

索取号： X522/4.331:182502015

南京师范大学

硕士学位论文



城市典型污染河道温室气体 排放特征及影响因素研究

研究 生：方家琪

指 导 教 师：王国祥 教授

韩睿明 教授

培 养 单 位：环境学院

一 级 学 科：环境科学与工程

二 级 学 科：环境工程

完 成 时 间：2021年3月16日

答 辩 时 间：2021年5月24日

姓名： 方家琪 学号： 182502015

学位论文独创性声明

本人郑重声明：所提交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作和取得的研究成果。本论文中除引文外，所有实验、数据和有关材料均是真实的。本论文中除引文和致谢的内容外，不包含其他人或其它机构已经发表或撰写过的研究成果。其他同志对本研究所做的贡献均已在论文中作了声明并表示了谢意。

学位论文作者签名： 方家琪 日 期： 2021.06.06

学位论文使用授权声明

研究生在校攻读学位期间论文工作的知识产权单位属南京师范大学。学校有权保存本学位论文的电子和纸质文档，可以借阅或上网公布本学位论文的部分或全部内容，可以采用影印、复印等手段保存、汇编本学位论文。学校可以向国家有关机关或机构送交论文的电子和纸质文档，允许论文被查阅和借阅。

学位论文作者签名： 方家琪 指导教师签名： 王国祥
日 期： 2021.06.06 日 期： 2021.06.06

摘要

随着城市化进程的不断加速，人类活动日益频繁，全球变暖已发展成为人类不可避免的环境问题。城市河道作为城市生态系统中极为重要的组成部分，长期受到人类活动带来的高负荷污染冲击，严重影响了城市河道水体的碳氮磷平衡，导致城市河道中温室气体（ N_2O 、 CH_4 和 CO_2 ）含量常年处于饱和状态，城市河道已成为不可忽视的温室气体排放源。因此，探究城市河道不同营养负荷水体中温室气体的产生与排放显得尤为重要。本研究以梁溪河支浜吴大成浜为例，通过野外调查和室内模拟实验，研究不同营养负荷水体中温室气体排放特征及影响因素，得到以下结论：

(1) 城市典型污染河道温室气体（ N_2O 、 CH_4 和 CO_2 ）排放季相变化明显。 N_2O 和 CH_4 排放通量在季节上呈现出冬春季高，夏秋低的特征，主要受 pH 影响， N_2O 排放通量最高值出现在 1 月，为 $270 \mu g m^{-2} h^{-1}$ ，最低值出现在 9 月，为 $-15 \mu g m^{-2} h^{-1}$ ， CH_4 排放通量最高可达 $386 mg m^{-2} h^{-1}$ ，最低为 $0.09 mg m^{-2} h^{-1}$ 。 CO_2 通量则呈现出夏秋季高，冬季低的排放特征，主要受 pH、DO 和 ORP 的影响， CO_2 排放通量最高值出现在 6 月，为 $148 mg m^{-2} h^{-1}$ ，最低值出现在 11 月，为 $5 mg m^{-2} h^{-1}$ 。

(2) 城市河道温室气体排放通量重污染河段明显高于轻污染河段。河道温室气体（ N_2O 、 CH_4 和 CO_2 ）交换通量随水体污染程度减弱呈逐渐下降趋势。污染负荷严重的北段河道水体温室气体（ N_2O 、 CH_4 和 CO_2 ）交换通量高于污染负荷相对较轻的南段。其中，位于污染负荷严重的北段河道的超重污染点、重污染点 N_2O 月平均交换通量分别为 91 和 $116 \mu g m^{-2} h^{-1}$ ，约为位于污染负荷相对较轻的南段河道的中污染点的 1~2 倍，而位于河道最南段与梁溪河交汇处的轻污染点则在多数月份表现为大气中 N_2O 的汇。污染负荷最严重的超重污染点夏季 CH_4 交换通量月平均值高达 $350 mg m^{-2} h^{-1}$ ，约为重污染点、中污染点、轻污染点的 10 、 273 、 320 倍；而在秋冬季节，超重污染点的 CH_4 交换通量月平均值分别约为重污染点、中污染点、轻污染点的 5 、 29 、 40 倍。整个观察期间，超重污染点至轻污染点 CO_2 月平均交换通量分别约为 76 、 66 、 43 、 $23 mg m^{-2} h^{-1}$ 。人类活动造成的水体有机质和营养盐的增加极大的促进了河道水体温室气体排放。

(3) 沉积物营养盐负荷会通过改变有机质和营养盐释放特征，对温室气体释放产生显著影响。水体中温室气体（ N_2O 、 CH_4 和 CO_2 ）产量与水体营养负荷程度呈正相关，沉积物中营养负荷程度对温室气体（ N_2O 、 CH_4 和 CO_2 ）产生的影响大于水中营养负荷程度对温室气体（ N_2O 、 CH_4 和 CO_2 ）产生的影响。其中水和沉积物污染负荷程度最高的处理组温室气体（ N_2O 、 CH_4 和 CO_2 ）产量最大，高污染负荷的水体和

摘要

沉积物的存在极大的促进了 N₂O、CH₄ 和 CO₂ 的产生。

关键词：温室气体排放，城市河道，营养盐负荷，分解，通量

Abstract

With the acceleration of urbanization and the increasing frequency of human activities, global warming has become an inevitable environmental problem for human beings. Urban river as an important component of urban ecological system, has long been high impact load pollution from human activities, seriously affected the urban river water balance of carbon and nitrogen and phosphorus, lead to greenhouse gas in the urban river (N_2O , CH_4 and CO_2) content in saturated state, all the year round city river has become a source of greenhouse gas emissions. Therefore, it is particularly important to explore the production and emission of greenhouse gases in different nutrient load water bodies of urban river. Taking Zhibang of Liangxi River and Wu Dacheng branch as an example, this study studied the characteristics and influencing factors of greenhouse gas emissions in water bodies with different nutrient loads through field investigation and laboratory simulation experiments, and reached the following conclusions:

(1) The seasonal variation of greenhouse gas emission (N_2O , CH_4 and CO_2) in typical polluted urban river channels is obvious. The emission fluxes of N_2O and CH_4 were high in winter and spring, and low in summer and autumn, mainly influenced by pH. The highest value of N_2O emission fluxes was $270 \mu g m^{-2} h^{-1}$ in January, and the lowest value was $-15 \mu g m^{-2} h^{-1}$ in September. The highest CH_4 emission flux was $386 mg m^{-2} h^{-1}$, and the lowest was $0.09 mg m^{-2} h^{-1}$. The CO_2 flux was high in summer and autumn, and low in winter, mainly affected by pH, DO and ORP. The highest value of CO_2 flux was $148 mg m^{-2} h^{-1}$ in June, and the lowest value was $5 mg m^{-2} h^{-1}$ in November.

(2) The sediment nutrient load has a significant impact on GHG release by changing the characteristics of organic matter and nutrient release. The exchange fluxes of greenhouse gases (N_2O , CH_4 and CO_2) in river channels decreased gradually with the decrease of water pollution. The exchange fluxes of greenhouse gases (N_2O , CH_4 and CO_2) in the northern section with severe pollution loads are higher than those in the southern section with relatively light pollution loads. Among them, the average monthly N_2O exchange fluxes at the overweight and heavy pollution points in the northern section of the river course with heavy pollution load are 91 and $116 \mu g m^{-2} h^{-1}$, respectively, which are about 1~2 times of those at the middle pollution point in the southern section with relatively light pollution load. However, the light pollution spot located at the junction of

Abstract

Liangxi River and the southernmost part of the river is N₂O sink in the atmosphere in most months. The monthly average CH₄ exchange flux at the overweight pollution point with the most serious pollution load in summer is 350 mg m⁻² h⁻¹, which is about 10, 273 and 320 times of that at the heavy pollution point, the moderate pollution point and the light pollution point. However, in autumn and winter, the monthly average CH₄ exchange flux at the overweight pollution point is about 5, 29 and 40 times of that at the heavy pollution point, the moderate pollution point and the light pollution point, respectively. During the whole observation period, the monthly average CO₂ exchange fluxes from the heavy pollution point to the light pollution point were about 76, 66, 43 and 23 mg m⁻² h⁻¹, respectively. The increase of organic matter and nutrients caused by human activities greatly promoted the greenhouse gas emission in river water.

(3) The sediment nutrient load has a significant effect on the release of organic matter, nutrient and greenhouse gases (N₂O, CH₄ and CO₂). The yield of greenhouse gases (N₂O, CH₄ and CO₂) in the water was positively correlated with the degree of nutrient load in the water, and the effect of nutrient load degree in the sediment on greenhouse gases (N₂O, CH₄ and CO₂) was greater than that of nutrient load degree in the water. Among them, the treatment group with the highest pollution load of water and sediment has the largest production of greenhouse gases (N₂O, CH₄ and CO₂), and the existence of water and sediment with high pollution load greatly promotes the production of N₂O, CH₄ and CO₂.

Key words: Greenhouse gas emission, Urban river, Nutrient load, Decomposition, Flux

目 录

摘 要	I
ABSTRACT	I
第 1 章 绪论	1
1.1 选题背景与意义	1
1.2 国内外研究进展	2
1.2.1 城市河道氧化亚氮排放研究进展	2
1.2.2 城市河道二氧化碳排放研究进展	3
1.2.3 城市河道甲烷排放研究进展	5
1.2.4 城市河道温室气体排放的影响因素	6
1.3 主要研究内容	9
1.3.1 城市典型污染河道温室气体排放通量的时空变化特征	9
1.3.2 不同营养负荷对水体温室气体产生的影响	9
1.4 技术路线	10
第 2 章 研究区概况及调查分析方法	11
2.1 研究区概况	11
2.2 野外点位布置与样品采集	11
2.2.1 点位布置	11
2.2.2 野外样品采集	12
2.3 室内试验设计	13
2.4 测试指标与分析方法	14
2.4.1 水质指标测定	14
2.4.2 气体指标测定与通量计算	14
2.4.3 气体累计释放量的计算	15
2.4.4 沉积物指标测定	15
2.5 数理统计与数据分析	15
第 3 章 城市典型河道温室气体排放时空变化特征及影响因素	16
3.1 城市典型河道温室气体时空变化特征	16

目录

3.1.1 城市典型河道水-气界面氧化亚氮通量时空变化特征	16
3.1.2 城市典型河道水-气界面甲烷通量时空变化特征	17
3.1.3 城市典型河道水-气界面二氧化碳通量时空变化特征	18
3.2 城市典型河道温室气体排放的影响因素	19
3.2.1 城市典型河道水体理化因子的时空变化特征	19
3.2.2 城市典型河道水-气界面温室气体通量与理化指标关系	23
3.3 讨论	25
3.4 本章小结	29
第 4 章 不同营养负荷对水体温室气体产生的影响	30
4.1 不同营养负荷水体温室气体排放动态	30
4.1.1 不同营养负荷水体氧化亚氮排放动态	30
4.1.2 不同营养负荷水体甲烷排放动态	32
4.1.3 不同营养负荷水体二氧化碳排放动态	34
4.2 不同营养负荷水体理化因子动态变化特征	37
4.2.1 不同营养负荷水体水体碳氮磷动态特征	37
4.2.2 不同营养负荷水体沉积物碳氮磷动态特征	41
4.3 不同营养负荷对水体温室气体释放量与理化因子的相关性分析	44
4.4 讨论	45
4.5 本章小结	46
第 5 章 结论与展望	48
5.1 主要结论	48
5.2 研究特色与创新	49
5.3 研究展望	49
参考文献	50
在读期间发表的学术论文和研究成果	58
致 谢	58

第1章 绪论

1.1 选题背景与意义

工业革命以来，随着科技的不断进步，人类活动对生物圈的影响已经从区域扩展到了全球。其中由于温室气体排放不断增加而导致的全球气候变化所带来的一系列问题已经成为 21 世纪人类社会面临的最严峻的挑战之一。2018 年 10 月 8 日，政府间气候变化专门委员会（IPCC）发布的《全球升温 1.5°C 特别报告》中指出，如果人类不积极面对温室气体过量排放问题，任由全球变暖以目前的速度继续发展下去，那么全球升温可能在 2030 年至 2052 年之间的某一时刻达到 1.5°C，那么必将引发一系列严重的环境问题，从而威胁人类的生存与发展^[1]。因此，全球温室效应依旧是面临的一个严峻的环境难题，温室气体排放问题也成为了全球气候变化研究中的一个重点。

大气中的 CO₂、CH₄ 和 N₂O 由于具有较强的温室效应从而受到了各方广泛关注。2015 年世界气象组织（WMO）在报告中指出，CO₂、CH₄ 和 N₂O 在大气中的浓度分别比工业革命前增加了 44%、156% 和 21%^[2]，大气中 CO₂、CH₄ 和 N₂O 的增加对温室效应的贡献比分别约为 65%、17% 和 6%^[3-5]。其中，CO₂ 是大气中最主要的人为温室气体。其次是 CH₄，虽然其在大气中的浓度比不上 CO₂，但是其增温潜势是 CO₂ 的 28 倍^[6]，同时 CH₄ 在对流层中会被羟基氧化，从而产生一系列的有机化合物来影响臭氧以及一氧化氮的浓度，严重影响和改变气候变化。N₂O 在大气中的浓度是三种温室气体中最低的，但其增温趋势分别约为 CO₂、CH₄ 的 298 倍和 12 倍，其寿命约为 CH₄ 的 16 倍，而且其对平流层臭氧的破坏力极强^[7]。值得注意的是，这些气体本就已经存在大气中数千年，引起温室效应的原因并不是这些气体本身，而是人类活动引发的各种温室气体过量排放^[8]。

人类活动对土地利用类型的影响增加了水生生态系统中沉积物的有机物的可利用性，使得海洋、湖泊、河流等水生生态系统的温室气体排放量增加，对全球尺度上的碳氮等物质的循环具有重要影响^[9]。其中内陆淡水生态系统被认为是全球温室气体排放的重要来源之一，而河流作为内陆淡水生态系统中的一个重要角色，同时也是陆地和海洋之间物质输送的重要通道，河流输送的溶解态物质和颗粒态物质占陆地向边缘海洋传输量的 90%，在全球碳循环中的作用举足轻重，也是大气中 CO₂、CH₄ 和 N₂O 浓度增加的重要来源之一^[10,11]。近年来有研究表明，河流排放的 CO₂ 占整个流域碳排放通量的 58%，水生系统对大气 CH₄ 的贡献超过了 40%，全球河流的 N₂O 排放

量占到了全球人为排放 N_2O 总量的 15%^[12,13]。从近些年国内外学者的研究成果中可以发现，随着城市化进程的不断加快，土地利用类型的不断变化，城市河道受污染面积的不断增加，使得城市河流长时间处于向大气排放温室气体的状态，城市河流成为了淡水生态系统中温室气体的主要来源之一^[14,15]。同时，城市河道作为主要的水体类型受到的关注较小，但其在城市大气微循环中扮演了不可或缺的角色，对全球大气质量的影响不容忽视。因此，进行与人类活动息息相关的城市河流温室气体排放的相关研究就显得尤为重要。

目前，关于内陆淡水生态系统温室气体的研究并不少见，但研究对象多为大型湖泊^[16-18]、水库^[19-21]、河流及河口^[22-24]等大型或自然水域，对于城市河道研究较少，而对于紧靠居民区的封闭河道研究就更为罕见。城市河道作为城市生态系统中不可或缺的一部分，人类活动对其的响极为显著，城市的快速发展不可避免的对城市河流造成负面影响，工业废水和生活污水的大量排放造成了城市水体富营养化、河流水生植物缺氧死亡、黑臭等河流生态问题，使得城市河流水体中 CO_2 、 CH_4 和 N_2O 常年处于过饱和状态，成为大气中温室气体的重要来源之一^[25]。

长三角城市群是我国较发达地区，地势平坦，城市河网密集。同时，近些年的城市化、工业化进程也不断加快，使得河流污染进一步加重，河流受人类影响越发明显，导致劣 V 类水水域面积进一步增加，严重影响了城市居民的生产与生活。因此，本研究在我国城市河道中选取具有代表性的无锡市梁溪河支浜吴大成浜为研究对象，该河道左右两侧皆为居民区，水质为劣 V 类水，实施过生态修复工程，但因为其水体闭塞，且由于频繁的雨水及地表径流的影响，导致其水体一直处于富营养化状态，是典型的城市污染河道。本研究在测定水体中 CO_2 、 CH_4 和 N_2O 溶解浓度的基础上，计算河流水—气界面温室气体的通量并探究其影响因素通过多点的野外采样调查，并结合室内培养实验，揭示高污染负荷冲击对城市河道温室气体排放的影响特征，探究关键因子的影响机制，为区域碳估算提供基础数据，有助于揭示城市河道污染对全球变暖的反馈作用及机制，为城市生态系统的管理提供参考。

1.2 国内外研究进展

1.2.1 城市河道氧化亚氮排放研究进展

据估算，大气中的 N_2O 对全球变暖的贡献率达到了 6.4%，且每年以 0.3% 的增速向大气中排放。作为大气中直接受人类活动影响的主要温室气体， N_2O 虽然在温室气体占比远远小于 CO_2 和 CH_4 ，但由于其极高的破坏性，近些年也成为国内外学者研究热点^[26,27]。水体中的氮素主要来源于上游河流的输入、随地表径流输入的陆源氮素以及污水排放输入，而水生植物的固氮作用对其影响极少。自然水体中的 N_2O 产生速

率较低，其主要的产生途径就是在微生物的作用下发生硝化和反硝化反应从而产生，而 N_2O 容易受到人类活动的影响，生活污水和工业废水的排放也可能会携带大量 N_2O 进入水体，这也成为了污染水体 N_2O 排放的重要来源。水体中 N_2O 是由于不同形态氮素在微生物的作用下使得沉积物和水体硝化-反硝化耦合作用加强以及脱氮作用等过程发生所带来的产物，这些生物地化循环主要发生在沉积层的氧化还原区^[28]。同时，研究发现部分底栖无脊椎动物在代谢的过程中也会释放少量的 N_2O ^[29]。

研究表明，水体中的 N_2O 一般产生于反硝化过程，而大部分的污染河道沉积层多处于厌氧状态，这对于反硝化作用的发生提供了积极的环境条件，沉积物及上覆水体中的 NO_3^- 在反硝化细菌的作用下，被还原成 N_2O 和 N_2 ，因此，反硝化作用也被认为是河道 N_2O 产生最主要的途径^[30]。同时，相比于厌氧的水体环境，好氧环境下的水体中 N_2O 浓度更高，这可能是由于反硝化必须依赖于硝化作用产生的 NO_3^- 才能继续进行，进而使得沉积物和水体硝化-反硝化耦合作用增强产生大量的 N_2O ^[31,32]。除水体原位生物代谢产生 N_2O 外，面源污染也是城市水体 N_2O 的重要来源。Audet 等^[33]在研究瑞典农业区域的水体中发现，农业生产过程使得大量氮素随着地表径流进入水体，进一步生产大量 N_2O 。此外，工业废水和生活污水的排放都将导致水体氮浓度增加，促进 N_2O 的产生^[34,35]。

水体中 N_2O 的排放途径主要包括扩散传输、植物传输以及气泡排放。然而自然水体中 N_2O 产生速率较低，只有在有机质较为丰富的水体中才产生少量气泡排放，因此扩散和植物传输是 N_2O 排放的主要途径^[36]。常思琦等^[14]研究上海城市河流温室气体排放通量，结果显示苏州河 N_2O 全年平均排放通量为 $15.88 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ，而淀浦河只有 $0.61 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ，表明同一城市不同生境下的河流排放通量差异明显。对于河道而言，部分溶存的 N_2O 会随着水流输出，排放途径主要是扩散排放，其排放速率受水-气 N_2O 浓度差、风速、水深以及扰动程度等因素的影响。植物传输多发生在水生植物丰富的水域，沉积层产生的 N_2O 通过分子扩散和对流传输的方式进入水生植物疏导组织后向上转移排入大气^[31,37,38]。郑小兰等^[39]对太湖不同水生植物类型水域进行 N_2O 生产和迁移特征研究，发现不同类型的水生植物对 N_2O 的产生和排放速率产生不同的影响，但关于水生植物分布对水体 N_2O 排放总量关系的研究依旧鲜见报道。

1.2.2 城市河道二氧化碳排放研究进展

近几十年来的研究表明，河流不仅是全球碳循环的输送通道，也是部分有机物参与生物地化循环的重要场所。世界上大部分河流的 CO_2 和 CH_4 都处于过饱和状态，据估算，全球河流每年排放的 CO_2 是河流向海洋输碳量的 2 倍，抵消了全球陆地生态系统 80% 的年净收碳量^[4,6,14]。河流生态系统中的 CO_2 主要来自异养呼吸和自养呼

吸两个方向。异养呼吸为外在的输入，即陆地有机物的降解/矿化或植物根系的呼吸作用等；而自养呼吸为内在来源，包括原位水生有机质的呼吸作用、陆地以及河岸带溶解有机质的光降解及沉降的碳酸钙等^[40-42]。河流生态系统中 CO₂ 排放大部分都发生于水-气界面，其排放速率是由河流表层水体 CO₂ 的浓度和水-气界面气体交换系数所决定。研究发现流域内的土壤呼吸产生的 CO₂ 是小流域和源头溪流等水体 CO₂ 的主要来源。同时二氧化碳分压(*p*CO₂)在河流生态系统中不仅能反映系统内碳素动态和上游陆地生物地球化学过程，还能解释水-气界面气体交换的强度以及河流是大气中 CO₂ 源汇的问题^[43-45]。钱娟婷等^[46]在对喀斯特中小型河流三岔河 *p*CO₂ 的研究中发现，水体 *p*CO₂ 年均值为 3100 μatm，且枯水期<丰水期，对比亚马逊河、长江、西江等大型河流后发现，三岔河 CO₂ 释放速率更高，说明不同级别的河流具有不同的释放速率，中小型河流的释放速率可能长期被低估。分析认为，这与丰水期降雨量丰富，雨水的冲刷使得大量陆源 CO₂ 随地表径流直接输入到水体密切相关，除此之外，还有一部分通过下渗方式进入地下水，并经过地下水-地表水交换进入河流。这些研究结果都肯定了陆源输入对河流生态系统 CO₂ 产生的重要作用。

河流水体 CO₂ 的排放途径和 N₂O 一样也包括了气泡排放、扩散排放和植物传输三种方式，但是和 CH₄ 不同的是气泡排放并不是 CO₂ 由水体进入大气的主要途径。Yang 等^[47]对三峡水库水-气界面 CO₂ 排放通量的研究结果显示，仅有 5% 的 CO₂ 是通过气泡排放进入到大气中。这一结论与 Casper 等^[48]对 Priest Pot 湖泊和 Stallard 对巴拿马湖泊的研究结果一致，对比分析原因可能是 CO₂ 相对于 CH₄，其溶解度和液相阻力相对较大，所以气泡中含有的 CO₂ 较少。通过气泡排放进入大气中的 CO₂ 通量不到通过扩散排放的 2%^[49]。同时，水生植物的光合作用和水-气界面的排放也是河流生态系统 CO₂ 输出的主要途径。Huang 等^[50]在对三峡水库支流香溪河的研究中发现，水体光合作用的时空差异是引起河流 *p*CO₂ 时空格局的关键因素，同时 Li 等^[51]对龙川河的研究结果也显示了同一结论。河流 CO₂ 的排放具有明显的季节变化和昼夜差异，绝大部分的河流 CO₂ 的排放特征都表现为雨季高于旱季，夏秋季节高于冬春季节，由于夏秋季节高温多雨，加快了河流水体的代谢过程，促进了 CO₂ 的排放。吴瑶洁等^[52]对北京市温榆河暴雨前后 CO₂ 排放通量的研究结果显示，暴雨前排放通量为 342.78 mg m⁻² h⁻¹，而暴雨后排放通量增加到 566.46 mg m⁻² h⁻¹，也表明了降雨对温室气体排放通量的影响显著，但结果受到多方因素共同影响需要进一步具体分析。黄文敏等^[53]在对香溪河秋季水-气界面温室气体通量日变化的实地观测中发现，CO₂ 的日变化范围在 220~4460 mg m⁻² d⁻¹ 之间，昼夜变化明显。此外，水体富营养化和藻类生物量的增长会使得河流转变其碳的源汇角色，即随着水体富营养化和藻类的堆积会消耗大量的 CO₂，使得河流水体成为 CO₂ 的汇^[54]。

1.2.3 城市河道甲烷排放研究进展

全球河流每年约向大气中排放 1.6~17 Tg 的 CH₄, 对全球温度变化的影响不容小觑。厌氧条件下, 有机质在微生物作用下水解为 H₂、CO₂ 和乙酸, 然后产甲烷菌再利用乙酸和 H₂ 而产生 CH₄。而乙酸发酵产 CH₄ 的过程在河流生态系统中更为普遍, 特别是在缺乏 SO₄²⁻ 的水体中, 除了乙酸发酵和 CO₂ 还原产 CH₄ 两种机制以外, 甲胺、三甲胺和甲醇的代谢过程也会产生 CH₄。研究显示, 河流水体 CH₄ 的浓度在 0.003~88 mol L⁻¹ 之间, 水-气界面的排放通量范围在 0.1~6701 mol m⁻² h⁻¹ 之间, 认为沉积物才是河流水体 CH₄ 产生的重要来源, 而不是水体本身^[55-57]。胡蓓蓓等^[24]对我国平原河网水体溶存 CH₄ 研究表明, 水体富营养化并且污染严重的河流已经成为大气 CH₄ 的潜在排放源, 且在冬季河流水-气界面出现了净排放, 即河流成为大气 CH₄ 的净源。城市河流由于人类活动的影响, 排入大量生活污水、工业废水和农业废水, 导致水体中氮素、碳氮比以及氮磷比升高, 使得河流水体富营养化, 大量营养物质沉积在底泥中, 成为了温室气体产生的潜在来源。刘洋等^[55]对北京市北运河沉积物的研究显示, 污染严重的河流沉积物中高含量的 NH₄⁺-N 对 CH₄ 产生及消耗的影响过程是控制河流温室气体排放的关键。类似地, Julianne Fernandez^[58]对伊利湖的研究表明 CH₄ 和 N₂O 在富营养化水体中的排放量会增加十几倍, 特别是在浮游植物和藻类大量繁殖期间和之后。CH₄ 是有机质在厌氧条件下矿化的最终产物, 相比于湖泊、沼泽或湿地等生态系统, 河流水体 CH₄ 向大气迁移的时间较短, 因此其被氧化而消耗的量也相对较少, 从而向大气排放的 CH₄ 浓度也就相对较高^[59]。CH₄ 还可以通过与硫酸盐、溶胶的互相作用延长氢氟烃和氢氯氟烃等强温室气体的寿命, 在全球辐射强迫中发挥间接作用^[16]。在一些小尺度流域中, 研究者认为地下水排泄是导致这些溪流水体在不利于沉积物积累和厌氧环境形成条件下依然 CH₄ 浓度较高的主要原因^[60]。

CH₄ 会以分子扩散、气泡排放以及通过维管植物进行传输三种主要途径进行排放。气泡排放是无植物区域沉积物-水界面 CH₄ 迁移至水体表面进入大气的主要途径, 该排放途径会受到不同气候带水体深度分压差的影响, 两者关系具有不确定性和复杂性^[61]。淡水生态系统中的水生植物为了维持根系的呼吸作用, 需要通过输导组织向根部输送氧气, 同时这些输导组织也成为了温室气体通往大气的重要途径。在植物群落密集的水域, 植物传输就成为了沉积物中的 CH₄ 排放到大气中的重要途径, 大约有 50%~90% 的 CH₄ 以此途径由沉积物直接输入到大气中。此外, 研究表明植物群落的差异性会导致气体传输量产生较大差异, 段晓男等^[62]对乌梁素海不同植物群落 CH₄ 排放通量的研究发现, 挺水植物的排放速率远大于沉水植物, 分析原因沉水植物只能将气体输送到水体中, 再由水-气界面进入到大气中, 而挺水植物可以直接将温室气体输送到大气中, 从而增加了温室气体的传送量。而且不同植物群落对不同生态条件

所做出的反应不同，植物传输会受到气体浓度差以及温度等因素的影响，不同植物对环境的变化所做出的反应不同，传输能力也会随着水体环境的变化而发生改变。大部分水生生态系统中 CH_4 的另一种排放途径就是分子扩散，但是扩散排放是温室气体从高浓度向低浓度传输的一种任意运动，因此相对于另外两种排放方式速度缓慢且排放量较小^[58]。

河流水体 CH_4 的输出主要是随水流进入下游水体和水-气界面排放，近些年除了对传统认知的分子扩散的研究外， CH_4 的气泡排放的研究也受到了相应的关注，Crawford 等^[63]对河流 CH_4 排放途径的研究发现，在富含有机碳的河流中 CH_4 通过气泡途径的排放量与扩散途径的排放量相当，Baulch 等^[64]的研究表明，溪流水体 CH_4 气泡排放量占总排放通量的 20%~67%，且与沉积物有机质含量呈显著正相关关系。尽管需要特定的发生条件，但植物传输和气泡排放相比于扩散排放可以极大的减少水体 CH_4 氧化。

1.2.4 城市河道温室气体排放的影响因素

温度是影响温室气体产生最直接的因素，可通过影响沉积物所处的环境以及改变微生物的活性等进而影响河流水体中温室气体的产生。研究表明，低温状态下微生物的活性会降低，新陈代谢减慢，有机质分解速率降低，相反，较高的水温条件会促进有机质的分解，使得沉积物溶解氧减少，从而增加沉积物中可用的氧气含量，影响硝化反硝化以及有机物矿化速率，进而影响温室气体的生成速率及排放通量^[53,61,65]。Tamara J 等^[66]在对城市池塘温室气体排放影响因素的研究中发现，沉积物中 CH_4 的排放主要是由温度驱动的，而 15°C 是一个分界值，温度的上升会导致沸腾指数的增加，从而促进温室气体的排放。类似地，贾磊等^[67]在对太湖藻型湖区温室气体排放因素的研究中发现， CH_4 释放通量与气温和水温呈显著正相关。温度升高不仅能增强水生植物的光合作用，还能促进有机物的分解，降低水体界面 $p\text{CO}_2$ ，有利于 CO_2 由水体进入到大气，从而促进 CH_4 的排放。而水体中 N_2O 的产生是好氧条件下硝化作用和厌氧条件下反硝化作用的共同结果，温度的改变会影响硝化和反硝化速率，从而影响 N_2O 的排放速率^[68]。

溶解氧浓度是河流生态系统中影响温室气体排放通量的一个重要因素。水体中微生物有氧和无氧呼吸作用都直接受到水体溶解氧浓度的影响，当水体中溶解氧浓度高时，微生物的有氧呼吸就会相应增强，溶解氧消耗的同时 CO_2 产生^[69-71]。常思琦等^[14]对上海城市河流温室气体影响因素的研究中发现，溶解氧浓度与 N_2O 、 CO_2 以及 CH_4 的扩散排放通量呈显著相关关系。吴瑶洁等^[52]对夏季温榆河温室气体研究显示，溶解氧是影响温榆河夏季水-气界面 CO_2 和 CH_4 排放通量的主要环境因子。而水体中溶解氧浓度过高会抑制 CH_4 的生成，导致更多的 CH_4 被氧化^[24,68]。水体溶解氧浓度的上

升也会使微生物硝化反应速率提高，有助于 N_2O 的生成。但这对溶解氧的浓度有明确的要求，韩洋等在对南京城市水体的昼夜研究中发现， N_2O 的产生速率与溶解氧的关系十分复杂，虽然好氧条件充足的溶解氧有利于硝化作用的发生，但在厌氧条件下即使溶解氧缺乏下如果外源氮很充足，反硝化作用依然可以进行产生 N_2O ^[68]。

河流生态系统中 pH 值的变化会影响水体中微生物活性、有机质的分解状况以及水生植物新陈代谢速率等，从而影响水体中温室气体的产生以及排放。已有研究表明，当水体 pH 小于 7 时，水体中的 CO_2 为饱和状态，促使 CO_2 进入大气；当 pH 高于 8 时，水中游离态的 CO_2 便会转化为碳酸盐， CO_2 为不饱和状态，不利于 CO_2 从水体进入到大气^[61]。我国研究者在对香溪河、南京市城市河道以及求索溪等河流温室气体排放及其影响因素研究中，均发现水体 pH 值与温室气体排放通量具有显著相关关系。当水体处于碱性状态时，微生物活性会降低，细菌数量减少，有机质分解速率会减缓，导致 CH_4 和 N_2O 生成过程受到抑制，排放通量降低^[14,42,53]。

水体中有机质作为河流 CO_2 和 CH_4 重要的碳源对于河流温室气体的产生与排放都有举足轻重的地位。河流生态系统中有机质主要来源于系统内部生物残体沉降和外源水源输入两方面，这些有机质会随着时间的推移经过一系列的转化而逐渐释放出 CO_2 和 CH_4 ^[16,66]。目前关于河流温室气体排放与有机质关系研究多集中于 CO_2 和 CH_4 ，而对于 N_2O 的研究较少，同时缺乏对河流 CO_2 来源的系统性研究。有学者利用同位素示踪法对碳源进行追踪，结果发现，陆地以及人为输入的新鲜有机碳是城市河流水体 CO_2 过度饱和的主要原因^[60]。韩洋等^[68]对南京市河道研究显示，城市受污河流 CO_2 的排放主要受有机质分解和微生物活性的影响。而水体 CH_4 与有机质的关系就更为密切，水体中的有机质不仅能对 N_2O 排放通量产生影响，还能在其分解过程中为产甲烷菌提供大量的反应底物，从而促进 N_2O 的产生，大量研究表明，外源有机质的输入能够明显的刺激河流水体中 CH_4 的产生。

城市河流水体由于受到人类活动的，大量的外源营养盐的输入，导致河流生态系统发生改变，从而影响水生植物的生存条件，进而影响到水-气界面温室气体排放^[61]。近些年学者们对水体中氮磷营养盐变化对温室气体排放影响的研究逐渐增加，氮磷的过量输入必然会导致河流水体富营养化，这为产甲烷菌提供了大量的养分，同时营养物质的分解过程需要消耗大量的氧气，从而为 CH_4 产生提供了所需的厌氧环境。闫兴成等^[59]在对富营养化湖泊太湖的研究中表明，氮磷浓度的增加会释放出大量的营养物质，这些营养物质又可由于初级生产，从而加剧了水体富营养化状态，促进蓝藻分解，使得水体和沉积物中有机质含量丰富，有机质矿化过程又会产生大量的 CO_2 和 CH_4 ，这一结论与秦宇等^[72]对三峡澎溪河研究结果一致。营养盐输入对水体 CO_2 通量的影响，主要集中在营养盐对水生植物光合作用和呼吸作用主导地位的影响。

水生植物在水体温室气体传输过程中承担了重要角色，同时可以通过光合作用固

定碳和富集有机物为温室气体的产生提供充足的营养物质，并且水生植物还能通过根系对碳物质的分泌为微生物活动提供相应的原料^[61]。水体中 CH₄ 的生成受到底栖生物的限制，浮游植物脂质是淡水湖泊沉积物 CH₄ 生成的重要调控因子，而且富营养化程度越高，影响越明显^[73]。一般认为，藻类能够通过初级生产固定大量的 CO₂ 成为水体的碳汇，在近些年对于藻类生长对温室气体排放产生的影响也逐渐增多，闫兴成等^[59]对蓝藻生物量增加对水体温室气体排放产生影响的研究得出蓝藻藻华生物量的增加会加剧水体富营养化状态，在蓝藻藻华分解的过程中会提供一个低 DO、低 pH 和氧化还原的微环境，使得水体和沉积物中有机质矿化产生大量的 CH₄ 和 CO₂。秦宇等^[72]对水华期间的河流水体进行研究，发现藻类的生长过程会受到不同氮磷浓度梯度的影响，只有在适宜的氮磷浓度下才会促进藻类的生长，藻类越多，为藻类分解提供产 CH₄ 的养分也越多，CH₄ 产生通量也越高。而在我国南方城市，大部分河流都处于富营养化状态，并且会有外来藻源输入，这也就使得水生生物和藻类成为了影响城市水体温室气体排放的重要因素。

此外，河流生态系统中温室气体的产生和排放还受到其它环境因素的影响，如叶绿素 a、风速、水位、地形地貌、降雨及地表径流以及电子受体等。风速是影响水-气界面温室气体通量一个很重要的因素，风力会使得水表面破碎、扩大水-气接触面积且扰动沉积物，从而促进温室气体的排放速率。同时在风力作用下，水生植物露出水面，促进了其光合和呼吸作用强度，从而改变水体 pCO₂，进而对 CO₂ 排放通量产生影响^[53,66]。而我国长江中下游城市河网交错纵横，降雨量丰富，降雨及地表径流作为一个相对重要的影响因素却鲜少有研究。城市河流生态系统是一个复杂而多变的系统，具有不很强的不确定性，针对不同的河流，影响因素也不同，所以需要具体问题具体分析。

现有关于淡水生态系统温室气体的研究，多集中于大型湖泊、水库以及沼泽，对于河流生态系统的研究也多集中于流域广的河流，对于城市河流，尤其是中小型城市河流研究较少甚至缺乏，而我国南方特别是江浙一带，水域面积广，水系发达，支流众多，城市河流与人类的关系极其密切，人类活动对城市河流的影响不容忽视，温室气体的产生以及排放就是其中重要的一部分。

此外，研究多是单一监测河道温室气体排放通量变化，并未结合河道所处实际情况，集中于某一特定影响因素的研究，来寻找关键因子。因此，本研究选择典型城市河道，结合温室气体排放通量和水体及沉积物各理化指标，尤其关注暴雨后污染负荷对城市河道温室气体排放的影响，结果可为有效评估我国城市河道温室气体排放通量提供可靠数据支持。

1.3 主要研究内容

1.3.1 城市典型污染河道温室气体排放通量的时空变化特征

以无锡梁溪河支浜吴大成浜为研究对象，选取不同点位，开展监测实验，通过野外调查，采集表层水体以及水-气界面气体，测定其基础理化指标以及温室气体的含量，计算温室气体的排放通量，估算吴大成浜河道 CO_2 和 CH_4 和 N_2O 排放速率及时空变化。

1.3.2 不同营养负荷对水体温室气体产生的影响

在暴雨后，监测吴大成浜不同污染负荷程度点位的水质情况及温室气体排放通量，通过统计学方法探讨水体温室气体排放通量与不同营养负荷的相互关系，并通过室内培养实验，弄清高污染负荷冲击对城市河道温室气体排放的关键限制因子。

1.4 技术路线

本研究的思路和技术路线图如图 1.1 所示：

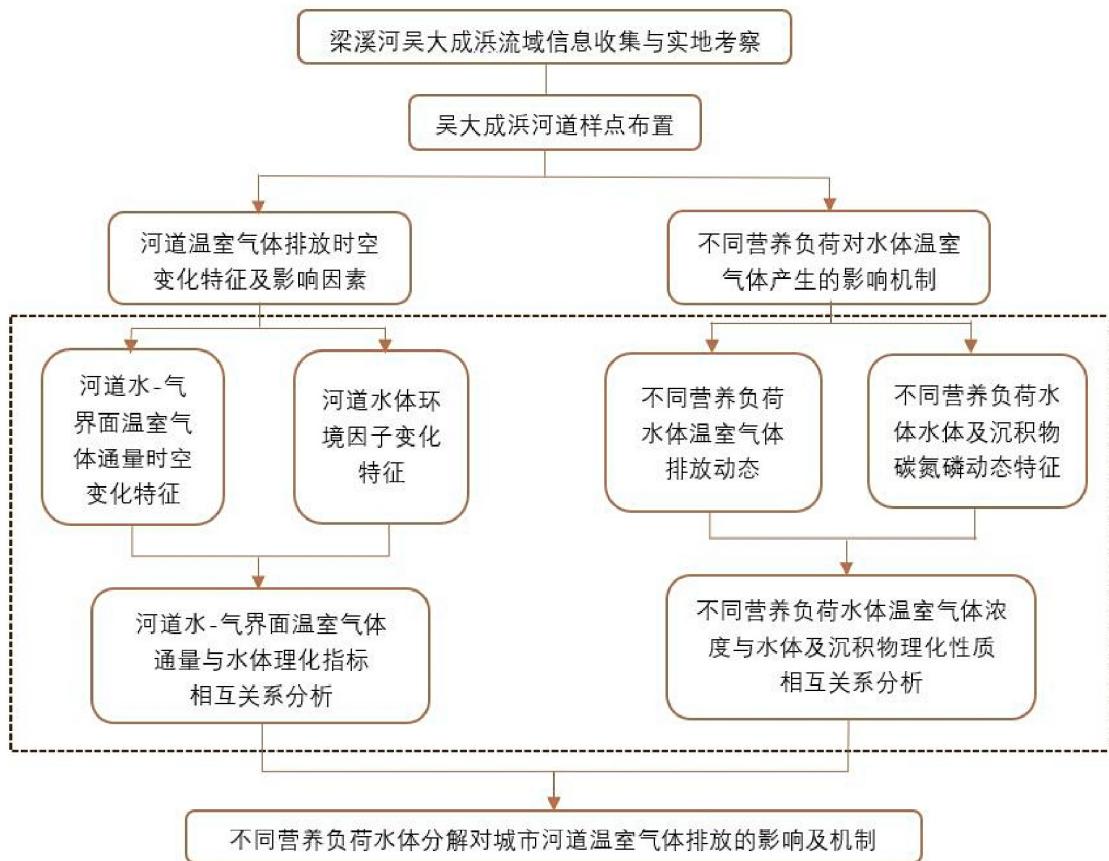


图 1.1 研究思路与技术路线图

第2章 研究区概况及调查分析方法

2.1 研究区概况

无锡市地处亚热带湿润区，受季风环流影响，气候四季分明，温暖湿润，雨水充沛，日照充足；全年平均温度最低月份为1月，月平均气温约为 2.8°C ，全年平均温度最高月份为7月，月平均气温约为 28°C ；年平均降水量在1000 mm以上，雨季较长，主要集中在夏季，且时常有暴雨天气。以无锡市梁溪河一级支浜——吴大成浜为研究对象，吴大成浜位于江苏省无锡市滨湖区蠡桥社区，南至梁溪河，均为明河，河道左右两侧皆为居民区，西侧为仙蠡墩家园，东侧为中建溪岸观邸及公共绿地，全长320 m，平均宽度12 m，水面面积约 3820 m^2 。因其水体闭塞，受自然和人为因素影响，水体一直处于黑臭状态，是典型的城市污染河道。

吴大成浜为断头浜，水流流向由北向南，流入梁溪河，在太湖蓝藻水华暴发时，吴大成浜水体同时也会受到蓝藻侵袭，导致大量蓝藻以及蓝藻碎屑在河道内堆积。“治湖先治河，治河先治浜”，作为梁溪河的一级支浜，吴大成浜的水质直接影响了梁溪河的水质，并间接对太湖的水体安全起到负面影响。而有众多类似吴大成浜的污染河道都成为了太湖水生态污染的源头。因此选择吴大成浜作为研究对象，具有一定的代表性和迫切性。

2.2 野外点位布置与样品采集

2.2.1 点位布置

本研究采样点位分布情况如图2.1所示，以吴大成浜河道水流流向为基础，选取流域内不同生境，受污染程度不同的区域，沿吴大成浜共设4个采样点，各点位位置如图2.1所示。1号点位于河道北段的雨水排口，为超重污染点；2号点为重污染点；3号点为中度污染点，在采样后期此处有污染物排入，4号点为轻度污染点，该点位于吴大成浜与梁溪河汇合处，河道各点位污染负荷程度如表2-1所示。在2019年6月至2020年1月期间，分别在河道四点位进行采样，采样时间以雨后为主，大致周期为28天左右。



图 2.1 采样点位图

表 2.1 吴大成浜河道各采样点沉积物理化指标 (单位 mg g^{-1})

指标	TOC	TP	TN	备注
1 号点	69	2351	5457	超重污染点
2 号点	32	1232	2544	重污染点
3 号点	28	920	2414	中污染点
4 号点	13	868	1713	轻污染点

2.2.2 野外样品采集

(1) 采用静态箱法采集水-气界面气体样品。箱体采用 HDPE 高密度聚乙烯材质做成长 44 cm、宽 33 cm、高 19 cm、顶部密封、底部中通的长方体，外部安装厚度为 10 cm 的塑料泡沫，使其能浮动在水面之上。在箱体顶部通两根短管，其中一根通往气管，末端连接带三通阀的注射器，另外一根为平衡箱内气压管，检验箱体密闭性。箱体两端绑有连接绳，以防静态箱受水流影响晃动过大。箱体表层包裹锡箔纸，以降低太阳辐射对箱体环境的影响。

采样前，箱体置于空气中，内部气体与空气流通。采样时，将三个静态箱均匀放

置开置于水面，保证箱体漂浮于水面上，下方箱口浸入水中，箱内空气与外界空气隔绝。从观测时间开始，在30 min间隔内，通过箱顶连接的50 mL注射器，每隔10 min左右（分别精确记录到秒）采集一次气样，即每个箱体前后采集4个气样。由于连接箱体与注射器的气体管道有一定长度（长5~6 m，直径2 mm），在每次采气前，通过缓慢拉推注射器排出箱内空气（一共6次），使箱体及管道内气体均匀。将采集到的气样密封保存于体积为100 mL的真空气袋中，送回实验室后进行下一步试验。

(2) 吴大成浜平均水深约在2~2.5 m的范围之内，因此仅采集水下20 cm左右处水样作为代表性水样，采集的水样放入500 mL水样瓶中进行保存，采样当日送回实验室冰箱冷藏保存(4°C以下)，在24 h内利用孔径为0.7 μm的Whatman GF/F玻璃纤维滤膜(450°C灼烧4 h后)对水样进行过滤，在24 h内完成水体样品参数测定。

(3) 河道沉积物则利用柱状采泥器采集沉积物样品，现场对采集到的沉积物均匀混合。采集的样品分别装入聚乙烯自封袋中，立即放入冷藏箱中4°C保存，带回实验室处理。沉积物样品送达实验室后，在24 h内过100目筛，放入血清瓶中进行培养，剩余沉积物经冷冻干燥后取出，用玛瑙研钵进行充分研磨后过200目筛，放入自封袋中放置于干燥阴凉处备用。

2.3 室内试验设计

于2020年6月20日原位采集吴大成浜内四点位原位水和原位沉积物。其中沉积物过100目筛去除大颗粒砂石、生活垃圾以及植物残体，以避免对模拟实验产生影响，均匀混合后4°C保存备用。

具体实验设置如表2-2和表2-3所示，表中“原水”为直接取自超重污染点超重污染点的原位水，“纯水”为实验室蒸馏水，“1/2”表示稀释时原水和纯水的体积比为1:1；“1/4”表示稀释时纯水和原水的体积比为1:3，实验设计一为探究水体营养负荷对温室气体排放的影响，及其是否受到底泥的影响，实验设计二为探究底泥营养负荷对温室气体排放的影响，及其对水体高营养负荷的响应。

试验采用500 mL厌氧血清瓶作为反应容器，反应体系包括100 g沉积物和300 mL水，装配完毕后静置48 h，用气体置换装置（或氮吹仪）驱除瓶内空气，使反应器内充满氮气，并迅速加盖密封，随后放入温度为25°C的恒温培养箱中进行厌氧培养，分别于第1 d, 3 d, 7 d, 11 d, 15 d, 19 d, 23 d, 27 d, 34 d, 40 d对样品进行破坏性采样，每种处理取3个重复。取样时反复抽打注射器以保证采集气体均匀混合后，再将气体打入预先抽真空的气袋内，7d内测完。随后采取水样和沉积物样品，水样在24 h内测完，沉积物样品于4°C冰箱中保存，待测营养盐指标等指标。

试验需测定的水质指标包括总有机碳(TOC)、无机碳(IC)、总氮(TN)、总磷

(TP)、氨氮($\text{NH}_4^+ \text{-N}$)、硝氮($\text{NO}_3^- \text{-N}$)；气体指标包括甲烷(CH_4)、二氧化碳(CO_2)、氧化亚氮(N_2O)；需测定的沉积物指标包括总有机碳(TOC)、总氮(TN)、总磷(TP)。各指标的具体测量方法于2.4节进行展开。

表 2.2 实验组一设置

组别	A	B	C	D	E	F
水源	原水	1/2 原水	1/4 原水	原水	1/2 原水	1/4 原水
沉积物来源	-	-	-	4	4	4

表 2.3 实验组二设置

组别	1	2	3	4	5	6	7	8
水源	纯水	纯水	纯水	纯水	原水	原水	原水	原水
沉积物来源	1	2	3	4	1	2	3	4

2.4 测试指标与分析方法

2.4.1 水质指标测定

水质指标，温度、pH、溶解氧(DO)、氧化还原电位(ORP)、电导率(EC)等可直接使用便携式水质测定仪测定(ProODO/Pro10/Pro30, YSI, 美国)。水体TOC、IC浓度采用碳/氮分析仪进行测定(Multi N/C3100, 耶拿, 德国)；总氮(TN)、总磷(TP)浓度经过 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{NaOH}$ 消解后，采用分光光度计(UV6100, 美普达, 中国)进行测定；氨氮($\text{NH}_4^+ \text{-N}$)、硝氮($\text{NO}_3^- \text{-N}$)浓度采用水质流动分析仪(AA3, Bran Luebbe, 德国)进行测定。

2.4.2 气体指标测定与通量计算

气体 CH_4 、 CO_2 、 N_2O 含量采用气相色谱仪(GC7890B, 安捷伦, 美国)进行测定，气相色谱FID检测器温度为 200°C ，载气(He)流速为 30 mL min^{-1} ，燃气为氢气(H_2)和空气，流速分别为 40 mL min^{-1} 、 400 mL min^{-1} 。

三种温室气体通量，是通过测定一段时间间隔内，静态箱中气体浓度变化得到的，计算公式如下：

$$F = \frac{M}{V_0} \frac{P}{P_0} \frac{T_0}{T} H \frac{dC}{dt} \quad (2.1)$$

式中：F为气体通量，单位为 $\text{mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ；M为被测气体摩尔质量，单位为 g mol^{-1} ；P为采样时气压，单位为Pa；T为采样时温度，单位为K； V_0 、 P_0 、 T_0 为标准状态下

的气体摩尔体积、空气绝对气压和温度；H 为静态箱箱水面以上高度，单位为 m，本研究该值约为 0.34 m；dC/dt 为采样时气体浓度随时间变化的斜率，单位为 mmol L⁻¹ h⁻¹，通过不同时间气体浓度与对应时间间隔进行线性回归求得。

2.4.3 气体累计释放量的计算

室内模拟实验温室气体累计释放量（以 C 计），通过测定顶空瓶顶空部分气体浓度后计算得到，计算公式如下：

$$m=12CV/M \quad (2.2)$$

式中：m 为温室气体累计释放量（以 C 计），单位为 mg；12 为 C 的相对分子质量；C 为顶空瓶内 CH₄ 或 CO₂ 气体浓度，单位为 mmol L⁻¹；V 为顶空瓶顶空部分体积，单位为 L，本系统中顶空体积为 0.325 L；M 为 N₂O、CH₄ 或 CO₂ 的相对分子质量。

2.4.4 沉积物指标测定

采用高温灼烧法测定 TOC，准确称取 0.05 g 冷冻干燥后的沉积物样品至燃烧舟中，用一次性滴管加入 1~2 滴 0.5 mol L⁻¹ 盐酸溶液完全浸润沉积物样品，将酸化过的沉积物样品放入烘干箱中 60°C 烘 8 h 以上，将多余盐酸溶液挥发后，放入 TOC 分析仪（德国，Milti N/C3100）中进行测试。TN 采用过硫酸盐消化法测定；TP 采用欧洲标准测试框架下发展的沉积物磷形态测试方法—SMT 法，磷浓度的测定采用钼蓝比色法。

2.5 数理统计与数据分析

本研究采用 Excel 2016 进行数据整理，使用 Origin 2017 进行绘图，使用 SPSS 22.0 进行单因素方差分析以及相关性分析。

第3章 城市典型河道温室气体排放时空变化特征及影响因素

随着城市化进程不断的加速，城市人口急速增加，工业迅猛发展，给城市带来发展的同时，也带来了一系列生态环境问题。城市河道作为城市生态系统中不可或缺的一部分，极易受到外源污染的入侵，特别是许多城市河道控源截污不彻底，雨污不分流，使得大量污染物进入城市河道，对河道造成高污染负荷冲击。其中工业废水和生活污水的无序排放，不可避免地造成了城市河道的污染，带来了水体富营养化、河流水生植物死亡以及黑臭等生态问题，也使得河道中温室气体（ CH_4 、 CO_2 、 N_2O ）常年处于超饱和状态，最终成为大气中温室气体的重要来源之一。

温室气体交换通量的变化受到多种环境因子影响，在不同季节、不同天气状况以及不同污染程度的状况下，不同气体在水中的溶解度会呈现出不同的变化规律。因此本研究为探究高污染负荷冲击对城市河道温室气体（ CH_4 、 CO_2 、 N_2O ）排放的影响，更加精确的估算城市河道温室气体排放量，本文以无锡梁溪河支浜吴大成浜为研究对象，在2019年6月-2020年1月期间，每月定点采样监测，通过测定该流域不同生境的四个点位的温室气体（ CH_4 、 CO_2 、 N_2O ）通量，以及水体理化性质指标，并通过统计学分析探讨了高污染负荷冲击下典型城市河道温室气体（ CH_4 、 CO_2 、 N_2O ）排放时空变化特征及影响因素。

3.1 城市典型河道温室气体时空变化特征

3.1.1 城市典型河道水-气界面氧化亚氮通量时空变化特征

吴大成浜不同生境点位不同月份的 N_2O 交换通量如图3.1所示。结果显示，河道内超重污染点、重污染点、中污染点在整个采样期间内均表现为大气中 N_2O 的排放源，而轻污染点只在6、8月表现为大气中 N_2O 的排放源，在9、10、11、12、1月则表现为大气中 N_2O 的汇，各点位气体交换通量最高值为超重污染点的1月份，为 $269.91 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ，最低值为轻污染点的9月份，交换通量为 $-15.46 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ 。从时间尺度上看，除轻污染点外，各点位交换通量最低值均为10月份，其中超重污染点、重污染点气体交换通量最高时间为1月份，中污染点为9月份，轻污染点为8月份，其中超重污染点在6、10月 N_2O 交换通量相对最低，分别为 8.05 和 $12.25 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ，1月份最高 $269.91 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ 。重污染点在10月 N_2O 交换通量全年最低，为 $22.44 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ，在1月达到最高，为 $244.15 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ 。中污染点同样在10月 N_2O 交换通量全年最低，为 $8.73 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ，在9月达到最高，为 $112.71 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ 。轻污染点只在6月和8月表现为大气中 N_2O 的排放源，其中8月 N_2O 交换通量为 $53.08 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ，6月

N_2O 交换通量为 $5.99 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ，在其余各月份，该点位均表现为大气中 N_2O 的汇，月平均 N_2O 交换通量约为 $-9 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ 。

比较不同点位 N_2O 的排放情况，距污染较严重位于上游的超重污染点、重污染点月平均交换通量分别为 91 和 $116 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ，而位于河道中下游的中污染点交换通量降低至 $62 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ，约为重污染点排放通量的 $1/2$ 倍，而位于下游与梁溪河交汇处的轻污染点则在多数月份表现为大气中 N_2O 的汇。

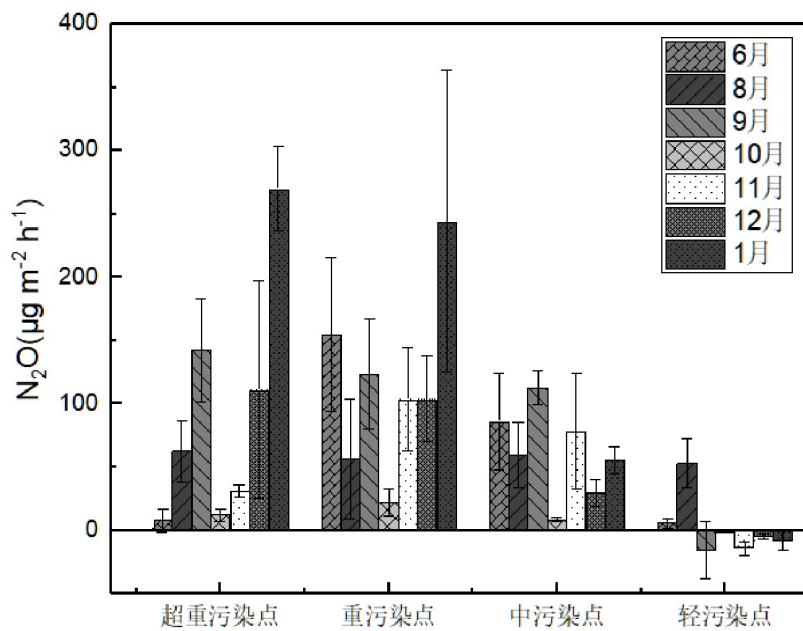


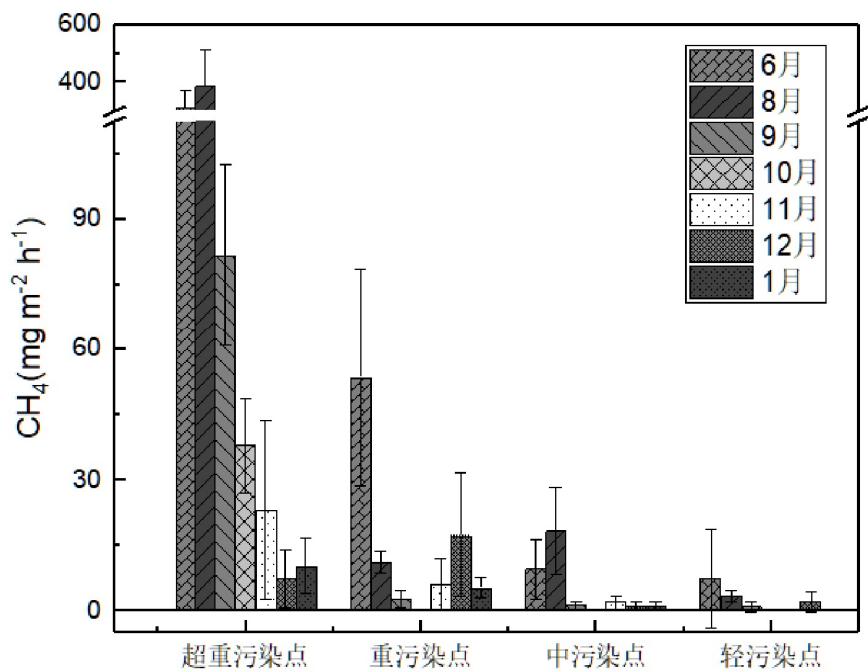
图 3.1 吴大成浜河道 N_2O 排放通量季节变化

3.1.2 城市典型河道水-气界面甲烷通量时空变化特征

河道不同点位不同月份的 CH_4 交换通量如图所示（图 3.2）。在整个采样期间内，河道均表现为空气中 CH_4 的排放源。从时间尺度上观察，河道 CH_4 交换通量整体呈夏季高，秋冬季低的特点。全年 CH_4 交换通量最大值出现在超重污染点的 8 月份，约为 $385.35 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ，最低值出现在中污染点的 10 月份，约为 $0.09 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ，在月平均气温较高的 6 月和 8 月，超重污染点至轻污染点的 CH_4 交换通量月平均值分别为 350 、 32 、 14 、 $11 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ；而在月平均气温相对较低的 9 月至次年 1 月，超重污染点至轻污染点的 CH_4 交换通量月平均值则分别下降到了 32 、 6 、 1 、 $0.8 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ；9 月份超重污染点的 CH_4 交换通量仍可达 $82 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 。粗略估算，河道夏季的 CH_4 交换通量月平均值约为秋冬季的 $5\sim14$ 倍。

从空间位置观察，污染负荷最严重的超重污染点，河道 CH_4 交换通量最高，河道整体交换通量随河流流向自北向南污染程度逐渐下降， CH_4 交换通量也显著降低，

CH_4 交换通量按从高到低分别为超重污染点、重污染点、中污染点、轻污染点的变化趋势，其中超重污染点夏季 CH_4 交换通量月平均值高达 $350 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ，远高于重污染点、中污染点、轻污染点，交换通量约为重污染点的 10 倍，重污染点通量为 $32 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ，约为中污染点、轻污染点的 25 和 32 倍；而在秋冬季节，超重污染点的 CH_4 交换通量月平均值分别约为重污染点、中污染点、轻污染点的 5、29、40 倍。进一步比较发现，超重污染点秋冬季的 CH_4 交换通量月平均值约为 $32 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ，与重污染点夏季 CH_4 交换通量月平均值相当，远超中污染点、轻污染点排放均值。

图 3.2 吴大成浜河道 CH_4 排放通量季节变化

3.1.3 城市典型河道水-气界面二氧化碳通量时空变化特征

河道不同点位不同月份的 CO_2 交换通量如图所示。在整个采样期间内，河道均表现为大气中 CO_2 的排放源。从时间尺度上观察，河道 CO_2 交换通量季节变化明显，其中超重污染点 6、8、9 月 CO_2 交换通量显著高于其他各月份，该时间段内的平均值约为 $122 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ，11、12、1 月排放相对稳定，通量约为 $50.95 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 。重污染点 CO_2 交换通量在 8 月达到最大约为 $141 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ，这主要是由于重污染点处 8 月不仅受到高负荷污染冲击，还受到蓝藻聚集衰亡的影响，使得该点位 CO_2 排放通量增加，6 月次之，约为 $94 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ，其余各月则存在较大波动。中污染点 CO_2 交换通量在 10 月达到最低，其余各月份稳定在 $29\sim64 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 范围内。轻污染点在 8、9 月呈现较高的 CO_2 排放，9 月的交换通量达 $62 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ，其余各月均维持在一个

较低的水平。总体上看，各点位在6、8、9月时CO₂交换通量较高，在10月份出现较大幅度的降低，在11、12、1月反弹并维持在一个相对稳定的水平。

从空间位置观察，河道不同点位CO₂交换通量有较大差异，其中污染负荷最严重的超重污染点，CO₂交换通量最高，河道整体交换通量随河流流向自北向南污染程度逐渐下降，CO₂交换通量也显著降低，CO₂交换通量按从高到低分别为超重污染点、重污染点、中污染点、轻污染点的变化趋势。在6、8、9月，超重污染点至轻污染点CO₂月平均交换通量分别约为122、99、43、41 mg m⁻² h⁻¹；在11、12、1月，超重污染点与中污染点和中污染点CO₂月平均交换通量十分接近，分别约为51、52、53 mg m⁻² h⁻¹，轻污染点最低约为10 mg m⁻² h⁻¹；整个观察期间，超重污染点至轻污染点CO₂月平均交换通量分别约为76、66、43、23 mg m⁻² h⁻¹。

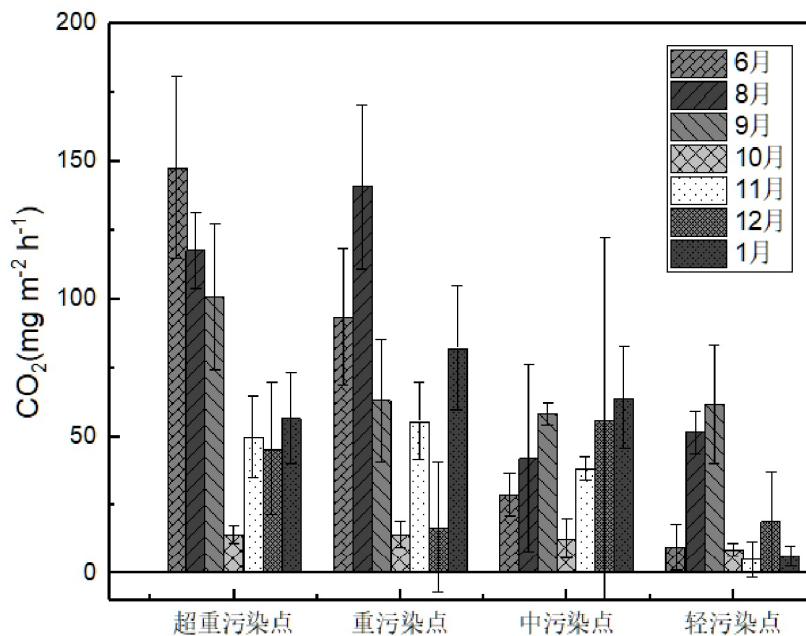


图3.3 吴大成浜河道CO₂排放通量季节变化

3.2 城市典型河道温室气体排放的影响因素

3.2.1 城市典型河道水体理化因子的时空变化特征

吴大成浜各点位TN没有明显的季节变化规律，空间分布上大致表现为超重污染点、重污染点浓度高于中污染点、轻污染点，河道整体TN浓度高。其中超重污染点、轻污染点TN浓度的最高值均出现在6月份，而重污染点、中污染点的最高值出现在12月份，其中中污染点10月TN浓度更是达到了33.01 mg L⁻¹，河道整体TN浓度最低月份为8月份，各点位均值约为2.37 mg L⁻¹，采样期间，TN浓度最小值为1月份

的轻污染点，为 0.22 mg L^{-1} ，达到了地表水环境质量标准 II 类水标准，1、重污染点在采样期间所有月份水体 TN 浓度均高于 2 mg L^{-1} ，水质为劣 V 类水。

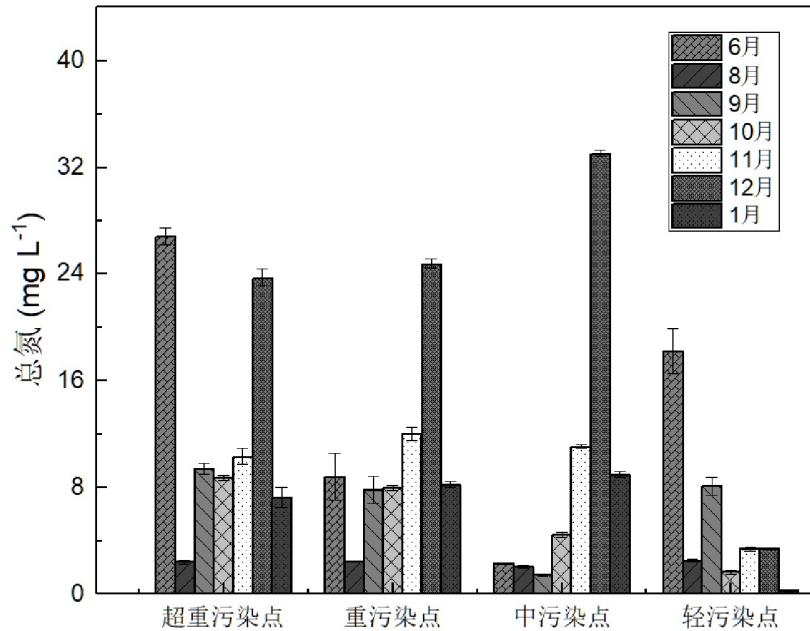


图 3.4 吴大成浜河道水体总氮时间变化

吴大成浜各点位水体 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 浓度季节变化明显，各点位水体 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 浓度整体表现为夏季浓度低于秋冬季。超重污染点、重污染点在采样期间水体 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 浓度平均值高于中污染点，超重污染点、重污染点、中污染点总体变化趋势一致，均为 8 月份浓度大幅下降，9~11 月逐渐增加，在 11 月份达到最高值后，又在 12~1 月呈下降趋势，超重污染点、重污染点、中污染点 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 浓度平均值远高于轻污染点。轻污染点水体 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 浓度最大值则出现在 6 月份，为 1.41 mg L^{-1} ，其余月份均值约为 0.45 mg L^{-1} ，达到了地表水环境质量标准 II 类水标准。超重污染点、重污染点、中污染点水体 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 浓度最小值均出现在 8 月，分别为 1.12 、 1.04 、 0.65 mg L^{-1} ，剩余月份除中污染点 6 月份浓度小于 2 mg L^{-1} ，其余月份都高于 2 mg L^{-1} ，水质为劣 V 类水，其中最高值出现在重污染点的 11 月份，浓度约为 13.66 mg L^{-1} 。

吴大成浜水体 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度季节变化明显，夏、冬季节水体 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度高于秋季浓度，空间分布上呈现出大致呈现出超重污染点>重污染点>中污染点>轻污染点的变化趋势，如图所示。轻污染点水体 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度整体较低，超重污染点、重污染点、中污染点 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度平均值远高于轻污染点浓度，各点位平均值分别为 1.21 、 1.17 、 1.14 、 0.32 mg L^{-1} 。超重污染点、重污染点、中污染点水体 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 浓度在 6~9 月不断上升，在 9 月达到最高值，分别为 2.43 、 2.44 、 2.35 mg L^{-1} ，超重污染点、中污染点

水体 NO_3^- -N 浓度在 10 月下降之后又在 10-1 月逐渐上升, 重污染点水体 NO_3^- -N 浓度在 10-11 月份呈下降态势, 12-1 月份又逐渐上升, 轻污染点水体 NO_3^- -N 浓度在 8 月份达到最高值, 为 0.89 mg L^{-1} , 在 9-11 月呈现下降趋势, 之后浓度又有所升高。

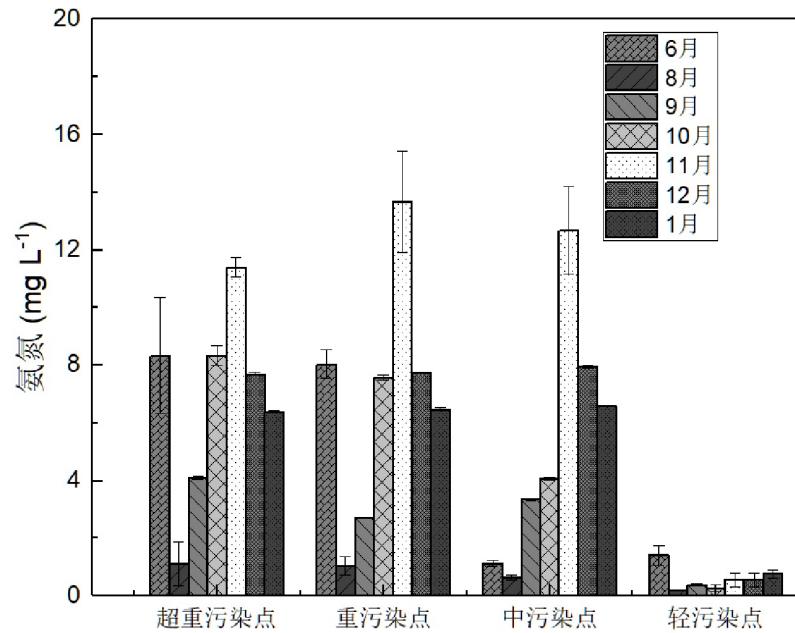


图 3.5 吴大成浜河道水体氨氮时间变化

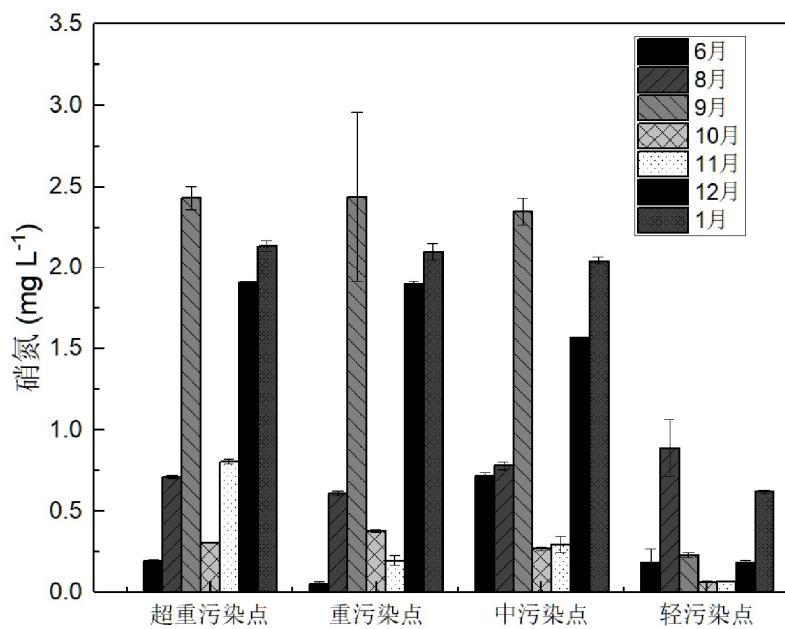


图 3.6 吴大成浜河道水体硝氮时间变化

吴大成浜水体 TP 表现为 8、9 和 10 月较低，6、11、12 和 1 月较高，超重污染点水体 TP 浓度最高值出现在 6 月份，为 2.77 mg L^{-1} ，最低值出现在 9 月份，为 0.10 mg L^{-1} ，平均值为 0.80 mg L^{-1} ，在大部分时期内超出地表 V 类水标准。重污染点水体 TP 浓度最高值出现在 11 月份，为 1.0 mg L^{-1} ，最低值出现在 9 月份，为 0.10 mg L^{-1} ，平均值为 0.53 mg L^{-1} ，中污染点水体 TP 浓度表现出明显的季节变化，夏秋季浓度明显低于冬季，6~10 月平均值为 0.13 mg L^{-1} ，11~1 月平均值为 0.98 mg L^{-1} ，整体平均值为 0.49 mg L^{-1} ，轻污染点水体 TP 浓度最高值出现在 6 月份，为 2.24 mg L^{-1} ，是其它月份的 5~15 倍，平均值为 0.51 mg L^{-1} 。总体来看，超重污染点水体 TP 浓度为重污染点、中污染点、轻污染点浓度的 2 倍左右。

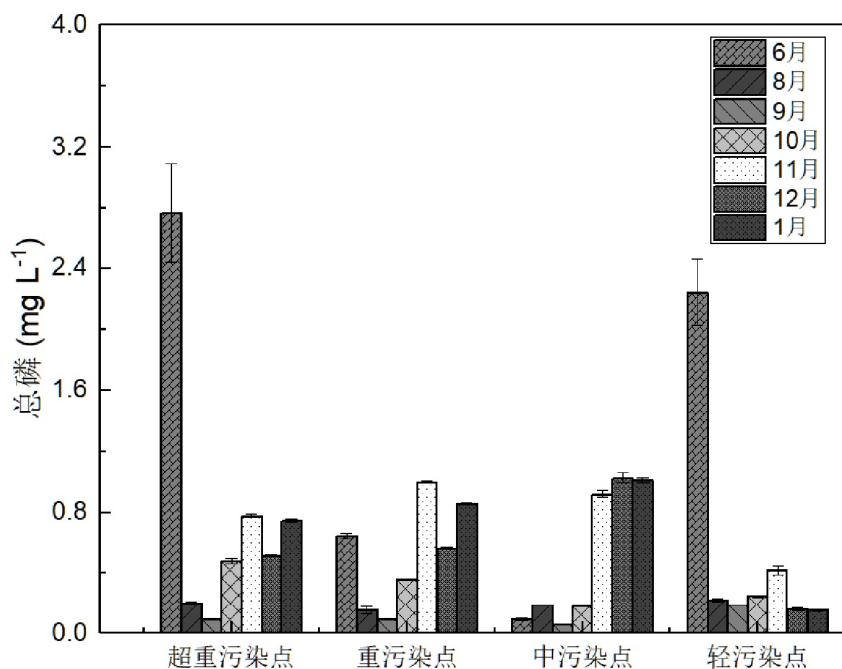


图 3.7 吴大成浜河道水体总磷时间变化

吴大成浜水体 TOC 浓度总体呈现出从夏季到冬季浓度上升的趋势，各点位浓度变化趋势各异。超重污染点水体 TOC 浓度最大值出现在 6 月，为 25.57 mg L^{-1} ，是同时期重污染点、中污染点、轻污染点的 2.5~11 倍左右，最低值出现在 12 月份，为 1.18 mg L^{-1} ，同时期的重污染点、中污染点、轻污染点 TOC 浓度是其的 18~25 倍。2、中污染点水体 TOC 浓度变化趋势一致，表现为 6~8 月上升后，9 月达到最小值，分别为 2.18 mg L^{-1} 和 2.1 mg L^{-1} ，9~12 月持续上升，在 12 月浓度水体 TOC 浓度达到最大值，分别为 21.3 mg L^{-1} 和 23.07 mg L^{-1} ，1 月浓度又下降。轻污染点水体 TOC 浓度变化较大，6、10 和 11 月份浓度相当，最小值出现在 9 月份，为 2.38 mg L^{-1} ，最大值出现在 12 月份，为 29.82 mg L^{-1} ，采样期间平均值为 10.25 mg L^{-1} 。

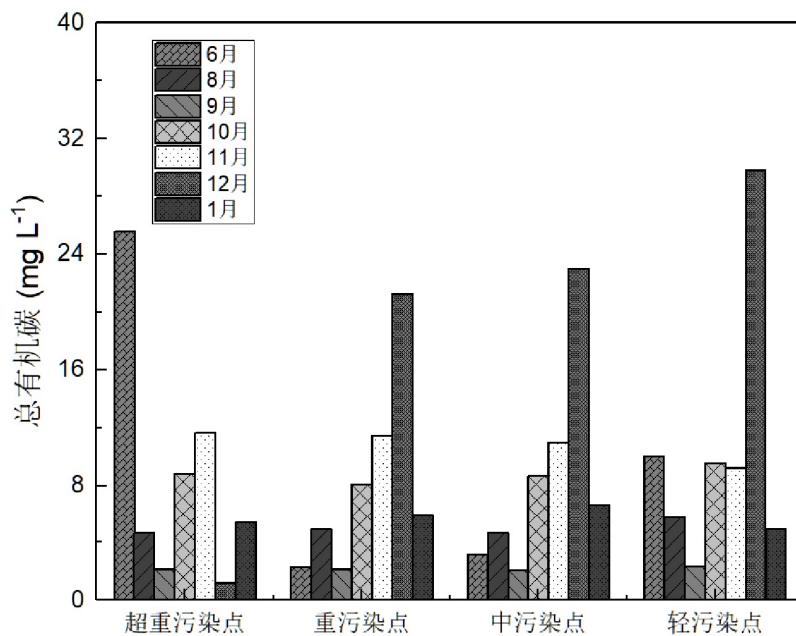


图 3.8 吴大成浜河道水体总有机碳时间变化

3.2.2 城市典型河道水-气界面温室气体通量与理化指标关系

本研究选用 Pearson 相关性分析和 RDA 共同探究吴大成浜水-气界面温室气体 (N_2O 、 CH_4 、 CO_2) 通量与环境因子及水体理化指标之间的相关性, 结果如表 3.1、3.2 和图 3.9 所示。Pearson 相关性分析结果表明, 水-气界面 N_2O 通量与水体 EC、 NO_3^- -N 浓度呈显著正相关 ($p < 0.01$), 与水体 pH、TOC 浓度呈显著负相关 ($p < 0.05$), 其中与水体 NO_3^- -N 浓度相关性最为显著。水-气界面 CH_4 通量与水体 pH 呈显著负相关关系 ($p < 0.05$), 与 CO_2 交换通量呈显著正相关 ($p < 0.01$)。水-气界面 CO_2 通量与水体 DO、pH 呈显著负相关关系 ($p < 0.01$), 与水体 ORP 呈显著正相关关系 ($p < 0.01$), 与 CH_4 通量呈显著正相关 ($p < 0.01$)。RDA 结果显示, 第一轴(RDA1) 解释了 39.89% 的温室气体产生, 第二轴(RDA2) 解释了 25.88% 的温室气体产生(图 3.9), 其中水-气界面 N_2O 通量与水体 EC、 NO_3^- -N 和 NH_4^+ -N 正相关, 水-气界面 CH_4 通量与水体 IC、TP、TOC、TC 正相关, 与 pH 和 DO 负相关, 水-气界面 CO_2 通量与水体 ORP、TN 正相关, 与水体 DO、pH 负相关。经过对上述两种分析方法进行对比发现, Pearson 相关性分析和 RDA 分析结果大致相同。

第3章 城市典型河道温室气体排放时空变化特征及影响因素

表 3.1 吴大成浜 N₂O、CH₄、CO₂通量与水体理化指标关系

指标	N ₂ O	CH ₄	CO ₂	DO	pH	水温	ORP	EC
N ₂ O	1							
CH ₄	-.004	1						
CO ₂	.330	.642**	1					
DO	-.215	-.366	-.624**	1				
pH	-.418*	-.457*	-.693**	.728**	1			
水温	.064	.298	.388	-.301	-.066	1		
ORP	.324	.443	.709**	-.657**	-.856**	.156	1	
EC	.540**	-.112	.061	-.102	-.299	-.324	.124	1

注: *表示在 $p < 0.05$ 水平上相关性显著, **表示在 $p < 0.01$ 水平上相关性显著

表 3.2 吴大成浜 N₂O、CH₄、CO₂通量与水体理化指标关系

指标	N ₂ O	CH ₄	CO ₂	TN	NH ₄ ⁺ -N	NO ₃ ⁻ -N	TP	TOC
N ₂ O	1							
CH ₄	-.004	1						
CO ₂	.330	.642**	1					
TN	.048	.120	.104	1				
NH ₄ ⁺ -N	.285	.004	.047	.534**	1			
NO ₃ ⁻ -N	.623**	-.079	.157	.226	.005	1		
TP	-.227	.342	.191	.665**	.396	-.288	1	
TOC	-.424*	.132	-.097	.498*	.248	-.222	.486*	1

注: *表示在 $p < 0.05$ 水平上相关性显著, **表示在 $p < 0.01$ 水平上相关性显著

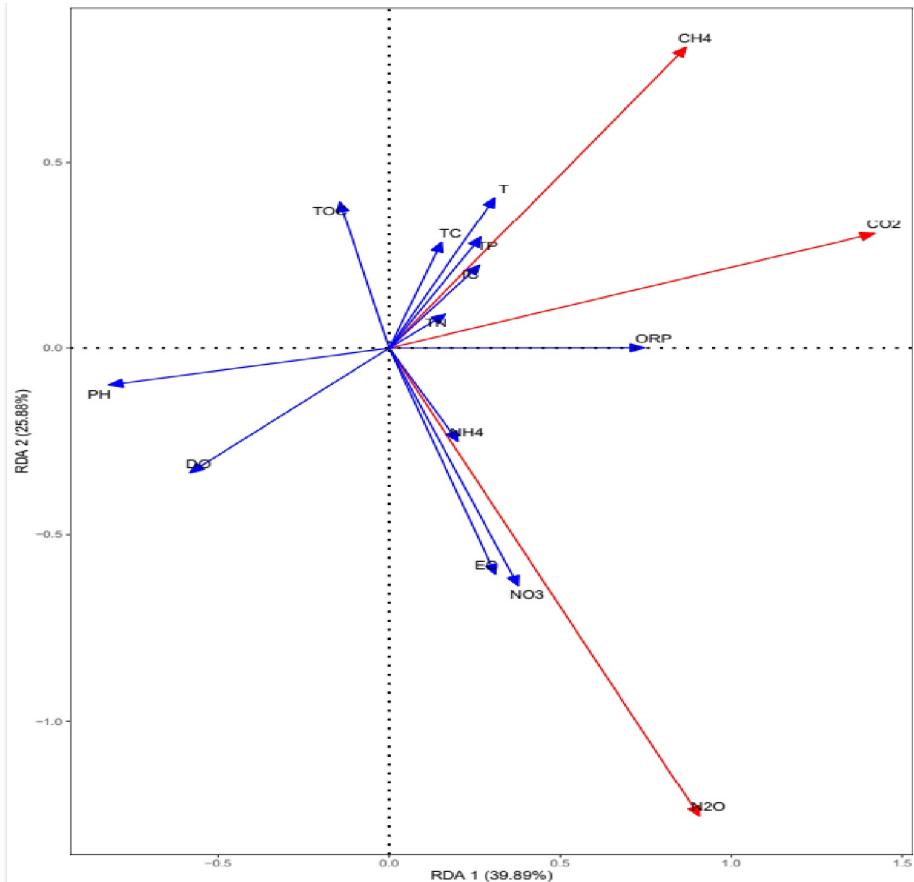


图 3.9 吴大成浜温室气体通量与环境因子的 RDA 分析

3.3 讨论

本研究通过对不同时期吴大成浜不同生境的四个点位温室气体 N_2O 、 CH_4 、 CO_2 排放通量的进行比较，可以发现，吴大成浜 N_2O 排放通量不同季节各点位变化差异大，时间大致上呈现出在冬春季高，夏秋季低的特征，空间上呈现出超重污染点、重污染点>中污染点、轻污染点的排放特征。采样期内，除轻污染点出现负值外，其余各点位均为正值，表明流域整体为大气中 N_2O 的排放源，气体交换通量最高值为超重污染点的 1 月份，除轻污染点外，各点位最低值均出现在 10 月份，全流域水-气界面 N_2O 排放通量为 $-15.46\sim269.91 \mu\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 。

呈现出冬春季高，夏秋季相对较低的变化特征可能是由于受到温度变化的原因，河流水体中 N_2O 主要来源于河流沉积物的好氧的硝化作用和厌氧的反硝化作用，一方面温度升高会促进硝化和反硝化速率加快，但同时，温度的变化影响了沉积物中耗

氧速率，随着温度的升高，水体溶解氧的浓度降低，导致硝化速率下降，从而造成 N_2O 通量冬春季较高^[68,74]。这与 Beaulieu 等^[75]对美国 72 条河流研究得出的水-气界面 N_2O 排放通量在夏季较低，韩洋等^[68]对南京市典型河流秋季温室气体进行研究，得出 N_2O 交换通量在冬季排放通量达到顶值，得出了与本研究一致的结论，而与胡晓婷^[76]对上海市河流的研究得出 N_2O 交换通量夏季高于冬季与本研究不一致的结论。河流水体中 N_2O 的产生强烈依赖于水环境条件，而城市河道由于受到外界污染物的影响，常年处于高氮负荷状态，在含有大量有机质的河流水体中，河流溶存的 N_2O 浓度极高，而溶存于城市河道的 N_2O 在受到排污、暴雨、洗涤等一系列扰动时，便会被释放致大气中^[24]。本研究表明，水-气界面 N_2O 通量与水体 pH 值呈显著负相关 ($p < 0.05$)，整个采样期，吴大成浜水体 pH 值 (7.42~8.73) 皆为碱性，而已有研究表明，当 pH 值在 7.0~8.0 时，反硝化速率最快，且 N_2O 的释放随 pH 值的减小而增加^[77]，这与本研究结果大致相同。总体而言，城市河道水-气界面 N_2O 交换通量的季节变化规律较为复杂，具体影响因素和产生机制有待进一步研究。

吴大成浜不同点位污染负荷程度大致符合由北向南减弱，其中轻污染点由于位于吴大成浜与梁溪河汇合处，使得污染物在此处被快速稀释，水体水质状况明显好于其它点位，这也是其 N_2O 交换通量低于其它三点的重要原因。本研究表明，吴大成浜水-气界面 N_2O 通量与水体 NO_3^- -N 浓度呈显著正相关 ($p < 0.01$)，而与 NH_4^+ -N 并无相关性，即研究区域以反硝化作用为主导，而河流沉积物的反硝化反应是水-气界面 N_2O 产生的主要原因^[15]，同时污染负荷越严重 DO 浓度越低，导致的厌氧环境加速了反硝化反应的速率，促进了 N_2O 的释放，这与常思琦等^[14]对上海城市河流得出的中心城区河流 N_2O 排放通量与 NO_3^- -N 浓度呈显著相关结果一致。同时城市河流呈现出的高污染负荷的特征，也是河流 N_2O 排放通量偏高的主要因素，本研究通过对 N_2O 通量与水体理化指标的分析，得出水-气界面 N_2O 通量与水体 TOC 浓度呈显著负相关 ($p < 0.05$)，此外， N_2O 交换通量还可能与水体受污染负荷程度有关，超重污染点、重污染点水体氮磷负荷高于中污染点、轻污染点，而硝化与反硝化细菌对营养盐的利用程度极高，对 N_2O 释放起到促进作用。

本研究发现吴大成浜 CH_4 交换通量呈现出夏季高，秋冬季低的特点，采样期间，河道整体 CH_4 交换通量为 $0.09\sim385.35 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ，均为正值，表明河道整体向大气中排放 CH_4 ，为大气中 CH_4 的源，河道夏季 CH_4 交换通量约为秋冬季节的 5~14 倍，不同于 N_2O 交换通量冬春季高的特征，这与韩洋等^[68]对南京市典型河流温室气体进行研究，得出 CH_4 交换通量夏季高的结果一致。已有研究表明，温度的季节变化决定了河流 CH_4 浓度与排放量的季节变化， CH_4 的释放速率与水体温度有显著相关性^[20,78]，温度的升高会使得产甲烷菌活跃度增加，从而促进 CH_4 的产生速率。此外吴大成浜位于亚热带，夏季高温多雨，且多暴雨，此时，暴雨对城市河道两岸的冲击以及带来

了更多的外界高负荷污染，影响了河道的气压平衡，加重了河道碳氮磷负荷程度，促进了 CH₄ 的释放。同时，吴大成浜作为梁溪河的一级支浜，在夏季蓝藻爆发期间，易受到蓝藻侵袭，使得蓝藻聚集堆积，蓝藻水华带来了大量的有机质，为 CH₄ 的产生提供了充足的碳源，同时蓝藻在分解过程中会造成水体厌氧环境，并且藻类的死亡分解会为 CH₄ 的产生提供大量养分^[72]，已有研究表明，蓝藻水华堆积对表层水体中 CH₄ 的排放具有重要影响^[59]。此外，河道水体 pH 值也对 CH₄ 的释放产生重要影响，本研究表明，水-气界面 CH₄ 通量与与水体 pH 呈显著负相关关系 ($p < 0.05$)，有研究表明，产甲烷菌对 pH 的最佳适应范围为 6~8^[80]，而甲烷氧化菌对酸性条件更适宜，为 5.5~6.5。同时，有研究表明，水库中温室气体的排放大小取决于水库的降水量和地表径流^[81]，而湖泊水体中水体的深度和面积会对 CH₄ 的排放造成影响^[82]，而相比于大型湖泊而言，有机质丰富的小型浅水湖泊的 CH₄ 有更大的排放量^[83-85]，而吴大成浜作为城市河道，且为断头浜，具有闭塞水浅，水体营养物质丰富等特点，导致流域内 CH₄ 交换通量较高。

吴大成浜水-气界面 CH₄ 交换通量随河流流向自上游向下游逐渐降低，整体上呈现出超重污染点>重污染点>中污染点>轻污染点的变化趋势，且超重污染点 CH₄ 交换通量远高于其余点位，这可能是与各点位碳氮磷富营养化程度有关，已有研究表明，富营养化程度越高、有机碳输出增加都会对 CH₄ 产生速率产生影响^[73]，而碳、氮负荷成倍的增加和营养盐、有机质的大量输入，都会刺激水体和沉积物中微生物的活性，导致温室气体的形成和释放^[68-86]。而超重污染点长期受到外源污染的输入，并且处于河流上游处，外源输入污染物容易在此处堆积，导致其污染负荷严重，水体富营养化程度高，CH₄ 交换通量远高于其它点位。尽管吴大成浜污染负荷水平、富营养化以及营养盐等因素能够用于解释 CH₄ 交换通量超重污染点>重污染点>中污染点>轻污染点的变化趋势，但在相关性分析结果中并未表明 CH₄ 交换通量受到水体理化指标、营养盐等主要环境因子变化的显著影响，这可能与城市河道环境条件复杂，易受人为影响，存在大量不稳定的有机物供应等因素有关，Sonia^[87]在关于城市淡水水体 CH₄ 排放研究中得出地表水中的测量结果不一定能解释 CH₄ 的生成，许多因素的存在使得城市淡水生态环境异常复杂，这使得从这些因素中梳理出关键因素成为一项挑战，但可以得出水体富营养化是城市淡水 CH₄ 排放的决定因素。因此，城市河道 CH₄ 交换通量的影响因素并不是仅靠单一因素就能解释其排放机制，具体影响因素和排放机制需要做进一步研究。

本研究发现吴大成浜所得的 CO₂ 交换通量均为正值，表明流域整体向大气中排放 CO₂，为大气中 CO₂ 的源，流域内不同生境点位 CO₂ 交换通量季节变化和点位差异明显，时间上呈现出夏秋季节高，冬季较低的态势，空间上呈现出与 CH₄ 排放通量相似趋势，为超重污染点>重污染点>中污染点>轻污染点的变化趋势，这与已有研

究得出的大部分河流 CO_2 交换通量表现为夏秋季高于冬春季结论相一致^[61,88-90]。吴大成浜为亚热带季风气候，夏季温暖多雨，持续性降雨或暴雨会使得大量外源有机质进入到城市河道内，为 CH_4 和 CO_2 的产生提供了充足的碳源，同时有机质也为河道微生物代谢和植物呼吸作用提供了基础养分，而水中微生物对有机质的分解作用是河流 CO_2 的重要来源，通常有机质丰富的河道中 CO_2 内源产生高于外源输入^[91-92]，已有研究表明陆地新鲜有机质的输入是河流水体 CO_2 产生的主要原因^[93-95]。因此，吴大成浜作为城市河道，极易受到外源有机质的输入，特别是在降雨较多的夏季，导致河道流域内 CO_2 交换通量夏季高，超重污染点、重污染点 CO_2 交换通量高于中污染点、轻污染点。

根据相关性因子分析可知，水-气界面 CO_2 通量与水体 DO、pH 呈显著负相关关系 ($p < 0.01$)，与水体 ORP 呈显著正相关关系 ($p < 0.01$)，这与吴瑶洁等^[52]对温榆河温室气体释放影响因素研究中得出的影响河道水-气界面 CO_2 通量的主要环境因子为 pH 值、ORP、DO 的结论一致，与常思琦等^[14]对上海城市河流温室气体影响因素研究得出的 CO_2 扩散排放通量与 DO 呈显著相关结论一致。河道水体 pH 值在夏季由于水生植物活性升高，藻类等新陈代谢加快，使得水体 pH 值升高，使得水中游离态的 CO_2 比冬季更易溶于水中，导致 CO_2 浓度降低^[76]，水生植物在水体中进行光合作用时，会吸收 CO_2 放出 O_2 ，进行呼吸作用时会吸收 O_2 放出 CO_2 ，而当水体中 DO 含量升高时，水生植物的有氧呼吸作用会加强，在产生 CO_2 同时消耗 DO，同时，水体中有机质含量高，会导致水体 DO 浓度较低，产生的 CO_2 增加。

吴大成浜作为典型的城市河道，河道水体环境深受人类活动的影响，流域路面硬化、河道改造、暴雨后城市污水排放等人类活动都对城市河流生态系统产生了极大影响。已有研究表明，城市污水的排放会导致河流处于高 DOC/DIC 和低 DO 的状态，从而促进河流异养代谢，而城市建设中大量使用的石灰石等碳酸盐矿物已成为城市河流 CO_2 的主要碳源^[91,96]。韩洋等^[68]在对南京市典型水体研究发现城市受污河道的 CO_2 排放主要是受有机质分解和微生物活性的影响，而光合作用的影响较弱，而吴大成浜作为典型的城市河道，水体常年处于富营养化状态，水体中有机质和营养盐含量高，因此，河道常年向空气中排放 CO_2 和 CH_4 ，而超重污染点处于河流上游且受到高污染负荷冲击，底泥沉积物容易在此堆积，造成超重污染点水体富营养化程度高于其余点位，导致超重污染点温室气体排放通量高于其余点位。本研究通过相关性分析得出水-气界面 CO_2 通量与 CH_4 通量呈显著正相关 ($p < 0.01$)，城市河道水体和底泥沉积物中富含丰富的有机质，这些有机质在矿化过程中会产生大量的 CO_2 和 CH_4 ^[97-99]，而城市河道岸边有机物的大量输入及其在底泥中的储存会刺激水生植物和微生物的新陈代谢，会导致 CO_2 和 CH_4 等温室气体的大量排放^[100]。总体而言，由于人类活动和城市化都将直接影响城市河道水体环境，改变城市河流生态系统，影响河流外源和内

源温室气体产消过程，因此，无法将城市河道温室气体交换通量影响因素归因于单一因子，而是多种环境因子共同作用下产生的复合影响，对关键因子的探究需进行深入研究。

3.4 本章小结

(1) 吴大成浜 N_2O 排放通量不同季节各点位变化差异大，时间上呈现出冬春高，夏秋低的特征，空间上呈现出超重污染点、重污染点>中污染点、轻污染点的排放特征，表明超重污染点、重污染点是 N_2O 排放的热点区域。采样期内，除轻污染点出现负值外，其余各点位均为正值，表明流域整体为大气中 N_2O 的排放源。

(2) 吴大成浜 CH_4 交换通量季节变化明显，呈现出夏季高，秋冬季低的特点，采样期间均表现为大气中 CH_4 的源，空间上呈现出超重污染点>重污染点>中污染点>轻污染点，自河流北段污染负荷严重区向南段轻污染负荷区递减，且超重污染点 CH_4 交换通量远高于其余点位。

(3) 吴大成浜在采样期间均表现为大气中 CO_2 的排放源，流域内不同生境点位 CO_2 交换通量季节变化和点位差异明显，时间上呈现出夏秋季高，冬季低的态势，空间上呈现出与 CH_4 排放通量相似趋势。

(4) 城市河道温室气体排放影响因素较为复杂，河道水体环境因子对温室气体的产消起主要影响作用，同时人类活动和暴雨后大量雨污混排造成的水体及沉积物有机质和营养盐的增加，将更大程度上促进了城市河道水-气界面的温室气体排放。

第4章 不同营养负荷对水体温室气体产生的影响

通过对吴大成浜温室气体通量的时空变化及影响因素的分析,可以初步认为,同一河流营养负荷程度不同的水体对河道温室气体的产生和排放的影响大小有所差别,且对河道温室气体排放的促进作用随营养负荷的程度的升高而提升。为了探究不同营养负荷对河道水体温室气体产生的影响,开展室内模拟试验,模拟了吴大成浜河道不同营养负荷水体状态,测定过程中温室气体(N_2O 、 CH_4 和 CO_2)气体产量动态变化、水体及沉积物理化指标变化特征。探究了不同营养负荷对水体理化环境变化的影响机制及不同营养负荷对水体温室气体产生的影响机制。

4.1 不同营养负荷水体温室气体排放动态

营养负荷水体会向大气中释放大量的温室气体,不同处理组之间差距较大。轻污染点沉积物+不同倍数原水组产温室气体速率及产量均呈现出倍数关系,其中 N_2O 浓度均表现为前23天不断上升,在此之后保持平稳态势,顶空瓶内的 CH_4 浓度在前期保持在较低浓度,而在一段时间后迅速上升,而 CO_2 浓度则从一开始便表现出不断上升趋势,后期增速明显放缓。原水+不同点位沉积物组温室气体产生速率及产气量均要大于轻污染点泥+不同倍数原水组,其中 N_2O 浓度前期保持缓慢上升,后期增速加快后又增长放缓趋于稳定,顶空瓶内的 CH_4 浓度前期上升速度较缓,后期则快速上升,而 CO_2 浓度前期不断上升,到后期增速放缓,逐渐趋于稳定,两组处理组温室气体产量最大的均为 CH_4 。

4.1.1 不同营养负荷水体氧化亚氮排放动态

不同浓度原位水+轻污染点沉积物处理组产 N_2O 过程缓慢且持续时间较短,整体表现为先上升,在某一段时期增长加快,但很快便趋于平稳,如图4.1所示。对照组 N_2O 累积释放量随时间变化特征各异,其中原水组 N_2O 累积释放量随时间的变化先不断上升,在11天达到一个较高值,之后便增长变缓,在34天之后累积释放量达到较为稳定值, $1/2$ 原水组和 $1/4$ 原水组 N_2O 累积释放量在前期有小幅度上升,之后便增速放缓趋于平稳,总体来说,对照组 N_2O 累积释放量除原水组以外,其余两组释放量较少。三组处理组 N_2O 累积释放量差异较大,其中原水+轻污染点泥处理组在0~7天释放量逐渐上升,在7~11天放缓,之后又上升,在23天之后基本稳定,稳定时 N_2O 累积释放量为 $0.018\ \mu g$ 。 $1/2$ 原水+轻污染点泥处理组 N_2O 累积释放量在0~15逐渐上升,在15~34天增长放缓,并在34天累计释放量达到最大值,为 $0.013\ \mu g$,

之后便趋于稳定。1/4 原水+轻污染点泥处理组 N_2O 累积释放量在第 7 天达到一个相对稳定值，直到 34 天又有所小幅上升，之后便基本稳定，在培养期结束时 N_2O 累积释放量为 0.006 μg 。三个处理组中， N_2O 累积释放量最大的是原水+轻污染点泥组，最小的是 1/4+轻污染点泥组。

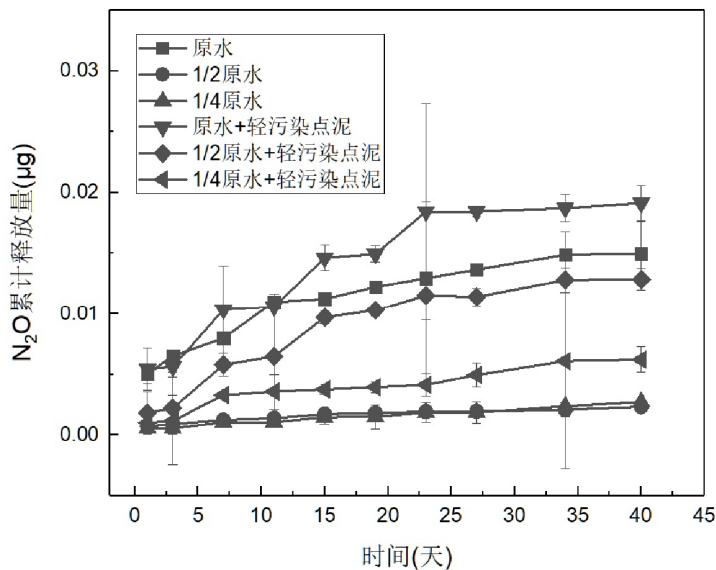
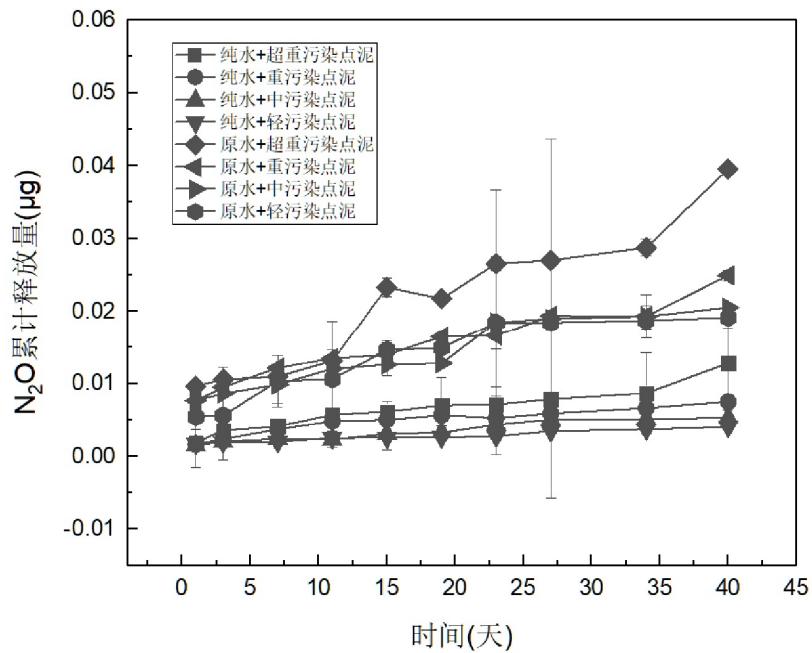


图 4.1 不同浓度原水+轻污染点沉积物处理组 N_2O 累积释放量随时间变化

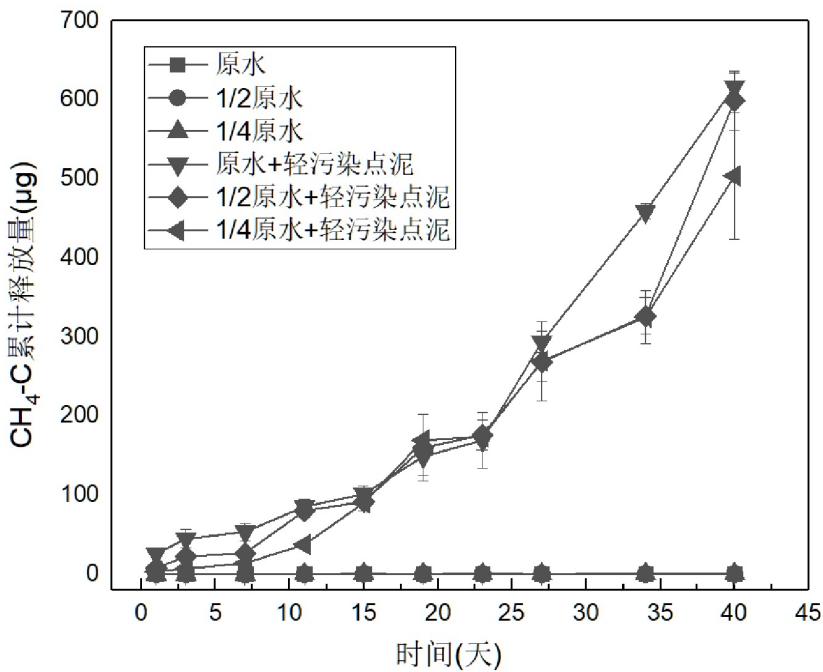
原水+不同点位沉积物组 N_2O 累积释放量除原水+超重污染点泥处理组外，其余组随时间变化的规律相似，在培养前期呈上升趋势，在 7 天之后上升趋势变缓，基本稳定。对照组在培养期间 N_2O 累积释放量变化趋势基本一致，其中纯水+超重污染点泥组 N_2O 累积释放量在培养前期表现为缓慢上升趋势，在 34~40 天突然加速释放，在培养期结束时达到最高值，累积释放量为 0.013 μg ，而另外三组 N_2O 累积释放量则共同表现为缓慢上升态势，变化幅度小，在培养结束时纯水+重污染点泥、纯水+中污染点泥和纯水+轻污染点泥 N_2O 累积释放量达到最大释放量，分别为 0.007、0.005 和 0.004 μg 。原水+不同点位沉积物处理组 N_2O 累积释放量随时间变化趋势不同，其中原水+超重污染点泥组 N_2O 累积释放量在 0~15 天逐渐上升并在 15 天达到高值，后增速放缓，在 34~40 天又加速释放，并在 40 天培养结束时达到最高值为 0.04 μg ，原水+重污染点泥组 N_2O 累积释放量在 0~27 天逐渐上升，27~34 天保持平稳态势，后又加速释放，在 40 天达到最大值为 0.025 μg ，原水+中污染点泥组 N_2O 累积释放量在 0~19 天较为缓慢上升，在 19~23 天增长加速，在 23 天达到相对稳定值，培养结束时累积释放量为 0.021 μg ，原水+轻污染点泥组 N_2O 累积释放量在 0~23 天逐渐上升，在 23 天后基本稳定，培养结束时累积释放量为 0.019 μg 。

图 4.2 原水+不同点位沉积物处理组 N_2O 累计释放量随时间变化

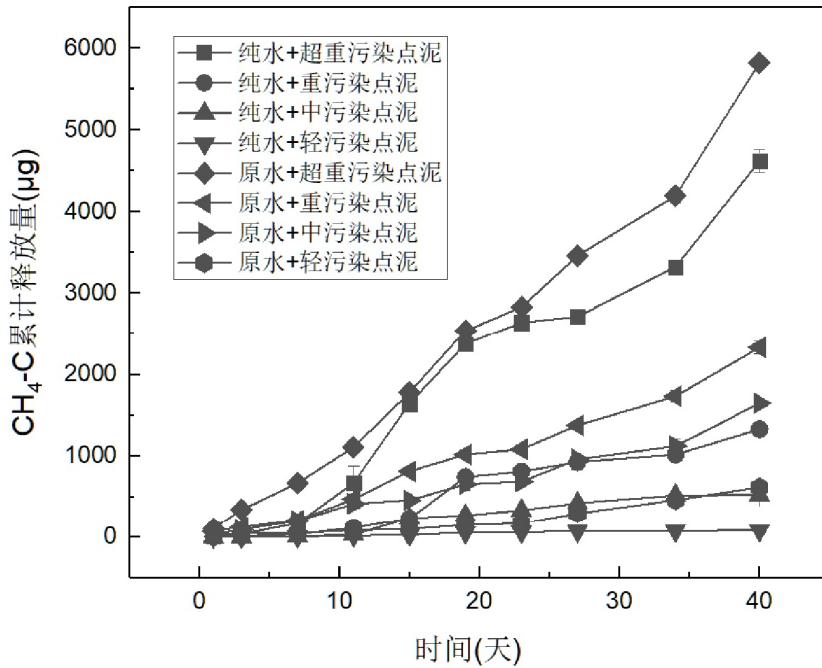
比较不同浓度原位水+ 轻污染点沉积物和原水+不同点位沉积物两种处理组，可以发现 N_2O 累积释放量变化趋势差异明显，不同浓度原水+轻污染点沉积物处理组，各浓度处理组 N_2O 累积释放量呈现出明显的大小关系，表现为原水+轻污染点泥>1/2 原水+轻污染点泥>1/4 原水+轻污染点泥组的关系，可以发现，营养盐浓度高的水体对 N_2O 产生有促进作用。原水+不同点位沉积物处理组中，原水+超重污染点泥组累计释放量明显高于其余各组，释放量总体表现为原水+超重污染点泥> 原水+重污染点泥> 原水+中污染点泥>原水+轻污染点泥组的关系，可以发现水体沉积物营养负荷对 N_2O 的产生的影响要大于水体营养盐浓度。

4.1.2 不同营养负荷水体甲烷排放动态

不同浓度原水+轻污染点沉积物处理组产 CH_4 持续时间较长，整体表现为先稳步上升，在某一段时期内释放量略有下降，然后又加速释放，如图 4.3 所示。三组不同营养盐浓度水体处理之间 CH_4 累计释放量增长趋势各不相同，其中原水+轻污染点泥处理组在 0~15 天内累计释放量增速较缓，之后增速加快，在 23 天之后释放量直线上升，在培养结束时 CH_4 累计释放量达到 616.58 μg ，1/2 原水+轻污染点泥处理组 CH_4 累计释放量前期增速缓慢，在第 7 天之后释放量开始呈现曲折上升态势，在 34~40 天迅速上升，在培养结束时 CH_4 累计释放量为 599.16 μg ，1/4 原水+轻污染点泥处理组 CH_4 累计释放量在 0~19 天呈现曲线上升趋势，在 19~23 天态势平稳，然后又曲折快速上升，在培养结束时 CH_4 累计释放量为 504 μg 。

图 4.3 不同浓度原水+轻污染点沉积物处理组 CH₄ 累计释放量随时间变化

原水+不同点位沉积物处理组 CH₄ 累计释放量变化趋势各异，整体上表现为在厌氧培养不久后就开始上升，在培养期结束时仍然呈现出上升趋势。对照组 CH₄ 累计释放量除纯水+轻污染点泥组变化趋势不明显外，其余三组变化均不同，其中纯水+超重污染点泥在 0~19 天培养初期 CH₄ 累计释放量便快速上升，之后速率有所下降，然后又快速上升，在培养结束时 CH₄ 累计释放量达到 4621.60 μg，纯水+重污染点泥组 CH₄ 累计释放量在前期增长较缓慢，但在 15~19 天突然加速上升，之后增速变缓，至培养结束时累计释放量为 1328.20 μg，纯水+中污染点泥组在培养初期 CH₄ 累计释放量增速较快，在 15~34 天增速较为稳定，并在 34 天后基本稳定，在培养结束时 CH₄ 累计释放量为 521.67 μg。原水+不同点位沉积物处理组 CH₄ 累计释放量随时间变化趋势各异，其中原水+超重污染点泥处理组整个培养周期内 CH₄ 累计释放量都保持高增长速率，且排放量远高于其它处理组，在培养结束时 CH₄ 累计释放量达到 5824.92 μg，是所有处理组累计释放量最高的，分别是原水+重污染点、中污染点、轻污染点泥处理组的 2.5、3.5、9.4 倍，原水+重污染点泥处理组 CH₄ 累计释放量在 0~19 天释放速率较快，之后增速放缓，然后在 27~40 天加速释放，在培养结束时 CH₄ 累计释放量为 2333.07 μg，原水+中污染点泥处理组 CH₄ 累计释放量 0~27 天一直处于阶梯式上升，而在 27 天后释放速率上升加快，在第 40 天累计释放量达到 1647.73 μg。

图 4.4 原水+不同点位沉积物处理组 CH_4 累计释放量随时间变化

综上可以发现，不同浓度原位水+轻污染点沉积物和原水+不同点位沉积物两种处理组 CH_4 累计释放量动态变化趋势大体一致，在培养周期内，都呈现出稳步上升态势，相比于原水+不同点位沉积物处理组来说，不同浓度原位水+轻污染点沉积物处理组 CH_4 累计释放量明显更低，并且累计释放量随原位水浓度的下降而减少，同时通过各处理组内部对比可以发现，原水+超重污染点泥处理组 CH_4 累计释放量要远大于其它各处理组，并呈现出原水+超重污染点泥> 原水+重污染点泥> 原水+中污染点泥> 原水+轻污染点泥组的关系，进一步发现原水+不同点位沉积物混合培养后大大促进了 CH_4 的产生。

4.1.3 不同营养负荷水体二氧化碳排放动态

不同处理组 CO_2 累计释放量随时间变化趋势各不相同，但总体而言，都在第 0 天后瓶内顶空部分 CO_2 浓度就迅速上升，然后放缓逐渐趋于稳定，如图 4.5。

不同浓度原位水+轻污染点沉积物处理组 CO_2 累计释放量在前期增长较快，其中对照组在 0~3 天内有上升，之后便基本趋于稳定。原水+轻污染点处理组 CO_2 累计释放量在 0~3 天有一个快速上升期，之后速度放缓，然后在 7~11 天迎来了第二个加速释放期，之后便处于逐渐上升的态势，27~40 天时上升速率放缓，直至培养周期结束时 CO_2 累计释放量为 $547.53 \mu\text{g}$ 。 $1/2$ 原水+轻污染点泥处理组 CO_2 累计释放量在 0~11 天释放速率较高，之后稍有放缓，然后在 15~19 天又加速释放，后期增速放缓，直至培养周期结束时 CO_2 累计释放量为 $404.26 \mu\text{g}$ 。 $1/4$ 原水+轻污染点泥处理组 CO_2 累计

释放量在整个培养周期内呈现出，前期快速释放，后期趋于稳定的趋势，其中释放速率最快期间为7~11天，释放速率最慢期间为27~40天，培养结束时CO₂累计释放量为324.72 μg。在实验结束时各处理组CO₂累计释放量大小关系为：原水+轻污染点泥最高，1/2原水+轻污染点泥次之，1/4原水+轻污染点泥最低。

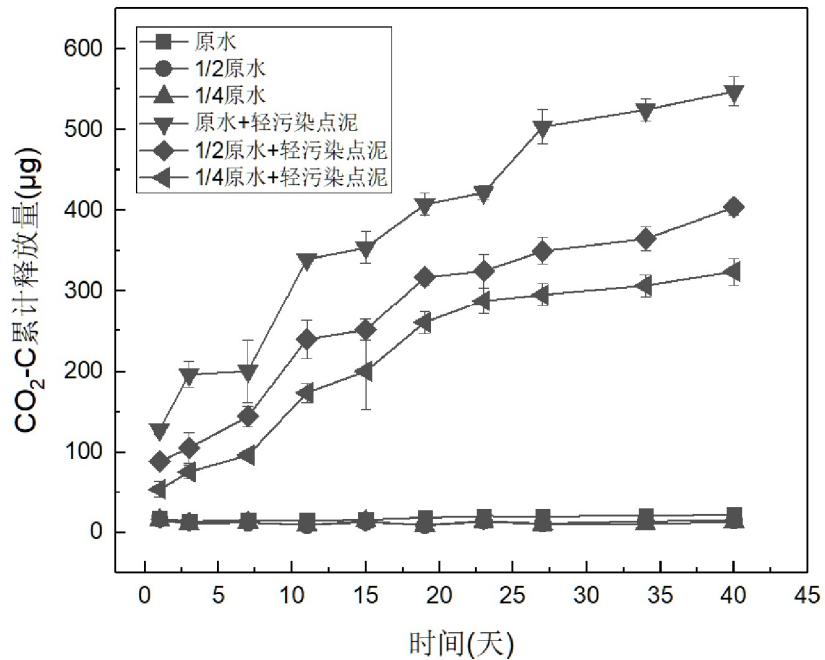


图 4.5 不同浓度原水+轻污染点沉积物处理组CO₂累计释放量随时间变化

原水+不同点位沉积物处理组CO₂累计释放量整体呈现上升趋势，其中各对照组CO₂累计释放量随时间的变化呈现出不同的变化特征，纯水+超重污染点泥组CO₂累计释放量在前期逐渐上升，之后进入平稳上升时期，而后在27~40天加速上升。纯水+重污染点泥组CO₂累计释放量在0~11天累计释放量一直低于纯水+超重污染点泥组，但这11天之后CO₂释放速率猛然上升，并在19天时超过了纯水+超重污染点泥组的CO₂累计释放量，但之后增速放缓，在培养结束时CO₂累计释放量为1177.60 μg，低于纯水+超重污染点泥组。纯水+中污染点泥组CO₂累计释放量在前期上升速率较慢，而在7~15天迅速上升，之后又减缓，在34~40天又突然加速增长。纯水+轻污染点泥组CO₂累计释放量在前期上升缓慢，在7~11天加速上升后进入逐渐上升时期，培养周期结束时CO₂累计释放量为500 μg。原水+超重污染点泥处理组CO₂累计释放量从第0天开始就快速上升，且在整个培养周期内CO₂累计释放量都远高于其它各组，在7~19天增速最快，后增速稍有放缓，在培养结束时CO₂累计释放量达到1836.93 μg。原水+重污染点泥处理组CO₂累计释放量在前期上升较缓慢，在7~11天突然加速释放，而后进入逐渐上升阶段，在23~27天出现下降，之后便逐渐上升。原水+中污染

点泥处理组 CO_2 累计释放量在培养前期便迅速上升，直到 19 天之后才加速放缓，期间累计释放量一直高于原水+重污染点泥处理组，但后期两组差距逐渐缩小。整个培养周期结束时原水+轻污染点泥处理组 CO_2 累计释放量是原水+不同点位沉积物处理组中最低的。

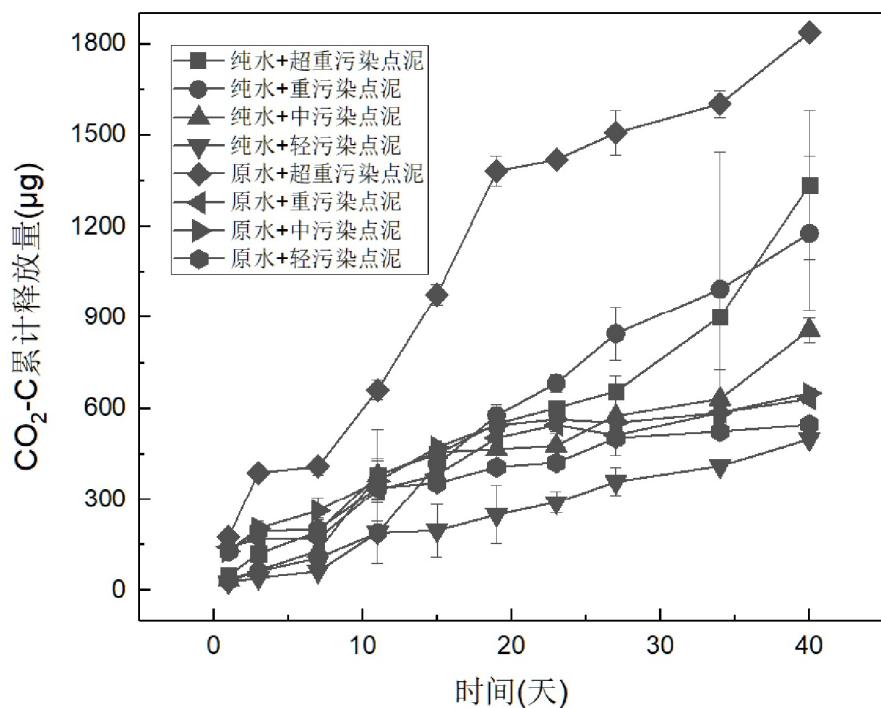


图 4.6 原水+不同点位沉积物处理组 CO_2 累计释放量随时间变化

通过以上对比可以发现，不同浓度原位水+轻污染点沉积物和原水+不同点位沉积物两种处理组 CO_2 累计释放量动态变化趋势各有不同，其中不同浓度原位水+轻污染点沉积物处理组 CO_2 累计释放量前期增长较快，之后逐渐放缓趋于稳定状态，进一步可以发现，不同浓度原水处理组 CO_2 累计释放量与水体营养负荷浓度呈正比；而原水+不同点位沉积物处理组增长迅速且持续时间较长，其中原水+超重污染点泥组 CO_2 累计释放量远高于其它组，分别为原水+重污染点、中污染点、轻污染点泥处理组的 2.9、2.8、3.4 倍，培养实验结束时 CO_2 累计释放量最高为原水+超重污染点泥组，其次为原水+中污染点泥组，而后为原水+重污染点泥组，最低为原水+轻污染点泥组，可以发现，对比水体营养负荷的变化，沉积物营养负荷浓度变化对水体 CO_2 产生起到更为明显的影响。

4.2 不同营养负荷水体理化因子动态变化特征

4.2.1 不同营养负荷水体水体碳氮磷动态特征

不同营养负荷水体及沉积物在分解过程中释放了大量的碳氮磷，而各处理组之间碳氮磷的动态释放特征各不相同，如图 4.7 所示。

不同浓度原水+轻污染点沉积物处理组水中的 TOC 浓度变化过程大致相同，前期先处于下降状态，到低点之后浓度快速上升，最后又下降的趋势。其中原水+轻污染点泥处理组水中 TOC 浓度在培养初期就一直呈现下降的趋势，在 15 天后水中 TOC 浓度有所上升，但在 23 天达到最低值为 9.78 mg L^{-1} ，23 天后再次出现上升，且增速较快，并在 34 天达到一个较高值，之后又迅速下降到一个较低值。 $1/2$ 原水+轻污染点泥处理组在 0-23 天水中 TOC 浓度变化不大，大致表现为先下降后上升的波动变化，而在 23 天出现了快速下降阶段，并在 27 天达到了水中 TOC 浓度最低值为 7.18 mg L^{-1} ，然后又加速上升在 34 天出现峰值，之后浓度又逐渐降低。而 $1/4$ 原水+轻污染点泥处理组水中 TOC 浓度在培养前期变化不明显，大致呈现缓慢上升趋势，在 27 天时突然加速上升，并在 34 天达到最大值为 8.47 mg L^{-1} ，之后浓度便开始下降。三种处理组在培养初期水体 TOC 浓度逐渐缩小，其中原水+轻污染点泥处理组初始水体 TOC 浓度为 16.15 mg L^{-1} ，而在培养结束时浓度下降到 10.51 mg L^{-1} ，三种处理组培养期间水体 TOC 浓度峰值都出现在第 34 天，之后便都呈现出下降趋势，在培养结束时， $1/2$ 原水+轻污染点泥处理组和 $1/4$ 原水+轻污染点泥处理组水体 TOC 浓度接近，总体来看，原水+轻污染点泥处理组水体 TOC 浓度一直高于 $1/2$ 原水+轻污染点泥处理组和 $1/4$ 原水+轻污染点泥处理组，而 $1/2$ 原水+轻污染点泥处理组在培养期间水体 TOC 浓度波动下降， $1/4$ 原水+轻污染点泥处理组水体 TOC 浓度则不断上升。

原水+不同点位沉积物处理组水中 TOC 浓度变化趋势各不相同，但整体大致表现为先下降后上升然后再下降的趋势，如图 4.7。原水+超重污染点泥处理组水中 TOC 浓度在前期出现下降趋势，在第 7 天开始逐渐上升，在第 19 天开始下降，并在 27 天时达到最低值为 12.10 mg L^{-1} ，之后又迅速上升达到最高值为 16.85 mg L^{-1} ，在第 34 天之后又迅速下降。原水+重污染点泥处理组水中 TOC 浓度在前期先下降后上升，在第 11 天开始迅速下降，并在 23 天达到最低值为 7.88 mg L^{-1} ，后又快速上升，之后又开始下降，在培养结束时水中 TOC 浓度为 9.20 mg L^{-1} 。原水+中污染点泥处理组水中 TOC 浓度是所有处理组中最低的，并且从培养开始到第 23 天浓度一直在下降，并在第 23 天达到最低值为 7.88 mg L^{-1} ，之后出现上升，之后便又快速下降，直至培养结束时水中 TOC 浓度为 7.81 mg L^{-1} 。原水+轻污染点泥处理组水体 TOC 浓度最低值与原水+重污染点、中污染点泥处理组一样都出现在第 23 天，总体而言，原水+不

同点位沉积物处理组水中 TOC 浓度在培养周期结束时都出现了一定的下降，各处理组水体 TOC 浓度最高为原水+超重污染点泥处理组，最低为原水+中污染点处理组。

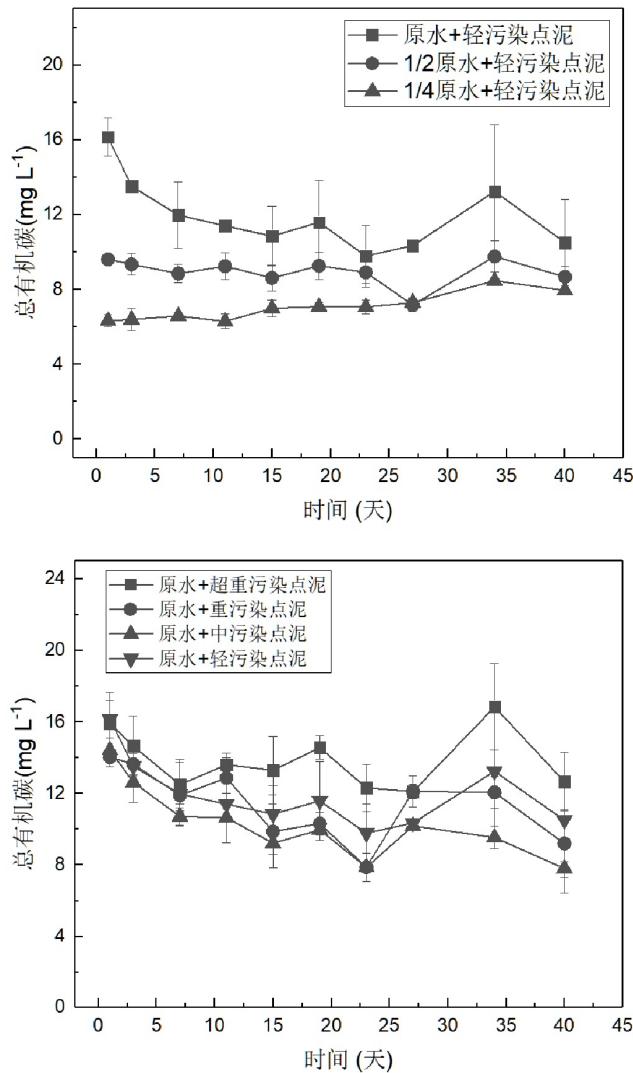
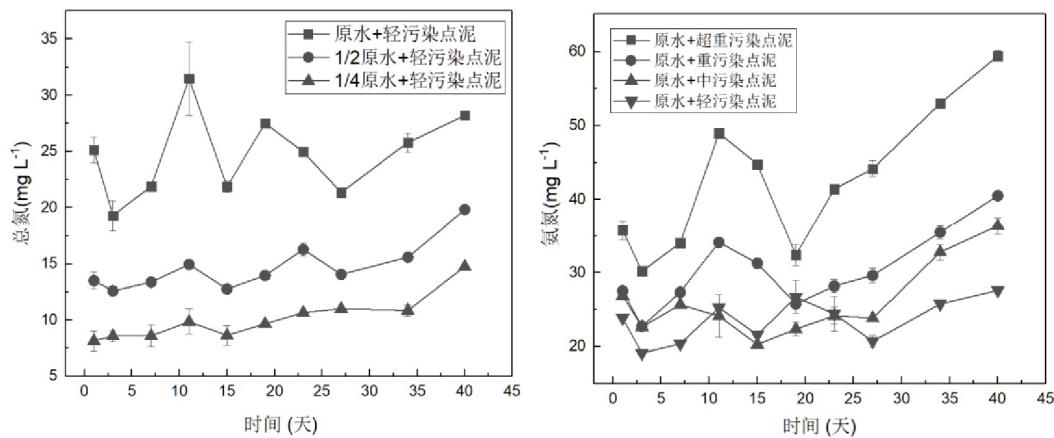


图 4.7 不同营养负荷水体水中总有机碳动态变化特征

不同营养负荷水体及沉积物在分解过程中向水体释放了大量的氮元素，其中以 NH_4^+-N 为主， NH_4^+-N 最高可占 TN 的 99.98%，而 NO_3^--N 则在培养前期迅速下降，之后又曲折波动维持在一个较低的值（图）。不同浓度原水+轻污染点沉积物处理组水中 TN 浓度在第 11 天达到一个峰值，其中原水+轻污染点泥处理组水中 TN 浓度最高，浓度为 31.47 mg L^{-1} ，远高于 1/2 原水+ 轻污染点泥和 1/4 原水+轻污染点泥处理组，这两个处理组水中 TN 浓度分别为 14.95 和 9.85 mg L^{-1} ，与此同时水中 NH_4^+-N 浓度也在第 11 天达到第一个峰值，三种处理此时 NH_4^+-N 占 TN 都达到 99% 以上，水中 TN 浓度第二个峰值大约出现在 15~23 天之间，出现最早的是原水+ 轻污染点泥处理

组，大约在第 19 天就出现第二个峰值，而 1/2 原水+轻污染点泥处理组在第 23 天才出现第二个峰值，1/4 原水+轻污染点泥处理组在第一个峰值出现后便一直呈现上升趋势，直至实验结束未有明显峰值，其中原水+轻污染点泥处理组水中 TN 浓度最大值出现在第 11 天，而 1/2 原水+ 轻污染点泥和 1/4+轻污染点泥处理组最大值都为实验结束时，分别为 19.83 和 14.76 mg L⁻¹，水中 NH₄⁺-N 浓度变化大致与 TN 呈现出相似变化，但三个处理水中 NH₄⁺-N 浓度最大值都出现在培养结束时。原水+不同点位沉积物处理组组间差异较大，但水中 TN 和 NH₄⁺-N 浓度变化基本一致，原水+超重污染点泥处理组水中 TN 和 NH₄⁺-N 浓度都远高于另外三组，除原水+中污染点泥处理组水中 TN 和 NH₄⁺-N 浓度峰值出现在第 7 天，浓度为 28.44 和 25.69 mg L⁻¹，其余三组峰值均出现在第 11 天，此时原水+ 超重污染点、重污染点、轻污染点泥水中 TN 和 NH₄⁺-N 浓度分别为 49.25 和 48.99 mg L⁻¹、34.86 和 34.14 mg L⁻¹、31.48 和 25.29 mg L⁻¹。原水+超重污染点泥处理组 TN 和 NH₄⁺-N 浓度经历了先下降后上升再下降又迅速上升的趋势，在培养结束时水中 TN 和 NH₄⁺-N 浓度达到最大值，为 60.70 和 59.43 mg L⁻¹，原水+重污染点泥处理组水中 TN 和 NH₄⁺-N 浓度变化特征与原水+超重污染点泥处理组基本一致，实验结束时水中 TN 和 NH₄⁺-N 浓度达到最大值，为 41.85 和 40.53 mg L⁻¹，原水+中污染点泥处理组水中 TN 和 NH₄⁺-N 浓度先降低后上升，之后又快速下降，在第 15 天时 TN 和 NH₄⁺-N 浓度达到最低值为 20.39 和 20.29 mg L⁻¹，然后开始缓慢增加，直至第 27 天开始快速上升至培养结束时达到最高值，为 37.43 和 36.39 mg L⁻¹，对比各处理组可以发现，不同浓度原水水中氮元素随浓度的增加而增加，不同营养负荷的沉积物对水中氮元素的影响随营养负荷程度的增加而增加。



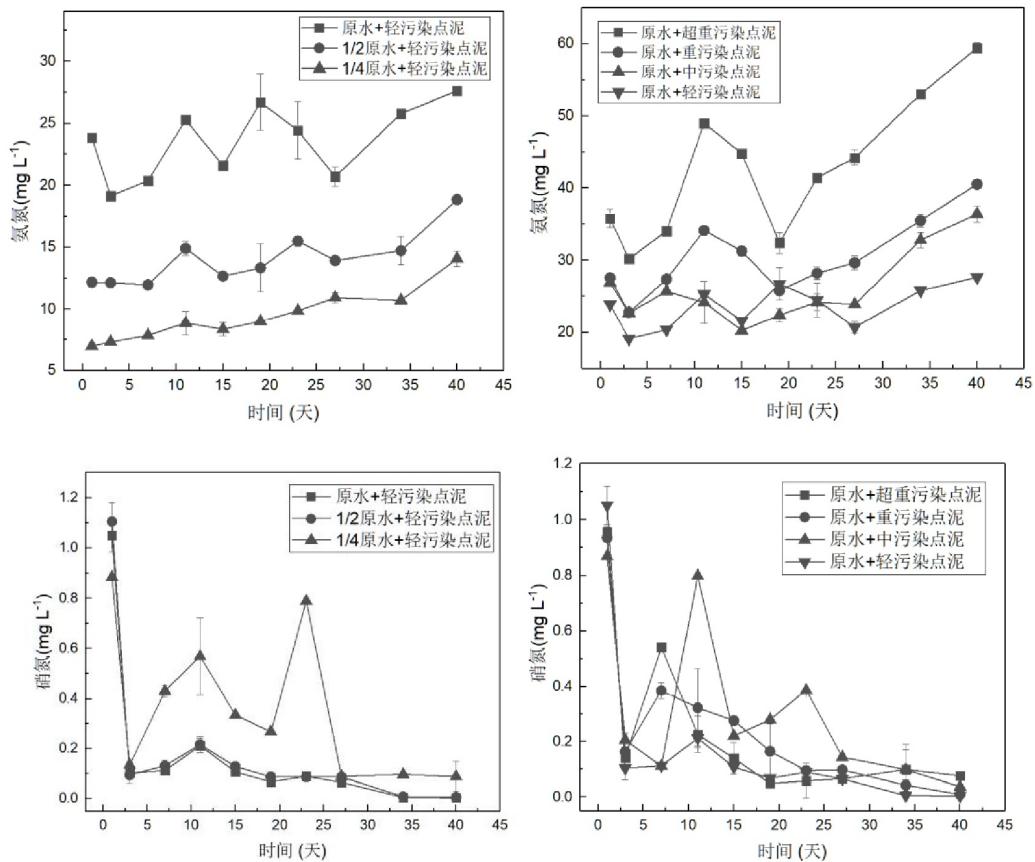


图 4.8 不同营养负荷水体水中总氮、氨氮、硝氮动态特征

不同营养负荷水体及沉积物向水体释放了大量的磷元素，不同处理组水体中 TP 浓度都呈现出上升趋势，但变化特征各不相同。不同浓度原水+轻污染点沉积物处理组中原水+轻污染点泥组在前期水中 TP 浓度呈现曲折波动，在第 15 天开始迅速上升，之后又开始下降，在第 34 天又开始迅速上升，并在培养结束时水中 TP 浓度达到最大值，为 4.09 mg L^{-1} ，1/2 原水+轻污染点泥组水中 TP 在前期表现为先上升后下降，从第 7 天开始便一直处于上升状态，实验结束时水中 TP 浓度达到 3.42 mg L^{-1} ，1/4 原水+轻污染点泥组水中 TP 浓度从第 0 天开始至第 34 天一直保持稳步上升趋势，在第 34 天达到最高值后开始下降，培养结束时水中 TP 浓度为 2.38 mg L^{-1} 。原水+不同点位沉积物处理组水中 TP 浓度随时间变化特征，各组之间差异较大，其中原水+超重污染点泥组在前期保持低速增长，在第 34 天浓度快速上升，培养结束时水中 TP 浓度是所有处理组中最大的，为 5.97 mg L^{-1} ，原水+重污染点泥组水中 TP 浓度呈现出曲折上升趋势，在第 15 天时浓度为所有组中最大，之后便开始下降在第 19 天之后又迅速上升，培养结束时浓度为 5.46 mg L^{-1} ，原水+中污染点泥组水中 TP 浓度变化大致与原水+重污染点泥组基本一致，在培养期间出现两个峰值，分别为第 15 天和第

27天，其中第27天浓度为 4.45 mg L^{-1} ，是所有处理组中最大值，之后开始下降，在34~40天浓度又快速上升，培养结束时浓度为 5.9 mg L^{-1} ，整体来看，不同处理组中水体TP浓度在培养结束时都远高于初始浓度，但不同处理之间变化特征差异较大。

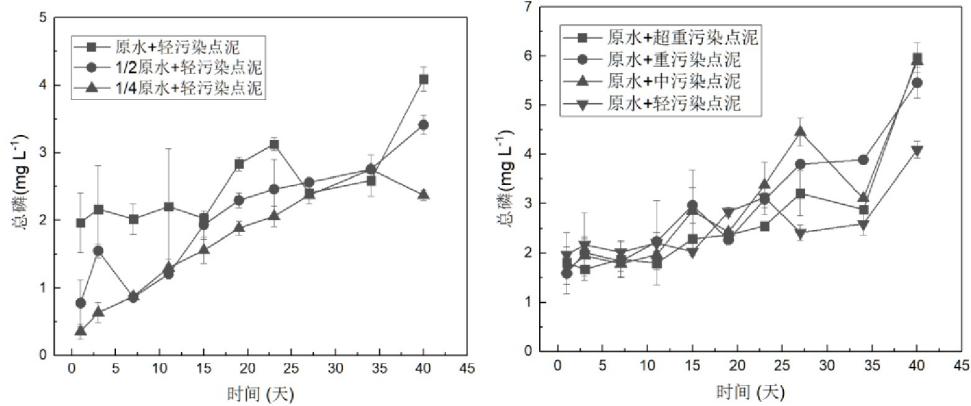


图4.9 不同营养负荷水体水中总磷动态变化特征

4.2.2 不同营养负荷水体沉积物碳氮磷动态特征

不同营养负荷水体的沉积物在分解过程中消耗了大量沉积物中的有机质，向水体释放了大量的碳氮磷元素，增加了水中碳氮磷的浓度，但各处理组之间沉积物碳氮磷的动态变化特征不尽相同。

吴大成浜河道1、2、3、4点位沉积物中TOC初始含量分别为 69.21 mg g^{-1} 、 31.73 mg g^{-1} 、 27.72 mg g^{-1} 、 12.54 mg g^{-1} ，各点位沉积物中TOC含量按从高到低分别为超重污染点、重污染点、中污染点、轻污染点。在培养初期，原水+重污染点、中污染点泥处理组沉积物中TOC含量有所增加，而其余处理组TOC含量都有所减少，各处理组间，沉积物中TOC含量变化最大的是原水+超重污染点泥组，TOC含量随时间的变化呈现出先下降后上升再下降又上升的趋势，在培养结束时沉积物TOC含量达到 77.12 mg g^{-1} ，其它各处理组在培养实验期间沉积物中TOC含量存在小幅度变化，总体而言，各处理组沉积物中TOC含量在培养结束时各组之间的大小关系与培养初期一致。

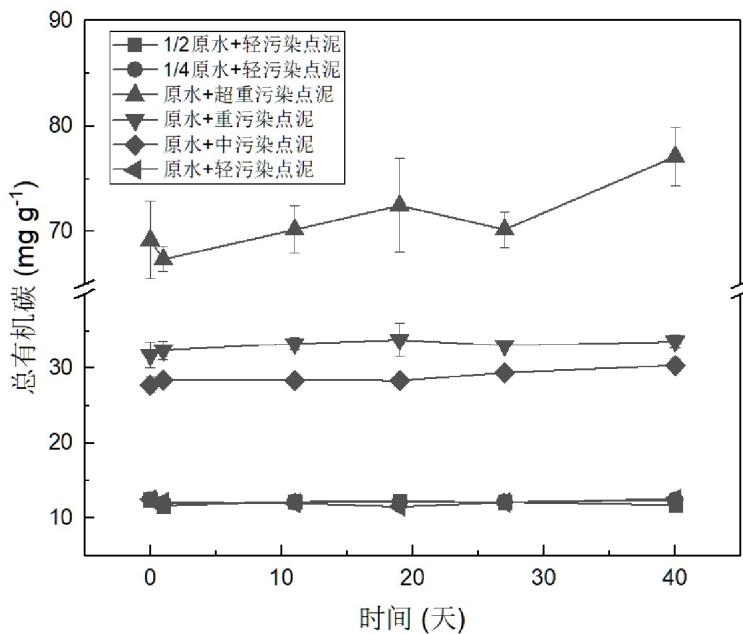


图 4.10 不同营养负荷水体沉积物中总有机碳动态特征

吴大成浜河道超重污染点、重污染点、中污染点、轻污染点沉积物中 TN 初始含量分别为 5457.28、2543.59、2413.64、1713.12 mg g^{-1} ，各点位沉积物中 TN 量按从高到低分别为超重污染点、重污染点、中污染点、轻污染点，其中超重污染点 TN 含量是重污染点、中污染点、轻污染点 TN 含量的 2.15、2.26、3.18 倍。在培养初期，除原水+中污染点泥处理组沉积物中 TN 含量有所增加以外，其余各处理组均表现为下降，在培养结束时，各处理组沉积物中 TN 均表现出一定程度的下降。原水+超重污染点泥处理组沉积物中 TN 含量随时间的变化而逐渐减少，从培养初期的 5368.33 mg g^{-1} 下降至培养结束时的 4328.19 mg g^{-1} ，但其 TN 含量依旧是所有处理中最高，原水+重污染点泥组和原水+中污染点泥组在第 11 天左右沉积物中 TN 含量差距减小，之后原水+重污染点泥组一直高于原水+中污染点泥组，直至培养结束时，原水+中污染点泥组 TN 含量超过原水+重污染点泥组，沉积物中 TN 含量分别下降到 2102.56 和 2067.98 mg g^{-1} ，原水+轻污染点泥组在培养初期沉积物中 TN 含量下降较快，之后便保持平缓下降趋势，直到培养后期迅速下降到 1003.19 mg g^{-1} ，1/2 原水和 1/4 原水+轻污染点泥处理组沉积物中 TN 含量随时间的动态变化较为一致，均为逐渐下降，并在后期分别快速下降到 960.32 和 907.68 mg g^{-1} 。总体而言，各处理之间沉积物中 TN 含量大小较初始值都呈现出下降趋势。

吴大成浜河道超重污染点、重污染点、中污染点、轻污染点沉积物中 TP 初始含量分别为 2351.06、1231.81、920.29、867.77 mg g^{-1} ，(图 4.12) 各点位沉积物中 TP 量按从高到低分别为超重污染点、重污染点、中污染点、轻污染点，其中超重污染点

TP含量分别是重污染点、中污染点、轻污染点TP含量的1.91、2.56、2.72倍。培养初期，原水+超重污染点泥组沉积物中TP含量就呈现出大幅下降趋势，并在整个培养实验期间都表现为下降趋势，在培养结束时TP含量下降到 781.36 mg g^{-1} ，原水+重污染点泥组沉积物中TP含量在0~19天下降迅速，之后降速变缓，培养结束时TP含量为 757 mg g^{-1} ，原水+中污染点泥组沉积物中TP含量在整个培养周期内表现为波动变化，在0~19天逐渐下降后又开始上升，之后又快速下降至 791.71 mg g^{-1} 。不同浓度原水+轻污染点沉积物处理组沉积物中TP含量变化基本一致，都随时间的变化呈现出下降趋势，但在培养结束时，沉积物中TP含量最高的为1/4原水+轻污染点泥组，最低的为原水+轻污染点泥组。整体而言，各处理组沉积物TP含量在培养实验结束时差距减少，对比各点位TP含量初始值下降明显。

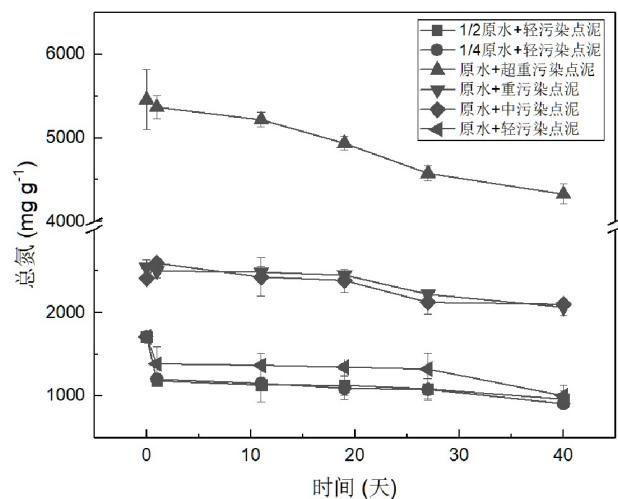


图 4.11 不同营养负荷水体沉积物中总氮动态特征

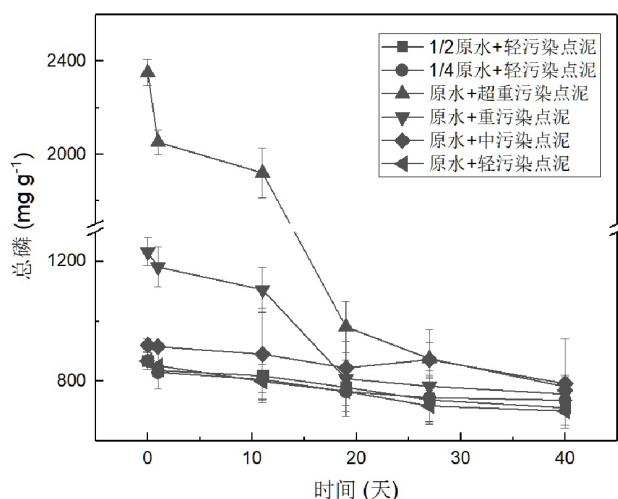


图 4.12 不同营养负荷水体沉积物中总磷动态特征

4.3 不同营养负荷对水体温室气体释放量与理化因子的相关性分析

为探讨不同营养负荷对水体中 N_2O 、 CH_4 、 CO_2 释放量与水体及沉积物理化因子之间的相关关系, 本研究利用统计学方法分析所得数据, 结果表明, N_2O 、 CH_4 、 CO_2 释放量与水体及沉积物理化性质关系密切(表 4.1、4.2)。不同营养负荷水体中释放的 N_2O 、 CH_4 、 CO_2 与各理化指标显著相关, 其中与水体中 TN、 NH_4^+ -N、TP 和 TOC 呈显著正相关 ($p < 0.01$), 与水体中 NO_3^- -N 呈显著负相关 ($p < 0.01$), 与沉积物中 TN 和 TOC 呈显著正相关 ($p < 0.01$), 与 TP 相关性较差。可以发现, 不同营养负荷对水体中 TN 浓度与 N_2O 、 CH_4 、 CO_2 释放量的相关性好于沉积物中 TN 含量, 而沉积物中 TOC 含量与 N_2O 、 CH_4 、 CO_2 释放量的相关性明显好于水体中 TOC 浓度。

表 4.1 不同营养负荷水体 N_2O 、 CH_4 、 CO_2 释放量与水体理化指标关系

指标	N_2O	CH_4	CO_2	TN	NH_4^+ -N	NO_3^- -N	TP	TOC
N_2O	1							
CH_4	.853**	1						
CO_2	.881**	.946**	1					
TN	.823**	.778**	.762**	1				
NH_4^+ -N	.831**	.782**	.763**	.997**	1			
NO_3^- -N	-.459**	-.313*	-.387**	-.159	-.170	1		
TP	.765**	.619**	.562**	.540**	.553**	-.466**	1	
TOC	.380**	.311**	.346**	.672**	.666**	.116	.059	1

注: *表示在 $p < 0.05$ 水平上相关性显著, **表示在 $p < 0.01$ 水平上相关性显著

表 4.2 不同营养负荷水体 N_2O 、 CH_4 、 CO_2 释放量与沉积物理化指标关系

指标	N_2O	CH_4	CO_2	TN	TP	TOC
N_2O	1					
CH_4	.853**	1				
CO_2	.881**	.946**	1			
TN	.511**	.586**	.657**	1		
TP	.040	.039	.055	.600**	1	
TOC	.638**	.738**	.776**	.976**	.512**	1

注: *表示在 $p < 0.05$ 水平上相关性显著, **表示在 $p < 0.01$ 水平上相关性显著

4.4 讨论

本研究通过对不同处理组营养负荷水体分解过程中温室气体释放量进行分析对比，探究不同营养负荷水体中温室气体释放量水平及其影响因素，通过第三章野外采样及数据分析可知，城市河道不同污染负荷程度对水体温室气体排放有显著影响，但由于野外样品受到多重不可控因素影响，如：人类活动，水文情况，天气状况等因素，从而无法准确探究不同营养负荷对水体温室气体产生的影响机制，因此本研究通过室内控制实验模拟不同营养负荷水体，探究其对水体温室气体产生的影响。

本研究在前期室内模拟准备阶段，通过设置不同营养负荷体系，便利用氮气（纯度 99.999%）吹洗已经装填好的顶空瓶顶空部分，密闭静置 48 小时后再次用氮气吹洗顶空部分，使得实验体系在实验开始时就形成一个缺氧的环境，为温室气体产生提供了良好环境。本实验体系中，不同营养负荷水体中 N_2O 释放量占比较少，各处理组培养前期 N_2O 累计释放量增长较快，到第 23 天左右就进入到相对稳定期，这可能与培养环境为厌氧有关， N_2O 一般在微生物的硝化和反硝化反应过程中产生，因此水体中氨氮及硝氮浓度会对水体中 N_2O 的产生有重要影响，并且在完全厌氧环境下， N_2O 极易转化为 N_2 ，因为氧气能够抑制氧化亚氮还原酶的活性，因此在厌氧环境下， N_2O 无法有效积累，同时现有研究表明，当水中 NO_3^- -N 浓度小于 0.5 mg L^{-1} 时， N_2O 便会由产生转变为消耗状态^[101-104]，从各处理组 N_2O 释放量变化特征可以发现，随着后期水中 NO_3^- -N 浓度逐渐减小到 0.5 mg L^{-1} 以下时， N_2O 释放量也随之下降，通过相关性分析可以发现， N_2O 释放量与水体及沉积物理化指标有着显著相关性，对比各处理组 N_2O 累计释放量可以发现，营养负荷水平对 N_2O 的产生有重要影响，在本实验体系中 N_2O 产量虽然较少，但依旧可以发现，有机质和营养盐水平共同影响着 N_2O 释放量。

对比不同浓度原水+轻污染点沉积物处理组和原水+不同点位沉积物处理组，不同浓度原水+轻污染点沉积物处理组 CH_4 累计释放量低于原水+不同点位沉积物处理组，且各组之间 CH_4 累计释放量最高为原水+超重污染点泥组，最低为 $1/4$ 原水+轻污染点泥组，而所有处理组中水中和沉积物中 TOC、TN 和 TP 最大值均为原水+超重污染点泥组，本研究使用的沉积物于 2020 年 6 月采集，采集当天河道受到严重外源污染，超重污染点处于河流上游，沉积物污染负荷严重，沉积物中含有大量外源输入的新鲜有机质，中污染点处于河道下游，但此处由于河道修复工程，种植了大量的水生植物，并受到一定程度蓝藻的侵袭，因此沉积物中留存有较多的碳源有机质，而沉积物中有机质需要经过一段时间才能分解，使得原水+中污染点泥组 CH_4 累计释放量在前期上升交换，而在培养后期释放量增速明显增加，最终释放量达到了 $1647.73 \mu\text{g}$ 。

比较原水+不同点位沉积物处理组各组可以发现, CH_4 释放量与水体及沉积物污染负荷状况呈显著关系, 污染负荷状况越严重, CH_4 累计释放量越高。进一步对比不同浓度原水+ 轻污染点沉积物处理组和原水+不同点位沉积物处理组发现, 原水+不同点位沉积物对照组 CH_4 累计释放量明显高于不同浓度原水对照组, 这说明沉积物污染负荷状况对水-气界面 CH_4 的产生影响明显大于水体污染负荷状况, 在培养过程中, 沉积物中有机质的生物降解过程会消耗水体中的溶氧, 进一步造成厌氧环境, 同时会释放出大量的氮、磷等营养物质, 从而造成水体营养负荷进一步加重, 促进了水-气界面 CH_4 的进一步释放。在实验结束时可以发现, 所有处理组 CH_4 累计释放量均表现为上升趋势, 且水中 TN 和 TP 浓度在不断上升, 而沉积物中 TN 和 TP 含量却明显下降, 说明沉积物中有机质在微生物的作用下发生矿化, 向水中释放大量氮、磷等营养盐, 直至实验结束反应仍在继续, 并且 CH_4 累计释放量上升态势与水体营养负荷程度成正比。

本研究中, 不同营养负荷水体中 CH_4 和 CO_2 释放量有显著正相关关系($p < 0.01$), 对比不同浓度原水+ 轻污染点沉积物处理组和原水+不同点位沉积物处理组可以发现, 各处理组中 CO_2 累计释放量与 CH_4 累计释放量一样最高为原水+超重污染点泥组, 最低为 1/4 原水+轻污染点泥组, 与 CH_4 累计释放量变化不同的是, 除原水+超重污染点泥组在培养后期 CO_2 累计释放量依旧上升以外, 其余处理组在培养后期 CO_2 累计释放量逐渐趋于平稳状态, 但整体来看, 各处理组 CO_2 累计释放量前期上升速度明显快于后期, 这可能与沉积物有机质状态及矿化过程有关, 在整个实验系统中, CH_4 和 CO_2 释放量占到温室气体释放量的绝大部分, 其中 CH_4 释放量大于 CO_2 释放量, 现有研究表明, 沉积物中有机质在矿化过程中生成的大部分为 CO_2 , 而 CH_4 释放量占比为 34%, 本而研究得出的结论高于此占比, 这可能是因为部分 CO_2 在释放过程中溶解于水体, 直至实验结束时, 可以观察到顶空瓶内沉积物中不断有气泡冒出, 可知仍然有大量 CH_4 以气泡的形式存于沉积物中, 同时因为本实验系统为密闭的原因, 顶空瓶内压强高于大气压, 从而导致部分气体留存于沉积物及水体中, 实际上产生的温室气体可能更多。

通过对不同处理组温室气体累计释放量及水体和沉积物中理化指标进行分析发现, 水体及沉积物营养负荷状况对温室气体产生有重要影响, 并且沉积物营养负荷状况对温室气体产生的影响高于水体, 进一步说明, 水-气界面温室气体的产生是在多种因素下共同造成的。

4.5 本章小结

(1)不同营养负荷水体在厌氧条件下会产生大量的温室气体(N_2O 、 CH_4 、 CO_2),

其中 CH_4 和 CO_2 占到其中的绝大部分，占比高达 99% 以上，而 CH_4 在 CH_4 和 CO_2 占比大于 CO_2 ，其中沉积物营养负荷状况对温室气体 (N_2O 、 CH_4 、 CO_2) 产生有巨大影响。在不同浓度原水+轻污染点沉积物处理组中，原水组 N_2O 、 CH_4 和 CO_2 累计释放量最高， $1/4$ 浓度原水组 N_2O 、 CH_4 和 CO_2 累计释放量最低。在原水+不同点位沉积物处理组中，超重污染点沉积物 N_2O 、 CH_4 和 CO_2 累计释放量远高于重污染点、中污染点、轻污染点沉积物，其中 N_2O 和 CH_4 累计释放量呈现出原水+超重污染点泥>原水+重污染点泥>原水+中污染点泥>原水+轻污染点泥组的关系，而 CO_2 累计释放量呈现出原水+超重污染点泥>原水+中污染点泥>原水+重污染点泥>原水+轻污染点泥组的关系。

(2) 不同营养负荷条件下沉积物会向水体释放大量的碳氮磷，沉积物中氮磷含量大幅下降，而水体中氮磷含量大幅上升。在温室气体产生过程中会大量消耗水中的碳元素，同时会释放大量以 NH_4^+-N 为主的氮元素，其中原水+不同点位沉积物处理组中原水+超重污染点泥组 TN 浓度在实验结束时达到了 59.43 mg L^{-1} ，远远高于不同浓度原水+轻污染点沉积物处理组。在实验初期，沉积物便会向水体迅速释放大量的磷，不同浓度原水+ 轻污染点沉积物处理组和原水+不同点位沉积物处理实验末期水中 TP 浓度比实验初期上升了至少 2 倍，而沉积物中 TP 含量下降明显，各处理组实验末期沉积物中 TP 含量差距较小。

第5章 结论与展望

5.1 主要结论

本研究以梁溪河一级支浜吴大成浜为例，选取河道不同营养负荷水体类型代表性样点，于2019年开展以月次为单位的实地温室气体排放监测活动，采集流域实时环境参数、气体样品、水体样品，分析吴大成浜河道流域温室气体的排放特征及影响因素，并通过室内实验进一步探究各环境因子对不同营养负荷水体温室气体排放的影响。主要结论有以下几点：

(1) 城市河道吴大成浜整体表现为 N_2O 的排放源，排放通量时间分布上呈现出冬春高，夏秋低，采样期间河道均表现为大气中 CH_4 的源，排放通量时间上呈现出冬春季高，夏秋季低的特征，不同生境点位 CO_2 交换通量季节变化明显，时间上呈现出夏秋季高，冬季低的特点。河道 N_2O 交换通量呈现出明显的空间差异，污染负荷严重的超重污染点、重污染点交换通量明显高于污染负荷较轻的中污染点、轻污染点，表明超重污染点、重污染点是 N_2O 排放的热点区域，而轻污染点在采样期间多数时间为负值， CH_4 排放通量空间上呈现出超重污染点>重污染点>中污染点>轻污染点，其中位于排污口处的超重污染点的 CH_4 交换通量远高于其余点位。 CO_2 交换通量空间上表现为随污染负荷程度降低而逐渐减小态势。

(2) 不同营养负荷水体在厌氧条件下产生了大量 N_2O 、 CH_4 和 CO_2 ，同时沉积物中有机质分解，向水体中释放大量的有机质及营养盐。其中水和沉积物污染负荷程度最高的处理组温室气体(N_2O 、 CH_4 和 CO_2)产量最大，高污染负荷沉积物的存在促进了水-气界面 N_2O 、 CH_4 和 CO_2 的排放， CH_4 在三种温室气体生成量中占比最大。

(3) 综合野外调查及实验室模拟实验可以得出，城市河道水体受到不同程度外源污染物输入，使得水体中碳氮磷污染负荷严重，导致城市河道温室气体(N_2O 、 CH_4 和 CO_2)排放，同时DO、ORP、EC和pH对温室气体(N_2O 、 CH_4 和 CO_2)的产生也有较大影响，沉积物及水体中有机质含量在一定程度上可以反映河道 CH_4 和 CO_2 的排放量。

5.2 研究特色与创新

(1) 本研究选取易受自然环境和人为因素多重影响的城市河网交错区域，分析典型城市河道温室气体排放时空变化规律。

(2) 本研究选取降雨量丰富的典型城市河道，通过野外调查与室内模拟相结合的方法，研究高污染负荷冲击对城市河道温室气体排放通量的影响。

5.3 研究展望

本文初步探讨了不同营养负荷对水体温室气体(N_2O 、 CH_4 和 CO_2)产生的影响，后续的研究工作可以关注以下几个方面：

(1) 静态箱法虽然能够较为准确的测定出观测点的温室气体(N_2O 、 CH_4 和 CO_2)排放通量，较适用于湖泊、海洋等水流运动较静止的水域而言误差较小，而对于河流而言，在流速较大的情况下，水流对气体的扩散作用不可忽视。因此，在后续的研究中，可以考虑到更多水文因素对城市河道温室气体排放的影响。

(2) 野外实验由于受到采样条件和时间的影响，所有样点的样品采集不能保持在当日小范围时刻内完成，且采样频率较低，后续实验应当开展昼夜不间断采样，寻找更加适宜的采样时刻，提高采样频率。

(3) 在室内模拟实验中，仅通过顶空瓶模拟了厌氧条件下不同营养负荷水体状况，与野外城市河道环境存在一定差异，忽略了 CH_4 的氧化过程，对温室气体(N_2O 、 CH_4 和 CO_2)产生机制研究不够深入，在之后的研究中可以改善实验装置，关注水文因素的影响，更好的模拟野外环境。

(4) 野外调查时，虽考虑了吴大成浜 N_2O 、 CH_4 和 CO_2 通量与水体理化指标及沉积物理化指标关系，但忽略了梁溪河蓝藻水华问题，在之后的研究中可以加入部分藻类增殖要素等因素对于温室气体通量排放的影响，并加以深入讨论。

参考文献

- [1] Park C E, Jeong S J, Joshi M, et al. Keeping global warming within 1.5 degrees C constrains emergence of aridification [J]. *Nature Climate Change*, 2018, 8(1):70-74.
- [2] 世界气象组织. 温室气体公报. <http://www.wmo.int> 2014.
- [3] Hansen J E, Lacis A A. Sun and dust versus greenhouse gases: an assessment of their relative roles in global climate change [J]. *Nature*, 1990, 346(6286):713-719.
- [4] Nakicenovic N, Alcamo J, Davis G, et al. Special Report on Emissions Scenarios (SRES), A Special Report of Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2000.
- [5] Khalil M, Rasmussen R A. Sources, sinks, and seasonal cycles of atmospheric methane [J]. *Journal of Geophysical Research Oceans*, 1983, 88(C9):5131.
- [6] 世界气象组织. 温室气体公报. <http://www.wmo.int> 2012.
- [7] Sun Y, Solomon S, Dai A, et al. How often will it rain? *Journal Of Climate*, 2007, 20(19):4801-4818.
- [8] Yan F, Sillanpää M, Kang S, et al. Lakes on the Tibetan Plateau as Conduits of Greenhouse Gases to the Atmosphere [J]. *Journal of Geophysical Research:Biogeosciences*, 2018, 123(7): 2091-103.
- [9] Seitzinger S P, Carolien K. Global distribution of nitrous oxide production, N inputs in freshwater, coastal marine ecosystems [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1998, 88(C9):5131-5144.
- [10] 方精云, 朱江玲, 王少鹏, 等. 全球变暖、碳排放及不确定性[J]. 中国科学:地球科学, 2011, 41(10):1385-1395.
- [11] 李哲, 张利萍, 王琳, 等. 三峡水库澎溪河消落区土-气界面 CO₂ 和 CH₄ 通量初探[J]. 湖泊科学, 2013, 25(05):674-680.
- [12] Leppala M, Oksanen J, Tuittila E S. Methane flux dynamics during mire succession [J]. *Oecologia*, 2011, 165(2):489-499.
- [13] Xiao M, Gui L, et al. Distributions and fluxes of nitrous oxide in lower reaches of Yellow River and its estuary: Impact of water-sediment regulation [J]. *Estuarine Coastal & Shelf Science*, 2016, (168):22-28.

参考文献

- [14] 常思琦, 王东启, 俞琳, 等. 上海城市河流温室气体排放特征及其影响因素[J]. 环境科学与研究, 2015, 28(09):1375-1381.
- [15] 谭永洁, 王东启, 周立旻, 等. 河流氧化亚氮产生和排放研究综述[J]. 地球与环境, 2015, 43(01):123-132.
- [16] Reay D S, Pete S, R Torben, et al. Methane and Global Environmental Change [J]. Annual Review of Environment & Resources, 2018, 43(1):165-192.
- [17] Repo M E, Huttunen J T, Naumov A V, et al. Release of CO₂ and CH₄ from small wetland lakes in western Siberia [J]. Tellus Series B-Chemical And Physical Meteorology, 2007, 59(5):788-796.
- [18] 邓焕广, 张智博, 刘涛, 等. 城市湖泊不同水生植被区水体温室气体溶存浓度及其影响因素[J]. 湖泊科学, 2019, 31(04):1055-1063.
- [19] Musenze R S, Grinham A, Werner U, et al. Assessing the Spatial and Temporal Variability of Diffusive Methane and Nitrous Oxide Emissions from Subtropical Freshwater Reservoirs [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(24):14499-14507.
- [20] 姜星宇, 张路, 姚晓龙, 等. 江西省水库温室气体释放及其影响因素分析[J]. 湖泊科学, 2017, 29(04):1000-1008.
- [21] 李哲, 姚骁, 何萍, 等. 三峡水库澎溪河水-气界面 CO₂、CH₄ 扩散通量昼夜动态初探[J]. 湖泊科学, 2014, 26(04):576-584.
- [22] Hinshaw S E, Dahlgren R A. Dissolved Nitrous Oxide Concentrations and Fluxes from the Eutrophic San Joaquin River, California [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(3):1313-1322.
- [23] Rosamond M S, Thuss S J, Schiff S L. Dependence of riverine nitrous oxide emissions on dissolved oxygen levels [J]. Nature Geoscience, 2012, 5(10):715-718.
- [24] 胡蓓蓓, 谭永洁, 王东启, 等. 冬季平原河网水体溶存甲烷和氧化亚氮浓度特征及排放通量[J]. 中国科学:化学, 2013, 43(07):919-929.
- [25] 刘婷婷, 王晓锋, 袁兴中, 等. 快速城市化区河流温室气体排放的时空特征及驱动因素[J]. 环境科学, 2019, 40(06):2827-2839.
- [26] Wang H, Wang W, Yin C, et al. Littoral zones as the “hotspots” of nitrous oxide (N₂O) emission in a hyper-eutrophic lake in China [J]. Atmospheric Environment, 2006, 40(28):5522-5527.
- [27] 郑小兰, 文帅龙, 李鑫, 等. 夏季太湖草/藻型湖区 N₂O 生成与迁移特征及其影响因素[J]. 环境科学, 2018, 39(05):2306-2315.

参考文献

- [28] Garnier J, Billen G, Cébron A. Modelling nitrogen transformations in the lower Seine river and estuary (France): impact of wastewater release on oxygenation and N₂O emission [J]. 2007, 588(1):291-302.
- [29] 王强, 庞旭, 王志坚, 等. 城市化对河流大型底栖动物群落的影响研究进展[J]. 生态学报, 2017, 37(18):6275-6288.
- [30] Wrage N, Velthof G L, Beusichem M L, et al. Role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide [J]. Soil Biology & Biochemistry, 2001, 33(12-13):1723-1732.
- [31] Antonio C H, David C G, Presentación C,et al. Denitrification and Biodiversity of Denitrifiers in a High-Mountain Mediterranean Lake [J]. Front Microbiol, 2017, 8(1911):1-12.
- [32] Risgaard - Petersen N, Nielsen L P, Rysgaard S, et al. Application of the isotope pairing technique in sediments where anammox and denitrification coexist [J]. Limnology and Oceanography: Methods, 2003, 1(1).
- [33] Audet J, Wallin M B, Kyllmar K, et al. Nitrous oxide emissions from streams in a Swedish agricultural catchment [J]. Agriculture Ecosystems & Environment, 2017, 236:295-303.
- [34] Stow C A, Walker J T, Cardoch L, et al. N₂O Emissions from Streams in the Neuse River Watershed, North Carolina [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(18):6999-7004.
- [35] Wang X, He Y, Yuan X, et al. Greenhouse gases concentrations and fluxes from subtropical small reservoirs in relation with watershed urbanization [J]. Atmospheric Environment, 2017, 154:225-235.
- [36] Soumis N, Duchemin R, Canuel R. Progress in the studies on the greenhouse gas emissions from reservoirs [J]. Acta Ecologica Sinica, 2004, 34(4):204-212.
- [37] Deshmukh C, Guérin F, Delon C,et al. The net GHG (CO₂, CH₄ and N₂O) footprint of a newly impounded subtropical hydroelectric reservoir: Nam Theun 2. In, 2013 [J].
- [38] Wanninkhof R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean [J]. Journal of Geophysical Research Oceans, 2014, 97(C5):7373.
- [39] 郑小兰, 刘敏, 文帅龙, 等. 冬季太湖草、藻型湖区 N₂O 的生成与排放特征[J]. 中国环境科学, 2018, 38(02):683-693.
- [40] Guan R Y, Quan Z, Gao,et al. Dynamics of CO₂ partial pressure and CO₂ o

- utgassing in the lower reaches of the Xijiang River, a subtropical monsoon river in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 376(1-3):255-266.
- [41] 蒋滔, 郭劲松, 李哲, 等. 三峡水库不同运行状态下支流澎溪河水-气界面温室气体通量特征初探[J]. *环境科学*, 2012, 33(05):1463-1470.
- [42] 王亮, 肖尚斌, 刘德富, 等. 香溪河库湾夏季温室气体通量及影响因素分析[J]. *环境科学*, 2012, 33(05):1471-1475.
- [43] Ying C, Yeager, Kevin, et al. Dynamics of CO₂ in a karst catchment in the southwestern plateau, China [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 73(5): 2415-2427.
- [44] Teodoru C R, Giorgio P A D, Prairie Y T, et al. Patterns in *p*CO₂ in boreal streams and rivers of northern Quebec, Canada [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2009, 23(2).
- [45] 张龙军, 徐雪梅, 温志超. 秋季黄河 *p*CO₂ 控制因素及水-气界面通量[J]. *水科学进展*, 2009, 20(02):227-235.
- [46] 钱娟婷, 吴起鑫, 安艳玲, 等. 三岔河 *p*(CO₂)特征及水-气界面通量分析[J]. *中国环境科学*, 2017, 37(06):2263-2269.
- [47] Yang L, Lu F, Wang X, et al. Spatial and seasonal variability of CO₂ flux at the air-water interface of the Three Gorges Reservoir [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(11):2229-2238.
- [48] Casper P, Maberly S C, Hall G H, et al. Fluxes of Methane and Carbon Dioxide from a Small Productive Lake to the Atmosphere [J]. *Biogeochemistry*, 2000, 49(1):1-19.
- [49] Keller M, Stallard R F. Methane emission by bubbling from Gatun Lake, Panama [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 1994, 99(D4):8307.
- [50] Yuan X G, Zhu K X, Huang W M, et al. Spatio-temporal variations of GHG emissions from surface water of Xiangxi River in Three Gorges Reservoir region, China [J]. *Ecological Engineering*, 2015, 83:28-32.
- [51] Li S, Lu X X, He M, et al. Daily CO₂ partial pressure and CO₂ outgassing in the upper Yangtze River basin: A case study of the Longchuan River, China [J]. *Journal of Hydrology*, 2012, 466-467:141-150.
- [52] 吴瑶洁, 李海英, 陈文重, 等. 夏季温榆河温室气体释放特征与影响因素研究 [J]. *环境科学与技术*, 2016, 39(05):8-16.
- [53] 黄文敏, 朱孔贤, 赵玮, 等. 香溪河秋季水-气界面温室气体通量日变化观测及影响因素分析[J]. *环境科学*, 2013, 34(04):1270-1276.

参考文献

- [54] 袁希功, 黄文敏, 毕永红, 等. 香溪河库湾春季 pCO₂ 与浮游植物生物量的关系[J]. 环境科学, 2013, 34(05):1754-1760.
- [55] 刘洋, 陈永娟, 王晓燕, 等. 城市河流沉积物中氮素与好氧甲烷氧化菌群落特征响应关系[J]. 湖泊科学, 2018, 30(05):1271-1283.
- [56] 王佳, 宋永会, 彭剑峰, 等. 浑河底泥反硝化厌氧甲烷氧化菌群落结构时空特征[J]. 环境科学研究, 2015, 28(11):1670-1676.
- [57] 贲娟莉, 王艳芬, 张洪勋. 好氧甲烷氧化菌生态学研究进展[J]. 生态学报, 2013, 33(21):6774-6785.
- [58] Fernandez J, Townsend-Small A, Zastepa A, et al. Methane and nitrous oxide measured throughout Lake Erie over all seasons indicate highest emissions from the eutrophic Western Basin [J]. Journal of great lakes research, 2020, 46(6):1604-1614.
- [59] 闫兴成, 张重乾, 季铭, 等. 富营养化湖泊夏季表层水体温室气体浓度及其影响因素[J]. 湖泊科学, 2018, 30(05):1420-1428.
- [60] 王晓锋, 袁兴中, 陈槐, 等. 河流 CO₂ 与 CH₄ 排放研究进展[J]. 环境科学, 2017, 38(12):5352-5366.
- [61] 杨平, 全川. 淡水水生生态系统温室气体排放的主要途径及影响因素研究进展[J]. 生态学报, 2015, 35(20):6868-6880.
- [62] 段晓男, 王效科, 陈琳, 等. 乌梁素海湖泊湿地植物区甲烷排放规律[J]. 环境科学, 2007, (03):455-459.
- [63] Crawford J T, Stanley E H, Spawn S A, et al. Ebullitive methane emissions from oxygenated wetland streams [J]. Glob Chang Biol, 2014, 20(11):3408-3422.
- [64] Helen M, Baulch, Peter J, et al. Diffusive and ebullitive transport of methane and nitrous oxide from streams: Are bubble-mediated fluxes important? [J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 2011, 116.
- [65] Soumis N, Duchemin é, Canuel R, Lucotte M. Greenhouse gas emissions from reservoirs of the western United States [J]. Global Biogeochemical Cycles, 2004, 18(3):n/a-n/a.
- [66] Van B T, Barros N, Mendonca R, et al. Seasonal and diel variation in greenhouse gas emissions from an urban pond and its major drivers[J]. Limnology And Oceanography, 2019, 64(5):2129-2139.
- [67] 贾磊, 蒲旖旎, 杨诗俊, 等. 太湖藻型湖区 CH₄、CO₂ 排放特征及其影响因素分析[J]. 环境科学, 2018, 39(05):2316-2329.

参考文献

- [68] 韩洋, 郑有飞, 吴荣军, 等. 南京典型水体春季温室气体排放特征研究[J]. 中国环境科学, 2013, 33(08):1360-1371.
- [69] 程炳红, 郝庆菊, 江长胜. 水库温室气体排放及其影响因素研究进展[J]. 湿地科学, 2012, 10(01):121-128.
- [70] Canfield D E, Glazer A N, Falkowski P G. The evolution and future of Earth's nitrogen cycle[J]. Science, 2010, 330(6001):192-196.
- [71] 李哲, 白镭, 郭劲松, 等. 三峡水库两条支流水-气界面 CO_2 、 CH_4 通量比较初探[J]. 环境科学, 2013, 34(03):1008-1016.
- [72] 秦宇, 张渝阳, 李哲, 等. 三峡澎溪河水华期间水体 CH_4 浓度及其通量变化特征初探[J]. 环境科学, 2018, 39(04):1578-1588.
- [73] West W E, McCarthy S M, Jones S E. Phytoplankton lipid content influences freshwater lake methanogenesis [J]. Freshwater Biology, 2015, 60(11):2261-2269.
- [74] 肖启涛. 太湖水-气界面温室气体(CO_2 、 CH_4 、 N_2O)通量研究 [D]; 南京信息工程大学, 2014.
- [75] Beaulieu J J, Tank J L, Hamilton S K, et al. Nitrous oxide emission from denitrification in stream and river networks [J]. Proc Natl Acad Sci U S A, 2011, 108(1): 214-9.
- [76] 胡晓婷. 上海市主要河流水-气界面温室气体通量及影响因素研究[D]; 华东师范大学, 2017.
- [77] 张秀君, 徐慧, 陈冠雄. 影响森林土壤 N_2O 排放和 CH_4 吸收的主要因素[J]. 环境科学, 2002, 23(05):8-12.
- [78] 吴红宝. 典型河流生态系统碳氮温室气体扩散传输研究[D]; 安徽师范大学, 2017.
- [79] 丁维新, 蔡祖聪. 土壤甲烷氧化菌及水分状况对其活性的影响 [J]. 中国生态农业学报, 2003, 11(1): 94-7.
- [80] 陈槐, 周舜, 吴宁, 等. 湿地甲烷的产生、氧化及排放通量研究进展[J]. 应用与环境生物学报, 2006, 12(5):726-733.
- [81] Amit K, Tao Y, Sharma M P. Long-term prediction of greenhouse gas risk to the Chinese hydropower reservoirs [J]. Science of the Total Environment, 2019, 646:300-308.
- [82] Crawford J T, Lottig N R, Stanley E H, et al. CO_2 and CH_4 emissions from streams in a lake-rich landscape: Patterns, controls, and regional significance [J]. Global Biogeochemical Cycles, 2014, 28(3): 197-210.

- [83] Juutinen S, Rantakari M, Kortelainen P, et al. Methane dynamics in different boreal lake types [J]. Biogeoences, 2009, 6(2): 209-23.
- [84] 陈永根, 白晓华, 李香华, 等. 中国8大湖泊冬季水-气界面甲烷通量初步研究 [J]. 湖泊科学, 2007, 19(1): 11-7.
- [85] Sepulveda-Jauregui A, Walter Anthony K M, Martinez-Cruz K, et al. Methane and carbon dioxide emissions from 40 lakes along a north-south latitudinal transect in Alaska [J]. Biogeosciences Discussions, 2014, 11(9):13251-307.
- [86] 李香华. 太湖水—气界面温室气体通量及时空变化特征研究[D]. 河海大学, 2005.
- [87] Sonia H O, Clara R G - Q, Peter C,et al. Methane emissions from contrasting urban freshwaters: Rates,drivers, and a whole - city footprint [J].Global Change Biology,2019;25:4234–4243.
- [88] Yu P S, Zhang H S, Zheng M H, et al. The partial pressure of carbon dioxide and air-sea fluxes in the Changjiang River Estuary and adjacent Hangzhou Bay [J]. Acta Oceanologica Sinica, 2013, 32(6): 13-17.
- [89] Wang X F, He Y X, Yuan X Z, et al. $p\text{CO}_2$ and CO_2 fluxes of the metropolitan river network in relation to the urbanization of Chongqing,China[J]. Journal of Geophysical Research:Biogeosciences, 2017,122(3): 470-486.
- [90] 张巍伟. 水库温室气体排放及其影响因素研究 [J]. 黑龙江水利科技, 2017,45 (01): 34-36.
- [91] Teodoru C R, Giorgio P A, Prairie Y T,et al.Patterns in $p\text{CO}_2$ in boreal streams and rivers of northern Quebec,Canada[J]. Global Biogeochemical Cycles, 2009,23(2) : GB2012.
- [92] 陈永根, 李香华, 胡志新, 等. 中国八大湖泊冬季水-气界面 CO_2 通量 [J].生态环境学报, 2006, 15(4): 665-9.
- [93] Zeng F W, Masiello C A. Sources of CO_2 evasion from two subtropical rivers in North America[J]. Biogeochemistry,2010,100(1-3) : 211-225.
- [94] 林海, 周刚, 李旭光,等. 夏季池塘养殖中华绒螯蟹生态系统温室气体排放及综合增温潜势 [J]. 水产学报, 2013, 37(03): 417-24.
- [95] 杨乐, 李贺鹏, 孙滨峰, 岳春雷. 新安江水库二氧化碳排放的时空变化特征[J]. 环境科学, 2017, 38(12): 5012-5019.
- [96] Daniel M H B, Montebelo A A,Bernardes M C,et al. Effects of urban sewage on dissolved oxygen, dissolved inorganic and organic carbon, and electric conductivity of small streams along a gradient of urbanization inthe Piraci

- caba River Basin[J].Water, Air, and Soil Pollution,2002,136(1-4):189-206.
- [97] Zhang M, Xiao Q, Zhang Z, et al. Methane flux dynamics in a submerged aquatic vegetation zone in a subtropical lake [J]. Science Total Environment, 2019.
- [98] Deemer B R, Harri son J A, Li S, et al. Greenhouse Gas Emissions from Reservoir Water Surfaces: A New Global Synthesis [J]. Bioscience, 2016,66 (11).
- [99] Yan X C,Xu X G,Wang M Y,et al. Climate warming and cyanobacteria blooms: Looks at their relationships from a new perspective [J]. Water Research, 2017,125: 449-457.
- [100] 谢恒, 龙丽, 肖尚斌, 等.城市浅水河流冬夏季温室气体日变化及影响因素[J].三峡大学学报,2017,39(4):31-35.
- [101] Seitzinger S P. Denitrification in freshwater and coastal marine ecosystems: ecological and geochemical significance[J]. Limnology and Oceanography,19 88,33(4part2) : 702-724.
- [102] Usui T, Koike I, Ogura N. N₂O production,nitrification and denitrification i n an estuarine sediment[J]. Estuarine Coastal & Shelf Science, 2001, 52(6): 7 69-781.
- [103] Xia Y, Li Y, Ti C, et al. Is indirect N₂O emission a significant contributor to the agricultural greenhouse gas budget? A case study of a rice paddy-do minated agricultural watershed in eastern China [J]. Atmospheric Environme nt, 2013, 77(10): 943-50.
- [104] Johansson AE, Kasimir K, Klemedtsson L et al. Nitrous oxide exchanges with the atmosphere of a constructed wetland treating wastewater[J].Tellus Series B-chemical & Physical Meteorology, 2003, 55(3): 737-750.

在读期间发表的学术论文和研究成果

- [1] 方家琪, 祁闯, 张新厚, 韩睿明, 黄和笑, 王卓森, 王国祥. 太湖竺山湾沉积物碳氮磷分布特征与污染评价[J]. 环境科学, 2019, 40(12):179-186.
- [2] Chuang Qi, Limin Zhang, **Jiaqi Fang**, Bo Lei, Xiangcheng Tang, Hexiao Huang, Zhuosen Wang, Zejun Si, Guoxiang Wang. Benthic cyanobacterial detritus mats in lacustrine sediment: Characterization and odorant producing potential[J]. Environmental Pollution, 2020, 256:113453.
- [3] Chuang Qi, **Jiaqi Fang**, Guoxiang Wang , Hexiao Huang, Zhuosen Wang, Ze jun Si, Guoxiang Wang , Limin Zhang. Characterization of odorants in contrasting ecotypes of Lake Taihu: algae-dominated versus macrophyte-dominated zones.[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27:42221-42229.
- [4] 祁闯, 方家琪, 张利民, 雷波, 汤响成, 王国祥. 太湖藻型湖区沉积物中生物易降解物质组成及分布规律[J]. 湖泊科学, 2019, 31(4):941-949.
- [5] 祁闯, 方家琪, 张利民, 司泽君, 黄和笑, 王卓森, 李翔, 王磊, 王国祥. 太湖草型湖区沉积物中生物易降解物质组成与分布规律[J]. 环境科学, 2019, 40(10): 4505-4512.
- [6] 李丛杨, 史宸菲, 方家琪, 张世伟, 汪旋, 辛悦, 刘华基, 刘金娥, 王国祥. 太湖入湖河流氮磷时空分布特征[J]. 生态与农村环境学报, 2021, 37(02):182-187.

致 谢

东流逝水，叶落纷纷，荏苒的时光就这样悄然溜走，不经意间，我已在充满科研氛围的环境学院里，潜移默化的成长成了我心之所向的环境人。一路走来，虽有太多不易，但幸得恩师教诲，同门互助，家人支持，朋友陪伴，才得以茁壮成长。

经师易遇，人师难遇。我现在还依旧清晰的记得，我初次见到我的恩师王国祥教授时的场景，那是在研究生复试面试时，那时的我因为跨专业考研，面试时紧张不已，是王老师看出了我的紧张，并亲切的鼓励我，给了我内心强大的支撑，之后，我便幸运的成为了王老师的学生。这三年里，王老师不仅在科研上给予了我许多帮助与指导，更是在我人生受到挫折时，给予我关怀和安慰，一次次带给我强大的能力，一次次给予我鼓励，才使得我没有被挫折打败，反而收获了巨大的能量。谢谢我的恩师，我无一刻不在庆幸自己能够拥有如此好的老师，一路支撑着我，教会我坚强，乐观，告诉我人生的可能性，给予我强大的力量，我想，这些定会成为很长一段时间我前行路上的光。

三年来，我得到了太多的帮助，遇到了太多善良的人。在此，我要向三位老师：韩睿明教授、许晓光副教授和张新厚教授表示感谢，在我的科研路上，三位老师给予了我悉心的指导，感谢韩老师每次在我遇到困难时，对我的帮助，感谢许老师对我实验提供的指导，感谢张老师总是不厌其烦的为我解惑，感谢三位老师言传身教，不仅启发了我科研的思路，更是教会我很多为人处世的道理，从三位老师身上我学到了太多能令我一生受用的东西。我还要感谢我的辅导员赵艳萍老师，感谢她在我情绪低落时，对我无微不至的关怀，感谢她对我的支持与鼓励，同时我还要感谢像母亲一般对我关爱的崔云霞老师，每一次的拥抱与鼓励都使我感到无比温暖。我还需感谢刘金娥老师、沈楠老师、陈贊老师、林蕾老师、姚羽老师、陈焱山老师、史宸菲老师、朱国伟老师、杜文超老师、宋海亮老师，每一位老师都在我平时的科研与生活中为我提供了诸多帮助，我都一一记在心中。

同时，我还要感谢我的师兄师姐师妹师弟以及同门对我的帮助，如果没有他们平时对我的各种帮助，我的跨专业生涯也不会如此顺利。首先，我要感谢我的师兄祁闯，感谢他在我最无助的时候对我的帮助，感谢师兄手把手对我科研学习上的指导，即便在日本留学期间也不忘对我的指导关心，即是严父又是慈母，同时我要感谢我的师姐吴馨婷，感谢她对我的关爱。其次，我要感谢我课题组的师兄季铭、刘宝贵、王磊、严旺、邓扬、张重乾、吴松峻，感谢我的师姐周阳、冉珊珊、吴忧、林卉、时宇，感谢我的同门刘华基、李丛杨、汪旋、王一平、张思远、吕成旭、李翔、辛悦，感谢我

致谢

的师弟黄和笑、王卓森、李度君、高雨轩，程一、王振、周川桥、蒋伟、王国盛、胡鹏，感谢我的师妹段海昕、颜湘娟、陈颖、聂骊尧、张晨，感谢我的室友蔡鋆、崔馨予和周锦华，感谢你们对我科研与生活上的帮助。感谢你们陪伴我的时光，因为有你们，这段时光将会成为我记忆中最美好的时光之一。

我还要感谢这一路上陪伴我不断成长的杨同学，感谢他这些年无微不至的关爱，感谢他对我的包容，更感谢他一直坚定的站在我身旁支撑着我前行。

当然，我最应该感谢的就是我的父母，成长至今，他们一直是我的太阳，我从他们身上学习到了太多，感谢他们对我的支持与爱护，感谢他们对我无限的包容与关爱，感谢他们坐我的港湾与依靠，感谢他们永远在我回头时都在，感谢他们选择成为我的父母。

最后，我想感谢一下自己，感谢自己三年前义无反顾的选择了这个专业，感谢自己没有后退，感谢自己的坚强，感谢自己不断前行，不断成长，希望你可以成为你想成为的人！

滴水之恩，定当涌泉相报，这三年，我得到太多的关心与帮助，断不是今日之写可表达，这些恩情我都将铭记一生，最后，再让我对大家道一声感谢：谢谢你们！我在此衷心祝愿各位老师身体健康，成果丰硕，各位同学，前程似锦，鹏程万里！

本论文的完成得到了国家水体污染控制与治理科技重点专项（2017ZX07203-003）和国家自然基金项目（41773081）的共同资助，谨此感谢。

方家琪

2021.03.17 于南京