxygen availability . *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2013, 110(16) : 6328-6333. DOI:10.1073/pnas.1219993110.
- [18] Peng C, Gan M F, Che J L *et al.* Study on the influence of water exchange in river hyporheic zone on nitrogen migration and transformation process. *Acta Ecologica Sinica*, 2024, 1-13(23): 1-13. DOI: 10.20103/j.stxb.202402020292.[彭闯, 干牧凡, 车景璐等. 河流潜流带中水交换作用对氮迁移转化过程的影响研究. 生态学报, 2024, 1-13(23): 1-13.]
- [19] Nguyen Quoc B, Cavanaugh S K, Hunt K A *et al.* Impact of aerobic granular sludge sizes and dissolved oxygen concentration on greenhouse gas N₂O emission . *Water Research*, 2024, 255: 121479. DOI: 10.1016/j.watres.2024.121479.
- [20] Shi W, Chen Q, Zhang J *et al.* Nitrous oxide emissions from cascade hydropower reservoirs in the upper Mekong River . *Water Research*, 2020, 173: 115582. DOI: 10.1016/j.watres.2020.115582.
- [21] Hinshaw S E, Dahlgren R A. Dissolved Nitrous Oxide Concentrations and Fluxes from the Eutrophic San Joaquin River, California . *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(3) : 1313-1322. DOI:10.1021/es301373h.
- [22] Kan C, Wang F, Xiang T *et al.* Wastewater treatment plant effluents increase the global warming potential in a subtropical urbanized river . *Water Research*, 2024, 266: 122349. DOI: 10.1016/j.watres.2024.122349.
- [23] Zhou Y W, Toyoda R, Suenaga T *et al.* Low nitrous oxide concentration and spatial microbial community transition across an urban river affected by treated sewage . *Water Research*, 2022, 216: 10. DOI:10.1016/j.watres.2022.118276.
- [24] Chao B, Cai Y J, Xu X G *et al.* Traceability of lake pollution based on aqueous fluorescence fingerprint method: A case study of Lake Gehu, Taihu Basin. *J Lake Sci*, 2023, 35(4):1330-1342. DOI: 10.18307/2023.0425. [巢波, 蔡永久, 徐宪根等. 基于水质荧光指纹法的湖泊污染溯源研究——以太湖流域溇湖为例. 湖泊科学, 2023, 35(04) : 1330-1342.]
- [25] Wu X D, Wang L, Chao J Y *et al.* Characteristics and its influencing factors of suspended solids distribution in Lake Gehu, Taihu Basin. *Journal of Lake Sciences*. 2020, 32(6):1848-1857. DOI: 10.18307/2020.0624. [吴晓东, 王露, 晁建颖等. 太湖流域溇湖水体悬浮

物分布特征及其影响因素. 湖泊科学, 2020, 32(06) : 1848-1857.]

- [26] Hong Z X, Wang C L, Qin Z Q *et al.* Dynamic water environment capacity of river network in Jiangnan Plain based on MIKE11 model. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2024, 18(3): 663-675. DOI: 10.12030/j.cjee.202310056. [洪志贤, 王传琳, 秦子晴等. 基于 MIKE11 的江南平原河网动态水环境容量分析. 环境工程学报, 2024, 18(03) : 663-675.]
- [27] Li H, Wang X F, Yuan X Z *et al.* Review on monitoring methods for greenhouse gases fluxes in freshwater ecosystems. *J Lake Sci*, 2023, 35(4): 1153-1172. DOI: 10.18307/2023.0402. [李航, 王晓峰, 袁兴中等. 淡水生态系统温室气体通量监测方法综述. 湖泊科学, 2023, 35(4) : 1153-1175.]
- [28] Qin Y, Yang B X, Li Z *et al.* CO₂ and CH₄ flux across water-air interface in summer in the downstream of Jinsha River, Southwest China. *Journal of Lake Sciences*. 2017, 29(4):991-999. DOI: 10.18307/2017.0423.[秦宇, 杨博逍, 李哲等. 夏季金沙江下游水-气界面 CO₂、CH₄ 通量特征初探. 湖泊科学. 2017, 29(04) : 991-999.]
- [29] Shi W, Zhu L, Van Dam B *et al.* Wind induced algal migration manipulates sediment denitrification N-loss patterns in shallow Taihu Lake, China. *Water Research*, 2022, 209: 117887. DOI: 10.1016/j.watres.2021.117887.
- [30] Ringue S, Sassano L, Johnson Z I. A suite of microplate reader-based colorimetric methods to quantify ammonium, nitrate, orthophosphate and silicate concentrations for aquatic nutrient monitoring. *J Environ Monit*, 2011, 13(2) : 370-376. DOI:10.1039/c0em00290a.
- [31] Musenze R S, Werner U, Grinham A *et al.* Methane and nitrous oxide emissions from a subtropical estuary (the Brisbane River estuary, Australia). *Science of the Total Environment*, 2014, 472: 719-729. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.11.085.
- [32] Weiss R F, Price B A. Nitrous oxide solubility in water and seawater. *Marine Chemistry*, 1980, 8(4) : 347-359. DOI: 10.1016/0304-4203(80)90024-9.
- [33] Liu C R, Zhu J Y, Li Y Y *et al.* Emission of Nitrous Oxide (N₂O) from Lake Taihu and the Corresponding Potential Driving Factors. *Environmental Science*, 2022, 43(8): 4118-4126. DOI: 10.13227/j.hjxx.202111017. [刘朝荣, 朱俊羽, 李宇阳等. 太湖氧化亚氮 (N₂O) 排放特征及潜在驱动因素. 环境科学. 2022, 43(08) : 4118-4126.]
- [34] Wanninkhof R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean revisited. *Limnology and Oceanography-Methods*, 2014, 12: 351-362. DOI: 10.1029/92JC00188.
- [35] Fernandez J E, Peeters F, Hofmann H. Importance of the Autumn Overturn and Anoxic Conditions in the Hypolimnion for the Annual Methane Emissions from a Temperate Lake. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(13) : 7297-7304. DOI:10.1021/es4056164.
- [36] Liu B, Li Z, Wang J *et al.* Thin boundary layer model underestimates greenhouse gas diffusion from inland waterways. *Environmental Research*, 2023, 233: 116472. DOI: 10.1016/j.envres.2023.116472.
- [37] Fu X, Zhang H R, Wang Y B *et al.* Three-dimensional spatial differentiation of soil salinity and its influencing factors in the saline soil areas of the Yellow River Delta. *Journal of Geo-information Science*, 2024, 1-16: 1-16. DOI:10.12082/dqxkx. [傅新, 张浩然, 王元波, 等. 黄河三角洲盐渍区土壤盐分三维空间分异及其影响因素. 地球信息科学学报. 2024, 1-16: 1-16.]
- [38] Cooper R J, Wexler S K, Adams C A *et al.* Hydrogeological Controls on Regional-Scale Indirect Nitrous Oxide Emission Factors for Rivers. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(18) : 10440-10448. DOI: 10.1021/acs.est.7b02135.
- [39] Abulaiti A, She D, Pan Y *et al.* Drainage ditches are significant sources of indirect N₂O emissions regulated by available carbon to nitrogen substrates in salt-affected farmlands. *Water Research*, 2024, 251: 121164. DOI: 10.1016/j.watres.2024.121164.
- [40] IPCC. In: Calvo Buendia, E, Tanabe, K, Kranjc, A, Baasansuren, J, Fukuda, M, Ngarize, S, Osako, A, Pyrozhenko, Y, Shermanau, P, Federici, S. (Eds.), 2019 Refinement to the 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, Volum 4. IPCC, Switzerland, Kanagawa, JAPAN. Chapter 11 [R], 2019.
- [41] Han Z Y, Long D, Huang Q *et al.* Improving Reservoir Outflow Estimation for Ungauged Basins Using Satellite Observations and a Hydrological Model. *Water Resources Research*, 2020, 56(9) : 24. DOI: 10.1029/2020WR027590.
- [42] Phillips J D, Slattery M C. Downstream trends in discharge, slope, and stream power in a lower coastal plain river. *Journal of Hydrology*, 2007, 334(1) : 290-303. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2006.10.018.
- [43] Wang J, Chai J, Xu R *et al.* The effects of wind-wave disturbances on sediment resuspension and phosphate release in Lake Chao.

Science of the Total Environment, 2024, 912: 169254. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.169254.

[44] Yeerken S, Deng M, Li L *et al.* Evaluating the role of high N₂O affinity complete denitrifiers and non-denitrifying N₂O reducing bacteria in reducing N₂O emissions in river . *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 479: 135602. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2024.135602.

[45] Yi Q, Chen Q, Hu L *et al.* Tracking Nitrogen Sources, Transformation, and Transport at a Basin Scale with Complex Plain River Networks . *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(10) : 5396-5403. DOI: 10.1021/acs.est.6b06278.

[46] Kuypers M M M, Marchant H K, Kartal B. The microbial nitrogen-cycling network . *Nature Reviews Microbiology*, 2018, 16(5) : 263-276. DOI: 10.1038/nrmicro.2018.9.

[47] Li Q Q, Wang F, Yu Q B *et al.* Dominance of nitrous oxide production by nitrification and denitrification in the shallow Chaohu Lake, Eastern China: Insight from isotopic characteristics of dissolved nitrous oxide . *Environmental Pollution*, 2019, 255: 11. DOI:10.1016/j.envpol.2019.113212.

[48] Mao T-Q, Zhang Y, Ou Y-F *et al.* Temperature differentially regulates estuarine microbial N₂O production along a salinity gradient . *Water Research*, 2024, 267: 122454. DOI: 10.1016/j.watres.2024.122454.

[49] Xiao Q, Xu X, Zhang M *et al.* Coregulation of nitrous oxide emissions by nitrogen and temperature in China's third largest freshwater lake (Lake Taihu) . *Limnology and Oceanography*, 2019, 64(3) : 1070-1086. DOI: 10.1002/lno.11098.

[50] Qu B, Aho K S, Li C *et al.* Greenhouse gases emissions in rivers of the Tibetan Plateau . *Scientific Reports*, 2017, 7(1) : 16573. DOI: 10.1038/s41598-017-16552-6.

[51] White S A, Santos I R, Conrad S R *et al.* Large aquatic nitrous oxide emissions downstream of intensive horticulture driven by rain events . *Journal of Hydrology*, 2021, 596: 126066. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2021.126066.

附表 I 采样点位与湖泊的距离

Attached Tab.I The distance between the sampling sites and the lake

远河	距离 (m)	近河	距离 (m)	河口	距离 (m)
S1	4570	S8	4710	S20	998
S2	6730	S9	3910	S21	942
S3	5920	S10	2860	S22	924
S4	7230	S11	3380	S23	888
S5	7020	S12	2950	S24	838
S6	6690	S13	3360	S25	823
S7	8070	S14	4060	S26	868
		S15	3020	S27	820
		S16	2920	S28	858
		S17	2910	S29	845
		S18	3670		
		S19	3160		

附表 II 采样点位水-气平衡前的 N₂O 浓度Attached Tab. II The N₂O concentration at the sampling sites prior to water-air equilibrium

远河	c_0 ($\mu\text{mol L}^{-1}$)		近河	c_0 ($\mu\text{mol L}^{-1}$)		河口	c_0 ($\mu\text{mol L}^{-1}$)		湖泊	c_0 ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	
	枯水期	丰水期		枯水期	丰水期		枯水期	丰水期		枯水期	丰水期
S1	0.014	0.016	S8	0.016	0.017	S20	0.014	0.017	S30	0.014	0.016
S2	0.014	0.017	S9	0.014	0.017	S21	0.019	0.018	S31	0.014	0.016
S3	0.015	0.017	S10	0.014	0.019	S22	0.015	0.017	S32	0.014	0.016
S4	0.015	0.016	S11	0.014	0.017	S23	0.015	0.018	S33	0.014	0.016
S5	0.016	0.016	S12	0.015	0.017	S24	0.015	0.017	S34	0.014	0.017
S6	0.014	0.013	S13	0.014	0.017	S25	0.015	0.022	S35	0.014	0.000
S7	0.015	0.017	S14	0.014	0.016	S26	0.015	0.018	S36	0.014	0.020
			S15	0.015	0.016	S27	0.020	0.019			
			S16	0.014	0.016	S28	0.014	0.016			
			S17	0.014	0.016	S29	0.014	0.016			
			S18	0.014	0.016						
			S19	0.014	0.017						