ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第1期

Vol.35 No.1

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

中国期刊方阵 双奖期刊 中华人民共和国新闻出版总署

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第35卷 第1期
2014年1月15日

目 次

雾霾重污染期间北京居民对高浓度 $PM_{2.5}$ 持续暴露的健康风险及其损害价值评估 …… 谢元博,陈娟,李巍(1)
长白山 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子季节变化特征研究 …… 赵亚南,王跃思,温天雪,戴冠华(9)
青岛大气颗粒物数浓度变化及对能见度的影响 …… 柯馨姝,盛立芳,孔君,郝泽彤,屈文军(15)
重庆市大气二噁英污染水平及季节变化 …… 张晓岭,卢益,朱明吉,蹇川,郭志顺,邓力,孙静,张芹,罗财红(22)
西南地区再生铝冶炼行业二噁英大气排放 …… 卢益,张晓岭,郭志顺,蹇川,朱明吉, 邓力,孙静,张芹 (30)
西南地区新型干法水泥生产中的二噁英大气排放 …… 张晓岭,卢益,蹇川, 郭志顺, 朱明吉, 邓力,孙静,张芹(35)
杭州市办公场所室内空气中 PBDEs 的污染现状与特征 …… 蒋欣慰,孙鑫,裴小强,金漫彤,李云龙,沈学优(41)
模拟不同排放源排放颗粒及多环芳烃的粒径分布研究 …… 符海欢,田娜,商惠斌,张彬,叶素芬,陈晓秋,吴水平(46)
川东北地区元素大气沉降通量及其季节变化 …… 童晓宁,周厚云,游镇烽,汤静,刘厚均,黄颖,贺海波(53)
重庆市铁山坪 2001~2010 年酸沉降变化 …… 余德祥,马萧萧,谭炳全,赵大为,张冬保,段雷(60)
汉江上游金水河流域氮湿沉降 …… 王金杰,张克荣,吴川,张全发(66)
麦秸及其烟尘中正构脂肪酸的组成 …… 刘刚,李久海,吴丹,徐慧(73)
兰州市室内大气降尘环境磁学特征及其随高度变化研究 …… 吴铎,魏海涛,赵瑞瑞,张蕊,刘建宝 (79)
中亚热带针阔混交林土壤-大气界面释汞通量研究 …… 马明,王定勇,申源源,孙荣国,黄礼昕(85)
水稻秸秆生物炭对耕地土壤有机碳及其 CO_2 释放的影响 …… 柯跃进,胡学玉,易卿,余忠 (93)
黄海和东海海域溶解铋地球化学分布特征 …… 吴晓丹,宋金明,吴斌,李学刚(100)
浑河上游(清原段)水环境中重金属时空分布及污染评价 …… 马迎群,时瑶,秦延文,郑丙辉,赵艳民,张雷 (108)
POCIS 采样技术应用于九龙江流域水环境中雌激素的检测 …… 张利鹏,王新红,李永玉,吴玉玲,张祖麟(117)
降雨条件下岩溶地下水微量元素变化特征及其环境意义 …… 陈雪彬,杨平恒,蓝家程,莫雪,师阳(123)
锡林河流域地表水水化学主离子特征及控制因素 ……
…… 唐玺雯,吴锦奎,薛丽洋,张明泉, Frauke Barthold, Lutz Breuer, Hans-Georg Frede (131)
子牙河水系河流氮素组成及空间分布特征 …… 赵钰,单保庆,张文强,王超(143)
水稻种植对中亚热带红壤丘陵区小流域氮磷养分输出的影响 ……
…… 宋立芳,王毅,吴金水,李勇,李裕元,孟岑,李航,张满意(150)
黄东海表层沉积物中磷的分布特征 …… 宋国栋, 刘素美, 张国玲(157)
河流沉积物中有机磷提取剂(NaOH-EDTA)提取比例与机制研究 …… 张文强,单保庆,张洪,唐文忠(163)
沉积物短期扰动下 BAPP 再生和转化机制 …… 武晓飞,李大鹏,汪明(171)
三峡库区典型农村型消落带沉积物风险评价与重金属来源解析 …… 敖亮,雷波,王业春,周谐,张晟(179)
太湖东部不同类型湖区疏浚后沉积物重金属污染及潜在生态风险评价 ……
…… 毛志刚,谷孝鸿,陆小明,曾庆飞,谷先坤,李旭光(186)
滇池沉积物中主要污染物含量时间分异特征研究 …… 王心宇,周丰,伊旋,郭怀成(194)
浓度层析荧光光谱局部匹配溢油鉴别技术 …… 王春艳,史晓凤,李文东,张金亮(202)
光电 Fenton 技术处理污泥深度脱水液研究 …… 王现丽,王世峰,吴俊峰, 濮文虹,杨昌柱,张敬东,杨家宽(208)
同步脱氮除磷颗粒污泥硝化反硝化特性试验研究 …… 刘小英,林慧,马兆瑞,王磊,刘静伟,郭超,姜应和(214)
垃圾填埋场渗滤液短程生物脱氮的长期稳定性实验研究 …… 孙洪伟, 郭英, 彭永臻(221)
油田区土壤石油烃组分残留特性研究 …… 胡迪,李川,董倩倩,李立明,李广贺(227)
水稻光合同化碳在土壤中的矿化和转化动态 …… 谭立敏,彭佩钦,李科林,李宝珍,聂三安,葛体达,童成立,吴金水(233)
土地利用及退耕对喀斯特山区土壤活性有机碳的影响 …… 廖洪凯,李娟,龙健, 张文娟, 刘灵飞(240)
水稻土团聚体 Cu^{2+} 吸附过程中铝的溶出及土壤溶液 pH 变化 …… 许海波,赵道远,秦超,李玉姣,董长勋(248)
Cr(Ⅵ)对两种黏土矿物在单一及复合溶液中Cu(Ⅱ)吸附的影响 …… 刘娟娟,梁东丽,吴小龙,屈广周,钱勋(254)
淹水时长对 3 种丛枝菌根(AM)真菌侵染 2 种湿地植物的影响 …… 马雷猛,王鹏腾,王曙光(263)
太湖水质与水生生物健康的关联性初探 …… 周笑白,张宁红,张咏,牛志春,刘雷,于红霞(271)
3 种典型污染物对水生生物的急性毒性效应及其水质基准比较 …… 姜东生,石小荣,崔益斌,李梅(279)
某制药废水对发光细菌急性毒性的评价研究 … 杜丽娜,杨帆,穆玉峰,余若祯,左剑恶,高俊发,余忻,滕丽君,汤薪瑶 (286)
异丙甲草胺与锌共存对斜生栅藻毒性手性差异影响 …… 胡晓娜,张淑娟,陈彩东,刘惠君 (292)
Biotic Ligand Model 的简化模型及预测性能评价 …… 王万宾,陈莎,吴敏,苏德丽,赵婧(299)
基于 USEtox 的焦化行业优先污染物筛选排序研究 …… 郝天, 杜鹏飞,杜斌, 曾思育(304)
微囊藻毒素降解菌 *Paucibacter* sp. CH 菌的分离鉴定及其降解特性 …… 游狄杰,陈晓国,向荟圯,欧阳潦,杨冰(313)
硝酸盐抑制油田采出水中硫酸盐还原菌活性研究 …… 杨德玉,张颖,史荣久,韩斯琴,李光哲,李国桥,赵劲毅(319)
降解纤维素产甲烷的四菌复合系 …… 吴俊妹,马安周,崔萌萌,于清,齐鸿雁,庄绪亮,庄国强(327)
中国陆地生态系统土壤异养呼吸变异的影响因素 …… 谢薇, 陈书涛, 胡正华(334)
内蒙古羊草草原根呼吸和土壤微生物呼吸区分的研究 …… 史晶晶,耿元波(341)
南京河流夏季水-气界面 N_2O 排放通量 …… 韩洋,郑有飞,吴荣军, 尹继福,孙霞 (348)
杀菌剂对湖泊水体温室气体浓度分析的影响…… 肖启涛,胡正华,James Deng,肖薇,刘寿东,李旭辉(356)
生物表面活性剂强化剩余污泥微生物燃料电池产电特性研究…… 彭海利, 张植平, 李小明, 杨麒, 罗琨, 易欣(365)
不同硅铝比 Fe-ZSM-5 催化剂对氧化亚氮催化分解性能的研究 …… 卢仁杰,张新艳,郝郑平(371)
硫酸铵和尿素对废物焚烧过程中多种途径生成氯苯类的抑制作用 …… 严密,祁志福,李晓东,胡艳军,陈彤(380)
县域尺度的京津冀都市圈 CO_2 排放时空演变特征 …… 汪浩,陈操操,潘涛,刘春兰,陈龙,孙莉(385)
保水剂性能及其农用安全性评价研究进展 …… 李希,刘玉荣,郑袁明,贺纪正(394)
《环境科学》征订启事(65) 《环境科学》征稿简则(220) 信息(226,270,298,364)

杀菌剂对湖泊水体温室气体浓度分析的影响

肖启涛[1,3],胡正华[1,2*],James Deng[1],肖薇[1,2],刘寿东[1],李旭辉[1]

(1. 南京信息工程大学大气环境中心,南京 210044; 2. 南京信息工程大学应用气象学院, 南京 210044; 3. 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 南京 210044)

摘要: 通过往湖泊水样中添加杀菌剂($CuSO_4$ 和 $HgCl_2$),利用平衡法,用气相色谱仪测定 CO_2、CH_4、N_2O 浓度,研究杀菌剂($CuSO_4$ 和 $HgCl_2$)添加对湖泊水体 CO_2、CH_4、N_2O 浓度分析的影响. 实验设计:对照组 (CK)不加任何试剂; 处理组 T_1 加 1 mL $CuSO_4$ 溶液, T_2 加 5 mL $CuSO_4$ 溶液, T_3 加 0.5 mL $HgCl_2$ 溶液; 每组的水样分两批分析: (Ⅰ)预处理完成后立即分析和(Ⅱ)预 处理完成后静置两天再分析. 结果表明, $CuSO_4$ 和 $HgCl_2$ 的添加均能明显增加水体中 CO_2 的浓度, CK(Ⅰ)和 CK(Ⅱ)的 CO_2 平均浓度分别为 (11.5 ± 1.47) μmol·L^{-1}和 (14.38 ± 1.59) μmol·L^{-1},T_1(Ⅰ)和T_1(Ⅱ)的 CO_2 平均浓度分别为 (376 ± 70) μmol·L^{-1}和 (448 ± 246.83) μmol·L^{-1}; T_2(Ⅰ)和T_2(Ⅱ)的 CO_2 平均浓度分别为 (885 ± 51.53) μmol·L^{-1}和 (988.83 ± 101.96) μmol·L^{-1}; T_3(Ⅰ)和 T_3(Ⅱ)的 CO_2 平均浓度分别为 (287.19 ± 30.01) μmol·L^{-1}和 (331.33 ± 22.06) μmol·L^{-1}. 但 $CuSO_4$ 和 $HgCl_2$ 添加对水体中 CH_4 和 N_2O 的浓度没有影响. 对比Ⅰ和Ⅱ的实验结果可知,在水样预处理完成后需当天分析其温室气体 (CO_2、CH_4、N_2O)浓度. 本研究表明, 杀菌剂的添加能显著增加水体 CO_2 的浓度.

关键词:湖泊; 杀菌剂; CO_2 浓度; CH_4 浓度; N_2O 浓度

中图分类号: X14 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2014)01-0356-09

Effects of Antiseptic on the Analysis of Greenhouse Gases Concentrations in Lake Water

XIAO Qi-tao[1,3], HU Zheng-hua[1,2], James Deng[1], XIAO Wei[1,2], LIU Shou-dong[1], LI Xu-hui[1]

(1. Center of Atmospheric Environment, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China; 2. College of Applied Meteorology, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China; 3. School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: To gain insight into antiseptic effects on the concentrations of CO_2, CH_4, and N_2O in lake water, antisepetic ($CuSO_4$ and $HgCl_2$) were added into water sample, and concentrations of greenhouse gases were measured by the gas chromatography based on water equilibrium method. Experiments were conducted as following: the control group without antisepetic (CK), the treatment group with 1 mL $CuSO_4$ solution (T_1), the treatment group with 5 mL $CuSO_4$ solution (T_2), and the treatment group with 0.5 mL $HgCl_2$ solution (T_3). All groups were divided into two batches: immediately analysis (Ⅰ), and after 2 days analysis (Ⅱ). Results showed that $CuSO_4$ and $HgCl_2$ significantly increased CO_2 concentration, the mean CO_2 concentration (Mco_2) of CK(Ⅰ) and CK(Ⅱ) were (11.5 ± 1.47) μmol·L^{-1}and (14.38 ± 1.59) μmol·L^{-1}, respectively; the $Mco_2$of T_1(Ⅰ) and T_1(Ⅱ) were (376 ± 70) μmol·L^{-1} and (448 ± 246.83) μmol·L^{-1}, respectively; the Mco_2 of T_2(Ⅰ) and T_2(Ⅱ) were (885 ± 51.53) μmol·L^{-1}and (988.83 ± 101.96) μmol·L^{-1}, respectively; the Mco_2 of T_3(Ⅰ) and T_3(Ⅱ) were (287.19 ± 30.01) μmol·L^{-1}and (331.33 ± 22.06) μmol·L^{-1}, respectively. The results also showed that there was no difference in CH_4 and N_2O concentrations among treatments. Water samples should be analyzed as soon as possible after pretreatment. Our findings suggest that adding antiseptic may lead an increase in CO_2 concentration.

Key words:lake; antiseptic; CO_2 concentration; CH_4 concentration; N_2O concentration

大气中主要温室气体(CO_2、CH_4 和 N_2O)浓度增加所引起的全球气候变暖,对人类社会经济的可持续发展带来巨大挑战,已成为全球共同关注的重大环境问题[1]. 近 20 年来, 大气碳收支不平衡, 即碳失汇(missing carbon sink), 一直是全球碳循环研究核心问题之一[2]. 众多研究结果表明海洋是大气 CO_2 的一个巨大的汇[3],湖泊生态系统作为水体生态系统的一部分,虽然面积远小于海洋,但因其位于内陆,受人为影响较大,与陆地生态系统的物质、能量、信息交换强烈,且湖泊生态系统生产力很高,因此研究湖泊温室气体的吸收和排放有着重要意义. 淡水湖泊本身也是全球碳循环的重要组成部分[4].

收稿日期: 2013-05-18; **修订日期**: 2013-08-05

基金项目: 教育部长江学者和创新团队发展计划项目(PCSIRT); 国家自然科学基金项目(41175136); 江苏省青蓝工程项目(2010); 江苏省自然科学基金项目(BK2011830); 江苏高校优势学科建设工程项目(PAPD)

作者简介: 肖启涛(1988 ~),男,硕士研究生,主要研究方向为全球变化生态学.

* 通讯联系人, E-mail:zhhu@nuist.edu.cn

所以湖泊作为全球变化研究的重要对象，客观地评价其对大气中主要温室气体浓度变化的贡献亦是全球气候和环境变化研究中的重要内容.

据 Downing 等[5]研究估算，贮存在湖泊的生物体有机碳大约为 0.036 $Gt\cdot a^{-1}$，另以溶解态有机碳(DOC)沉积率为 30% 计，DOC 将有 0.015 $Gt\cdot a^{-1}$ 沉积在湖泊中，故全球范围内总有机碳(TOC)则有约 0.051 $Gt\cdot a^{-1}$ 滞留在湖泊中，其中 0.035 $Gt\cdot a^{-1}$ 是来源于大气 CO_2. Schrier-Uij 等[6]对荷兰 12 个不同湖泊研究指出淡水湖泊对大气中的温室气体的含量有着重要的贡献，研究区的湖泊 CO_2 和 CH_4 的平均排放通量分别为 $(61.5\pm7.1)\ mg\cdot(m^2\cdot h)^{-1}$ 和 $(3.9\pm1.6)\ mg\cdot(m^2\cdot h)^{-1}$，表明湖泊向大气排放温室气体. Bastviken 等[4]指出以往在计算生态系统碳收支平衡时未考虑湖泊等水生生态系统的作用，湖泊可能是大气中 CO_2 和 CH_4 的潜在源，他们研究得出全球淡水湖泊每年向大气中排放的 CH_4 的量约为 103 Tg.

湖泊水体中 CO_2、CH_4、N_2O 等温室气体的产生是一个复杂的生物化学过程，CO_2 的产生主要通过呼吸等生物过程产生，CH_4 的产生主要是两个对抗过程的平衡：厌氧条件下通过甲基化产生 CH_4，有氧条件下 CH_4 被氧化消耗[5, 7]. 湖泊水体 CO_2 和 CH_4 的产生易受气温[8~10]、风场[8]、光照[11]、气压[12]等气象因素和水位波动[11]以及 pH[6, 13]、水温[13]、水体含氧量[14]、初级生产力[13, 15]、有机碳[16]等水环境因素的影响. 湖泊中的 N_2O 主要是通过微生物的氨化、硝化及反硝化作用产生的[17].

水体温室气体的产生和消耗与微生物密切相关，复杂的生产和消耗机制使得分析水体中温室气体的浓度易受外界因素的影响，且多数湖泊处于富营养化状态，这对水体温室气体尤其是 CO_2 的释放影响显著[18]，使水体温室气体浓度的分析存在很大的不稳定性. 为了消除环境对实验结果的影响，需在采集的水样中加入杀菌剂，消除生物活动对实验结果的影响. 王东启等[19]在研究夏季长江河口反硝化作用以及 N_2O 的排放动态时，C_2H_2 和甲醛溶液被用作杀菌剂抑制水样中微生物的活性，在分析水样中溶解无机碳浓度时也用到杀菌剂[20]. 国内学者在研究长江[21]、河流[22]以及近海[23]等水体中溶解的 N_2O 等温室气体浓度时，$HgCl_2$ 溶液被广泛用作水样的杀菌剂. 在研究湖泊等水体中 CH_4 的浓度[24]、分布规律[25]以及排放动态时[7, 26]，为防止因微生物的活动而导致 CH_4 的产生或氧化，饱和 $HgCl_2$ 溶液亦被用作水样的杀菌剂. 在控制水体藻类水华和藻类等水生生物生长时 $CuSO_4$[27] 或含 Cu[28]杀菌剂被用作抑制剂，且 Cu^{2+} 亦能抑制水体中微生物活动[29]. 因此在分析水样中 CH_4、N_2O 浓度时，常在水样中添加 $CuSO_4$ 和 $HgCl_2$ 等杀菌剂.

气相色谱法实现了 CO_2、CH_4、N_2O 浓度的同步测定，在陆地和大气温室气体研究中广泛运用[30~32]，因此在分析水样温室气体浓度时也可以考虑同步分析 3 种气体. 水样中添加杀菌剂后分析 CH_4[7, 24~26]、N_2O[21~23]浓度已经比较成熟，需要考虑添加杀菌剂是否也适用于水中 CO_2 浓度的测定. 本研究通过平衡法和气相色谱法分析水样中温室气体浓度，分析添加 $CuSO_4$、$HgCl_2$ 等杀菌剂是否影响湖水中 CO_2、CH_4 和 N_2O 浓度，探索出同步分析湖泊水体 3 种温室气体浓度的可行方法，以期为湖泊温室气体排放量的估算和全球温室气体收支的定量化研究提供科学支持.

1　材料与方法

1.1　采样点位置

湖泊水样采集点在中国科学院太湖生态系统研究站的栈桥顶端，位于太湖西北部的梅梁湖区. 该区属于湖湾型湖滨带，周围的环境多为山地，洼地，发育的滩地，湖滨浅水环境，水产养殖区以及居民点[33]. 梅梁湖区亦是太湖富营养化最严重的湖区，藻类水华暴发频繁. 2010 年该湖区冬夏两季总氮平均含量达到 2.65 $mg\cdot L^{-1}$，总磷平均含量达到 0.206 $mg\cdot L^{-1}$，叶绿素平均含量达到 86.1 $\mu g\cdot L^{-1}$[34].

1.2　杀菌剂处理

根据表 1 中杀菌剂浓度的设置，结合所采集水样的自身特点，为能达到杀菌效果和不影响气体的溶解度，本文杀菌剂浓度设置为：$CuSO_4$ 的质量分数为 2%(添加 1 mL 到水样中，铜离子质量浓度约为 40 $mg\cdot L^{-1}$)，$HgCl_2$ 的质量分数为 6%(接近饱和).

1.3　湖水的采集和处理

采集水下 20 cm 处的湖水，装到 24 个 300 mL 的玻璃瓶中，每个玻璃瓶装满水样后立即盖上丁基胶塞，并保证瓶中无气泡. 为了防止气体逸出，用 Parafilm® M 封口膜密封.

每瓶水样用 100 mL 高纯氮气(浓度 $mol\cdot mol^{-1}$，≥99.999%)顶空，然后剧烈摇晃 5 min 后静置. 将 24 个水样随机分为 4 组(每组 6 个水样)，分别编号

表 1 杀菌剂剂浓度的选择

Table 1 Choice of antiseptic's concentration

样品	杀菌剂浓度的选择	文献
200 mL 水样(湖水)	4 μL 饱和 $HgCl_2$ 溶液	[7]
200 mL 水样(河水)	约 0.5 mL 饱和 $HgCl_2$ 溶液	[22]
200 mL 水样(湖水)	约 1.5 mL 过饱和 $HgCl_2$ 溶液	[24]
200 mL 水样(湖水)	0.5 mL 饱和 $HgCl_2$ 溶液	[25]
水生藻类	浓度为 261 $\mu g \cdot L^{-1}$ 的铜离子对藻类具有明显的致死效应	[28]
工业废水	浓度大于 45 $mg \cdot L^{-1}$ 的铜离子能明显抑制微生物活动	[29]

为 CK、T_1、T_2、T_3. 实验设计为:对照组(CK)不加任何试剂; 处理组 T_1 加 1 mL $CuSO_4$ 溶液(质量分数 2%); 处理组 T_2 加 5 mL $CuSO_4$ 溶液(质量分数 2%); 处理组 T_3 加 0.5 mL $HgCl_2$ 溶液(质量分数 6%). 每组水样分两批分析(每批 3 个水样):一批为立即分析(Ⅰ),一批为静置两天后再分析(Ⅱ). 水样的处理及具体编号见表 2.

表 2 水样的分组处理

Table 2 Water sample treatments

项目	立即分析	静置 2 d 后分析
CK	CK Ⅰ	CK Ⅱ
T_1(1 mL $CuSO_4$ 溶液)	T_1 Ⅰ	T_1 Ⅱ
T_2(5 mL $CuSO_4$ 溶液)	T_2 Ⅰ	T_2 Ⅱ
T_3(0.5 mL $HgCl_2$ 溶液)	T_3 Ⅰ	T_3 Ⅱ

1.4 气样的采集分析和浓度计算

用带有三通阀的针筒采集玻璃瓶顶空的气样,每次抽样 20 mL. 气样用经改装的 Agilent-6890N 气相色谱仪同步分析 CO_2、CH_4、N_2O 浓度. 利用物质平衡原理,由目标气体气相浓度推算其液相原始浓度,以 CO_2 气体为例,目标气体液相的原始浓度计算如下:

$$[CO_2]_w = [CO_2]_g \times \left(\frac{1}{K} + \beta\right) \quad (1)$$

式中,$[CO_2]_w$ 是 CO_2 在水样中的原始浓度($\mu mol \cdot L^{-1}$); $[CO_2]_g$ 是 CO_2 气体在水样的液相和气相中达到动态平衡时 CO_2 在气相中的浓度($\mu mol \cdot L^{-1}$),由 Agilent-6890N 气相色谱仪分析出. β 的计算见式(2),K 的计算见式(3).

$$\beta = V_g/V_L \quad (2)$$

$$K = [CO_2]_g/[CO_2]_L \quad (3)$$

式中,V_g 是水样中气相部分的体积(mL); V_L 是水样中液相部分的体积(mL); $[CO_2]_L$ 是 CO_2 气体在水样的液相和气相中达到动态平衡时 CO_2 在液相中的浓度($\mu mol \cdot L^{-1}$),计算如下:

$$[CO_2]_L = [(x \times V_L/18) \times 10^9]/[(1-x)\ V_L] \quad (4)$$

式中,x 是 CO_2 气体在水中的摩尔分率,无量纲,通过亨利系数和 CO_2 在气相中分压计算得出.

1.5 碱度-pH 计算湖水 CO_2 浓度和总游离无机碳(TIC)

用酸碱滴定法测水样碱度,用酸度计测水样 pH. 用碱度和 pH 值推算出水样游离的 CO_2 浓度[35]. 由于水样是测气完成之后测定其碱度,所以用碱度-pH 推算出的 CO_2 浓度不是水样中原始的 CO_2 浓度,而是公式(4)中 $[CO_2]_L$,并将由碱度-pH 计算出的 $[CO_2]_L$ 与气相色谱法计算出的 $[CO_2]_L$ 进行对比分析. 碱度-pH 计算水中游离 CO_2 浓度如下:

$$[CO_2] = (K_{b2} \times [Alk])/[OH^-] \quad (5)$$

式中,$[CO_2]$ 为水样中游离 CO_2 浓度($mol \cdot L^{-1}$); $[Alk]$ 为水样碱度($mol \cdot L^{-1}$); $[OH^-]$ 为水中 OH^- 浓度($mol \cdot L^{-1}$); $K_{b2} = ([H_2CO_3] \times [OH^-])/[HCO_3^-]$(在 25℃ $K_{b2} = 2.3 \times 10^{-8}$).

根据碱度和 pH 计算出水样中 TIC[36]:

$$[Alk] = TIC\ (\alpha_1 + 2\alpha_2) + [OH^-] + [H^+] \quad (6)$$

式中,$[Alk]$ 为水样的碱度($mol \cdot L^{-1}$); $\alpha_1 = ([H^+]/K_1 + 1 + K_2/[H^+])^{-1}$, $\alpha_2 = (([H^+]^2/K_1K_2 + [H^+])/K_2 + 1)^{-1}$, $K_1 = ([H^+][HCO_3^-])/[CO_2(aq)]$, $K_2 = ([H^+][CO_3^{-2}])/[HCO_3^-]$(在 25℃时 $K_1 = 10^{-6.3}$, $K_2 = 10^{-10.25}$).

1.6 自来水对比实验

将上述实验方法运用于自来水. 自来水来源于实验室用水,先让自来水流 10 min 后水体内部均匀后再采集水样. 通过对比自来水和湖水两种不同水体的实验结果寻找 $CuSO_4$ 和 $HgCl_2$ 溶液影响水体温室气体浓度的原因.

2 结果与分析

2.1 不同处理条件下湖水温室气体浓度的变化

2.1.1 CO_2 浓度

图 1 是不同处理水样的 CO_2 浓度. 不同处理的 CO_2 浓度差别很大,大小依次为 $T_2 > T_1 > T_3 > CK$. CK(Ⅰ)和 CK(Ⅱ)的 CO_2 浓度分别为(11.5 ± 1.47) μmol·L^{-1} 和(14.38 ± 1.59) μmol·L^{-1}; T_1(Ⅰ)和T_1(Ⅱ)的 CO_2 浓度为(376 ± 70) μmol·L^{-1} 和(448 ± 246.83) μmol·L^{-1}; T_2(Ⅰ)和T_2(Ⅱ)的 CO_2 浓度为(885 ± 51.53) μmol·L^{-1} 和(988.83 ± 101.96) μmol·L^{-1}; T_3(Ⅰ)和 T_3(Ⅱ)的 CO_2 浓度分别为(287.19 ± 30.01) μmol·L^{-1} 和(331.33 ± 22.06) μmol·L^{-1}. Ⅰ和Ⅱ中不同杀菌剂处理对水样 CO_2 浓度均有影响,$CuSO_4$(T_1、T_2)比 $HgCl_2$(T_3)更能增加 CO_2 浓度.

同Ⅰ的 CO_2 浓度相比,Ⅱ的 CO_2 浓度略微偏高,CK、T_1、T_2 和 T_3 的 CO_2 浓度分别高 30.13%、19.08%、11.62% 和 15.36%,且Ⅰ和Ⅱ的差异达到显著水平($P < 0.01$). 因此Ⅱ处理对 CO_2 浓度有影响,能显著增加水样 CO_2 浓度.

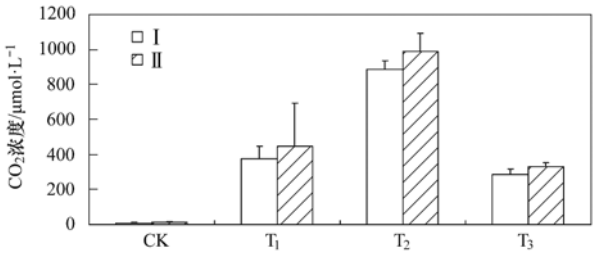

图 1　不同处理 CO_2 浓度的变化

Fig. 1　Variation of CO_2 concentration in different treatments

2.1.2　CH_4 浓度

由图 2 可见,不同处理的 CH_4 浓度相差不大. CK 的 CH_4 浓度同 T_1、T_2 及 T_3 的 CH_4 浓度相近,且 3 种不同处理间 CH_4 浓度也相差不大. 因此 T_1、T_2 及 T_3 处理对 CH_4 浓度没有影响.

同Ⅰ的 CH_4 浓度相比,Ⅱ的 CH_4 浓度有轻微变化,具体为Ⅱ(CK、T_1、T_2)的 CH_4 浓度分别降低 15.45%、4.5%、2.26%,而Ⅱ T_3 的 CH_4 浓度增加 9.2%. 但Ⅰ和Ⅱ的差异性不显著($P = 0.996$),因此静置 2 d 后分析对水样 CH_4 浓度影响不显著. Ⅰ和Ⅱ中不同杀菌剂处理对水样 CH_4 浓度影响不明显,差异性均不显著($P > 0.05$).

2.1.3　N_2O 浓度

由图 3 可见不同处理的 N_2O 浓度相差不大,CK 的 N_2O 浓度同 T_1、T_2、T_3 的 N_2O 浓度相近,且 3 种不同处理间 N_2O 浓度也相差不大,因此 T_1、T_2 和 T_3 处理对 N_2O 浓度没有影响.

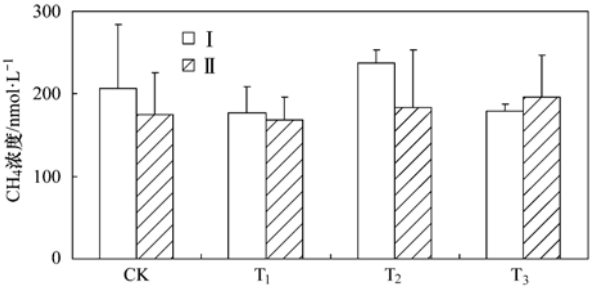

图 2　不同处理 CH_4 浓度的变化

Fig. 2　Variation of CH_4 concentration in different treatments

同Ⅰ的 N_2O 浓度相比,Ⅱ的 N_2O 浓度增加,Ⅱ(CK、T_1、T_2、T_3)的 N_2O 浓度分别增加 1.8%、25%、21.3% 和 15.1%,但Ⅰ和Ⅱ差异性不显著($P = 0.793$),因此静置 2 d 后分析对 N_2O 浓度影响不显著. Ⅰ和Ⅱ中不同杀菌剂处理对水样 N_2O 浓度影响不明显,差异性均不显著($P > 0.05$).

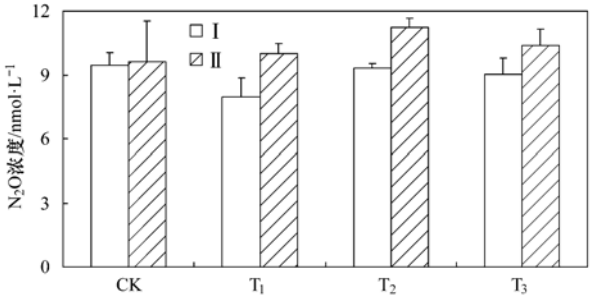

图 3　不同处理 N_2O 浓度的变化

Fig. 3　Variation of N_2O concentration in different treatments

2.2　杀菌剂对 CO_2 和碱度、pH 之间关系的影响

2.2.1　湖水 CO_2 浓度和碱度的关系

由表 3 可见,随着 CO_2 浓度的变化碱度也随之改变,且两者变化趋势相反. 与 CK 中碱度相比,T_1 和 T_3 中碱度略微有降低,T_2 中碱度大幅降低. 各处理组水样的 pH 和对照组相比都有明显降低,T_3 中 pH 值亦降低最剧烈. Ⅰ系列和Ⅱ系列水样 CO_2 浓度和碱度都呈现明显的负相关性($P = 0.01$). 因此湖水中 CO_2 浓度与碱度呈负相关关系,$CuSO_4$ 和 $HgCl_2$ 均能降低湖水碱度和 pH,增加 CO_2 浓度.

2.2.2　总无机碳(TIC)和 CO_2 浓度的关系

不同处理水样的 TIC 浓度有着很大的变化,与 CO_2 浓度的变化趋势相同(表 3),Ⅰ系列和Ⅱ系列 CO_2 浓度和 TIC 浓度呈极显著正相关($P = 0.001$). 因此湖水中 CO_2 浓度与 TIC 浓度有正相关关系,$CuSO_4$ 和 $HgCl_2$ 的添加能极大地增加 TIC 和 CO_2 浓度.

表 3 不同处理水样碱度、pH、TIC 及两种方法计算的[CO_2]$_L$[1)]

Table 3 Variation of alkalinity, pH, TIC and [CO_2]$_L$ calculated by two methods in water sample under different treatments

项目	碱度 /mg·L^{-1}	pH	[CO_2]$_L$/μmol·L^{-1}		TIC /μmol·L^{-1}
			气相色谱法	碱度-pH 法	
CK Ⅰ	87.96 ± 2.14	8.90 ± 0.05	6.33 ± 0.84	5.06 ± 0.70	615.58 ± 19.40
CK Ⅱ	86.56 ± 1.06	8.65 ± 0.07	8.23 ± 0.91	8.98 ± 1.56	640.09 ± 41.85
T_1 Ⅰ	80.81 ± 0.40 *	7.34 ± 0.02 *	215.13 ± 40.06 * *	171.96 ± 7.55 * *	1 718.19 ± 2.96 * *
T_1 Ⅱ	81.65 ± 1.83 *	7.49 ± 0.13 *	256.19 ± 141.27 * *	123.75 ± 33.08 * *	1 644.75 ± 40.77 * *
T_2 Ⅰ	52.46 ± 19.47 * *	6.21 ± 0.06 * *	506.99 ± 29.49 * *	1 438.75 ± 332.89 * *	2 297.96 ± 677.51 * *
T_2 Ⅱ	72.54 ± 9.71 * *	6.38 ± 0.05 * *	565.92 ± 58.35 * *	1 400.99 ± 28.58 * *	2 665.56 ± 218.68 * *
T_3 Ⅰ	84.62 ± 0.13 *	7.60 ± 0.03 *	164.36 ± 17.17 * *	97.89 ± 6.52 * *	1 633.68 ± 23.71 * *
T_3 Ⅱ	85.60 ± 0.08 *	7.55 ± 0.12 *	189.62 ± 12.63 * *	114.43 ± 31.37 * *	1 688.28 ± 84.96 * *

1)数值为平均值 ± 标准误差, * 表示 CK 与 T 在 0.05 水平上差异显著, * * 表示在 0.01 水平上差异极显著, 下同

2.3 气相色谱法和碱度-pH 法的 CO_2 浓度比较

图 4 是气相色谱和碱度-pH 两种方法的 CO_2 浓度的比较. 结果表明Ⅰ和Ⅱ中两种方法得到的 CO_2 浓度均有极显著线性关系($P = 0.001$), R^2 分别达到 0.85 和 0.86. CK 中两种方法的 CO_2 浓度相近,但气相色谱法得到的 T_1 和 T_3 的 CO_2 浓度远大于碱度-pH 法计算的 CO_2 浓度,T_1 中的约是碱度-pH 法的 1.3 倍(Ⅰ)和 2 倍(Ⅱ),T_3 中的均约是碱度-pH 法的 1.5 倍,而 T_2 的相反,约是碱度-pH 法的 1/3.

2.4 自来水对比实验结果

表 4 结果表明 $CuSO_4$、$HgCl_2$ 杀菌剂能显著降低自来水的 pH 和碱度,增加自来水中 CO_2 浓度,但不影响 CH_4 和 N_2O 浓度,这与湖水分析结果一致.

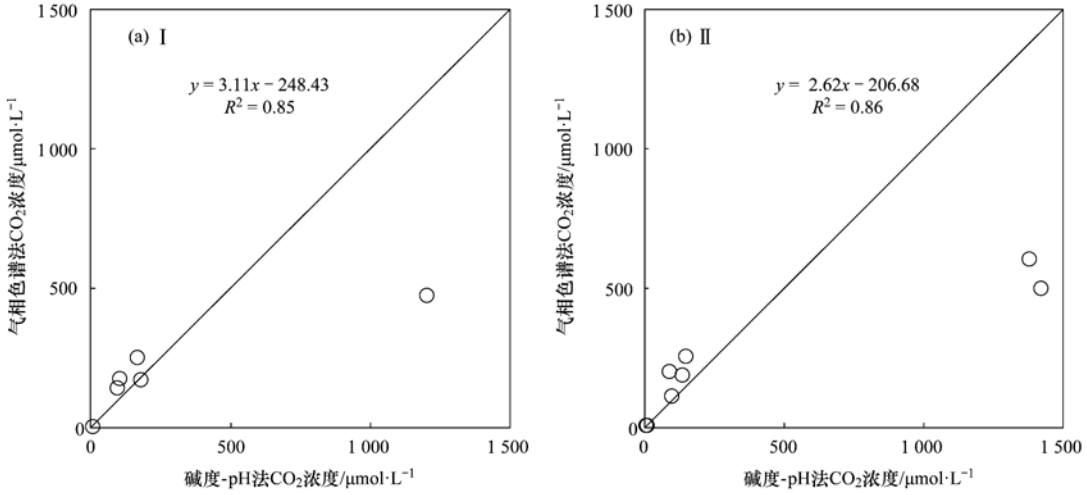

图 4 两种方法中 CO_2 浓度的对比分析

Fig. 4 Comparative analysis of CO_2 concentration in two methods

表 4 杀菌剂对自来水中温室气体浓度的影响

Table 4 Effects of antiseptic on greenhouse gases concentrations of tap water

项目	碱度 /mg·L^{-1}	pH	CO_2 浓度 /μmol·L^{-1}	CH_4 浓度 /nmol·L^{-1}	N_2O 浓度 /nmol·L^{-1}
CK Ⅰ	90.96 ± 1.16	8.00 ± 0.19	46.16 ± 0.88	22.73 ± 3.97	38.66 ± 1.15
CK Ⅱ	—[1)]	8.30 ± 0.03	52.84 ± 1.17	19.44 ± 1.33	36.90 ± 11.9
T_1 Ⅰ	86.87 ± 0.40 *	6.99 ± 0.04 *	547.53 ± 32.53 * *	20.28 ± 3.33	46.65 ± 0.61 *
T_1 Ⅱ	—	6.98 ± 0.04 * *	526.41 ± 46.01 * *	21.08 ± 1.98	46.53 ± 2.85 *
T_2 Ⅰ	53.46 ± 1.47 * *	6.10 ± 0.03 * *	1 089.31 ± 44.30 * *	19.72 ± 2.74	44.81 ± 0.80 *
T_2 Ⅱ	—	6.18 ± 0.06 * *	1 158.72 ± 102.97 * *	21.15 ± 4.07	45.14 ± 1.42 *
T_3 Ⅰ	90.72 ± 0.23	7.25 ± 0.03 *	609.19 ± 29.11 * *	19.93 ± 1.68	37.01 ± 2.47
T_3 Ⅱ	—	7.29 ± 0.06 *	522.62 ± 57.29 * *	20.87 ± 4.16	38.47 ± 2.60

1)“—”表示没有相关数据

3　讨论

3.1　$CuSO_4$ 及 $HgCl_2$ 添加对湖水温室气体浓度分析的影响

3.1.1　CO_2 浓度分析

CO_2 具有高度可溶性，水体中高浓度 CO_2 可以汇集在水-气界面附近，当汇集到一定程度后排放到大气中，且水生生态系统中 C 源主要来自陆地生态系统溶解有机碳（DOC）输入[6]，Jonsson 等[37]研究证明湖泊溶解 C 或者颗粒 C 对湖泊 CO_2 浓度有着很重要影响，且相关研究也证明湖泊水体沉积物的呼吸及有机质在微生物作用下的降解也是 CO_2 重要的源[38]. 本实验表明少量 $CuSO_4$ 及 $HgCl_2$ 添加明显增加水样 CO_2 浓度，且添加的量不同导致 CO_2 浓度增加程度也不同. Yamada 等[25]在野外采集的水样中添加 $HgCl_2$ 溶液后再送到实验室分析水样，他们认为水样添加杀菌剂后能立即抑制微生物的活性，在运送水样到实验室的过程中可以排除微生物影响. 本实验中添加杀菌剂抑制微生物活动后水样反而出现很高 CO_2 浓度，这可能是因为水样采集地处于富营养化状态，水体中有大量悬浮物[39]，$CuSO_4$ 及 $HgCl_2$ 添加使水样有机质增多，促使水样中溶解 C 增多，导致水样有更多 CO_2 产生，如表 3 中数据表明 $CuSO_4$ 等杀菌剂添加使水样 TIC 浓度明显增加，且实验结果表明不同处理条件下水样 TIC 浓度和 CO_2 浓度有极好的相关性（$P = 0.001$）. 另外，水样采集地具有高浓度的溶解无机碳，在溶解无机碳中碳酸氢根占很大比例[39]，$CuSO_4$ 及 $HgCl_2$ 属于弱酸盐，能降低水样 pH（见表 3 数据），促使水样中大量碳酸氢根转化成 CO_2，造成分析结果偏高. 且其他实验数据也表明杀菌剂能明显增加水体中 CO_2 浓度，2011 年 8 月采集水样用气相色谱分析其温室气体浓度时，水样没有添加 $CuSO_4$ 等杀菌剂，CO_2 月平均浓度为（26.06 ± 10.35）$\mu mol \cdot L^{-1}$，但在 2011 年 9 月采集的水样添加 5 mL $CuSO_4$（质量分数 2%）溶液后，CO_2 月平均浓度为（709.09 ± 49.92）$\mu mol \cdot L^{-1}$，杀菌剂添加能明显改变水样 CO_2 的浓度（见表 5），且差异性达到极显著（$P < 0.01$）.

表 5　杀菌剂添对水样温室气体浓度的影响

Table 5　Effects of antiseptic on the greenhouse gases concentration of water samples

项目	$CO_2/\mu mol \cdot L^{-1}$	$CH_4/nmol \cdot L^{-1}$	$N_2O/nmol \cdot L^{-1}$
2011 年 8 月平均浓度（不添加杀菌剂）	26.06 ± 10.35	229.82 ± 59.26	5.24 ± 1.46
2011 年 9 月平均浓度（添加杀菌剂）	709.09 ± 49.92 **	194.50 ± 80.40	5.47 ± 0.56

每组Ⅱ中 CO_2 浓度均高于Ⅰ中 CO_2 浓度，且两者差异达到显著水平（$P < 0.01$），这可能是因为微生物活动对水样 CO_2 浓度有影响，如 T_1、T_2 和 T_3 中水样添加了杀菌剂，抑制了微生物的活动，其Ⅱ中 CO_2 浓度比Ⅰ中 CO_2 浓度虽然分别增加 19.08%、11.62% 和 15.36%，但明显低于 CK 的增加程度，CK 中由于水样没有添加杀菌剂，Ⅱ中 CO_2 浓度比Ⅰ中 CO_2 浓度增加 30.13%. 静置 2 d 后 CO_2 浓度的增加也可能是由于外界环境的改变导致密闭瓶内气压等发生改变，促使 CO_2 不断在气相中累积，同时在处理组中杀菌剂对微生物抑制作用可能不彻底或不理想，导致静置 2d 后对照组和处理组中 CO_2 浓度升高. 因此在采集水样分析湖泊水体 CO_2 浓度时，水样顶空摇晃静置一段时间，使水样中目标气体在气相和液相达到动态平衡后，当天就可以用气相色谱分析其浓度，例如 Demarty 等[40]在研究加拿大湖泊等水体温室气体排放时，在水样顶空摇晃后当天就用色谱分析其 CO_2 等温室气体浓度.

3.1.2　CH_4 浓度分析

湖泊水体 CH_4 的产生主要和水体中氧含量有很大关系，Tremblay 等[14]研究表明水体含氧量影响水库甲烷排放，且富营养化湖泊 CH_4 排放主要靠气泡[41]，但沉积物中产生的甲烷不全进入到气泡中，其中一部分通过扩散上升到水面，上升过程中，由于水中氧浓度的逐渐上升，产生的大部分甲烷被生活在有氧-缺氧临界面的甲烷氧化菌消耗掉[42]. 本实验表明 $CuSO_4$ 和 $HgCl_2$ 添加对水样中 CH_4 浓度分析没有影响. 且表 5 数据亦表明杀菌剂添加对水体 CH_4 浓度分析没有明显的影响，差异性不显著（$P > 0.05$），因此在研究水体 CH_4 浓度及排放动态时常在水样中添加杀菌剂消除外界环境对实验结果的影响[7,24,26,34].

Ⅰ和Ⅱ的对比结果表明，放置一段时间后水样中 CH_4 的浓度在多数情况会降低，且 CK 中 CH_4 浓度降低最多，可能是由于 CK 中没有添加杀菌剂，微生物活动造成水样分析结果出现偏差，例如甲烷氧化菌能在有氧条件下将 CH_4 氧化为 CO_2[6,42]，使结果偏低，添加杀菌剂后能抑制微生物活动，降低偏

差. 因此为了消除实验误差,水样未添加杀菌剂时顶空摇晃静置一段时间后当天就需分析水样中 CH_4 浓度,Juutinen 等[43]在研究北方不同湖泊 CH_4 排放动态时,在水样顶空和摇晃后当天就用色谱分析其 CH_4 浓度.

3.1.3 N_2O 浓度分析

湖泊水体中 N_2O 是通过微生物的硝化作用和反硝化作用等一系列生物化学过程产生的,在水体氮循环中,有氧环境中主要为硝化作用,厌氧环境中主要为反硝化作用[19]. 本实验结果表明 $CuSO_4$ 等杀菌剂添加对水样 N_2O 浓度没有影响,因此在分析水体 N_2O 浓度时可以添加杀菌剂抑制微生物活动. 且表 5 数据亦表明杀菌剂添加对水体 N_2O 浓度分析没有明显影响,因此在研究水体溶解 N_2O 浓度和排放动态时常添加杀菌剂消除外界环境对实验结果的影响[21~23].

Ⅰ和Ⅱ的对比结果表明,放置一段时间后水样 N_2O 浓度升高,但 CK 的升高程度明显远低于 T_1、T_2 和 T_3,这可能是因为处理组中水样 pH 降低(表 3),低 pH 有利于 N_2O 的产生[22],导致分析的 N_2O 浓度升高. 实验结果也表明 pH 降得越低,Ⅱ中 N_2O 浓度相对Ⅰ中 N_2O 浓度升高越多(CK、T_1、T_2 和 T_3 中分别升高 1.79%、25.06%、20.96% 和 15.09%). 在分析湖泊等水体 N_2O 浓度时,为减少微生物活动或者添加杀菌剂后因 pH 改变打破气液两相动态平衡对结果造成误差,在水样顶空摇晃处理后,需在静置一段时间后当天分析其 N_2O 浓度.

3.2 CO_2 浓度和碱度的关系

本实验结果表明 $CuSO_4$ 及 $HgCl_2$ 添加在增加水样 CO_2 浓度同时也改变水样碱度,使水样碱度降低,且不同处理下水样 CO_2 浓度和碱度呈现明显负相关关系($P = 0.01$),这可能是因为水体 CO_2 浓度和碱度有着平衡尺度[44],$CuSO_4$ 等杀菌剂添加使水样碳酸盐和重碳酸盐变成 CO_2,因此碱度降低. 通过碱度-pH 法和气相色谱法两种方法得到的 CO_2 浓度比较可知:两种方法分析计算的 CO_2 浓度存在极显著线性关系($P = 0.001$),且在 CK 中两种方法计算的 CO_2 浓度相差不大(表 3),这与前人的研究一致[45],但在 T_1、T_2 和 T_3 中两种方法计算的 CO_2 浓度有很大的差异(表 3),这可能是因为 $CuSO_4$ 等杀菌剂添加降低水样 pH,使水样从碱性变到弱碱性或酸性,破坏 CO_2 和碱度的平衡.

3.3 自来水中温室气体浓度的变化

本研究表明 $CuSO_4$ 及 $HgCl_2$ 添加也能增加自来水中 CO_2 浓度,降低碱度和 pH,但对 CH_4 和 N_2O 浓度没有影响,因此在不同处理条件下自来水水中温室气体浓度变化趋势与湖水相同,这可能是因为 $CuSO_4$ 等杀菌剂为弱酸盐,在水体中添加 $CuSO_4$ 等溶液后增加水体中溶解的 C,破坏水体中碳酸盐平衡,导致有更多的 CO_2 产生及碱度和 pH 降低. 但与对照组相比,自来水处理组中 CO_2 浓度增加程度要远小于湖水处理组 CO_2 浓度增加程度,这可能是因为自来水作为一种相对纯净的水体,其内部生物量和有机质等要远小于湖水.

3.4 两种杀菌剂效应的差异

在水样添加两种杀菌剂:$CuSO_4$(T_1、T_2)和 $HgCl_2$(T_3),结果表明两种杀菌剂对水体中 CH_4 和 N_2O 浓度的影响没有区别,但是对水体中 CO_2 浓度的影响有着很大区别,二者差异达到极显著($P < 0.01$). T_3 中 CO_2 浓度增加的程度要小于 T_1 和 T_2,这可能是因为 $HgCl_2$ 在杀菌同时不会影响气体在水体中溶解度[46],而 $CuSO_4$ 可能会影响气体在水体中的溶解度,且本实验水样采集地——太湖的无机碳中碳酸氢根和溶解的二氧化碳所占的比例分别为 95.3%~97.9% 和 1.3%~4.5%[39],若添加杀菌剂能改变 CO_2 在水中的溶解度,则会对水体 CO_2 浓度产生很大的影响. 表 3 中数据表明 T_1 和 T_3 中 TIC 浓度相差不大,但是水体中游离 CO_2 浓度有很大区别,因此 $CuSO_4$ 在杀菌同时可能会影响气体在水中溶解度.

4 结论

(1)$CuSO_4$、$HgCl_2$ 添加对水体 CH_4 和 N_2O 浓度没有明显影响,但对 CO_2 浓度有显著增加. 因此在富含碳酸氢根等无机碳的富营养化湖泊水体中,用气相色谱法同步分析 CO_2、CH_4、N_2O 这 3 种温室气体浓度时,不能在水样中添加 $CuSO_4$、$HgCl_2$ 等杀菌剂.

(2)水样中添加 $CuSO_4$ 和 $HgCl_2$ 能降低碱度和 pH,增加游离无机碳的浓度,促使大量的 CO_2 产生.

(3)杀菌剂 $CuSO_4$ 和 $HgCl_2$ 对水体 CO_2 浓度影响程度不同;相对于自来水,杀菌剂对湖泊水体 CO_2 浓度影响强度更大.

参考文献:

[1] IPCC. Climate change 2007: the physical science basis. Contribution of working group I to the fourth assessment Report of the intergovernmental pannel on climate change [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.

[2] 王效科，白艳莹，欧阳志云，等. 全球碳循环中的失汇及其形成原因[J]. 生态环境，2002，**22**(1)：94-103.

[3] 严国安，刘永定. 水生生态系统的碳循环及对大气 CO_2 的汇[J]. 生态学报，2001，**21**(5)：827-833.

[4] Bastviken D，Tranvik L J，Downing John A，*et al*. Freshwater methane emissions offset the continental carbon sink [J]. Science，2011，**331**(6013)：50-50.

[5] Downing J P，Meybeck M，Orr J C，*et al*. Land and water interface zones[J]. Water Air and Soil Pollution，1993，**70**(1-4)：123-137.

[6] Schrier-Uij A P，Veraart A J，Leffelaar P A，*et al*. Release of CO_2 and CH_4 from lakes and drainage ditches in temperate wetlands[J]. Biogeochemistry，2011，**102**(1-3)：265-279.

[7] Borges A V，Abril G，Delille B，*et al*. Diffusive methane emissions to the atmosphere from Lake Kivu (Eastern Africa)[J]. Journal of Geophysical Research：Biogeosciences，2011，**116**(G3)：G03032.

[8] 嵇晓燕，崔广柏，杨龙元，等. 太湖水-气界面 CO_2 交换通量观测研究[J]. 环境科学，2006，**27**(8)：1479-1486.

[9] Bergman I，Klarqvist M，Nilsson M. Seasonal variation in rates of methane production from peat of various botanical origins：Effects of temperature and substrate quality [J]. FEMS Microbiology Ecology，2000，**33**(3)：181-189.

[10] Duchemin E，Lucotte M，Canuel R，*et al*. First assessment of methane and carbon dioxide emissions from shallow and deep zones of boreal reservoirs upon ice break-up [J]. Lakes & Reservoirs：Research and Management，2006，**11**(1)：9-19.

[11] Mäkinen K，Khan S. Policy considerations for greenhouse gas emissions from freshwater reservoirs [J]. Water Alternatives，2010，**3**(2)：91-105.

[12] 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**(4)：1270-1276.

[13] 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**(5)：1471-1475.

[14] Tremblay A，Schetagne R. The relationship between water quality and GHG emissions in reservoirs [J]. International Journal on Hydropower & Dams，2006，**13**(1)：103-107.

[15] Wanninkhof R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean[J]. Journal of Geophysical Research：Oceans，1992，**97**(C5)：7373-7382.

[16] Jonsson A，Karlsson J，Jansson M. Sources of carbon dioxide supersaturation in clearwater and humic lakes in northern Sweden [J]. Ecosystems，2003，**6**(3)：224-235.

[17] 吴平，李香华，逄勇. 太湖水-气界面温室气体 N_2O 日通量变化特征[J]. 工业安全与环保，2007，**33**(8)：49-51.

[18] 邢阳平. 浅水湖泊水-气界面碳循环的研究[D]. 儋州：华南热带农业大学，2004.

[19] 王东启，陈振楼，王军，等. 夏季长江河口潮间带反硝化作用和 N_2O 的排放与吸收[J]. 地球化学，2006，**35**(3)：271-279.

[20] Kling G W，Kipphut G W，Miller M C. The flux of CO_2 and CH_4 from lakes and rivers in arctic Alaska[J]. Hydrobiologia，1992，**240**(1-3)：23-36.

[21] 赵静，张桂玲，吴莹，等. 长江溶存氧化亚氮的分布与释放[J]. 环境科学学报，2009，**29**(9)：1995-2002.

[22] 孙玮玮，王东启，陈振楼，等. 长江三角洲平原河网水体溶存 CH_4 和 N_2O 浓度及其排放通量[J]. 中国科学 B 辑：化学，2009，**39**(2)：165-175.

[23] 郑立晓，张桂玲，许洁，等. 春季南海溶存 N_2O 的分布特征和海气交换通量[J]. 海洋环境科学，2009，**28**(3)：233-237.

[24] Crowe S A，Katsev S，Leslie K，*et al*. The methane cycle in ferruginous Lake Matano[J]. Geobiology，2011，**9**(1)：61-78.

[25] Yamada Y，Koitabashi T，Ueda T，*et al*. Distribution of CH_4 in the north basin of Lake Biwa and tributary rivers[J]. Limnology，2001，**2**(3)：193-197.

[26] Durisch-Kaiser E，Schmid M，Peeters F，*et al*. What prevents outgassing of methane to the atmosphere in Lake Tanganyika? [J]. Journal of Geophysical Research：Biogeosciences，2011，**116**：G02022.

[27] 吴丰昌，冯承莲，曹宇静，等. 我国铜的淡水生物水质基准研究[J]. 生态毒理学报，2011，**6**(6)：617-628.

[28] 张伟，阎海，吴之丽. 铜抑制单细胞绿藻生长的毒性效应[J]. 中国环境科学，2001，**21**(1)：4-7.

[29] 王菊思，赵丽辉，贾智萍，等. 铜对厌氧生物过程抑制作用的研究[J]. 环境化学，1990，**9**(6)：49-58.

[30] 胡正华，蒋静艳，牛传坡，等. UV-B 增强土壤-冬小麦系统呼吸速率和 N_2O 排放的影响[J]. 环境科学，2007，**28**(3)：449-454.

[31] 胡正华，凌慧，陈书涛，等. UV-B 增强对稻田呼吸速率、CH_4 和 N_2O 排放的影响[J]. 环境科学，2011，**32**(10)：3018-3022.

[32] 胡正华，张寒，陈书涛，等. 氮沉降对林带土壤 N_2O 和 CH_4 通量的影响[J]. 中国环境科学，2011，**31**(6)：892-897.

[33] 韩超，耿金菊，张娟，等. 太湖梅梁湾磷化氢气体浓度和通量日变化[J]. 环境化学，2010，**29**(3)：347-351.

[34] 沈燕，高光，汤祥明，等. 用 FISH 技术检测太湖梅梁湾水体中细菌优势种群在冬夏两季的变化[J]. 湖泊科学，2010，**22**(1)：57-62.

[35] Prins H B A，Elzenga J T M. Bicarbonate utilization：Function and mechanism [J]. Aquatic Botany，1989，**34**(1)：59-83.

[36] Lerman A，Stumm W. CO_2 storage and alkalinity trends in lakes [J]. Water Research，1989，**23**(2)：139-146.

[37] Jonsson A，Meili M，Bergström A K，*et al*. Whole-lake mineralization of allochthonous and autochthonou organic carbon in a large humic lake (Örträsket，N. Sweden)[J]. Limnology and Oceanography，2001，**46**(7)：1691-1700.

[38] Striegl R G，Kortelainen P，Chanton J P，*et al*. Carbon dioxide partial pressure and ^{13}C content of north temperate and boreal lakes at spring ice melt [J]. Limnology and Oceanography，2001，**46**(4)：941-945.

[39] 宋金明，徐永福，胡维平，等. 中国近海与湖泊碳的生物地球化学[M]. 北京：科学出版社，2008. 449-470.

[40] Demarty M，Bastien J，Tremblay A. Annual follow-up of gross

diffusive carbon dioxide and methane emissions from a boreal reservoir and two nearby lakes in Québec, Canada [J]. Biogeosciences, 2011, **8**(1): 41-53.

[41] 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.

[42] Rosa L P, Santos M A D, Matvienko B, *et al*. Biogenic gas production from major Amazon reservoirs, Brazil [J]. Hydrological Processes, 2002, **17**(7): 1443-1450.

[43] Juutinen S, Rantakari M, Kortelainen P, *et al*. Methane dynamics in different boreal lake types [J]. Biogeosciences, 2009, **6**(2): 209-223.

[44] Hirsch A A. Slide Rule for carbonate equilibria and alkalinity in water supplies [J]. Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition, 1942, **14**(12): 943-946.

[45] Park K, Kennedy G H, Dobson H H. Comparison of gas chromatographic method and pH-alkalinity method for determination of total carbon dioxide in sea water[J]. Analytical Chemistry, 1964, **36**(8): 1686.

[46] Butler J H, Elkins J W. An automated technique for the measurement of dissolved N_2O in natural waters [J]. Marine Chemistry, 1991, **34**(1): 47-61.

《环境科学》再获“百种中国杰出学术期刊”称号

2013 年 9 月 27 日,中国科技论文统计结果发布会在北京举行,会议公布了“百种中国杰出学术期刊”获奖名单.《环境科学》连续 12 次荣获“百种中国杰出学术期刊”称号.“百种中国杰出学术期刊”是根据中国科技学术期刊综合评价指标体系进行评定.该体系利用总被引频次、影响因子、基金论文比、他引总引比等多个文献计量学指标进行统计分析,对期刊分学科进行评比,其评价结果客观公正,为我国科技界公认,并具有广泛影响.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 35 No. 1

Jan. 15, 2014

CONTENTS

An Assessment of $PM_{2.5}$ Related Health Risks and Impaired Values of Beijing Residents in a Consecutive High-Level Exposure During Heavy Haze Days ····· XIE Yuan-bo, CHEN Juan, LI Wei (1)

Seasonal Variation of Water-Soluble Ions in $PM_{2.5}$ at Changbai Mountain ····· ZHAO Ya-nan, WANG Yue-si, WEN Tian-xue, *et al.* (9)

Variation of Atmospheric Particle Number Concentrations in Qingdao and Its Impact on Visibility ····· KE Xin-shu, SHENG Li-fang, KONG Jun, *et al.* (15)

Concentrations of PCDD/Fs in the Atmosphere of Chongqing City and Its Seasonal Variation ····· ZHANG Xiao-ling, LU Yi, ZHU Ming-ji, *et al.* (22)

Atmospheric Emission of PCDD/Fs from Secondary Aluminum Metallurgy Industry in the Southwest Area, China ····· LU Yi, ZHANG Xiao-ling, GUO Zhi-shun, *et al.* (30)

Atmospheric Emission of PCDD/Fs from Modern Dry Processing Cement Kilns with Preheating in the Southwest Area, China ····· ZHANG Xiao-ling, LU Yi, JIAN Chuan, *et al.* (35)

Pollution Status and Characteristics of PBDEs in Indoor Air of Hangzhou ····· JIANG Xin-wei, SUN Xin, PEI Xiao-qiang, *et al.* (41)

Size Distribution of Particle and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Particle Emissions from Simulated Emission Sources ····· FU Hai-huan, TIAN Na, SHANG Hui-bin, *et al.* (46)

Atmospheric Deposition Fluxes and Seasonal Variations of Elements in Northeast of Sichuan, Central China ····· TONG Xiao-ning, ZHOU Hou-yun, YOU Chen-feng, *et al.* (53)

Trend in Acid Deposition at Tieshanping, Chonging During 2001-2010 ····· YU De-xiang, MA Xiao-xiao, TAN Bing-quan, *et al.* (60)

Wet Deposition of Atmospheric Nitrogen of the Jinshui Watershed in the Upper Hanjiang River ····· WANG Jin-jie, ZHANG Ke-rong, WU Chuan, *et al.* (66)

Chemical Compositions of *n*-Alkanoic Acids in Wheat Straw and Its Smoke ····· LIU Gang, LI Jiu-hai, WU Dan, *et al.* (73)

Magnetic Properties of Indoor Dustfall at Different Heights in Lanzhou ····· WU Duo, WEI Hai-tao, ZHAO Rui-rui, *et al.* (79)

Mercury Fluxes from Conifer-Broadleaf Forested Field in Central Subtropical Forest Zone ····· MA Ming, WANG Ding-yong, SHEN Yuan-yuan, *et al.* (85)

Impacts of Rice Straw Biochar on Organic Carbon and CO_2 Release in Arable Soil ····· KE Yue-jin, HU Xue-yu, YI Qing, *et al.* (93)

Geochemical Distribution of Dissolved Bismuth in the Yellow Sea and East China Sea ····· WU Xiao-dan, SONG Jin-ming, WU Bin, *et al.* (100)

Temporal-spatial Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in the Upper Reaches of Hunhe River (Qingyuan Section), Northeast China ····· MA Ying-qun, SHI Yao, QIN Yan-wen, *et al.* (108)

Determination of Estrogenic Compounds in Water of Jiulong River Using Polar Organic Chemical Integrative Sampler ····· ZHANG Li-peng, WANG Xin-hong, LI Yong-yu, *et al.* (117)

Variation Characteristics and Environmental Significant of Trace Elements Under Rainfall Condition in Karst Groundwater ····· CHEN Xue-bin, YANG Ping-heng, LAN Jia-cheng, *et al.* (123)

Major Ion Chemistry of Surface Water in the Xilin River Basin and the Possible Controls ····· TANG Xi-wen, WU Jin-kui, XUE Li-yang, *et al.* (131)

Forms and Spatial Distribution Characteristics of Nitrogen in Ziya River Basin ····· ZHAO Yu, SHAN Bao-qing, ZHANG Wen-qiang, *et al.* (143)

Impact of Rice Agriculture on Nitrogen and Phosphorus Exports in Streams in Hilly Red Soil Earth Region of Central Subtropics ····· SONG Li-fang, WANG Yi, WU Jin-shui, *et al.* (150)

Study on Distribution of Phosphorus in Surface Sediments of the Yellow Sea and the East China Sea ····· SONG Guo-dong, LIU Su-mei, ZHANG Guo-ling (157)

Characterization and Optimization of the NaOH-EDTA Extracts for Solution ^{31}P-NMR Analysis of Organic Phosphorus in River Sediments ····· ZHANG Wen-qiang, SHAN Bao-qing, ZHANG Hong, *et al.* (163)

Regeneration and Transformation of BAPP in Suspended Solids Under Short-term Sediment Disturbance ····· WU Xiao-fei, LI Da-peng, WANG Ming (171)

Sediment Risk Assessment and Heavy Metal Source Analysis in Typical Country Water Level Fluctuated Zone (WLFZ) of the Three Gorges ····· AO Liang, LEI Bo, WANG Ye-chun, *et al.* (179)

Pollution Distribution and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments from the Different Eastern Dredging Regions of Lake Taihu ····· MAO Zhi-gang, GU Xiao-hong, LU Xiao-ming, *et al.* (186)

Study on the Stages of Major Sediments in Dianchi Lake ····· WANG Xin-yu, ZHOU Feng, YI Xuan, *et al.* (194)

Oil Spill Identification Using Partial Surface Fitting Method Based on Concentration-Synchronous-Matrix-Fluorescence Spectra ····· WANG Chun-yan, SHI Xiao-feng, LI Wen-dong, *et al.* (202)

Treatment of Sludge Liquor Produced in Deep Dehydration by Photoelectro-Fenton Process ····· WANG Xian-li, WANG Shi-feng, WU Jun-feng, *et al.* (208)

Characteristics of Nitrification and Denitrification for Simultaneous Nitrogen and Phosphorus Removal by Granular Sludge ····· LIU Xiao-ying, LIN Hui, MA Zhao-rui, *et al.* (214)

Study on Long-Term Stability of Biological Nitrogen Removal via Nitrite from Real Landfill Leachate ····· SUN Hong-wei, GUO Ying, PENG Yong-zhen (221)

Compositions and Residual Properties of Petroleum Hydrocarbon in Contaminated Soil of the Oilfields ····· HU Di, LI Chuan, DONG Qian-qian, *et al.* (227)

Dynamics of the Mineralization and Transformation of Rice Photosynthesized Carbon in Paddy Soils - a Batch Incubation Experiment ····· TAN Li-min, PENG Pei-qin, LI Ke-lin, *et al.* (233)

Effects of Land Use and Abandonment on Soil Labile Organic Carbon in the Karst Region of Southwest China ····· LIAO Hong-kai, LI Juan, LONG Jian, *et al.* (240)

Aluminum Dissolution and Changes of pH in Soil Solution During Sorption of Copper by Aggregates of Paddy Soil ····· XU Hai-bo, ZHAO Dao-yuan, QIN Chao, *et al.* (248)

Effect of Cr(Ⅵ) Anions on the Cu(Ⅱ) Adsorption Behavior of Two Kinds of Clay Minerals in Single and Binary Solution ····· LIU Juan-juan, LIANG Dong-li, WU Xiao-long, *et al.* (254)

Effect of Flooding Time Length on Mycorrhizal Colonization of Three AM Fungi in Two Wetland Plants ····· MA Lei-meng, WANG Peng-teng, WANG Shu-guang (263)

Preliminary Study on the Relationship Between the Water Quality and the Aquatic Biological Health Status of Taihu Lake ····· ZHOU Xiao-bai, ZHANG Ning-hong, ZHANG Yong, *et al.* (271)

Acute Toxicity of Three Typical Pollutants to Aquatic Organisms and Their Water Quality Criteria ····· JIANG Dong-sheng, SHI Xiao-rong, CUI Yi-bin, *et al.* (279)

Evaluation of the Acute Toxicity of Pharmaceutical Wastewater to Luminescent Bacteria ····· DU Li-na, YANG Fan, MU Yu-feng, *et al.* (286)

Influence of the Coexistence of Zn^{2+} on the Enantioselective Toxicity of Metolachlor to *Scenedesmus obliquus* ····· HU Xiao-na, ZHANG Shu-xian, CHEN Cai-dong, *et al.* (292)

Simplification of Biotic Ligand Model and Evaluation of Predicted Results ····· WANG Wan-bin, CHEN Sha, WU Min, *et al.* (299)

Priority Pollutants Ranking and Screening of Coke Industry based on USEtox Model ····· HAO Tian, DU Peng-fei, DU Bin, *et al.* (304)

Isolation, Identification and Characterization of a Microcystin-degrading Bacterium *Paucibacter* sp. Strain CH ····· YOU Di-jie, CHEN Xiao-guo, XIANG Hui-yi, *et al.* (313)

Inhibition of the Activity of Sulfate-reducing Bacteria in Produced Water from Oil Reservoir by Nitrate ····· YANG De-yu, ZHANG Ying, SHI Rong-jiu, *et al.* (319)

Bioconversion of Cellulose to Methane by a Consortium Consisting of Four Microbial Strains ····· WU Jun-mei, MA An-zhou, CUI Meng-meng, *et al.* (327)

Factors Influencing the Variability in Soil Heterotrophic Respiration from Terrestrial Ecosystem in China ····· XIE Wei, CHEN Shu-tao, HU Zheng-hua (334)

Study on the Distinguishing of Root Respiration from Soil Microbial Respiration in a *Leymus chinensis* Steppe in Inner Mongolia, China ····· SHI Jing-jing, GENG Yuan-bo (341)

Nitrous Oxide Flux at the Water-Air Interface of the Rivers in Nanjing During Summer ····· HAN Yang, ZHENG You-fei, WU Rong-jun, *et al.* (348)

Effects of Antiseptic on the Analysis of Greenhouse Gases Concentrations in Lake Water ····· XIAO Qi-tao, HU Zheng-hua, James Deng, *et al.* (356)

Electricity Generation of Surplus Sludge Microbial Fuel Cell Enhanced by Biosurfactant ····· PENG Hai-li, ZHANG Zhi-ping, LI Xiao-ming, *et al.* (365)

Fe-ZSM-5 Catalysts with Different Silica-Alumina Ratios for N_2O Catalytic Decomposition ····· LU Ren-jie, ZHANG Xin-yan, HAO Zheng-ping (371)

Inhibition of Chlorobenzene Formation via Various Routes During Waste Incineration by Ammonium Sulfate and Urea ····· YAN Mi, QI Zhi-fu, LI Xiao-dong, *et al.* (380)

County Scale Characteristics of CO_2 Emission's Spatial-Temporal Evolution in the Beijing-Tianjin-Hebei Metropolitan Region ····· WANG Hao, CHEN Cao-cao, PAN Tao, *et al.* (385)

Characterization and Soil Environmental Safety Assessment of Super Absorbent Polymers in Agricultural Application ····· LI Xi, LIU Yu-rong, ZHENG Yuan-ming, *et al.* (394)

《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）

2014 年 1 月 15 日　35 卷　第 1 期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

（Monthly　Started in 1976）

Vol. 35　No. 1　Jan. 15，2014

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