

・文核~期利/CSCD

请通过网上投稿系统投稿 网址:http://www.aes.org.cn

气体扩散系数法估算水体反硝化速率

李晓寒,严星,夏永秋,颜晓元

引用本文:

李晓寒, 严星, 夏永秋, 颜晓元. 气体扩散系数法估算水体反硝化速率[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(5): 1109-1115.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.11654/jaes.2022-0785

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

洞庭湖区典型沟塘反硝化脱氮能力及其影响因素

龙广丽, 严星, 夏永秋, 刘鑫, 文炯, 彭芝, 荣湘民 农业环境科学学报. 2023, 42(4): 842-851 https://doi.org/10.11654/jaes.2022-0761

温度对农田黑土氮初级转化速率的影响

郎漫, 李平, 魏玮 农业环境科学学报. 2021, 40(4): 815-822 https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1133

不同水分对砂壤土初级氮转化速率的影响

郎漫,魏玮,李平 农业环境科学学报. 2022, 41(1): 107-114 https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0113

亚热带典型农林流域面源磷负荷估算与源解析

李情, 唐代生, 孟岑, 李裕元, 吴金水 农业环境科学学报. 2022, 41(11): 2439-2447 https://doi.org/10.11654/jaes.2022-0806

扰动扩散流动分析法测定土壤氮、磷技术研究

李灿,李振峰,马刘正,张伟,李晓冬, VIJAYARaghavan, 胡建东 农业环境科学学报. 2022, 41(8): 1846-1854 https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1462



关注微信公众号,获得更多资讯信息

李晓寒, 严星, 夏永秋, 等. 气体扩散系数法估算水体反硝化速率[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(5): 1109-1115. LI X H, YAN X, XIA Y Q, et al. Estimating the denitrification rate of water bodies by gas diffusion coefficient method [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(5): 1109-1115.

气体扩散系数法估算水体反硝化速率

李晓寒1,2, 严星1,2, 夏永秋1*, 颜晓元1

(1.中国科学院南京土壤研究所土壤与农业可持续发展国家重点实验室,南京 210008; 2.中国科学院大学,北京 100049)

摘 要:近年来基于经验系数或者机理过程的气体扩散系数法逐渐被应用于水体反硝化速率的估算,为了探究该方法的可靠性、适用性和不确定性,本研究在不同硝态氮浓度(0、1、2、4、6 mg·L⁻¹,以N计)静态水体条件下比较了密闭培养法和气体扩散系数法。结果表明:BO04、CL07和Xia213种气体扩散系数模型估算的反硝化速率与水体硝态氮浓度的关系均符合米氏方程(*R*²=0.9946, *P*<0.01)。3种扩散系数法与密闭培养法测定的水体反硝化速率之间均有显著的线性关系(*R*²=0.7767,*P*<0.05),但斜率各不相同,其中CL07和Xia21模型的估算结果均与密闭培养法的测定结果较为接近,斜率分别为1.22和0.59。进一步应用蒙特卡洛分析法对CL07模型进行参数敏感性分析发现,风速、流速和水温是模型最为敏感的3个因子,其无偏百分比差异分别为12.13%、9.49%和9.42%。研究表明,气体扩散系数法可以较准确地估算水体反硝化速率,为大尺度原位开展水体反硝化估算和氮素循环提供方法基础,但是需要根据实地环境条件选择和标定模型。

关键词:反硝化速率;气体扩散系数法;密闭培养法;米氏方程;敏感性分析

中图分类号:X52 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2023)05-1109-07 doi:10.11654/jaes.2022-0785

Estimating the denitrification rate of water bodies by gas diffusion coefficient method

LI Xiaohan^{1,2}, YAN Xing^{1,2}, XIA Yongqiu^{1*}, YAN Xiaoyuan¹

(1.State Key Laboratory of Soil & Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Although the gas diffusion coefficient method based on the empirical coefficient or mechanism process has been developed for simple and accurate denitrification estimation in recent years, little is known about its reliability, applicability, and uncertainty. In this study, a membrane inlet mass spectrometer (MIMS)-based method and the gas-diffusion coefficient method were compared in static water bodies under different nitrate concentrations (0, 1, 2, 4 mg \cdot L⁻¹, and 6 mg \cdot L⁻¹, calculated by N). Results showed that the relationship between nitrate concentration and denitrification rates estimated by the three gas diffusion coefficient methods (BO04, CL07 and Xia21 models) followed the Michaelis – Menten equation (R^2 =0.994 6, P<0.01). There was a significant linear relationship between the denitrification rates estimated by the three gas diffusion coefficient methods, the CL07 and Xia21 models were more reliable according to the slopes of the measurements from the MIMS-based method, with slopes of 1.22 and 0.59, respectively. Taking the CL07 model as an example, Monte Carlo analysis revealed that wind speed, water flow velocity, and water temperature were the three most sensitive factors,

收稿日期:2022-08-02 录用日期:2022-11-07

作者简介:李晓寒(1999—),女,河南南阳人,硕士研究生,从事氮素环境效应与过程模拟研究。E-mail:lixiaohan@issas.ac.cn

^{*}通信作者:夏永秋 E-mail:yqxia@issas.ac.cn

基金项目:内蒙古自治区科技重大专项(NMKJXM202009);国家自然科学基金项目(U19A2050,42177401)

Project supported: The Special Fund for Key Program of Science and Technology of Inner Mongolia Autonomous Region, China (NMKJXM202009); The National Natural Science Foundation of China (U19A2050, 42177401)

with unbiased percent difference (UPD) of 12.13%, 9.49%, and 9.42%, respectively. In conclusion, this study shows that the gas diffusion coefficient method can accurately estimate the denitrification rate of water bodies, providing a methodological basis for large-scale *in-situ* denitrification estimation and nitrogen cycling studies. We also emphasize the necessity of selecting and calibrating the gas diffusion coefficient model based on local environmental conditions.

Keywords: denitrification rate; gas diffusion coefficient method; MIMS-based method; Michaelis-Menten equation; sensitivity analysis

反硝化作用是活性氮最终以惰性氮形式离开土 壤、水体等内部生物循环回到大气的最主要的自然途 径^[1-2]。反硝化过程主要发生在厌氧条件下,在微生 物的作用下,硝酸盐被依次转化为亚硝酸盐、NO、 N₂O,最后以N₂的形式返回到大气氮库中。作为反硝 化过程的主要产物,N₂在空气背景值中的浓度高达 78%,要直接测定反硝化脱氮速率,需要方法的精度 达到 0.1%。准确测定反硝化速率,对于深入理解水 体氮循环过程及其氮去除机制具有重要意义。

反硝化速率的估算方法有很多,主要可以分为间 接法和直接法。硝酸盐消失法、乙炔抑制法和¹⁵N平 衡法等属于间接方法。硝酸盐消失法认为水体中减 少的硝酸盐是被反硝化过程所消耗,因此可以基于系 统中硝酸盐的减少量来确定反硝化速率,但是由于硝 酸盐还会被生物吸收或被沉积物固定,因而这种方法 会导致高估反硝化作用。乙炔抑制法是借助乙炔抑 制 N₂O 向 N₂的转化,通过测定 N₂O 来间接计算反硝化 速率,然而乙炔在抑制 N₂O 向 N₂转化的同时还会抑制 硝化作用,另外乙炔可能会被微生物当作碳源分解利 用,从而降低抑制效果,造成反硝化速率被低 估^[3]。¹⁵N平衡法是通过加入¹⁵N标记的同位素来示踪 各种氮作用过程,最后运用差减法计算反硝化作用消 耗的氮,一方面人为添加氮源以及同位素的分馏效应 会对反硝化过程产生影响,另一方面平衡法因涉及多 个过程的测定而存在多个来源的累计误差[4]。

反硝化速率的直接估算方法主要基于 N₂: Ar测定。Ar 是一种惰性气体,在水体中的溶解度主要受温度和盐度控制,其浓度非常稳定。因此,可通过水体中溶解的 N₂: Ar 的增量来计算系统中 N₂ 的浓度。Kana 等^[5]开发的膜进样质谱仪(Membrane inlet mass spectrometer, MIMS),测定 N₂: Ar 的误差小于 0.03%,因此该方法可以直接测定反硝化作用产生的 N₂。密闭培养法是将采集的原状沉积物和上覆水在培养柱内进行密闭培养,在培养期间,反硝化产生的 N₂在培养柱水体中不断累积,因此水中 N₂浓度随培养时间的增加便反映了系统的反硝化速率。但这种方法需要在原位采集无扰动的沉积物和上覆水带回实验室

进行培养,并且在培养、取样以及补水过程中都要求 培养体系完全密闭,不能有空气进入。因此该方法野 外采集原状沉积物工作量大,实验要求高,培养取样 过程也耗时耗力,无法反映水力和环境因子(流速、风 速等)对反硝化过程的影响。气体扩散系数法是测定 开放水体中溶解的N₂:Ar,根据水-气界面气体扩散 系数方程计算出气体扩散系数,进而得到N2的产生 速率即反硝化速率。该方法操作简单,不受环境条件 限制,而且能反映开放环境如水力和环境因子对反硝 化速率的影响。气体扩散法的估算结果取决于水-气界面气体扩散系数的获取。目前,计算水-气界面 气体扩散系数的方法有多种,但是选取何种方法确定 水-气界面气体扩散系数,方法的可靠性如何,以及方 法的不确定性如何,对于这些方面的研究还较少。因 此,本研究基于室内培养实验,同步使用密闭培养法和 气体扩散系数法,进行扩散系数法可靠性评估与系数 确定方法比选,以及扩散系数法参数敏感性分析。本 研究对于原位条件下水体反硝化速率的快速、准确估 算具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 气体扩散系数法

气体在水-气界面的交换通量由气体的扩散速 率和气体在水中的实际溶解度与理论溶解度的差值 决定,因此N2的扩散通量可由如下公式表示:

 $F_{N_2} = 10 \times k_{N_2} \times (c_{water} - c_{equal})$ (1) 式中: F_{N_2} 指 N₂在水-气界面的扩散通量, mg·m⁻²·h⁻¹ (以 N₂计,下同); k_{N_2} 指 N₂的扩散速率, cm·h⁻¹; c_{water} 指 水中溶解的 N₂浓度, mg·L⁻¹; c_{equal} 指水-气平衡时理论 上水中溶解的 N₂浓度, mg·L⁻¹, 可以根据采样点的水 温和盐度计算^[6]。

k_{N2}与k₆₀₀有如下关系:

$$\frac{k_{\rm N_2}}{k_{\rm 600}} = \left(\frac{Sc_{\rm N_2}}{600}\right)^{-n} \tag{2}$$

 $Sc_{N_2} = 1970.7 - 131.45 \times T + 4.139 \times T^2 - 0.052106 \times T^3$ 式中: k_{600} 是20℃下CO₂的扩散系数, cm·h⁻¹; Sc_{N_2} 和600 分别是淡水中N₂和CO₂的施密特数,属于无量纲参 数,气体的施密特数是关于水体温度(T, \mathbb{C})的三次函数^[7]; n 是施密特系数,当风速小于 3.6 m·s⁻¹时, n = 2/3,否则, $n = 1/2^{[8]}$ 。目前常用于估算 k_{600} 的模型 主要是 $k_{wind-current}$ 类型,如表1所示,即模型中既包含 风速又包含水力参数(流速、水深)。不同模型的参数 不同,对气体扩散通量的估算也存在一定差异,因此 本研究比较并标定了表中的3种气体扩散系数模型。

表1 气体扩散系数模型

Table 1 Gas diffusion coefficient model

模型Model	公式Formula	来源Reference
BO04	$k_{600} = 1.0 + 1.719 v^{0.5} h^{-0.5} + 2.58 u_{10}$	[9]
CL07	$k_{600} = \left(\frac{Dv}{h}\right)^{0.5} + 2.78 \mathrm{e}^{-6} \times 0.31 u_{10}^2$	[10]
Xia21	$k_{600} = 1.719 v^{0.5} h^{-0.5} + 0.31 u_{10}^2$	[11]

注:v是水体的流速(BO04 中v的单位为 cm·s⁻¹, CL07 和 Xia21 中v的单位为 m·s⁻¹);h是水深(m); u_{10} 是 10 m上空的风速(m·s⁻¹);D是气体在水中的扩散系数(m²·s⁻¹)。

Note: v means the velocity of water body (the units of v in BO04, CL07, and Xia21 are cm \cdot s⁻¹, m \cdot s⁻¹, and m \cdot s⁻¹, respectively), h means the depth of water body(m), u_{10} means the wind speed at 10 meters(m \cdot s⁻¹), and D means the gas diffusion coefficient in water(m² \cdot s⁻¹).

在 u_{10} 不易获取的情况下,可以通过水面上方1m 处的风速 u_1 (m·s⁻¹)进行换算^[12]。

$$u_{10}=1.29u_1$$
 (3)

1.2 密闭培养法

密闭培养法是将无扰动的原状沉积物与上覆水 在密闭的培养体系中进行培养。其原理是随着培养 时间延长,反硝化的最终产物 N₂不断累积,短时间内 水体中 N₂浓度线性增加,因此将水中 N₂的浓度与时 间进行线性回归可得到 Y=aX+b,其中斜率 a 即表示 水中 N₂浓度的变化速率,再结合培养柱的横截面积 与上覆水体积,即可准确计算出水体的反硝化速 率^[13]。

1.3 实验设计

1.3.1 开放培养

为了应用气体扩散系数法,需要测定开放体系内 上覆水中溶解的N₂浓度。在南京市江宁区秦淮河段 (31.87°N,118.86°E)采集0~10 cm表层沉积物,带回 实验室后将沉积物充分混合均匀,然后分装到培养柱 中(PVC,内径8 cm、外径9 cm、高度27 cm),培养柱底 部用橡胶塞密封,每根培养柱中的底泥高度约为10 cm。用KNO₃配制浓度为0、1、2、4、6 mg·L⁻¹(以N计, 下同)的硝酸盐溶液,作为培养体系的上覆水,上覆水 的深度为15 cm。每个浓度3个平行,共15根培养柱 放在水浴培养箱中并维持水温恒定。将培养柱敞口 静置在培养箱中预培养一天两夜,使培养体系达到平 衡状态。培养体系稳定后取第一个水样作为0h的样 品,然后分别在第2、4、6、8小时取样,每次取3个重复 水样。

取样时,用移液枪吸取表层的水样转移到顶空瓶 (12 mL,Labco Limited,英国)中,使水样在顶空瓶瓶 口形成顶空,然后立即拧紧盖子密封。用移液枪取样 过程中注意不要吸入空气,将水样转移到顶空瓶的过 程中也尽量不要充入空气,以免污染水样。如果所取 样品不能在2h内测定,则要在顶空瓶注入水样之前 用移液枪深入瓶中加入100 μL饱和ZnCl₂溶液,用于 抑制微生物活性。

1.3.2 密闭培养

密闭培养所用培养柱尺寸、底泥和上覆水均与开 放培养一致,样品在培养桶中预培养一天两夜使培养 体系达到平衡状态,每个浓度下设置3个平行,与开 放培养同时在第0、2、4、6、8小时取样,每次样品取3 个重复。不同于开放培养的是,密闭培养需要保证在 培养期间柱内无气体交换,因此需要用密封盖将培养 柱密封,密封以及取样的过程中也要注意避免柱内产 生气泡。

具体培养和取样方法参照李晓波等^[13]的方法。 1.3.3 环境理化因子测定

在开始取样前用HQ301直接测定培养柱中上覆 水的pH、水温、盐度等指标,同时取水样用于后续测 定NO3-N、NH4-N。

沉积物剔除石块等杂物后混匀,并取样测定pH、NO3-N、NH4-N、TN和TC。沉积物风干后过2mm孔径筛,按照水土比2.5:1振荡并静置后测定pH,NO3-N、NH4-N采用2mol·L⁻¹KCl浸提沉积物后测定,TN和TC在沉积物风干研磨过100目筛后测定。

pH采用pH计测定,NO3、NH1采用流动分析仪测定,TN和TC采用CNS元素分析仪测定。沉积物的部分理化性质见表2。

1.4 水体中溶解 N₂的测定

水中溶解 N₂的浓度由 MIMS (Bay Instruments, Easton, MD, 美国)直接测定。MIMS 主要由蠕动泵、

表2 沉积物的基本理化性质

рН	$\rm NO_3^N/(mg\!\cdot\!kg^{-1})$	$\rm NH_4^+-\rm N/(\rm mg\cdot kg^{-1})$	TN/%	TC/%
7.5	0.38	7.55	0.075	0.67

www.ger.org.cn

恒温水浴、液氮冷阱、四极杆质谱管、信号收集器、计算机系统组成¹⁵¹。待测水样沿进样管在蠕动泵的作用下穿过水浴调节装置,经过温度平衡后进入真空系统并与半透膜接触。水样中的部分气体透过半透膜进入四极质谱管,首先在电离装置作用下进行离子化,而后不同质量的离子经过振荡电场分离后进入检测器。蠕动泵可以将水样以稳定的速度输入到进样系统中,恒温水浴可以快速调节低温保存的水样至实际取样时的温度,液氮冷阱可以去除水蒸气、CO2、CH4等低分子有机化合物,以防对待测气体产生干扰。MIMS通过测定水样N2:Ar来计算水样中N2的浓度,其精度可达到0.03%。水样中N2浓度的计算公式如下:

 $[N_{2}]=f_{c}\times([N_{2}]/[Ar])_{s_{a}}\times[Ar]_{E}$ (4) $f_{c}=([N_{2}]/[Ar])_{E}/([N_{2}]/[Ar])_{s_{t}}$ (5)

式中:fc为校正因子;([N₂]/[Ar])_{Sa}、([N₂]/[Ar])_{St}分别表 示样品、标准水样中N₂:Ar的实测值;([N₂]/[Ar])_E、 [Ar]_E分别表示标准水样中N₂:Ar、Ar浓度的理论值。

1.5 参数敏感性分析

本研究旨在理解由扩散系数模型估算的N2通量 对输入的各环境变量的敏感性。敏感性分析分为局 部敏感性分析(Local sensitivity analysis, LSA)和全局 敏感性分析(Global sensitivity analysis, GSA),常用于 模型参数不确定性分析。LSA是在保持其他条件不 变情况下,改变某个特定参数来进行敏感性分析[14], 而 GSA 是同时改变全部参数来研究全局所有因素的 影响[15]。在本研究中,应用蒙特卡洛模拟法分别产生 水温、盐度、流速、水深、风速5个参数的随机数,进行 LSA。蒙特卡洛模拟法是在每个因子的分布范围内 随机取值,从而产生一系列随机数。各因子的分布和 变异基于太湖流域多年观测数据。其中,水温数据和 气象数据分别来源于中国环境监测总站和国家气象 科学数据中心的相关数据库,流速、水深和盐度的数 据来源于已发表的相关文献[16-18]。上述5个参数均属 于环境变量,可认为其均服从正态分布。以收集到的 数据为基础确定了各参数的均值和标准差(表3),随 后用蒙特卡洛法进行了1000次模拟。

在本研究中,敏感性的统计指标为无偏百分比差

农业环境科学学报 第42卷第5期

异(Unbiased percent difference, UPD, D), 具体计算方法如下:

$$D = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \frac{|x_i - y|}{x_i + y} \times 200\%$$
(6)

式中:N为模拟次数;x_i指第*i*次模拟时模型计算的结果;y指N次模拟计算结果的均值。

1.6 统计方法

本研究中数据分析均使用 Excel 进行,绘图使用 Origin Pro 2022 完成。

2 结果与分析

2.1 气体扩散系数法的可靠性

如图1所示,3种气体扩散系数模型估算出的水体反硝化速率均与上覆水中NO₃-N的浓度呈正相关,并且用米氏方程能够很好地拟合反硝化速率与反应底物(NO₃-N)浓度之间的关系(*R*²=0.994 6,*P*<0.01),米氏常数为1.42。反硝化作用是反硝化菌在无氧条件下,将NO₃-N作为电子受体完成呼吸作用以获得能量的过程,属于微生物过程,因此反硝化速率与NO₃-N浓度之间符合米氏方程的关系。由此也说明气体扩散系数法估算出的反硝化速率能够用于估算水体的反硝化速率。



Figure 1 Relationship between denitrification rates estimated by different gas diffusion coefficient methods and NO₃-N concentration

表3	蒙特卡洛模拟所需参数的变化范围	

|--|

项目 Item	水温 Water temperature/℃	深度 Depth/m	流速 Flow velocity/(m・s ⁻¹)	风速 Wind speed/(m・s ⁻¹)	盐度 Salinity/‰
均值 Mean value	20.38	2.77	0.13	1.60	0.36
标准差Standard deviation	8.81	0.55	0.04	0.63	0.06

2.2 结果比较

在气体扩散系数法与密闭培养法的比较中(图 2)可以发现,3种扩散系数法与密闭培养法测定的水 体反硝化速率之间均有显著的线性关系(*R*²=0.7767, *P*<0.05),但斜率各不相同,BO04、CL07和Xia21的斜 率分别为2.44、1.22和0.59,究其原因是由于模型结 构和系数差异造成的。本研究中,3个模型中风速的 系数以及BO04和Xia21中水深和流速的系数均是由 实测数据拟合分析而来,可认为是经验系数,而CL07 中水深和流速的系数是依据热力学原理推导出来的。 由此可认为,CL07属于半经验半机理模型,BO04与 Xia21属于经验模型。另外,虽然经验模型的系数都 是通过统计分析的方法归纳得到,但在分析过程中所 用数据集不同,得到的经验系数也会有所不同。也正 因为如此,虽然3种模型纳入的因子一样,但模型结 构和系数迥异,导致估算出的结果也存在较大差异。



图 2 不同气体扩散系数法的估算结果与密闭培养法的 测定结果的相关性分析

Figure 2 Correlations of denitrification rates estimated by different gas diffusion coefficient methods and MIMS-based method

进一步比较了3种气体扩散系数模型的反硝化 估算结果与密闭培养法的测定结果,如图3所示, BO04和CL07的反硝化速率估算结果分别为46.51~ 266.42 μ mol·m⁻²·h⁻¹和23.28~133.33 μ mol·m⁻²·h⁻¹,相 较于密闭培养法测定结果(24.55~91.20 μ mol·m⁻²· h⁻¹)均较大。而Xia21估算的反硝化速率(11.30~ 64.70 μ mol·m⁻²·h⁻¹)相比于密闭培养法测定结果较 小。结合图2中3种气体扩散系数法与密闭培养法估 算的水体反硝化速率拟合方程的斜率,本研究认为 CL07和Xia21的估算结果均较为接近密闭培养法的



图3 不同扩散模型与密闭培养法估算反硝化速率的结果对比

Figure 3 Comparison of denitrification rates estimated by different coefficient diffusion models and MIMS-based method

测定结果,但其结果分别偏高和偏低。

2.3 气体扩散系数法的参数敏感性分析

本文所选的3种气体扩散系数模型都纳入了水 深、流速和风速3个参数,同时水温和盐度是决定气 体施密特数的参数,因此用扩散系数模型估算反硝化 速率的不确定性取决于以上5个参数的敏感性。以 下选择CL07模型进行参数敏感性分析。

参数敏感性分析结果表明,气体扩散系数模型对 盐度的变化几乎不敏感(UPD=0.03%),而对风速的变 化最为敏感(UPD=12.13%),其次比较敏感的参数是 流速和水温, UPD 分别为9.49% 和9.42%, 对水深也 有一定的敏感性,UPD为6.24%。因此在应用气体扩 散系数法估算水体反硝化速率时,风速、流速和水温 是3个最重要的环境因子,其准确性影响着模型的估 算精度。水体温度不仅可以通过影响微生物活性从 而直接对反硝化速率产生影响,而且水体温度变化会 改变 N₂在水体中的理论溶解度,导致水体中 N₂的饱 和度发生变化,在用扩散系数法估算反硝化速率时会 间接影响估算结果。水体的流动一方面有助于硝酸 盐底物向底泥补充以促进反硝化作用,另一方面也会 使水体溶解氧量增多,破环水体底部的厌氧环境从而 抑制反硝化作用,因此水体流速对水体反硝化有着至 关重要的作用。风速是影响气体在水-气界面扩散的 重要物理因素,是气体扩散系数模型中最重要的环境 因子。

3 讨论

在原位状态下,水体反硝化过程受多种因素影响,而目前只有气体扩散系数法能够实现原位直接估算水体的反硝化速率。以往的研究表明,NO3浓度和

www.aer.org.cn

水温是水体反硝化的主要控制因子。例如 Zhao 等^[19] 构建的反硝化速率预测模型纳入了水温和NO3-N浓 度两项参数,模型的解释率达到了85%。一方面, NO3是反硝化作用的底物,高浓度的NO3有利于反硝 化的发生;另一方面,随着水体温度升高,微生物活性 增强,进而促进了反硝化作用。此外,其他的生物化 学因子,如溶解氧(DO)^[19]、pH和氧化还原电位 (ORP)^[20]也会通过影响硝化-反硝化耦合过程来影响 水体反硝化速率。近年来,越来越多的研究强调水力 因子(如流速、流量、水深、水力停留时间等)在水体反 硝化过程中的重要作用。Guo 等[21]通过主成分分析 研究发现水力因子(流速、流量)对太湖流域的氮去除 贡献率达到14%。Alexander等^[22]在墨西哥湾的研究 表明,从小河流到大河流,随着河道水深增加,水体的 氮去除速率减小。Marce等^[23]将已发表文献中的数据 进行整理,分析发现水力停留时间可以解释硝酸盐去 除的22%~48%。以上研究都表明,原位环境下影响水 体反硝化速率的因素多且机制复杂,而密闭培养法不 能反映水力和环境因子对反硝化过程的影响,因此估 算结果存在很大的不确定性。气体扩散系数法则很好 地弥补了这一缺陷,通过在原位直接估算水体的反硝 化速率从而能够更加真实地定量反硝化过程。因此该 方法可以在大尺度上高频率地进行水体反硝化速率的 估算[24-25]。

但值得注意的是,因为影响气体在水-气界面扩散的因素复杂,所以关于在原位条件下估算气体扩散速率的最佳模型尚未达成共识^[26-27],并且不同扩散系数方程估算出的反硝化速率存在明显差异(图3)。与本研究的结果不同,Yang等^[28]比较了10种气体扩散系数方程估算的*k*₆₀₀,结果显示 CL07的估算结果约是BO04估算结果的2.5倍,这说明了即使相同的气体扩散系数方程在不同研究条件下估算出的结果也会存在差异。因此在不同情境下应用气体扩散系数法进行反硝化速率的估算时,要根据实地环境条件对模型进行标定,从而选择合适的气体扩散系数方程。

4 结论

BO04、CL07和Xia213种气体扩散方程均能很好 地表征反硝化速率对硝态氮浓度的响应关系。在本 试验条件下,CL07和Xia21的估算结果均接近密闭培 养法的测定结果。通过对CL07方程进行参数敏感性 分析发现,风速、流速和水温是最为敏感的3个因子, 无偏百分比差异分别达到了12.13%、9.49%和

农业环境科学学报 第42卷第5期

9.42%。总之,气体扩散系数法估算水体反硝化速率 具有较高的准确性和可靠性,为区域尺度原位条件下 水体反硝化速率的快速、准确估算提供了方法基础。

参考文献:

- ATOR S W, GARCIA A M. Application of SPARROW modeling to understanding contaminant fate and transport from uplands to streams[J]. *Journal of the American Water Resources Association*, 2016, 52 (3): 685-704.
- [2] ZHANG W S, LI H P, KENDALL A D, et al. Nitrogen transport and retention in a headwater catchment with dense distributions of lowland ponds[J]. Science of the Total Environment, 2019, 683:37–48.
- [3] RUDOLPH J, FRENZEL P, PFENNING N. Acetylene inhibition technique underestimates *in situ* denitrification rates in intact cores of freshwater sediment[J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 1991, 85: 101– 106.
- [4] SEITZINGER S P, NIELSEN L P, CAFFREY J, et al. Denitrification measurements in aquatic sediments: a comparison of three methods[J]. *Biogeochemistry*, 1993, 23(3):147–167.
- [5] KANA T M, DARKANGELO C, HUNT M D, et al. Membrane inlet mass spectrometer for rapid high-precision determination of N₂, O₂, and Ar in environmental water samples[J]. *Analytical Chemistry*, 1994, 66(23):4166-4170.
- [6] WEISS R F. The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater[J]. Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts, 1970, 17 (4):721-735.
- [7] WANNINKHOF R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean[J]. Journal of Geophysical Research, 1992, 97 (C5):7373-7382.
- [8] JAHNE B, MUNNICH K O, BOSINGER R, et al. On the parameters influencing air-water gas exchange[J]. Journal of Geophysical Research, 1987, 92(C2):1937-1949.
- [9] BORGES A V, VANDERBORGHT J P, SCHIETTECATTE L S, et al. Variability of the gas transfer velocity of CO₂ in a macrotidal estuary (the Scheldt)[J]. *Estuaries*, 2004, 27(4):593-603.
- [10] CLOUGH T J, BUCKTHOUGHT L E, KELLIHER F M, et al. Diurnal fluctuations of dissolved nitrous oxide (N₂O) concentrations and estimates of N₂O emissions from a spring-fed river: implications for IPCC methodology[J]. *Global Change Biology*, 2007, 13(5):1016–1027.
- [11] XIA X H, ZHANG L, WANG G Q, et al. Nitrogen loss from a turbid river network based on N₂ and N₂O fluxes: importance of suspended sediment[J]. Science of the Total Environment, 2021, 757:143918.
- [12] LISS P S, MERLIVAT L. The role of air-sea exchange in geochemical cycling: air-sea gas exchange rates: introduction and synthesis[M]. Buat-Ménard P, Dordrecht:Springer Netherlands, 1986:113-127.
- [13] 李晓波, 夏永秋, 郎漫, 等. N₂: Ar法直接测定淹水环境反硝化产物 N₂的产生速率[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(6): 1284-1288. LI X B, XIA Y Q, LANG M, et al. N₂: Ar technique for direct determination of denitrification rate of aquatic ecosystems using membrane inlet mass spectrometry[J]. Journal of Agro - Environment Science,

2013, 32(6):1284-1288.

- [14] MAKLER-PICK V, GAL G, GORFINE M, et al. Sensitivity analysis for complex ecological models: a new approach[J]. *Environmental Modelling & Software*, 2011, 26(2):124–134.
- [15] YI X, ZOU R, GUO H C. Global sensitivity analysis of a three-dimensional nutrients-algae dynamic model for a large shallow lake[J]. *Ecological Modelling*, 2016, 327:74–84.
- [16] GUO J X, WANG L C, GUO X Y, et al. Spatio-temporal differences in nitrogen reduction rates under biotic and abiotic processes in river water of the Taihu basin, China[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2018, 15(11):2568.
- [17] 夏玉宝, 王华, 何新辰, 等. 太湖流域典型滨湖河网水动力与水质 时空异质性[J]. 湖泊科学, 2021, 33(4):1100-1111. XIA Y B, WANG H, HE X C, et al. Spatiotemporal heterogeneity of hydrodynamic forces and water quality in typical lakeside river networks in Taihu basin[J]. Journal of Lake Sciences, 2021, 33(4):1100-1111.
- [18] WANG D Q, CHEN Z L, SUN W W et al. Methane and nitrous oxide concentration and emission flux of Yangtze delta plain river net[J]. *Science in China Series B*: *Chemistry*, 2009, 52(5):652–661.
- [19] ZHAO Y Q, XIA Y Q, TI C P, et al. Nitrogen removal capacity of the river network in a high nitrogen loading region[J]. *Environmental Sci*ence & Technology, 2015, 49(3):1427–1435.
- [20] ZHOU S L, XIA C, HUANG T L, et al. Seasonal variation of potential denitrification rate and enhanced denitrification performance via water-lifting aeration technology in a stratified reservoir: a case study of Zhoucun reservoir[J]. *Chemosphere*, 2018, 211:1123–1136.

- [21] GUO J X, WANG L C, YANG L, et al. Spatial-temporal characteristics of nitrogen degradation in typical rivers of Taihu Lake basin, China[J]. Science of the Total Environment, 2020, 713:136456.
- [22] ALEXANDER R B, SMITH R A, SCHWARZ G E. Effect of stream channel size on the delivery of nitrogen to the Gulf of Mexico[J]. *Nature*, 2000, 403(6771):758-761.
- [23] MARCE R, SCHILLER D, AGUILERA R, et al. Contribution of hydrologic opportunity and biogeochemical reactivity to the variability of nutrient retention in river networks[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2018, 32(3):376-388.
- [24] RITZ S, DAHNKE K, FISCHER H. Open-channel measurement of denitrification in a large lowland river[J]. Aquatic Sciences, 2018, 80 (1):1-13.
- [25] WU J Z, CHEN N W, HONG H S, et al. Direct measurement of dissolved N₂ and denitrification along a subtropical river-estuary gradient, China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2013, 66(1/2):125-134.
- [26] SOANA E, FANO E A, CASTALDELLI G. Estimate of gas transfer velocity in the presence of emergent vegetation using argon as a tracer: implications for whole-system denitrification measurements[J]. *Chemosphere*, 2018, 213:526-532.
- [27] ULSETH A J, HALL R O, BOIX C M, et al. Distinct air-water gas exchange regimes in low - and high-energy streams[J]. Nature Geoscience, 2019, 12(4):259-263.
- [28] YANG L B, LEI K. Effects of land use on the concentration and emission of nitrous oxide in nitrogen-enriched rivers[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 238:379-388.

(责任编辑:李丹)