

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第6期

Vol.34 No.6

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2008 ~2010年北京城区大气 BTEX 的浓度水平及其 O₃ 生成潜势 曹函玉,潘月鹏,王辉,谭吉华,王跃思(2065)

利用 SPAMS 研究上海秋季气溶胶污染过程中颗粒物的老化与混合状态 牟莹莹,楼晟荣,陈长虹,周敏,王红丽,周振,乔利平,黄成,李梅,李莉,王倩,黄海英,邹兰军(2071)

沈阳市降水化学成分及来源分析 张林静,张秀英,江洪,张清新(2081)

秦皇岛大气污染物浓度变化特征 刘鲁宁,申雨璇,辛金元,吉东生,王跃思(2089)

禽类肉鸡生长过程 NH₃、N₂O、CH₄ 和 CO₂ 的排放 周忠凯,朱志平,董红敏,陈永杏,尚斌(2098)

碳化硅协同分子筛负载型催化微波辅助催化氧化甲苯性能 王晓晖,卜龙利,刘海楠,张浩,孙剑宇,杨力,蔡力栋(2107)

生物滴滤塔净化多组分废气的研究 张定丰,房俊逸,叶杰旭,邱松凯,钱东升,戴启洲,陈东之(2116)

在氧化和还原氛围下脉冲电晕法降解二硫化碳废气 金圣,黄立维,李国平(2121)

模拟大气 CO₂ 水平升高对春季太湖浮游植物生理特性的影响 赵旭辉,汤龙升,史小丽,杨州,孔繁翔(2126)

一种确定湖泊水质基准参照状态浓度的新方法 华祖林,汪靛(2134)

HSPF 径流模拟参数敏感性分析与模型适用性研究 李燕,李兆富,席庆(2139)

基于非点源污染的水质监测方案研究 吴喜军,李怀恩,李家科,李强坤,董雯(2146)

不同雨强下黄棕壤坡耕地径流养分输出机制研究 陈玲,刘德富,宋林旭,崔玉洁,张革(2151)

春季东海赤潮发生前后营养盐及溶解氧的平面分布特征 李鸿妹,石晓勇,陈鹏,张传松(2159)

三峡库区大宁河枯水期藻细胞的时空分布 张永生,郑丙辉,王坤,姜霞,郑浩(2166)

湖泊沉积物溶解性有机氮组分的藻类可利用性 冯伟莹,张生,焦立新,王圣瑞,李畅游,崔凤丽,付绪金,甄志磊(2176)

刚毛藻分解对上覆水磷含量及赋存形态的影响 侯金枝,魏权,高丽,孙卫明(2184)

反复扰动下磷在沉积物和悬浮物以及上覆水间的交换 李大鹏,王晶,黄勇(2191)

三峡库区主要支流表层沉积物多溴联苯醚的分布特征 李昆,赵高峰,周怀东,刘晓茹,余丽琴,文武,张盼伟(2198)

UV 和 H₂O₂ 联合消毒灭活饮用水中大肠杆菌研究 张一清,周玲玲,张吉(2205)

臭氧降解水中邻苯二甲酸二甲酯的动力学及影响因素 于丽,张培龙,侯甲才,庞立飞,李越,贾寿华(2210)

硝酸根对水体中甲基汞光化学降解的影响 毛雯,孙荣国,王定勇,马明,张成(2218)

炔雌醇氯化反应的动力学和机制研究 王斌楠,刘国强,孔德洋,陆隽鹤(2225)

金属离子对 δ-MnO₂ 去除对叔辛基酚抑制作用的研究 李非里,牟华倩(2232)

核壳表面磁性印迹聚合物的制备及其对水中双酚 A 的特异性去除 刘建明,李红,熊振湖(2240)

有机蒙脱石负载纳米铁去除溶液中四溴双酚 A 的研究 闫梦玥,庞志华,李小明,赵建宇,罗隽(2249)

纳滤预处理测定景观水体中溶解性有机氮质量浓度及其分布特征 于红蕾,霍守亮,杨周生,席北斗,谷逢宇,张靖天(2256)

改性水凝胶的制备及其对 Pb²⁺、Cd²⁺ 吸附性能研究 吴宁梅,李正魁(2263)

直接大红 4BE 的磷钨酸均相催化还原脱色 魏红,李克斌,李娟,陈经涛,张涛(2271)

基于微气泡曝气的生物膜反应器处理废水研究 张磊,刘平,马锦,张静,张明,吴根(2277)

Fenton 法处理竹制品废水生化出水的研究 郭庆稳,张敏,王炜,杨治中,吴东雷(2283)

二价铁离子对 UASB 反应器厌氧发酵产氢效能的影响 李永峰,王艺璇,程国玲,刘春妍(2290)

进水底物浓度对蔗糖废水产酸合成 PHA 影响研究 陈志强,邓毅,黄龙,温沁雪,郭子瑞(2295)

接种好氧颗粒污泥快速启动硝化工艺的过程研究 刘文如,沈耀良,丁玲玲,丁敏(2302)

聚磷污泥去除高浓度铅的影响因素研究 杨敏,卢龙,冯涌,方超,李雄清(2309)

体积分数传递系数在好氧颗粒污泥系统中的变化特性初步分析 李志华,范长青,王晓昌(2314)

我国淡水水体中双酚 A (BPA) 的生态风险评价 汪浩,冯承莲,郭广慧,张瑞卿,刘跃丹,吴丰昌(2319)

麦穗鱼物种敏感性评价 王晓南,刘征涛,闫振广,张聪,何丽,孟双双(2329)

不同评估方法得出的五氯酚的 PNEC 值的比较研究 雷炳莉,文育,王艺陪,康佳,刘倩(2335)

桂林市交警头发 Hg、Pb 含量及分布研究 钱建平,张力,李成超,黄栋(2344)

直流电场处理后降线藻趋光性对 Cl⁻ 和 Hg²⁺ 的响应 王飞翔,袁玲,黄建国(2350)

UV-B 辐射对青冈凋落叶化学组成和分解的影响 宋新章,卜涛,张水奎,江洪,王志坤,赵明水,刘永军(2355)

7 种树木的叶片微形态与空气悬浮颗粒吸附及重金属累积特征 刘玲,方炎明,王顺昌,谢影,杨聃聃(2361)

溶解氧对碳氮硫共脱除工艺中微生物群落影响解析 于皓,陈川,张莉,王爱杰(2368)

不同耕地利用方式下土壤微生物活性及群落结构特性分析: 基于 PLFA 和 MicroRespTM 方法 陈晓娟,吴小红,刘守龙,袁红朝,李苗苗,朱捍华,葛体达,童成立,吴金水(2375)

典型滨海湿地干湿交替过程氮素动态的模拟研究 陈建刚,曹雪(2383)

三峡库区巫山建坪地区土壤镉等重金属分布特征及来源研究 刘意章,肖唐付,宁增平,贾彦龙,黎华军,杨菲,姜涛,孙旻(2390)

北京市不同区位耕作土壤中重金属总量与形态分布特征 陈志凡,赵焯,郭廷忠,王永锋,田青(2399)

季节变化对贵阳市不同功能区地表灰尘重金属的影响 李晓燕(2407)

东营市孤岛地区土壤中类二噁英类 PCBs 的污染特征 王登阁,崔兆杰,傅晓文,殷永泉,许宏宇(2416)

模拟氮沉降对森林土壤有机物淋溶的影响 段雷,马萧萧,余德祥,谭炳全(2422)

甲基 β 环糊精对污染场地土壤中多环芳烃的异位增效洗脱修复研究 孙明明,滕应,骆永明,李振高,贾仲君,张满云(2428)

胶质芽胞杆菌对印度芥菜根际土壤铜含量及土壤酶活性影响 杨榕,李博文,刘微(2436)

长期施用粪肥蔬菜基地蔬菜中典型抗生素的污染特征 吴小莲,向垒,莫测辉,姜元能,严青云,李彦文,黄献培,苏青云,王纪阳(2442)

有机废弃物堆肥培肥土壤的氮矿化特性研究 张旭,席北斗,赵越,魏自民,李洋,赵昕宇(2448)

北京市生活垃圾转运站耗能和排污特征及其影响因素分析 王昭,李振山,冯亚斌,焦安英,薛安(2456)

氨对垃圾焚烧灰渣浸出特性的影响及地球化学模拟 官贞珍,陈德珍,Thomas Astrup(2464)

焚烧飞灰预处理工艺及其无机氯盐的行为研究 朱芬芬,高冈昌辉,大下和傲,姜惠民,北岛义典(2473)

富含中孔与酸性基团的生物炭的制备与吸附性能 李坤权,李焯,郑正,张雨轩(2479)

生物炭技术缓解我国温室效应潜力初步评估 姜志翔,郑浩,李锋民,王震宇(2486)

基于物质流分析的钾素流动与循环研究 白桦,曾思育,董欣,陈吉宁(2493)

《环境科学》征订启事(2115) 《环境科学》征稿简则(2224) 信息(2217, 2289, 2349, 2398) 专辑征稿通知(2478)

一种确定湖泊水质基准参照状态浓度的新方法

华祖林^{1,2}, 汪靓^{1,2*}

(1. 河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 南京 210098; 2. 河海大学环境学院, 南京 210098)

摘要: 在确立湖泊营养物基准的过程中, 湖泊水体参照状态的确定是十分重要的一个步骤. 本文基于广义极值分布理论, 发展提出了一种确定湖泊参照状态浓度的新方法. 该方法克服了频率分析法等描述性统计方法存在的数据分组可能造成人为误差和不利于统计推断, 难以进行可信度评价的缺陷, 能有效地推断给出参数和物质浓度置信区间. 将该方法应用到太湖的水质基准参照状态中, 通过对太湖湖心两个站点 1995~2006 年总氮 (total nitrogen, TN), 总磷 (total phosphorus, TP) 和叶绿素 a (chlorophyll a, Chl-a) 的数据进行分析, 其年最小值的相反数符合广义极值分布, 验证了方法的可行性. 推荐采用 25% 分位点的值作为太湖总氮, 总磷和叶绿素 a 的参照状态, 即太湖的参照状态是: 总氮 $0.71 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 总磷 $0.025 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 叶绿素 a 为 $1.81 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 并分别得出了它们各自的 95% 置信区间.

关键词: 湖泊水质基准; 参照状态; 广义极值分布; 新方法; 置信区间

中图分类号: X524 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)06-2134-05

A New Method for Estimation the Lake Quality Reference Condition

HUA Zu-lin^{1,2}, WANG Liang^{1,2}

(1. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes of Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: It's a key step to estimate the nutrient reference condition of lakes for their nutrient criteria development. A new method was established to calculate the lake nutrient reference condition based the generally extreme statistical theory in the paper. The deficiencies, which lead to artificial error by grouping observed values and difficulty to do statistical inference and reliability evaluation in descriptive statistical methods, taking the frequency analysis as an example, can be overcome. The confidence intervals of parameters and substance concentrations can be obtained by this new method. This method was applied to estimate the reference conditions of Taihu Lake. The calculated results on total nitrogen (TN), total phosphorus (TP) and chlorophyll a (Chl-a) observed by two sites located in the central of Taihu Lake show that the negative minima data of every year fit the generally extreme statistical model well and the feasibility of the approach has been verified. The 25th percentile was recommended as reference conditions. Thus, values of reference conditions show that TN is $0.71 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, TP is $0.025 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and Chl-a is $1.81 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. The 95% confidence intervals of each measurement was also obtained.

Key words: lake water quality criteria; reference condition; generally extreme distribution; new method; confidence intervals

当前, 湖泊水环境的保护与改善已受到我国国家和各级政府的特别关注, 改善水质已成为部分地区政府的工作目标之一. 湖泊水质基准的确立是湖泊污染控制与水质改善的基础性工作. 在为湖泊建立适当的水质基准的过程中, 建立湖泊的参照状态是十分重要的步骤.

参照状态是指自然的, 受到影响最小的状态或者环境系统可达到的最佳状态^[1]. 在实践中, 人们常常使用未受人类活动影响或者受人类活动影响较小的情况下, 湖泊中营养物及其响应物的数值作为量化湖泊水体参照状态的指标. 简单地说, 湖泊参照状态可以量化为湖泊水体中每一种物质的本底值, 这种本底值被作为评价水体环境状态的标准和基线.

在现实中很难找到符合参照状态要求的观测值, 这就需要使用特定的方法帮助建立参照状态.

各国的研究者在研究过程中提出了各种不同的建立参照状态的方法, 主要方法有: 参照湖泊法^[1,2]、湖泊群体分布法^[1,2]、古湖沼学反演法^[2,3-7]、回归分析法^[2,8-10]、模型推断法^[2,11]、以及其它一些统计学方法^[12]等. 其中, 美国环境保护署 (U. S. Environmental Protection Agency, EPA)^[2] 首选推荐是参照湖泊法和湖泊群体分布法, 其应用也比较广泛. 霍守亮等^[13] 还归纳了国内外研究者在建立湖泊参照状态方面的工作.

收稿日期: 2012-09-13; 修订日期: 2012-12-17

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (2008CB418202); 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2012ZX07103-005); 国家自然科学基金项目 (51179052)

作者简介: 华祖林 (1965~), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为水环境模拟与污染物输移机制, E-mail: zulinhua@hhu.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: right628@126.com

美国 EPA 推荐的参照湖泊法适用于一个生态区的湖泊中存在受人类活动影响很小的湖泊的情况,而对国内很多地区,是很难找到符合这一要求的湖泊;湖泊群体分布法虽然不需要寻找参照湖泊但是也需要同一生态区内大量湖泊的观测数据,这在国内也难以满足要求.为此国内一些学者进行了有益的探索,改进了 EPA 的方法,如郑丙辉等^[14]、陈奇等^[15]学者根据同一湖泊的历史数据采用频率分析法等描述性统计方法建立巢湖、太湖等湖泊的参照状态;这一改进虽然较好地解决了数据来源问题,但是也带来一些难以克服的困扰,如:结果受人为分组因素影响较大,不便于进行统计推断以及难以进行可信度评价等.正出于这些原因,欧洲的 REFCOND 指南^[16]推荐将这些描述性统计方法与形态土壤指数(morphoedaphic index, MEI)法等回归分析方法相结合,以解决统计精度估计的问题等,但是这又会增加工作量,提高数据量的要求.

本研究基于广义极值分布理论,提出了一种建立湖泊参考状态的新方法,该方法有效地克服上述困扰,并给出置信区间;采用这种方法确定了太湖的总氮、总磷与叶绿素 a 的参照状态值.

1 广义极值分布理论模型

美国 EPA 的手册^[2]在湖泊群体分布法、参照湖泊法的说明中,明确指出对于自然植被留存不多,难以确定参照湖泊的区域,可利用最佳的现有状态作为参照状态.根据这一基本思想,对受到人类影响的湖泊,本文采用广义极值分布理论的方法,来建立湖泊参照状态浓度.

在统计学意义上,若湖泊中特定物质如总氮,总磷等的月观测值是平稳时间序列,且无长时间相关性,则根据广义极值分布理论可以证明每年观测值中的最小值的相反数(该观测值的负数)组成的序列 M_n 应该满足下式^[17,18]:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P\left(\frac{M_n - b_n}{a_n} \leq x\right) = H(x) \quad (1)$$

式中, $\{a_n\}$ 、 $\{b_n\}$ 是一定存在的两个常序列, n 为样本个数, $P(A)$ 表示事件 A 发生的概率, x 为一确定的值; $H(x)$ 为广义极值分布函数.若 $H(x)$ 非退化,则一定满足下式:

$$H(x) = \exp\left\{-\left(1 + \xi \frac{x - \mu}{\sigma}\right)^{-1/\xi}\right\}$$

且 $1 + \xi \frac{x - \mu}{\sigma} > 0$ (2)

式中, μ 称为位置参数, σ 称为尺度参数, ξ 称为形状参数.

当然,对于湖泊中特定物质的长序列观测值来说,很难先验地判定这些观测值序列是否满足平稳性和无长时间相关性等条件,但是实际上该方法也不需要先验地判定这些条件.当估计出所有参数以后可以通过概率图,分位数图等相关统计检验方法判断观测值是否符合所得到的统计分布,这种统计推断的可检验性也是广义极值分布方法相较于描述性统计方法的一个优点.

在实际应用中,由于观测值的个数总是有限的,因此可将年最小值的相反数组成的序列由式(1)改写为:

$$P(M_n \leq x) \approx H\left\{\frac{x - b_n}{a_n}\right\} \quad (3)$$

因为其中位置参数,尺度参数和形状参数可以由极大似然法, L 矩法等数值方法估计而得到,所以常序列 $\{a_n\}$ 与 $\{b_n\}$ 就并不需要估计出来,从而只要能够估计出 3 个参数就能够给出任意总体的分位点的数值及其置信区间等有关量,这一优点也是简单的频率分析法,三分法等方法不具备的.

为了用极大似然法估计广义极值函数中的有关参数,首先需要给出对数似然函数.若样本个数为 n ,则相应的广义极值分布的对数似然函数为:

$$L(\mu, \sigma, \xi) = -n \ln \sigma - (1 + 1/\xi) \sum_{i=1}^n \ln\left[1 + \xi \left(\frac{x_i - \mu}{\sigma}\right)\right] - \sum_{i=1}^n \left[1 + \xi \left(\frac{x_i - \mu}{\sigma}\right)\right]^{-1/\xi} \quad (4)$$

式中, x_i 为第 i 个观测值.根据极大似然估计的思想, L 分别对 μ 、 σ 、 ξ 求偏导,并令其等于零,则可以得到关于 3 个参数的方程组进而求出 3 个参数的值.在一般情况下这一方程组并无解析解,所以需要使用如 Gauss 迭代法等数值方法求解.得出 3 个参数值以后,对于 $0 < p < 1$ 的分位数 y_p 可以由下式求出:

$$y_p = \mu - \frac{\sigma}{\xi} \left[1 - (-\ln p)^{-\xi}\right] \quad (5)$$

上述参数的统计推断如置信区间等可以由对数轮廓似然函数^[18,19]等方法给出.

2 案例分析

为了验证该方法的有效性,以太湖为例,将其应用于具体的湖泊参照状态的计算中.同时太湖受人类农业,工业等经济活动的影响比较大^[20~22],建立太湖参照状态的需求也比较迫切.

2.1 数据来源

太湖的观测数据来源于文献[23],此文献记录了江苏太湖湖泊生态系统国家野外科学观测研究站(简称“太湖站”)全太湖32个野外站点中8个站点的自1991~2006年共16年的逐月观测数据.由于参照状态的浓度是没有人干扰或者干扰较少的自然本底浓度,所以本文选用8个站点中的7号与8号两个位于湖心区受人类活动干扰相对较少的站点的观测数据作为研究的基础.此外,依据前人关于湖泊等方面研究^[1,2,12,24],本文选用总氮、总磷、叶绿素a这3种物质的浓度进行分析,建立湖泊的参照状态浓度.数据的时间跨度为1995年1月~2006年12月共144个月,期间数据连续无间断.

2.2 数据处理

由于总氮、总磷、叶绿素a都是观测值越小所代表的状态越好,因此需要将每个观测值取相反数;然后将总氮、总磷、叶绿素a的数据按年分成12组,分别挑出3种物质浓度每年的最小值的相反数形成3个极值序列;由于有7号与8号两个观测点的数据,所以每个序列有24个数据.将经过处理的数据采用广义极值分布理论的新方法进行计算.

3 结果与讨论

表1是对太湖每年总氮、总磷、叶绿素a最小值出现时间的统计结果.从结果中可以看出,总氮、总磷、叶绿素a年最小值出现的月份有很大的规律性,总氮的最小值大部分出现在9~11月,叶绿素a的最小值大部分出现在1~3月;对于太湖及其周边地区而言,这几个月份的气候过程比较平稳;台风,暴雨等可以对太湖中物质浓度产生突然影响的

气候事件并不频繁.总磷的浓度极小值出现频率次数最高的6~8月虽然是突发性气候比较频繁的时间,但是这几个月同时也是太湖中藻类生长最旺盛的时期,藻类的生长需要吸收大量的磷这可以解释在这期间出现总磷最小值频率比较高的原因.进一步考虑到总氮、总磷、叶绿素a的年最小值在多数年份并不同时出现,而且各个指标年最小值多数在每年同一段时间出现正是环境系统有其自身规律性的一种表现,则基本可排除年最小值是由突发性天气变化和外界极端干扰等原因导致的可能.

表2是用太湖中总氮、总磷、叶绿素a的年最小值相反数构成的序列分别估计有关参数的结果.从参数的估计结果可以看到无论是总氮、总磷还是叶绿素a的形状参数 ξ 的估计值和95%置信区间都是负的,这表明所计算出的分布是一个有上端点的分布,由于取了相反数,即说明太湖的总氮、总磷、叶绿素a的分布是有下限的,这与实际情况相符.图1~3分别是总氮、总磷、叶绿素a相反数序列的广义极值分布诊断图,即概率图、分位数图和重现水平图.

表1 年最小值统计表

项目	年最小值出现最多时段	年最小值出现次数/次
总氮	9~11月	17
总磷	6~8月	14
叶绿素a	1~3月	10

表2 参数估计结果

项目	μ (标准误差)	σ (标准误差)	ξ (标准误差)
总氮	-1.048(0.081)	0.362(0.061)	-0.471(0.142)
总磷	-0.043(0.0041)	0.018(0.0027)	-0.401(0.134)
叶绿素a	-3.146(0.318)	1.445(0.237)	-0.511(0.119)

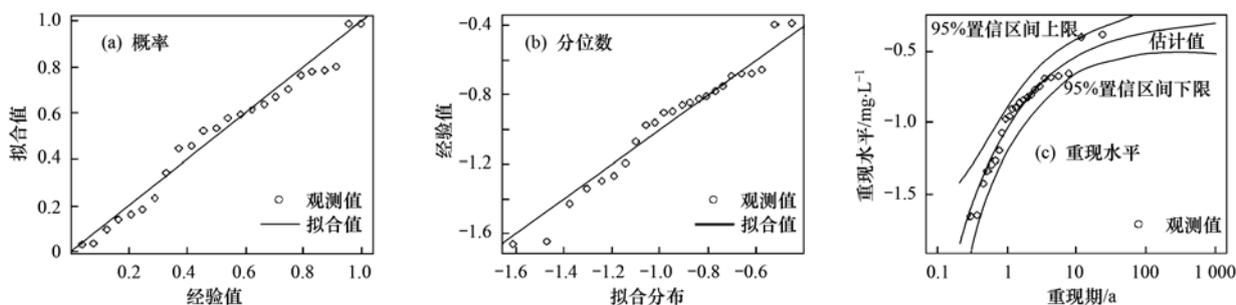


图1 总氮相反数广义极值诊断

Fig. 1 Diagnostic plots of GEV fit to negative TN

从图1~3的概率图和分位数图可以看到,所有的观测点都近似地在一条直线上,这说明所得到的极值统计分布能够通过统计检验,在统计学上是可靠

的.从重现水平图上可以看到所有的观测值都在分布的95%的置信区间内,即区间估计也支持所提出的极值模型及其统计假设.

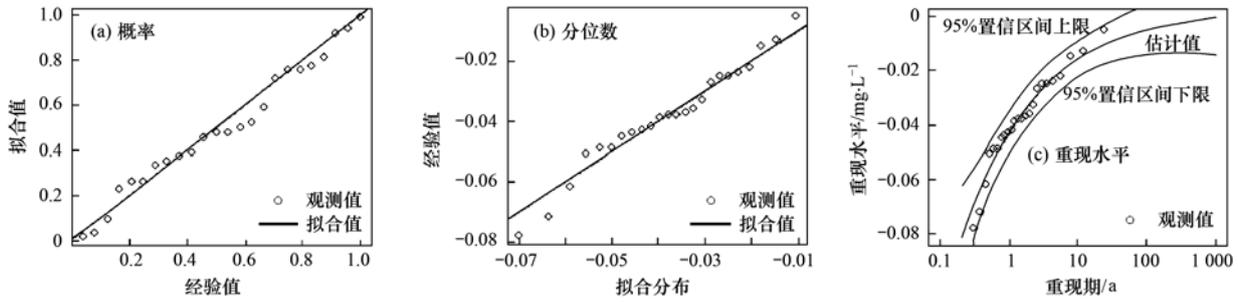


图 2 总磷相反数广义极值诊断

Fig. 2 Diagnostic plots of GEV fit to negative TP

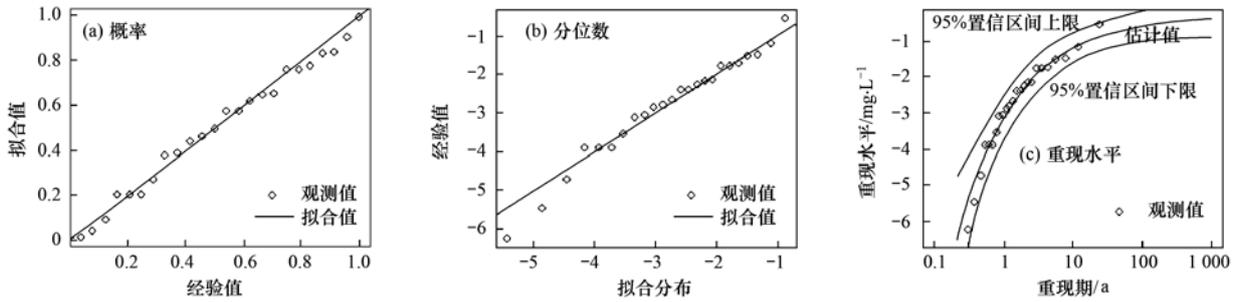


图 3 叶绿素 a 相反数广义极值诊断

Fig. 3 Diagnostic plots of GEV fit to negative Chl-a

EPA^[2]的参照湖泊法在实际中推荐使用 25% 的分位点的值作为湖泊的参照状态；在国内，由于长江中下游的湖泊受到人类社会和经济发展的影响较大，郑丙辉等^[14]和陈奇等^[15]学者在用频率分析法，湖泊群体分布法等方法分析推断太湖、巢湖的参照状态时，采用所有观测数据的 5% 的分位点作为太湖和巢湖的参照状态。在本研究中，一方面考虑到虽然太湖受到人类活动影响极大，但是年最小值本身已经代表了太湖每年最好的情况，因此应该采用较大的分位值。另一方面，从重现水平图中可以看到，当重现期为 1~10 的时候 95% 置信区间较为狭窄，这意味着在此区间内的估计值有着较高的估计精度；综合以上考虑，本研究推荐采用 25% 的分位数的相反数作为总氮，总磷以及叶绿素 a 的参照状态浓度的参考，其对应于重现水平图中重现期为 4/3 的值的相反数。表 3 是总氮、总磷和叶绿素 a 的 25% 的分位点的值及其 95% 置信区间的估计结果。

表 3 25%分位点的值及其 95% 置信区间估计

项目	25%分位点	上限	下限
总氮/mg·L ⁻¹	0.71	0.84	0.58
总磷/mg·L ⁻¹	0.025	0.033	0.018
叶绿素 a/μg·L ⁻¹	1.81	2.33	1.32

由于国内对于湖泊参照状态的研究开展的比较晚，因此能够用于对本模型的结果进行鉴别和可靠性验证的成果并不多；郑丙辉等^[14]用频率分析法讨论了太湖总氮、总磷和叶绿素 a 参照状态的浓度，他用 5% 的分位点作为参照状态，得出的结论是太湖总氮的参照状态是 0.6 mg·L⁻¹，总磷的参照状态是 0.03 mg·L⁻¹，叶绿素 a 的参照状态是 4 μg·L⁻¹。从表 3 可以看出，频率分析法得到的总氮，总磷的参照状态与 25% 分位点的值较为接近；且频率分析法的结果均在本研究结果的 25% 分位点的 95% 的置信区间内；60 年代中科院地理湖泊所^[25]对太湖大规模的调查结论是太湖的总磷浓度在 0.01~0.05 mg·L⁻¹ 其中位数的结果为 0.03 mg·L⁻¹。太湖遭到大规模的开发是 80 年代以后的事情，所以这一调查结果是与太湖历史状态比较接近的，因此可以认为这个结果支持 25% 分位点作为参照状态。

25% 分位点的叶绿素 a 结果比频率法 5% 分位点推断的结果小，但是仍然和频率法的结果处于同一个数量级；且 20 世纪 90 年代以来，太湖蓝藻暴发频繁，其叶绿素 a 的浓度应远大于其历史上的浓度，因此采用现代观测值用频率分析法进行叶绿素 a 的推断还是有可能高估了叶绿素 a 的浓度。另一方面，陈奇等^[15]对巢湖用湖泊群体分布法推断叶绿

素 a 的参照状态是 $0.65 \sim 0.67 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,也可以认为在某种程度上支持了极值推断的结果。

最后从统计学的角度看,25%分位点的95%置信区间狭窄,也就是说25%分位点的统计推断精度是比较高的,适合作为太湖参照状态的总氮,总磷和叶绿素 a 的参照浓度。

4 结论

(1)本文基于广义极值分布模型,提出了一种确定湖泊参照状态浓度的新方法,该方法有效地克服了频率分析法等描述性统计方法的数据分组可能造成的人为误差和无法给出置信区间等困扰,推断给出了参数和物质浓度置信区间。

(2)以太湖为案例,建立太湖的总氮、总磷和叶绿素 a 的年最小值的相反数构成的序列,验证了其符合广义极值分布,证明了该方法可行性。采用该方法确定了太湖总氮、总磷、叶绿素 a 的参照状态浓度:推荐将极值分布统计结果的25%分位点作为太湖参照状态,即太湖总氮的参照状态为 $0.71 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,总磷是 $0.025 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,叶绿素 a 为 $1.81 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;它们相应95%置信区间分别是: $0.58 \sim 0.84 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $0.018 \sim 0.033 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $1.32 \sim 2.33 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] Office of water, Ambient water quality criteria recommendations: Information supporting the development of state and Tribal nutrient criteria, lakes and reservoirs in nutrient ecoregion II (EPA-822-B-00-007)[R]. Washington, D. C: United States Environmental Protection Agency, 2000. 1-30.
- [2] Gibson G, Carlson R, Simpson J, *et al.* Nutrient criteria technical guidance manual: lakes and reservoirs (EPA-822-B00-001)[R]. Washington, D. C: United States. Environmental Protection Agency, 2000. 1-232.
- [3] Stockner J G, Benson W W. The succession of diatom assemblages in the recent sediments of Lake Washington [J]. *Limnology and Oceanography*, 1967, **12**(3): 513-522.
- [4] 李小平,陈小华,董旭辉,等. 淀山湖百年营养演化历史及营养物基准的建立[J]. *环境科学*, 2012, **33**(10): 3301-3307.
- [5] 董旭辉,羊向东,刘恩峰. 湖北太白湖400多年来沉积硅藻记录及湖水总磷的定量重建[J]. *湖泊科学*, 2006, **18**(6): 597-640.
- [6] 董旭辉,羊向东,王荣等. 长江中下游地区湖泊硅藻-总磷转换函数[J]. *湖泊科学*, 2006, **18**(1): 1-12.
- [7] 董旭辉,羊向东,潘红玺. 长江中下游地区湖泊现代沉积硅藻分布基本特征[J]. *湖泊科学*, 2004, **16**(4): 298-304.
- [8] Walter K D, Robert M O. A technique for establishing reference nutrient concentrations across watersheds impacted by humans [J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2004, **2**: 333-341.
- [9] 陈奇,霍守亮,席北斗,等. 云贵高原湖区湖库总磷和叶绿素 a 浓度参照状态研究[J]. *环境工程技术学报*, 2012, **2**(3): 184-190.
- [10] Vighi M, Chiaudani G. A simple method to estimate lake phosphorus concentrations resulting from natural, background, loadings[J]. *Water Research*, 1985, **19**(8): 987-991.
- [11] Thébault J M. Simulation of a mesotrophic reservoir (Lake Pareloup) over a long period (1983 -1998) using ASTER2000 biological model [J]. *Water Research*, 2004, **38**(2): 393-404.
- [12] Walter K D, Edward C, Robert T A. Determining ecoregional reference conditions for nutrients, Secchi depth and Chlorophyll a in Kansas lakes and reservoirs [J]. *Lake and Reservoir Management*, 2006, **22**(2): 151-159.
- [13] 霍守亮,陈奇,席北斗,等. 湖泊营养物基准的制定方法研究进展[J]. *生态环境学报*, 2009, **18**(2): 743-748.
- [14] 郑丙辉,许秋瑾,周保华,等. 水体营养物及其响应指标基准制定过程中建立参照状态的方法——以典型浅水湖泊太湖为例[J]. *湖泊科学*, 2009, **21**(1): 21-26.
- [15] 陈奇,霍守亮,席北斗,等. 湖泊营养物参照状态建立方法研究[J]. *生态环境学报*, 2010, **19**(3): 544-549.
- [16] Solheim A L. Reference conditions of European lakes: Indicators and methods for the water framework directive assessment of reference conditions[EB/OL]. http://meeting.helcom.fi/c/document_library/get_file?folderId=71358&name=DLFE-28401.pdf, 2005-12-30.
- [17] Coles S. An introduction to statistical modeling of extreme values [M]. Beijing: World Book Publishing Company, 2008. 45-73.
- [18] 史道济. 实用极值统计方法[M]. 天津: 天津科学技术出版社, 2005. 4-65.
- [19] 钱松. 环境与生态统计——R语言的应用[M]. 北京: 高等教育出版社, 2011. 5-50.
- [20] 范成新. 太湖水体生态环境历史演变[J]. *湖泊科学*, 1996, **8**(4): 297-300.
- [21] 杨桂山,王建德. 太湖流域经济发展·水环境·水灾害[M]. 北京: 科学出版社, 2003. 89-153.
- [22] 黄漪平. 太湖水环境及其污染控制[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 298.
- [23] 秦伯强,胡春华. 中国生态系统定位观测与研究数据集——湖泊湿地海湾生态系统卷,江苏太湖站(1991-2006)[M]. 北京: 中国农业出版社, 2010. 239-270.
- [24] 郑丙辉,许秋瑾,朱延忠. 湖泊营养盐控制标准制订方法的初步研究[J]. *环境科学*, 2009, **30**(9): 2497-2501.
- [25] 中国科学院南京地理研究所. 太湖综合调查初步报告[M]. 北京: 科学出版社, 1965. 37.

CONTENTS

Concentrations and Ozone Formation Potentials of BTEX During 2008-2010 in Urban Beijing, China	CAO Han-yu, PAN Yue-peng, WANG Hui, <i>et al.</i> (2065)
Aging and Mixing State of Particulate Matter During Aerosol Pollution Episode in Autumn Shanghai Using a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer (SPAMS)	MU Ying-ying, LOU Sheng-rong, CHEN Chang-hong, <i>et al.</i> (2071)
Chemical Characteristics and Source Assessment of Rainwater at Shenyang	ZHANG Lin-jing, ZHANG Xiu-ying, JIANG Hong, <i>et al.</i> (2081)
Variation of Atmospheric Pollutants in Qinhuangdao City	LIU Lu-ning, SHEN Yu-xuan, XIN Jin-yuan, <i>et al.</i> (2089)
NH ₃ , N ₂ O, CH ₄ and CO ₂ Emissions from Growing Process of Caged Broilers	ZHOU Zhong-kai, ZHU Zhi-ping, DONG Hong-min, <i>et al.</i> (2098)
Synergetic Effects of Silicon Carbide and Molecular Sieve Loaded Catalyst on Microwave Assisted Catalytic Oxidation of Toluene	WANG Xiao-hui, BO Long-li, LIU Hai-nan, <i>et al.</i> (2107)
Removal of Mixed Waste Gases by the Biotrickling Filter	ZHANG Ding-feng, FANG Jun-yi, YE Jie-xu, <i>et al.</i> (2116)
Decomposition of Carbon Disulfide by Pulse Corona Under Oxidizing and Reducing Atmosphere	JIN Sheng, HUANG Li-wei, LI Guo-ping (2121)
Effects of Simulated Elevation of Atmospheric CO ₂ Concentration on the Physiological Features of Spring Phytoplankton in Taihu Lake	ZHAO Xu-hui, TANG Long-sheng, SHI Xiao-li, <i>et al.</i> (2126)
A New Method for Estimation the Lake Quality Reference Condition	HUA Zu-lin, WANG Liang (2134)
Parameter Sensitivity Analysis of Runoff Simulation and Model Adaptability Research Based on HSPF	LI Yan, LI Zhao-fu, XI Qing (2139)
Study on Water Quality Monitoring Scheme Based on Non-Point Source Pollution	WU Xi-jun, LI Hui-en, LI Jia-ke, <i>et al.</i> (2146)
Characteristics of Nutrient Loss by Runoff in Sloping Arable Land of Yellow-brown Under Different Rainfall Intensities	CHEN Ling, LIU De-fu, SONG Lin-xu, <i>et al.</i> (2151)
Distribution of Dissolved Inorganic Nutrients and Dissolved Oxygen in the High Frequency Area of Harmful Algal Blooms in the East China Sea in Spring	LI Hong-mei, SHI Xiao-yong, CHEN Peng, <i>et al.</i> (2159)
Temporal-Spatial Distribution of Algal Cells During Drought Period in Daning River of Three Gorges	ZHANG Yong-sheng, ZHENG Bing-hui, WANG Kun, <i>et al.</i> (2166)
Bioavailability of Dissolved Organic Nitrogen Components in the Lake Sediment to Algae	FENG Wei-ying, ZHANG Sheng, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (2176)
Influence of Decomposition of <i>Cladophora</i> sp. on Phosphorus Concentrations and Forms in the Overlying Water	HOU Jin-zhi, WEI Quan, CAO Li, <i>et al.</i> (2184)
Phosphorus Exchange Between Suspended Solids Sediments Overlying Water Under Repeated Disturbance	LI Da-peng, WANG Jing, HUANG Yong (2191)
Distribution Characteristics of PBDEs in Surface Sediment from the Three Gorges Reservoir of Yangtze River	LI Kun, ZHAO Gao-feng, ZHOU Hui-dong, <i>et al.</i> (2198)
Study on UV and H ₂ O ₂ Combined Inactivation of <i>E. coli</i> in Drinking Water	ZHANG Yi-qing, ZHOU Ling-ling, ZHANG Yong-ji (2205)
Kinetics and Influencing Factors of Dimethyl Phthalate Degradation in Aqueous Solution by Ozonation	YU Li, ZHANG Pei-long, HOU Jia-cai, <i>et al.</i> (2210)
Effects of Nitrate Ion on Monomethylmercury Photodegradation in Water Body	MAO Wen, SUN Rong-guo, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (2218)
Chlorination of Ethynyl Estradiol: A Kinetic and Mechanistic Study	WANG Bin-nan, LIU Guo-qiang, KONG De-yang, <i>et al.</i> (2225)
Metal Ions Restrain the Elimination of 4- <i>tert</i> -Octylphenol by δ -MnO ₂	LI Fei-li, MOU Hua-qian (2232)
Removal of Bisphenol A in Aqueous Solutions by Core-shell Magnetic Molecularly Imprinted Polymers	LIU Jian-ming, LI Hong-hong, XIONG Zhen-hu (2240)
Research on Removal of Tetrabromobisphenol A from Synthetic Wastewater by Nanoscale Zero Valent Iron Supported on Organobentonite	YAN Meng-yue, PANG Zhi-hua, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (2249)
Measurement of Dissolved Organic Nitrogen with Nanofiltration Pretreatment and Its Distribution Characteristics in Landscape Water	YU Hong-lei, HUO Shou-liang, YANG Zhou-sheng, <i>et al.</i> (2256)
Preparation of a Novel Modified Hydrogel and Study of Its Adsorption Performance	WU Ning-mei, LI Zheng-kui (2263)
Photocatalytic Reductive Degradation of Direct Red 4BE by Posphotungstic Acid	WEI Hong, LI Ke-bin, LI Juan, <i>et al.</i> (2271)
Wastewater Treatment Using a Microbubble Aerated Biofilm Reactor	ZHANG Lei, LIU Ping, MA Jin, <i>et al.</i> (2277)
Research on Fenton Treatment of the Biochemical Processes Effluent of Bamboo Industry Wastewater	GUO Qing-wen, ZHANG Min, WANG Wei, <i>et al.</i> (2283)
Effect of Fe ²⁺ on Fermentation Hydrogen Production in an UASB	LI Yong-feng, WANG Yi-xuan, CHENG Guo-ling, <i>et al.</i> (2290)
Influence of Substrate Concentration on PHA Production Using Fermented Sugar Cane as Substrate	CHEN Zhi-qiang, DENG Yi, HUANG Long, <i>et al.</i> (2295)
Study on Rapid Start-up of a Nitrifying Process Using Aerobic Granular Sludge as Seed Sludge	LIU Wen-ru, SHEN Yao-liang, DING Ling-ling, <i>et al.</i> (2302)
Influencing Factors of High-Concentration Lead Removal Using the Phosphorus-Accumulating Sludge	YANG Min, LU Long, FENG Yong, <i>et al.</i> (2309)
Preliminary Study on Characteristics of Volumetric Oxygen Transfer Coefficient in Granular Sludge Systems	LI Zhi-hua, FAN Chang-qing, WANG Xiao-chang (2314)
Ecological Risk Assessment of Bisphenol A in Chinese Freshwaters	WANG Hao, FENG Cheng-lian, GUO Guang-hui, <i>et al.</i> (2319)
Species Sensitivity Evaluation of <i>Pseudorasbora parva</i>	WANG Xiao-nan, LIU Zheng-tao, YAN Zhen-guang, <i>et al.</i> (2329)
Comparison of Aquatic Predicted No-Effect Concentrations (PNECs) for Pentachlorophenol Derived from Different Assessment Approaches	LEI Bing-li, WEN Yu, WANG Yi-pei, <i>et al.</i> (2335)
Study on Hair Hg and Pb Content Distribution of Traffic Polices, Guilin	QIAN Jian-ping, ZHANG Li, LI Cheng-chao, <i>et al.</i> (2344)
Changes in Phototaxial Index of <i>Daphnia carinata</i> Under Electric Field of Direct Current in Response to Cr ⁶⁺ and Hg ²⁺	WANG Fei-xiang, YUAN Ling, HUANG Jian-guo (2350)
Effect of UV-B Radiation on the Chemical Composition and Subsequent Decomposition of <i>Cyclobalanopsis glauca</i> Leaf Litter	SONG Xin-zhang, BU Tao, ZHANG Shui-kui, <i>et al.</i> (2355)
Leaf Micro-morphology and Features in Adsorbing Air Suspended Particulate Matter and Accumulating Heavy Metals in Seven Tress Species	LIU Ling, FANG Yan-ming, WANG Shun-chang, <i>et al.</i> (2361)
Effect of Dissolved Oxygen on Microbial Community in Simultaneous Removal of Carbon, Nitrogen and Sulfur Process	YU Hao, CHEN Chuan, ZHANG Li, <i>et al.</i> (2368)
Microbial Activity and Community Structure Analysis Under the Different Land Use Patterns in Farmland Soils: Based on the Methods PLFA and MicroResp TM	CHEN Xiao-juan, WU Xiao-hong, LIU Shou-long, <i>et al.</i> (2375)
Effects of Drying-rewetting Alternation on Nitrogen Dynamics in a Typical Coastal Wetland: A Simulation Study	HAN Jian-gang, CAO Xue (2383)
Cadmium and Selected Heavy Metals in Soils of Jianping Area in Wushan County, the Three Gorges Region: Distribution and Source Recognition	LIU Yi-zhang, XIAO Tang-fu, NING Zeng-ping, <i>et al.</i> (2390)
Total Contents of Heavy Metals and Their Chemical Fractionation in Agricultural Soils at Different Locations of Beijing City	CHEN Zhi-fan, ZHAO Ye, GUO Ting-zhong, <i>et al.</i> (2399)
Influence of Season Change on the Level of Heavy Metals in Outdoor Settled Dusts in Different Functional Areas of Guiyang City	LI Xiao-yan (2407)
Characteristics of Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls Contamination in Soils of Gudao Region in Dongying	WANG Deng-ge, CUI Zhao-jie, FU Xiao-wen, <i>et al.</i> (2416)
Effects of Simulated Nitrogen Deposition on Organic Matter Leaching in Forest Soil	DUAN Lei, MA Xiao-xiao, YU De-xiang, <i>et al.</i> (2422)
<i>Ex-situ</i> Remediation of PAHs Contaminated Site by Successive Methyl- β -Cyclodextrin Enhanced Soil Washing	SUN Ming-ming, TENG Ying, LUO Yong-ming, <i>et al.</i> (2428)
Effects of <i>Bacillus mucilaginosus</i> on the Cd Content of Rhizosphere Soil and Enzymes in Soil of <i>Brassica juncea</i>	YANG Rong, LI Bo-wen, LIU Wei (2436)
Concentrations of Antibiotics in Vegetables from Manure-mended Farm	WU Xiao-lian, XIANG Lei, MO Ce-hui, <i>et al.</i> (2442)
Characteristics of Organic Nitrogen Mineralization in Organic Waste Compost-Amended Soil	ZHANG Xu, XI Bei-dou, ZHANG Yue, <i>et al.</i> (2448)
Characteristics and Influence Factors of the Energy Consumption and Pollutant Discharge of Municipal Solid Waste Transfer Stations in Beijing	WANG Zhao, LI Zhen-shan, FENG Ya-bin, <i>et al.</i> (2456)
Influence of Ammonia on Leaching Behaviors of Incineration Fly Ash and Its Geochemical Modeling	GUAN Zhen-zhen, CHEN De-zhen, Thomas Astrup (2464)
Pretreatment Technology for Fly Ash from MSWI and the Corresponding Study of Chloride Behavior	ZHU Fen-fen, Takaoka Masaki, Oshita Kazuyuki, <i>et al.</i> (2473)
Preparation, Characterization and Adsorption Performance of Mesoporous Activated Carbon with Acidic Groups	LI Kun-quan, LI Ye, ZHENG Zheng, <i>et al.</i> (2479)
Preliminary Assessment of the Potential of Biochar Technology in Mitigating the Greenhouse Effect in China	JIANG Zhi-xiang, ZHENG Hao, LI Feng-min, <i>et al.</i> (2486)
Research of Potassium Flow and Circulation Based on Substance Flow Analysis	BAI Hua, ZENG Si-yu, DONG Xin, <i>et al.</i> (2493)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2013年6月15日 34卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 6 Jun. 15, 2013

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel: 010-62941102, 010-62849343; Fax: 010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行